

# 食塩泉の Br / Cl 比について

東邦大学化学教室

上村 京子, 高松 信樹, 今橋 正征

(1988年1月6日受付, 1988年2月8日受理)

## The Ratios of Br/Cl in Saline Spring Waters

Kyoko KAMIMURA, Nobuki TAKAMATSU and Masayuki IMAHASHI

Department of Chemistry, Toho University

### Abstract

Bromide and chloride contents of 55 saline spring waters in Japan were measured and the variation of the Br/Cl ratios in these waters was discussed in comparison with the ratio in sea water. The ratios in the spring waters ranged from  $1.70 \times 10^{-3}$  to  $7.26 \times 10^{-3}$ . Although the spring waters originated from sea water had a similar ratio as that in sea water, fossil sea waters in green tuff regions had the smaller ratios than the ratio in sea water. The small ratios in fossil sea water can be explained by selective incorporation of Br into the green tuffs. On the other hand, the large ratios in the waters from the oil and natural gas fields can be explained by supplying of Br to the waters from the formations bearing oil and natural gases which contain biogenetic organics as sources of Br.

### 1. はじめに

臭素や塩素は溶液中に保存されやすい元素である。これらは化学的性質が似ているため地球化学過程の中で分別がほとんどないと考えられている。このためBr/Cl比は水(マグマ水, 化石海水など)が生成したときの情報のある程度提供してくれる。太泰ら<sup>1)</sup>は北海道および青森県の温泉水の各成分を他の天然水(油田塩水, 海水)と比較し, Br/Cl比について温泉水では  $1 \sim 4 \times 10^{-3}$ , 油田塩水では  $2 \sim 8 \times 10^{-3}$ , 海水では  $3.4 \times 10^{-3}$ であることを報告し, 温泉水中のハロゲン元素の起源は火山ガスのみではなく, 岩ショウ水に由来する熱水も含めた広い意味での火山性発散物であると推論した。近年, 日本の温泉は同位体研究<sup>2)3)4)</sup>から, 海岸型, グリントフ型, 火山性型, 有馬型の4つに分類され, 水の起源として天水, 海水, 化石海水あるいはマグマ水があげられている。水の水素および酸素同位体組成から, 海水あるいは化石海水が起源とされる温泉水に含まれるClは, 海水起源である<sup>3)</sup>。これらの食塩泉に含まれているBrについても海水起源のものが保存されていると考えられるので, 温泉水の生成過程において海水起源以外のBrの供給やClとBrの分別などがあつたとすれば, その温泉水のBr/Cl比は当然海水比からずれることになる。温泉水のBr/Cl比が海水比からずれる機構は, 温泉水の生成機構や温泉水のCl, Brの起源を知る手

掛りを与えてくれる。本研究の目的は、水の水素および酸素同位体組成などをもとに、食塩泉の起源とBr/Cl比の関係を明らかにすることである。

## 2. 実 験

図1に採取した食塩泉の位置を示した。塩化物イオンの分析は銀滴定法(モール法)、臭化物イオンの分析はイオンクロマトグラフ法<sup>5)</sup>(DIONEX MODEL 10)で行った。イオンクロマトグラフ法の分析条件を表1に示した。Br<sup>-</sup>の定量下限は0.05 $\mu$ g/ml<sup>6)</sup>、また20倍希釈した海水について、臭化物イオン含量を7回測定したところ、その平均値は67.9mg/l(表2)、測定値の相対標準偏差は1.4%であった。

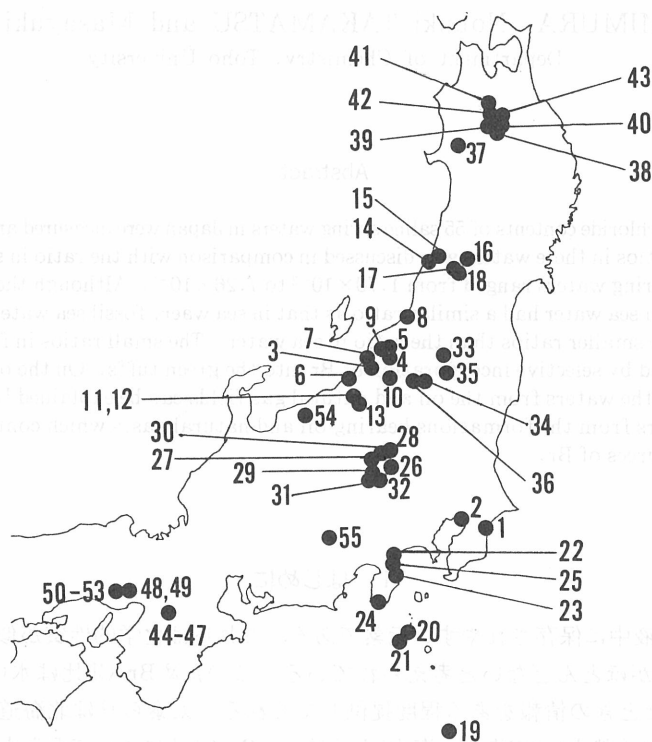


図1 試料を採取した食塩泉の位置図  
番号は表2の分析表に対応している。

表1 イオンクロマトグラフ法の分析条件

Eluent	3.0mM NaHCO <sub>3</sub> -2.4mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Flow rate	125ml/h
Separator column	4 × 250mm HPIC-ASI
Suppressor column	6 × 250mm
Detection conductivity	1 ~ 10S

表2 食塩泉の臭化物イオン含量と塩化物イオン含量の分析結果

No.	採水地	都道府県名	採水年月	pH	Tw (°C)	Br <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Br/Cl ×10 <sup>3</sup>	同位体 文 献
1	白子	千葉	—	—	—	138	19000	7.26	※
2	習志野	千葉	1984.10	7.9	34.3	112	19460	5.76	※
3	越の湯	新潟	1985.11	7.3	13.2	162	22420	7.23	—
4	高坪	新潟	1985.11	7.1	24.9	31.5	5366	5.87	—
5	新津	新潟	1985.11	7.7	41.1	30.7	5426	5.66	—
6	柏崎	新潟	1985.11	7.0	18.4	43.7	9095	4.80	—
7	寺泊	新潟	1985.11	7.8	32.7	36.8	8019	4.59	8)
8	瀬波	新潟	—	8.4	84.0	8.42	2047	4.11	—
9	白根	新潟	1985.11	7.3	14.3	19.9	5213	3.82	—
10	越後長野	新潟	1985.11	7.0	12.0	12.4	3254	3.81	—
11	兎口1	新潟	1985.11	7.2	35.5	33.5	9020	3.71	11)
12	兎口2	新潟	1985.11	8.1	24.3	33.3	8945	3.72	—
13	松之山	新潟	1985.11	7.3	73.2	32.8	8991	3.65	11)
14	湯の浜	山形	1980.11	8.5	61.5	13.1	3295	3.98	—
15	長沼	山形	1980.11	7.4	21.0	61.1	16090	3.80	※
16	新庄	山形	1980.11	8.3	38.0	12.8	3523	3.63	—
17	田麦俣	山形	1980.11	6.5	23.8	44.9	12530	3.58	8)
18	湯殿山	山形	1980.11	5.8	50.6	25.4	8290	3.06	8)
19	八丈	東京	—	—	—	65.6	18800	3.49	8)
20	式根	東京	1979.8	—	—	65.6	18820	3.49	8)
21	神津	東京	1984.9	7.4	41.0	67.6	19680	3.43	8)
22	伊豆山	静岡	1980.12	8.0	67.3	30.0	8586	3.50	8)
23	伊東	静岡	1980.12	7.9	39.5	56.7	16340	3.47	8)
24	下賀茂	静岡	1980.12	8.2	100	38.3	11100	3.45	8)
25	網代	静岡	1980.12	7.8	78.8	27.8	8098	3.43	8)
26	八塩	群馬	1978.5	6.8	19.8	32.8	10200	3.22	10)
27	青倉	群馬	1978.5	6.7	20.1	25.8	8237	3.13	8)
28	磯部	群馬	1983.5	7.6	22.7	33.3	11650	2.86	8)
29	塩ノ沢	群馬	1978.5	6.5	14.5	17.2	6040	2.85	8)
30	嶺	群馬	1983.5	7.0	17.1	12.8	4513	2.84	12)
31	浜平	群馬	1985.8	—	—	11.8	4329	2.73	—
32	野栗沢	群馬	1985.8	—	—	5.45	1996	2.73	—
33	熱塩	福島	1979.6	8.3	59.0	17.5	5730	3.05	8)
34	大塩	福島	1979.6	6.2	38.0	10.8	4230	2.55	※
35	北塩原	福島	1979.6	7.6	47.5	29.4	12100	2.43	8)
36	滝沢	福島	1979.6	6.8	55.5	24.0	10700	2.24	8)
37	森岳	秋田	1981.10	7.9	64.2	49.1	13780	3.56	10)
38	矢立	秋田	1981.10	6.3	28.5	17.4	7977	2.18	10)
39	日影	秋田	1981.10	6.5	42.2	10.8	5554	1.94	14)

40	相 乗	青 森	1981.10	6.2	43.5	10.0	4627	2.16	—
41	大 鱒	青 森	1981.10	7.3	64.6	2.12	1010	2.10	—
42	湯ノ沢	青 森	1981.10	7.1	53.0	13.7	6549	2.09	10)
43	碓が関	青 森	1981.10	7.3	59.0	1.30	632	2.06	—
44	石 仏 1	大 阪	—	—	—	6.15	2050	3.00	—
45	石 仏 2	大 阪	—	—	—	8.35	2810	2.97	—
46	石 仏 3	大 阪	—	—	—	25.3	9260	2.73	—
47	石 仏 4	大 阪	—	—	—	13.6	5000	2.72	—
48	宝塚(生瀬)	兵 庫	1982.11	6.4	17.2	17.9	7340	2.44	13)
49	宝塚(見返橋)	兵 庫	1982.11	6.4	15.3	19.1	8900	2.15	13)
50	有馬(蛇谷)	兵 庫	1982.11	7.0	21.5	31.2	17400	1.79	13)
51	有馬(天神)	兵 庫	1982.11	6.4	98.2	61.6	34700	1.78	13)
52	有馬(銀泉)	兵 庫	1982.11	5.8	46.5	1.96	1100	1.78	—
53	有馬(妬)	兵 庫	1982.11	6.8	86.5	30.9	17900	1.73	13)
54	俵 納	長 野	1986.11	6.8	—	7.30	3207	2.28	—
55	鹿 塩	長 野	1980.9	7.9	16.6	32.0	18800	1.70	8)
56	海 水		1986.3	—	—	67.9	19800	3.43	—

### 3. 結 果

表2に分析した食塩泉の採水地、水温(°C)、pH、臭化物イオン含量(mg/l)、塩化物イオン含量(mg/l)、Br/Cl比(重量比)を示した。都道府県別にBr/Cl比の大きい食塩泉から記載した。他の主成分の分析値は高松ら<sup>7)8)</sup>、三好ら<sup>9)</sup>によって報告されている。

分析した55か所の食塩泉のBr/Cl比は $1.70\sim 7.26\times 10^{-3}$ の範囲で、太泰ら<sup>1)</sup>によって示された温泉水の $1\sim 4\times 10^{-3}$ と油田塩水の $2\sim 8\times 10^{-3}$ の値を合せた $1\sim 8\times 10^{-3}$ の範囲に入る。最高値は千葉県・白子の $7.26\times 10^{-3}$ であった。千葉県、山形県、新潟県から採取した食塩泉に海水比より大きな値を示すものが多かった。最低値は長野県・鹿塩の $1.70\times 10^{-3}$ で、兵庫県・有馬は $1.76\times 10^{-3}$ (4源泉の平均)であり、鹿塩に近い値であった。図2に分析した食塩泉の内、塩化物イオン含量が4000mg/l以上のものについての水の水素と酸素の同位体比の関係を示した。Br/Cl比との関係をみるためにBr/Cl比が海水比に近い値(海水比 $\pm 2.5\%$ )の食塩泉は○、海水比より大きなものは△、小さなものは●で表した。食塩泉の水の水素と酸素の同位体比の値は表2に示した文献から引用した。※で示した白子、習志野、長沼、大塩の $\delta D$ と $\delta^{18}O$ の測定値を表3に示した。

表3  $\delta D$ と $\delta^{18}O$ の分析結果

採水地	$\delta D(\%)$	$\delta^{18}O(\%)$
白 子	-3.3	+0.8
習 志 野	-2.7	+1.7
長 沼	-10.1	0.0
大 塩	-53.2	-7.8

### 4. 考 察

#### 4.1 Br/Cl比が海水比に近い食塩泉

Br/Cl比が海水比に近い(海水比±2.5%)食塩泉の水の水素と酸素の同位体比の関係は、海水より $\delta^{18}\text{O}$ が1%程プラスにずれた点と天水の領域とを結んだ線上に分布している(図2)。これらの食塩泉の化学組成は、Na-Ca-Cl型である<sup>8)</sup>。このような特色を持つ食塩泉は海水が地下の高温岩体と反応して生じた熱水<sup>4)</sup>を含んでいると考えられる。このような過程で生成した食塩泉中のBr/Cl比が海水比とほぼ同じ値を示すことは、海水のBr/Cl比は海水と高温岩体との反応ではほとんど変化せず、熱水中に海水比が保持されることを示唆している。

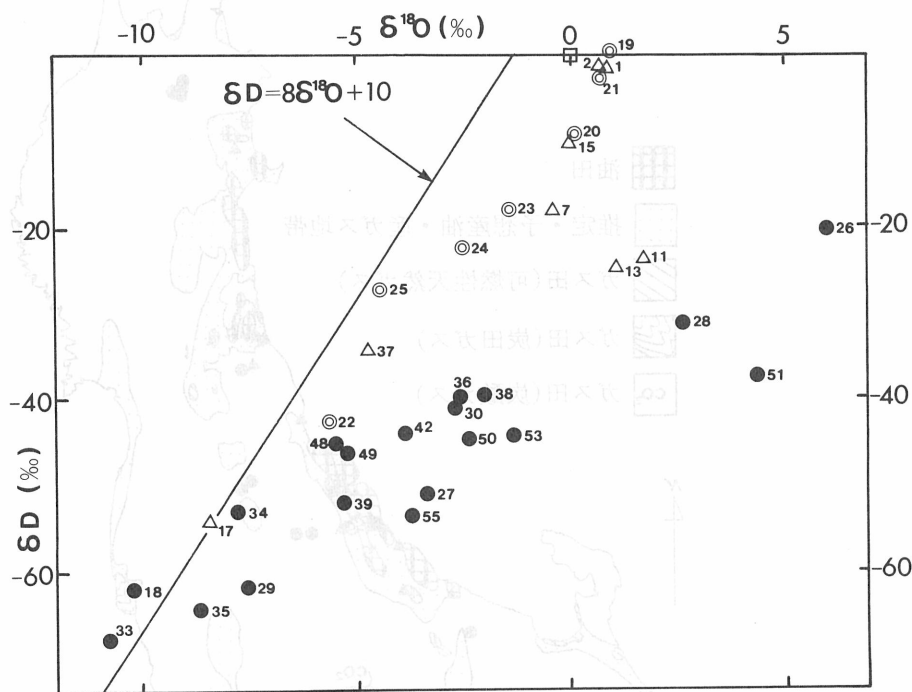


図2 食塩泉の $\delta\text{D}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の関係

□は海水の値, ◎はBr/Cl比が海水比に近い食塩泉, △は大きい食塩泉,  
●は小さい食塩泉.

#### 4.2 Br/Cl比が海水比より大きい食塩泉

日本の油田・ガス田の分布図(1976)<sup>15)</sup>を参考に、分析した食塩泉の採水地を記入したものを図3に示した。海水比より大きな値を持つ食塩泉は▲, 小さなものは●で示した。海水比より大きな値を持つものは、関東の可燃性ガス田, 日本海側の油田と油田・ガス田の推定予想地帯およびその周辺部から採取された食塩泉に特徴的に見られる。これらの食塩泉の $\delta\text{D}$ と塩化物イオン含量との関係を図4に示した。データの数は少ないが、田麦俣(No.17)以外は海水と天水を結ぶ線に添ってほぼ分布している。このことは、これらが海水起源であることを示している。海水のBr/Cl比は比較的保持されやすいので、これらの食塩泉のBr/Cl比が海水の値より大きくなるのは、海水起源以外のBrの供給があったためと考えられる。南関東の天然ガス田は海成層に存在し、産出するメタンガスは生物起源である<sup>16)</sup>。日本海側の油田と油田・ガス田の推定予想地帯は含油

層である女川層、船川層、草薙層、北俣層、七谷層、寺泊層の分布と関連している。含油層には生物起源の有機物が多量に含まれており、海洋生物には一般にBrが濃縮されている<sup>17)</sup>。野口<sup>18)</sup>は日本海側の油田およびガス田塩水と千葉県のガス田塩水の臭化物イオン、ヨウ化物イオンの含量を測定し、I/Cl比とBr/Cl比の関係から塩水中の臭化物イオンは海水起源と生物起源のものが混合しているため、海水の比より大きくなっていることを示唆した。Br/Cl比が海水より大きい値を持つ食塩泉では、海水起源のBrのほかに地層から生物起源のBrの供給をうけるため、海水のBr/Cl比より大きくなるものと思われる。

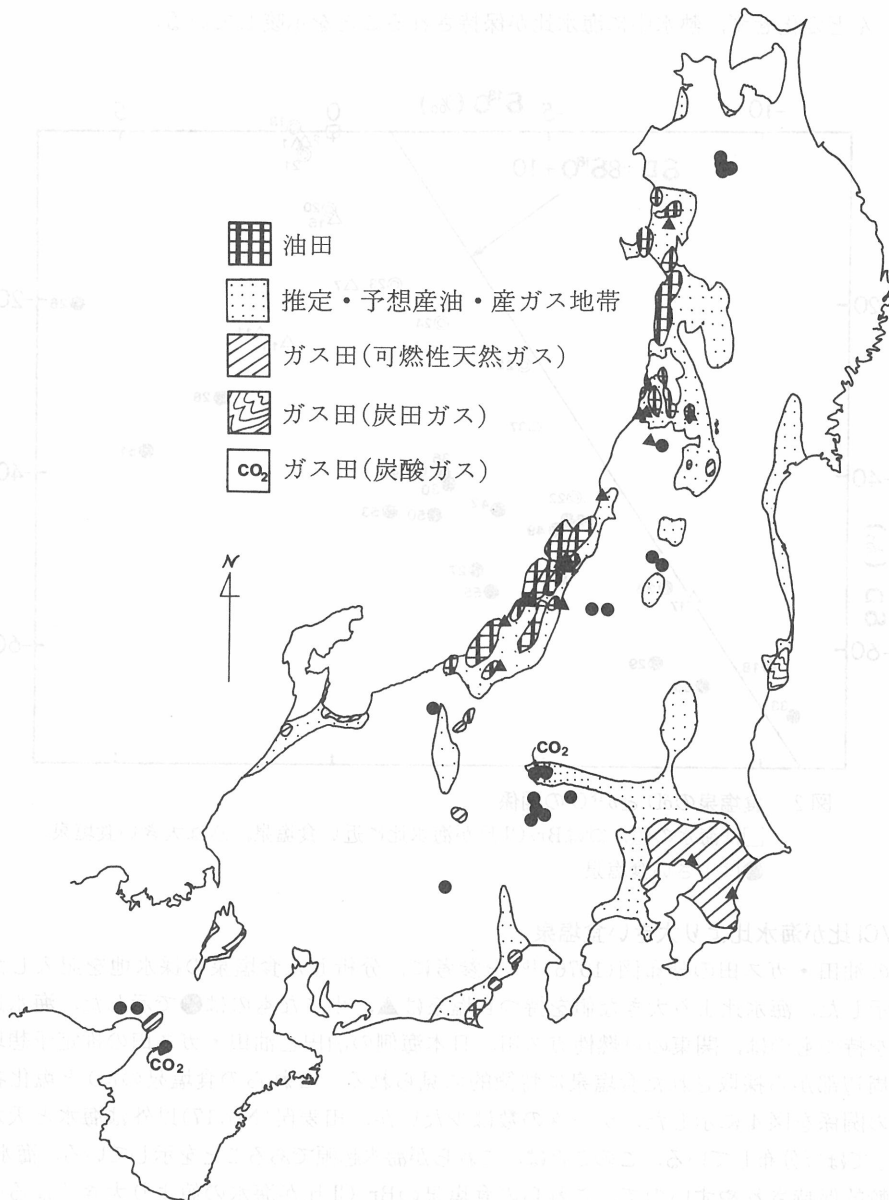


図3 油田、ガス田の分布<sup>15)</sup>と食塩泉のBr/Cl比との関係図

▲は海水比より大きな食塩泉、●は小さい食塩泉。

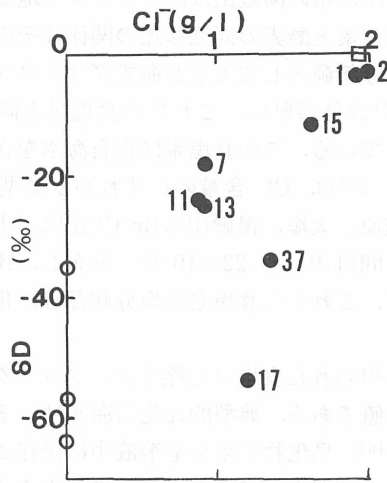


図4 δDと塩化物イオン含量の関係  
□は海水の値, ○は天水の値<sup>2)11)</sup>

#### 4.3 Br/Cl 比が海水比より小さい食塩泉

青森県と秋田県の県境に位置する矢立、湯ノ沢、日影、相乗はグリンタフ累層中に閉じ込められた第三紀の化石海水を含んでいる食塩泉である<sup>10)</sup>。これらのBr/Cl 比は、比較的狭い範囲の値 ( $1.94 \sim 2.10 \times 10^{-3}$ )を示す。化学組成はNa-Ca-Cl-HCO<sub>3</sub>型であり、主成分の塩化物イオン含量に対する各成分の重量比(表4)は互いにかなり近似している。これらの食塩泉はもとなる化石海水が天水で希釈されて湧出しているもので、Br/Cl 比はもとなっている化石海水の値を保持していると考えられる。これらの近くには塩化物イオン濃度の低い大鰐、碓が関が存在している。大鰐、碓が関のBr/Cl 比は湯ノ沢の値に近いので、同様の化石海水の影響を受けているのであろう。

表4 主成分の塩化物イオン含量に対する重量比

採水地	Na/Cl ( $\times 10$ )	K/Cl ( $\times 10^2$ )	Ca/Cl ( $\times 10^2$ )	Mg/Cl ( $\times 10^2$ )	HCO <sub>3</sub> /Cl ( $\times 10$ )
矢立	4.83	4.79	9.34	5.38	1.84
湯ノ沢	5.19	3.07	7.91	3.25	1.64
日影	4.77	6.18	11.3	2.97	1.37
相乗	4.97	3.32	10.8	4.00	1.79

群馬県の磯部、八塩、嶺もグリンタフ累層中に閉じ込められた第三紀の化石海水を含んでいる食塩泉である<sup>10)12)</sup>。八塩では第三紀の化石海水が三波川変成体の結晶片岩中に侵入し現在まで保存されている<sup>19)</sup>。酒井ら<sup>20)</sup>は県南部の古生層と中生層に存在している青倉、塩ノ沢、野栗沢は同一起源の塩水を持つものと推定している。高松ら<sup>8)</sup>はリチウムイオン含量の海水からの濃縮度から、青倉、塩ノ沢は八塩と似た起源を持つ塩水を含んでいると推論している。八塩、磯部、嶺、青倉、塩ノ沢、浜平、野栗沢のBr/Cl 比は、八塩と青倉の値が若干大きいものの $2.73 \sim 3.22 \times 10^{-3}$ であり、比較的狭い範囲に入る。このことは、これらの食塩泉が似た起源の塩水を含んでいることを示唆している。

福島県の熱塩、北塩原、大塩、山形県の湯殿山は、グリンタフ地域から湧出している高塩分濃度の食塩泉である。これらの水の水素と酸素の同位体比の関係はその地域の天水のそれに近い。高松ら<sup>8)</sup>はこれらの食塩泉中の塩分起源として天水が海成グリンタフ累層中の塩分を溶かしだしたものを考えている。松葉谷ら<sup>12)</sup>は群馬県に、これらの食塩泉と同様な同位体組成を示す、高塩分濃度の食塩泉について報告している。この食塩泉は化石海水を含んでいるが、地域の天水に近い同位体組成については、 $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$ 、Cl<sup>-</sup>含量のいずれかが典型的な化石海水から変化したものと推論している。熱塩、北塩原、大塩、湯殿山のBr/Cl比は、化石海水を含んでいる上記の二地域の食塩泉のBr/Cl比の値の間( $1.94 \sim 3.22 \times 10^{-3}$ )に分布し、Br/Cl比は化石海水のそれとの差が殆ど認められない。従って、これらの食塩泉の塩分起源は、化石海水と同じであると考えられる。

日本海側のガス、油田地帯から得られた食塩泉を除くと、グリンタフ累層から湧出した食塩泉のBr/Cl比は、海水比より小さな値である。典型的な化石海水は、それらの起源である海水の塩化物イオン濃度を保持しており<sup>3)10)</sup>、臭化物イオンも溶液中に保存され易いことから、化石海水中のBr<sup>-</sup>は主に海水起源であることは明らかである。従って化石海水のBr/Cl比が海水比より小さいことから海水起源の臭化物イオンがグリンタフ累層などに取り込まれるような機構を考えなければならない。

大阪湾に近い有馬、宝塚、石仏は水の同位体組成から有馬型に分類され、同一起源の塩水が希釈されたものであると示唆されている<sup>21)</sup>。また高松ら<sup>8)</sup>はこれらの地域の食塩泉が、海水からのリチウムイオン含量の濃縮度が近似した値をとることから、有馬、宝塚、石仏が同じ起源で生じた塩水を含んでいることを示唆した。これらの食塩泉が同一起源の塩水の影響を受けているならば、これらのBr/Cl比はそれぞれ比較的近い値をとらなければならない。しかし、それぞれの地域では似た値でまとまりがあるものの、有馬、宝塚、石仏の順にその比は大きくなる。このことは各地域でもとになる起源塩水のBr/Cl比が異なることを意味している。現在のところ、これらの地域のBr/Cl比の違いがどのような機構で生じるのかわからない。今後の検討課題である。

## 5. ま と め

食塩泉のBr/Cl比と食塩泉の起源の関係について次のようにまとめられる。

- 1) Br/Cl比が海水の値に近い食塩泉は、海水が起源ある可能性が高い。
- 2) Br/Cl比が海水の値より大きい食塩泉は、天然ガス田や油田に関係した地層の影響を受けている。Br/Cl比が大きいのは生物起源の有機物を含むガス田や油田からBrが供給されたためと考えられる。
- 3) 化石海水起源の食塩泉のBr/Cl比は海水比より小さい。これは海水起源のBrがグリーンタフ累層などに取り込まれたためと思われる。

## 謝 辞

八丈、白子、瀬波の試料を提供して下さった東邦大学医学部・相川嘉正教授、石仏の試料を提供して下さった大阪市大・益田晴恵氏、海水を採取して下さった東邦大学理学部・長谷川博氏ならびに試料採取に御協力くださった日本分析センター・荒木 匡氏、千葉大学理学部・中川良三助教授、群馬県衛生公害研究所・酒井幸子氏、東邦大学医学部・加藤尚之氏に感謝いたし



ます。

#### 引用文献

- 1) 太泰康光, 那須義和, 瀬尾淑子(1960) 温泉の化学的研究(第52, 53報). 日本化学雑誌, 81, 395~418.
- 2) MATSUBAYA, O., SAKAI, H., KUSACHI, I. and SATAKE, H. (1973) Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems, *Geochem. J.*, 7, 123-151.
- 3) SAKAI, H. and MATSUBAYA, O. (1974) Isotopic geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solution, *Econ. Geol.*, 69, 974-991.
- 4) 松葉谷 治(1981) 水素および酸素同位体比からみた温泉水の起源. 温泉科学, 31, 47~56.
- 5) 下平京子, 高松信樹, 今橋正征(1985) イオンクロマトグラフィーによる食塩泉中の臭化物イオンの定量. 37回日本温泉科学会大会一般講演要旨, 温泉科学, 35, 95.
- 6) 中岡寿子, 兎本文昭, 笠野光夫, 池田憲広, 市村国俊, 上田栄次, 板野龍光(1981) イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中のフッ化物イオン, 塩化物イオン及び臭化物イオンの定量. 分析化学, 30, T97~T101.
- 7) 高松信樹, 今橋正征, 下平京子, 神谷 宏(1980) 食塩泉のリチウム. 地球化学, 14, 35~42.
- 8) TAKAMATSU, N., IMAHASHI, M., KAMIMURA, K., TSUTSUMI, M. (1986) Geochemical implication of the lithium content of saline spring in Japan, *Geochem. J.*, 20, 143-151.
- 9) 三好登和子, 今橋正征, 高松信樹, 上村京子(1986) 食塩泉中のストロンチウム濃度およびSr/Ca比の変動について. 温泉科学, 37, 1~13.
- 10) 松葉谷 治, 酒井 均, 佐々木 昭(1975) 秋田県, 青森県の黒鉱地域およびその周辺の温泉についての同位体化学的研究. 地質調査所月報, 26, 1~11.
- 11) 阿部修治, 酒井 均(1983) 中部日本内陸地帯の諸温泉, 鉱泉水の安定同位体組成. 温泉工学会誌, 18, 37~50.
- 12) 松葉谷 治, 酒井幸子, 越中 治(1985) 群馬県の温泉水の水素および酸素同位体比. 温泉科学, 36, 1~11.
- 13) MASUDA, H., SAKAI, H., CHIBA, H. and TSURUMAKI, M. (1985) Geochemical characteristics of Na-Ca-Cl-HCO<sub>3</sub> type waters in Arima and vicinity in the western Kinki district, Japan, *Geochem. J.*, 19, 149-162.
- 14) 松葉谷 治, 越中 浩, 小室昭一(1983) 秋田県の温泉の同位体地球化学的調査報告. 秋田大学鉱山学部地下資源研究報告, No.48, 11~24.
- 15) 矢崎清貫編集(1976) 日本の油田・ガス田の分布図. 地質調査所.
- 16) 佐野有司(1985) ヘリウム同位体地球化学. 化学と工業, 38, 958~961.
- 17) 結田康一, 渋谷政夫(1973) Br (臭素)のSoil Geochemistry (1). 日本土壌肥科学雑誌, 44, 69~80.
- 18) 野口喜三雄(1960) ガスおよびガスかん水の化学成分について. 用水と廃水, 2, 507~516.
- 19) 酒井 均, 大木靖衛(1978) 日本の温泉. 科学, 48, 41~52.
- 20) 酒井幸子, 氏家淳雄, 木崎喜雄(1986) 群馬県南西部にある温泉の化学成分. 群馬県温泉協会学術調査研究報告, 1~8.
- 21) 松葉谷 治, 酒井 均, 鶴巻道二(1974) 有馬地域の鉱泉水の水素と酸素の同位体比について. 岡山大学温泉研究報告, No.43, 15~28.