

油田・ガス田地域におけるヨウ素について
——特にヨード鉱床の探査に関する地球化学的考察——

本島 公司*

**Iodine in Oil and Gas Fields—Especially on the Geochemical
Consideration of the Prospecting for Iodine Deposits—**

By

Koji MOTOJIMA

Abstract

After the examination on the data of iodine content in the subsurface waters from oil and gas fields in the world, it is noticed that the brines of calcium-chloride type have less iodine than 20 ppm in general, while some of the brines of sodium-chloride type have more iodine than 100 ppm.

The brines from oil, gas and coal fields in Japan show the same characteristics. The brines with a large amount of iodine and high values of I/Cl ratio have been noticed at gas fields in Chiba Prefecture (marine Pliocene), Okinawa natural gas field (marine upper Miocene) and Atsuta oil field in Hokkaido (marine upper-middle Miocene).

The maximum content of iodine in recent marine sediments reaches about 1,000 ppm, and the iodine content correlates to the content of organic carbon. The recent marine sediments with a large amount of iodine can be found in the following conditions; they are, $\text{pH} > 7$, $\text{Eh} = -200 \text{ mV} \sim -300 \text{ mV}$ and the content of pelitic fraction is about 20 ~ 30%.

During the stage of early diagenesis, the iodine of about 50% of total content in the sediment migrates into the pore fluid. Biogenic organic matters containing iodine decompose rapidly. It is inferred that in the stage of Na-HCO₃-Cl and/or Na-Cl water type, iodine migrates from organic matters into groundwaters. After proceeding the lithification of sediments and rocks and then the stage reached that of Ca-Cl water-type, iodine may migrate into the surrounding sedimentary rocks from the groundwaters.

Generally, a large amount of iodine concentrates in the relatively shallow sediments, and this zone lies in the shallower zone compared with the oil zone. Therefore, iodine-rich zone occupies the outer or deeper zone to the coal zone. The iodine-rich zone may possess the hydrocarbon gases of C₂, C₃, C₄, and in the oil zone the iodine content decreases, in general.

In Japan, the most hopeful formations for iodine resources are from Pliocene to upper Miocene, because in the Quaternary sediments the initial iodine content may be low, and organic matters may have not been decomposed sufficiently, furthermore, the characteristics of groundwaters in the lower Miocene formations have changed into the Ca-Cl type.

要 旨

世界の代表的油田・ガス田かん水におけるヨウ素の含有量をみると、Ca-Cl型ではおおむね20 ppm以下と少なく、Na-Cl型では20ppm以下も多いが、また100ppm

をこえるものもある。

わが国の油田・ガス田・炭田のかん水でも、同様な傾向が見られる。ヨウ素の絶対量とI/Cl比が大きい値は、千葉県下の海成鮮新統中のガス付随水、沖縄ガス田の海成上部中新統中の地下水、北海道の札幌市の北にある厚田油田のかん水などで得られている。

* 技術部

海の現世堆積物中のヨウ素量は、1,000 ppm にも達し、その量は有機炭素量に比例する。ヨウ素がよく集まる堆積物は、 $pH > 7$, $Eh = -200 \text{ mV} \sim -300 \text{ mV}$ で、粘土分が20~30%程度のものとされている。

堆積物の初期続成作用の期間に、全堆積物中のおよそ50%のヨウ素が間隙水へ移る例が報告されており、ヨウ素を含む生物起源の有機物の分解は速やかである。

ヨウ素は、地下水中の主要陽イオンが1価のアルカリで占められる $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ 型ないし Na-Cl 型の時代に、有機物から地下水へと移って、そこに濃集されるようである。堆積物の岩石化が進み、地下水中の陽イオンに2価のアルカリ土類の Ca などが増え、水質型が順次 Ca-Cl 型になると、地下水中のヨウ素はふたたび岩石へ移ると推定される。

ヨウ素は比較的浅い海の堆積物に濃集するようであるが、それは多量の石油を産出するゾーンよりも浅部にあたり、しかもあまり陸の影響をうけない中間的ゾーンにあると判断される。そして、そのゾーンは炭化水素の質の面からは、 C_1, C_2, C_3 に相当する部位にあたり、石油のゾーンはヨウ素が少なくなるものと思われる。

日本の第三系で、地下水中にヨウ素が多量に含まれるかん水の存在が期待できるのは、水質型が Ca-Cl 型にならない上部中新統ないし鮮新統の、あまり石油が多く産出しないところであると思われる。

1. 緒言

ヨウ素は、フッ素・塩素・臭素とともにいわゆるハロゲン族をつくり、メンデレフ周期律表では第53番目で、第7属にあり、海成の堆積物中によく含まれる。また最近数年来金属鉱床の地球化学探鉱に、蒸発性元素としてのヨウ素が注目されている (COOPE, 1970)。

GULYAEVA (1967) の解説によると、A. E. FERSMAN によるヨウ素の重量クラーク数は、他のハロゲンすなわち $F = 0.08\%$ (800 ppm), $Cl = 0.2\%$ (2,000 ppm), $Br = 0.001\%$ (10 ppm) に対して、はるかに小さい $I = 1 \times 10^{-4}\%$ (1 ppm) である。また1959年の AHRENS-TAYLOR の資料として菅原ら (1964) が表示した地殻におけるハロゲンの存在度重量比は、 $F = 700 \text{ ppm}$, $Cl = 150 \text{ ppm}$, $Br = 3.1 \text{ ppm}$ に対し、 $I = 0.3 \text{ ppm}$ であって、 Cl については両者の数値に大差があるが、ヨウ素についてのクラーク数はほぼ $0.3 \sim 1 \text{ ppm}$ といえそうである。

ヨウ素の利用面は、医薬、色素、冶金、化学研究、化学工業、畜産その他とかなり広い。その工業的製造原料としては、現在チリ硝石 (チリ国) と、ガス田・油田の地下水かん水 (日本など) が重要である。ヨウ素のチリと

日本における生産額は、長谷川 (1967)、野口 (1971) によれば次のようである。

	チリの産額 (t)	日本の産額 (t)	輸出に占める日本の割合 (%)
1961	2,452	1,170	...
62	2,189	1,449	...
63	2,158	1,793	...
64	2,160	1,505	39
65	2,280	2,212	39
66	2,331	2,796	42
67	2,216	2,993	60
68	1,964	3,821	60
69	...	4,827	64

なお、日本のヨウ素輸出価格は1965年当時で t あたり約 2,600 ドルであった。

このように、わが国はヨウ素の資源と工業の面では、世界で特殊な地位を占めていて、昔からヨウ素の地球化学的研究がある。しかし、炭化水素鉱床の地球化学面と結びつけたヨウ素の研究は、世界的にみても全く著者の目につかないので、あえてここに、この点に重点をおいた研究結果を報告し、あわせて、ヨウ素資源の探査に関する地球化学的な作業仮説を提案した。

2. 地下水中のヨウ素、塩素などの分布

2.1 世界的にみた場合

アメリカの Anadarko Basin の地下かん水から、1,400 mg/l のヨウ素含有量が COLLINS (1968) によって報告されたが、その地質時代はミシシッピ紀およびペンシルベニア紀である。この数値は、わが国のかん水が、ヨウ素を100数 10 mg/l 含むにすぎないことからすれば、異常に大きな値として注目される。残念ながら、その水質型は記載されてないが、おそらく $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ 型に近いものと推定される。

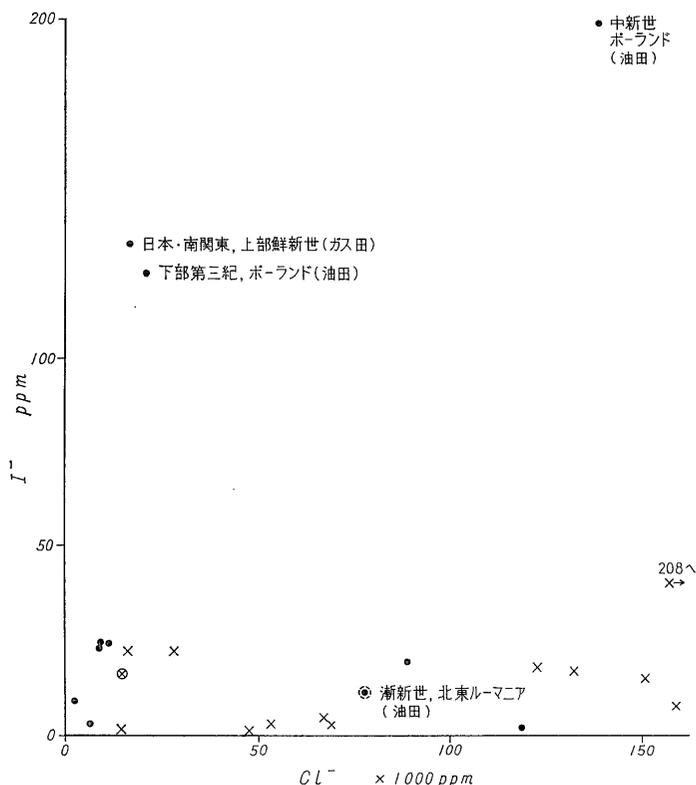
世界の地下水中に含まれるヨウ素と塩素を WHITE ら (1963) の資料によって図化すると、第1図のようである。この図から次のことが読みとれる。

(1) Ca-Cl 型の地下水では、ヨウ素はおおむね 20 ppm ($\equiv \text{mg/l}$) 以下であり、わずかに $Cl = 208 \times 1,000 \text{ ppm}$ のミシガン州の地下かん水の例に、 $I \approx 40 \text{ ppm}$ がみられるだけである。海水の Cl は $18 \sim 19 \times 1,000 \text{ ppm}$ 程度であるから、図示されたかん水は、そのほとんどが海水よりも Cl の多い例である。

(2) これに対して、 Na-Cl 型のかん水では、図上において大きく2つの群にわかれている。すなわち、a……ヨウ素が 100~200 ppm に達するもの、b……ヨウ素が

油田・ガス田地域におけるヨウ素について (本島公司)

- Na Cl 型地下水
- ⊙ Na Cl 型, 地域内の15の分析値では $I^- = 167 \text{ ppm}$ の最高値がえられているナフテン酸が存在する
- × Ca Na Cl 型地下水
- ⊗ HCO_3 型地下水



第1図 世界の主要地下水中のヨウ素と塩素
Iodine and chloride in subsurface waters (WHITE et al., 1963)

25 ppm 以下のもの、である。この図では、ヨウ素の多い例として日本の南関東ガス田の上部鮮新統から産するかん水と、ポーランド油田の中新統および下部第三系から産するかん水とがあげられている。

(3) 第1図の⊙印で示した北東ルーマニアの油田水には、ヨウ素が 167 ppm も含まれるものと記載されているが、その付記事項によると、この地下水にはナフテン酸が存在する。したがって、この水はアルカリ性のかん水であろうと、著者は推定する。

2.2 日本の場合

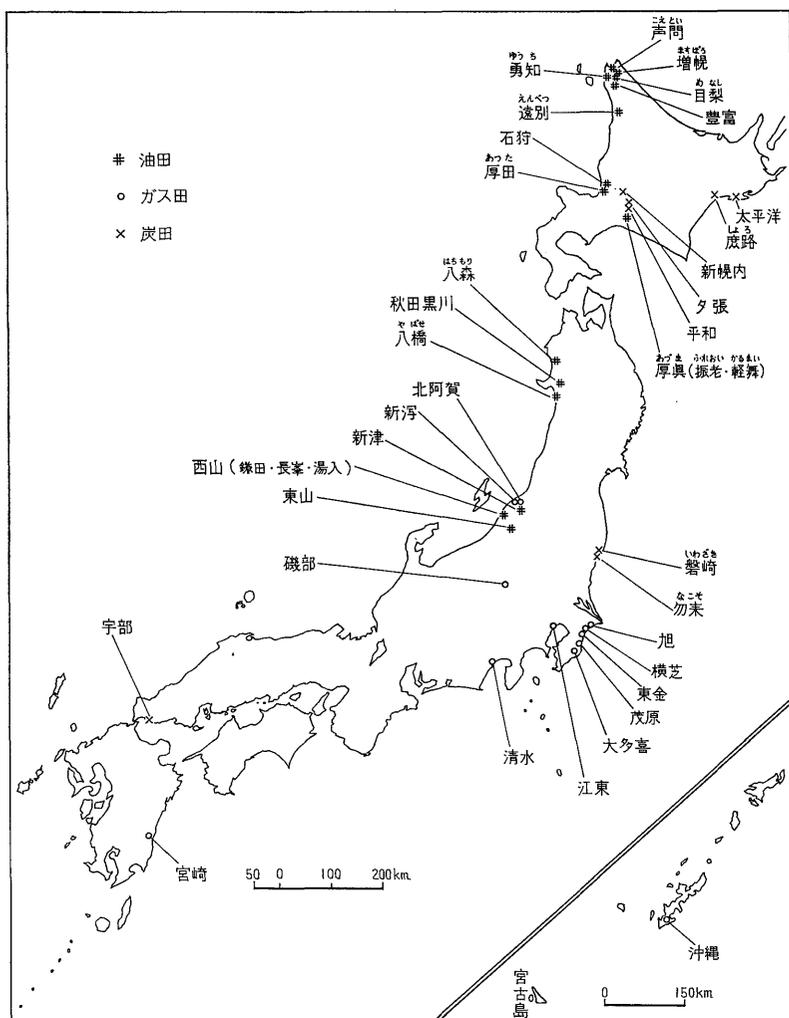
つぎに、わが国の油田・ガス田・炭田から産出する地下かん水中のヨウ素と塩素についてしらべてみる。

井島ら (1958), 太素ら (1960), 本島ら (1962), 本島 (1963), 本島ら (1965), 磯村 (1967), 村上ら (1969), 粕ら (1970), 本島ら (1970), 福田 (1971), 野口ら (1971) などの資料は、地理的に第2図に示した地域に分布す

る。これら地下かん水中のヨウ素と塩素の関係を求めたのが、第3図である。この図によって気づくのは次の諸点である。

(1) 海成の上部中新統からなる沖繩南部のガス田で、本島ら (1970) によって指摘された、A群 (地下水型 $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ 型と Na-Cl 型) と B群 (Na-Ca-Cl 型, $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ 型の一部) は、図示の2直線によって代表されるものであるが、日本全体の地下かん水もこの2つの直線の周辺に分布するものが多い。

(2) 南関東ガス田のうち、千葉県下のガス田から産出する地下かん水には、ヨウ素が多くかつ I/Cl 比がきわめて大きいものがある。磯村 (1967) による地区別の I/Cl 比は、北から南へと規則正しく増加する。その方向は磯村が指摘したように、地層の層厚を増すほうへとなっているし、また概略的には天然ガス鉱床のポテンシャルの高い方向へと配列していることが注目される。すなわ



第2図 地下水試料の分布
Sample localities of groundwaters

らその地区名は、北から旭、横芝、東金、茂原、大多喜で、いずれも海成の鮮新統から産する地下水による資料である。

横芝、旭の両地区は、沖縄のA線よりも I/Cl 比が小さい。

東京都の江東ガス田では、野口ら (1971) によると I/Cl 比が小さく、沖縄のB線にやや近い位置を占める。

(3) 北海道の含油中新統から産する地下かん水では、太秦ら (1960)、村上ら (1969) の資料によると、ヨウ素は少ないが I/Cl 比がやや大きいグループに、振老、軽舞両油田 (すなわち厚真油田) があり、ヨウ素量が 60 mg/l をこえ、かつ I/Cl 比が沖縄のA線程度であるのは石狩

川の河口に近い厚田油田であるが、近くの石狩油田では Cl は厚田とほぼ同じであるにもかかわらずその I/Cl 比はそれよりも小さく、沖縄のA線とB線の中間位置を占める。

これらに対して道北にある勇知、目梨、声間、増幌、遠別、豊富の各油田・ガス田は、ほぼ $Cl^- < 10 \text{ g/l}$ で、I/Cl 比も沖縄のB線に近い。

(4) 日本海沿岸にある秋田、新潟などの新第三系ないし第四系から産する油・ガスの付随水では、八森、北阿賀などで $I > 60 \text{ ppm}$, $Cl \approx 17 \sim 18.5 \text{ g/l}$ が観測されていて、I/Cl 比は第3図のA、B線の中間を占める。このほか Cl の多い地下水は、長峯、新潟、鎌田、八橋などに

ってみると、多くは上述の性質を示しているが、特殊の地域にいちじるしく I⁻ と Cl⁻ の多い地下水がみられる。すなわち、石狩炭田の新幌内鉱では Cl ≒ 11.5 g/l, I ≒ 45 mg/lがえられ、その I/Cl 比は第3図のA線とB線の間を占め、同じ北海道の石狩油田のかん水に、ヨウ素量、I/Cl 比とも接近している。この炭鉱は天然ガスも多く、ガス中に C₂H₆ などの重い成分が入っている。

夕張炭田平和鉱、同夕張二鉱、釧路炭田庶路鉱、常磐炭田磐崎鉱などでは I/Cl 比が第3図のB線のほぼ半分程度である。これらの炭鉱はいずれもガス量が多く、さらに磐崎、平和などでは石油が坑内へ浸出したという特殊性をもっている。

(7) 以上をまとめると、㊸I/Cl比は千葉県下のガス田にもっとも大きなものがある、㊹I/Cl比の大きな第3図のA線付近には、ガス田(沖縄・千葉)、産油量の多くない油田(北海道中部)が位置する、㊺I/Cl比のやや大きいA線とB線の間には、油田(八森・石狩)、ガス田(北阿賀・新潟・旭・宮崎)、炭田(新幌内)がはいりまじる、㊻I/Cl比のやや小さいB線付近には、ガス田(沖縄の低位層・沖縄の上位層の一部・新潟・江東)、産油量の多い油田(八橋・新津・西山)、産油量の少ない油田(北海道北部)、炭田(太平洋)がはいりまじる、㊼I/Cl比の最小のB線の下にはガス田(磯部・清水)、産油量の多い油田(黒川・東山)、産油量の少ない油田(八森)、炭田(大部分)などがはいりまじる。

(8) すなわち、I/Cl比の最高は、ガス田にみられ、ついで値の小さい方へ順次、ガス田・小油田→ガス田・小油田・炭田→ガス田・大油田・小油田・炭田→(ガス田・大油田・小油田・炭田)とならぶ。

2.3 まとめ

以上をまとめて次の特長を認めることができる。

- (1) 世界的にみると、地質時代の古い地層の地下かん水にも著量のヨウ素が存在する例がある。
- (2) Ca-Cl型の地下水では、最高で、I ≒ 40 ppm、普通は20 ppm以下である。
- (3) Na-HCO₃-Cl型、Na-Cl型の地下水には、I > 100 ppmの例がある。
- (4) ヨウ素量が多く、I/Cl比が大きい地下かん水は、わが国の場合には、ガス田ないし産油量の小さな油田にともなうようである。
- (5) これに対して、産油量の大きなわが国の油田の地下水では、I/Cl比が割合に小さい。
- (6) 炭田の地下水では、普通にはヨウ素量も I/Cl 比も小さいが、時に相当量のヨウ素を含むことがある。
- (7) I/Cl比は一般には地域的にあるひろがりでもとまり

が見られるが、時に例外もある。

3. 地下水中のヨウ素と溶存ガスとの関係

炭化水素ガスとハロゲンの関連が、特定フィールドでどのようにしているかを示す非常によい例が、沖縄本島の中南部にあるガス鉱床で得られた。

沖縄本島のガス田の地質と地球化学一般は本島ら(1965)によって概要が述べられているが、この研究にひきつづく地質調査所の資料、たとえば福田ら(1970)などによって、その詳細が逐次明らかにされている。

第4図は沖縄本島ガス田地域の地質の大略を示したものであるが、図に示された第三系の島尻層群は海成層で

第1表 沖縄ガス田の坑井資料

Composition of natural gases and groundwaters for some representative wells in Okinawa Gas Field

組成など	坑井名・産出層深度	那覇2号井, R層 (850m)	中城村当間, 第1企業K. K. (推定150m層)	那覇1号井, F層 (400m)	西原村与那城, せんつる農園 (推定200m層)
	天然ガスの組成 (容量%)	He	0.028	0.004	0.000
	N ₂	9.72	9.22	7.18	0.86
	O ₂	0.48	0.67	2.16	0.03
	CO ₂	0.24	0.05	0.25	0.39
	H ₂	0.019	0.003	0.000	0.025
	CH ₄	89.52	90.05	90.41	98.64
	C ₂ H ₆	0.01	0.008	nd	0.11
	C ₃ H ₈	0.009	nd	nd	nd
	C ₄ H ₁₀	0.005	0.000	nd	0.000
ガス付随水の組成	水温	44.2°C	23.3°C	30.0°C	25.4°C
	pH	7.43	8.1	7.8	7.6
	Cl ⁻	12,080mg/l	5,300mg/l	8,050mg/l	4,760mg/l
	I ⁻	31.5 "	11.7 "	33.9 "	29.6 "
	HCO ₃ ⁻	107 "	302 "	248 "	350 "
	Ca ²⁺	511 "	69.6 "	147 "	62.7 "
Mg ²⁺	63.7 "	28.3 "	59.0 "	30.2 "	
坑井	産出層	831 ~ 943m	推定150m±	405 ~ 435m	推定200m±
	産状	自噴	自噴	ベアラー及エヤリフト	自噴
	ガス量	900 m ³ /日	0.58 m ³ /日	69 m ³ /日	0.49 m ³ /日
	水量	600 kl/日	5.8 kl/日	73 kl/日	2.7 kl/日
状	ガス比	1.5 (飽和)	0.1	0.95 (飽和)	0.18
	層準	島尻層群の基底部	那覇層最上部の小緑砂層	那覇層上部の砂層	与那原層下部または小緑砂層
その他				油臭が強い	



第5図 沖縄本島ガス田の地下水中のI⁻/Cl⁻比・プロパン分布
Distribution of I⁻/Cl⁻ ratio and propane in saline groundwaters in Okinawa Gas Field

あり、上部中新世に属する。このガス鉱床は水溶性であり、ガス産出層は与那原層と那覇層の中にある砂層である。

ガス鉱床の地球化学的特長は、全層を通じて塩素度相関型であるが、HCO₃⁻では逆相関型であり、かつNH₄⁺については上位で正、下位で逆相関型である。

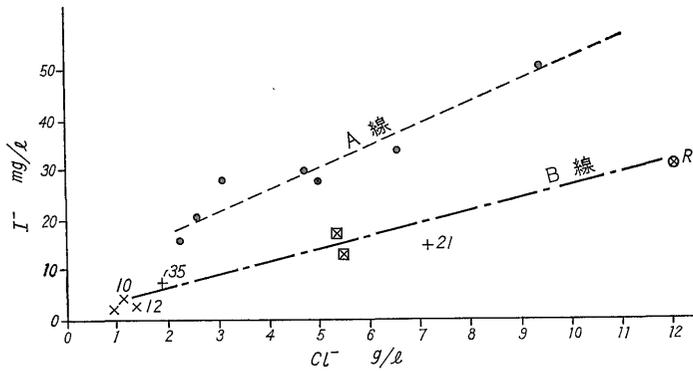
地球化学的研究に用いた主要な井戸の位置を第5図に示す。

これらの坑井から採取した天然ガスと地下水の組成の4例を本島ら(1970)にしたがって第1表に示す。また第5図に示された坑井の地下水に関するI⁻とCl⁻の資

料を、第6図に図示する。

第6図では、I⁻とCl⁻に関して、明らかに地下水が2群にわけられている。1960年に測定した資料(本島ら, 1965)は、いずれも第6図のA線で示される群のものである。ところが、中城村当間(第4図, 第5図, 第1表, 第6図参照)の小緑砂層(第4図の地質柱状図を参照)付近から産する地下水は、第6図のB群に属し、同じくこのB群に属するものとして第5図に示される坑井番号21, 12, 35, 10など、ガス田の中部に位置する坑井群が見つかった。

福田ら(1970)によってやや詳しく報告された天然ガ



数字は測点番号 (第5図に対応)
 Rは那覇2号井 850m層 (下位層)
 □印: 中城村当間の第一企業(株)の井戸
 ●印: 南部・北部の産ガス井
 +印: 中部の井戸
 ×印: 那覇市泊港付近および西原村の井戸

第6図 沖縄本島ガス田の地下水の I⁻ と Cl⁻
 Iodine and chloride in groundwaters from Okinawa Gas Field

ス試掘井の那覇2号は、第5図のR-2に位置するが、その下位ガス層であるR層は地表下およそ850mにあり(第4図の地質柱状図参照)、そのI/Cl比は、第6図のB群にある。このR層の地下水はCa-Na-Cl型であって、Ca²⁺にとみ、Mg²⁺、NH₄⁺、HCO₃⁻に乏しいが、第6図上の他の坑井の地下水は、ほぼHCO₃⁻ > 200 mg/lで、Na-Cl型に近い水質型を示している。

本島ら(1965)の資料と、第1表をCa/Mg重量比で比較してみると、A群ではその値は、休止井を除いて、ほぼ0.6~2.1、B群では2.5前後となっている。

これらは要するに、那覇2号井のR層の地下水を除き、ほぼ同じ層位から産出する地下水であっても、地域差によって、I/Cl比がおおよそ50%もちがうこともありうることを示している。

沖縄本島の地下水は天然ガスに伴われるものであり、そのガス質は一部第1表に示されている。このなかで、プロパン(C₃H₈)の地域分布を、本島ら(1965)の資料を中心にして第5図に一括示した。とくにプロパンをとりあげた理由は、それが油田とガス田を地球化学的に結びつける重要な炭化水素成分であるというだけでなく、沖縄においては第5図上のI/Cl比のA、B2群を分ける線(ここでは仮にヨード・ラインとよんでおく)の近くに、プロパンの出現する線が位置するからである。

第5図によると、プロパンの出現するところの線(仮にプロパン・ラインとよんでおく)は、ヨード・ラインよりも地層の下り傾斜側にあり、2つのラインの水平距離は南部地区ではおよそ5kmである。南部と中部の地

質構造には大差がないので、中部地区における推定プロパン・ライン位置は、第5図のように^{なかぐすく}中城湾の沖を通ると思われる。

このように、沖縄本島においては、プロパン・ラインがヨード・ラインよりも地層の下り傾斜側、すなわち一般に石油化が進み石油ポテンシャルの高い側に存在することは注目される。

4. ヨウ素と有機物との関連

4.1 堆積物・堆積岩中の有機炭素とヨウ素

ヨウ素の地球化学的挙動は、一般に生物起源の有機物と密接である。石油・天然ガスなどの炭化水素もまた成因的に、生物起源の有機物との関連が密接である。したがって、炭化水素鉱床とヨウ素の関係は密接で、従来、油田・ガス田の地下かん水に関するヨウ素の分析が行なわれている。

しかも、現世堆積物および堆積岩中の有機炭素量とヨウ素量の間には、一般にきわめてよい相関関係が認められることが、GULYAEVAら(1967)、PRICEら(1970)、COSGROVE(1970)、SHISHKINAら(1965)、MUNら(1964)などによって報告されている。それらの資料によると、Corg.とIの関係はおおよそ第2表のようである。

この第2表には、かりにCorg. ≡ 1%の場合に換算してヨウ素量を表示したが、その値は現世の海底表層堆積物で100~300ppmに達するのに対して、底質中へ260~500cm程度入ったところでは、35ppm位に減少する。また古い石炭紀の岩石ではCorg. ≡ 1%あたりI ≡

第2表 有機炭素とヨウ素の関係
Relation between organic carbon and iodine

研究者	年代	場所	時代	種類	Corg. ≙ 1% のときの I ppm	堆積当時の水質
PRICE ら	1970	バレンツ海	現世	表層堆積物	320	海水
PRICE ら	1970	カリフォルニア湾	現世	"	140	"
"	"	"	"	コア深さ 260~500 cm	35	"
MUN ら	1964	中央アジア	"	湖堆積物	3	塩水
"	"	"	"	"	0.4	淡水
SHISHKINA ら	1965	黒海その他	"	表層堆積物	140	海水
COSGROVE	1970	イギリス	Kimmeridge Shale	岩石	1~2	海水
GULYAEVA ら	1967	ソ連	石炭紀	※岩石A	1	
"	"	"	"	"B	0.2	
田島 ら	1969	岐阜県土岐	新第三系	コア・泥岩	全 I 量 0.5~1.1	海水
"	"	"	"	"	0.3	淡水
赤岩 ら	1967	新潟県坂町	"	"	1.7~2.8	海水

※Aは Corg. > 5%, B は Corg. < 5% のもの

第3表 沖縄本島のガス田の3つの測線における地表泥岩試料の有機物に関する資料
Average analytical data of organic matters in surface muddy rocks along three observation lines in Okinawa Main Island

測線	有機溶媒による抽出量 %	抽出物中の炭化水素 %	炭化水素 ppm	石油化度	全炭素 %	無機炭素 %	有機炭素 %	全窒素 %	無機窒素 %	有機窒素 %	Corg. / Norg.
E-F (知念~那覇)	0.047	29.7	147	0.0385	1.63	1.25	0.38	0.0643	0.0013	0.0631	6.56
C-D (西原~浦添)	0.042	12.4	49	0.0075	1.35	0.78	0.57	0.0651	0.0018	0.0673	8.60
A-B (勝連~山田)	0.035	39.0	139	0.0359	1.49	1.07	0.42	0.0586	0.0013	0.0573	9.36
全体	0.0426	26.17	112.4	0.0275	1.513	1.063	0.450	0.0631	0.0014	0.0627	7.91

0.2~1 ppm 程度である。しかし例外的に COLLINS (1968) がアメリカの石炭紀のコアで 30 ppm の全ヨウ素量を報告しているし、COSGROVE (1970) も英国の頁岩で最高 72 ppm の全ヨウ素量を報告しているが、いずれも有機炭素は相当多く含まれているもようである。

わが国の第三系泥質岩についての、田島ら (1969)、赤岩ら (1967)、赤岩ら (1968) の資料によると、第2表のように新潟および岐阜県下の海成泥岩で全ヨウ素量は 0.5~2.8 ppm 程度である。新潟の泥質岩の Corg. 量は、柳下 (1962) の資料によって大略 0.8~1% 程度と思われるので、そこにおける Corg. ≙ 1% の時のヨウ素量は

大約 2~3 ppm と推定される。

このように現世の海の堆積物にヨウ素量も I/Corg. 比もともに大きく、地質時代の古い海成の岩石ではその値がともに小さいことは、ヨウ素の分布上の大きな特長である。

わが国の第三系では、淡水相の堆積物は、海成相のそれにくらべてヨウ素が少ないことは、石狩炭田、新潟油田および土岐市における研究によって、すでに赤岩ら (1968) および田島ら (1969) が指摘している。

4.2 地下水中のヨウ素と泥岩中の有機物

すでに第3節で述べたように、沖縄本島のガス田の地

下水では、第3図および第6図に示されるように I/Cl 比が、A・Bの2群に分けられ、その地域分布では第5図に示すように、ほぼ南部をA群、北部をB群が占める。

地質調査所の沖繩天然ガス・グループでは、天然ガスの根源岩を検討するために、地表に露出する島尻層群中の泥岩の有機物を研究することとし、第5図に示すように勝連—山田 (A—B測線)、西原—浦添 (C—D) および知念—那覇 (E—F) の3測線をもうけた。その測定結果は牧ら (1970) によって報告されているが、3測線についての平均値を第3表に一括表示した。

ここでとくに注目される事項が3つある。すなわち;

- (1) 炭化水素はC—D測線だけとくに少ない。
- (2) これに反して有機炭素は、C—D測線にもっとも多い。
- (3) したがって、次式で算出する石油化度(柳下, 1962)は、C—D測線においてもっとも小さく、A—B, E—F測線の値との間に1桁の差がある。

$$\text{石油化度} = \frac{\text{炭化水素中の炭素(\%)}}{\text{有機炭素(\%)}} \\ = \frac{\text{抽出量(\%)} \times \text{その中の炭化水素(\%)} \times 0.86}{\text{Corg. (\%)}}$$

沖繩ガス田で I/Cl 比の小さい (B群) 地下水が分布する地域では、その地表にある泥岩の有機炭素が多く、炭化水素が少なく、石油化度が小さい、という対応が、以上のことから得られた。

このような対応は、国の内外から報告された例を著者は知らない。きわめて重要であると考えて、この論文もこれらを起点にして構成されたものである。

なお、泥岩から有機溶媒によって抽出した成分を、液体クロマトによって、炭化水素・O-N-S化合物・残さに3分し、そのおのおの占める相対的割合によって、泥質岩の炭化水素鉱床の根源岩としての熟成度を求めようとする方法がある。沖繩ガス田における牧ら (1970, p. 471) の第7図参照) による測定結果では、もっとも熟成が進んでいるのは知念—那覇 (E—F) 測線であり、もっともおくれているのは西原—浦添 (C—D) 測線である。この点第5図に示されたプロパン・ラインや、ヨード・ラインの分布状況とよく対応している。これらの事実もヨウ素の地下水への濃集を考える上で大切な資料になるとと思われる。

5. 地下水へのヨウ素の濃集についての考察

以上に述べた事項から、次に地下水中へのヨウ素の濃縮機構・条件などについて考察を進めたい。

5.1 チリ硝石の場合

世界における工業的ヨウ素製造原料の一半をにやうっているチリ硝石 (chile-saltpetre) は、硝酸ナトリウム (NaNO_3) を主成分とし、その中に平均 1.5 g/kg, すなわち 0.15% (1,500 ppm) のヨウ素を含有している、それらは酸化的環境で堆積したもようであり、ヨウ素は主としてヨウ素酸塩の型で存在する。もっとも普通に認められる鉱物はヨウ素酸カルシウム $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ である。

ヨウ素の集まりかたは、おそらく Munら (1964) が中央アジアの淡水および塩水湖で報告したものと一部類似の環境に求めうと思われる。酸素をもったヨウ素化合物は、一般に水に対する溶解度が小さく、固体から液体 (水) へとヨウ素が移動しにくいことが理解される。

5.2 海底堆積物へのヨウ素の濃集

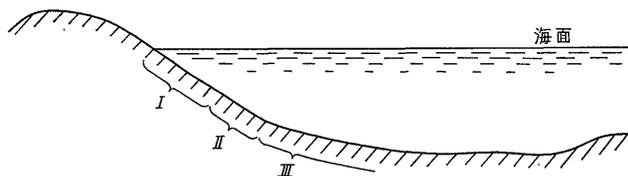
酸化状況におけるヨウ素の動きかたに反して、還元環境にある海底堆積物中には多くのヨウ素が有機物と密接に関連しながら集まることは、すでに第4節で述べた。

1966年の H. J. M. BOWEN の研究として、Cosgrove (1970) の説くところによると、海の生物のヨウ素濃集係数は6,200に達するといわれ、Munら (1964) も同じ水中生物であっても海水中の生物は、淡水中の生物よりもはるかに多くのヨウ素を濃集することに触れている。

かくて、多量のヨウ素が地下水へ集まるためには、多量の生物体有機物が堆積物中へ集まることをまず必要とする。それには海の環境が、第7図のIIのゾーンのような場合がもっとも好都合であると推定する。次がその根拠である。

- (1) 沖繩ガス田では泥岩の有機炭素が少なく、石油化度の大きい地域の地下水に I/Cl 比が大きい、第5図のヨード・ラインとプロパン・ラインとは、第7図のIとIIのゾーンの境にはほぼ対応すると考えると説明しやすい。
- (2) ヨウ素が海底堆積物の中へよく集まる諸条件のなかには、Shishkinaら (1965) も述べているように、ヨウ素を含んだ生物有機物が多く集まり、 $\text{pH} > 7$, $\text{Eh} = -200 \text{ mV} \sim -300 \text{ mV}$, 粘土フラクションが20~30%が最適、などがみられている。著者も南関東や沖繩のガス田の泥岩などから考えて、この意見に賛成である。
- (3) 炭田の地下水にヨウ素が少ないのは、陸の有機物の影響を強く受けるためと思われる。炭田では一般にその岩石中に有機炭素が多い場合でも、石油化度は小さく、第7図のIのゾーンのさらに陸側にその堆積の場があったことを示す。
- (4) 第7図のIIIのゾーンは、IIのゾーンよりも粘度フラクションに富み、ヨウ素は粘土に吸着される (吸着につ

油田・ガス田地域におけるヨウ素について (本島公司)



= 地下水の I/Cl 比大
 — " 中
 無印 " 小

I のゾーン

陸の有機物も多く供給される
 Eh = (-) やや高い
 Corg. 多
 I/Corg. やや小
 石油化度 小
 産ガス・ゾーン
 CH₄ が多い
 原油は重質
 粒度 大

II のゾーン

ヨウ素を含んだ小さな海棲生物起源の有機物が多い
 pH > 7
 Eh = -200 ~ -300mV

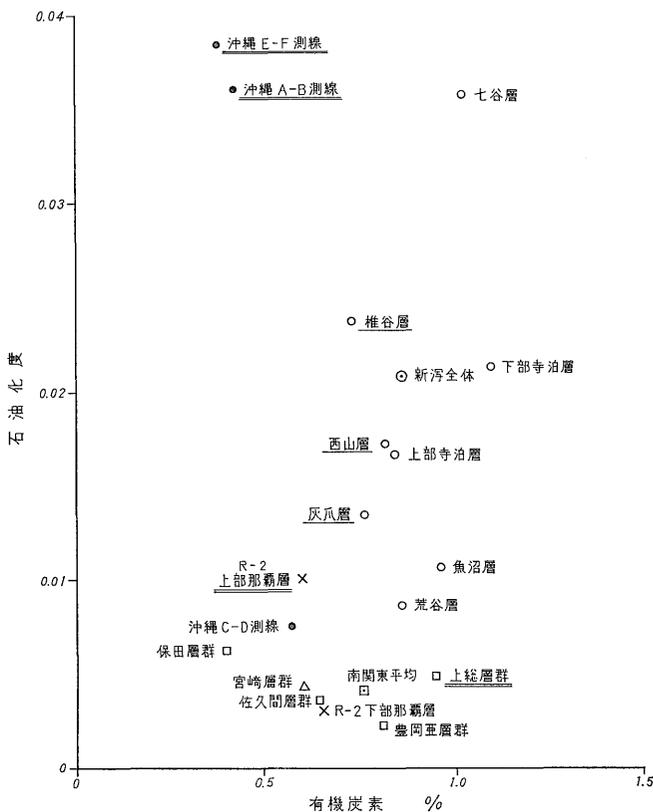
微小プランクトンの遺がい多くクローゲンに細胞組織がある
 石油化度 中
 堆積物は Ca, Fe, Mn に乏しい
 産ガス・ゾーン
 CH₄, C₂H₆, C₃H₈ がある
 粘土フラクションはあまり多くない (20~30%前後)

III のゾーン

海棲生物起源の有機物が供給される
 pH > 7
 Eh I, II ゾーンよりも低い
 粘土フラクションが多くそれにヨウ素を吸着する
 石油化度 大
 産油・産ガス・ゾーン
 ガス中に C₂, C₃...の重い組成が多い

第7図 地層の堆積時の条件と地球化学的特長の概念図

Depositional conditions and geochemical characteristics



第8図 泥岩の有機炭素と石油化度

Relation between organic carbon and degree of hydrocarbonization

いては田島ら, 1969; SHISHKINA ら, 1965など)。すなわちIIのゾーンとIIIのゾーンの堆積物中のヨウ素の濃集・移動機構には幾分かの差がある。そしてIIIのゾーンはいわゆる石油のゾーンである。

(5) 堆積物の中へ Ca, Mn, CO₂, Sr, Fe などが多く集まるのは, Eh が高く, pH ≤ 7 の場合であって, 有機物やヨウ素の濃集する条件と相反する。

(6) 泥質岩中の有機炭素, 石油化度などについては, HUNT (1961), TRASK ら (1942), 柳下(1962), 牧ら(1970, 第3表参照) などによって, 第3表および第4表のような値が得られている。

これらの数値の関係を図示して, 第8図を得た。図によると, 地下水中にヨウ素がよく濃集している千葉県下の上総層群はおよそ1%の有機炭素とおよそ0.005の石油化度を示していて, おそらく第7図のIIのゾーンに対応しうるのである。

宮崎と沖縄の場合には, 地質がやや古い中新統であるが, ヨウ素が濃集しているのは石油化度が大きく, 有機炭素の少ないところにあたる。そのヨウ素の多いところはIIのゾーンに, 少ないところはIのゾーンにあたりと推定される。

新潟県下の第三系では, 上位の層中にややヨウ素の多い地下水がみられ, そのヨウ素の多少の境はIIとIIIのゾ

ーンに当たる部分が多いと推定される。

かくて, 新潟の下位層, カリフォルニアの第三系の平均, 世界の平均頁岩などは, おそらくIIIのゾーンへはいるものと思われる。

(7) 有機物の ¹³C/¹²C によるゾーンの区分けについて検討してみる。海の堆積物に含まれている有機物の ¹³C/¹²C 比によって, 海の環境の中に画かれるであろういわゆるヨード・ラインあるいはI, IIゾーンの区分け線を見付けることは, HUNT (1970) が報告したように, 海域内におけるその比に差がないことから, おそらく不可能であると思われる。

5.3 堆積物から間隙水へのヨウ素の濃集

すでに, 第4節で述べたように, 地質時代の海成泥岩には, 現世の海の堆積物にくらべて, 一般にずい分少ないヨウ素しか含まれていない。これは, 堆積物中のヨウ素が間隙水中へ濃集することがありうる事実を示している。

堆積物中の I/Corg. 比の垂直分布を, カリフォルニア湾の現世堆積物の柱状サンプルで調べた PRICE ら (1970) の結果によると, I/Corg. × 10⁴ 値は, 表泥で139, 深さ2.5 ~ 5 m でおよそ35であり, ヨウ素は Corg. にくらべて相当早く堆積物から移動してしまうことがわかる。

ソ連にも現世の堆積物と間隙水のヨウ素について扱った論文がある。MUN ら (1964) によれば, 現世の湖泥中の水可溶ヨウ素は, 堆積物に含まれる全ヨウ素量の20 ~ 50%にも達するといわれ, このことは PRICE ら (1970) の I/Corg. 比の垂直分布ともよく対応する。さらに現世海底堆積物の間隙水中に存在するヨウ素の, 全堆積物中のヨウ素に対する割合は, 1 ~ 38%にも達する, と SHISHKINA ら (1965) は述べている。

このように, 有機物とともに堆積物中へ入ったヨウ素は, その続成作用の初期に, すでに多くの部分が間隙水へと移る。その時期の地下水水質は, Na-HCO₃-Cl型であることは, 水溶性天然ガス鉱床の成因的研究などによって, 容易に判断される。間隙水では pH > 7 であり, Eh はマイナスで, -200 mV ~ -300 mV に達するはずである。堆積後は堆積物中の有機物は分解をうけて, CH₄, CO₂ → HCO₃⁻, (H₂O), N₂, NH₄⁺; 水可溶性有機物などを間隙水中へ濃集する。

もちろん, この間に堆積物から圧緊水流 (compaction current) や, 拡散, かく乱などによって, 底層水中へ失われるヨウ素もあるはずであるが, Na-HCO₃-Cl型の間隙水の時代に水中へヨウ素が濃集することは確実である。

地層の間隙水は, 地質時代が古くなるにつれて, 上記化学成分のうち, まず CO₂ を, ついで HCO₃⁻, NH₄⁺ を

第4表 有機炭素と石油化度の関係
Relation between organic carbon and degree of hydrocarbonization

地 域	地 質	平均有機炭素 %	石油化度
カリフォルニア	第 三 系	1.5	
世界各地	頁 岩	1.72	
秋田・山形県境	第 三 系	1.53	
石 狩	新 第 三 系	0.64	
勇 払	白 堊 系	0.79	
天 草	白 堊 系	0.63	
千 葉	上 総 層 群	0.95	0.0048
宮 崎	宮 崎 層 群	0.60	0.0041
新 潟	新第三系全体	0.86	0.0208
〃	七 谷 層	1.02	0.0357
〃	下 部 寺 泊 層	1.10	0.0213
〃	上 部 寺 泊 層	0.84	0.0167
〃	荒 谷 層	0.86	0.0087
〃	椎 谷 層	0.73	0.0237
〃	西 山 層	0.82	0.0173
〃	灰 爪 層	0.76	0.0134
〃	魚 沼 層	0.96	0.0106

失ってゆくことは、すでに本島 (1963), DE SITTER (1947) その他によって述べられている。そのそう失の時期は、一般に、 CO_2 は前期第四系、 HCO_3^- は前期鮮新統ないし後期中新統、 NH_4^+ はそれよりもやや古い後期中新統であり、この消失順序は主に著者が水溶性天然ガス鉱床の研究結果から決めたものである。

ここまでの時期に、地下水中のヨウ素はあまり減少せずに保たれ、どちらかといえば増加の傾向にあると推定される。というのは、ヨウ素と密接に關係する有機物の分解によって、いぜんとして CH_4 などの炭化水素が生成していることが、水溶性天然ガス鉱床の研究ではっきりしているからである。

HCO_3^- 、 NH_4^+ などにひきつづいて、日本の場合には、地下水中のヨウ素の動きに関する問題がその次にくる。すなわち、下部中新統になると、地下水は、Ca-Cl 型に近づく。外国では、GUREVICH (1967), DE SITTER (1947), WHITE ら (1963), KARTSEV ら (1959) などのように、Ca-Cl 型の地下水に注目する研究者が多い。DE SITTER によると、Ca-Cl 型への移行は諸外国では大体白堊紀層でおこっているが、著者の研究結果によると、わが国では中新統でおこり、炭田の古第三系ないし白堊紀層では、ほとんど Ca-Cl 型の地下水になっている。

すでに、はじめの第 1 図で述べたように、Ca-Cl 型の地下水は、1 つの例外を除いてヨウ素を 20 ppm 以上含まない。すなわち、地下水型が Na- HCO_3 -Cl 型から、Na-Cl 型、Na-Ca-Cl 型、Ca-Cl 型へと時代とともに移行するにつれて、地下水中のヨウ素ははじめ増加、ついで減少の方向をたどることが統計的に示されている。

Ca-Cl 型の地下水は、清水ガス田、釧路炭田などでみられるように、 $\text{pH} \approx 7$ である。かくて、陽イオンが 1 価のアルカリでその大部分が占められる水注¹⁾ ではヨウ素が多く、2 価のアルカリ土類で占められる水ではヨウ素が失われる。

この点は、閉じた系におけるヨウ素の動きであるから、Ca-Cl 型の地下水になるにつれて、おそらくヨウ素は地下水から、まわりの岩石中へ移動する。ところが、地質時代の海成堆積岩中のヨウ素量は、多くの場合 0. n ~ 3 ppm 程度であるので、Ca-Cl 型の地下水ができるまでの間に、堆積時に堆積物中に存在していたヨウ素の、およそ 90% 以上が、その部分から失われてしまう概算になる。

このように推論すれば、千葉県下のガス・ヨード田にみられるような鮮新統中の地下水は、現在ヨウ素を 100 ppm 以上も含んではいるが、これが除々に閉じた系で変

注1) Mg^{2+} は多少あってよきそう。

質すれば Ca-Cl 型になり、ヨウ素が岩石中へ再移動する可能性をもっていると思われる。この地域の地下水は、Na、 HCO_3 、Cl に富み、多くは $\text{Ca} \leq \text{Mg}$ である。

地下水の $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比は、地質時代が古いと一般に大きくなる。沖縄でもすでに述べたようにヨウ素と $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比に關連がありそうである。しかし、千葉県下の塩水は、泥岩などの粘土鉱物の性質によるのか、その他の原因によるのかわからないが、やや Mg^{2+} 量が相対的に多く、ヨウ素の多いことと対応している。

海成層が岩石化する時に、地下水は 2 分され、砂質層の地下水には Ca-Cl 型、頁岩を透過した水は Na- HCO_3 -Cl 型ができると、イタリア AGIP の LONG ら (1970) は述べているが、ヨウ素の挙動の面からは、注目されるところである。

地下水が Ca-Cl 型に近づけば、当然水中に Sr も増えるはずである。地下水への 2 価陽イオンの濃集は、ヨウ素の集まりと逆とみられる。

アメリカの例では、 $I \approx 1,400$ ppm が石炭紀層の水から報ぜられているが、この場合の水質型はおそらく Ca-Cl 型ではないと推定される。またルーマニア、ポーランドの含ヨウ素地下水も、ナフテン酸などをもったアルカリ性のものであろう。

ここで著者が述べたい重要な一つの結論は、地下かん水中へ多量のヨウ素が濃集するためには、堆積物にいくらかの圧密がおこった後も、ヨウ素を含んだ有機物が、水質型が Na- HCO_3 -Cl あるいは Na-Cl 型から、Ca-Cl 型に移らないうちに、多量に還元的に分解する必要がありそうだ、ということである。

野口ら (1971) は、わが国の油田・ガス田かん水中のリチウム量がヨウ素にきれいに相関することから、リチウムの生物起源を推定したが、Li が Na や K とともに一価の陽イオンの仲間であることからすると、以上に述べたことから、単に相関關係によって結論づけることは再検討されるべきであると思われる。ことに、ソ連の論文には、リチウムが生物起源ではないと主張するものがあるので、今後の総合的判断がまたれる。

なお、海成層が天水によってリーチングされる場合に、岩石から水へ出易いハロゲンの順序は、GULYAEVA ら (1967) によれば、 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{F}$ とされているが、わが国の第三系でも、天水に洗われたところの Cl^- の少ない地下水では、一般に I^-/Cl^- 比が、 Cl^- の多い同地域の地下水よりも大きいのは事実であり、VALYASHKO (1966) の述べる leached brine で I/Cl 比が大きくなる傾向とも一致する。この際の Cl^- の少ない地下水は、時に H_2S 、 CH_4 、水可溶有機物などを多くもつ、通常 Na-

HCO₃型であることも、また注目される。

6. ヨウ素の地球化学探査に対する提案

今まで述べてきたヨウ素の地下水中への濃集に対する条件を大きく次のようにまとめる。

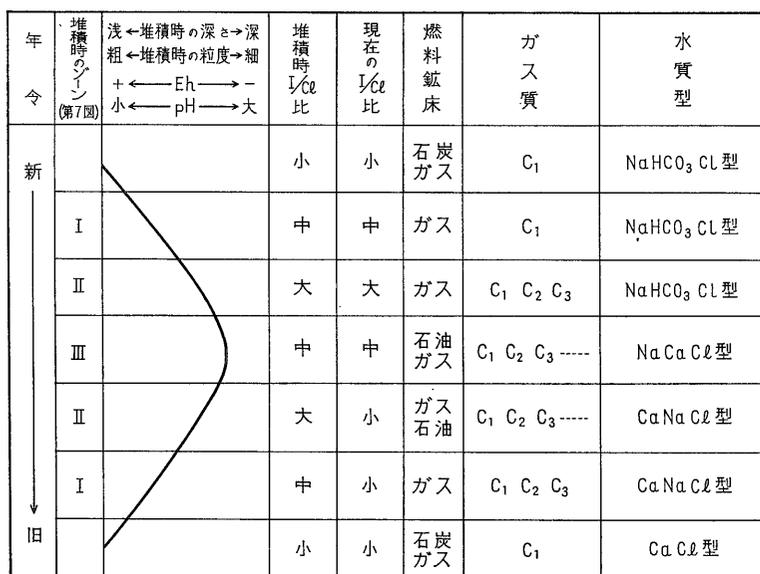
- (1) ヨウ素は海成層に多い。
- (2) ヨウ素は、堆積時の条件としては、第7図のIIのゾーンにもっとも多く集まるらしい。
- (3) IIのゾーンの堆積物は、pH > 7, 粘土分が20~30%, 石油化度は中程度, Eh = -200 mV ~ -300 mV で生物活動の産物としての有機炭素が多い。
- (4) 堆積物から地下水へのヨウ素の移動は、有機物の分解にともない、水質型が Na-HCO₃-Cl 型ないし Na-Cl 型でもっともおこりやすい。
- (5) 地下水がCa-Cl型になると、ヨウ素は少なくなる。
- (6) Cl⁻に富む地下水にヨウ素は多い。
- (7) あまり若い地層では、有機物の分解した総量が少ないので、地下水中への多量のヨウ素の濃集は期待されない。

これらを総括して、第9図を作製した。わが国の場合、ヨウ素を地下水中に探すとしたら、第9図の上から3段目の条件がもっとも注目されるものと思われる。上から5段目は、堆積条件は第7図のIIのゾーンであって

も、地下水が3段目よりも古いためにやや水質が Ca-Cl型に近く、ヨウ素含有量が少ないと思われる。

これを要するに、わが国で地下水中のヨウ素を探査する場合には、次の条件の地域と層位を注目すべきであると提案する。

- (1) 地質時代は鮮新世~上部中新世。
- (2) 炭化水素鉱床としては、水溶性天然ガスないし構造性天然ガス、あるいは少量の石油をとまうところ。
- (3) 海成層で有機物が多く (Corg. が0.4~1% 前後)、石油化度は鮮新統で0.005 前後、上部中新統で0.01~0.04位のところ。
- (4) 海成堆積物中の地下水で、水質型は Na-HCO₃-Cl 型ないし、Na-Cl 型、ときにナフテン酸を含むもの。Cl⁻ > 10,000 mg/lでないといし I⁻ > 50 ppm は期待できない。
- (5) 地下水の溶存ガスに、C₂, C₃, ……等が含まれるもの。
- (6) 以上の条件にさしあたり相当するものとして注目されるものは、南~中部北海道の望来・盤の沢・川端の各層、新潟地域の灰爪・西山・椎谷の各層、秋田地域の脇本・天徳寺・船川の各層、南関東の上総層群などである。ほかに、山形県、北陸地域、島根県、静岡県、長野県、宮崎県の新第三系のうちの上部中新世以降の地層な



第9図 日本の第三系におけるヨウ素と堆積地球化学的条件の比較
Relationship among iodine content and other geochemical characteristics in Japanese Tertiary marine sedimentary basins

ども注目される。

(7) 北海道の天北地域の新第三系はガスも多く、少量の石油も産するが、堆積時にやや陸の影響が強かったようである。白堊系にもしも Cl の多い Na-Cl 型の地下水があるならば、第4表から考えても、ヨウ素の面で注目すべきであろう。

(8) 特殊な地層として、北海道の石狩炭田の幌内層と白堊紀層などに注目したい。

以上は地下水中にヨウ素が多量に含まれるための条件などを中心にした論述である。鉱床とか、資源を探索する場合には、もちろん質、量、賦存の状態の3つの面からの検討が必要である。そして、ここではそのなかの主として質の面についての検討を行なった。

7. 結 言

世界の油田・ガス田かん水に含まれるヨウ素を、水質型と Cl の面からしらべ、ついで日本の油田・ガス田・炭田かん水について Cl の面から一覽した。

ヨウ素は、一地区でほとんど似かよった I/Cl 比で地下水中に含まれることが多いが、ときに沖繩ガス田や八森油田のように、貯水層の層位は同じでも、地域的に I/Cl 比に大差のあることがある。

地下水の I/Cl 比は、地下水が貯留される堆積岩の有機炭素量、ヨウ素量、石油化度などに相関関係をもち、これらは地層堆積当時の環境の特長に由来すると思われる。

ヨウ素は $\text{pH} > 7$, $\text{Eh} = -200 \text{ mV} \sim -300 \text{ mV}$ の条件、すなわち $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ 型の間隙水によく集まるらしく、堆積物中に海棲生物起源の有機物とともに集まったヨウ素は、初期続成作用の段階で、すでに堆積物中の全ヨウ素のおよそ50%を間隙水へ移し、その堆積物のヨウ素の移動は、有機炭素のそれよりもはるかに速い。

地下水の変質が進んで、水質型が Ca-Cl 型になると、地下かん水中のヨウ素は減少する。おそらく水中からふたたび岩石中へもどると思われる。この減少は化学反応の速度に支配され、必ずしも地質年代だけに左右されない。

地下かん水中に多量のヨウ素を求めるには、日本にあつては、海成第三系で上部中新統よりも新しいところ、かつ油田とガス田の境あるいはガス田に近いところで、しかも天水によるフラッシングがなくて、かん水の Cl⁻が多いところを注目すべきであると提案する。

地下かん水中に多量のヨウ素が濃集するためには、水質型が Ca-Cl 型になる前に、多くのヨウ素を含んだ有機物が多量に還元環境のもとで分解する必要があると結論

づける。

(昭和46年5月稿)

参 考 文 献

- 赤岩英夫・田島栄作 (1967): 堆積岩のヨウ素含量, 地球化学討論会講演要旨集, B-28
- 赤岩英夫・他2名 (1968): 堆積岩のハロゲン元素とその挙動 (そのII), 地球化学討論会講演要旨集, 1 B 2
- COLLINS, A. G. (1968): Geochemistry of some iodine-rich Anadarko Basin brines. *Program with abstract, 1968 Annual Meeting of Geological Society of America*, p. 58~59.
- COOPE, J. A. (1970): Geochemical Exploration. *Geotimes*, Nov. 1970, p. 22~24.
- COSGROVE, M. E. (1970): Iodine in the bituminous Kimmeridge Shale of the Dorset Coast, England. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 34, p. 830~836.
- DE SITTER, L. U. (1947): Diagenesis of oil-field brines. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 31, p. 2030~2040.
- 福田 理・他24名 (1970): 第5次沖繩天然ガス資源調査研究概報, 地質調月, vol. 21, no. 10, p. 1~46
- 福田 理 (1971): わが国のヨード資源, 地質ニュース, no. 199, p. 1~23
- GULYAEVA, L. A. and ITKINA, E. S. (1967): Migration of halogenes in sedimentary rocks. *Chemistry of the Earth's Crust*, A. P. VINOGRADOV editor, vol. II, p. 472~486, Israel Program for Scientific Translation Ltd., Jerusalem.
- GUREVICH, M. S. (1967): Types of groundwaters of chloride-calcium composition and the paleochemical conditions for their formation. *Chemistry of the Earth's Crust*, A. P. VINOGRADOV editor, vol. II, p. 522~542, Israel Program for Scientific Translation Ltd., Jerusalem.
- 長谷川漸成 (1967): ヨード工業発達の展望, 天然ガス, vol. 4, no. 4, p. 12~20, 28
- HUNT, J. M. (1961): Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, p. 137~149.
- HUNT, J. M. (1970): The significance of carbon

- isotope variation in marine sediments. *Advances in organic geochemistry, 1966*, Pergamon Press, p. 27~35.
- 井島信五郎・他 4 名 (1958) : 宮崎ガス調査報告, 地質調査所資料室保管未公表資料
- 磯村泰治 (1967) : 九十九里ガス田付随水の研究—主としてハロゲン類の分布について—, 岩鉱, vol. 58, p. 188~200
- KARTSEV, A. A. et al. (1959): *Geochemical Methods of Prospecting and Exploitation for Petroleum and Natural Gas*. Moskva, 1954. English Translation Edited by A. P. WITHERSPOON and W. D. ROMNEY, Univ. of Calif. Press.
- 粕 武・永田松三 (1970) : 那覇 3 号天然ガス井の地下水の地球化学, 地球化学討論会講演要旨集, p. 194~195
- LONG, G., HEGLIA, S. and RUBINO, E. (1970): Pore fluid in shales and its geochemical significance. *Advances in organic geochemistry, 1966*. Pergamon Press, p. 191~217.
- 牧 真一・他 3 名 (1970) : 第 3 次沖繩天然ガス資源調査研究報告 (その 4) —— 地表有機物調査・研究, 地質調月, vol. 21, p. 463 ~ 474
- 本島谷司・他 4 名 (1962) : 北海道庶路地域の炭田ガスについて, 地質調報, no. 193, 78 p.
- 本島公司 (1963) : 天然ガス鉱床の成因に関する地球化学的考察, 石油技協誌, vol. 28, p. 22 ~ 32
- 本島公司・牧野登喜男 (1965) : 琉球の天然ガス資源, 地質調月, vol. 16, p. 193~216
- 本島公司・比留川貴 (1970) : 沖繩中部ガス田の堆積地球化学と地質構造, 地球化学討論会講演要旨集, p. 186~187
- MUN, A. I. and BAZILEVICH, Z. A. (1964): Some characteristics of the distribution of iodine in lake muds. *Geochemistry International*, vol. 1, p. 451~458.
- 村上敏治・他 2 名 (1969) : 北海道天北天然ガス付随水の化学成分, 地球化学討論会講演要旨集, p. 112
- 野口喜三雄・森崎重喜 (1971) : 油田およびガス田かん水のリチウムおよびヒ素含量とその地球化学的意義, 日化誌, vol. 92, p. 145 ~ 149
- 野口 武 (1971) : わが国の特産資源ヨウ素, 化学と工業, vol. 24, p. 127~130
- PRICE, N. B., CALVERT, S. E. and JONES, P. G. W. (1970): The distribution of iodine and bromine in the sediments of the South-western Barents Sea. *Jour. Marine Research*, vol. 28, p. 22~34.
- SHISHKINA, O. V. and PAVLOVA, G. A. (1965): Iodine distribution in marine and oceanic bottom muds and in their pore fluids. *Geochemistry International*, vol. 2, p. 559~565.
- 菅原 健・半谷高久共編 (1964) : 地球化学入門, p. 45, 丸善, 東京
- 田島栄作・他 2 名 (1969) : 堆積岩のハロゲン元素とその挙動 (その IV), 地球化学討論会講演要旨集, p. 142
- TRASK, P. D. and PATNODE, H. W. (1942): Source beds of petroleum. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 26, p. 566.
- 太秦康光・那須義和 (1960) : 油田塩水と温泉水の化学成分の比較, 日化誌, vol. 81, p. 401 ~ 404
- VALYASHKO, M. G. (1966): Genesis of the brines of the sedimentary envelope. *Chemistry of the Earth's Crust*, A. P. VINOGRADOV editor, vol. I, p. 263~290, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- WHITE, D. E., HEM, J. D. and WARING, G. A. (1963): Chemical composition of subsurface waters. Chapter F, Data of Geochemistry 6th ed., edited by M. FLEISHER, U.S. Geological Survey, Prof. Paper 440~F.
- 柳下秀晴 (1962) : 新潟含油第三系堆積岩中の炭化水素, 石油技協誌, vol. 27, p. 265~296