~~~~~  
原 著 論 文  
~~~~~

日本の水溶型ヨウ素鉱床

福田 理*・永田 松三*

(昭和56年10月16日受理)

Iodine Deposits of Dissolved-in-Water Type in Japan

By

Osamu FUKUTA and Matsuzo NAGATA

Abstract: All of the iodine produced in the world, excluding that from “caliche” in Chile and sea weed, is collected from subsurface brines. The iodine in subsurface brines may be classified into the following two types; one of them is the iodine dissolved in brines accompanied by dry gas, and the other is gaseous brine occurring in the oil field region. The former is represented by iodine in Japan, which occurs in brine directly derived from sea water probably. The iodine content of this type brine is 143.5 mg/l in maximum. A typical one of the latter type is iodine produced in Oklahoma, U.S.A. The iodine-bearing brines occur in the upper Paleozoic formations. The brines are characterized by their outstandingly high iodine contents.

All of the iodine presently produced in Japan in the gas fields of associated-with-water type without exception. The southern Kantō gas-producing region produces most of the associated-water type natural gas of Japan. In addition, it is the largest iodine-producing region in the world at the present time. Almost all of the natural gas reservoirs are found within the sedimentary basin of the marine Kazusa Group of late Pliocene to middle Pleistocene in age.

The critical point among the geochemical data is not the direct I^- content but the I^- content recalculated so that the Cl^- content to equal to that in the common sea water. As it is well known, the diffusion coefficients of some sodium-halogenides in pure water are almost similar to each other. They are 1.612×10^{-5} for NaCl, 1.627×10^{-5} for NaBr and 1.616×10^{-5} for NaI at 25°C respectively. Therefore, the iodine-chlorine ratio, which is expressed by $I^-/Cl^- \times 10^3$, must be almost constant in brine being influenced by meteoric water. Also, it is reasonably considered to evaluate the Br^- and I^- contents in brines after the recalculation stated above. In the present work, both Br^- and I^- contents were recalculated so that Cl^- content is 19,864 mg/l that corresponds to the chlorosity of the 35‰ salinity of sea water.

The brines from the Kujūkuri area are generally higher in both the I^-/Cl^- ratio and the recalculated I^- content than in the other areas in the southern Kantō gas-producing region. The brines from the region are characterized by almost stable relationship between both recalculated Br^- and I^- with a few exceptions. The relation can be expressed by a formula, $Br^- = 58.1 + 0.701 \times I^-$ (unit: mg/l). The formula is based on the brines from the Kujūkuri area. The brines from the younger formations present the similar relationships between both recalculated Br^- and I^- . For example, the relations can be expressed by the formulae, $Br^- = 44.05 + 0.9115 \times I^-$ for the Niigata gas field, and $Br^- = 55.05 + 0.8524 \times I^-$ for the brines from the shallow wells in Philippines.

We have some detailed geochemical data on the brines from the Miyazaki and southern Okinawa gas fields. The reservoirs of the former and the latter, excluding basal sandy members, belong to the sediments of middle to late Pliocene and late Miocene (excluding early late Miocene) in age, respectively. The geochemical characteristics of the iodine deposits of dissolved-in-water type would be summarized as follows.

1) The iodine-chlorine ratio shows a evident tendency to increase as the depositional environments change from inner neritic to bathyal through outer neritic.

* 工業技術院地質調査所燃料部および同技術部

- 2) The recalculated I^- decreases with age.
- 3) The recalculated Br^- decreases much more rapidly than of I^- with age.
- 4) HCO_3^- and NH_4^+ also tend to decrease with age.
- 5) The Ca^{2+}/Mg^{2+} ratio evidently increase with age.

1. 緒 言

チリのカリチエ (caliche) または海藻灰を原料とするものを除くと, 世界のヨウ素はすべて地下の塩水 (sub-surface brine) から回収されている。この種のヨウ素には, 合衆国のオクラホマ州のもの (COLLINS & EGGLESON, 1967; COLLINS, et al., 1971; COLLINS, 1975; COTTON, 1978) で代表される油田塩水から回収されるものと, 日本のもので代表される共水性天然ガス (以下共水性ガスとする, 地質調査所, 1954; 福田, 1979, 1980 a) の付随水から回収されるものとがある。前者には 1,560ppm (平均 300ppm) ものヨウ素を含むものが知られている (COTTON, 1978) のに対して, 日本の共水性ガスの付随水 (以下ガス付随水とする) のヨウ素お

よびヨウ素—塩素比 ($I^-/Cl^- \times 10^3$) の最高値はそれぞれ 143.5mg/l および 8.05 で, とともに九十九里ガス田大多喜地区で得られた値である (磯村, 1967)。この違いは両者の成因の違いによるものであろう。本稿の目的は, この日本の水溶型ヨウ素鉱床に関する著者等の多年にわたる調査・研究の結果の概要を述べることにある。

2. 日本のヨウ素鉱床の例

日本のヨウ素工業の現況をまとめたものが Table 1 である。このように, 既開発のヨウ素鉱床として, 南関東産ガス地域, 新潟ガス田, 中条ガス田, および佐土原ガス田の 4 つがあるが, 沖縄島南部ガス田および長万部ガス田はヨウ素鉱床でもあることが知られている (Fig. 1)。

Table 1 Present status of the iodine industry in Japan

Companies	Factories	Locations*	Methods	Capacity (ton/mon.)	Production in 1980(ton)
Ise Chemical Ind. Co.	Shirasato	Ōami-Shirasato Machi	Air-blow-out	250	2,174
	Shirako	Shirako Machi	do.		
	Ichinomiya	Ichinomiya Machi	do.		
	Taito	Misaki Machi	do.		
	Hikari	Hikari Machi	do.	80	651
	Kurosaki	Kurosaki Machi, Niigata Pref.	do.		
	Miyazaki	Sadowara Chō, Miyazaki Pref.	do.	20	146
United Resources Ind. Co.	Yatsumi Kamitaki	Chōsei Mura	Air-blow-out	150	1,321
		Ōtaki Machi	do.		
Nippon Nat. Gas Ind. Co.	Chiba	Minami-Hinata, Shirako Machi	Ion-exchange	105	936
	Kōji	Kōji, Shirako Machi	do.		
	Yokoshiba	Yokoshiba Machi	do.		
	Narashino	Narashino City	do.		
Kanto Nat. Gas Dev. Co.	Nanaido Kujūkuri	Chōsei Mura	Ion-exchange	60	662
		Kujūkuri Machi	do.		
Nippo Chemical Co.	Sencho	Isumi Machi	Air-blow-out	30	311
Nippon Halogen Chemical Co.	Nakajō	Nakajō Machi, Niigata Pref.	Air-blow-out	30	324
Total				725	6,525

* Excluding Kurosaki (Niigata Pref.), Miyazaki (Miyazaki Pref.) and Nakajō (Niigata Pref.), all factories are distributed in Chiba Pref.

Fig. 1 Distribution of the Iodine deposits of dissolved-in-water type in Japan

2.1 南関東産ガス地域

南関東産ガス地域は日本最大の共水性ガス鉱床であり、日本最大のヨウ素鉱床をも包含する。本産ガス地域のガス層は後期鮮新世から後期更新世の前半にまたがる(福田, 1976)海成の上総層群の堆積盆地中に主として見出される。本層群は約 12,000km²もの広大な面積にわたって分布し(Fig. 2)、房総半島の東部において約2,880 mという最大の厚さを示す。本層群の標準層序はTable 2に示されている(KAWAI, 1965)。鮮新・更新両統の境界、すなわち *Globorotalia truncatulinoides* 年代基準面

は大原累層の中にある(尾田, 1975, 1977, 1979)。

上総層群は堆積相および層厚の著しい側方変化を示す。すなわち、九十九里ガス田の主部においては、本層群は半深海ないし外浅海の環境を示すシルト卓越相によって特徴づけられているが、基盤深度の小さいところでは、黄和田、大田代、および梅が瀬の3累層の相当層さへ浅海堆積相となっている。しかし、南関東産ガス地域(Fig. 2)の主要ガス層は、いずれにせよこれら3累層である。茂原一大多喜地区においては、下部上総層群もまた主要ガス層となっている。以上のような堆積相およ

Table 2 Standard stratigraphic section of the Kazusa Group (KAWAI, 1965)

GROUP OR FORMATION	THICKNESS (M)	LITHOLOGY	FORAMINIFERAL ZONULE	DOMINANT SPECIES
NARITA GROUP	550	LOOSE SAND, SILT & GRAVEL		PSEUDOEUPONIDES JAPONICUS, NONIONELLA STELLA, BUCCELLA FRIGIDA, MYALINEA BALTHICA, PROTOELPHIDIUM CLAVATUM, CIBICIDES ARNERIANUS, LAGENODOSARIA SCALARIS SAGAMIENSIS
KAZUSA GROUP	UPPER	KASAMORI F. 240 MUDDY FINE SANDSTONE	PSEUDOEUPONIDES-ELPHIDIID	
		CHŌNAN F. 110 ALTERNATION OF SAND & SILTSTONE		
		KAKINOKI-DAI F. 90 SANDY SILTSTONE (& SAND)	CASSIOLINA SUBGLOBOSA	CASSIOLINA SUBGLOBOSA
		KOKUMOTO F. 240 SILTSTONE & ALTERNATION OF SAND & SILTSTONE	(LOWER KOKUMOTO FAUNULE)	BULIMINA ACULEATA, ISLANDIELLA DELICATA
	MIDDLE	UMEGASE F. 370 SAND-RICH ALTERNATION OF SAND & SILTSTONE	UVIGERINA AKITAENSIS	UVIGERINA AKITAENSIS, BULIMINA ACULEATA
		ŌTADAI F. 270 SILTSTONE-RICH ALTERNATION OF SAND & SILTSTONE	BRIZALINA	BRIZALINA SPISSA, BRIZALINA ROBUSTA, ACULEATA, BULIMINA NIPPONICA
		KIWADA F. 620 SILTSTONE	STILOSTOMELLA LEPIDULA S.Z.	*
		ŌHARA F. 180 SAND-RICH ALTERNATION OF SAND & SILTSTONE	BULIMINA NIPPONICA	BULIMINA NIPPONICA, BRIZALINA SPISSA, PULLENIA APERTULA
	LOWER	NAMIHANA F. 300 ALTERNATION OF SAND & SILTSTONE	BULIMINA ACULEATA	BULIMINA ACULEATA, GYRODINA ORBICULARIS
		KATSUURA F. 350+ SAND-RICH ALTERNATION OF SAND & SILTSTONE, WITH BASAL CONGLOMERATE	BULIMINA NIPPONICA	BULIMINA NIPPONICA, BULIMINA ACULEATA
			(BASAL KAZUSA FAUNULE)	MELONIS POMPILIOIDES, MELONIS NICOBARENSE, BULIMINA NIPPONICA, STILOSTOMELLA LEPIDULA
TOYOOKA GROUP		SILTSTONE & SANDSTONE		

* STILOSTOMELLA LEPIDULA, CASSIOLINA SUBGLOBOSA, PULLENIA BULLOIDES, MELONIS POMPILIOIDES

Fig. 2 Outlines of the southern Kanto gas-producing region

九十九里ガス田のガス付随水については、磯村(1967)の詳細な研究の成果が公表されている。彼は78ものガス付随水試料を分析しているが、その地域別・地層別のグループの代表的なガス付随水の分析結果を選んで示したのが Table 3 であり、またグループ別の平均値をまとめて示したのが Table 4 である。九十九里ガス田以外の南関東産ガス地域の諸ガス田のガス付随水の分析値は(河井・福田, 1973)は Table 5 に示されている。

Table 3 についてみると、 HCO_3^- および NH_4^+ はそれぞれ 762mg/l ないし 1,878mg/l、および 141mg/l ないし 313mg/l で、後で述べる宮崎ガス田や沖縄島南部ガス田のものに比べてはるかに大きいのは、堆積後の経過時間が後2者と比べて短いこととよく符合する。より正確にいえば、これは Table 4 の $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ の小さい値 (0.210~0.609) で示されるように、続成作用が進んでいないことによる。これは Table 5 に示された九十九里ガス田以外の諸ガス田のガス付随水についてみても同様である。ただし、後者においては、分析値の幅や $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ の幅は、当然大きくなっている。たとえば、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ は 0.349 ないし 1.225、平均 0.818 となっている。本稿の主題であるヨウ素ほかのハロゲン元素については、後でまとめて述べる。

び層厚の側方変化の詳細については、石和田ほか2名(1962)や樋口(1964)の論文を参照されたい。

Table 3 Selected geochemical data on some brines accompanied with natural gas from the Kujukuri gas field (Isomura, 1967)

Area	Well	Res.	Dep. (m)	Temp. (°C)	pH	HCO ₃ ⁻	CO ₂	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Mobara	Kanpatsu A-21	mU-IU	316- 532	21.0	7.8	894	11.8	15,750	120.3	94.1	262	176	426
	Gōshi 905	mU-uO	278- 495	20.3	7.9	776	11.2	17,110	115.9	99.6	250	193	476
	do. T-6	IU-IO	249- 491	19.1	7.9	935	9.4	18,170	136.9	115.9	312	190	510
	do. T-4	uO-uKw	319- 548	20.6	7.9	1,086	8.9	19,100	135.4	129.8	297	191	548
Ōtaki	Gōshi 301	IO-uKw	111- 455	22.8	7.8	1,633	14.1	17,020	156.3	132.3	250	129	342
	do. 4	K	401- 791	26.4	7.9	1,785	18.2	18,960	157.9	135.5	284	166	353
	do. 606	K-Oh	226-1,002	24.4	7.8	1,119	27.3	11,960	78.5	77.4	199	120	226
	do. 619	K-Kt	392-1,553	31.8	7.8	1,134	13.3	19,440	147.2	117.9	280	282	338
Kuniyoshi	Nippō RH-36	K	166- 727	20.9	7.5	1,135	20.1	17,190	124.4	130.1	286	171	407
Taitō	Ise R-16	mK-Oh	200- 850	24.9	7.7	1,462	11.2	18,580	135.3	117.9	298	167	450
Ichinomiya	do. 108	K	270- 600	22.0	7.9	1,878	8.3	16,210	128.3	101.2	286	122	423
Tōgane	Kanpatsu B-8	O-Kw	418- 920	24.8	7.6	1,334	39.5	19,180	123.3	101.5	313	175	564
Yokoshiba	do. Y-21	O-Oh	418-1,084	28.0	7.5	1,357	26.6	19,380	118.0	84.8	264	198	556
Sōsa	Gōshi AR-2	U-Oh	237- 650	22.9	7.4	1,833	35.4	18,110	101.4	73.9	234	140	683
Asahi	Asahi C. R-2	U-Kt	260- 802	27.1	7.5	762	8.9	17,100	80.3	53.3	141	302	496

Notes: 1. Well Kanpatsu: Kanto Nat. Gas Dev. Co. 2. Res. u : upper, m : middle, l : lower

Gōshi: United Res. Ind. Co. U : Umegase Formation

Nippō: Nippō Chemical Co. O : Ōtadai Formation

Ise: Ise Chemical Ind. Co. K : Kiwada Formation

Asahi: Asahi City Oh: Ōhara Formation

Kt: Katsu'ura Formation

Table 4 The averaged contents of Cl^- , Br^- , I^- , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in some areal groups of brines accompanied with natural gas in the Kujūkuri gas field (contents: mg/l)

Area	Res.	Cl^-	Br^-	I^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Br^*	I^*	I^-/Cl^-	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
Mobara	mU-IU	14,640	103.2	85.5	147	378	140.1	116.1	5.84	0.389
	U-uO	16,430	114.1	96.8	176	452	138.4	117.1	5.89	0.389
	IU-IO	17,620	129.9	112.0	196	473	146.5	126.3	6.36	0.384
	K	18,360	135.9	127.0	187	487	147.1	137.5	6.92	0.384
Ōtaki	IO-uK	13,330	117.5	103.5	122	275	175.2	154.3	7.76	0.444
	K	16,440	135.8	116.2	144	329	164.2	140.5	7.07	0.438
	uK-Oh	17,330	126.2	112.1	190	317	144.7	128.6	6.47	0.599
	K-N or Kt	19,540	147.7	119.3	268	354	150.2	121.3	5.74	0.757
Kuniyoshi	K	17,460	131.7	134.3	157	401	149.9	152.9	7.69	0.392
Taitō	mK-Oh	17,460	134.0	109.7	153	425	152.5	124.9	6.28	0.286
Ichinomiya	K	16,790	125.7	104.3	131	459	148.8	123.5	6.21	0.285
Tōgane	O-K	19,180	123.3	101.5	175	564	127.8	105.2	5.29	0.310
Yokoshiba	O-Oh	19,410	122.7	84.5	219	534	125.6	86.5	4.35	0.410
Sōsa	U-Oh	18,370	112.1	74.3	143	681	121.5	80.4	4.04	0.210
Asahi	U-Kt	17,100	180.3	53.3	302	496	93.3	61.9	3.11	0.609

Notes: 1. Reservoir N: Namihana Formation

2. Br^* and I^* are the Br^- and I^- contents calculated so that the chlorosities (Cl^-) are equal to that in the normal sea water of 35‰ in salinity.

3. I^-/Cl^- : $\text{I}^-/\text{Cl}^- \times 10^3$ (iodine-chlorine ratio)

4. The averaged contents are based on ISOMURA (1967).

2.2 宮崎ガス田

Fig. 1にも示されているように、佐土原ガス田は広義の宮崎ガス田の北部を占める。宮崎ガス田および南に連なる日南ガス田は、最後期中新世から最前期更新世にまたがる宮崎層群 (Table 6) に胚胎される。本表に示された部層の相互関係は、細部において首藤 (1952, 1961) のそれと多少異なるが、それはおもに1980年度に宮崎県が(財)エンジニアリング振興協会 (1981) に依頼して実施した調査、とくに宮崎市西部～南部地域の宮崎層群の有孔虫に関する調査結果をとり入れて考え直したことによる。本表のうち、とくに佐土原ガス田および周辺の宮崎層群の概要を示したのが Table 7 である。

佐土原ガス田で現在稼行されているガス層は都於郡・佐土原の両部層で、後期鮮新世の外浅海の堆積物である。佐土原ガス田のおもな試掘井および宮崎ガス田に温泉井として掘削された1坑井のガス付随水の水質の概要を示したのが Table 8 である。この宮崎ガス田の1坑井の貯留層は中期鮮新世の黒北部層で、これも外浅海の堆積物である。

Table 8で注目されることの1つは、 Cl^- が15,440

mg/l ないし 24,790mg/l もあるのに、 HCO_3^- および NH_4^+ はそれぞれ 161mg/l～424mg/l および 27mg/l～70mg/l で、南関東ガス田地域のそれに対して著しく小さくなっていることである。また、これに対応するかのよう、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ も 1.39 ないし 2.95, 平均 2.02 で、九十九里ガス田を含む南関東産ガス田のものに比べて著しく大きくなっている。

2.3 沖縄島南部ガス田

よく知られているように、沖縄島南部ガス田は沖縄島の天願断層以南の島尻層群 (賀田, 1885; 福田, 1980 d) 分布地域に一致し、確認されているのは首里断層 (福田ほか24名, 1970; 福田, 1978, 1980 b) 以南のその南半部である (Fig. 1)。本ガス田については、1960年から1969年までの間に、6次にわたって実施された当時の琉球政府に対する日本政府の技術・経済援助による調査 (福田ほか44名, 1971), およびその後の著者等が行った調査・研究 (福田・永田, 1977; 福田, 1977, 1980b, c) によっても詳細に知られている。

沖縄島南部ガス田は後期中新世から最初期更新統にまたがる島尻層群 (賀田, 1985) によって主として構成さ

Table 5 Geochemical data on some brines accompanied with natural gas in the Kazusa Group except for that in the Kujūkuri gas field (contents: mg/l)

Well	Locality	Strainer(m)	Reservoir	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	I ⁻ /Cl ⁻	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Br ⁻ *	I ⁻ *	Remarks
CR 1	Chiba	650-	Ka, Ch	7.9	1,005	19,530	101	47.0	254	—	—	207	593	2.41	0.349	102.8	47.8	Geol. Surv. Japan
Yotsukaidō R1	Yotsukaidō	1,513-1,800	Ot, Kw	7.75	656	19,410	123	60.6	—	—	—	332	201	4.15	1.225	125.9	82.5	Teikoku Oil Co.
FR 5	Funabashi	992-1,298	Ot, & u. Fm.	7.7	532	18,620	201	40	267	36	10,400	339	514	2.15	0.660	214.5	42.7	Geol. Surv. Japan
Narita R1	Narita	855-	Ot	7.6	544	19,100	128	43.6	54	353	11,580	207	418	2.28	0.495	133.2	45.4	do.
Ryūgasaki R1	Ryūgasaki	950-	813 Ot	7.5	329	14,110	54	19.5	53	306	8,020	302	266	1.38	1.135	76.1	27.6	do.
ER 2B	Edogawa	946-1,565	Ks, & 1. Fm.	7.7	789	17,820	71.5	36.4	153	370	1,100	279	328	2.04	0.851	79.7	40.6	do.
ER 10C	do.	1,185-1,690	do.	7.7	545	19,170	87	81.4	185	—	—	273	315	4.24	0.867	90.2	84.4	Univ. Tokyo
Kōtō R1	Kōtō	409-	590 Ks, & u. Fm.	7.8	1,118	9,050	29	17	40	168	548	132	183	1.88	0.721	63.7	37.3	Geol. Surv. Japan
Ōmori R1	Ōmori	784-	955 Ks, & 1. Fm.	7.8	616	12,600	60.7	26.4	112	380	8,010	163	164	2.10	1.058	95.7	41.6	do.

Notes: 1. Reservoir
 Ka: Kasamori Formation
 Ch: Chōnan Formation
 Ot: Ōtadai Formation
 Kw: Kiwada Formation
 Ks: Kōtō Sand (= Ōtadai Fm.)
 u. Fm.: upper Formations
 l. Fm.: lower Formations

3. Br⁻ and I⁻ are the Br⁻ and I⁻ contents calculated so that the chlorinities (Cl⁻) are equal to that in the normal sea water of 35‰ in salinity.

(KAWAI & FUKUTA, 1973)

れている。本層群は広義の四万十累層群に属する国頭 (Kunchan) 層群 (賀田, 1885; 福田, 1980 d) に不整合に重なり (福田ほか24名, 1970), 中期～後期更新統の琉球層群 (HANZAWA, 1935; MACNEIL, 1960) によって不整合に被われる。なお, 地表においては, 島尻層群は天願断層を挟んで国頭層群と対峙しており, 上記の不整合を示す露頭はみられない。

島尻層群の模式層序および浮遊性有孔虫年代基準面を示したのが Fig. 3 である。本層群の下部層である豊見城累層 (福田ほか17名, 1971) 中の砂質層が, ヨウ素に富むガス付随水を含む貯留層である。本累層は, 上位より T₁, T₂, T₃, …… T₁₁ の11部層に区分される (福田, 1980 b)。最下位の T₁₁ 部層はおもに細粒砂からなり, ところどころに石灰質粗粒砂岩ないし石灰質礫質粗粒砂岩を挟有する。この石灰質の部分はしばしば *Operculina*,

Fig. 3 The compiled geologic column and planktonic foraminiferal datum planes of the Shimajiri Group in the southern Okinawa gas field (datum plane: after NATORI, 1976)

Table 6 Stratigraphic relation of the members of the Miyazaki Group

- 1) *Globorotalia truncatulinoides* datum plane
 - 2) *Globorotalia tosaensis* datum plane
 - 3) *Globorotalia unguolata* datum plane
 - 4) *Sphaeroidinella dehiscens immatura* datum plane
 - 5) *Globorotalia tumida tumida* datum plane
- (datum plane: after NATORI, 1979)

Table 7 Outlines of stratigraphy and paleontology of the Miyazaki Group around the Sadowara gas field

Member	Lithology	Dominant and characteristic mega-fossils
Takanabe	Silt	<i>Acila submirabilis</i> , <i>Orectopsis excelsa</i> , <i>Leucosyrinx coreanica</i> , <i>Cucullaea granulosa</i> , <i>Lucinoma annulata</i>
Sadawara	Sand interbedded with silt	
Tonogōri	Sand interbedded with silt	<i>Glycymeris rotunda</i>
Uryūno	Silty sand	<i>Glycymeris rotunda</i> , <i>G. totomiensis</i>
Kuraoka	Alternating beds of sandstone and siltstone	
Takaoka	Alternating beds of sandstone and siltstone	
Aya	Siltstone	
Tano	Sandstone interbedded with conglomerate	<i>Glycymeris formosana</i> , <i>Amussiopecten iitomiensis</i> , <i>Dosinia suketoensis</i> , <i>Paphia exilis exilis</i> , <i>P. e. takaokaensis</i> , <i>P. hirabayashii koyuensis</i> , <i>Acila submirabilis</i> , <i>Venericardia kyushuensis</i> , <i>Solen</i> cf. <i>rostomaculatus</i> , <i>Laevicardium pygmaea</i> , <i>Clementia papyracea</i> , <i>Operculina</i> (larger size)

(after SHUTO, 1952; 1961)

Amphystegina, Rotalids および Miliolids 等の内浅海帯の有孔虫に富む (福田, 1977 b, 1980 b)。また, T₉ 部層の上・下には堅硬な微細粒縞砂岩がある (福田・永田 1977)。

奇数番号の砂質部層に挟まれているのが, T₂ 以下の偶数番号を付けられた 5 枚のシルト層である。このシルトは, 上位の与那原累層のシルトないし粘上質シルトが

一般に石質凝灰岩片に富むのに対して, このような火成碎屑物をほとんど含まない。また, T₁₀ 部層の下半部はある程度固結の進んだ頁岩からなる。以上のシルト質部層は有孔虫化石に富むが, それによれば, 最下部 (T₈ 部層下部の微細粒縞砂岩以下) を除いた豊見城累層は, 外浅海帯ないし半浅海の堆積物である (LEROY, 1965; 福田ほか 24 名, 1970)。

Table 8 Geochemical data on some brines from the test wells in the Sadowara and Miyazaki gas fields, southern Kyūshū (contents: mg/l)

Well	Locality	Strainer(m)	Reservoir	Temp.(°C)	pH	RpH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Γ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HBO ₂	Γ/Cl ⁻	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Br ⁻ Γ ⁺	Remarks	
SR-1	Oida, S.	565-1,251	Sa, To	45.0	8.3	—	161	18,590	132	78	tr	70	65	10,200	600	310	84	4.20	1.94	141	83	Geol. Surv. Japan
RS-2	Naka, S.	874-301	Ur	23.8	7.2 ?	—	184	16,740	32	63	13.8	52	47	10,000	576	195	100	3.76	2.95	38	75	Indust. Lab., Miyazaki pref.
SR-2b	do.	486-752	To	29.0	7.3 ?	—	243	19,700	55	53	15.3	27	26	7,300	262	140	31	2.69	1.87	55	53	Do.
SR-3	Maemuta, S.	699-300	To	41.5	8.4	—	211	18,670	111	88	tr	66	88	10,400	610	300	88	4.71	2.03	118	95	Geol. Surv. Japan
SR-4	Fukushima, S.	299-1,154	Sa, To	36.0	8.1	—	226	18,620	67	65	tr	48	65	9,800	530	310	53	3.49	1.71	72	69	Do.
SR-5	Miyajima, S.	913-1,359	To	46.0	—	7.5 ?	424	17,580	65	55	28.2	63	128	10,050	498	357	26	3.13	1.39	73	62	Indust. Lab., Miyazaki pref.
SR-5b	do.	287-700	Sa	32.7	—	7.3 ?	199	24,790	86	99	22.7	—	71	11,000	605	251	122	3.99	2.41	69	79	Do.
TM-1	Terayama, M.	233-299	Ku	—	8.1	—	183	15,440	95	83	tr	33	27	9,500	310	170	32	5.38	1.82	122	107	Geol. Surv. Japan.

Notes: 1. Locality S: Sadowara
M: Miyazaki
2. Reservoir
Sa: Sadowara Member
To: Tonogōri Member
Ur: Uryūno Member
Ku: Kurokita Member.
3. Γ/Cl^- , $\Gamma/\text{Cl}^- \times 10^3$
4. Br⁻ and Γ⁺ are the Br⁻ and Γ⁺ contents calculated so that the chlorinities(Cl⁻) are equal to that in the normal sea water of 35‰ in salinity.

Table 9 Correlation between the stratigraphic sequences of four test wells in the southern Okinawa gas field (depth in m below averaged sea level)

Formations & members	Okinawa-ken no. 1	Okinawa-ken no. 2	Okinawa-ken no. 3	Gushichan R1
Shinzato F.				— 59—
Yonabaru F.				— 957—
T ₁	182		258	—
T ₂	260	101	381	—1,062—
T ₃	333	155	471	—1,149—
T ₄	366	171	519	—1,195—
T ₅	394	214	554	—1,245—
T ₆	432	360	707	—1,384—
T ₇		402	738	—1,424—
T ₈		574	848	—1,505—
T ₉		701	940*	—1,609—
T ₁₀		717	940*	—1,637—
T ₁₁		829	1,008	—1,662—
Basements		933		
Bottom	432		1,008	1,662

* T₈ member occurs in fault contact with T₁₀ member at the depth of 940 m.

首里断層以下多数の胴切り断層が確認または推定されている (FLINT et al., 1959; 福田, 1978) にも拘らず、大局的に見ると、Fig. 4 に示された4試掘井 (沖縄県 Nos. 1~3 試験井, および沖縄余暇開発(株)の具志頭 R1 号井) の坑井地質の対比 (Table 9) から明らかなように、島尻層群は東南方に緩斜する単斜構造をなしている。このような島尻層群豊見城層上部の3砂質部層、すなわち、T₁, T₃, および T₅ の3部層のガス付随水に関する地球化学的資料をまとめて示したのが Table 10 および Table 11 である。

以上の両表について注目されることの1つは、Cl⁻ が 8,050mg/l ないし 20,020mg/l もあるのに、HCO₃⁻ および NH₄⁺ はそれぞれ 129mg/l ないし 245mg/l, および 22.6mg/l ないし 63.1mg/l で、いずれも南関東ガス田地域のそれに対して著しく小さくなっているが、宮崎ガス田 (広義) のそれと比べると、HCO₃⁻ は全体的に少し小さいが、NH₄⁺ は全体的に僅かに小さいだけである。また、これに対応するかのよう、Ca²⁺/Mg²⁺ は 2.39

Table 10 Geochemical data on some brines in the southern Okinawa gas field

Well	Depth (m)	Reservoir	Temp.(°C)	pH	CO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	I ⁻ /Cl ⁻	Ca ²⁺ / Mg ²⁺	Br ^{-*}	I ^{-*}
Okinawa-ken no. 1	405- 435	T ₅	30.0	7.80	—	245	8,050	33.9	40.5	2.8	26.1	25.9	5,030	147	59	5.03	2.49	83.7	99.1
do.	312- 364	T ₅	28.5	7.95	—	167	11,370	44.8	51.5	0.3	36.3	18.0	6,900	284	119	4.53	2.39	78.3	90.0
do.	473- 709	T ₃ , T ₅	37.1	7.45	13	146	15,800	72	82	—	42.8	29	10,250	497	206	5.19	2.41	90.5	103.1
Gushichan R1	1,303-1,241	T ₁ , T ₃	49.0	7.49	16	194	20,020	93	110	0.75	63.1	42	12,400	577	221	5.49	2.61	92.3	109.1

Notes: 1. I⁻/Cl⁻: I⁻/Cl⁻×10³ 2. Br^{-*} and I^{-*} are the Br⁻ and I⁻ contents calculated so that the chlorosities are equal to that in the normal sea water of 35‰ in salinity.

Table 11 Geochemical data on some brines from the test well, Okinawa-ken no. 3 in the southern Okinawa gas field

Depth (m)	Res.	pH	CO ₂	HCO ₃	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	I ⁻ /Cl ⁻	Ca ²⁺ / Mg ²⁺	Br ^{-*}	I ^{-*}
460	T ₃	7.21	133	129	16,800	90	76	22.6	31.5	12,750	541	214	4.52	2.53	106.4	89.9
530	T ₃	7.20	140	140	18,300	96	84	22.4	36.8	12,250	615	202	4.59	3.04	104.2	91.2
580	T ₅	7.05	23	142	18,500	98	85	25.2	39.8	12,600	622	251	4.59	2.48	105.2	91.3
630	T ₅	7.22	24	146	18,600	97	86	41.2	39.3	12,000	630	256	4.62	2.46	103.6	91.8
670	T ₅	7.10	24	142	18,900	96	85	52.4	39.8	12,500	652	236	4.50	2.76	100.9	89.3
720	T ₇	7.11	23	142	19,300	95	90	56.0	46.0	12,200	687	240	4.66	2.86	97.8	92.6
770	T ₇	7.02	22	144	19,500	94	91	58.0	48.0	12,250	693	235	4.67	2.95	95.8	92.7
810	T ₉	7.11	24	140	19,500	103	90	56.4	48.0	12,250	978	229	4.62	2.96	104.9	91.7

Notes: 1. Res.: Reservoir 2. I⁻/Cl⁻: I⁻/Cl⁻×10³ 3. Br^{-*} and I^{-*} are the Br⁻ and I⁻ contents calculated so that the chlorosities are equal to that in the normal sea water of 35‰ in salinity.

Fig. 4 Isogravimetric map and four test wells in the southern Okinawa gas field

(Isogravimetric map after OGAWA & SUDA,
in FUKUTA et al., 1969)

ないし 3.04, 平均 2.66 で, 南関東産ガス地域のものに比べて著しく大きくなっており, また宮崎ガス田(広義)のものより大きい, 後者との差は平均値で 0.64 で, それほど大きくはない。

3. 地質学的ならびに地球化学的考察

福田(1976)は各種の資料から総合的に判断して, 上総層群の諸部分について, 次のようなおよその絶対年代を与えている。

上総層群の上限	30万年前
国本層の中部	70万年前
梅が瀬・大田代両層の境界	90万年前
大原層の中部	190万年前
上総層群の下限	<240万年前

これに対して, 浮遊性有孔虫年代基準面から推定される宮崎層群の諸部分の絶対年代は, およそ次に示すとおりであろう(土編, 1979, 1981参照)。

高鍋部層の上限	180万年前
高鍋部層下部	330万年前
佐土原部層下部	400万年前
瓜生野部層最上部	470万年前
田野部層の下限	560万年前

また, 浮遊性有孔虫年代基準面から推定される島尻層群の諸部分の絶対年代は, およそ次に示すとおりであろう(土編, 1979, 1981参照)。

新里累層の上限	180万年前
与那原累層最上部	330万年前
与那原累層上部	350万年前
与那原累層下部	470万年前
与那原累層最下部	530万年前
豊見城累層 T ₅ 部層最下部	680万年前
豊見城累層 T ₁₀ 部層中部	800万年前
豊見城累層の下限	850万年前

したがって, おもに黄和田, 大田代, および梅が瀬の

3層にまたがる南関東産ガス地帯の貯留層の平均年代はおよそ130万年前、Table 7に含まれる佐土原ガス田の貯留層のそれはおよそ400万年前、また沖縄島南部ガス田のT₁, T₃, およびT₅の3部層のそれはおよそ610万年前であろう。これによって、前節に述べたところを要約すると、次のようになる。

		HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺ /Mg ²⁺
堆積後	130万年			
"	400 "	著減	著減	著増
"	610 "	漸減	微減	漸増

すなわち、生化学的作用の産物と目されるHCO₃⁻およびNH₄⁺、ならびに古くから続成作用の進行とともに増加するとされているCa²⁺/Mg²⁺（たとえば須藤，1963）は、南関東産ガス地域と佐土原ガス田との間で大きく変化しているのに対して、佐土原ガス田と沖縄島南部ガス田との間では、いずれもあまり変化していない。これはとくにHCO₃⁻およびNH₄⁺について顕著である。以上の考察において、宮崎ガス田の黒北部層を省いたのは、それが8例中の1例に過ぎないからである。

次に、堆積環境のBr⁻およびI⁻におよぼす影響について調べてみよう。それには、本題に入る前に、NaCl, NaBr, およびNaIの純水中の拡散係数がほとんど同じであることを認識しておく必要がある。すなわち、日本化学会編（1975）の化学便覧によれば、25°Cの純水中のNaCl, NaBr, およびNaIの拡散係数は、それぞれ1.612×10⁻⁵, 1.627×10⁻⁵および1.616×10⁻⁵である。したがって、ヨウ素一塩素比（I⁻/Cl⁻×10³）や臭素一塩素比（Br⁻/Cl⁻×10³）は、天水の影響を受けても変らないし、また与えられた分析表のBr⁻やI⁻を一定の塩分、たとえばよく使われている35‰の海水の塩分の場合に換算して比較することができる。もちろん、ここには現在の海水に関する塩分、塩素量、および塩素度をガス付随水にも準用できる（金原ほか2名，1958）という仮定が入っている。

日本においては、ガス付随水の分析値は一般に室温で測定されたgまたはmg/lで示されている。したがって、そのCl⁻は本来の定義による塩素度に近い。ところで、SVERDRUP et al. (1942)によれば、塩素量（‰）15.00～21.00の間における塩素量と塩素度（g/l）との

Fig. 5 Correlation of chlorinities and chlorosities after SVERDRUP et al. (1942)

間には、Table 12に示すような関係がある。これを図示したのがFig. 5で、両者の関係はまったく直線的である。この直線は次の式で示される。

$$\text{塩素量} = 0.424 + \text{塩素度} \times 0.954 \quad (1)$$

また、最近使われている塩分と塩素量の関係式は、次に示すとおりである（堀部ほか10名，1970）。

$$\text{塩分} = 1.80655 \times \text{塩素量} \quad (2)$$

である。したがって、塩分35‰の海水の塩素量は19.374‰であり、またその塩素度は19.864g/lである。

幸い、南関東産ガス地域のガス付随水には、堆積環境を異にする大体同じ地層群から産するものが多いので、まずこの続成作用のほとんど進んでいないガス付随水について、ヨウ素一塩素比と堆積環境との関係を調べてみよう。これはTables 4, 5とFig. 2とを対照してみただければおのずと明らかであり、その結果は大体次のようにまとめられる。

ヨウ素一塩素比

内 浅 海 帯	<3.50
外 浅 海 帯	>3.50, <5.00
半 深 海 帯	>5.00

これは、PRICE et al. (1970)によって明らかにされた北極洋 Barents Seaの現世堆積物のヨウ素の分布とよく符合する。これに対して、内浅海ないし外浅海の堆積物に由来する宮崎ガス田（広義）のガス付随水のヨウ素一塩素比は3.13ないし5.38であり、また外浅海ないし

Table 12 Corresponding values of chlorinities and chlorosities (SVERDRUP et al., 1942)

Chlorinity, ‰	15.00	16.00	17.00	18.00	19.00	20.00	21.00
Chlorosity, g/L	15.28	16.32	17.37	18.41	19.46	20.51	21.57
Difference	.28	.32	.37	.41	.46	.51	.57

Fig. 6 Br^- - I^- diagram on the brines accompanied with natural gas from southern Kanto gas-producing region, Miyazaki (s.l.) and southern Okinawa gas fields

- : Kujukuri gas field
- : Southern Kanto gas-producing region excluding Kujukuri gas field
- △: Miyazaki gas field (s.l.)
- ▲: Southern Okinawa gas field

半深海の堆積物に由来す沖縄島南部ガス田のそれは4.50ないし5.49である。しかし、九十九里ガス田の半深海の堆積物に由来するガス付随水には、ヨウ素一塩素比が5.50以上のものが多く、かつ6.00以上のものが過半数以上を占めているので、続成作用に伴うヨウ素一塩素比の減少傾向もあることが、多分に考えられる。

次に、 Br^- と I^- の値について検討してみよう。Fig. 6の白丸は塩分35‰、すなわち塩素度19,864mg/lに換算した九十九里ガス田のグループ別の Br^- および I^- の値(mg/l)である。これ等の白丸がほぼ左下りの直線に沿って分布していることは明らかなので、最小自乗法によって回帰直線を求めると、次のようになる。

$$\text{Br}^- = 58.1 + 0.701 \times \text{I}^- \quad (3)$$

また、Fig. 6の黒丸は九十九里ガス田を除く南関東産ガス地域の Br^- および I^- の同様の換算値である。これも、?印をつめた2例外(FR5および成田RI)を除くと、大体式(3)で示される直線に沿って分布している。

式(3)の常数項が58.1mg/lであることはきわめて重

要である。何となれば、現在の塩分35‰の海水は0.0673g/kgの臭素を含むが、ヨウ素は僅か 6.4×10^{-5} g/kgしか含まれておらず、臭素に比べてほとんどないに等しいからである。0.0673g/kgは67.3mg/kgで、分析誤差を考えれば、これは式(3)の常数項58.1mg/lにきわめて近い。したがって、 I^- の係数0.701を、堆積物にとり込まれた海水に、堆積後臭素およびヨウ素を供給した生物遺体片中の臭素とヨウ素の平均比と考えれば、式(3)の説明はつく。ただし、この式の常数項が現在の海水中の臭素の濃度より小さいことは、続成作用の進行に伴う臭素の減少を示しているのかも知れない。便宜上、Fig. 6のような図表を今後 Br^- - I^- ダイアグラムと呼ぶことにする。

宮崎ガス田(広義)のガス付随水(Table 8)について Br^- - I^- ダイアグラムを作ってみたのが、Fig. 6中の白三角である。この白三角の分布はかなりのひろがりをもつが、一応左下りの急傾斜の直線に沿って分布しているように見えるので、この白三角について最小自乗法によって回帰直線を求めると、次の式のようにになる。

$$\text{Br}^- = -27.5 + 1.457 \times \text{I}^- \quad (4)$$

Fig. 6にみられるように、式(3)および式(4)の両直線の交点は、必ずしも式(3)の直線の右上端に近くにはないが、式(3)から式(4)への変化は、続成作用に伴う Br^- の急激な減少によるところが大きいとして、一応説明されるのではなかろうか。Fig. 6の黒三角で示された沖縄島南部ガス田のガス付随水に関する Br^- - I^- ダイアグラムは、宮崎ガス田のガス付随水の続成作用がさらに進んだ状態を示していると見られないこともないが、回帰直線を求めるには、黒三角の分布は密集し過ぎているようである。

4. 考察結果の検証(新潟ガス田とフィリピンのガス付随水)

前節までに述べたことの中でとくに重要なのは、もっとも新しい南関東産ガス地域のガス付随水の Cl^- 、 Br^- 、および I^- の間に、日本型の水溶型ヨウ素鉱床の成立過程を暗示する関係がみられることである。もし前節で述べた考察の結果が正しければ、このような関係は他の新しいガス付随水にもみられるに相違ない。

以上の考察に使った南関東産ガス地域は、日本において地殻熱流量がもっとも小さく、また地温勾配も小さいところであり、また宮崎ガス田(広義)および沖縄島南部ガス田は、地殻熱流量および地温勾配が日本としては普通の値を示すところである。ちなみに、沖縄島南部ガス田の具志頭R1に関する測定結果(天然ガス鉱業会、1980)に基づいて算出された地温勾配は2.57°C/mである

Table 13 Geochemical data on some brines accompanied with natural gas in the Niigata gas field (contents: mg/l)

Well	Res.	Temp. (°C)	pH	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	CO ₂	KMnO ₄	I ⁻ /Cl ⁻	Br ⁻ *	I ⁻ *	Ca ²⁺ / Mg ²⁺
Sekiya R 32	G ₄ '	28.5	7.12	6,020	41	26	63	310	430	8.6	1,300	216	4.32	135.3	85.8	0.721
do. R 26	"	28.5	7.13	6,440	37	28	96	385	450	14.4	1,300	215	4.35	114.1	86.4	0.856
Uchino R 13	"	29.0	7.58	7,200	39	32	99	381	511	5.00	(1,010)	—	4.44	107.6	88.3	0.746
Niigata R 75	G ₅	28.1	7.34	4,090	38	11	59	130	120	5.0	1,080	82	2.69	184.6	53.4	1.083
do. R 60	"	28.5	7.21	4,100	25	18	40	120	200	2.8	1,540	57	4.39	121.1	87.2	0.600
do. R 38	"	29.0	7.31	5,990	49	33	44	105	190	0.8	1,010	57	5.51	162.5	109.4	0.553
Sekiya R 35	"	31.5	7.39	8,320	54	42	66	280	310	9.6	1,160	114	5.05	128.9	100.3	0.903
do. R 33	"	31.8	7.27	9,090	63	49	44	290	340	3.2	1,190	126	5.39	137.7	107.0	0.853
do. R 27	"	31.5	7.08	11,510	65	36	91	390	490	8.6	1,100	234	3.13	112.2	62.1	0.796
do. R 30	"	30.5	7.45	12,890	73	46	60	450	550	12.6	1,000	278	3.57	112.5	70.9	0.818
Uchino R 43	"	32.8	7.10	14,130	69	48	155	311	350	10.2	(470)	—	3.40	97.0	67.5	0.889
do. R 14	G ₆ '	42.0	—	18,450	71	70	130	290	510	2.90	650	—	3.79	76.4	75.4	0.475
do. R 40	G ₇	51.7	7.60	18,620	82	66	138	513	470	5.80	(420)	—	3.54	87.5	70.4	1.091
do. R 51	"	43.8	6.80	19,210	115	63	130	769	480	1.30	310	—	3.28	118.9	65.1	1.602
do. R 53	G ₈	59.7	7.47	18,150	155	66	180	807	432	—	410	—	3.64	169.6	72.2	1.868
do. R 73	"	59.8	7.78	19,330	125	58	125	790	419	1.1	760	300	3.00	128.5	59.6	1.886

Notes: 1. Res.: Reservoir 2. CO₂: total CO₂ 3. KMnO₄: KMnO₄ cons. 4. I⁻/Cl⁻: I⁻/Cl⁻×10³ 5. Fe: total Fe
6. Br⁻* and I⁻* are the Br⁻ and I⁻ contents calculated so that the chlorosities (Cl⁻) are equal to that in the normal sea water of 35‰ in salinity.

(福田, 1980 b)。前節に述べた考察結果の検証に当っては、このような地殻熱学的条件を等しくする水溶型ヨウ素鉱床をとり上げることが望ましいが、不幸にしてわが国にはそのような確認された水溶型ヨウ素鉱床はみられない。そこで、止むを得ず地殻熱流量も、また地温勾配も大きい新潟ガス田をとり上げてみた。

新潟ガス田のガス付随水に関する地球化学的資料をまとめて示したのが Table 13 である。原著 (牧山, 1963) の表 1 には、 Cl^- が小さいものも含まれているが、中には Cl^- が $2,250\text{mg/l}$ で I^- が 22mg/l , すなわち塩分 35‰換算で I^- が 194mg/l という考え難いものもあるので、本稿では Cl^- が $4,000\text{mg/l}$ 以上のものを採用した。

Table 13 には G_4' , G_5 , G_6' , G_7 , および G_8 の 5 ガス層が含まれている。牧山 (1963) によれば、これ等のうち、 G_4' および G_5 は蒲原層群に、 G_6' は白岩層に、 G_7 は西山層に、また G_8 は浜志層に属する。しかし、最近では一般に (たとえば帝国石油(株), 1980), G_5 以上の諸ガス層を魚沼層群に、また G_6 以下 G_8 までの諸ガス層を灰瓜層に入れているようである。そして、魚沼層群および灰瓜層は上部更新統を代表するとされている (土編, 1979, 1981)。

Table 13 から作用された新潟ガス田のガス付随水に関する Br^- - I^- ダイアグラムが Fig. 7 である。本図から明らかに、水温 40°C 未満のガス付随水の Br^- および I^- の塩分 35‰換算値の分布は、1 つの例外 (Niigata R75) を除くと、明らかに南関東産ガス地域のそれに近く、回帰直線を求めると次のようになる。

Fig. 7 Br^- - I^- diagram on the brines accompanied with natural gas from the Niigata gas field

$$\text{Br}^- = 44.05 + 0.9115 \times \text{I}^- \quad (5)$$

これに対して、水温 40°C 以上のガス付随水の Br^- および I^- の塩分 35‰換算値は、 68.5mg/l という I^- の値を中心として、垂直に近い分布を示しているが、その理由

Table 14 Geochemical data on some brines accompanied with natural gas in Philippines (contents: mg/l)

No.	Name	Basin	Island	Depth (m)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	pH	HCO_3^-	Cl^-	Br^-	I^-	SO_4^{2-}	$\text{I}^-/\text{Cl}^- (\times 10^3)$	Br^*	I^*
1	Iguig 1	Cagayan Valley	Luzon	177	29.0	7.8	30	4,960	23.5	8.8	0	1.77	94.1	35.2
2	Tarlac 3	Central Luzon	do.	230	28.0	8.0	30	12,020	22.8	3.6	0	0.30	37.7	6.0
3	Bagy 1	do.	do.	177	31.2	7.6	134	940	3.0	0.8	0	0.85	63.4	16.9
4	Pangapisan 1	do.	do.	196	32.0	7.6	159	1,240	3.9	1.0	0	0.81	62.5	16.0
5	Angat 1	do.	do.	136	30.5	7.8	43	1,500	5.6	1.4	0	0.93	74.2	18.5
6	Angat 3	do.	do.	137	28.8	7.8	30	3,230	12.0	4.7	0	1.46	73.8	28.9
7	Magsaysay 1	Iloilo	Panay	1	35.2	8.5	590	11,370	60.1	32.8	30	2.88	105.0	57.3
8	Magsaysay 2	do.	do.	1	26.0	7.6	580	14,090	80.8	36.9	70	2.61	113.9	52.0
9	Magsaysay 3	do.	do.	46	27.3	8.3	1,320	2,540	11.3	5.9	5	2.32	188.4	46.1
10	Bagacay 1	do.	do.	91	27.3	8.2	1,100	1,310	5.8	2.5	—	1.91	87.9	37.9
11	Magallanes 1	Agsan-Davao	Mindanao	49	28.3	7.8	500	5,640	27.0	6.8	0	1.21	95.1	23.9
12	Magallanes 2	do.	do.	49	27.2	7.6	346	2,620	15.7	3.3	0	1.26	119.0	25.0

Notes: 1. Basin: Cenozoic sedimentary basins after GONZALES et al. (1978).

2. Br^* and I^* are the Br^- and I^- contents calculated so that the chlorinities (Cl^-) are equal to that in the normal sea water of 35‰ in salinity.

Fig. 8 Br^- - I^- diagram on the brines accompanied with natural gas from the Cenozoic sedimentary basins of Philippines

はよくわからない。しかし、このことに関連して、火山性の温泉に 0.494g/l もの Br^- を含むもの（岩崎岩次, 1970; 九重大岳九電3号井）があることは注目される。この場合 $\text{Br}^-/\text{Cl}^- \times 10^3$ は 2.62 である。

1980年秋、著者等ほか3名（名取博史・鈴木尉元・井波和夫）によって実施されたフィリピンにおける共水性天然ガスに関する予察調査に際しても、この問題に関する興味深い資料が得られた。 Br^- および I^- を検出し得たのは Table 14 の12坑井である。本表に基づいて作成された Br^- - I^- ダイアグラムが Fig. 8 である。Fig. 8 の黒丸はミンダナオ島北部の1坑井の値であり、この1つだけがその他の白丸と異なるところに位置している。以上の白丸について求めた回帰直線が次の式である。

$$\text{Br}^- = 55.25 + 0.8524 \times \text{I}^- \quad (6)$$

この式は式(3)および式(5), とくに(3)にきわめて類似している。そして、 Br^- および I^- の塩分35‰換算値およびヨウ素一塩素比は、南関東産ガス地域の内浅海堆積物に由来するガス付随水のそれに近い。式(6)が式(3)にきわめて近いことから、根源層の主力は下部更新統であろう。

番号12のガス付随水が Br^- - I^- ダイアグラム上で他の

11試料と別のところに位置している理由は、よくわからない。あえて他との差を求めるならば、ガス中に CO_2 が 0.49 vol. % あり、一般に CO_2 がきわめて少ないことを特徴としているフィリピンの共水性ガスにあって、やや趣きを異にしていることが挙げられる。

5. 結 言

以上に述べたことから、日本の水溶型ヨウ素鉱床、というよりも日本型水溶型ガス鉱床は、堆積物にとり込まれた海水に、堆積物に含まれる生物遺体片中の臭素およびヨウ素が溶出してできたことは明らかである。そして、堆積後 100 万年も経過した後は、続成作用の過程をたどるのであるが、間隙水の水質についていえば、 Br^- , HCO_3^- , および NH_4^+ の著しい減少、ならびに $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ の著しい増加がとくに目立つ。しかし、この変化が顕著なのは堆積後 400 万年までで、その後は HCO_3^- は漸減、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ は漸増するが、 NH_4^+ は微減するに過ぎない。ただし、このような変化が追跡できたのは堆積後およそ 600 万年までである。

厳密に考えると、このような変化は時間に対照させるべきではなく、真に続成作用のパラメーターとなるものと比較するべきものである。このような問題は残されているが、日本型水溶型ヨウ素鉱床——共水性ガス鉱床でもある——がどのようなところにあるかは、すでに著者の1人福田(1976)によって明らかにされている。本稿においては、上り傾斜側に I^- の濃度は低いヨウ素一塩素比の大きい地層水があれば、下り傾斜側に I^- の濃度も高い地層水あることを改めて指摘するのに止める。

日本のような水溶型ヨウ素鉱床の賦存条件は、決して日本だけのものではない。インドネシアの一部にそのようなところがあることは古くから知られており、またフィリピンに関する調査はすでに始まっている。そのほかの有望地域としては台湾(福田, 1977 a) およびニュー・ジールランドの北島(福田, 1981) が挙げられる。日本の地質条件は、世界一のヨウ素の生産・輸出国としての地位を永久に保証するほど特異なものでは、決していないのである。

引用文献

- 地質調査所(1954): 日本の天然ガス, 地質ニュース, 特集No. 4, 12 p.
- COLLINS, A.G. (1975): Geochemistry of oilfield waters: Elsevier Sci. Pub. Co., p. 161-166, p. 193-252.
- COLLINS, A.G. and EGLERSON, G.C. (1967): Iodine abundance in oilfield brines in Oklahoma: *Science*, vol. 156, p. 934-935.

- COLLINS, A.G. et al. (1971): Iodine and algae in sedimentary rocks associated with iodine-rich brines: *Geol. Soc. Amer. Bull.*, vol. 82, p. 2607-2610.
- COTTON, H.M. (1978): Iodine in northwestern Oklahoma: Oklahoma *Geol. Surv. Circular* 79, p. 89-94.
- (財)エンジニアリング振興協会(1981): 宮崎県地域エネルギー開発利用調査(天然ガス調査)報告書; 宮崎県, 108 p.
- FLINT, D.E. (1959): Military geology of Okinawa-jima, Ryukyu-retto: V. Geology, 87 p.
- 福田 理(1976): 水溶型ヨウ素—ガス鉱床について; 天然ガス, vol. 19, no. 9, p. 14-27.
- 福田 理(1977 a): 台湾西部の地質と溶存ガスおよび付随資源について, アジア親善交流協会研究資料, 昭和52年度, no. 1, p. 35-76.
- 福田 理(1977 b): 沖縄の天然ガスおよび付随・関連資源, 琉球列島の地質, vol. 2, p. 121-132.
- 福田 理(1978): 沖縄県南部ガス田の地下地質, 琉球列島の地質, vol. 3, p. 189-198.
- 福田 理(1979): 共水性ガスとその鉱床(その1), 地質ニュース, no. 294, p. 1-15.
- 福田 理(1980 a): 日本および世界における水溶性天然ガスの分布と鉱床の概要, 水溶性天然ガス総覧, p. 1-28.
- 福田 理(1980 b): 沖縄島における島尻層群の地質と地下水(その1 島尻層群の地質), 地下水と井戸とポンプ, vol. 22, no. 8, p. 6-17.
- 福田 理(1980 c): 同上(その2 島尻層群の地下水), 同上, vol. 22, no. 9, p. 2-16.
- 福田 理(1980 d): 賀田貞一と「沖縄宮古八重山紀行」, 地質ニュース, no. 315, p. 18-25.
- 福田 理(1981): ニュー・ジーランドの地質と期待される共水性ガスおよび関連資源, AFA シリーズ, 昭和56年度, no. 1, 71 p.
- 福田 理ほか12名(1969): 第4次沖縄天然ガス資源調査・研究概報, 地質調査所月報, vol. 20, no. 2, p. 101-124.
- 福田 理ほか24名(1970): 第5次沖縄天然ガス資源調査・研究概報, 地質調査所月報, vol. 21, no. 11, p. 627-672.
- 福田 理ほか17名(1971): 琉球列島における新第三系, 九州周辺海域の地質学的諸問題, p. 91-101.
- 福田 理ほか44名(1971): 沖縄における天然ガス資源調査の経緯と成果, 石油技術協会誌, vol. 36, no. 3, p. 153-169.
- GONZALES, B.A. (1978): Onshore stratigraphy of Philippine Tertiary basins: *ESCAP atlas of stratigraphy* I, p. 33-44, figs. Ph 1-8.
- HANZAWA, S. (1935): Topography and geology of the Ryukyu Islands. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 2nd Ser. (Geol.), vol. 17, no. 5, p. 1-59.
- 樋口 雄(1964): 千葉県ガス田地域における微化石層位学的研究, 東北大学理学部地質学古生物学教室研究邦文報告, no. 61, p. 1-48.
- 堀部純男ほか10名(1970): 海水の化学, 海洋科学講座 10, p. 331-332, p. 378-381.
- 石和田靖章ほか2名(1962): 南関東ガス田の微化石層序, 石油技術協会誌, vol. 27, no. 3, p. 68-77.
- 磯村泰治(1967): 九十九里ガス田付随水の研究, 岩石鉱物鉱床学会誌, vol. 58, no. 5, p. 189-200.
- 岩崎岩次(1970): 火山化学, 講談社, 229 p.
- 賀田貞一(1885): 沖縄宮古八重山紀行・東京地学協会報告, 第7年報, 5号, p. 3-46.
- 金原均二ほか2名(1958): 天然ガス——調査と資源, 浅倉書店, 361 p.
- KAWAI, K. (1965): Natural gas geology of the southern Kanto region, Japan. ECAFE 3rd Petroleum Symposium, Ageoda Item VI, 18 p.
- 河井興三・福田 理(1973): 可燃性天然ガス, 日本地方鉱床誌「関東地方」, p. 352-416.
- LEROY, L.W. (1965): Smaller foraminifera from the late Tertiary of southern Okinawa. *U.S.G.S., Prof. Pap.*, 454-F, 58 p.
- MacNEIL, F.S. (1960): Tertiary and Quarternary Gastropoda of Okinawa: *U.S.G.S., Prof. Pap.*, 339, 148 p.
- 日本化学会編(1975): 表6.57 水中の拡散係数, 化学工業便覧(基礎編), p. 604.
- 牧山鶴彦(1963): 新潟ガス田の天然ガス鉱床, 石油学会誌, vol. 6, no. 9, p. 688-694.
- NATORI, H. (1976): Planktonic foraminiferal biostratigraphy and datum planes in the late Cenozoic sedimentary sequence in Okinawa-jima, Japan: *Progress in Micropaleontology*, p. 214-243.
- 名取博史(1979): 宮崎地方, 日本の新第三系の生層序及び年代層序に関する基礎資料, p. 7-9.
- 尾田太良(1975): 浮遊性有孔虫からみた房総半島上部新生界の古地磁気記録の時代的解釈, 地質学雑誌, vol. 81, p. 645-647.
- ODA, M. (1977): Planktonic foraminiferal biostratigraphy of the late Cenozoic sedimentary sequence, central Honshu, Japan: *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 2nd Ser.

- (Geol.), vol. 48, no. 1, p. 1-72.
- 尾田太良(1979): 房総半島一東部一, 日本の新第三系の生層序及び年代層序に関する基本資料, p. 24-27.
- PRICE, N.B., et al. (1970): The distribution of iodine and bromine in the sediments of the southwestern Barents Sea. *Jour. Marine Res.*, vol. 28, no. 1, p. 22-34.
- 首藤次男(1952): 宮崎層群の地史学的研究, 九州大学理学部研究報告(地質学), vol. 4, no. 1, p. 1-40.
- SHUTO, T. (1961): Palaeontological study of the Miyazaki Group—A general account of the faunas—. *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, Ser. D., Geol., vol. 10, no. 2, p. 73-206.
- 須藤能光(1963): 水の化学的性質・石油鉱業便覧, p. 43-45.
- SVERDRUP, H.U., et al. (1942): *The Oceans, Their Physics, Chemistry, and General Biology*. Prentice-Hall INC., p. 53.
- 帝国石油(株)(1980): 内野ガス田, 水溶性天然ガス総覧, p. 285-290.
- 天然ガス鉱業会(1980): 沖縄県天然ガス開発基本方針策定報告書, 沖縄県商工観光部, 162 p.
- 土 隆一編(1979): 日本の新第三系の生層序及び年代層序に関する基本資料, *IGCP-114, National Working Group of Japan*, 156 p.
- 土 隆一編(1981): 日本の新第三系の生層序及び年代層序に関する基本資料「続編」, *IGCP-114, National Working Group of Japan*, 126 p.