

# 松代群発地震地域の地すべり地帯に湧出した地下水の ハロゲン元素について

吉岡 竜馬・奥田 節夫・北野 康\*

## HALOGENS OF GROUND WATER IN THE MATSUSHIRO LANDSLIP AREA

By *Ryuma YOSHIOKA, Setsuo OKUDA*  
and *Yasushi KITANO\**

### Synopsis

The authors determined the chloride, bromide, iodide and borate-boron of ground water which gushed out in connection with swarm earthquakes in the Matsushiro (Nagano Pref., Central Japan), from November 1966 to September 1968.

This paper shows the variation in the halogens and borate-boron contents, and bromide, iodide and borate-boron to chloride ratios of the ground water with time. There appear to be no significant compositional trends to become a conclusive factor on the origin of calcium chloride type water discharged from the Matsushiro area.

### 1. 緒 言

1965年8月に長野県松代地方に群発地震が発生し、この群発地震にともなう、地下水の顕著な変動が出現したことは、すでに、野口<sup>1)</sup>、春日<sup>2)</sup>らによって指摘されている。1966年9月に山麓一帯に多量の地下水が湧出し、牧内、西平山で地すべりが発生した。

このような湧水の調査、研究は直接に地下水の起源の解明、地すべり発生機構の解明、防止対策などに役立つのみでなく、間接的には地下の深層構造、地下水の状態の変化などの推定にも有力な知識を与えるものと考えられる。

このような観点から、著者らは1966年9月17日に牧内に地すべりが発生した数日後より付近の湧水を20点ほど選び、1968年12月まで定期的に採水し、主成分元素について分析をおこなってきた。なお採水地点については本稿では省略するが、すでに発表された論文を参照されたい<sup>3,4,5,6)</sup>。その調査結果、群発地震にともなう世界的にみて非常に特異なCaCl<sub>2</sub>型の水が湧出したことが明らかになった<sup>3,4,5,6)</sup>。

主成分の1つであるClと同じ揮発性物質であるBr, I, Borate-Bの相関々係はどうか、それらの含量の時間的変動はどうなっているかなどそれら自体地球化学的にみて興味ある問題であり、またCaCl<sub>2</sub>型の地下水の起源とか、地下構造とかを推定するばあいにも、主要成分間の関係からはわからない何か有力な手がかりを得るものと考え、Cl, Br, I, Borate-Bを定量した。

### 2. 方 法

対象とした採水地点はCa, Cl含量の時間的変動から典型的地点と考えられる牧内(St. 1)、西平山(St. 12)、

\* 名古屋大学理学部

瀬関 (St. 13), 天王山 (St. 19), 加賀井 (St. 20) の5カ所を選び, 1966年11月から1968年8月までの試料約80点について, Cl, Br, I, Borate-Bを分析した。

測定方法はBrはHunterら<sup>7)</sup>, IはSugawaraら<sup>8)</sup>, Borate-BはGreenhalghら<sup>9)</sup>の方法を改良した著者ら<sup>10)</sup>の方法によった。なおClはMohr法およびチオシアン酸水銀法<sup>11)</sup>を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 各成分の時間的変動

Figs. 1~4にCl, Br, I, Borate-Bの時間的変動とBr/Cl, I/Cl, Borate-B/Cl(各々重量比)の時間的変動を示した。これらの変動を採水地点ごとに分類して説明をおこなう。なおSt. 12は採水回数が少ないので省略する。

**3.1.1 St. 1 (牧内)** では, Cl, Borate-B含量は時間とともに著しく増加し, 1967年9月頃からは漸次増加し続けている。BrはCl, Borate-B程顕著ではないが時間とともにやはり増加しているが, '67年9月頃からほぼ一定の値を示している。Iは'67年5月までは, Cl, Borate-Bと同じように時間的に漸次増加しているが, 6月に急に減少し, それ以後は不規則な変化を示している。

一方, I/Clの重量比をみると,  $1\sim 4\times 10^{-4}$ とかなりの変動をしているが, Br/Clは $1.5\sim 2.3\times 10^{-3}$ となり, I/Clに比較して変動が小さい。Borate-B/Clのそれは $2.7\times 10^{-2}$ とほぼ一定の値を示している (Fig. 1)。

**3.1.2 St. 13 (瀬関)** はCl含量が $0.3\sim 1.4\text{ g/l}$ とかなり変動し, Br, I, Borate-BにおいてもClと同じような変動を示している。

I/Clのそれは $0.5\sim 1.8\times 10^{-4}$ となり, St. 1に比較して変動は小さい。Br/Clは $0.5\sim 3.0\times 10^{-3}$ , Borate-Bは $2\sim 3\times 10^{-2}$ とかなりの変動を示している (Fig. 2)。

St. 1

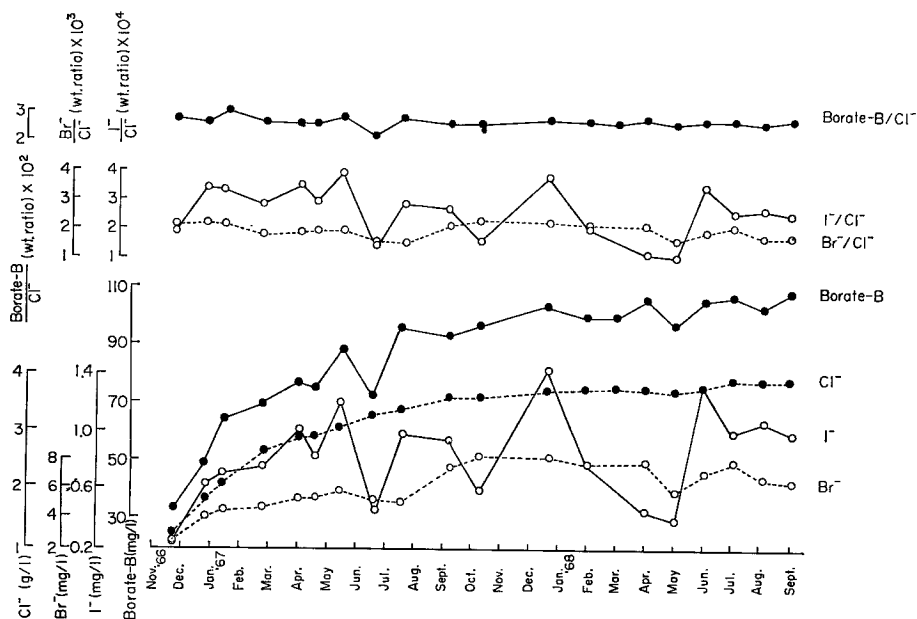


Fig. 1 Variation in the concentrations of Cl, Br, I and borate-B contents, and Br/Cl, I/Cl and borate-B/Cl of the ground water in the Matsushiro area.

St.13

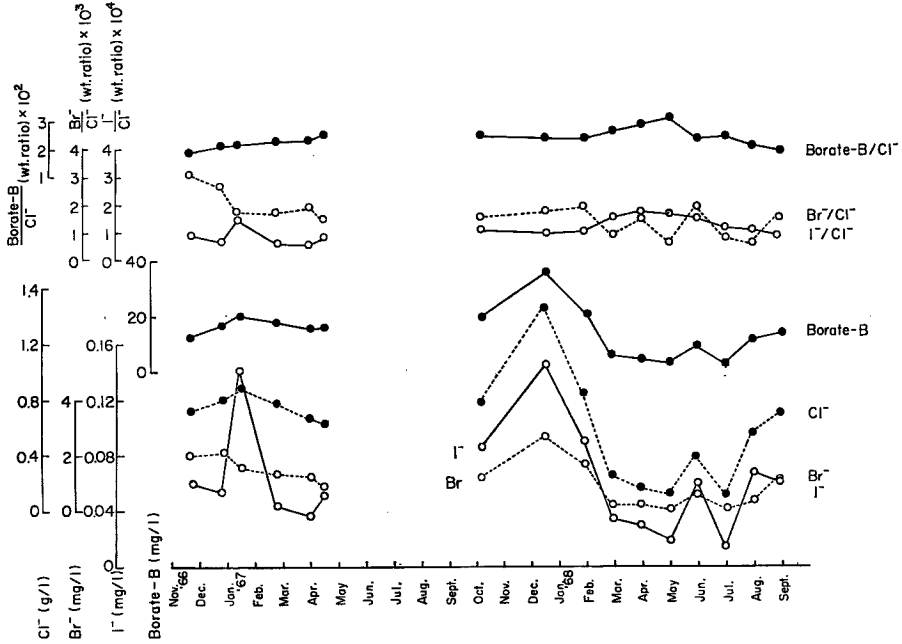


Fig. 2 Variation in the concentrations of Cl, Br, I and borate-B contents, and Br/Cl, I/Cl and borate-B/Cl of the ground water in the Matsushiro area.

St.19

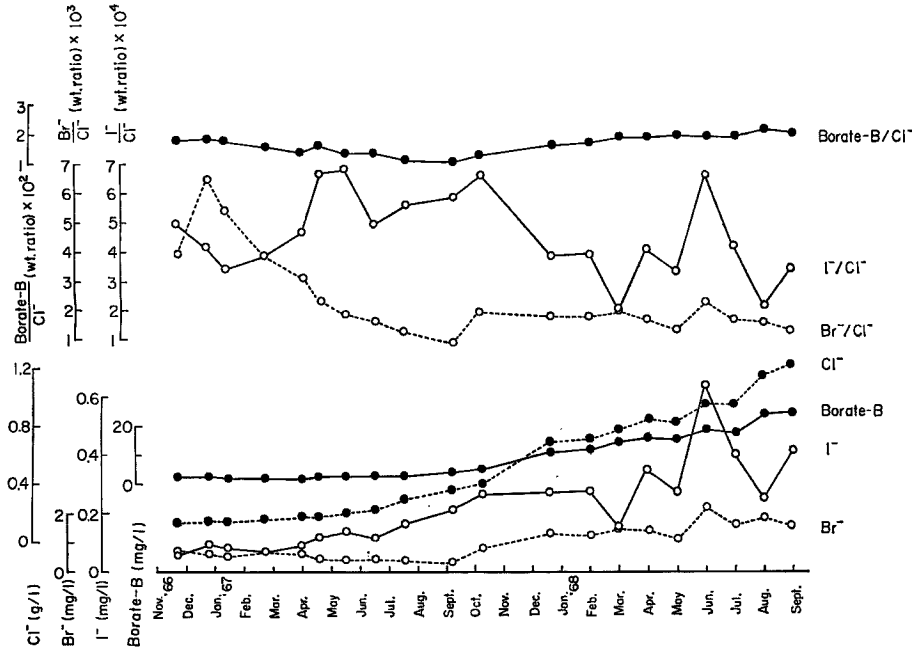


Fig. 3 Variation in the concentrations of Cl, Br, I and borate-B contents, and Br/Cl, I/Cl and borate-B/Cl of the ground water in the Matsushiro area.

St.20

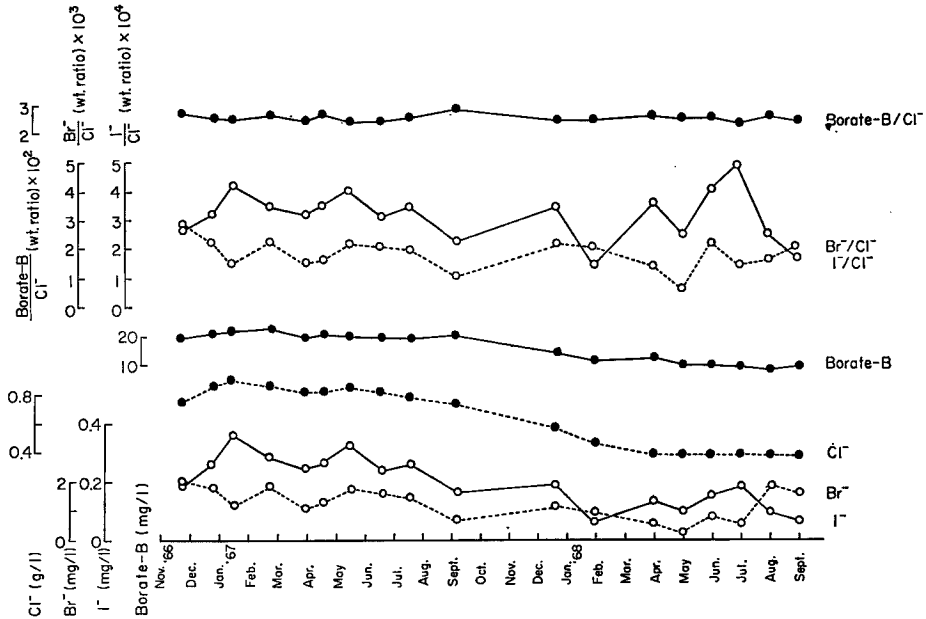


Fig. 4 Variation in the concentrations of Cl, Br, I and borate-B contents, and Br/Cl, I/Cl and borate/Cl of the ground water in the Matsushiro area.

3.1.3 St. 19 (天王山)ではCl含量は時間とともに漸次増加しているが、Borate-B含量は'67年9月頃から増加しはじめ、Iは同年4月頃から濃度の増減を示しながら増加している。Br含量は同年9月頃までは減少の傾向を示しているが、それ以後は漸次増加している。この傾向はBr/Clの重量比をみると一層顕著である。

Br/Clの重量比は $5 \times 10^{-3}$ からほぼ $1 \times 10^{-3}$ まで減少し、その後はほぼ $2 \times 10^{-3}$ と一定の値に近づいている。Borate-B/Clの重量比もその変動は小さいが、Br/Clのそれと似た傾向を示している。すなわち、初期の段階でほぼ $2 \times 10^{-2}$ の値を示しているが'67年8月に最小値 $1 \times 10^{-2}$ を示し、それ以後はだんだん増加している。I/Clは非常に大きな変動 $2-7 \times 10^{-4}$ を示している (Fig. 3)。

3.1.4 St. 20 (加賀井)ではCl含量は漸次減少し、'68年4月からはほぼ一定の値を示し、他の元素含量も大略似た傾向を示している。とりわけBrとIとはよく似た傾向を示している。

Br/Cl, I/Clの重量比も全く同じパターンを示しており、Borate-B/Clのそれは約 $2.5 \times 10^{-2}$ と一定の値を示している (Fig. 4)。

### 3.2 各元素含量の相互関係とそれらの含量比

Cl含量とBr, I, Borate-B含量の間の関係を見ると Figs. 5, 6, 7 のようになり、ClとBr, ClとBorate-Bはきれいな直線関係が存在するが、ClとIとはかなりバラツキが多いがCl含量が多くなるとI含量も多くなるという傾向は存在する。

すでに著者らはCO<sub>2</sub>ガスをともなったCaCl<sub>2</sub>型の水の生成機構について考察してきた<sup>9)</sup>。それは塩水が長い間、空気と遮断されたまま、粘土を含む堆積物層の中に包蔵されていると、その過程で塩分濃度が高くなるとともに、水質はCaCl<sub>2</sub>型に変質してゆくという考え方である。すなわち、粘土層が一種の半透膜の働きをして包蔵水の塩分濃度を高める。一方、粘土表面のCaと包蔵水中のNaとがイオン交換、堆積物中

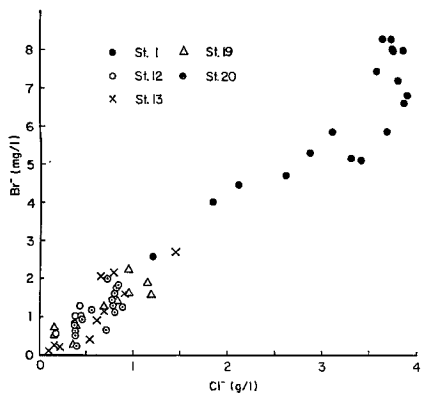


Fig. 5 Plots of Br content against Cl content of the ground water in the Matsushiro area.

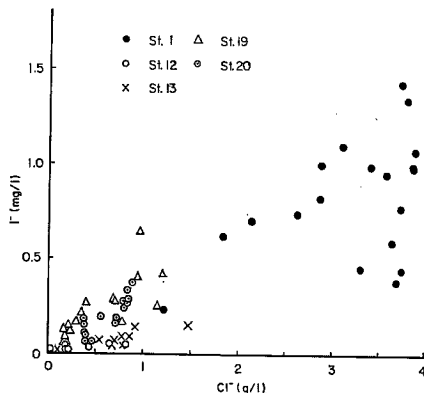


Fig. 6 Plots of I content against Cl content of the ground water in the Matsushiro area.

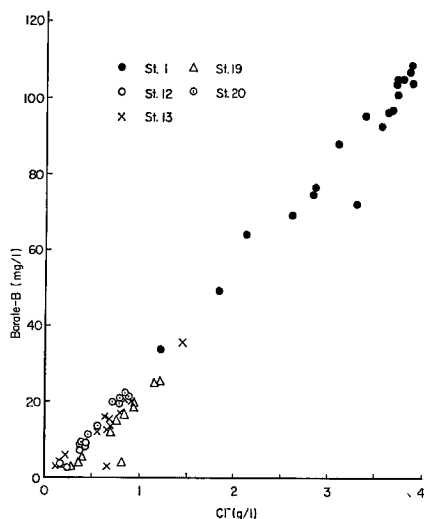


Fig. 7 Plots of Borate-B content against Cl content of the ground water in the Matsushiro area.

に含まれている石灰石の溶出、クロライトの生成による Mg の除去、イライトへの K の吸着、 $\text{SO}_4$  の環元などの反応によって水質は  $\text{CaCl}_2$  型に変わってゆく。

Chave<sup>12)</sup> によって海水が長い間堆積物の中に包蔵されていると、 $\text{Br}/\text{Cl}$ 、 $\text{I}/\text{Cl}$  の値が大きくなるという現象が観測されている。

**Figs. 8, 9, 10** に Cl 含量と  $\text{I}/\text{Cl}$ 、 $\text{Br}/\text{Cl}$ 、 $\text{Borate-B}/\text{Cl}$  (各々重量比) の関係を示し、**Table 1** に松代湧水、温泉水、油田水、地下水、海水の  $\text{Br}/\text{Cl}$ 、 $\text{I}/\text{Cl}$ 、 $\text{Borate-B}/\text{Cl}$ 、 $\text{Br}/\text{I}$  の重量比の概略値を示している。

**3.2.1**  $\text{I}/\text{Cl}$  の重量比は  $0.5 \sim 6.8 \times 10^{-4}$  の範囲に入り、Cl 含量が  $0.8 \text{ g/l}$  以上になるとその値は  $1 \sim 4.3 \times 10^{-4}$  となり、太秦<sup>13)</sup> の北海道、青森県の温泉水の値  $1.0 \sim 10 \times 10^{-4}$  の範囲に入る。

採水地点ごとにこまかくみると、 $\text{I}/\text{Cl}$  の重量比は St. 1 で  $1 \sim 4 \times 10^{-4}$ 、St. 12 で  $1 \sim 2.5 \times 10^{-4}$ 、St. 13 で  $0.5 \sim 2.0 \times 10^{-4}$ 、St. 19 で  $2.0 \sim 7.0 \times 10^{-4}$ 、St. 20 で  $1.5 \sim 5.0 \times 10^{-4}$  となり、St. 13 の  $\text{I}/\text{Cl}$  の重量比の値の

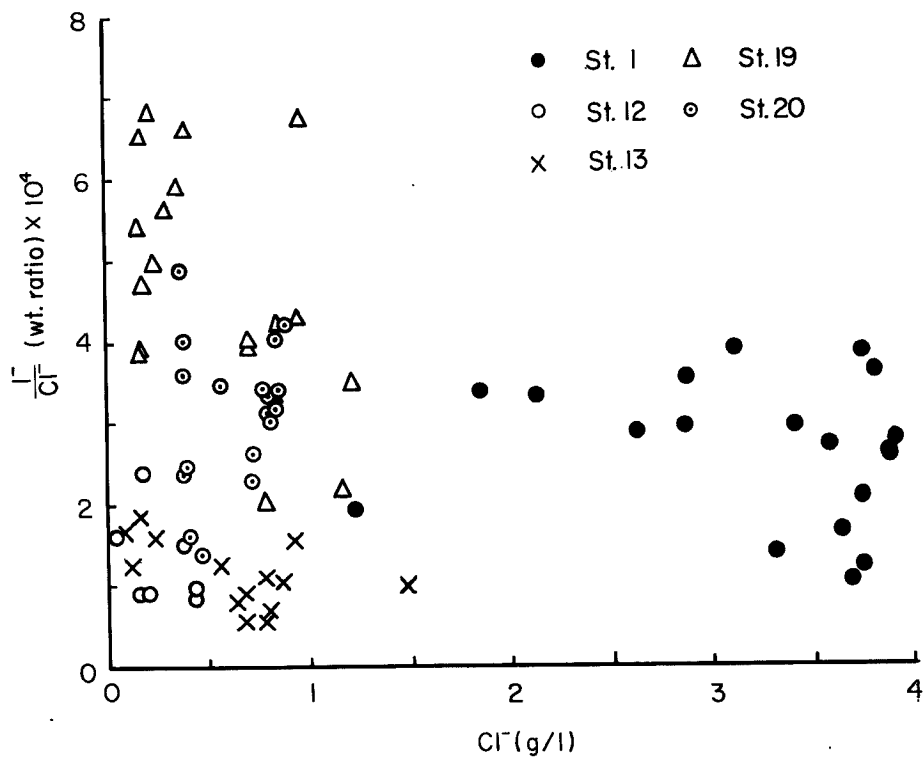


Fig. 8 Plots of I/Cl against Cl content of the ground water in the Matsushiro area.

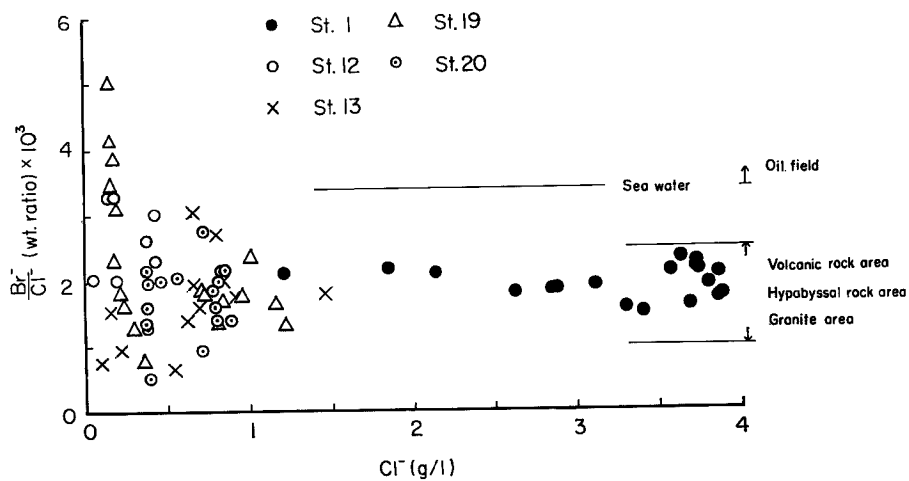


Fig. 9 Plots of Br/Cl against Cl content of the ground water in the Matsushiro area.

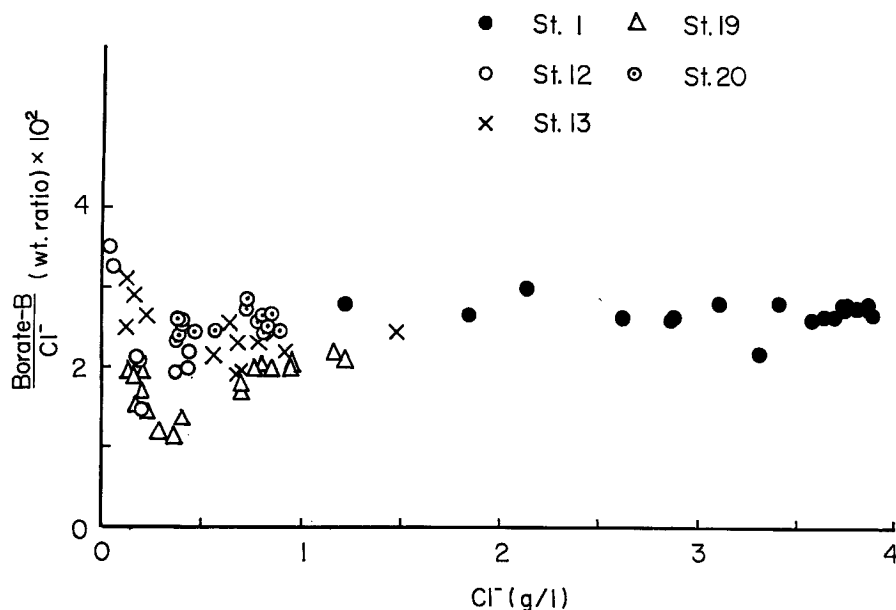


Fig 10 Plots of Borate-B/Cl against Cl content of the ground water in the Matsushiro area.

Table 1 Ratios of bromide, iodide and borate-boron contents to chloride content, and bromide content to iodide content.

Ratios by weight	I	II	III		IV	V
	Ground water in Matsushiro	Hot spring water in Hokkaido and Aomori Pref.	Hokkaido *	Oklahoma **	Deeper subsurface water of ancient basin	Sea water
Br/Cl	$0.6-5.0 \times 10^{-3}$	$1-4 \times 10^{-3}$	$2-8 \times 10^{-3}$	$2.7-8.5 \times 10^{-3}$	$3.8-7.5 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$
I/Cl	$0.5-6.8 \times 10^{-4}$	$1-10 \times 10^{-4}$	$2-7 \times 10^{-3}$	$1.2-2.4 \times 10^{-3}$	$0.5-4.1 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-6}$
Borate-B/Cl	$1.1-3.5 \times 10^{-2}$	$0.3-2.5 \times 10^{-2}$	$0.4-1.5 \times 10^{-2}$	—	—	$2.3 \times 10^{-4}$ *** $4.2 \times 10^{-4}$
Br/I	2-50	>2	<2	0.1-3.6	35-110	1100

I: This work

II: Uzumasa and Nasu (1960)<sup>13)</sup>

III: \*Uzumasa and Nasu (1960)<sup>13)</sup>

III: \*\*Collins and Egleston (1967)<sup>14)</sup>

IV: Chave (1960)<sup>12)</sup>

V: \*\*\*Interstitial water, Kitano et al. (1969)<sup>15)</sup>

範囲は St. 1, 19 に比較して小さい (Fig. 8, Table 1).

3.2.2 Br/Cl の重量比は  $0.5-5.0 \times 10^{-3}$  の範囲に入るが、Cl 含量が  $0.6 \text{ g/l}$  以上になると、その比の値は  $1.3-2.3 \times 10^{-3}$  となり、中村ら<sup>16)</sup> が示した日本各地の比較的塩分の高い火山岩地帯、半深成岩地帯、花崗岩地帯の温泉水の値  $1.0-2.5 \times 10^{-3}$  の範囲内に入る。

採水地点ごとにみると、St. 1 では Br/Cl の重量比は  $1.5-2.3 \times 10^{-3}$ 、St. 12 で  $2.0-3.3 \times 10^{-3}$ 、St. 13 で  $0.6-3.0 \times 10^{-3}$ 、St. 19 で  $0.7-5.0 \times 10^{-3}$ 、St. 20 で  $0.5-2.7 \times 10^{-3}$  となり、St. 13, 19, 20 の Br/Cl の比率

の範囲は St. 1, 12 のそれに比べて大きい (Fig. 9, Table 1)。

**3.2.3 Borate-B/Cl の重量比は**  $1.0\sim 3.7\times 10^{-2}$  の範囲にあり, Cl 含量が 0.6g/l 以上になると  $1.6\sim 3.0\times 10^{-2}$  になる。

採水地点ごとにみると, St. 1 は  $2\sim 3\times 10^{-2}$ , St. 12 は  $1.5\sim 3.5\times 10^{-2}$ , St. 13 で  $2.0\sim 3.0\times 10^{-2}$ , St. 19 で  $1.0\sim 2.0\times 10^{-2}$ , St. 20 で  $2.0\sim 3.0\times 10^{-2}$  となり, St. 12 以外は比率の範囲は小さい (Fig. 10, Table 1)。

**3.2.4 Br/I の重量比は**  $2\sim 5$  の範囲に入るものが 24%,  $5\sim 10$  のものが 40%,  $10\sim 20$  のものが 24%,  $20\sim 50$  のものが 12% となる。

太秦ら<sup>71)</sup> は Cl 型温泉では Br/I の重量比は 10 以上になるものが多く, またその重量比の小さい値を示すのは油田塩水と類似の温泉あるいは火山活動の盛んな地域にあるものであると述べている。

松代地域では Br/I の重量比が 10 以下の値を示すものの方が 10 以上の値を示すものより大略 3 倍多い。また国立防災科学技術センターが松代町国民宿舎前で深度 1934 m に達するボーリングをおこなった際に, 湧出した水の Br/I の重量比は  $1.9\sim 6.5$  の値を示し<sup>18)</sup>, 群発地震後に湧出した水の Br/I の比とかなりよくあっている。これらの値は, 北海道, 青森県の温泉水中の Br/I の比とは反対の傾向を示しているが, この理由は目下のところ, 説明できない。

上述のように, 群発地震後に湧出した地下水の Br/Cl の比が花崗岩地帯, 半深成岩地帯, 火山岩地帯の温泉水の値に非常によく似ていること, Br/I の比が海水より小さく, 油田水より大きいことなどからして, この地域の湧水の溶存化学成分の起源は火山性のもとも考えられるし, また一方, Borate-B/Cl, Br/Cl, I/Cl の比が間隙水, 化石水の値にも近いことから, 古代海水性のもとも考えられる。

しかしながら, 現在のところ, この塩水が火山性のものか, それとも海水性のものか, これだけでは結論がつけられないが, ともあれ上述の結果と塩水が長い間, 粘土を含む堆積物の中に閉じこめられ, その過程で  $\text{CaCl}_2$  型の水に変質してゆくという考えとはうまく対応していると思われる。

今後, 陽イオン特に Mg, Ca, Sr の分析結果とコアボーリングした堆積物試料中のハロゲン元素の分析をおこない, さらに松代の  $\text{CaCl}_2$  型へ地下水の起源を論じたい。

## 謝 辞

本研究の遂行に際して, 長期間にわたる採水作業に積極的な御援助をいただいた長野県松代高校志村豊明教諭, 小県東部高校小川原禎寿教諭に深く感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) 野口喜三雄: 松代地震と温泉, 化学と工業, 第 20 卷, 昭 42. 1, pp. 69-72.
- 2) 春日 功: 松代地震による加賀井温泉の変化, 地学雑誌, Vol. 76, No. 2, 昭 42, pp. 76-86.
- 3) Kitano, Y., R. Yoshioka, S. Okuda and K. Okunishi: Geochemical Study of Ground Waters in the Matsushiro Area (Part 1), Bull. Disas. Prev. Res. Inst., Kyoto Univ., Vol. 17, Part 2, No. 123, 1967, pp. 47-71.
- 4) 北野 康・吉岡龍馬・奥田節夫・奥西一夫: 松代地すべり地湧水の地球化学的研究, 京都大学防災研究所年報, 第 11 号 A, 昭和 43. 3, pp. 645-655.
- 5) Kitano, Y., R. Yoshioka, S. Okuda and K. Okunishi: Geochemical Study of Ground Waters in the Matsushiro Area (Part 2), Bull. Disas. Prev. Res. Inst., Kyoto Univ., Vol. 18, Part 1, No. 133, 1968, pp. 49-58.
- 6) Yoshioka, R., S. Okuda and Y. Kitano: Calcium Chloride Type Water Discharged from the Matsushiro Area in Connection with Swarm Earthquakes, Geochemical Journal, Vol. 4, 1970, pp. 61-74.
- 7) Hunter, G. and A.A. Goldspink: The Micro-Determination of Bromide in Presence of Chloride, Analyst, Vol. 79, 1954, pp. 467-475.



- 8) Sugawara, K., T. Koyama and K. Terada: A New Method of Spectrophotometric Determination of Iodine in Natural Waters, *Bull. Chem. Soc. Japan*, Vol. 28, No. 7, 1955, pp. 494-497.
- 9) Greenhalgh, R. and J.P. Riley: The Development of a Producing Spectrophotometric Curcumin Method for Determining Boron, and Its Application to Sea Water, *Analyst*, Vol. 87, 1962, pp. 970-976.
- 10) 北野 康・吉岡龍馬：東南アラスカ・ジュノー氷河地域における天然水中のホウ素について，地球化学討論会講演要旨集，昭41. 10.
- 11) 内海 諭：チオシアン酸塩を用いる新比色定量法，日本化学雑誌，第73巻，第11号，昭27. 11, pp. 835-841.
- 12) Chave, K.K.: Evidence on History of Sea Water from Chemistry of Deeper Subsurface Waters of Ancient Basins, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, Vol. 44, 1960, pp. 357-370.
- 13) 太秦康光・那須義和：油田塩水と温泉水の化学成分の比較，日本化学雑誌，第81巻，第3号，昭35, pp. 401-404.
- 14) Collins, A. G. and G. C. Egleson: Iodide Abundance in Oilfield Brines in Oklahoma, *Science*, Vol. 156, 1967, pp. 934-935.
- 15) Kitano, Y., S. Kanamori, K. Kato, N. Kanamori, R. Yoshioka, L. I. Knowles, G. W. Kunze and D. W. Hood: Migration of Chemical Elements Through Phases of the Atmosphere, Hydrosphere and Lithosphere in the Juneau Glacier Area. 1, *Geochemical Journal*, Vol. 3, 1969, pp. 99-115.
- 16) 中村久由・前田憲二郎：本邦高鹹泉の温泉地質学的意義，地質調査所月報，第9巻，第6号，昭33, pp. 431-440.
- 17) 太秦康光・那須義和：温泉水中の塩素，臭素，ヨウ素について，日本化学雑誌，第81巻，第3号，昭35, pp. 405-413.
- 18) 比留川貴・永田松三・高橋 博・内田哲男：松代地域の地下水および天然ガスについて，地球化学討論会講演要旨集，昭45. 11.