

地球表層環境のヨウ素 129 研究の現状と考察：地質環境長期安定性評価に向けて

三ツ口丈裕*1 岡部宣章*2 國分(齋藤)陽子*1 松崎浩之*3*4

高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、その処分システムが持つべき隔離機能が数万年間は自然現象で損なわれる恐れのないサイト選定をすることが前提であるとともに、サイト固有の地質環境やその長期的変化を見込んだ上で合理的な処分システムを構築する必要がある。近年、日本国の地質環境の長期安定性を評価する目的で、本邦の地下流体（深部地下水、温泉水、油田や天然ガス田に付随する鹹水など）の元素・同位体組成の研究が進められており、ヨウ素およびその放射性同位体であるヨウ素 129 (^{129}I : 半減期 1,570 万年) もその研究対象に含まれている。本総説では、地球表層の様々な天然物質のヨウ素含有量およびヨウ素 129/127 同位体比 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比) に関する知見、試料の前処理・測定法、日本国内の地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比データについて概説し、さらに、そのデータの解釈・問題点および不確実性、そして地質環境長期安定性評価に向けた示唆について述べる。

Keywords: ヨウ素 129, 地下流体, 地殻変動, 地質環境長期安定性, 地層処分

Geological disposal of high-level radioactive waste requires not only selecting sites appropriate for the waste repository, where its isolation ability would not be damaged by natural phenomena for several tens of thousands of years, but also rationally constructing the disposal system depending on site-specific geological environments and their anticipated long-term variability. Recently, elemental/isotopic compositions of underground fluids (deep groundwaters, hot/cold spring waters, brines associated with oil and natural gas reservoirs, and so on) in Japan have been studied for evaluating the long-term stability of the geological environments of this country. Iodine and its radioactive isotope ^{129}I (half-life = 15.7 million years) are included in the subjects of the study. The current review paper provides overviews of (i) the iodine content and iodine-129/127 ratio ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio) of various materials in Earth's surface layers, (ii) relevant sample pretreatments and measurements, and (iii) $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ data of the underground fluids in Japan, then gives (iv) some interpretations of the fluid $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ data, along with their problems and uncertainties, and (v) some implications towards evaluating the long-term stability of geological environments.

Keywords: iodine-129, underground fluids, tectonics, long-term stability of geological environments, geological disposal

1 緒言

1.1 背景

日本では 1960 年代以降、商業目的の原子力発電が行われており、火力発電や水力発電と共に国内エネルギー供給源としての役割を果たしてきた。火力発電では二酸化炭素の発生による地球温暖化が問題となる一方、原子力発電では二酸化炭素の発生はないものの、放射性廃棄物の処分が問題となる。例えば、高レベル放射性廃棄物は強い放射線を数千年オーダーで出し続けるため、これよりも十分に長い期間（数万年）、人間生活圏から隔離して安全に処分する必要がある。この処分方法について原子力発電保有国や関連国際機関で研究・検討を重ねた結果、高レベル放射性廃棄物を十分な厚みの金属製容器（オーバーパック）や粘土質緩衝材（ベントナイト）で厳重に密閉し、これを地下数百 m（日本の場合は地下 300 m 以深）の安定した環境に埋設するという、いわゆる地層処分が国際的共通認識となった [1,2]。フィンランドとスウェーデンでは既に地層処分地が決定され、前者では同国南部のオルキルオト原子力発電

所に隣接する処分場「オンカロ」が建設中であり（2024～2025 年には運用開始予定：処分深度は 400～450 m）、後者では同国南部のフォルスマルク原子力発電所の隣接地での処分場建設が承認された（処分深度は約 500 m）。なお、日本では、原子力発電で生じた使用済燃料は再処理（再利用可能なプルトニウム、ウランを回収）・減容化され、残った廃液をガラス固化体にして、これを高レベル放射性廃棄物として地層処分するが、上記 2 カ国では使用済燃料を再処理せずに地層処分することになっている。

日本列島は環太平洋火山帯の上に位置し、4 枚のプレート運動（太平洋プレート、フィリピン海プレート、ユーラシアプレート、北米プレート）の影響を受けているため、地殻変動や火成活動が活発である。したがって、日本国内における地層処分地の選定にあたっては、マグマの貫入・噴火や断層運動に伴う岩盤破壊のような地層処分システムに著しい影響を及ぼす現象が発生する可能性や、地殻変動によって生じる地質環境の長期的変化（温度、圧力、物性、化学組成などの変化）を予測・評価することが重要となる。日本国内の地質・地下環境・地殻変動に関する知見はかなり豊富に蓄積されており、調査・研究手法も多岐にわたっている。すなわち、古典的地質調査をはじめ、岩石鉱物・地下流体（温泉水・地下水・鹹水・天然ガス）の地球化学的分析や年代測定、地震波解析、測地学的解析（例えば GNSS 測量）、物理探査（例えば地磁気地電流法）など、様々な方法が用いられており、過去数百万年～現在までの日本国内の地質・地下環境の物理的・化学的変化や、その安定性/変動性に関する評価が行われている。特に近年では、日本列島の地下流体の元素濃度・同位体測定が、地質環境の物質循環や長期安定性の評価/解明に寄与するという仮説のもと、様々な場所から地下流体試料が採取・研究されている [3-8]。そして、この研究項目にはヨウ素 129（半減期 1,570 万年）が含まれる。その理由は、上部マントル・スラ

A review and interpretation of iodine-129 in Earth's surface layers: Towards evaluating the long-term stability of geological environments by Takehiro MITSUGUCHI (mitsuguchi.takehiro@jaea.go.jp), Nobuaki OKABE, Yoko SAITO-KOKUBU, Hiroyuki MATSUZAKI

*1 日本原子力研究開発機構 東濃地科学センター
Tono Geoscience Center, Japan Atomic Energy Agency
〒509-5102 岐阜県土岐市泉町定林寺 959-31

*2 国立環境研究所
National Institute for Environmental Studies
〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

*3 東京大学 総合研究博物館・タンデム加速器分析室
Micro Analysis Laboratory, Tandem Accelerator (MALT), The University Museum, The University of Tokyo
〒113-0032 東京都文京区弥生 2-11-16

*4 東京大学 大学院工学系研究科・原子力国際専攻
Department of Nuclear Engineering and Management, School of Engineering, The University of Tokyo
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

(Received 9 November 2023; accepted 9 September 2024)

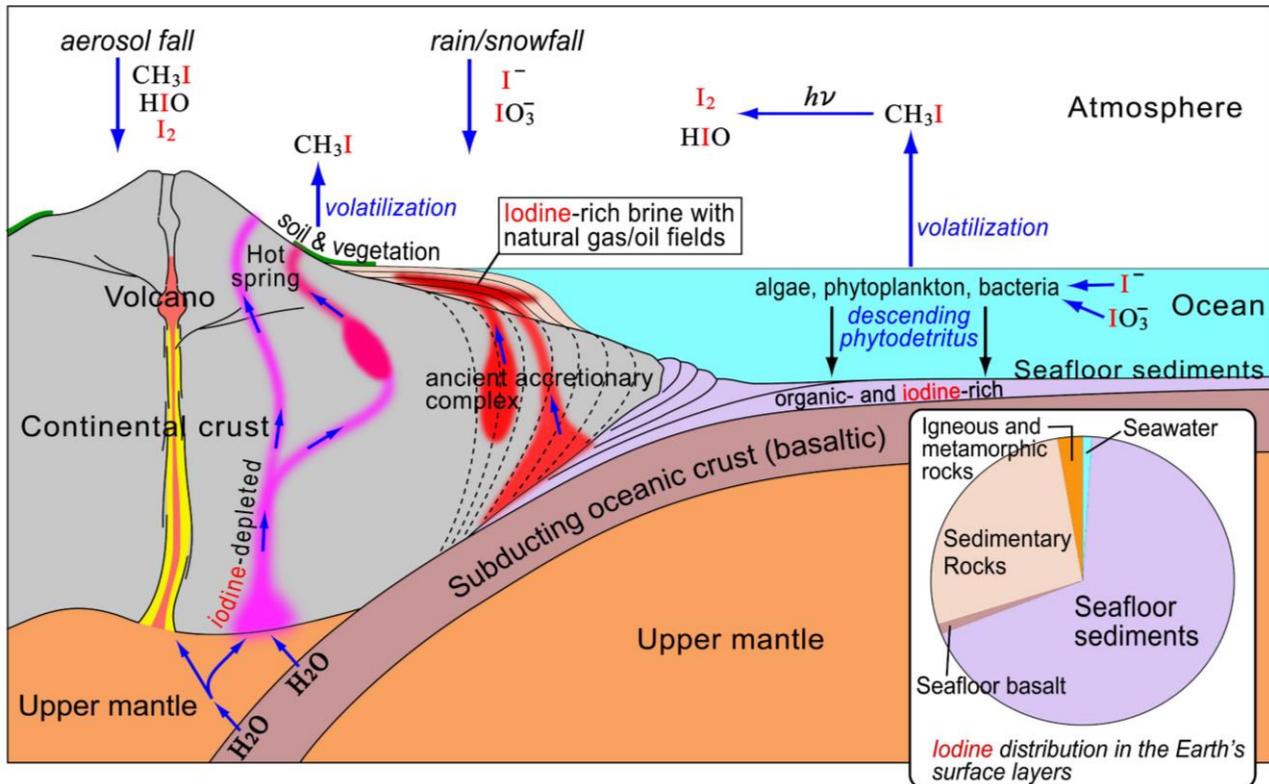
ブ・大陸地殻における地質年代スケールでの流体移動の評価にヨウ素 129 が有効であり、ひいては深部地質環境の解明に寄与する可能性があるからである。本総説では、(i) 地球表層でのヨウ素の分布・動態・循環、(ii) ヨウ素 129 の起源・分布、(iii) 地球表層試料のヨウ素濃度・ヨウ素 129 測定法などについて概説し、さらに、(iv) 日本国内の地下流体試料（深部地下水、温泉水、油田や天然ガス田に付随する鹹水など）のヨウ素 129 データを紹介・考察し、(v) 当該研究の地質環境長期安定性評価に向けた示唆について述べる。

1.2 ヨウ素の性質および地球表層での分布・動態・循環

ヨウ素 (I) は周期表第 17 族のハロゲンと呼ばれる元素グループに属するが、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br) もこのグループに属する。ハロゲンは反応性・揮発性が高く、自然界において単体で存在することは極めて稀である。ヨウ素の単体は常温常圧 (20~25 °C・1 気圧) では金属光沢のある黒色分子結晶 (I₂) であるが、開放系 (自然界) に放置すると昇華してヨウ素ガス (I₂) になり、その多くが他元素 (酸素、水素、炭素など) と化合する。そしてこの化合反応の多くには、ハロゲンの特質である光化学反応が寄与する。このような顕著な揮発・反応性により、ヨウ素を

含むハロゲンは概して分析化学では扱いにくく、精密な定量・議論が比較的難しい。

地球表層ではヨウ素は約 8.7×10^{15} kg 存在すると見積もられており、このうちの 68% (5.9×10^{15} kg) が海洋堆積物、28% (2.4×10^{15} kg) が堆積岩、約 2.6% (2.3×10^{14} kg) が火成岩・変成岩、0.8% 程度 (7.0×10^{13} kg) が海水、0.6% 程度 (5.4×10^{13} kg) が海洋地殻 (玄武岩質) に存在すると考えられている [9-11] (Fig. 1)。海洋堆積物と堆積岩のヨウ素存在率を合わせると 96% となり、大陸地殻の大部分を占める火成岩や変成岩のヨウ素存在率を圧倒している。海洋堆積物中のヨウ素存在量が大きい理由は、ヨウ素が親生物 (biophilic) 元素であり、特に海藻類・植物プランクトンに吸収・濃縮されて (これらの一部は動物に捕食されて)、それらの遺骸・糞粒が海中で完全には分解されずに粒子状物質 (マリンスノー) として沈降・堆積した結果と考えられる [12]。したがって、海洋堆積物のヨウ素のうち、かなりの部分が有機態で存在していると思われる。海水中のヨウ素のほとんどはヨウ素酸イオン (IO₃⁻) として存在しているが、例外的に海洋表層 (水深 100 m 未満の有光層) では微生物の作用で、ある程度の IO₃⁻ が還元されてヨウ化物イオン (I⁻) になり (I⁻ = 10-40%; IO₃⁻ = 90-60%) [13-15]、この I⁻ の一部はヨウ化メチル (CH₃I) やヨウ素ガス (I₂) と



Oceanic/Continental crust + Uppermost mantle = Oceanic/Continental plate

Fig.1 Cross-sectional view of the Earth's surface layers (atmosphere, ocean, sediments, oceanic and continental crusts, and upper mantle) in the fore-arc area, showing the circulation of iodine (in red), where (i) its biochemical and photochemical reactions in the biosphere, atmosphere, and hydrosphere and (ii) its possible upward mobilization with deep fluids in the continental crust are described. Iodine-rich brine associated with natural gas/oil fields nearby the coast may originate from accretionary complex and/or subducting seafloor sediments. Iodine-depleted spring water, far inland from the subduction zone, may be derived from the upper mantle where dehydration of the subducting oceanic crust occurs. About 70 % of iodine within the Earth's surface layers exists in seafloor sediments, as indicated in the lower right pie chart. The figure and pie chart are based on [10], with many additions and alterations to the originals.

なって大気に放出される [10,11,13-20]. 大気中でヨウ素は光化学反応を含む複雑な反応を経て, CH_3I , I_2 , HIO , CH_2I_2 , IO などの多様な気体となり, エアロゾル態も形成する. 大気から地表へのヨウ素の移行過程は, 主に降水・降雪, 植生・土壌への吸着, エアロゾル沈着などであろう [10,11,19]. 地表・地殻から海洋へのヨウ素の移行は風化・侵食・河川/湧水流出によると考えられる [21]. また, 火山活動などによって地殻中のヨウ素が大気・海洋に放出される過程も考えられる [21,22].

上述のように, 地球表層に存在するヨウ素の約 7 割が海洋堆積物中に存在すると考えられるが, 海洋地殻 (プレート) が大陸地殻下に沈み込む過程で, その上の海洋堆積物の一部も一緒に沈み込んでゆく [10,11,20] (Fig. 1). この沈み込み過程で揮発性の高いヨウ素は, 炭化水素や二酸化炭素 (堆積物中の有機物や炭酸塩の分解で生成) および間隙水とともに海洋堆積物から大陸地殻へ移行し, 深部地下水・温泉水や鹹水の溶存成分になると考えられる. Table 1 には様々な地球表層試料のヨウ素濃度が示されているが, 濃度の高い順に, 海藻類・植物プランクトン>海洋堆積物>鹹水>土壌 \geq 深部地下水・温泉水>海水>河川水・湖水>降水>>大気であり, さらに, 堆積岩 (石灰岩, 頁岩, 砂岩)>>火成岩・変成岩 (カンラン岩, 玄武岩, 安山岩, 花崗岩, グラニュライト, 片麻岩, 大理石) である [8,9,11-16,19-21,23-36].

Table 1 Typical concentrations of iodine (^{127}I) for various samples from the Earth's surface environment

Sample material	Iodine (^{127}I) concentration (ppm [w/w])	Reference
Atmosphere (lower troposphere)	$[1-20]\times 10^{-6}$ ^[a]	[19,21,23,24]
Marine algae/phytoplankton	20-2,500	[9,12,23,24]
Marine sediments	2-400	[9,24,25]
Seawater	0.04-0.06	[11-16,24,25]
Rainwater	0.001-0.005	[24-26]
River and lake water	0.001-0.02	[23,24]
Deep groundwater and spring water	0.05-50	[8,11,20,27-35]
Underground brine	50-200	[11,20,27-32]
Soils	0.4-55	[36]
Limestone	0.2-4	[9]
Shale	0.2-6	[9]
Greywacke and sandstone	0.05-0.2	[9]
Peridotite	0.01	[9]
Basalt	0.005-0.02	[9]
Andesite	0.004-0.07	[9]
Granite	0.002-0.08	[9]
Granulite	0.01-0.02	[9]
Gneiss	0.01-0.05	[9]
Marble	0.03	[9]

^[a] in units of mg per m³ of air, roughly equal to ppm [w/w]

海藻類・植物プランクトンのヨウ素濃度は桁違いに高いが, (i) 海洋植物のヨウ素/炭素重量比 ($10^{-4}\sim 10^{-2}$ [12,37]), (ii) 全海洋植物バイオマス (藻類・海草類: 1.0×10^{12} kg 炭素 [38]) および(iii) 全海洋粒子態有機物量 (植物プランク

トンやその遺骸・排泄物: 1.8×10^{13} kg 炭素 [39]) を用いて全海洋植物体 (遺骸・排泄物粒子を含む) の総ヨウ素量を概算すると $1.9\times [10^9\sim 10^{11}]$ kg となり, これは全海洋水のヨウ素量 (7.0×10^{13} kg: 上記) の 0.3%未満に過ぎない (Fig. 1 の円グラフでは表示できないほど小さい). よって, 海藻類・植物プランクトンなどの海洋植物体は, 地球表層でのヨウ素貯留体として占める割合は非常に僅かだが, 海水から海洋堆積物へのヨウ素輸送においては支配的な役割を担っていると考えられる. 以上のことを総合すると, 地球表層におけるヨウ素の地質年代スケールでの主要循環経路は, (i) 海水から海藻類・植物プランクトンへの濃縮・沈降 → (ii) 海洋堆積物への蓄積 → (iii) プレート運動による大陸地殻への移行 → (iv) 深部地下流体中での滞留 → (v) 鹹水・温泉水・湧水として地表/大陸棚/大陸斜面へ上昇 → (vi) 海洋への回帰と結論づけられる.

1.3 ヨウ素 129 について

ヨウ素には 37 種の同位体が知られているが, 質量数 127 の ^{127}I が唯一の安定同位体であり, その他は全て放射性同位体である. これらの放射性同位体の中で, 質量数 129 の ^{129}I は半減期が 1,570 万年の長寿命核種であるが (β^- 線 [$E_{\text{max}}: 154.4$ keV], γ 線 [39.6 keV], x線 [29-30 keV]) を放出して安定核種 ^{129}Xe になる), その他は全て半減期 60 日未満の短寿命核種である. これらのヨウ素同位体の天然存在比率は, ^{127}I がほぼ 100%, ^{129}I が 10^{-10} %程度であるため, ヨウ素は単核種元素かつモノアイソトピック元素といえる. よって地球科学研究で扱われるヨウ素放射性核種は ^{129}I であり, 地球表層におけるその生成過程は次の 3 つにほぼ限定される: (i) 大気中のキセノン (Xe) と宇宙線の核反応; (ii) 地殻・海洋中のウラン (U) の自発核分裂; (iii) 西暦 1945 年以降の人類核活動 (核爆弾の使用, 核燃料の使用・再処理). 人類核活動前の大気水圏中の ^{129}I の量は 100~260 kg 程度と見積もられており [20,27,28,40-42], 概して一定であったと仮定されている. 一方, 人類核活動により大気水圏に放出された ^{129}I の量は西暦 2000 年には 5,500~6,000 kg (核活動前の約 21~60 倍) に達し, その大半は英国セラフィールドおよび仏国ラ・アージュの核燃料再処理施設からの処理水の海洋放出によるものである. これら 2 つの再処理施設から海洋放出された処理水は, 北海を経由してノルウェー沿岸流で運ばれ, 現在のところノルウェー海・北極海周辺に滞留している (大西洋にはほとんど流出していない) と考えられる [40,41,43]. ちなみに, 大気放出された人為起源 ^{129}I の量は, 大気圏核爆発 (西暦 1945 年~1980 年) から 50~150 kg, 核燃料再処理施設から 900 kg 程度と見積もられている [20,40-46]. この人為起源 ^{129}I は世界中の地表面, 海表面, 雪氷面を著しく汚染し, その結果, 大部分の地球表層試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は人類核活動前と比べて数桁上昇した. これにより人類核活動前の地球表層環境の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を知ることは容易ではなくなったが, (i) 海底堆積物, (ii) 人類核活動前に採取された海草/海藻の標本, (iii) サンゴ骨格年輪 (人類核活動前の年輪) の測定, および(iv) モデル計算により, 海洋でのその値は $[0.5\sim 3.0]\times 10^{-12}$ と推定されている [28,47-54]. この推定には, 1883 年に宮城県

と北海道の沿岸海域で採取された4つの海藻試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 $[(0.52, 0.55, 0.67, 1.4) \times 10^{-12}]$ が含まれている [50]. また、日本国内の地下流体 (深部地下水・温泉水や鹹水) のうち、人類核活動の影響が及んでいないと思われる試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は $[0.03 \sim 0.3] \times 10^{-12}$ 程度であるが [8,11,20,29-35], 上記の人類核活動前の値と比べると一桁低くなっており、これは地下流体中の ^{129}I の放射壊変で説明することができる (本稿 4 節参照). これに比べて、近年 (1980~1990 年代以降) の地球表層試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は、太平洋表層水が $10^{-11} \sim 10^{-10}$ (北半球 > 南半球), 日本の表層土壌が $10^{-10} \sim 10^{-8}$, 日本の天水 (降水や河川水) が 10^{-8} 程度, 福島第一原発事故の影響を受けた周辺表層土壌 (2011 年 6 月時点) が $10^{-7} \sim 10^{-6}$, 上述の北海の表層水が $10^{-8} \sim 10^{-6}$ 程度 (2010 年 11 月) である [20,26,36,40,51-57]. これら様々な試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の範囲を示したものが Fig. 2 である. 参考として, スイスのフィッシャーホルン (標高 4,049 m) で採取された氷河コア試料の ^{129}I 濃度は, 人類核活動の影響により 1950 年から 1980 年代半ばにかけて約 100 倍になっている ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は測定されていない) [58].

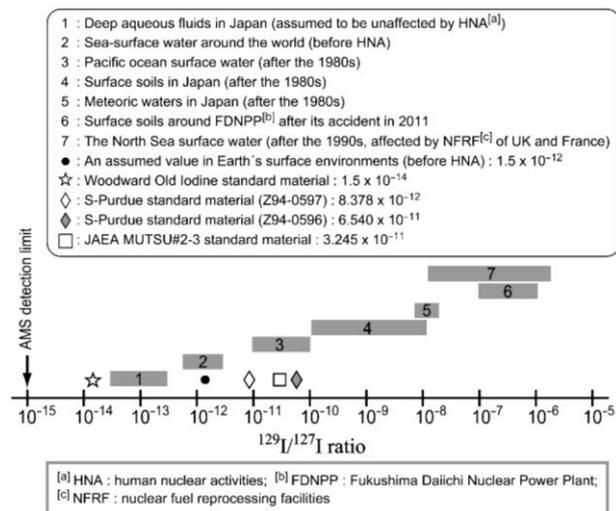


Fig.2 Approximate $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ranges for several kinds of aqueous and soil samples affected or not by human nuclear activities (HNA) since 1945 (numbered as 1 to 7), together with (i) an assumed $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ value of Earth's surface environments before HNA (filled circle) and (ii) $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ values of four standard materials applicable for the AMS measurement (star, diamonds, and square) [20,48,54,63-65].

2 ヨウ素 129 測定の前処理法

一般に, ^{129}I 測定には中性子放射化分析法 (NAA), 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS), 表面電離型質量分析法 (TIMS), 加速器質量分析法 (AMS) などが用いられるが, 各々の検出限界を $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比としてみると, NAA が 10^{-9} 程度, ICP-MS と TIMS が 10^{-8} 程度, AMS が 10^{-15} である [11,20,59,60]. したがって, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が $10^{-12} \sim 10^{-15}$ オーダーの天然試料の測定ができるのは AMS のみである (Fig. 2). よって本節では, AMS を用いた地球環境試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比

測定のための前処理法を概説する. AMS による $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定を行うには, まず試料からヨウ素を抽出し, 最終的に 1 mg 程度のヨウ化銀 (AgI) 沈澱を得るのが理想的である. この処理過程は当然ながら取扱う試料によって異なる. 本節では天然水, 土壌・有機物, 炭酸塩の前処理法を述べる. この前処理には試料のヨウ素濃度測定が伴うが, これに最もよく用いられるのは ICP-MS である (簡便で検出限界が最も低い).

2.1 天然水試料

天然水試料には海水, 湖水, 降水, 河川水などの表層水や, 深部地下水・温泉水, 鹹水などの地下流体があるが, 最初に行うべきは試料のヨウ素濃度測定であり, その手順は概して次の通りである: (i) 試料を $0.2 \sim 0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルタで濾過; (ii) この濾過試料から少量を分取し (残りは $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定に使用), 適宜純水で希釈後, 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{OH}]^-$) 水溶液を適量添加・均質化; (iii) この溶液のヨウ素 (^{127}I) 濃度を ICP-MS で測定する [11,35,61]. この測定で用いられる内標準補正元素としてはテルル (^{126}Te , ^{128}Te) やセシウム (^{133}Cs) がある [52-54]. 測定の結果, 濾過試料のヨウ素濃度が 1 mg/L である場合, 理論上はこの試料 540 mL から 1 mg の AgI 沈澱が得られるはずなので, これ位の容量に対して有機溶媒抽出 (2.5 節) を行う. 濾過試料のヨウ素濃度が 0.1 mg/L 以下の場合, 1 mg の AgI 沈澱を得るには 5.4 L 以上の容量が必要であり, 試料量が足りたとしても作業が大変になる. このような場合は数百 mL の濾過試料に, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が既知のヨウ素含有水溶液 (例えばヨウ素濃度 = 1,000 mg/L を 0.5 mL) を担体として添加・均質化し (担体添加同位体希釈法: 2.4 節), 1 mg 程度の AgI 沈澱が得られるようにしてから有機溶媒抽出 (2.5 節) を行う [11,35].

2.2 土壌・有機物試料

Schnetger and Muramatsu (1996) は地質・生物試料中のハロゲン (ヨウ素, 臭素, 塩素, フッ素) を ICP-MS やイオンクロマトグラフィーで測定するための前処理法 (ハロゲン抽出法) として, 熱加水分解法 (Pyrohydrolysis 法) を考案

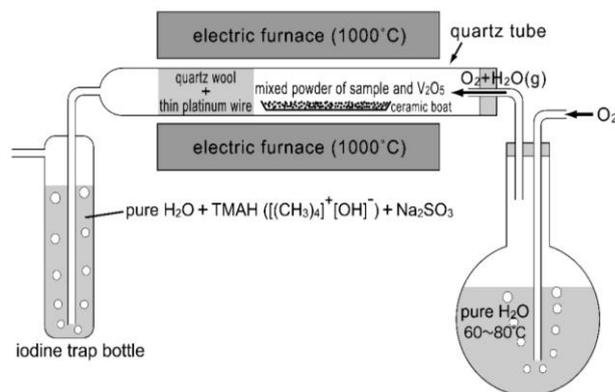


Fig.3 Combustion apparatus for iodine extraction from solid (powder) samples; this method has recently been applied to pretreatment of soil/organic powder samples for the AMS $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ measurement. The figure is modified after [36,62].

した (Fig. 3) [62]. Muramatsu and Wedepohl (1998)はこの手法を、地殻主要部分を構成する約 300 個の岩石試料に適用し、地球表層 (海洋～地殻) のヨウ素の分布・循環を見積もった [9] (Table 1 参照). これ以降、特に土壌・有機物試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定の前処理では専らこの熱加水分解法が用いられている [36,56]. この手法では、細粒・粉末化した土壌・有機物試料 (0.1~1 g 程度) を等量の五酸化バナジウム (V_2O_5) と混合して細長い試料皿 (セラミック製) に入れ、これを石英管に入れて密閉し、その中へ酸素と水蒸気の混合ガス (60~80 °C) を低流速で導入しながら電気炉で 1,000 °C に加熱する. この試料皿の後方には細長い白金線を巻いた石英ウールを充填する. この白金線は有機物を分解する触媒として働き、石英ウールは試料皿から粉末が後方へ飛散するのを防ぐ役割がある. この一連の手順により、粉末試料からヨウ素が揮発し、混合ガス流となって石英管から排出され、吸収瓶の中で捕集される. 吸収瓶には TMAH と亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) の水溶液が入っており、後者の還元作用によってヨウ素ガス (I_2) は Γ となって水溶液中で安定的に捕集される. 続いて、吸収瓶の水溶液から少量を分取・希釈してヨウ素 (^{127}I) 濃度を ICP-MS で測定し (内標準補正元素は 2.1 節で既述)、水溶液中のヨウ素量が少ない場合は、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が既知のヨウ素含有水溶液を担体として添加・均質化し (担体添加同位体希釈法: 2.4 節)、最終的に 1 mg 程度の AgI 沈澱が得られるようにした後で有機溶媒抽出 (2.5 節) を行う.

2.3 炭酸塩試料

石灰岩、大理石、貝殻やサンゴ骨格といった天然炭酸塩試料に対してヨウ素抽出・濃度測定を行う場合、2.2 節で述べた熱加水分解法 (Pyrohydrolysis 法) [9] が適用できる (Table 1)、近年ではリン酸 (22~26 w/w % H_3PO_4) に試料を溶解する方法も確立されている [51-54]. このリン酸溶解法による前処理手順の一例を以下に述べる: (i) 12~13 g の試料を希塩酸 (例えば 150 mL の 0.16 mol/L HCl) の中で超音波洗浄し、試料表面の約 10% (1.2 g) を溶解・除去することにより、人為起源 ^{129}I 汚染の可能性を排除する; (ii) 試料を純水で数回超音波洗浄し、クリーンベンチ内で常温乾燥後、メノウ乳鉢で粉碎・均質化する; (iii) この粉末試料から 10 g を分取し、純水で洗浄・遠心分離して上澄み液を捨てる; (iv) 26 w/w % H_3PO_4 を加えて試料を完全溶解し、100 mL の溶解液とする; (v) 溶解液を 0.2~0.45 μm のメンブレンフィルタ (耐酸性) で濾過する; (vi) 濾過溶液から微量 (例えば 0.5 mL) を分取・希釈してヨウ素 (^{127}I) 濃度を ICP-MS で測定する (内標準補正元素は 2.1 節で既述); (vii) 天然炭酸塩試料 10 g に含まれるヨウ素量は一般に数十 μg 以下であり (Table 1 参照; [9,51-54])、これから得られる AgI 沈澱は 0.1 mg 以下にしかならないので、濾過溶液に、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が既知のヨウ素含有水溶液 (例えばヨウ素濃度 = 1,000 mg/L を 0.5 mL) を担体として添加・均質化し (担体添加同位体希釈法: 2.4 節)、最終的に 1 mg 程度の AgI 沈澱が得られるようにした後で有機溶媒抽出 (2.5 節) を行う.

2.4 担体添加同位体希釈法

既述のように、AMS による $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定をするためには、試料からヨウ素を抽出して最終的に 1 mg 程度の AgI 沈澱 (乾燥粉末) を得るのが理想的である. 一方、試料量が少ない場合や、試料のヨウ素濃度が低い場合は、極微量の AgI 沈澱 (例えば < 0.1 mg の乾燥粉末) しか得られないことがある. このような場合、(i) 静電気による飛散・付着などで沈澱の回収が困難になる、(ii) 前処理環境からの ^{129}I 汚染を受けやすくなる、(iii) AMS 測定時に十分な ^{129}I 計数が得られない可能性があるなどの弊害が生じる. これらを回避するため、予め試料溶液に、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が既知のヨウ素含有水溶液を適量添加することで AgI 沈澱量を増やす手法を担体添加同位体希釈法という. この「 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が既知のヨウ素含有水溶液」(すなわちヨウ素担体水溶液) の調製手順の一例を以下に示す: (i) 米国 Woodward Iodine 社製のヨウ素結晶 (*Woodward Old Iodine [WOI]*: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 = 1.5×10^{-14} [63]; Fig. 2 参照) をスライドガラス上に 100 mg 秤量し; (ii) これを即座に 100 mL の 1% Na_2SO_3 水溶液に入れて密閉・溶解するとヨウ素濃度が 1,000 mg/L の担体水溶液が得られる (ヨウ素は Γ として溶存).

試料溶液の容量、ヨウ素濃度、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比をそれぞれ V_S , C_S , R_S とし、添加するヨウ素担体水溶液の容量、ヨウ素濃度、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比をそれぞれ V_C , C_C , R_C として、最終的に得られる AgI 沈澱の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を R_M とすれば次式が成り立つ.

$$R_M = \frac{V_S \cdot C_S \cdot R_S + V_C \cdot C_C \cdot R_C}{V_S \cdot C_S + V_C \cdot C_C} \quad (\text{式 1})$$

右辺において R_S 以外は全て既知であり (C_S は ICP-MS で測定; ヨウ素担体に *WOI* を用いた場合は $R_C = 1.5 \times 10^{-14}$)、左辺の R_M には AMS 測定値を代入できるので R_S が計算できる. 実際には、試料前処理過程で発生する ^{129}I バックグラウンド汚染が R_M 測定値に影響するので、これを補正した上で R_S を計算する必要がある (2.5 節の操作ブランク補正を参照). なお、添加するヨウ素担体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 (R_C) と量 ($V_C \cdot C_C$) は、試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 (R_S) の予想範囲およびヨウ素量 ($V_S \cdot C_S$) を考慮して適切に選択・調整する必要がある.

2.5 有機溶媒抽出・ヨウ化銀沈澱調製・操作ブランク補正

上述の前処理 (2.1 節~2.3 節) で得られた試料溶液からのヨウ素の有機溶媒抽出を簡潔に述べると次のようになる: まず試料溶液中のヨウ素を全て Γ にして、次にこれを I_2 にして有機溶媒へ移し、最後に再び Γ に戻して有機溶媒から純水に移す. 使用する有機溶媒は I_2 (無極性分子) と親和する四塩化炭素 (CCl_4)、ヘキサン (C_6H_{14})、クロロホルム (CHCl_3) といった無極性または微極性の溶媒である. 抽出手順の一例を詳述すると次のようになる: (i) 分液漏斗に試料溶液とヘキサンを入れる (前者は下層、後者は上層になる); (ii) 試料溶液に Γ と IO_3^- が共存している場合またはその可能性がある場合、 Na_2SO_3 水溶液を添加して分液漏斗を振盪する (IO_3^- は全て Γ に還元される); (iii) 少量の濃

塩酸 (HCl) を添加して試料溶液を酸性にした後、亜硝酸ナトリウム (NaNO₂) 水溶液を添加して分液漏斗を振盪する (試料溶液中で 2I⁻ → I₂ となって上層のヘキサンに移る; ヘキサンは濃い赤紫に呈色する); (iv) 試料溶液 (下層) を別容器に移した後、呈色ヘキサンを別の分液漏斗に移す; (v) 試料溶液を別容器から元の分液漏斗に戻し、これに再びヘキサンと NaNO₂ 水溶液を加えて振盪する (大抵の場合、試料溶液に微量の I⁻ が残っているので、これが上層のヘキサンに移って淡い赤紫に呈色する); (vi) 試料溶液 (下層) を捨てて、呈色ヘキサンを別の分液漏斗 (濃い赤紫の呈色ヘキサンが入っている) に追加する; (vii) 呈色ヘキサンが入っている分液漏斗に純水を加え、さらに Na₂SO₃ 水溶液を添加して振盪する (I₂ は 2I⁻ になり、上層のヘキサンから下層の純水+Na₂SO₃ 水溶液に移る; ヘキサンは消色する); (viii) 純水+Na₂SO₃ 水溶液 (下層) を着色遠沈管に移して密閉・冷蔵保管し、消色ヘキサンは捨てる。この一連の手順により、試料溶液のヨウ素が「純水+Na₂SO₃ 水溶液」に抽出される。上の手順で用いた Na₂SO₃ 水溶液 (還元剤) は亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO₃) やアスコルビン酸 (C₆H₈O₆) の水溶液で代用することも可能である。

次に、上のような手順で得られたヨウ素抽出水溶液から AgI 沈澱を調製するのだが、その前に、この水溶液を得る際に添加した還元剤の陰イオン (上の場合は SO₃²⁻) を除去しなければならない。これを怠ると、大量の不純物を伴う AgI 沈澱ができてしまい (上の場合は不純物として亜硫酸銀 Ag₂SO₃ が生じる)、AMS 測定に悪影響を及ぼすと考えられる。AgI と共沈する不純物を溶解・除去する方法もあるが、ここでは説明を省く。ヨウ素抽出水溶液から SO₃²⁻ を除去するには、この溶液をテフロンビーカーに移し、クリーンチャンバー内で 60~80 °C で一定時間加熱すればよい。続いてこの溶液を着色遠沈管に戻し、これに硝酸銀 (AgNO₃) 水溶液を添加すれば高純度 AgI 沈澱が得られる。この沈澱を遠心分離して上澄み液を捨てた後、純水を加えて沈澱を洗浄し、再度遠心分離して上澄み液を捨てる。最後に着色遠沈管内の AgI 沈澱を凍結乾燥し、密閉・冷蔵保管する。

上述 (2.1 節~2.3 節) の各種試料の前処理→有機溶媒抽出→AgI 沈澱調製の操作において、実験室・器具・試薬由来の極微量 ¹²⁹I によって試料は多少汚染される (バックグラウンド汚染)。したがって、試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 比測定の正確性を確保するためには、このバックグラウンド汚染を評価し、試料測定値を補正する必要がある。そこで、¹²⁹I/¹²⁷I 比が既知で非常に低い (10⁻¹⁴ レベル) ヨウ素含有物質だけを用いて前処理→有機溶媒抽出→AgI 沈澱調製 (1 mg 程度) を行い、すなわち「操作ブランク試料」を調製し、これを「実試料」とともに AMS で測定してバックグラウンド汚染を評価し、さらに実試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 比測定値を補正する。操作ブランク試料調製は、実試料調製と同一の実験環境・器具・試薬で行う必要がある。そして、操作ブランク試料調製でよく用いられるヨウ素含有物質は WOI (上記: ¹²⁹I/¹²⁷I 比 = 1.5 × 10⁻¹⁴) である。例えば、ある容量の天然水試料から 1 mg 程度の AgI 沈澱を調製して ¹²⁹I/¹²⁷I 比を測定する場合、これに対応する操作ブランク試料の調製手順として相

応しいのは、(i) 純水に WOI ヨウ素担体水溶液を適量添加し、その容量およびヨウ素濃度を天然水試料と同等にして (2.1 節および 2.4 節参照), (ii) 0.2~0.45 μm のメンブレンフィルタで濾過し (2.1 節参照), (iii) 有機溶媒抽出→AgI 沈澱調製を天然水試料と同じ手順で同時に行うことである。得られた操作ブランク試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 比の AMS 測定値を R_{BLM} とし、これに用いたヨウ素含有物質の ¹²⁹I/¹²⁷I 比 (既知) を R_{BL} とすれば、バックグラウンド汚染 R_{BKG} は次式で評価できる。

$$R_{BKG} = R_{BLM} - R_{BL} \quad (式 2)$$

このバックグラウンド汚染が実試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 比測定値に及んでいるはずなので、式 1 の R_M を (R_M - R_{BKG}) に置き換えれば、そこで計算される実試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 比 (R_S) はバックグラウンド汚染を補正した値になる。なお、担体添加同位体希釈法を適用していない場合は (R_M - R_{BKG}) = R_S である。

3 加速器質量分析装置 (AMS) による ¹²⁹I/¹²⁷I 比測定

AMS による ¹²⁹I/¹²⁷I 比測定で用いられる標準試料 (AgI) は研究施設によって異なる上、測定試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 比の予想値に応じて変えなければならないことがある。例えば、日本原子力研究開発機構・東濃地科学センター・加速器質量分析装置 (JAEA-AMS-TONO) では JAEA-MUTSU#2-3 (¹²⁹I/¹²⁷I = [3.245 ± 0.026] × 10⁻¹¹) という標準試料が、東京大学タンデム加速器研究施設 (MALT) では S-Purdue Z94-0597 (¹²⁹I/¹²⁷I = 8.378 × 10⁻¹²) および S-Purdue Z94-0596 (¹²⁹I/¹²⁷I = 6.3565 × 10⁻¹¹; 現在は 6.540 × 10⁻¹¹ に改訂) という標準試料が用いられている [63-65]。このような標準試料を用いて、2.5 節で調製した実試料および操作ブランク試料 (AgI 沈澱) の ¹²⁹I/¹²⁷I 比を測定するのだが、その手順の一例は次のようになる: (i) 標準試料, 実試料, 操作ブランク試料の各々に対して、高純度ニオブ (Nb) 粉末を加えて混合・均質化する (AgI : Nb の混合重量比は 1 : 4~5 とする; 実試料と操作ブランク試料の場合、着色遠沈管内の AgI 沈澱が 1 mg 程度であれば、その遠沈管に 4~5 mg の Nb 粉末を加えてスパチュラで混合・均質化する); (ii) 各々の混合物試料を個別にカソード (アルミニウム製または銅製の凸字状円筒体: 高さ 7 mm, 外径 3 mm および 5 mm) の貫通穴 (内径 1 mm, 長さ 5 mm) に圧入・充填する; (iii) これらのカソードをホイール (アルミニウム製円盤面の外縁沿いに等間隔配列した穴) に装填する; (iv) このホイールを AMS の固体試料用・負イオン源に装填し、高真空にした後、セシウムイオン (Cs⁺) を個々のカソードの試料表面に逐次、加速・衝突させて I⁻ を引き出し、これをタンデム加速器質量分析部に導入して ¹²⁷I と ¹²⁹I を測定する; (v) 標準試料の計数・信号強度から測定系の規格化定数が決まり、これをもとに実試料および操作ブランク試料の測定値が得られる。操作ブランク試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 比測定値 (R_{BLM}) を式 2 に代入してバックグラウンド汚染 R_{BKG} を計算し、これを実試料の ¹²⁹I/¹²⁷I 比測定値 (R_M) から減ずる (R_M - R_{BKG})。担体添加同位体希釈法を適用している場合、式 1 の左辺を

($R_M - R_{BKG}$)に置き換えれば実試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 (R_S) が計算できるが、適用していない場合は($R_M - R_{BKG}$) = R_S となる。

実試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 (R_S) の誤差については、 R_S の計算で用いた各値に伴う誤差を全て伝播させて求める。担体添加同位体希釈法を適用した場合(式1および式2)、機器測定値である R_M , R_{BLM} , C_S には明確な誤差が伴う一方、その他の値に伴う誤差のほとんどは、前処理操作を適切かつ厳密に行えば、無視できる程度まで小さくなる。担体添加とバックグラウンド汚染評価に WOI を用いる場合、 $R_C = R_{BL} = 1.5 \times 10^{-14}$ であるが、この値には $\pm 0.4 \times 10^{-14}$ 程の変動が伴う可能性がある(ロット間の不均質性に起因すると思われる)、これも R_S の誤差計算に使うべきかもしれない。この WOI の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比: 1.5×10^{-14} は、MALTにおいて S-Purdue Z94-0597 を用いて得られた値である [63]。また、MALTでの $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定において、JAEA-MUTSU#2-3 ($n = 3$)を S-Purdue Z94-0597 を用いて測定した結果、 $[3.276 \pm 0.030] \times 10^{-11}$ という値が得られたが、これと上記公称値 ($[3.245 \pm 0.026] \times 10^{-11}$)の間に有意差はない [66]。

4 日本国内の地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比データとその解釈

これまでに北海道から沖縄に至る日本国内の様々な場所で、深部地下水・温泉水、鹹水が採取され、ヨウ素濃度および $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が測定されている。これらのデータのほぼ全てを1つの図にプロットしたのが Fig.4である [8,20,29-35] (便宜上、千葉県、宮崎県、長野県のデータのみ色付きにしてある)。この図のように、縦軸に $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比、横軸にヨウ素濃度の逆数 ($1/^{127}\text{I}$) をとり、両軸ともに常用対数で表現するのが慣例になっている。これを見ると、ヨウ素濃度は約 0.05~200 ppm, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は約 $[0.03 \sim 6.0] \times 10^{-12}$ の範囲内にある。データ総数は222個であるが、地域別の内訳は、北海道:35, 秋田県:10, 新潟県:42, 福島県:8, 茨城県:5, 埼玉県:2, 千葉県:43, 東京都:4, 長野県:8, 静岡県:1, 和歌山県:3, 兵庫県:10, 香川県:1, 広島県:7, 島根県:3, 大分県:12, 宮崎県:24, 鹿児島県:1, 沖縄県:3である。北海道、秋田県、新潟県、千葉県、宮崎県のデータ数が比較的多い理由は、これらの地域の沿岸部に水溶性ガス田や油田が存在しており、これらと共存する鹹

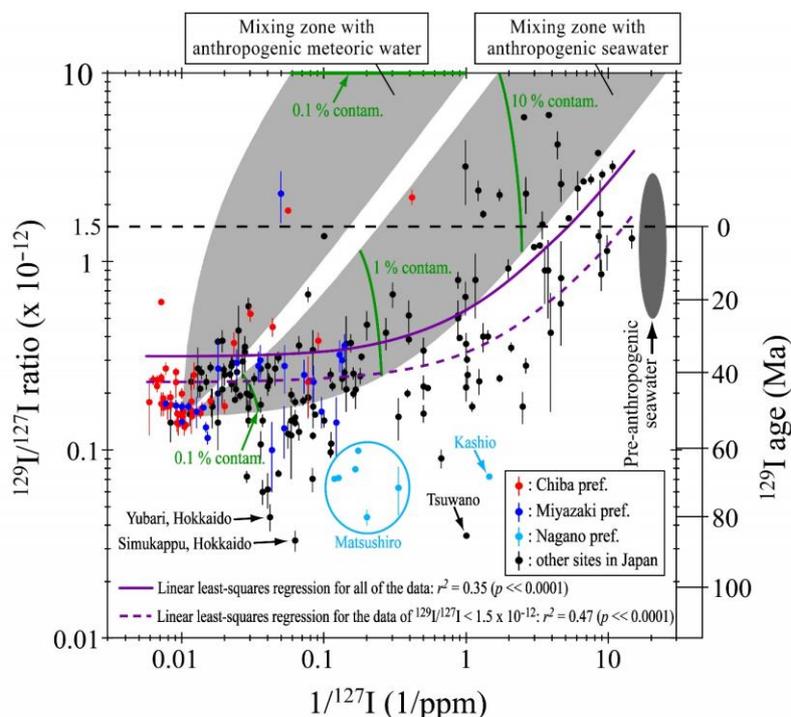


Fig.4 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ vs. $1/^{127}\text{I}$ plot of deep groundwaters (including brines associated with oil and natural-gas fields) and hot/cold spring waters collected from various regions in Japan. The plotted data are derived from [8,20,29-35]. Vertical error bars for the $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ data represent 1σ . Right-side vertically-long gray ellipse indicates a possible compositional range of pre-anthropogenic seawater. Two gray areas stretching to the upper-right direction indicate mixing zones of the groundwater composition of (^{127}I , $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) = (100 ppm, 0.15×10^{-12}), representative of the most frequent data of Chiba and Miyazaki prefectures, with anthropogenic meteoric water of (^{127}I , $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) = (0.001–0.02 ppm, 10^{-8}) (left) and anthropogenic seawater of (^{127}I , $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) = (0.04–0.06 ppm, 10^{-11} – 10^{-10}) (right). Data of Nagano prefecture have relatively lower $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios. The four lowest $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios are of hot-spring waters collected from Simukappu and Yubari in Hokkaido, Matsushiro in Nagano prefecture, and Tsuwano in Shimane prefecture. Green lines drawn in the mixing zone represent effects of fractional contamination (0.1–10 %) of the anthropogenic waters on the groundwater composition representative of Chiba and Miyazaki prefectures. Horizontal dashed line denotes an assumed $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio of pre-anthropogenic Earth's surface environments (1.5×10^{-12}) [48]. Linear least-squares regressions are drawn for (i) all the data points and (ii) those of $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio $< 1.5 \times 10^{-12}$; both regression lines are statistically clearly significant ($p \ll 0.0001$). Applying the radioactive decay formula to the $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ data of $< 1.5 \times 10^{-12}$, under the assumption of the initial $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio = 1.5×10^{-12} [48], gives their apparent ages expressed in Ma, as shown in the right vertical axis.

水（ヨウ素が高濃度で溶解している）について詳細な調査が実施されたことによる。

4.1 人類核活動等による汚染および $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 端成分の推定

Fig. 4 に示したデータ 222 個のうち、21 個は $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が 1.5×10^{-12} （図中の水平破線）よりも大きく、この数値は Moran et al. (1998) が南北アメリカ大陸沿岸域の海底堆積物の分析結果をもとに提唱した「人類核活動前の地球表層環境の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の準永続的な平衡推定値」である [48]。ただし、この平衡推定値はある程度の変動性 ($[0.5 \sim 3.0] \times 10^{-12}$; 1.3 節参照) を伴う可能性がある（図中右端の灰色楕円は海水での変動性を示す）。この平衡推定値 (1.5×10^{-12}) が正しいと仮定すると、これら 21 個のデータは、人類核活動で放出された ^{129}I が試料に混入した可能性が高いことを示している。Fig. 4 において $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比と $1/^{127}\text{I}$ の相関を調べると、これら 21 個のデータを省いても、全データを用いても、両者の間には明瞭な正相関がある ($p \ll 0.0001$; $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比とヨウ素濃度の間では負相関になる)。すなわち、ヨウ素濃度が高く（低く）なるほど $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低く（高く）なる傾向が明瞭である。この傾向が現れる一因として考えられるのは、地下流体が人類核活動後の海水や天水の影響（汚染）を受けている可能性である。Fig. 4 において、（ヨウ素濃度、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比）= (100 ppm, 0.15×10^{-12}) 付近にデータが最も集中しているが、これらのほぼ全ては千葉県と宮崎県の水溶性ガス田の鹹水のデータであり、さらに、両県のデータ範囲でヨウ素濃度が最大値付近かつ $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が最小値付近に相当する。そこで、（ヨウ素濃度、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比）= (100 ppm, 0.15×10^{-12}) を両県の地下流体の端成分と推定し、これが人類核活動後の海水または天水で汚染された場合の影響を見積もった結果も Fig. 4 に示す（右上方向に伸びる 2 つの灰色領域と緑線）。ここでは、人類核活動後の海水と天水の（ヨウ素濃度、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比）をそれぞれ ($0.04 \sim 0.06$ ppm, $10^{-11} \sim 10^{-10}$) と ($0.001 \sim 0.02$ ppm, 10^{-8}) とした（1.3 節と Table 1 を参照）。天水の場合は 0.1 % の量的混合（汚染）が起きただけで $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は 1.0×10^{-11} まで上昇してしまう。一方、海水の場合は 10 % の量的混合（汚染）が起きると $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-11}$ まで上昇する。2 つの灰色領域に挟まれた細長い領域は、海水と天水の両方の影響を受けた場合と解釈できる。千葉県と宮崎県のデータに関して、ヨウ素濃度が 100 ppm 未満のデータの大部分はこれらの灰色領域または中間領域の中にある。すなわち、地下流体の端成分（推定）付近を除くデータの大部分は人為起源の汚染で説明することができる。北海道、秋田県、新潟県のデータに関しても、Fig. 4 では明示していないが、上述のような端成分（ヨウ素濃度が最大値付近かつ $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が最小値付近にデータが収斂する箇所）を設定することができ、端成分付近を除くデータの大部分は人為起源の汚染で説明することができる（端成分と人類核活動後の海水・天水との混合を示す領域は、千葉県・宮崎県の場合と大体同じになる；すなわち、右上方向に伸びる 2 つの領域）。日本国内のガス田・油田（北海道、秋田県、新潟県、千葉県、宮崎県など）は沿岸付近に分布しており、これに付随する地下流体（鹹水）は多少なりとも人類核活動後の海水の影響を受

けている可能性がある。上述のように、人類核活動後の天水については 0.1 % の混入でも地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比に致命的な影響を及ぼすが、この微少な汚染を判別するのは非常に難しいかもしれない。地下流体に対する人類核活動後の海水・天水の汚染の有無を評価するにはトリチウム (^3H : 半減期 12.32 年) の分析が有効かもしれない [8,33]。

人類核活動前の海水・天水が混入した場合でも、地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比およびヨウ素濃度は有意な影響を受ける。Fig. 4 の右端の灰色楕円は、人類核活動前の海水 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比- $1/^{127}\text{I}$ 組成の変動可能性領域を示すが、この楕円と地下流体の端成分を結んだ領域が両者の混合による組成変化を表す。このような混合現象の一例としては、(i) ある地質時代にヨウ素に富んだ海洋堆積物が地下環境へ隔離され、(ii) 生じた地下流体（隔離された堆積物と共存）が閉鎖系を一定期間保持した結果（例えば 3~4 千万年）、その $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が放射壊変で顕著に減少した後、(iii) この閉鎖系が何らかの地殻変動で破壊され、人類核活動前の海水の混入によって汚染された場合、(iv) この地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比- $1/^{127}\text{I}$ 組成は(ii)の組成から上記混合領域へ変化することになる（同様の閉鎖系が複数存在した場合、汚染の度合いに応じて混合領域内で分散する）。もし海水の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が不変またはほぼ一定であったなら、この混合領域も Fig. 4 では右肩上がりになる。以上のことを総合すると、Fig. 4 の地下流体データ ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比と $1/^{127}\text{I}$ には明瞭な正相関がある) の多くが、人類核活動前後の海水や天水による影響（汚染）を有意に受けている可能性が高いと考えられる。

長野県のデータ（松代温泉水：7 個、鹿塩温泉水：1 個）は他の大多数のデータと比べて明らかに $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低く、ヨウ素濃度も低め (0.5~10 ppm 程度) であることから (Fig. 4)、ガス田・油田に伴う鹹水とは全く別の起源・成因を持つ地下流体であると思われる。また、海岸からの距離が 60~70 km の山間部に位置しているため（標高は松代温泉が 350 m、鹿塩温泉が 750 m）、少なくとも、人類核活動後の海水による汚染はないと思われる。北海道のデータでも、内陸の地下流体ほど $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低くなる傾向が見られる。Fig. 4 において $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が最も低い 4 つのデータのうち、1 つは松代温泉水、2 つは北海道の占冠と夕張の温泉水（海岸からそれぞれ約 50 km と約 70 km、標高はそれぞれ 400 m と 270 m）、残る 1 つは島根県の津和野の温泉水（海岸から約 25 km；標高は 160 m）であるが、これらの起源・成因は似ているかもしれない。

Fig. 4 に示したデータから端成分領域が推定できるのは北海道、秋田県、新潟県、千葉県、宮崎県に加えて、福島県、茨城県、長野県、大分県である (Fig. 5)。なお、北海道のデータにおいて、占冠と夕張のデータは例外的な $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比- $1/^{127}\text{I}$ 組成を持つため、端成分推定には用いていない。興味深いのは、千葉県、宮崎県、新潟県、秋田県の端成分領域が近接・重複していることであり、これらは全て沿岸域の天然ガス田・油田に付随する鹹水・温泉水のものである。千葉県と宮崎県は前弧域、新潟県と秋田県は背弧域に相当し、この前弧-背弧域間では地殻変動の機構・履歴がかなり異なる。これら 4 県の端成分領域に対して、北海道と長野県の端成分領域は有意に異なっており（より低い

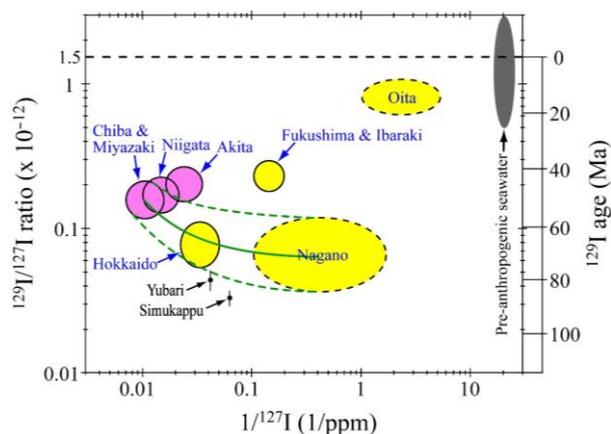


Fig.5 Inferred $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}-1/^{127}\text{I}$ endmembers of deep groundwaters (including brines associated with oil and/or natural-gas fields) and hot/cold spring waters collected from several regions in Japan, shown as colored ellipses/circles [8,20,29-34]. Upper-right vertically-long gray ellipse indicates a possible compositional range of pre-anthropogenic seawater. Horizontal dashed line denotes an assumed $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio of pre-anthropogenic Earth's surface environments (1.5×10^{-12}) [48]. As indicated in the right vertical axis, the $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio is converted to *apparent* age (expressed in Ma) using the radioactive decay formula of ^{129}I , under the assumption of the initial $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio = 1.5×10^{-12} [48]. The dashed-line ellipses of Oita and Nagano prefectures may not correctly represent their endmembers, because two thirds of the Oita data points are $> 1.5 \times 10^{-12}$ and thus excluded from consideration, with the remaining data points adopted ($n = 4$) being scattered, and because the Nagano data points ($n = 8$) are also scattered. As indicated in purple circles, the endmembers for Chiba, Miyazaki, Niigata and Akita prefectures are similar; interestingly, all these endmembers correspond to brines associated with coastal oil and/or natural-gas fields, and these prefectures are far distant from each other, except for adjacent Niigata and Akita prefectures located on the back-arc side of Japan; in contrast, Chiba and Miyazaki prefectures are on the fore-arc side. The Hokkaido endmember lies in the mixing zone between the Nagano and Chiba/Miyazaki endmembers, drawn as green lines. The two data points of Yubari and Simukappu hot springs in Hokkaido are outliers from its regional endmember.

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比), 地下流体の起源・成因が異なることを示唆する。なお, Fig. 4 で示した通り, 長野県のデータ数は 8 個であり収斂性が見られないことから, その推定端成分領域は大きくなる(不確実性が大きい: Fig. 5)。福島県・茨城県の端成分領域は, これら隣接 2 県の沿岸域(前弧域)の深部地下水データに基づいており, これも上記 4 県の端成分領域と有意に異なるが, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比に関しては明確な差は見られない。大分県の端成分領域は, 他の地域の端成分領域から明らかに離れており, ヨウ素濃度が低く, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が高いことから, 人為起源 ^{129}I の影響を示唆している。実際, 大分県のデータ ($n = 12$) の 3 分の 2 は $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が 1.5×10^{-12} より大きく, これ以外のデータ ($n = 4$) を用いて端成

分領域を推定したため, これにはかなりの不確実性が伴っている。

4.2 ^{129}I 年代の適用・問題点・解釈

地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比と上述の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比平衡推定値 (1.5×10^{-12} : 放射年代における初期値に相当) から, 放射壊変の式 (^{129}I の壊変定数 = $4.41 \times 10^{-8} \text{ yr}^{-1}$) を用いて地下流体の年代を計算することができる (Fig. 4 および Fig. 5 の右軸)。しかしながら, この計算値が「実際の年代」と考えるのは短絡的である。その理由は次の 3 つである: (i) 元の流体が地球表層環境から隔離されて以降, 少なくともヨウ素に関して閉鎖系が継続して維持されていたかどうかは不明である; (ii) $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の平衡推定値(初期値)が場所・年代を問わず 1.5×10^{-12} であったことには疑問の余地がある; (iii) 地下流体およびこれと共存する地質中に存在するウランの自発核分裂で ^{129}I が生成され (1.3 節参照), これが地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を上げる効果が補正されていない。これらの理由により, 放射壊変式のみから計算される年代は「見かけの年代」と呼ぶのが相応しいだろう。また, 上記の初期値が正しいと仮定した上で, (i) の閉鎖系が維持されずに表層水の混入が起きる場合や (iii) の効果を補正しない場合, 計算される年代は「実際の年代」よりも若くなる。したがって, 一般的には「見かけの年代」よりも「最小年代」と呼ばれることが多い。以下, 特に断りのない限り, この最小年代を単に「年代」あるいは「 ^{129}I 年代」と表現する (Fig. 4 および Fig. 5 の右軸に示した ^{129}I 年代は最小年代である)。Fig. 4 において, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比データの約 90% は 1.5×10^{-12} 未満であり, その最小値は 0.033×10^{-12} (北海道・占冠の温泉水) である。この最小値から年代を計算すると 86.5 Ma (Ma: 百万年) となるが, もし $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比平衡推定値(初期値)が $[0.5 \sim 3.0] \times 10^{-12}$ の範囲を持つ場合, 計算される年代は 61.6 Ma ~ 102 Ma の範囲を持つ。上記 (iii) の効果(ウラン自発核分裂起源 ^{129}I の寄与)については, 千葉県, 新潟県, 秋田県の鹹水・温泉水に対して, 40 ~ 50 Ma の年代範囲 (Fig. 5 参照) で 5 ~ 10 Ma (補正すると古くなる) と見積もられる [29,31]。ここで付記すべきは ^{129}I 年代の適用限界である。閉鎖系が保たれていれば地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は時間とともに減少してゆくが, ある時点において, 流体の ^{129}I 量のうち, ウラン自発核分裂起源 ^{129}I が占める割合が過剰になる。この状態になると ^{129}I 年代の適用は非常に難しい(年代値の不確実性が非常に大きくなる)。また, 試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が AMS の検出限界 (10^{-15} : Fig. 2 参照) に近い場合も ^{129}I 年代の適用は難しい。これらを鑑みて ^{129}I 年代の適用限界を見積もると大体 90 ~ 100 Ma までとなる [27-29,67]。

地下流体の ^{129}I 年代は, その流体を胚胎する地層・岩体の形成年代よりも明らかに古いことが多く (例えば, 千葉県, 宮崎県, 新潟県, 秋田県の鹹水, 北海道・幌延の地下水), その相対年代差は 20 ~ 50 Ma 程度である [20,29-31,34]。千葉県(南関東ガス田)の鹹水の ^{129}I 年代は 44 ~ 56 Ma (始新世) であるが (Fig. 5) [20,29,32], これを胚胎する上総層群(海成堆積層)の形成年代は 2.4 ~ 0.45 Ma (更新世) である [68]。このような顕著な年代矛盾は, 同位体や元素組成に基づく年代測定的前提条件である「閉鎖系」が保たれ

なかったことを示唆している。この年代矛盾の説明を試みると、地下流体年代を若返らせる表層水混入やウラン自発核分裂の影響はその主要因とはなり得ない。一方、最も合理的な説明は地下流体の上方移動である。例えば Fig. 1 で示すように、ヨウ素・有機物濃度の高い海底堆積物が海洋地殻（プレート）とともに大陸地殻に沈み込むとき、この堆積物の一部（上層）は付加体になり、残りの一部（下層）は大陸下に沈み込むと考えられる。後者の沈み込みについては、上部マントルに達する場合とそうでない場合が考えられる。両者において有機物の嫌氣的分解が進むと、炭化水素と鹹水（高ヨウ素濃度）の混合流体が生成し、それ自身の浮力で上昇して、より若い年代の地層・岩体（例えば付加体の上に形成された浅海堆積層）まで到達した結果、水溶性ガス田・油田を伴う鹹水になるという過程が考えられる [20,29-31]。この場合、上昇流体の起源は付加体と、沈み込む堆積物の2つであり、両者からの流体が混合する可能性もある。さらに、上昇に要した時間や、上昇経路でのヨウ素混入（例えばウラン自発核分裂起源 ^{129}I の混入）も ^{129}I 年代に影響する。この流体上昇の経路になりやすい地質構造としては断層面や層理面が考えられる。千葉県（南関東ガス田）の直下ではフィリピン海スラブ（～50 Ma [69]）と太平洋スラブ（～130 Ma [70]）が沈み込んでおり（前者が後者の直上にある）、宮崎県沿岸の直下ではフィリピン海スラブ（25～30 Ma [71]）が沈み込んでおり、福島県・茨城県沿岸の直下にはマントルウェッジがあって、その下で太平洋スラブ（～130 Ma [70]）が沈み込んでいる [72-77]。このようなスラブ/マントル構成・年代の地域間の違いや上述の不確定要因にも関わらず、千葉県、宮崎県、福島県、茨城県の地下流体の ^{129}I 年代はよく似ている（44～48 Ma で相互に重なる：Fig. 5）。さらに、上述の説明（前弧側での地下流体の上昇機構：Fig. 1）が適用できない背弧側の新潟県・秋田県の地下流体の ^{129}I 年代（40～55 Ma：Fig. 5）が前弧側のものとほぼ同じである。これらの事実を「相異なる現象の結果が偶然一致している」と考えることもできるが、何か共通の原因があると考える方が合理的に思える。Muramatsu et al. (2001) は千葉県（南関東ガス田）の鹹水の ^{129}I 年代が 50～55 Ma であることを示し、これが (i) 米国南部沿岸域の油田に伴う鹹水や (ii) 米国南東部沖 Blake Ridge のメタンハイドレート含有堆積物の間隙水の ^{129}I 年代（45～55 Ma）[78,79] と大体同じであることを示し、これらの結果は全て暁新世-始新世温暖化極大期と関連しているのではないかと推測した [29]。暁新世-始新世温暖化極大期とは、約 55.5 Ma に莫大な量の炭素が海洋・大気へ数千年～2 万年間にわたって放出された結果、全球規模で著しい温暖化（5～8 °C 上昇）および一次生産が数万年間続いた現象であり、その発生から終息には約 20 万年かかったと推定されている（放出総炭素量は $[4\sim 12]\times 10^{15}$ kg と見積もられており、これは現代大気の大気炭素量 0.8×10^{15} kg の 5～15 倍、現代海洋の大気炭素量 38×10^{15} kg の約 11～32% に相当する）[80-83]。また、上記の米国の鹹水・間隙水の ^{129}I 年代は、それらを胚胎する堆積物の年代よりも概して 25～50 Ma 程度古く（原因は地下流体の上昇と推定された）[78,79]、日本の地下流体の結果（上述）と符合している。以上の知

見を総合すると、千葉県、宮崎県、新潟県、秋田県、福島県、茨城県の地下流体の ^{129}I 年代は全て、暁新世-始新世温暖化極大期の影響を顕著に受けているとは考えられないだろうか。すなわち、この温暖化極大期（約 55.5 Ma）で生じた莫大な量の有機物がヨウ素とともに世界中の海底堆積層や付加体に貯留され、これらの貯留体（炭化水素やヨウ素濃度の高い鹹水を含む大規模岩体）が日本列島（約 20 Ma 以降にユーラシア大陸から分離・形成）の一部を構成して、上記 6 県の地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比に顕著な影響を及ぼしているという仮説である。換言すると、暁新世-始新世温暖化極大期（約 55.5 Ma）を起源とするヨウ素の大規模貯留層が、ユーラシア大陸東縁の地殻変動を経て日本列島の一部を形成し（深部基盤岩を含み、前弧域・背弧域に関係なく分布して）、現在の日本の地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比に大きく影響しているという仮説である。千葉県と宮崎県の鹹水試料採取地の地下または周辺には四万十帯（約 65～24 Ma）が存在しており（千葉県は嶺岡層群、宮崎県は日向亜層群 [84,85]）、この仮説の裏付けになりうる。また、福島県と茨城県の地下水試料採取地周辺（沿岸部）からその沖合にかけては、上部白亜系～古第三系～新第三系～第四系の常磐沖堆積盆地（厚さ約 2,000～5,000 m）が存在しており、これは暁新統・始新統を含んでいると推測される [86]。一方、新潟県と秋田県の鹹水・温泉水試料採取地周辺では、暁新統・始新統を含む付加体や堆積層は見つかっていない（新潟県や秋田県には、約 24～15 Ma に起きた日本海背弧拡大に伴う火山活動起源のグリーンタフと呼ばれる緑色凝灰岩が厚く堆積している）。ところで、上述の仮説には次のような考察を追加する必要がある。暁新世-始新世温暖化極大期の原因となった莫大な放出炭素の起源についてはいくつかの仮説が提唱されており、それらのうち「海底堆積物起源説（メタンハイドレート融解や有機物熱分解）」が比較的有力であるが [80,81,87-89]、この場合、炭素とともにヨウ素（その $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は表層環境よりも低い）が大量放出されたはずであり、これによって当時の海洋・大気のヨウ素濃度が顕著に上昇した一方で $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は顕著に低下した可能性がある。これを考慮し、Fig. 5 において ^{129}I 年代が 55.5 Ma である地下流体 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=1.30\times 10^{-13}$) に対して、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の初期値として 1.5×10^{-12} ではなく $[0.75\sim 1.0]\times 10^{-12}$ を適用すると ^{129}I 年代は 39.8～46.3 Ma となる。この場合でも、上記 6 県の地下流体の ^{129}I 年代との明確な違いは生じない。

北海道と長野県の地下流体の ^{129}I 年代（前者は 58～75 Ma；後者は大体 58～85 Ma：Fig. 5）については、上記の仮説は適用できないと思われる。北海道と長野県の直下にはスラブではなくマントルが存在している [73-77]。よって次のような解釈はできないだろうか (Fig. 1)：(i) 上部マントルでスラブ（玄武岩質でヨウ素濃度は低い：Table 1）の脱水が起こり、(ii) これがマントル内の水と混合した結果、ヨウ素濃度および $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低い水が生じ、(iii) これが大陸地殻内を上昇して地下流体となる。この解釈は長野県のデータには適合するが、北海道のデータ（ヨウ素濃度が長野県の数倍～数十倍であり、秋田県・新潟県・千葉県・宮崎県に近い）には上手く適合しないように見える。北海道の

地下流体の場合、マントル起源の水と大陸地殻内に貯留されていた水が混合している可能性がある (Fig. 1). Fig. 5 において北海道の端成分領域は、長野県の端成分領域と千葉県・宮崎県の端成分領域の混合帯に位置する (図中の緑線参照; 前者と後者の大体の混合割合はそれぞれ 80~70%と 20~30%である). よって、暁新世-始新世温暖化極大期を起源とするヨウ素貯留体が北海道の地下にも分布しているかもしれない. 北海道には暁新統・始新統を含む古第三系海成堆積層が広範囲に散在しており (道西部の渡島帯を除く) [90-92], 前述の可能性と矛盾しない. ここで付言すべきは、本稿で示した北海道の地下流体ヨウ素データ (計 35 個) の試料採取地点は 28 か所であり、このうち 22 か所は道央 (空知-エゾ帯: 16 と礼文-樺戸帯: 6), 残りの 6 か所は道東 (根室帯: 2 と常呂帯: 1) と道西 (渡島帯: 3) である. データ数の内訳は、空知-エゾ帯: 23, 礼文-樺戸帯: 6, 根室帯: 2, 常呂帯: 1, 渡島帯: 3 である. よって北海道の端成分領域は、空知-エゾ帯の地下流体組成を強く反映している可能性がある. 北海道の地下流体 ^{129}I 年代 (58~75 Ma) に関するもう 1 つの解釈は、約 90 Ma 頃 (後期白亜紀) に地球規模で起きた海洋無酸素事変 (セノマニアン-チューロニアン無酸素事変) [93,94] で生じた有機物・ヨウ素に富む海底堆積物を起源とする流体が地下に貯留されていて、これが影響している可能性である. 北海道の端成分領域から外れている占冠と夕張 (ともに空知-エゾ帯) の温泉水の年代 (それぞれ 86.5 Ma と 80.0 Ma : Fig. 5) は特にこの無酸素事変の年代に近い. この事変の原因については様々な説が提唱されているが、現象としては、海洋全体が著しい貧酸素状態になり、海洋底ではほぼ無酸素になった結果、有機物 (植物プランクトン遺骸など) が未分解のまま堆積する状況が数十万年続いたことがわかっている [95]. すなわち、この事変によって海洋植物体起源の有機物・ヨウ素が大量に堆積し、その後のヨウ素貯留については、暁新世-始新世温暖化極大期の場合と同様の過程が想定できる. 北海道には後期白亜紀の海成堆積層も広く分布しており (例えば空知-エゾ帯に分布する蝦夷層群は前弧海盆堆積層であり、その年代は前期白亜紀 [約 120 Ma]~古第三紀暁新世 [約 60 Ma]) [91,96], 本解釈と矛盾しない.

5 地質環境長期安定性評価に向けて

4 章では日本国内の地下流体に関して、既報研究のヨウ素分析データ ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比- $1/^{127}\text{I}$ 組成) を統合し、そこから得られる解釈をいくつか提示した. しかしながら、これらの解釈には大きな不確実性が伴っており、その主な原因は次の 2 つが充分でないことによる: (i) 地球表層での ^{129}I に関する知見 (例えば $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の平衡推定値の信頼性) および (ii) 地下流体の起源・挙動に関する知見. 上述の国内地下流体研究の多くでは、ヨウ素を含む様々な元素の濃度・同位体分析が実施されており、これらのデータを相補的・総合的に考察することによって地下流体の起源・挙動に関する情報・知見が蓄積されつつある. 一方で、国内地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比- $1/^{127}\text{I}$ データは地域的にかなり偏っている. すなわち、天然ガス田・油田が存在する地域 (例えば千葉県、

宮崎県、新潟県) の鹹水や温泉水はヨウ素濃度が高く、かなり多くの $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比- $1/^{127}\text{I}$ データが得られているが (Fig. 4 と Fig. 5 を参照), それ以外の多くの地域ではデータ数は非常に少ない (例えば温泉が多数存在する青森県, 山形県, 岐阜県のデータはほとんど得られていないようである). 今後の国内地下流体研究の拡張により、 ^{129}I を含む様々な元素・同位体データが拡充されれば、その地質環境長期安定性評価における有用性の程度がより明確になるだろう.

謝辞

本総説は、経済産業省資源エネルギー庁委託事業「令和 5 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 (地質環境長期安定性総合評価技術開発) (JPJ007597)」の成果の一部である. 東濃地科学センターの丹羽正和博士と島田耕史博士からは執筆の機会を与えて頂いたばかりでなく、本稿に対する有用な批評・修正案を頂いた. 執筆中、同センターの渡部豪博士、村上理博士、長田充弘博士、山田来樹博士、小川大輝博士からは、日本列島のテクトニクスや地質構造について様々な御教示を頂いた. また、3 名の匿名査読者から頂いた建設的意見・修正指示によって本稿はさらに改善された. これら全ての方々の御厚意に深く感謝申し上げます.

参考文献

- [1] IAEA: The safety case and safety assessment for the disposal of radioactive waste. *IAEA Safety Standards Series, Specific Safety Guide No. SSG-23, STI/PUB/1553.*, IAEA, Vienna, Austria, 120 pp. (2012).
- [2] OECD/NEA: The nature and purpose of the post-closure safety cases for geological repositories. *Radioactive Waste Management NEA/RWM/R(2013)1*, OECD Publishing, 53 pp. (2013).
- [3] 産業技術総合研究所: 平成 27 年度 原子力発電施設等安全技術対策委託費 (自然事象等の長期予測に関する予察的調査) 事業報告書, 296 pp. (2016).
- [4] 日本原子力研究開発機構, 電力中央研究所: 平成 30 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 地質環境長期安定性評価技術高度化開発報告書, 200 pp. (2019).
- [5] 日本原子力研究開発機構, 電力中央研究所: 平成 31 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 地質環境長期安定性評価技術高度化開発報告書, 251 pp. (2020).
- [6] 日本原子力研究開発機構, 電力中央研究所: 令和 2 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 地質環境長期安定性評価技術高度化開発報告書, 317 pp. (2021).
- [7] 日本原子力研究開発機構, 電力中央研究所: 令和 3 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 地質環境長期安定性評価技術高度化開発報告書, 311 pp. (2022).

- [8] 日本原子力研究開発機構, 電力中央研究所: 令和4年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 地質環境長期安定性評価技術高度化開発報告書, 312 pp. (2023).
- [9] Muramatsu, Y., and Wedepohl, K.H.: The distribution of iodine in the earth's crust. *Chem. Geol.*, **147**, 201–216 (1998).
- [10] 村松康行: ヨウ素を通して見た地球・環境・生物. *Isotope News* 2005年5月号, 2–7 (2005).
- [11] 岡部宣章: 海水・地下流体におけるヨウ素の化学形態及び同位体比に関する地球化学的研究. 学習院大学大学院・自然科学研究科・化学専攻・博士論文, 95 pp. (2015).
- [12] Elderfield, H., and Truesdale, V.W.: On the biophilic nature of iodine in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **50**, 105–114 (1980).
- [13] Sugawara, K., Koyama, T., and Terada, K.: A new method of spectrophotometric determination of iodine in natural waters. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 494–497 (1955).
- [14] Tsunogai, S., and Sase, T.: Formation of iodide-iodine in the ocean. *Deep-Sea Res.*, **16**, 489–496 (1969).
- [15] Tsunogai, S.: Iodine in the deep water of the ocean. *Deep-Sea Res.*, **18**, 913–919 (1971).
- [16] Miyake, Y., and Tsunogai, S.: Evaporation of iodine from the ocean. *J. Geophys. Res.*, **68**, 3989–3993 (1963).
- [17] Carpenter, L.J.: Iodine in the marine boundary layer. *Chem. Rev.*, **103**, 4953–4962 (2003).
- [18] Stemmler, I., Hense, I., Quack, B., and Maier-Reimer, E.: Methyl iodide production in the open ocean. *Biogeosciences*, **11**, 4459–4476 (2014).
- [19] Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Baker, A.R., Carpenter, L.J., von Glasow, R., Gómez Martín, J.C., McFiggans, G., and Saunders, R.W.: Atmospheric chemistry of iodine. *Chem. Rev.*, **112**, 1773–1804 (2012).
- [20] 松崎浩之: ヨウ素 129 を利用した地球環境中のヨウ素の研究—メタンハイドレートの年代測定の試みと福島第一原子力発電所事故で放出されたヨウ素 131 の復元— *SIS Letters*, **16**, 2–13 (2015).
- [21] Johnson, C.C.: The geochemistry of iodine and its application to environmental strategies for reducing the risks from iodine deficiency disorders (IDD). *British Geological Survey Commissioned Report CR/03/057N*, Nottingham, UK, 54 pp. (2003).
- [22] Schönhardt, A., Richter, A., Theys, N., and Burrows, J.P.: Space-based observation of volcanic iodine monoxide. *Atmos. Chem. Phys.*, **17**, 4857–4870 (2017).
- [23] Bowen, H.J.M.: *Environmental Chemistry of the Elements*. 333 pp. Academic Press, London (1979).
- [24] Whitehead, D.C.: The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environ. Int.*, **10**, 321–339 (1984).
- [25] Brehler, B., and Fuge, R.: Iodine, in *Handbook of Geochemistry*, K.H. Wedepohl, ed., vol.II/3, Chap.53, Springer-Verlag, Berlin (1974).
- [26] Matsumura, M., Sasa, K., Matsunaka, T., Sueki, K., Takahashi, T., and Matsuzaki, H.: Temporal variation of iodine-129 in rainwater at Tsukuba before and after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Geochem. J.*, **52**, 155–162 (2018).
- [27] Fabryka-Martin, J.T.: Natural iodine-129 as a groundwater tracer. Master Thesis, Dep. of Hydrol. and Water Resour., University of Arizona, 149 pp. (1984).
- [28] Fabryka-Martin, J., Bentley, H., Elmore, D., and Airey, P.L.: Natural iodine-129 as an environmental tracer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 337–347 (1985).
- [29] Muramatsu, Y., Fehn, U., and Yoshida, S.: Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from the iodine brines in Chiba, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **192**, 583–593 (2001).
- [30] Tomaru, H., Ohsawa, S., Amita, K., Lu, Z., and Fehn, U.: Influence of subduction zone settings on the origin of forearc fluids: Halogen concentrations and $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios in waters from Kyushu, Japan. *Appl. Geochem.*, **22**, 676–691 (2007).
- [31] Tomaru, H., Lu, Z., Fehn, U., and Muramatsu, Y.: Origin of hydrocarbons in the Green Tuff region of Japan: ^{129}I results from oil field brines and hot springs in the Akita and Niigata Basins. *Chem. Geol.*, **264**, 221–231 (2009).
- [32] Mahara, Y., Ohta, T., Tokunaga, T., Matsuzaki, H., Nakata, E., Miyamoto, Y., Mizuochi, Y., Tashiro, T., Ono, M., Igarashi, T., and Nagao, K.: 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 (2012).
- [33] Togo, Y.S., Kazahaya, K., Tosaki, Y., Morikawa, N., Matsuzaki, H., Takahashi, M., and Sato, T.: Groundwater, possibly originated from subducted sediments, in Joban and Hamadori areas, southern Tohoku, Japan. *Earth Planets Space*, **66**, 131 (2014).
- [34] Togo, Y.S., Takahashi, Y., Amano, Y., Matsuzaki, H., Suzuki, Y., Terada, Y., Muramatsu, Y., Ito, K., and Iwatsuki, T.: 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 (2016).
- [35] 東郷洋子, 風早康平, 戸崎裕貴, 高橋正明, 森川徳敏, 高橋浩, 中村有理, 稲村明彦, 清水日奈子, 松崎浩之: ヨウ素同位体比とハロゲン元素比を用いた瀬戸内海沿岸域におけるスラブ起源流体の検出. *地球化学*, **54**, 189–200 (2020).
- [36] Muramatsu, Y., Takada, Y., Matsuzaki, H., and Yoshida, S.: AMS analysis of ^{129}I in Japanese soil samples collected from background areas far from nuclear facilities. *Quat. Geochronol.*, **3**, 291–297 (2008).
- [37] Wadley, M.R., Stevens, D.P., Jickells, T.D., Hughes, C., Chance, R., Hepach, H., Tinel, L., and Carpenter, L.J.: A global model for iodine speciation in the upper ocean.

- Global Biogeochem. Cycles*, **34**, e2019GB006467 (2020).
- [38] Bar-On, Y.M., Phillips, R., and Milo, R.: The biomass distribution on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **115**, 6506-6511 (2018).
- [39] Perdue, E.M., and Benner, R.: "Marine Organic Matter" in *Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems*, eds. Senesi, N., Xing, B., and Huang, P.M.; John Wiley & Sons, 407-449 (2009).
- [40] Hou, X., Hansen, V., Aldahan, A., Possnert, G., Lind, O.C., and Lujanienė, G.: A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Anal. Chim. Acta*, **632**, 181-196 (2009).
- [41] Raisbeck, G.M., and Yiou, F.: ^{129}I in the oceans: origins and applications. *Sci. Total Environ.*, **237-238**, 31-41 (1999).
- [42] Snyder, G., Aldahan, A., and Possnert, G.: Global distribution and long-term fate of anthropogenic ^{129}I in marine and surface water reservoirs. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **11**, Q04010, doi:10.1029/2009GC002910 (2010).
- [43] Aldahan, A., Alifimov, V., and Possnert, G.: ^{129}I anthropogenic budget: major sources and sinks. *Appl. Geochem.*, **22**, 606-618 (2007).
- [44] Jabbar, T., Wallner, G., and Steier, P.: A review on ^{129}I analysis in air. *J. Environ. Radioact.*, **126**, 45-54 (2013).
- [45] Carter, M.W., and Moghissi, A.A.: Three decades of nuclear testing. *Health Physics*, **33**, 55-71 (1977).
- [46] UNSCEAR: Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, vol. 1, SOURCES Annex C (2000).
- [47] Fehn, U., Holdren, G.R., Elmor, D., Brunelle, T., Teng, R., and Kubik, P.W.: Determination of natural and anthropogenic ^{129}I in marine sediments. *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 137-139 (1986).
- [48] Moran, J.E., Fehn, U., and Teng, R.T.D.: Variations in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component. *Chem. Geol.*, **152**, 193-203 (1998).
- [49] Cooper, L.W., Beasley, T.M., Zhao, X.-L., Soto, C., Vinogradova, K.L., and Dunton, K.H.: Iodine-129 and plutonium isotopes in Arctic kelp as historical indicators of transport of nuclear fuel-reprocessing wastes from mid-to-high latitudes in the Atlantic Ocean. *Mar. Biol.*, **131**, 391-399 (1998).
- [50] Fehn, U., Moran, J.E., Snyder, G.T., and Muramatsu, Y.: The initial $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratio and the presence of 'old' iodine in continental margins. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **259**, 496-502 (2007).
- [51] Biddulph, D.L., Beck, J.W., Burr, G.S., and Donahue, D.J.: Two 60-year records of ^{129}I from coral skeletons in the South Pacific Ocean. *Radioact. Environ.*, **8**, 592-598 (2006).
- [52] Bautista VII, A.T., Matsuzaki, H., and Siringan, F.P.: Historical record of nuclear activities from ^{129}I in corals from the northern hemisphere (Philippines). *J. Environ. Radioact.*, **164**, 174-181 (2016).
- [53] Sakaguchi, A., Inaba, R., Sasa, K., Matsunaka, T., Hosoya, S., Takahashi, T., Honda, M., Yamano, H., Sasaki, K., Yamasaki, S., Watanabe, T., and Sueki, K.: Reconstruction of anthropogenic ^{129}I temporal variation in the Japan Sea using a coral core sample. *Mar. Environ. Res.*, **142**, 91-99 (2018).
- [54] Mitsuguchi, T., Okabe, N., Yokoyama, Y., Yoneda, M., Shibata, Y., Fujita, N., Watanabe, T., and Saito-Kokubu, Y.: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ records in a modern coral from Rowley Shoals off northwestern Australia reflect the 20th-century human nuclear activities and ocean/atmosphere circulations. *J. Environ. Radioact.*, **235-236**, 106593 (2021).
- [55] Snyder, G., and Fehn, U.: Global distribution of ^{129}I in rivers and lakes: implications for iodine cycling in surface reservoirs. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **223-224**, 579-586 (2004).
- [56] Muramatsu, Y., Matsuzaki, H., Toyama, C., and Ohno, T.: Analysis of ^{129}I in the soils of Fukushima Prefecture: preliminary reconstruction of ^{131}I deposition related to the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP). *J. Environ. Radioact.*, **139**, 344-350 (2015).
- [57] He, P., Aldahan, A., Possnert, G., and Hou, X.: Temporal variation of iodine isotopes in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 1419-1425 (2014).
- [58] Reithmeier, H., Lazarev, V., Rühm, W., Schwikowski, M., Gäggeler, H.W., and Nolte, E.: Estimate of European ^{129}I releases supported by ^{129}I analysis in an Alpine ice core. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5891-5896 (2006).
- [59] Muramatsu, Y., and Yoshida, S.: Determination of ^{129}I and ^{127}I in environmental samples by neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **197**, 149-159 (1995).
- [60] Kim, J., Kim, J.Y., Bae, S.E., Song, K., and Park, J.H.: Review of the development in determination of ^{129}I amount and the isotope ratio of $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ using mass spectrometric measurements. *Microchem. J.*, **169**, 106476 (2021).
- [61] Schramel, P., and Hasse, S.: Iodine determination in biological materials by ICP-MS. *Mikrochim. Acta*, **116**, 205-209 (1994).
- [62] Schnetger, B., and Muramatsu, Y.: Determination of halogens, with special reference to iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement. *Analyst*, **121**, 1627-1631 (1996).
- [63] Matsuzaki, H., Nakano, C., Tsuchiya, Y.S., Ito, S., Morita, A., Kusuno, H., Miyake, Y., Honda, M., Bautista VII, A.T., Kawamoto, M., and Tokuyama, H.: The status of the AMS system at MALT in its 20th year. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **361**, 63-68 (2015).

- [64] Saito-Kokubu, Y., Fujita, N., Watanabe, T., Matsubara, A., Ishizaka, C., Miyake, M., Nishio, T., Kato, M., Ogawa, Y., Ishii, M., Kimura, K., Shimada, A., and Ogata, N.: Status report of JAEA-AMS-TONO: Research and technical development in the last four years. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **539**, 68-72 (2023).
- [65] Sharma, P., Elmore, D., Miller, T., and Vogt, S.: The ^{129}I AMS program at PRIME Lab. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **123**, 347-351 (1997).
- [66] 日本原子力研究開発機構, 電力中央研究所: 令和4年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 地質環境長期安定性評価技術高度化開発報告書 付録6 (炭酸塩地質試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の AMS 測定のための前処理法の改良), 14 pp. (2023).
- [67] Fehn, U., Peters, E.K., Tullai-Fitzpatrick, S., Kubik, P.W., Sharma, P., Teng, R.T.D., Gove, H.E., and Elmore, D.: ^{129}I and ^{36}Cl concentrations in waters of the eastern Clear Lake area, California: Residence times and source ages of hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2069-2079 (1992).
- [68] Ito, M., Kameo, M., Satoguchi, Y., Masuda, F., Hiroki, Y., Takano, O., Nakajima, T., and Suzuki, N.: Neogene-Quaternary sedimentary successions. In: Moreno, T., Wallis, S., Kojima, T., and Gibbons, W. (eds): *The geology of Japan*, Geological Society of London, London, pp.309-337 (2016).
- [69] Seno, T., and Maruyama, S.: Paleogeographic reconstruction and origin of the Philippine Sea. *Tectonophysics*, **102**, 53-84 (1984).
- [70] Liu, X., Zhao, D., Li, S., and Wei, W.: Age of the subducting Pacific slab beneath East Asia and its geodynamic implications. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **464**, 166-174 (2017).
- [71] Hua, Y., Zhao, D., Xu, Y., and Liu, X.: Age of the subducting Philippine Sea slab and mechanism of low-frequency earthquakes. *Geophys. Res. Lett.*, **45**, 2303-2310 (2018).
- [72] Ishida, M.: Geometry and relative motion of the Philippine Sea Plate and Pacific Plate beneath the Kanto-Tokai District, Japan. *J. Geophys. Res.*, **97**, 489-513 (1992).
- [73] Kita, S., Okada, T., Hasegawa, A., Nakajima, J., and Matsuzawa, T.: Anomalous deepening of a seismic belt in the upper-plane of the double seismic zone in the Pacific slab beneath the Hokkaido corner: Possible evidence for thermal shielding caused by subducted forearc crust materials. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **290**, 415-426 (2010).
- [74] 弘瀬冬樹, 中島淳一, 長谷川昭: Double-Difference Tomography 法による西南日本の3次元地震波速度構造およびフィリピン海プレートの形状の推定. *地震*, **60**, 1-20 (2007).
- [75] 弘瀬冬樹, 中島淳一, 長谷川昭: Double-Difference Tomography 法による関東地方の3次元地震波速度構造およびフィリピン海プレートの形状の推定. *地震*, **60**, 123-138 (2008).
- [76] Nakajima, J., and Hasegawa, A.: Subduction of the Philippine Sea plate beneath southwestern Japan: Slab geometry and its relationship to arc magmatism. *J. Geophys. Res.*, **112**, B08306 (2007).
- [77] Katsumata, A.: Depth of the Moho discontinuity beneath the Japanese islands estimated by traveltime analysis. *J. Geophys. Res.*, **115**, B04303 (2010).
- [78] Fehn, U., Snyder, G., and Egeberg, P.K.: Dating of pore waters with ^{129}I : Relevance for the origin of marine gas hydrates. *Science*, **289**, 2332-2335 (2000).
- [79] Moran, J.E., Fehn, U., and Hanor, J.S.: Determination of source ages and migration patterns of brines from the U.S. Gulf Coast basin using ^{129}I . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 5055-5069 (1995).
- [80] Dickens, G.R., Castillo, M.M., and Walker, J.C.G.: A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology*, **25**, 259-262 (1997).
- [81] McInerney, F.A., and Wing, S.L.: The Paleocene-Eocene thermal maximum: a perturbation of carbon cycle, climate, and biosphere with implications for the future. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **39**, 489-516 (2011).
- [82] Bowen, G.J., Maibauer, B.J., Kraus, M.J., Röhl, U., Westerhold, T., Steimke, A., Gingerich, P.D., Wing, S.L., and Clyde, W.C.: Two massive, rapid releases of carbon during the onset of the Palaeocene-Eocene thermal maximum. *Nat. Geosci.*, **8**, 44-47 (2015).
- [83] Yasukawa, K., Nakamura, K., Fujinaga, K., Ikehara, M., and Kato, Y.: Earth system feedback statistically extracted from the Indian Ocean deep-sea sediments recording Eocene hyperthermals. *Sci. Rep.*, **7**, 11304 (2017).
- [84] 高橋直樹, 荒井章司, 新井田秀一: 房総半島嶺岡帯の地質及び構造発達史. *神奈川博調査研報 (自然)*, **14**, 25-56 (2012).
- [85] 小林哲夫, 矢野徹: 南九州の地質・地質構造と温泉. *温泉科学*, **57**, 11-29 (2007).
- [86] 稲葉士誌典, 三瓶良和, 永松健, 米倉優太: 常磐沖前弧堆積盆地における白亜系海成泥質岩の石油根拠岩能力. *石油技術協会誌*, **74**, 560-572 (2009).
- [87] Svensen, H., Planke, S., Malthes-Sørenssen, A., Jamtveit, B., Myklebust, R., Eidem, T.R., and Rey, S.S.: Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature*, **429**, 542-545 (2004).
- [88] Storey, M., Duncan, R.A., and Swisher III, C.C.: Paleocene-Eocene thermal maximum and the opening of the Northeast Atlantic. *Science*, **316**, 587-589 (2007).
- [89] Dickens, G.R.: Down the Rabbit Hole: toward appropriate discussion of methane release from gas hydrate systems during the Paleocene-Eocene thermal maximum and other past hyperthermal events. *Clim. Past*, **7**, 831-846 (2011).
- [90] 飯島東: 北海道の古第三系堆積盆の変遷. *地学雑誌*, **105**, 178-197 (1996).
- [91] 日本地質学会(編): 日本地方地質誌1:「北海道地方」. 朝倉書店, 664 pp. (2010).
- [92] Nanayama, F., Yamasaki, T., Iwano, H., Danhara, T., and

Hirata, T.: Zircon U-Pb ages of sedimentary complexes in the Hidaka Belt: New age data on the northern and southern areas of the Paleogene Nakanogawa Group, central Hokkaido, northern Japan. *J. Geol. Soc. Jpn.*, **125**, 421-438 (2019).

- [93] Selby, D., Mutterlose, J., and Condon, D.J.: U-Pb and Re-Os geochronology of the Aptian/Albian and Cenomanian/Turonian stage boundaries: Implications for timescale calibration, osmium isotope seawater composition and Re-Os systematics in organic-rich sediments. *Chem. Geol.*, **265**, 394-409 (2009).
- [94] Meyers, S.R., Siewert, S.E., Singer, B.S., Sageman, B.B., Condon, D.J., Obradovich, J.D., Jicha, B.R., and Sawyer, D.A.: Intercalibration of radioisotopic and astrochronologic time scales for the Cenomanian-Turonian boundary interval, Western Interior Basin, USA. *Geology*, **40**, 7-10 (2012).
- [95] Eldrett, J.S., Ma, C., Bergman, S.C., Lutz, B., Gregory, F.J., Dodsworth, P., Phipps, M., Hardas, P., Minisini, D., Ozkan, A., Ramezani, J., Bowring, S.A., Kamo, S.L., Ferguson, K., Macaulay, C., and Kelly, A.E.: An astronomically calibrated stratigraphy of the Cenomanian, Turonian and earliest Coniacian from the Cretaceous Western Interior Seaway, USA: Implications for global chronostratigraphy. *Cretac. Res.*, **56**, 316-344 (2015).
- [96] 安藤寿男, 栗原憲一, 高橋賢一: 蝦夷前弧堆積盆の海陸断面堆積相変化と海洋無酸素事変層準: 夕張～三笠. *地質学雑誌*, **113**: 補遺, 185-203 (2007).