

北海道における高濃度ヨウ素温泉の 地球化学的・微生物学的特徴と成因

村上拓馬^{1)*}, 玉村修司¹⁾, 上野晃生¹⁾, 玉澤 聡¹⁾, 木山 保¹⁾,
猪股英紀¹⁾, 五十嵐敏文¹⁾²⁾, 金子勝比古¹⁾, 丸井敦尚³⁾

(令和3年6月8日受付, 令和3年8月12日受理)

Geochemical and microbiological characterization of iodine-rich hot springs in Hokkaido, Japan

Takuma MURAKAMI^{1)*}, Shuji TAMAMURA¹⁾, Akio UENO¹⁾, Satoshi TAMAZAWA¹⁾,
Tamotsu KIYAMA¹⁾, Hidenori INOMATA¹⁾, Toshifumi IGARASHI¹⁾²⁾,
Katsuhiko KANEKO¹⁾ and Atsunao MARUI³⁾

Abstract

Iodine is produced in Japan with (biogenic) water-dissolved methane from fossil seawater, accounting for ~30% of global iodine production. However, details of the source of iodine and the reason for its coexistence with biogenic methane are unknown. In this study, nine hot spring locations in Hokkaido containing high concentrations of iodine were analyzed for water quality, dissolved gas, and microbial composition. The iodine concentrations ranged from 1.58 to 86.6 mg L⁻¹, with five locations exceeding 10 mg L⁻¹. Iodine concentrations were highly correlated with Br⁻, NH₄⁺, and dissolved organic carbon concentrations, indicating the iodine is originated from sedimentary organic matter (SOM). Based on estimated I/Br ratios expected from SOM decomposition in the hot springs, the SOM sources of iodine are likely a mixture of phytoplankton and enriched I in organic matters of sea surface sediments. *Clostridiales* and *Dehalococcoidales* were detected in four samples, implying microbial detachment of iodine from SOM to pore water. Methanogenic archaea were detected in all samples, and the presence of biogenic methane was confirmed in eight samples from $\delta^{13}\text{C}$ (CH₄) data. Given these results, the ability of dehalorespiring bacteria to enrich iodine in the hot springs could be related to methanogen activity.

¹⁾(公財)北海道科学技術総合振興センター幌延地圏環境研究所 〒098-3221 北海道天塩郡幌延町栄町5-3. ¹⁾Horonobe Research Institute for the Subsurface Environment. 5-3 Sakaemachi, Horonobe-cho, Teshio-gun, Hokkaido 098-3221, Japan. *Corresponding author : E-mail takuma.murakami@h-rise.jp, TEL 01632-9-4112, FAX 01632-9-4113.

²⁾北海道大学大学院 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8. ²⁾Faculty and Graduate School of Engineering, Hokkaido University Kita 13, Nishi 8, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan.

³⁾産業技術総合研究所 〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1中央第7. ³⁾Geological Survey of Japan, AIST Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan.

Key words : Iodine, Biogenic methane, Microbial composition, Hokkaido

要 旨

本邦のヨウ素生産量は世界全体の約 30% を誇り、それは水溶性天然ガス鉱床に付随する鹹水から採掘されている。しかし、そのヨウ素の詳細な起源や微生物起源メタンガスと共存する原因は明確でない。そこで本研究では、北海道内にある高濃度にヨウ素を含有する温泉 9 施設で温泉水を採取し、水質やガス組成、微生物組成の分析を実施した。その結果、温泉水中のヨウ素濃度は $1.58\text{--}86.6\text{ mgL}^{-1}$ の範囲にあり、このうち 5 施設はヨウ素濃度 10 mgL^{-1} 以上の含ヨウ素泉に分類された。ヨウ素は臭素や溶存有機物などの濃度と相関性が高いことから、地層の堆積過程において有機物に濃縮され、埋没・熟成過程で溶出したことが示唆された。また、その起源有機物は温泉水の水質から求めた有機物に由来するヨウ素と臭素の初生比 $I_{\text{org}}(\text{initial})/Br_{\text{org}}(\text{initial})$ から、海洋堆積物の表層に 2 次的にヨウ素を濃集した有機物と植物プランクトンの混合物であると評価された。加えて、温泉水から *Clostridiales* 目や *Dehalococcoidales* 目が検出されており、温泉水中の高濃度ヨウ素には、これら有機物から脱ハロゲン化により溶出したヨウ素の寄与も示唆された。一方、すべての温泉水にメタン生成アーキアが検出され、メタンの炭素同位体比から微生物を起源とするメタンガスの存在も 8 つの温泉水で確認された。以上のことから、北海道内の高濃度にヨウ素を含む温泉でも微生物起源メタンの存在が確認され、これにはメタン生成環境下における脱ハロゲン化微生物の活動の関与が示唆された。

キーワード：ヨウ素、微生物起源メタン、微生物組成、北海道

1. はじめに

ヨウ素 (I) はハロゲン元素の一つであり、その特徴として他元素との反応性の高さ、X 線吸収能や殺菌性の強さなどから、医療品、工業用触媒、液晶画面といった様々な製品として我々の生活に深く関わっている。また、温泉水中に高濃度に存在することがあり (今橋ら, 1996; 加藤・岩野, 2019), 2014 年 7 月における「鉱泉分析法指針」の改定により、温泉水中に I を 10 mgL^{-1} 以上含む泉質を含ヨウ素泉とすることが新たに追加されている。このように我々の日常生活に馴染み深い I であるが、資源としても特徴的な側面を有している。本邦における資源としての I は、海成層からなる水溶性天然ガス鉱床に付随する鹹水 (化石海水) から生産され (福田・永田, 1982; 福田ら, 1983), その生産量は世界全体の約 30% を占め、チリに次ぐ 2 位である。また、その国内の内訳として、千葉県が 75%、宮崎県が 14%、そして新潟県が 11% である (海宝, 2015)。

こうした I の起源として、福田・永田 (1982) は、これらの水溶性天然ガス鉱床の地下水中の I 濃度と臭素 (Br) イオンやアンモニウムイオン (NH_4^+) などの濃度との比較から、I は地層中の有機物の分解に伴い Br^- とともに間隙水中に溶出したと推測した。三田ら (2006) は、南関東ガス田でその胚胎層準 (第四系) の有機炭素量と間隙水中の I/Cl 比との相関から、I は周囲の地層中の有機物を起源としているとした。こうした I をもたらした有機物の起源物質としては、海洋プランクトンを起源とした説 (須藤, 1967; 三田ら, 2003) や海藻を含めた藻類を起源とした説 (亀井, 2001) などがある。また、I は微生物的反応を通じて海洋の表層堆積物中に数百から 2,000 ppm 程度まで濃集することが報告されており (Price *et al.*, 1970; Price and Calvert, 1973, 1977), タービダイトとして堆積して形成された堆積物 (海底扇状地など) からなる層準を採取源とする水溶性ヨウ素鉱床 (国末ら, 2002) では、I に富む表層堆積物が間隙水中の I の起源となる可能性も考えられる。一方、地下水中の I の放射性同位体比 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) に基づく年代測定によると、本邦の水溶性天然ガス鉱床の I は、約 3,000–5,000 万年前に堆積した有機物を起源とし、I の胚胎層準 (鮮新統～更新統) よりも、およそ 10 倍以上古い年代の地層 (古第三紀) から移動してきたことが指摘され

ている (Muramatsu *et al.*, 2001 ; Tomaru *et al.*, 2007, 2009).

北海道の地層から採水される温泉水や地下水には, しばしば高濃度の I やメタンガスが含まれることが報告されている (太秦・那須, 1960a, 1960b ; 鈴木・柴田, 2007 ; 天野ら, 2012 ; 玉村ら, 2014). しかしながら, それらの起源や生成プロセスに関する研究は乏しい. 地下水中への I 濃集とメタンガス生成との関連性の解明は, 研究者間で様々な見解のある水溶性ヨウ素鉱床の成因や陸域地下圏におけるメタン鉱床造成プロセスの理解に直結する. そこで, 本研究では北海道内温泉水を採水し, I 濃度および同位体比, I と同じハロゲン元素に属し化学的挙動が類似する塩素 (Cl) および Br の濃度, そしてメタンの炭素同位体比に着目した. また, 地下水中における I やメタンガスの濃集・生成プロセスには, 地下圏における微生物活動と密接な関連性のあることが予想されるため, 温泉水中の微生物組成を明らかにした.

2. 試料と方法

2.1 試料採取

北海道における I 濃度が比較的高い温泉として事前情報 (太秦・那須, 1960a, 1960b ; 松波, 1993, 1995 ; 鈴木・柴田, 2007) が得られた道北 5 地点 (HS-1, 2, 3, 4 および 5), 道央 1 地点 (HS-6), 道南 1 地点 (HS-7) および道東 2 地点 (HS-8 および 9) を研究対象とし, 2016 年 12 月から 2017 年 10 月にかけて温泉水を採取した (Fig. 1). 採水層の堆積年代は HS-9 が古第三紀漸新世であることを除き, 新第三紀中新世から鮮新世である (北海道立地質研究所, 2004). 試料は最も源泉に近い温泉水貯留槽から柄杓やホースを用いて採水した. 例外的に, HS-2 (3 つの坑井から採取された温泉水の混合) および HS-3 は油分およびガスの分離工程後の貯留槽から, そして HS-9 は一次貯留槽での沈殿物除去後の二次貯留槽から採水した. なお, 採水した温泉水については, 加温や加水など

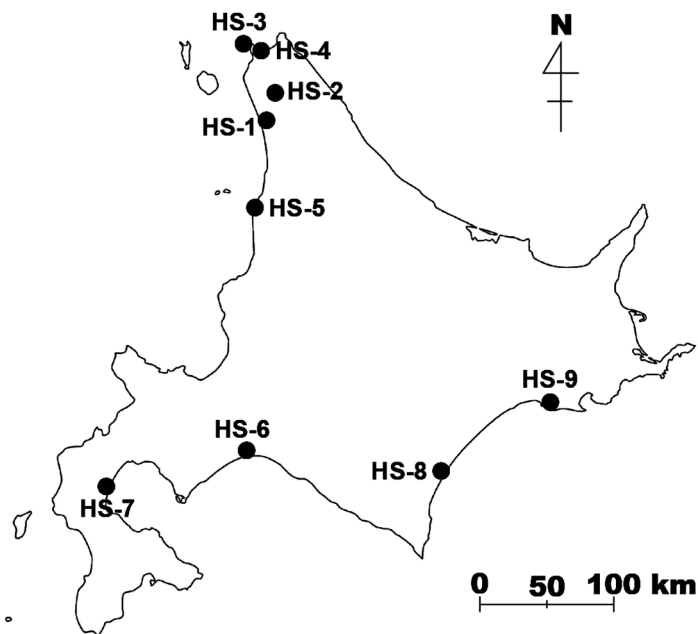


Fig. 1 Map showing sampling sites in Hokkaido.

の処理は行われていない。

2.2 水質および水素・酸素・ヨウ素同位体の分析

現地では、採水直後に水温、pH、電気伝導度 (EC) および酸化還元電位 (ORP) をポータブル水質計 (東亜 DDK 株式会社製 HM-20P, CM-21P および RM-20P) を用いて測定した。ポータブル吸光度計 (HACH 社製 DR2800) を用いて、温泉水中の第一鉄 (Fe^{2+})、全鉄 (total Fe) および硫化物 (H_2S , HS^- , S^{2-}) の濃度を 1,10-フェナントロリン法 (Fe^{2+} および total Fe) およびメチレンブルー法 (硫化物) により定量した。実験室に持ち帰る試料はアルカリ度測定用試料を除き、 $0.22\ \mu\text{m}$ の滅菌済みフィルターでろ過し、その一部を 1% TMAH 溶液で 10 倍に希釈して I 濃度分析用試料とした。これらの試料は測定まで冷蔵保存した。

試料水中の陽イオン (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) および陰イオン (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) はイオンクロマトグラフ (陽イオン: ICS-1000, DIONEX; 陰イオン: 761 Compact IC, Metrohm) を用いて測定した。アルカリ度は硫酸 (H_2SO_4) $0.01\ \text{mol L}^{-1}$ を用いて pH 4.3 になるまで滴定し、その酸消費量から求めた。溶存有機炭素 (DOC: dissolved organic carbon) および溶存窒素 (DN: dissolved nitrogen) の濃度は全有機体炭素計 (TOC-V_{CSH}, Shimadzu) を用いて測定した。I の定量は、試料中のヨウ素の化学形態を I^- に統一するため、Muramatsu *et al.* (2001) を参考に Na_2SO_3 (終濃度 $100\ \text{mg L}^{-1}$) を添加後、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICPMS-2030, Shimadzu) で分析した。なお、内標準については Cs を用いた。

各同位体比分析において、水素・酸素安定同位体比は、キャビティリングダウン吸収分光法 (CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy) により近赤外線半導体レーザー (LWIA DLT-100, Los Gatos Research) を用いて分析した。測定結果は各試料の同位体比 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ および D/H) と標準平均海水 (SMOW: Standard Mean Ocean Water) の同位体比からの偏差 (δ 値) を千分率 (%) として示した。その測定精度は $\delta^{18}\text{O}$ が 0.1% 未満、 δD が 0.5% 未満であった。I 同位体比 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) は、温泉水から溶媒抽出法により I を分離したのち、硝酸銀 (AgNO_3) を添加し析出させたヨウ化銀 (AgI) を対象として加速器質量分析計 (AMS) で測定した。

2.3 溶存ガス組成およびメタンガスの炭素・水素同位体の分析

温泉水中の溶存ガスを分析するため、現地で温泉水を殺菌剤 ($6.8\ \text{g L}^{-1}\ \text{HgCl}_2$, 2.5 mL) を予め入れたガラスバイアル瓶 (120 mL) に迅速に採水し、ブチルゴムセプタムとアルミシールにより密閉した。その後、バイアル瓶中にヘッドスペースを生成するために、Kampbell *et al.* (1989) を参考に大気圧のアルゴンガス (Ar) 15 mL を注入した。注入後のバイアル瓶を 12 時間以上静置し、ヘッドスペース中のメタン (CH_4)、二酸化炭素 (CO_2)、窒素 (N_2)、酸素 (O_2)、水素 (H_2)、エタン (C_2H_6) およびプロパン (C_3H_8) の濃度を各種ガスクロマトグラフ (GC-14B, Shimadzu; TRA-1, ラウンドサイエンス; GC 7890A, Agilent) により分析した。

メタンの炭素・水素同位体比の測定にはガスクロマトグラフ熱転換同位体質量分析計 (GC-TC-IRMS, Trace GC Ultra—GC Isolink—Delta V Advantate, Thermo Fisher Scientific) を用いた。測定結果は炭素同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) をサウスカロライナ州の Pee Dee 層から採取された矢石化石 (PDB: Pee Dee Belemnite) の炭素同位体比からの偏差 (δ) を千分率 (%) で示した。なお、炭素同位体比の測定精度は $\pm 0.2\%$ 、水素同位体比のそれは $\pm 4\%$ 程度であった。

2.4 微生物組成解析

温泉水中の微生物組成を調査するために、未ろ過の温泉水 (1 L) をオートクレーブ処理したポリ

プロピレン製ボトルに採取し, クーラーボックス内に冷蔵保存した. そして, 採水から4時間以内に0.22 μm メンブレンフィルター (GSWP04700, Merk Millipore 社製) を用いてろ過し, 微生物を含む懸濁物質をフィルター上にトラップした. フィルター上のDNAをExtrap Soil DNA Kit Plus ver. 2 (日鉄住金環境株式会社) を用いて抽出し, リアルタイムPCR (polymerase chain reaction) 法により真正細菌および古細菌の16S rRNA 遺伝子数を定量した. それぞれの定量に用いた分析条件をTable 1に示す. 抽出した真正細菌および古細菌の16S rRNA 遺伝子の増幅はHS-1~4ではv4領域を, またHS-5~9ではHalophile微生物の検出範囲を向上させるためにv4-v5領域を対象とした. 各試料で用いたプライマーをTable 2に示す. 次世代シーケンサー (MiSeq, Illumina) によるシーケンス解析では, 16S rRNA 遺伝子の両端からHS-1~4では約150塩基, HS-5~9では約250塩基ずつ解析した. 加えて, それら2つの配列解析データの末端をオーバーラップさせ, HS-1~4では約250塩基, HS-5~9では約410塩基の配列データを得た. 得られた配列データについて, QIIME (Quantitative Insights Into Microbial Ecology) パイプライン (Caporaso *et al.*, 2010) を用いた解析により, フィルタリングされた配列データから相同性97%以上のものを1つのクラスタとし, 各クラスタ中で最も出現頻度の高い配列を代表操作的分類単位 (OTU: Operation Taxonomic Unit) 配列とした. 温泉水中の微生物組成は, 得られた各OTU配列に対する16S rRNA 遺伝子データベース (未分離 Greengenes (DeSantis *et al.*, 2006; <http://greengenes.lbl.gov>)) の相同性検索により同定した.

Table 1 Analytical condition of 16S rRNA gene.

	Bacteria	Archaea
Measurement device	Rotor-Gene Q(QIAGEN)	LightCycler 1.0 (Roche)
Analysis	Rotor Gene Software	QP-PCR_macro_Ver4.3.02
Forward primers	Bac1055YF	ARC787F
Reverse primers	Bac1392R	ARC1059R
Qprobe	Bac115Probe is modified	ARC915F is modified
Reference	Ritalahti <i>et al.</i> (2006)	Yu <i>et al.</i> (2005)

Table 2 PCR primers used by pyrosequencing of 16S rRNA gene.

Primers	Bases (mer)	Sequence (5' - 3')
HS-1~4		
515F	19	GTGCCAGCMGCCGCGGTAA
806R	20	GGACTACHVGGGTWTCTAAT
HS-5~9		
U515F	18	GTGYCAGCMGCCGCGGTA
926R	19	CCGYCAATTCMTTTRAGTT

3. 結果と考察

3.1 温泉水の水質と起源

各温泉水の水質を Table 3 に示す。採取した温泉水のヘキサダイアグラム (Fig. 2) から、温泉 HS-1, -2, -5, -6, -7 および -8 はナトリウム-塩化物泉 (Na-Cl 型)、温泉 HS-3 および -4 はナトリウム-塩化物・炭酸水素泉 (Na-Cl・HCO₃⁻ 型)、そして温泉 HS-9 はナトリウム・カルシウム-塩化物泉 (Na・Ca-Cl 型) であることが認められた。I 濃度は 1.58-86.6 mg L⁻¹ (Br⁻ 濃度は 8.70-189 mg L⁻¹) であり、HS-1, -2, -3, -5 および -8 は I を 10 mg L⁻¹ 以上含むことから、鉱泉分析法指針に基づき含ヨウ素泉に分類できる。特に、温泉 HS-1 の I 濃度は 86.6 mg L⁻¹ と本邦の水溶性ヨウ素鉱床 (三田ら, 2006) に匹敵するほど高かった。

酸素および水素の安定同位体比は、 $\delta^{18}\text{O}$ が -10 から +4、そして δD が -68 から -8‰ 程度であった (Fig. 3)。HS-4, -6, -7, -8 および -9 は、概ね海水と天水の中間付近にプロットされることから、化石海水と天水の混合水であることが示唆された。しかし、道北地域で採取した HS-1, -2, -3 および -5 の $\delta^{18}\text{O}$ は、海水と天水の混合線からややプラス側にシフトしている。同様の傾向は、この地域の温鉱泉水や地下水でも認められており (松波, 1993; 甲斐・前川, 2009; 富田ら, 2014)、本地域の地層内でのオパールの脱水 (甲斐・前川, 2009) などによる地下水と岩石の相互作用が顕著に生じていたことを示唆する。

3.2 ヨウ素の起源

上節でも述べたように、本研究で分析した温泉水は、地層堆積時に間隙中に存在した海水が天水の流入や埋没に伴う水-鉱物相互作用などにより変質した化石海水と考えられる (Hama *et al.*, 2007)。化石海水中のイオン濃度は上記の作用により半分程度まで希釈される場合もあり、初生的な濃度を反映していないことが予想される。そこで、初生的な Br⁻ や I などの濃度を評価するために、各元素を溶液中で安定的な挙動を示す Cl⁻ で除した比が用いられてきた (例えば、太秦・那須, 1960a, 1960b; 三田ら, 2006)。

Fig. 4 に Br⁻ および I 濃度と Cl⁻ 濃度の相関図を示す。Br-Cl 相関図から、温泉水の Br/Cl 比は HS-5 を除き、海水よりも高く、特に HS-1 および HS-4 はそれぞれ 10.2×10^{-3} および 21.9×10^{-3} と海水の Br/Cl 比 (3.4×10^{-3}) より最大 6.5 倍程度高かった。一方、I-Cl 相関図を見てみると、温泉水の I/Cl 比は 3.45×10^{-4} 以上の値を示し、海水の I/Cl 比 (2.6×10^{-6} , 太秦・那須, 1960b) に比べ、100 倍以上高いことが明らかになった。特に道北地域で採取した HS-1, -2, -3 および 4 の I/Cl 比は、秋田、新潟、東京および宮崎の水溶性ヨウ素鉱床 (I/Cl 比 = 3.0×10^{-3} , 三田ら, 2006) と同等もしくはそれよりも高かった。

このように濃縮された I の起源を推定するために、温泉水中の水質成分の相関関係を調査した結果、I は Br⁻, NH₄⁺, DOC および DN と相関係数 0.9 以上の高い相関を示した (Table 4)。これらは親生物性の元素もしくはその化合物である (Bowen, 1966; Price and Calvert, 1977) ことから、I は海底に堆積・埋没後の続成作用によって有機物が分解されたことで、これらの成分とともに温泉水に溶出したことが示唆された。特に最も相関性の高い Br⁻ (0.957) は I と同じハロゲン元素に属していることから、堆積から溶出過程における移行挙動が類似していると考えられる。ここで溶出した温泉水中の I/Br 比がその起源有機物の I/Br 比を保持したままと仮定すると、それらの I/Br 比を比較することで、I の起源有機物を推定することが可能となる。そこで、温泉水中の I および Br の濃度から、海水由来の I および Br の除去と堆積埋没後の天水やオパール脱水による希釈の影響を補正し、有機物から供給された I および Br の溶存濃度 (I_{org(initial)} および Br_{org(initial)}) [mg L⁻¹] を

Table 3 Geochemical data of hot spring water.

Sample No.	pH	ORP mV	EC S m ⁻¹	Na ⁺ mg L ⁻¹	K ⁺ mg L ⁻¹	Mg ²⁺ mg L ⁻¹	Ca ²⁺ mg L ⁻¹	NH ₄ ⁺ mg L ⁻¹	Fe ²⁺ mg L ⁻¹	total Fe mg L ⁻¹	Cl ⁻ mg L ⁻¹	Br ⁻ mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹	PO ₄ ³⁻ mg L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mg L ⁻¹	HS ⁻ μg L ⁻¹	I mg L ⁻¹	DOC mg L ⁻¹	DN mg L ⁻¹	δ ¹⁸ O(H ₂ O) ‰	δD(H ₂ O) ‰
HS-1	7.32	92	4.94	11600	476	127	121	492	0.34	0.60	18500	189	D.L.	5.93	6.29	3580	51	86.6	104	330	+2.51	-8.80
HS-2	7.55	136	1.88	4200	29.9	31.3	89.8	42.0	0.13	0.13	5600	23.9	D.L.	D.L.	5.93	2230	226	15.1	6.65	31.4	+1.81	-24.4
HS-3	7.82	137	3.18	7820	38.4	33.6	70.4	81.6	0.04	0.43	8720	56.5	D.L.	D.L.	5.92	6670	130	28.3	14.6	54.4	+3.88	-22.4
HS-4	8.37	236	0.275	506	11.2	8.86	21.5	11.9	D.L.	0.10	397	8.70	D.L.	4.78	6.53	910	3	1.58	9.10	15.5	-10.0	-68.0
HS-5	7.09	77	4.23	9818	61.0	78.8	698	40.4	0.10	0.48	16800	40.4	D.L.	D.L.	D.L.	222	D.L.	28.2	3.86	34.2	+2.19	-19.7
HS-6	7.29	-55	2.87	5940	135	107	747	7.02	0.87	0.86	10700	41.6	D.L.	D.L.	D.L.	157	D.L.	10.0	3.67	14.9	-4.33	-31.6
HS-7	7.79	93	1.65	3410	140	14.6	263	7.02	0.04	0.23	5260	22.5	D.L.	D.L.	D.L.	498	5	3.62	3.90	14.3	-7.46	-47.1
HS-8	7.61	129	1.84	4080	99.7	82.4	160	148	0.19	1.40	5710	28.4	1.57	7.79	D.L.	1690	83	12.6	13.1	89.6	-7.39	-52.5
HS-9	8.30	83	3.18	3520	7.62	2.02	4480	1.68	0.04	0.17	13100	44.8	D.L.	D.L.	D.L.	2.32	7	4.52	D.L.	2.22	-5.36	-24.7

*SMOW (Standard Mean Oceanic Water) was used as a standard sample for δ¹⁸O and δD.

*D.L. means Less than the detection limit.

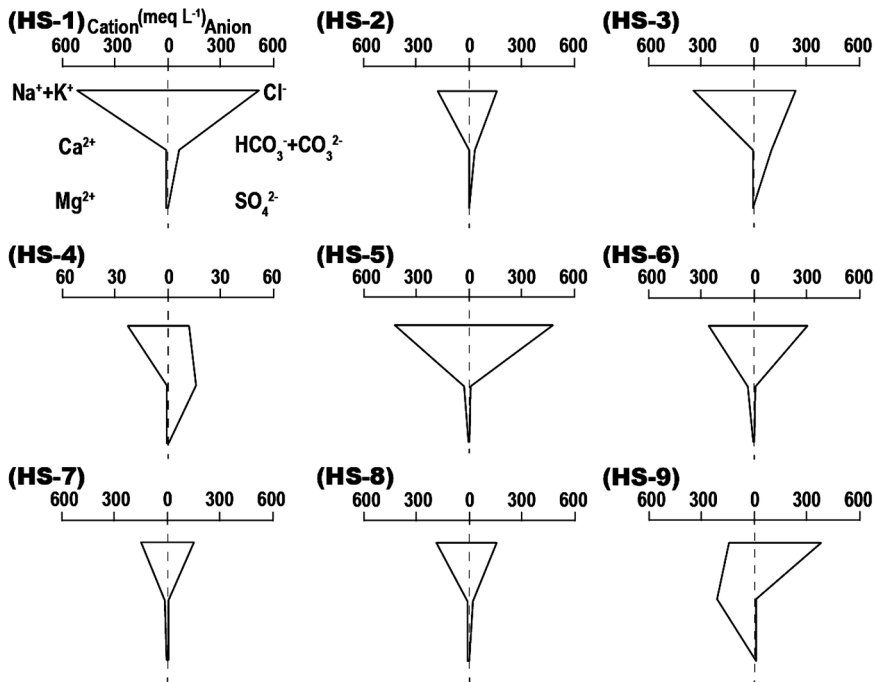


Fig. 2 Hexadiagram of hot spring waters.

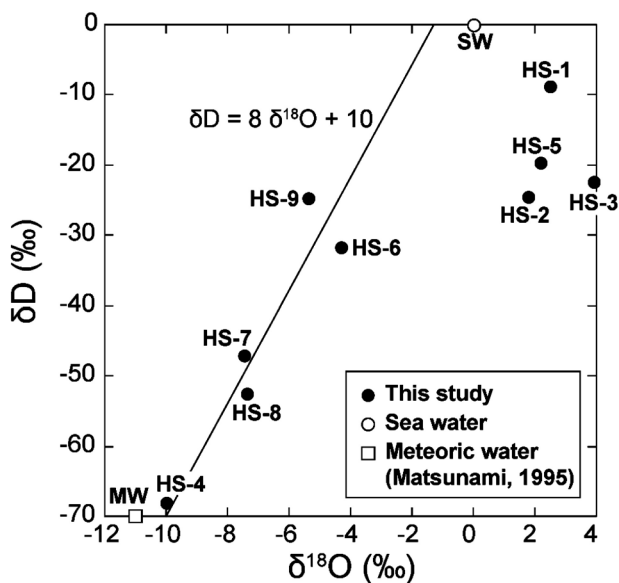


Fig. 3 Plots of δD vs. $\delta^{18}O$ for hot spring water together with typical meteoric water in Hokkaido ($\delta D = -70\%$, $\delta^{18}O = -11\%$, Matsunami, 1995) and sea water (SMOW).

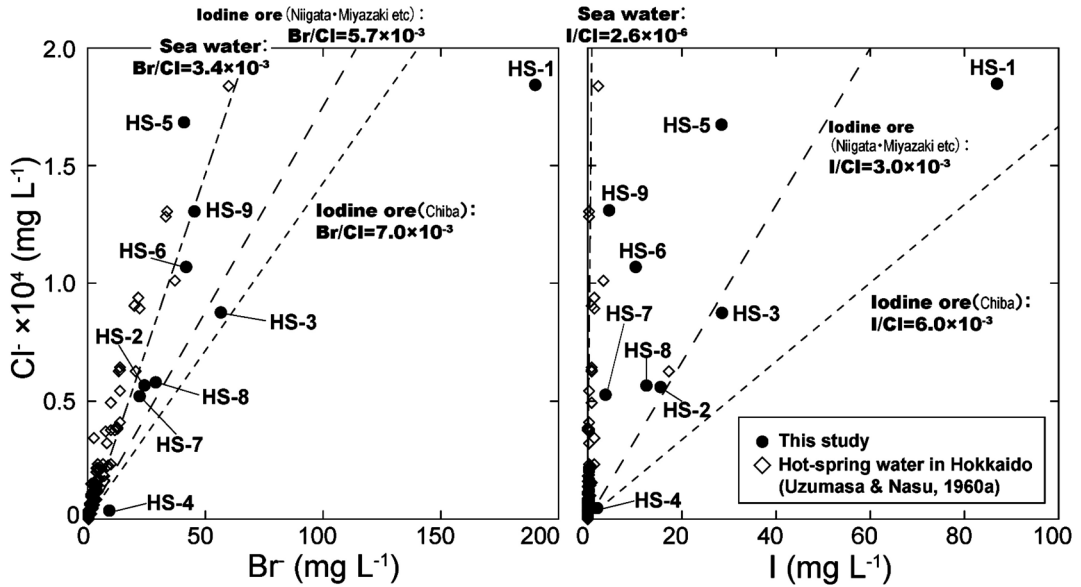


Fig. 4 Relationship between (a) Cl^- and Br^- , and (b) Cl^- and I concentrations in hot spring water.

以下の式を用いて求めた。

$$El_{\text{org}} = \left\{ El_{\text{sample}} - \left(\frac{El}{Cl} \right)_{\text{sea}} \times Cl_{\text{sample}} \right\} \dots (\text{式 } 1)$$

$$El_{\text{org}(\text{initial})} = El_{\text{org}} \times \frac{Cl_{\text{sea}}}{Cl_{\text{sample}}} \dots (\text{式 } 2)$$

ここで, El は溶存元素 (I あるいは Br) 濃度 [mg L^{-1}], 下付き文字 org は有機物, sample は温泉試料, そして sea は海水試料, initial は希釈前の状態を意味する. $(El/Cl)_{\text{sea}}$ は海水中の元素 (I および Br) と Cl の濃度比 [$\text{mg L}^{-1}/[\text{mg L}^{-1}]$], Cl_{sample} は温泉試料の Cl^- 濃度 [mg L^{-1}], そして Cl_{sea} は海水中の Cl^- 濃度 ($19,000 \text{ mg L}^{-1}$) である.

Fig. 5 に $\text{Br}_{\text{org}(\text{initial})}$ および $\text{I}_{\text{org}(\text{initial})}$ の散布図を起源有機物 (海藻, 植物性プランクトンおよび I を 2 次的に濃集した海洋表層堆積物) の I/Br 比とともに示した. 海藻の I/Br 比については, 褐藻類の昆布が特に I の蓄積能力が高いこと (例えば, Young and Langille, 1958; Saenko *et al.*, 1978; Hou and Yan, 1998) で知られていることから, 日本海, オホーツク海および黄海で採取された昆布類 (*Laminaria spp.* および *Laminaria japonica*) の I および Br の含有量 (Saenko *et al.*, 1978; Hou and Yan, 1998) から求めた. 植物性プランクトンの I/Br 比は, 日本沿岸域やベーリング海および北太平洋北部で珪藻ブルーム期に採集された植物プランクトンの I および Br 濃度 (Masuzawa *et al.*, 1999, 2002) から求めた. I を 2 次的に濃集した海洋表層堆積物の I/Br 比は, ナミビア沖の大陸棚の最も沿岸から遠い部分の海洋堆積物コア (CIR 150, 170, 171, 183 および 185) に観測された I および Br の最表層の含有量データ (Price and Calvert, 1977) を用いた. 各試料の $\text{I}_{\text{org}(\text{initial})}/\text{Br}_{\text{org}(\text{initial})}$ 比は, HS-4 が植物プランクトン, HS-2 は表層堆積物中の有機物, そしてその他は海藻 (昆布) の I/Br 比の範囲にプロットされた (Fig. 5). また, HS-5 は Br/Cl 比が海水よりも低いため, 有機物に由来する Br が負の値を示し, 対象とした有機物の I/Br 比の範囲外にプロットされた. 特に含ヨウ素泉のような 10 mg L^{-1} 以上の I を含む温泉水 (HS-1, -2, -3, -5 および -8) の採水層は, 主に中新世 (HS-1 のみ鮮新世を含む) から成り, その岩質は珪藻質・珪質泥岩やそれらと砂岩・頁岩との

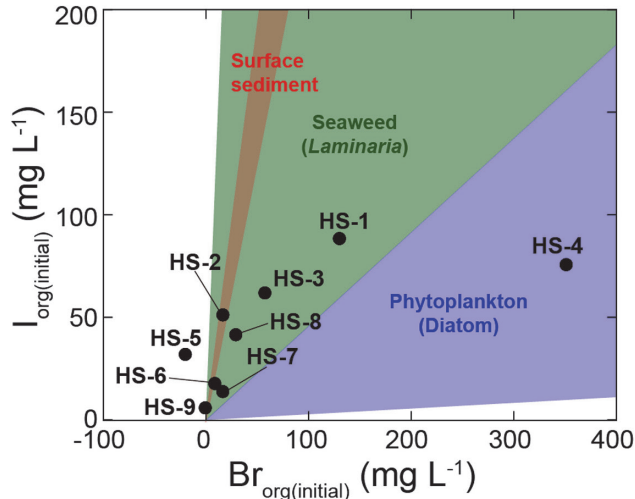


Fig. 5 Correlation map of initial concentration of Br and I originated from organic matter. Red shaded band represents the range of I/Br in the organic matters of sea surface sediment enriched with I (Prince and Calvert, 1977). Green shaded band represents range of I/Br in seaweeds (*Laminaria*, Saenko *et al.*, 1978 ; Hou and Yan, 1998). Blue shaded band represents range of I/Br in phytoplankton (Masuzawa *et al.*, 1999, 2002).

互層である(北海道立地質研究所, 2004)。このことから、遠洋性・半遠洋性堆積物であったと考えられ、陸域から離れた環境で浅海域に生息する海藻の埋積は考えにくい(三田ら, 2006)。このため、 10 mg L^{-1} 以上の高濃度Iの起源は、表層堆積物と植物プランクトンを端成分とする両者の混合物であると考えられる。なお、HS-2の $I_{\text{org(initial)}/Br_{\text{org(initial)}}$ 比が表層堆積物のI/Br比に一致することは、HS-2の採水層である増幌層(北海道立地質研究所, 2004)が表層堆積物が運搬されたタービダイト性の堆積物とされる(広岡, 1962; 高橋ら, 1984)ことと調和し、HS-2中のIが増幌層中の有機物からもたらされたことが示唆された。今後、起源有機物のI/Br比データの拡充や各水溶性ヨウ素鉱床の堆積環境を考慮していくことで、 $I_{\text{org(initial)}/Br_{\text{org(initial)}}$ 比がIの起源有機物の特定や寄与率の解明の一助になることが期待される。

北海道内温泉水中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は $46.3\text{--}555 \times 10^{-15}$ の範囲を示した。ここでヨウ素年代(t)を ^{129}I の減衰定数(λ)を 4.41×10^{-8} (Fehn, 2012)、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の初期値(R_0)を 1.5×10^{-12} (Moran *et al.*, 1998; Fehn *et al.*, 2007)と仮定し、温泉水中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比(R)から次の関係式により求めた。

$$R = R_0 e^{-\lambda t} \quad \dots(\text{式 } 3)$$

得られたヨウ素年代は約7,900万年前(HS-5)から2,300万年前(HS-7)であった(Table 5)。本研究では、HS-9を除き、約2,300万年前から258万年前に堆積した新第三紀層に胚胎する地下水を対象としていることから、HS-2およびHS-7を除く温泉水は胚胎する地層よりも約2倍以上古い年代を示しており、同様の傾向は幌延深地層研究センター地下施設の地下水(新第三紀堆積岩の稚内層および声間層)からも報告されている(Togo *et al.*, 2016)。このように胚胎する地層(上総層群、堆積年代100–200万年前)の堆積年代よりも溶存するIが古い年代を示す傾向は南関東ガス田(平均4,900万年前)でも報告されており、この年代からIは沈み込み帯中の堆積物を起源にもつと考えられている(Muramatsu *et al.*, 2001)。しかし、こうした見解は上総層群をIの起源とする亀井

Table 5 Iodine concentrations, isotope ratios and the calculated ages for hot spring water.

Sample No.	I mg L ⁻¹	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I ×10 ⁻¹⁵	Age Ma
HS-1	86.6	159 ±4	51
HS-2	15.1	487 ±10	26
HS-3	28.3	122 ±4	57
HS-4	1.58	268 ±7	39
HS-5	28.2	46 ±3	79
HS-6	9.96	151 ±27	52
HS-7	3.62	555 ±61	23
HS-8	12.6	216 ±23	44
HS-9	4.52	458 ±60	27

(2001), 国末ら (2002), 三田ら (2003) などの見解と一致していない。このような不一致は国内の様々な堆積岩地域や南海トラフ海洋堆積物でも認められている (Fehn *et al.*, 2003; Tomaru *et al.*, 2007, 2009; Togo *et al.*, 2014)。また, Mahara *et al.* (2012, 2013) は国内の沿岸地域の鹹水や深部地下水中の Cl 同位体比 (³⁶Cl/Cl) と ¹²⁹I/¹²⁷I 比の分析から, 南関東ガス田における ¹²⁹I/¹²⁷I 比と ³⁶Cl/Cl 比の年代が調和的でないことを指摘しており, この原因を様々な起源に由来する ¹²⁹I の混合によるものと考察している (Mahara *et al.*, 2013)。本研究でも温泉水中の I は 2 次的に濃集した海洋表層堆積物と植物プランクトンの混合物から続成作用や微生物活動 (後述の 3.4. 参照のこと) により地層中に溶出し, さらには天水などによる希釈も見受けられた。このため, I 同位体比とその年代に関する見解の不一致の解消に向けて, 地層内での I 同位体比の移行挙動に関するさらなる研究が望まれる。

3.3 溶存メタンの起源

温泉水を採水したバイアル瓶のヘッドスペース中のガス組成において, 全ての試料でメタン (0.55–9.22%, 平均 5.49%) とエタン (0.001–0.053%, 平均 0.012%) が認められた (Table 6)。一方, 窒素 (11.5–16.4%, 平均 13.6%) や酸素 (2.99–4.74%, 平均 3.78%) が高濃度に含まれていたことから, 貯留槽内で温泉水中のメタンなどの溶存ガスと空気の交換が生じていたことが示唆された。

溶存する炭化水素のメタン/(エタン+プロパン) ($C_1/(C_2+C_3)$) 濃度比とメタンの炭素同位体比 ($\delta^{13}C(CH_4)$) との関係 (ベルナルド図, Bernard *et al.*, 1976) によると, HS-1, -8 および -9 は微生物起源メタン, HS-5 は熱分解起源メタン, その他の温泉水のメタンは微生物起源と熱分解起源のメタンの両者を含むことが示唆された (Fig. 6)。このように高濃度の I を含む地下水が微生物起源のメタンを含む傾向は, 南関東ガス田 (Marsden and Kawai, 1965; Igari and Satake, 1989) や新潟ガス田 (中井ら, 1974), 沖縄ガス田 (加藤ら, 2016) などの水溶性天然ガス鉱床で認められる傾向と同様であり, 共存する高濃度の I と微生物起源メタンが同じ有機物を起源としていると考えられた。

3.4 微生物組成

微生物はドメイン (domain) > 門 (phylum) > 綱 (class) > 目 (order) > 科 (family) > 属 (genus)

Table 6 Gas concentration and stable isotopic composition in head space gas.

Sample No.	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	O ₂ %	C ₂ H ₆ %	C ₃ H ₈ %	H ₂ ppm	δ ¹³ C(CH ₄) ‰	δD(CH ₄) ‰
HS-1	13.3	6.16	6.06	2.99	0.004	0.001	0.147	-63.4	-183
HS-2	11.5	6.00	2.53	3.33	0.035	0.008	0.240	-38.2	-176
HS-3	14.2	0.55	5.03	3.40	0.001	D.L.	0.195	-45.1	-175
HS-4	14.5	3.91	1.62	4.23	0.003	D.L.	3.83	-52.9	-158
HS-5	16.4	2.22	0.06	4.74	0.053	0.001	0.277	-34.4	-168
HS-6	14.2	9.22	0.20	4.00	0.005	D.L.	0.795	-53.9	-191
HS-7	14.4	6.64	0.13	4.10	0.009	0.010	0.758	-49.1	-207
HS-8	12.1	5.67	2.79	3.64	0.001	D.L.	0.317	-60.3	-188
HS-9	11.8	9.06	D.L.	3.63	0.001	D.L.	4.53	-77.8	-185

*PDB (Pee Dee Belemnite) and SMOW (Standard Mean Ocean Water) were used as standard samples for δ¹³C and δD, respectively.

*D.L. means Less than the detection limit.

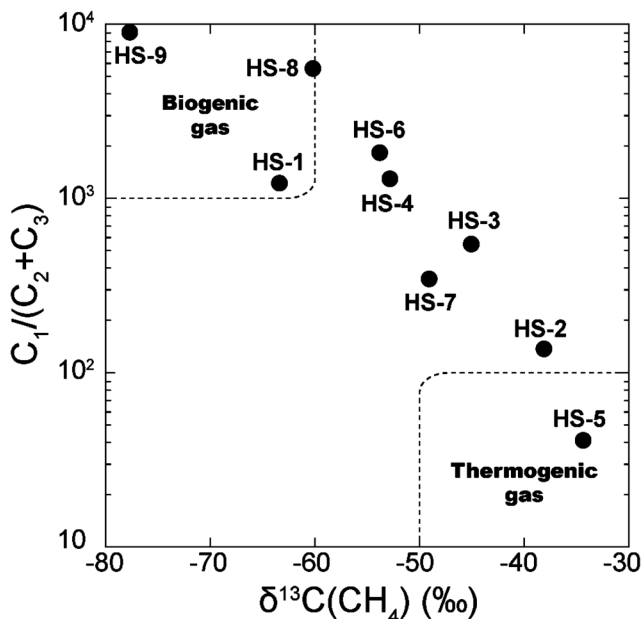


Fig. 6 Natural gas genetic classification based on methane(C₁)/(ethane(C₂)+propane(C₃)) ratio and δ¹³C(CH₄) based on Bernard *et al.* (1976).

>種 (species) の順に細分される。このうち、目レベルで分類した各温泉水中の微生物組成を見ると、*Campylobacteriales*, *Chromatiales*, *Methylococcales*, *Methylophilales*, *Oceanospirillales*, *Pseudomonadales*, *Rhodocyclales*, *Sphingomonadales*, *Rhodobacteriales* などの好気性、微好気性もしくは通性嫌気性の微生物群が卓越することが明らかになった (Fig. 7)。これは採水前の貯留槽内で大気 (酸化的環境) に暴露されたため、好気性の微生物群が増殖した可能性を示唆しており、溶存ガスの組成やORP値との結果と調和的であった。一方で、すべての試料からメタン生成アーキアである *Methanobacteriales* 目, *Methanomicrobiales* 目および *Methanosarcinales* 目のいずれかは確認され、特に *Methanobacteriales* 目はすべての試料中に 0.004–19.5% の範囲で存在した (Table 7)。

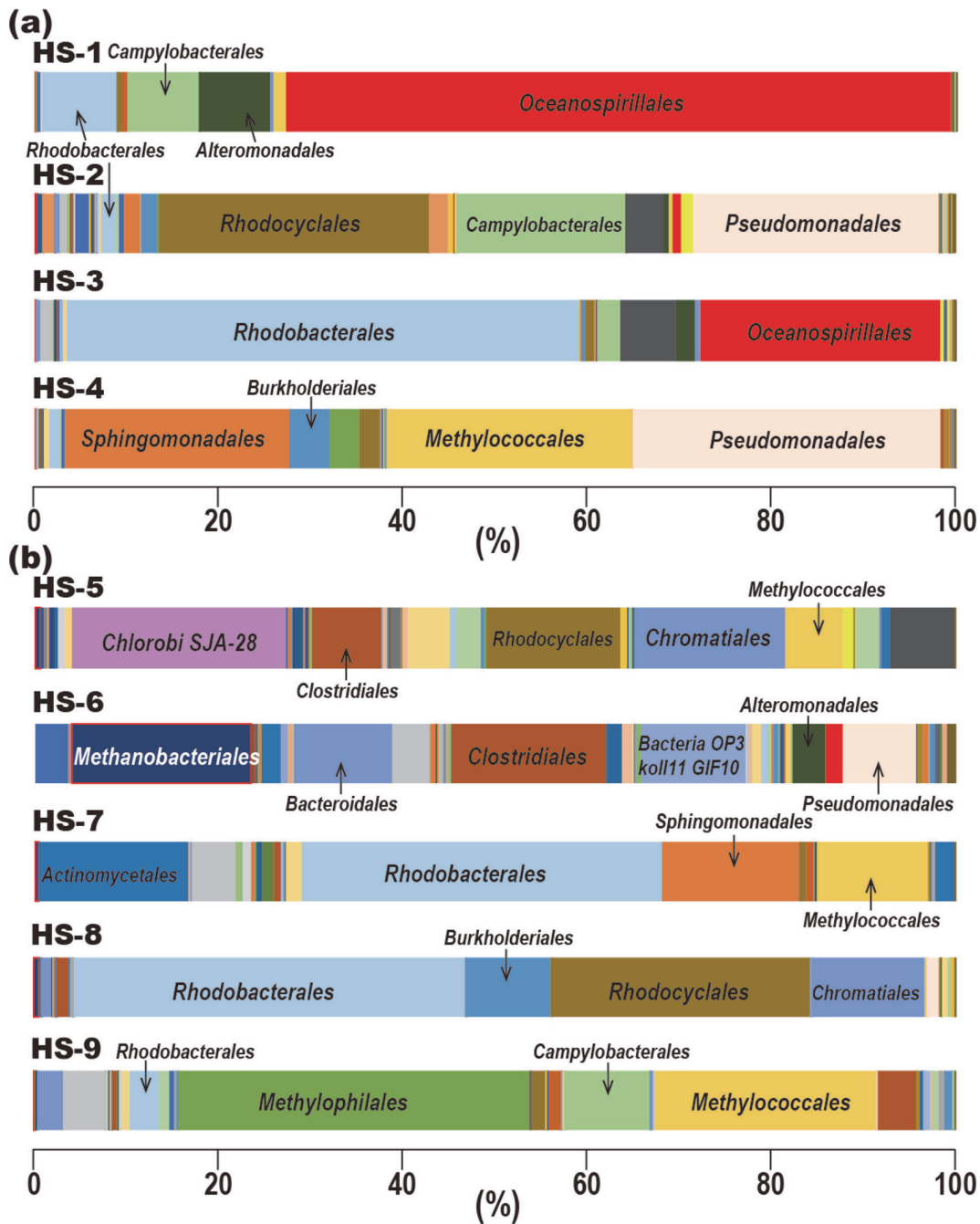


Fig. 7 Taxonomic composition of microbial communities at the order level revealed by MiSeq sequencing. Amplification of the 16S rRNA gene is targeted to (a) the V4 region and (b) the V4-V5 region.

Table 7 Ratios of methanogenic archaea and dehalorespiring bacteria in taxonomic composition of microbial communities at the order level.

Sample No.	Total	<i>Methanobacteriales</i>	<i>Methanomicrobiales</i>	<i>Methanosarcinales</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Desulfobacteriales</i>	<i>Dehalococcoidales</i>
	reads	%	%	%	%	%	%
HS-1	37,805	0.019	0.003	N.D.	0.016	0.061	N.D.
HS-2	29,801	0.114	0.003	0.017	0.181	0.007	N.D.
HS-3	25,942	0.004	0.004	N.D.	0.189	0.008	N.D.
HS-4	34,879	0.023	N.D.	N.D.	0.043	0.032	0.003
HS-5	34,597	0.590	N.D.	N.D.	7.49	N.D.	N.D.
HS-6	25,027	19.5	0.412	0.292	16.7	0.084	0.340
HS-7	40,308	0.417	N.D.	N.D.	0.846	N.D.	N.D.
HS-8	42,871	0.658	0.021	0.072	1.29	N.D.	N.D.
HS-9	29,479	0.078	0.037	N.D.	0.492	0.041	0.007

N.D. means Not detected.

また、嫌気性微生物の中には有機物からハロゲン元素を溶脱させることでエネルギーを得る *Dehalobacter* 種 (*Clostridiales* 目), *Desulfitobacterium* 種 (*Clostridiales* 目), *Dehalococcoides* 種 (*Dehalococcoidales* 目) などが単離されている (Yeager *et al.*, 2017). 微生物による脱ハロゲン化は主に Cl および Br において観測されているが, ヨード芳香族化合物から脱ヨウ素化する微生物として, 海綿から分離された *Desulfoluna Spongiiphila* 種 (*Desulfobacteriales* 目; Ahn *et al.*, 2009), エタノールや乳酸といった電子供与体の存在化において *Desulfitobacterium* 種の近縁種 (*Clostridiales* 目; Lecouturier *et al.*, 2003) や *Chloroflexi* 門 *Anaerolineae* 綱の新規嫌気性微生物 (Oba *et al.*, 2014) が報告されている. さらには, 湖底堆積物を用いたメタン生成条件下での脱ヨウ素化も観察されており, 天然環境下での微生物による還元的脱ヨウ素化が示唆されている (Horowitz *et al.*, 1983; Sulfita *et al.*, 1982). 天然環境下における脱ハロゲン化に関わる微生物とメタン生成アーキアは深海堆積物中でも共存することが示唆されているが, これらの微生物の活動において, 電子供与体として用いられる水素の競合が懸念されている (Valentine, 2011). 伊勢ら (2010) はこの競合以外にメタン生成アーキアから脱ハロゲン化微生物への必須栄養素の供給といった共生関係の可能性を示唆している. 本研究では上記の脱ハロゲン化微生物の種が属している *Clostridiales* 目がすべての試料中に 0.016-16.7% で, *Desulfobacteriales* 目が HS-1, -2, -3, -4, -6 および -9 で 0.07-0.084%, そして *Dehalococcoidales* 目が HS-4, -6 および -9 で 0.003-0.340% と微量であるが検出された (Table 7). このことから, これらの目に属する微生物が脱ヨウ素化反応に関わっている可能性が考えられ, 高濃度の I とメタンの共存には地下深部におけるこうした微生物活動が寄与している可能性が示唆された.

4. 結 論

北海道内の高濃度に I を含有する 9 施設の温泉水は, 水質と安定同位体比から化石海水を起源としていることが示された. 温泉水中の I 濃度は, 1.58-86.6 mg L⁻¹ の範囲にあり, 5ヶ所は 10 mg L⁻¹ 以上の含ヨウ素泉に分類された. I 濃度は, Br⁻, NH₄⁺, 溶存有機炭素および溶存窒素の各濃度と高い相関 ($r > 0.9$) を有することから, 堆積物中の有機物を起源とすることが示された. その起源有機物は, 温泉水の I/Br 比から I を 2 次的に濃集した海洋表層堆積物と植物プランクトンの混合物と推測された. 一方, 温泉水中に溶存するメタンは, 炭化水素組成比とメタンの炭素同位体比から, HS-1, -8 および -9 が微生物起源, HS-5 が熱分解起源, その他の地点は両者の混合であると判定された. 微生物組成は, すべての試料からメタン生成アーキアや有機物の脱ハロゲン化によりエネルギー

ギーを得る *Dehalobacter* 種および *Desulfotobacterium* 種が属する *Clostridiales* 目が, そして一部の試料から *Dehalococcoides* 種が属する *Dehalococcoidales* 目が検出され, 温泉水中における高濃度の I とメタンの共存には, これらの微生物活動が寄与している可能性が示唆された。

謝 辞

本研究を進めるにあたり, 温泉施設 9 ヶ所の泉源所有者や管理者の皆さまからは, 試料採取などに対する多大なご協力をいただいた。資源地質ラボの三田勲博士, 日本天然ガス株式会社の和気史典氏, 栗原慧氏および金沢大学の山本政儀教授には, I とその同位体の挙動について有用なコメントを頂いた。広島大学の長沼毅教授および北海道大学の藤井義昭教授には I と微生物活動や資源としての重要性についてご助言いただいた。また, 匿名の 2 人の査読者には, 本稿の改善にあたり有益かつ貴重なコメントをいただいた。ここに記して謝辞を表します。また, 本研究は経済産業省エネルギー庁からの委託研究「平成 28~29 年度沿岸部処分システム高度化開発」の一環として行われた。

引用文献

- 天野由記, 山本陽一, 南條 功, 村上裕晃, 横田秀晴, 山崎雅則, 國丸貴紀, 大山隆弘, 岩月輝希 (2012) : 幌延深地層研究計画における地下水, 河川水および降水の水質データ (2001~2010 年度). JAEA-Data/Code 2011-023, 312 p.
- Ahn, Y.-B., Kerkhof, L.J. and Haggblom, M.M. (2009) : *Desulfoluna spongiiphila* sp. nov., a dehalogenating bacterium in the *Desulfobacteraceae* from the marine sponge *Aplysina aerophoba*. Int. J. Syst. Evol. Microbiol., **59**, 2133-2139.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M. and Sackett, W.M. (1976) : Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. Earth Planet. Sci. Lett., **31**, 48-54.
- Bowen, H.J.M. (1966) : Trace Elements in Biochemistry. 241 p. Academic Press, London.
- Caporaso, J.G., Kuczynski, J., Stombaugh, J., Bittinger, K., Bushman, F.D., Costello, E.K., Fierer, N., Pena, A.G., Goodrich, J.K., Gordon, J.L., Huttley, G.A., Kelley, S.T., Knights, D., Koenig, J.E., Ley, R.E., Lozupone, C.A., McDonald, D., Muegge, B.D., Pirrung, M., Reeder, J., Sevinsky, J.R., Turnbaugh, P.J., Walters, W.A., Widmann, J., Yatsunenko, T., Zaneveld, J. and Knight, R. (2010) : QIIME allows analysis of high-throughput community sequencing data. Nat. Methods, **7**, 335-336.
- DeSantis, T.Z., Hugenholtz, P., Larsen, N., Rojas, M., Brodie, E.L., Keller, K., Huber, T., Dalevi, D., Hu, P. and Andersen, G.L. (2006) : Greengenes, a chimera-checked 16S rRNA gene database and workbench compatible with ARB. Appl. Environ. Microbiol., **72**, 5069-5072.
- Fehn, U., Snyder, G.T., Matsumoto, R., Muramatsu, Y. and Tomaru, H. (2003) : Iodine dating of pore waters associated with gas hydrates in the Nankai area, Japan. Geol., **31**, 521-524.
- Fehn, U., Moran, J.E., Snyder, G.T. and Muramatsu, Y. (2007) : The initial $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratio and presence of 'old' iodine in continental margins. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., **B 259**, 496-502.
- Fehn, U. (2012) : Tracing crustal fluids: applications of natural ^{129}I and ^{36}Cl . Annu. Rev. Earth Planet. Sci., **40**, 45-67.
- 福田 理, 永田松三 (1982) : 日本の水溶型ヨウ素鉱床. 石油技術協会誌, **47**, 168-185.
- 福田 理, 永田松三, 中沢博幸, 坂田 将 (1983) : 日本およびフィリピンの水溶型ヨウ素鉱床にみられる地域的特徴. 石油技術協会誌, **48**, 281-290.

- Hama, K., Kunimaru, T., Metcalfe, R. and Martin, A.J. (2007) : The hydrogeochemistry of argillaceous rock formations at the Horonobe URL site, Japan. *Phys. Chem. Earth*, **32**, 170-180.
- 広岡悦郎 (1962) : 北海道天北地方の石油地質学的研究. *石油技術協会誌*, **27**, 113-134.
- 北海道立地質研究所 (2004) : 北海道市町村の地熱・温泉ボーリングデータ集. 220 p. 北海道立地質研究所, 札幌.
- Horowitz, A., Sufita, J.M. and Tiedje, J.M. (1983) : Reductive dehalogenations of halobenzoates by anaerobic lake sediment microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 1459-1465.
- Hou, X. and Yan, X. (1998) : Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae. *Sci. Total Environ.*, **222**, 141-156.
- Igari, S. and Satake, S. (1989) : Origin of natural gas dissolved-in-water type in Japan inferred from chemical and isotopic composition : Occurrence of dissolved gas of thermogenic origin. *Geochem. J.*, **23**, 139-142.
- 今橋正征, 加藤尚之, 高松信樹, 相川嘉正 (1996) : 千葉県を中心とした地域の温鉱泉水およびガス田付随水中の臭化物およびヨウ化物イオン含量. *温泉科学*, **46**, 69-78.
- 伊勢孝太郎, 須藤孝一, 井上千弘 (2010) : 嫌気性細菌群によるトリクロロエチレン脱塩素反応中におけるメタン生成細菌の影響. *環境バイオテクノロジー学会誌*, **10**, 105-108.
- 甲斐邦男, 前川恵輔 (2009) : 北海道幌延地域の新第三系珪藻質泥岩中の地下水の酸素・水素同位体比と塩化物イオン濃度. *石油技術協会誌*, **74**, 96-106.
- 海宝龍夫 (2015) : トコトンやさしいヨウ素の本. 159 p. 日刊工業新聞社, 東京.
- 亀井玄人 (2001) : 茂原ガス田の地下水に含まれるヨウ素の起源と挙動. *資源地質*, **51**, 145-151.
- Kampbell, D.H., Wilson, J.T. and Vandegrift, S.A. (1989) : Dissolved oxygen and methane in water by a GC headspace equilibration technique. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **36**, 249-257.
- 加藤 進, 岩野裕継 (2019) : 新潟地域における温泉水と付随ガスの地球化学. *石油技術協会誌*, **84**, 205-212.
- 加藤 進, 根本欣典, 侯建勇 (2016) : 沖縄本島南部の水溶性天然ガス. *石油技術協会誌*, **81**, 312-321.
- 国末彰司, 三田 勲, 和気史典 (2002) : 千葉県茂原ガス田の地下地質と水溶性天然ガス・ヨウ素の生産について. *石油技術協会誌*, **67**, 83-96.
- Lecouturier, D., Godon, J.-J. and Lebeault, J.-M. (2003) : Phylogenetic analysis of an anaerobic microbial consortium deiodinating 5-amino-2,4,6-triiodoisophthalic acid. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **62**, 400-406.
- Mahara, Y., Ohta, T., Tokunaga, T., Matsuzaki, H., Nakata, E., Miyamoto, Y., Mizuochi, Y., Tashiro, T., Ono, M., Igarashi, T. and Nagao, K. (2012) : Comparison of stable isotopes, ratios of $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ and $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in brine and deep groundwater from the Pacific coastal region and the eastern margin of the Japan Sea. *Appl. Geochem.*, **27**, 2389-2402.
- Mahara, Y., Ohta, T., Tokunaga, T., Matsuzaki, H., Nagao, K., Nakata, E., Miyamoto, Y. and Kubota, T. (2013) : Pore-water mobility : Distribution of $\delta^{37}\text{Cl}$, $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ and dissolved ^4He concentration in the core drilled in the Mobara gas field, Japan. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B 294**, 597-601.
- Marsden, S.S. and Kawai, K. (1965) : "Suiyōsei-Ten'nengasu," a special type of Japanese natural gas deposit. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, **49**, 286-295.

- Masuzawa, T., Suzuki, T., Seki, K., Kosugi, T., Hibi, Y., Yamamoto, M., Takada, J., Matsushita, R. and Yanada, M. (1999) : Multielement compositions of marine phytoplankton samples from coastal areas of Japan by instrumental neutron activation analysis. *Biol. Trace Elem. Res.*, **71-72**, 331-342.
- Masuzawa, T., Takada, J. and Seki, K. (2002) : Multi-element compositions of marine phytoplankton samples from the northern North Pacific and the Bering Sea. *海洋化学研究*, **15**, 120-131.
- 松波武雄 (1993) : 北海道中央部新第三系堆積盆の塩水について. *地下資源調査所報告*, **65**, 55-72.
- 松波武雄 (1995) : 北海道の海岸域に分布する高濃度塩水について. *地下資源調査所報告*, **67**, 41-58.
- 三田 勲, 樋口康則, 樋口朋之 (2006) : ヨウ素を含有するかん水の濃集機構. *日本海水学会誌*, **60**, 91-97.
- 三田 勲, 和気史典, 国末彰司 (2003) : 九十九里地域におけるガス水比およびヨウ素濃度を規制する要一特に, 海底扇状地堆積物および断層が果たす役割について一. *石油技術協会誌*, **68**, 111-123.
- Moran, J.E., Fehn, U. and Teng, R.T.D. (1998) : Variations in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in recent marine sediments : evidence for a fossil organic component. *Chem. Geol.*, **152**, 193-203.
- Muramatsu, Y., Fehn, U. and Yoshida, S. (2001) : Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from the iodine brines in Chiba, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **192**, 583-593.
- 中井信之, 吉田 裕, 安藤直行 (1974) : 石油, 天然ガス鉱床の同位体地球化学. *地球化学*, **7-8**, 87-98.
- Oba, Y., Futagami, T. and Amachi, S. (2014) : Enrichment of a microbial consortium capable of reductive deiodination of 2,4,6-triiodophenol. *J. Biosci. Bioeng.*, **117**, 310-317.
- Price, N.B., Calvert, S.E. and Jones, P.G.W. (1970) : The distribution of iodine and bromine in the sediment of the southwestern Barents Sea. *J. Mar. Res.*, **28**, 22-34.
- Price, N.B. and Calvert, S.E. (1973) : The geochemistry of iodine in oxidised and reduced recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2149-2158.
- Price, N.B. and Calvert, S.E. (1977) : The contrasting geochemical behaviors of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1769-1775.
- Ritalahti, K.M., Amos, B.K., Sung, Y., Wu, Q., Koenigsberg, S.S. and Löffler, F.E. (2006) : Quantitative PCR targeting 16S rRNA and reductive dehalogenase genes simultaneously monitors multiple dehalococcoides strains. *Appl. Environ. Microbiol.*, **72**, 2765-2774.
- Saenko, G.N., Kravtsova, Y.Y., Ivanenko, V.V. and Sheludko, S.I. (1978) : Concentration of iodine and bromine by plants in the seas of Japan and Okhotsk. *Mar. Biol.*, **47**, 243-250.
- Sufita, J.M., Horowitz, A., Shelton, D.R. and Tiedje, J.M. (1982) : Dehalogenation: A novel pathway for the anaerobic biodegradation of haloaromatic compounds. *Science*, **218**, 1115-1117.
- 須藤能光 (1967) : 日本における油田・ガス田塩水の地球化学的研究. *石油技術協会誌*, **32**, 286-296.
- 鈴木隆広, 柴田智郎 (2007) : 北海道, 日本海側北部の温泉資源. *北海道立地質研究所報告*, **78**, 15-20.
- 高橋功二, 福沢仁之, 和田信彦, 保柳康一, 岡 孝雄 (1984) : 北海道北部, 日本海沿岸地域の新第三系—その層序と古地理について—. *地球科学*, **38**, 299-312.
- 玉村修司, 赤塚真依子, 井川怜欧, 越谷 賢, 清水 了, 上野晃生, 大味 泰, 金子勝比古, 五十

- 嵐敏文, 丸井敦尚 (2014) : 北海道北西部の声間層～沖積層に胚胎する溶存メタンの起源. 地球化学, **48**, 39-50.
- Togo, Y.S., Kazahaya, K., Tosaki, Y., Morikawa, N., Matsuzaki, H., Takahashi, M. and Sato, T. (2014) : Groundwater, possibly originated from subducted sediments, in Joban and Hamadori areas, southern Tohoku, Japan. *Earth, Planets and Space*, **66**, 131.
- Togo, Y.S., Takahashi, Y., Amano, Y., Matsuzaki, H., Suzuki, Y., Terada, Y., Muramatsu, Y. Ito, K. and Iwatsuki, T. (2016) : Age and speciation of iodine in groundwater and mudstones of the Horonobe area, Hokkaido, Japan : Implications for the origin and migration of iodine during basin evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **191**, 165-186.
- Tomaru, H., Lu, Z., Fehn, U. and Muramatsu, Y. (2009) : Origin of hydrocarbons in the Green Tuff region of Japan: ¹²⁹I results from oil field brines and hot springs in the Akita and Niigata Basins. *Chem. Geol.*, **264**, 221-231.
- Tomaru, H., Ohsawa, S., Amita, K., Lu, Z. and Fehn, U. (2007) : Influence of subduction zone settings on the origin of forearc fluids: Halogen concentrations and ¹²⁹I/I ratios in waters from Kyushu, Japan. *Appl. Geochem.*, **22**, 676-691.
- 富田純平, 高田貴裕, 玉村修司, 張頸, 高畠容子, 秋田藤夫, 長尾誠也, 山本政儀 (2014) : 北海道中・西部における塩化物泉中のラジウム (Ra) 同位体. *温泉科学*, **64**, 146-164.
- 太秦康光, 那須義和 (1960a) : 温泉の化学的研究 (第 51～54 報) (第 53 報) 温泉水中の塩素, 臭素, ヨウ素について. *日本化学雑誌*, **81**, 405-413.
- 太秦康光, 那須義和 (1960b) : 温泉の化学的研究 (第 51～54 報) (第 52 報) 油田塩水と温泉水の化学成分の比較. *日本化学雑誌*, **81**, 401-404.
- Valentine, D.L. (2011) : Emerging topics in marine methane biogeochemistry. *Ann. Rev. Mar. Sci.*, **3**, 147-171.
- Yeager, C.M., Amachi, S., Grandbois, R., Kaplan, D.I., Xu, C., Achwehr, K.A. and Santschi, P.H. (2017) : Microbial transformation of iodine: from radioisotopes to iodine deficiency. *Adv. Appl. Microbiol.*, **101**, 83-136.
- Young, E.G. and Langille, W.M. (1958) : The occurrence of inorganic elements in marine algae of the Atlantic provinces of Canada. *Can. J. Bot.*, **36**, 301-310.
- Yu, Y., Lee, C., Kim, J. and Hwang, S. (2005) : Group-specific primer and probe sets to detect methanogenic communities using quantitative real-time polymerase chain reaction. *Biotechnol. Bioeng.*, **89**, 670-679.

(2019年11月22日 日本温泉科学会第72回大会にて発表)