

553.691 : 553.981 : 553.9(521.22)

茨城県高萩市 GSH-1 号試錐によるヘリウム資源調査研究

牧 真一\* 本島 公司\* 佐々木 実\*\* 河内 英幸\*  
比留川 貴\* 米谷 宏\* 永田 松三\*

Studies on Helium Resources in Joban Coal Field by Test Well  
(GSH No. 1) at Takahagi City, Ibaragi Prefecture

By

Shin'ichi MAKI, Kōji MOTOJIMA, Minoru SASAKI, Hideyuki KAWACHI,  
Takashi HIRUKAWA, Hiroshi YONETANI and Shōzō NAGATA

Abstract

To get the three-dimensional distribution data of helium and the production mechanism of helium in the Joban coal field, a hole 745 m deep was drilled at Takado, Takahagi City, Ibaragi Prefecture, in 1965 (Fig. 1).

This well was named GSH No. 1, and at the well, the geochemical studies on groundwaters, natural gases and drill cores had been made.

The stratigraphy of the drill site is listed below.

Tertiary	Taga Formation (Sandy shale)
	Shirasaka Formation (Shale)
	Asagai Formation (Shale ≪ Sandstone)
	Iwaki Formation* (Shale ≪ Sandstone)
Pre-Cretaceous	Basement Rocks (Schist)

\*Coal bearing formation

By the production test for gas and associated groundwater at the well, the following results were obtained (Fig. 2, Fig. 3).

Temperature of groundwater at casing head	19.8°C
Depth of production parts	650.2-745.2 m
Geologic horizons of production parts	
lower part of Iwaki Formation	
basement rocks (green schist)	
Gas production by mechanical lifting	9.16 m <sup>3</sup> /d
Water production by mechanical lifting	23.8 kl/d
Gas-water ratio	1 : 2.5
Productivity index	5.3 kl/d/kg/cm <sup>2</sup>
Composition of natural gas (free gas)	
He = 0.224%	H <sub>2</sub> = 0.000%
O <sub>2</sub> = 0.44	N <sub>2</sub> = 27.10
CH <sub>4</sub> = 72.19	CO <sub>2</sub> = 0.05
N <sub>2</sub> /He = 121	

The value of observed gas-water ratio is 1:2.5, and this is about 1/4 compared with that of theoretical dissolution of gases in the corresponding groundwater.

\* 技 術 部  
\*\* 燃 料 部

The contents of uranium and thorium in the rocks from Iwaki Formation are only 1.5 ppm and 7 ppm respectively.

The relation between  $N_2\%$  and  $N_2/He$  ratio in the free natural gases obtained from the wells in the Joban coal field is shown in Figure 8. The lower two points are important to discuss the production mechanism of helium in the region, and express the chemical compositions of the GSH-1 well and Koyo No. 128 well. The straight line connecting these two points crosses three curved lines on the left side of the figure, and at the area of 5%  $N_2$ , the value of  $N_2/He$  ratio is about 150; on the right side, at the point of 100%  $N_2$ , the value of  $N_2/He$  ratio is about 40.

Judging from these data, it is concluded that almost amounts of helium of the free gases in the Tertiary formations are derived from the underlying basement rocks of the Joban coal field, and the calculated chemical composition of the original natural gas in the basement rocks is 2.5% helium and 97.5% nitrogen. The basement rocks are granite and schist, and helium was produced by the radioactive disintegration of uranium and thorium in the rocks.

The original natural gas containing 2.5% of helium was mixed with coal seam gases which had been produced by the coalification of coals in Iwaki Formation.

In the whole region of Joban coal field, according to the previous geochemical studies, it may be assumed that the rate of migration of gases from basement rocks and the composition of the gases are almost constant. Thus, in general, as for the relation between the helium content in natural gases and the reserves of natural gases, there exists negative correlation.

The authors conclude that the reserves of gases with a high content of helium, for instance over 0.1% of helium, are not enough to make the economic gas deposits in the Joban coal field.

## 要 旨

茨城県高萩市に掘削された試錐井 (GSH-1) による調査・研究は、常磐炭田におけるヘリウムの立体的分布とその産出機構を究明して、ヘリウム資源の実態を把握するとともに、ヘリウム資源の探査法の確立をはかる目的で行なわれた。

試錐位置は、昭和39年に実施した常磐炭田多賀地域の地質・地化学的調査・研究の結果から、茨城県高萩市高戸に選定された。坑井の掘削作業は、昭和40年9月末に開孔し、含炭第三系を掘り進んだのち、同年12月末に深度692.4 mで片岩からなる基盤に達したが、さらに52.8 m掘削して、総深度745.2 mで掘り止めとした。坑井を仕上げたのち、翌41年1月に天然ガスとそれに共存する地下水の産出試験を行なった。

この報文は、主として、この試錐井によって得られたヘリウム資源に関する地球化学的調査・研究の結果について述べる。

1. 産出試験の結果、ヘリウム (He) 0.224 vol. %, メタン ( $CH_4$ ) 72.19%, 窒素 ( $N_2$ ) 27.10% の  $CH_4-N_2$  型天然ガスが、9.16 m<sup>3</sup>/d 得られた。このガスは、深度650.2~745.2 m の石城層下部と基盤岩である緑色片岩から地下水とともに産出し、いわゆる共水性ガスである。その坑

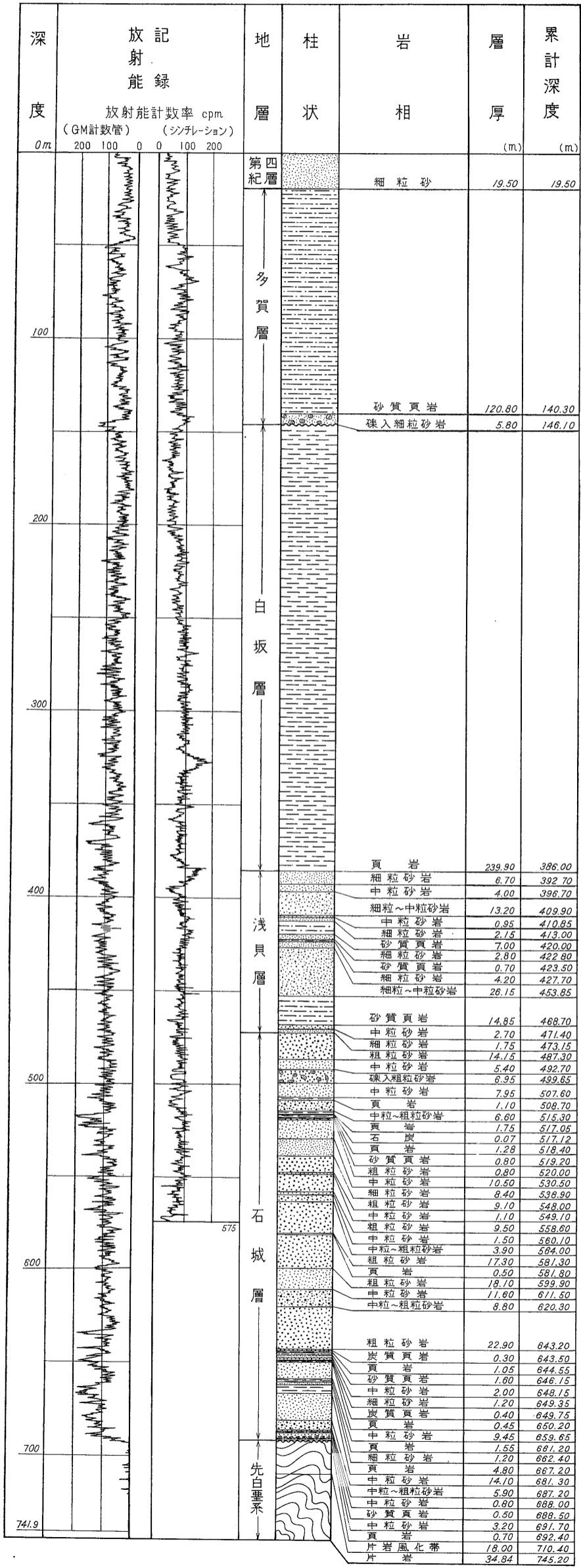
口ガス水比は1対2.5で、理論飽和値の $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{6}$ であった。

2. 下位の浅貝・石城両層中の有機物は、上位の多賀・白坂両層のそれと比較して、同一有機炭素量に対する有機炭素/有機窒素比が高いことから、陸生の有機物の影響が大きかったと考察される。

3. 石城層中のウラン (平均 1.5 ppm) とトリウム (平均 7 ppm) は微量であること、また本試錐井および向洋炭鉱 128号井の双方から産出したガスと常磐炭田各地から得たガスの組成から、これら炭田ガス中の He の大部分は、基盤岩 (花崗岩、片岩) 中のウランとトリウムの崩壊によって生成された He を、約 2.5 vol. % 含有する  $N_2$  型ガスが逸出・移動して炭田ガスに混入したことに由来すると思われる。

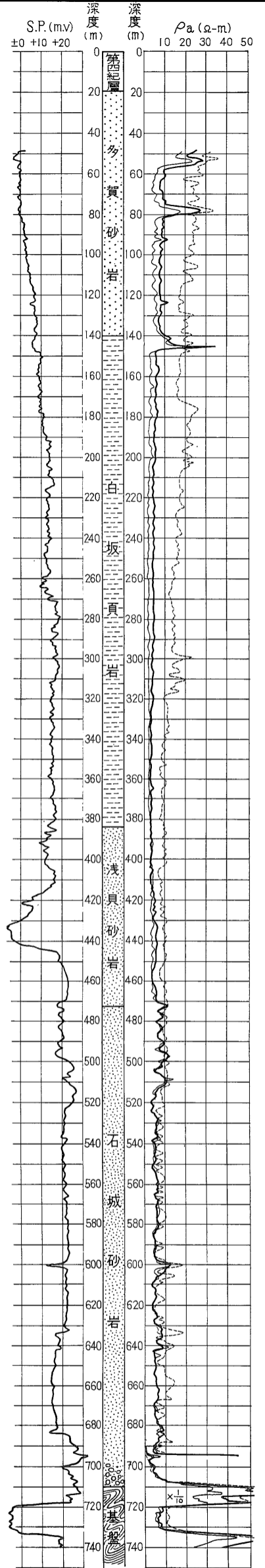
以上の結果と、常磐炭田地域の天然ガス調査・研究 (牧ら, 1969) および同炭田多賀地区のヘリウム調査・研究 (牧ら, 1970) の結果から、常磐炭田の天然ガス中の He のあり方としては、ガス中の He 含有割合 (%) と、炭田ガスの賦存量との間には、一般的に逆相関関係が認められ、比較的 He を多く含有する天然ガスを産出するところでは、天然ガスの産出量が少ないことが認められる。

したがって、常磐炭田地域ではヘリウムの大きな鉱床



第2図 GSH 1号井地質柱状, 放射能検層図

Geological columnar Section and radioactive well logging of GSH No. 1 well



Short normal curve (30cm)

long normal curve (120cm)

lateral curve (500cm)

第3図 GSH 1号井の電気検層図

Electrical well logging of GSH No. 1 well

の存在を期待することは困難である。

## 1. 概 論

ヘリウムは岩石に含まれるウランとトリウムから放射崩壊によっておもに生成される。

天然ガス中の He 資源の調査・研究には、地質および鉱床学的にその産出が予想される地域について、地表から He の平面的分布を調べるとともに、立体的なその分布を把握し、He の産出機構を究明することが必要である。

このためには、He の産出が予想される地域ごとに試錐による調査・研究を行なうことが望ましい。しかし、現在までの地表調査・研究の結果では、大きな単元で He 資源の概要を把握するには、産出機構が類似すると思われる地域をグループ別に分けて、その代表的地域に試錐を行ない、He の垂直分布を調べ、平面的分布と合わせて、より確実な He のあり方の実体を把握し、その地域における He の産出機構を究明する必要がある、これによって He 資源調査・研究の目的を達することが可能と考えられる。

わが国における炭田ガスは、産出量では可燃性天然ガスの相当な部分を占めており、したがって He が高濃度に含有される場合に炭田ガスはその原料となる天然ガス資源としても重要である。

さきに牧ら（1969）は、常磐炭田石城北部地区において天然ガスの地球化学的研究を行ない、天然ガス中に He が比較的均一に 0.02～0.04 vol. % 含有されていることを明らかにした。

また多賀地区南部の高萩市高戸にある向洋炭鉱探炭 128号井から産出した坑口遊離天然ガスは、He の含有量が 0.59% の  $N_2-CH_4$  型のものであった注1)。この 0.59% という数値は、現在まで調査された国内産の数多い天然ガス中で最高である。

このように、常磐炭田の天然ガスでは、いっぽうでは均一に He が含まれる面と、他方では He の相当な濃集がみられている。これらの相互関係を明らかにするために、ヘリウムの垂直分布と、ヘリウムの産出機構を求める必要がある、この目的で今回の試錐による調査・研究が計画された。

この計画を実施するために、牧ら（1970）は、比較的高濃度の He を含む天然ガスを産出する多賀地区について、試錐位置選定のための鉱床・地化学調査を行なった。その結果 0.59% という高濃度の He を含む天然ガスを産出したことのある高萩市高戸付近に試錐を行なうの

が効果的であるとの結論に達し、さらに He が先第三系の基盤から供給されている可能性が大きいと解釈されることから、第 1 図に示す位置で、基盤岩もいく分掘削した総深度 745.2 m の試錐 (GSH No. 1) が実施された。

今回の調査・研究の作業分担は下記のとおりである。

計画ならびに総括	牧 真一・本島公司
産出試験	本島公司・牧 真一
坑井地質調査	佐々木実
試錐作業関係	河内英幸
地化学調査	牧 真一・比留川貴・米谷 宏・永田松三

このたびの調査・研究に多くの便宜を計っていただいた宇部興産株式会社松本隆一氏、東京通産局平石炭支局渡辺昭智官、向洋炭鉱株式会社ならびに高萩市役所の各関係者に厚く感謝の意を表する。

## 2. 試錐位置ならびに地質

### 2.1 試錐位置

試錐位置は、第 1 図に示すように常磐線高萩駅の北北東約 1.5 km、国道 6 号線から東へ約 300 m の高戸部落にある。

この位置は、向洋炭鉱探炭 128 号井から北方へ約 350 m にあり、しかも走向  $N23^\circ E$  の高萩東部断層上にある。試錐孔の標高は +4.03 m である。

### 2.2 一般地質および坑井地質の概要

試錐位置の西方約 4.5 km には、常磐炭田の基盤岩である先白亜紀の花こう岩類が露出し、東方にいたるにつれて第三系の白水・多賀の両層群が順次分布している。第三系は走向  $N10^\circ W \sim N10^\circ E$ 、傾斜  $8 \sim 16^\circ E$  を示す。なお、この試錐位置から西方約 1.5 km 以東の基盤岩は緑色結晶片岩である。

GSH 1 号井の地質柱状図を第 2 図に示した。

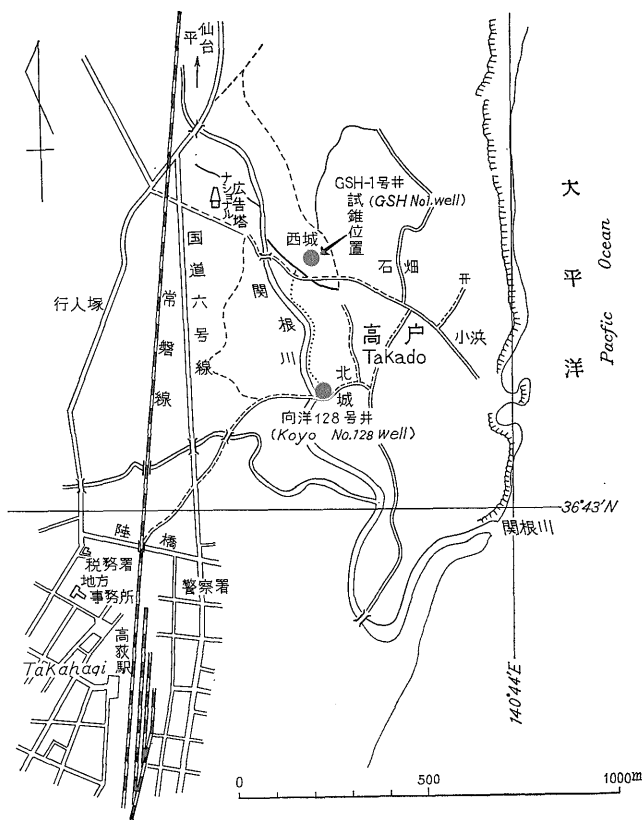
地質は下位から先白亜紀の基盤岩、これに不整合に漸新世の白水層群の石城層・浅貝層および白坂層が、ついでそれに不整合に鮮新世から中新世後期にわたる多賀層群が累積し、その上位を薄く第四紀層がおおっている。また各層の岩質は次のようである。

基盤岩は 692.4 m 以深に分布し、緑色片岩からなっていて、阿武隈山地を構成する岩体の延長とされている。なお、692.4～710.4 m は片岩の風化帯である。

石城層は、深度 473.15～692.4 m にあり、その層厚は 219.25 m で、主として粗粒砂岩と中粒砂岩の互層からなる。本層の下部には厚さ 30 cm と 40 cm の炭質頁岩が 2 枚見られる。

浅貝層は、深度 386.00～473.15 m にあり、その層厚は

注1) 地質調査所未発表資料



第1図 試錐 (GSH 1号) 井位置図  
Locality map of GSH No. 1 well

87.15 mで、おもに細粒ないし中粒砂岩からなる。上部には巻貝、二枚貝の化石が多い。

白坂層は、深度146.10~386.00mにあり、その層厚が239.9 mの頁岩層である。上部には巻貝、二枚貝の化石を産する。

多賀層は、深度19.5~146.1 mにあり、その層厚が126.6mの砂質頁岩層で、ときに海緑石を含み、また有孔虫を産する。

第四紀層は、深度0~19.5mにあり、主として細粒砂からなる。

### 3. 試錐井の仕上げ工法と電気・放射能検層

この試錐井は、地質状況と地形から基盤岩までの深度を試錐地点で750 mと予測し、さらに基盤岩を30~50m掘削するために予定深度を800 mとした。

実際の試錐結果は、深度692.4 mで基盤の緑色片岩の風化帯に達したのち、基盤岩を52.8m掘り進み、総深度745.2 mをもって掘り止めとした。

### 3.1 試錐井の仕上げ工法

この試錐井では、層別の地化学試料をできるだけ完全に採取できるように、坑内は3段仕上げとした。その要領は第4図に示される。

第1段階 深度50~402m, 径97 mmのケーシングパイプをそう入

第2段階 深度402~522 m, 径83 mmのケーシングパイプをそう入

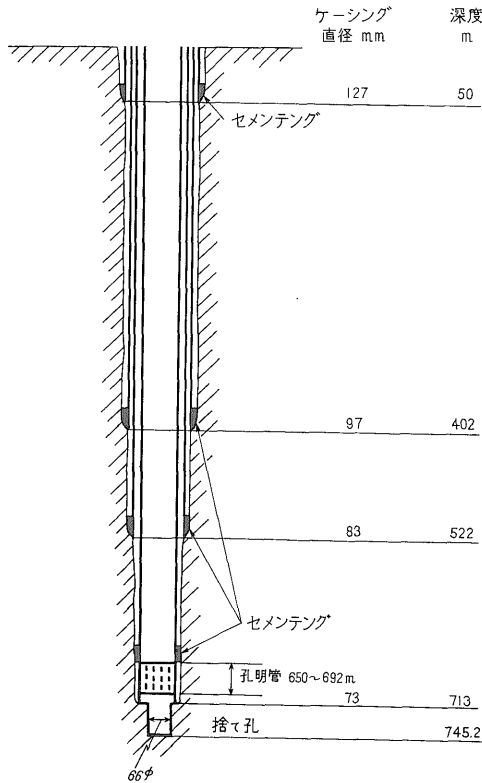
第3段階 深度522~713 m, 径73 mmのケーシングパイプをそう入, ただし深度650~692mの間は孔明管をそう入

それぞれのケーシングパイプの最下部は、セメントで地層に固定され、各段階の地層からの地下水と天然ガスが、それぞれ混合しないようにした。

また孔明管の上部は中間セメンチングによって、上部と遮断した。

### 3.2 電気・放射能検層

電気検層の結果を第3図に示す。図にみられる石城層



第4図 孔内ケーシング工法  
Casing program

における自然電位が負の方向へシフトしている位置 (深度650~602m) に、孔明管をセットした。

放射能検層の結果を第2図に示す。この測定結果をみると、全体としては放射能の大きな変化は認められないが、計数率は概して下位の地層ほど、また岩種別では片岩・砂岩・礫岩および頁岩の順に、さらにまた片岩以外は岩石密度が高いほど増加している傾向がある。基盤の

片岩は5~50 cpm で予想よりも低い値を示している。

#### 4. 地球化学的調査・研究

##### 4.1 地下水

GSH 1号井において、層別に採取された地下水試料は、下記のように分布している。いずれの試料も、採水用ベラーによって採取されたものである。

地層	採取深度
多賀層下部	140.3~146.1m
浅貝層上部	402~426.7m
石城層上部	525~530.5m
石城層中部	637m
石城層下部~ 基盤岩上部	650~745.2m
基盤岩上部	700m

これらの試料のうち、402~426.7mの浅貝層上部と、525~530.5mの石城層上部からとられた地下水は、第3図で理解されるように、セメント遮水によって上位の地層からくと思われる地下水と混合しない。

深度650~745.2m間は、孔明管がセットされた位置から坑底までに当たる。

多賀層下部と石城層上部に相当する位置では、掘削がその深さに達したときに、坑井内の掘削用泥水を排出し、坑井内を十分洗浄してから、ベラーによってそれぞれ採水が行なわれている。しかし、それらのサンプルが、その深さ相当の地層がもっている地下水を真に代表するかどうかについては、いく分の疑問は残る。

第1表に、これら採取された地下水の分析値を示す。そのなかの、おもな事項について以下に説明する。

pH は、7.4~8.3で弱アルカリ性である。

Cl<sup>-</sup> は、浅貝層上部が5,540 mg/lでもっとも多く、石城層上部で790 mg/l と急に減少するが、これよりも下

第1表 層別地下水分析表  
Chemical composition of the ground water

地層	採水深度 m	pH	Cl <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	Mアルカリ度 (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) mg/l	Pアルカリ度 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mg/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	Na <sup>+</sup> mg/l	Ca <sup>2+</sup> mg/l	Mg <sup>2+</sup> mg/l
多賀層下部	140.3~146.1	8.0	418	22.7	642	0.0	5.0	16.0	480	12.4	6.6
浅貝層上部	402~426.7	8.3	5,540	7.1	90.2	17.5	16.7	36.1	3,280	214	47.0
石城層上部	525~530.5	7.5	790	1,174	234	0.0	6.7	7.3	1,080	36.9	9.0
石城層中部	637	7.4	3,100	21.2	224	0.0	7.5	12.9	1,980	46.3	27.2
石城層下部ないし基盤岩上部	650~745.2	8.0	2,200	4.2	324	0.0	5.3	8.0	1,440	47.0	21.2
基盤岩上部	700*	7.6	2,380	10.6	315	0.0	6.5	7.6	1,550	48.9	22.9

\* 700m付近の地下水をベラーで採取したもの。

位では 2,200 ~ 3,100 mg/l で比較的多く、かつほぼ一定の値を示している。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、石城層上部の 1,174 mg/l がとくに多くて注目されるが、その他では 4.2 ~ 22.7 mg/l と少ない。

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (M アルカリ度) は、浅貝層上部が 90.2 mg/l で少ないが、その他は 224 ~ 642 mg/l で比較的多い。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は、浅貝層上部が 16.7 mg/l でやや多く、その他が 5.0 ~ 7.5 mg/l でほぼ一定した値である。

Ca<sup>2+</sup> は、浅貝層上部が 214 mg/l で比較的多いが、その他が 12.4 ~ 48.9 mg/l で少ない。

Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> 比 (重量) は、浅貝層上部と石城層上部がそれぞれ 4.5 と 4.1 でやや大きい、その他が 1.7 ~ 2.2 である。

#### 4.2 天然ガス

多賀層基底部の礫入り細粒砂岩層には、遊離ガスの存在は認められなかった。

浅貝層上部の地下水には、採水時にガスの小さなあわが見られたが、そのガスは量がきわめて少なかった。このために、遊離ガスにかわって、その地下水に含まれる溶存ガスについて分析した結果が、第2表に示されている。このガスは、CH<sub>4</sub> 型で、He を 0.02 vol. % 含有し、N<sub>2</sub>/He 比が 590 とやや高いことを除けば、常磐炭田から一般に産出する炭田ガスの組成に類似している。

石城層上部でも、同じく地下水に遊離ガスが認められなかった。ただこの場合には地下水の溶存ガスの組成が N<sub>2</sub> 型である点が上の例と異なっている。石城層上部の溶存ガスの組成を浅貝層上部のそれと比較すると、前者の He は 0.206 % で後者の 0.02% のおよそ 10 倍あることが注目されるが、N<sub>2</sub>/He 比ではそれぞれ 453 と 590 でわずかの差があるにすぎない。

石城層下部ないし基盤岩上部から採取した地下水はそれと一緒に遊離ガスがあわ状に産出した。このガスと、向洋炭鉱 128 号井の石城層中部ないし基盤岩上部から産出した遊離ガスの分析結果を、第3表に示す。GSH No. 1 の遊離ガスは、CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> 型で、He 0.224 vol. % を含有し、N<sub>2</sub>/He 比は 121 である。このガスは、向洋 128 号井の遊離ガスよりも、He が少なく、N<sub>2</sub>/He が大きく、CH<sub>4</sub> が多く、N<sub>2</sub> が少ない。

#### 4.3 コア間隙水

この試錐はオール・コアリングで行なわれた。コア間隙水を分析するための試料の採取間隔は、垂直間隔として、浅部で 50m、中間部で 40m、深部で 20m である。

コア間隙水の分析は蒸留水抽出法によって行ない、分析した Cl<sup>-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は常法で求めた値に希釈率を乗じて算出した。これらの分析値は第4表に示される。

コア間隙水の Cl<sup>-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の深度別垂直分布は、第5図のようである。

第2表 溶存ガス  
Gas composition of dissolved gases in the ground water

地層	採取深度 m	単位	He	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /Ar	N <sub>2</sub> /He
浅貝層上部	402~426.7	ml/l	0.0052	0.1135	0.20	3.069	22.607	27	590
		vol. %	0.02	0.44	0.77	11.81	86.96		
石城層上部	525~530.5	ml/l	0.035	0.364	0.48	15.865	0.286	43.6	453
		vol. %	0.206	2.14	2.82	93.15	1.68		

注 地下水の pH, アルカリ度から考えて、溶存 CO<sub>2</sub> は少ない。

第3表 遊離ガス  
Gas composition of free gases from GSH No. 1 well and Kōyō No. 128 well

地層	採取坑井名と深度 m	He vol. %	H <sub>2</sub> vol. %	O <sub>2</sub> vol. %	N <sub>2</sub> vol. %	CH <sub>4</sub> vol. %	CO <sub>2</sub> vol. %	N <sub>2</sub> /He
石城層下部ないし基盤岩上部	GSH 1号 650~745.2	0.224	0.00	0.44	27.10	72.19	0.05	121
同上	向洋 128号* 609~742 同上 (空気補正值)	0.59	0.00	2.43	56.46	40.51	0.01	96
		0.66	0.00	0.00	53.33	46.00	0.01	80

\* ガス採取 牧野登喜男

第4表 コアおよび地下水の垂直的資料  
Vertical geochemical data at GSH No. 1 well

地層	岩質	深度 m	含水率* wt. %	希釈率**	Cl <sup>-</sup> mg/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	地下水	
							深度 m	Cl <sup>-</sup> mg/l
多賀層	砂質頁岩	50	35.75	3.70	363	64.0		
	〃	100	43.95	2.79	1,550	12.1		
白坂層	頁岩	150	30.18	4.46	2,580	28.5	140~146	418
	〃	200	9.29	10.75	3,900	45.5		
	〃	250	18.76	5.54	11,900	32.3		
	〃	300	18.62	5.37	9,850	37.6		
	〃	350	15.46	6.47	7,990	26.7		
浅貝層	細粒砂岩	387	12.37	8.04	8,430	17.7	402— 426.7—	5,540
	〃	400	16.67	5.98	6,990	17.2		
	砂質頁岩	420	16.53	6.05	3,210	25.7		
	〃	460	15.21	6.56	2,570	14.8		
石城層	中粒砂岩	500	12.62	7.93	778	19.8	522— 525— 530.5—  637— 650—  745—	790  3,100    2,200 2,380
	粗粒砂岩	540	14.85	6.73	1,720	7.5		
	〃	580	15.56	6.41	2,890	6.1		
	中粒砂岩	600	15.43	6.47	2,580	—		
	粗粒砂岩	620	22.05	4.57	1,615	8.6		
	〃	640	21.65	4.63	1,182	4.9		
	頁岩	660	13.41	7.45	1,678	15.6		
	中粒砂岩	680	14.11	7.09	1,895	18.8		
先亜白系	片岩	700	0.73	135	3,710	—		

\* 飽和含水率 (wt)

$$** \text{ 希釈率} = 1 + \frac{W(1-r)}{S \times r}$$

W=加水量 (深度200mまで 150ml. 以下 100ml 加水)

S=乾燥試料量 (100g 使用)

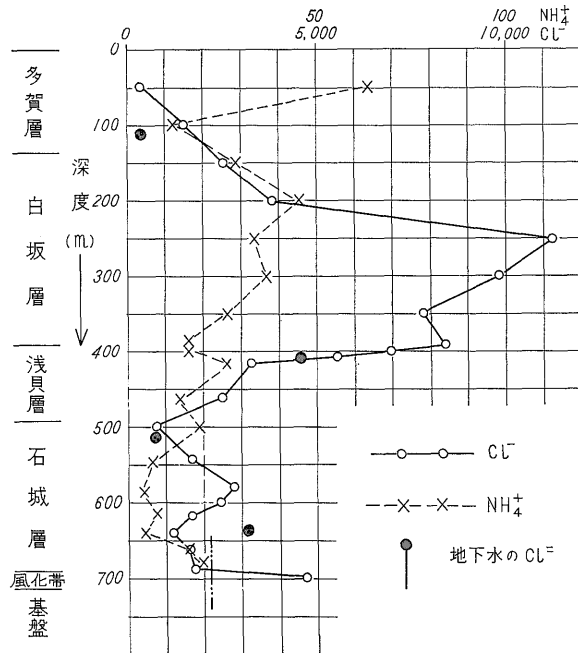
r=飽和含水率

Cl<sup>-</sup>は、はじめ深度が増すにつれて増加し、深度250mの白坂層中部ではこの試錐井での最大値 11,900 mg/l に達する。さらに深度が増すと、Cl<sup>-</sup>は減少し、深度500mの石城層上部では 778 mg/l にまで漸減する。この数値は深度525~530.5mから採取した地下水の Cl<sup>-</sup> 790 mg/l に近似する。この深さをこえると、コア間隙水の Cl<sup>-</sup> は

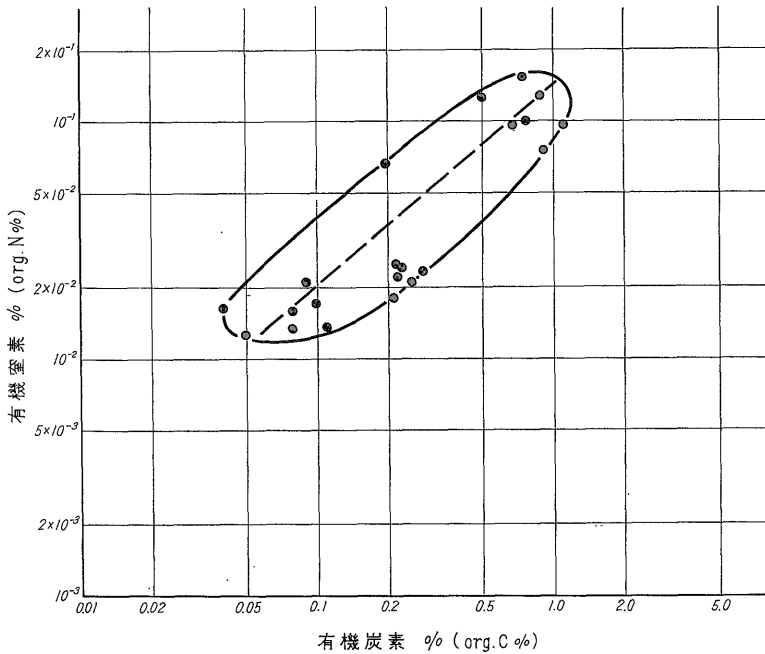
1,182 ~ 3,710 mg/l である。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、6.1 ~ 64.0 mg/l で、一般に下位の地層ほど少ない傾向がみられる。この数値はわが国の炭化水素鉱床地帯における堆積岩で求めた間隙水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の値に比較すると小さいが、さきに牧ら (1969) が調査・研究した石城地区北部の古河鉱業中塩 5 号井や、多賀地区北部の





第 5 図 コア間隙水中の  $\text{Cl}^-$  と  $\text{NH}_4^+$  の垂直分布 単位 mg/l  
 Vertical distribution of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NH}_4^+$  in the interstitial water of drill cores



第 6 図 コアの有機炭素・有機窒素の関係  
 Relation between organic carbon and organic nitrogen in drill cores

第5表 コア中の炭素・窒素  
Carbon and nitrogen contents in drill cores

地層	深度 m	水分 %	全炭素 %	無機炭素 %	有機炭素 %	全窒素 %	無機窒素 %	有機窒素 %	有機炭素/ 有機窒素
多賀層	50	5.73	0.76	0.26	0.50	0.127	0.002	0.125	4.0
	100	5.81	2.26	1.15	1.11	0.104	0.005	0.099	11.2
白坂層	150	6.13	1.02	0.10	0.92	0.087	0.008	0.079	11.6
	200	2.32	6.29	5.54	0.75	0.157	0.001	0.156	4.8
	250	5.03	0.87	0.10	0.77	0.108	0.001	0.107	7.2
	300	5.78	1.06	0.17	0.89	0.134	0.002	0.132	6.7
	350	5.87	0.75	0.06	0.69	0.105	0.005	0.100	6.9
浅貝層	387	2.29	0.30	0.09	0.21	0.021	0.003	0.018	11.7
	400	3.36	0.27	0.02	0.25	0.024	0.003	0.021	11.9
	420	3.55	1.60	1.32	0.28	0.028	0.005	0.023	12.2
	440	4.13	0.26	0.07	0.19	0.074	0.004	0.070	2.7
	460	4.58	0.25	0.16	0.09	0.027	0.005	0.022	4.1
石城層	480	3.63	0.11	0.06	0.05	0.016	0.003	0.013	3.8
	500	4.59	0.12	0.02	0.10	0.024	0.006	0.018	5.6
	520	4.20	0.13	0.05	0.08	0.022	0.005	0.017	4.7
	560	4.66	0.25	0.03	0.22	0.028	0.003	0.025	8.8
	600	4.54	0.17	0.06	0.11	0.016	0.002	0.014	7.9
	640	3.61	0.10	0.02	0.08	0.016	0.002	0.014	5.7
	680	4.15	0.34	0.12	0.22	0.026	0.003	0.023	9.6
先亜白系	700	2.94	3.90	3.86	0.04	0.018	0.001	0.017	2.4

勿来ガス開発7号井のコア間隙水のそれとほぼ一致する。

#### 4.4 コアの有機炭素と有機窒素

岩石中の有機炭素と有機窒素は、間隙水用に供したと同じコアを分析して求められた。

採用した有機炭素と有機窒素の分析法は、牧(牧, 1963)が従来行ってきたものと同一である。

分析結果を第5表に示す。

有機炭素は、上位の多賀・白坂両層に比較的多く、0.69~1.11%であるが、下位の浅貝・石城両層では0.05~0.28%にすぎない。

有機窒素も同じく前者にやや多く0.079~0.156%であ

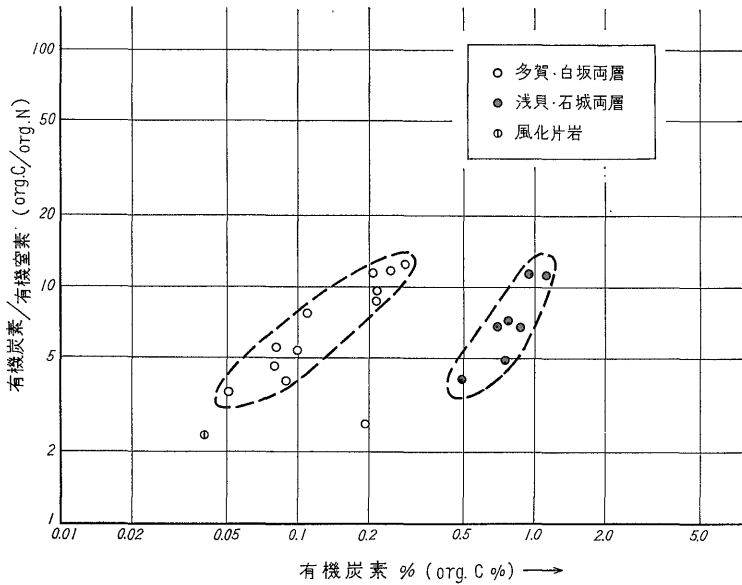
るのに対し、後者では0.013~0.070%でやや少ない。

有機炭素と有機窒素の間には、第6図のような、ほぼ直線関係が認められる。その示される傾向は、田口(1960)と牧ら(1963, 1970)によって求められた、わが国の炭化水素鉱床地帯の堆積岩の場合と同じである。

有機炭素/有機窒素比と、有機炭素量との関係は第7図のようになり、明らかに2つの異なった群であらわされる直線関係が見られる。1つの群は多賀・白坂両層の微細粒砂岩ないし頁岩のものであり、他の群は浅貝・石城両層の砂岩のものである。

#### 4.5 コア中のウランとトリウム

ヘリウムはおもにウラン(U)とトリウム(Th)の崩



第7図 コアの有機炭素量と有機炭素／有機窒素

Relation between organic carbon and organic carbon/organic nitrogen in drill cores

第6表 コア中のUとTh  
U and Th contents in drill cores

分析者 望月常一・大場きみじ

地層	深度 m	岩質	U ppm	Th ppm	Th/U
石城層上部	520	中粒砂岩	1.3	6	4.6
石城層中部	650	中粒砂岩	1.7	8	4.7
先白亜系	700	緑色片岩風化帯	0.0	0	—
		火石岩* (平均)	7.0	15	2.1
		変成岩* (平均)	5.0	10	2.0

\* U.S.G.S. Professional paper No. 121, 1921 より

壤によって生成される。したがって、Heの調査・研究には岩石中のUとThの存在量を調べる必要がある。

第6表は、この試錐のコアのうち、石城層上部(深度520m)、同層下部(650m)および基盤岩の風化帯(700m)の3カ所のものについてUとThを分析した結果を示す。すなわち、石城層ではUが1.3~1.7ppm、Thが6~8ppmであるが、風化した基盤岩では、UもThもともに0ppmである。

杉崎ら(1963)は、南関東の第三紀の堆積岩では、平均でUが6.8ppm、Thが17ppm、また北陸のそれではUが7.2ppm、Thが22ppmであると報告している。これらの数値を、石城層のそれと比較すると、明らかに石城層にUとThが少ない。

石城層の、絶対年代を $36 \times 10^8$ 年と見なし、それに含

まれるUとThの測定値によって、深さ520m付近の堆積岩1kgから生成されたHeの量を試算してみると、 $11.844 \times 10^{-8}$ mlになる。

#### 4.6 ヘリウムを含む天然ガスと地下水の産出試験

すでに、牧ら(1970)によって指摘されたように、常磐地域の炭田ガスに含まれるHeの大部分は、基盤岩である先白亜紀の岩石から供給されたと推論されるので、高濃度にHeを含有する天然ガスをうるためには、なるべく基盤岩に近いところから採取すべきである。

電気検層の結果によれば、深度650~692.4mの間が、比較的浸透性の大きい砂岩であるので、この間にだけ孔明管をセットし、それよりも深部の713~745.2m間の基盤岩中は裸孔のまま、動力による産出試験を行なった。

得られた結果は次のようである.

水温 (坑口)	19.8°C
産ガス量	9.16 m <sup>3</sup> /d
産出水量	23.8 kl/d
坑口ガス水比	1 : 2.5
産出指数 (P.I.)	5.3 kl/d/kg/cm <sup>2</sup>
ガス組成	第 3 表に示す
He 含有量	0.224 vol. %

## 5. 考 察

### 5.1 地 下 水

石城層上部の地下水は, Cl<sup>-</sup> は 790 mg/l で少なく, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は 1,174 mg/l ときわめて多く, 他の深度のものと比較して特異な水質を示している. また, この地下水の溶存ガスは N<sub>2</sub> 型で, 0.206% の He を含有しており, この値は石城層下部ないし基盤岩上部から産出した遊離ガス中の He 濃度 0.224 vol.% に近いので, この地下水の地球化学的考察が重要であると考えられ, 検討を行なった.

(1) 堆積層における地下水は, 還元環境のもとでは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 溶存酸素などが少ないものであるが, この地下水の場合にはとくに SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が多く, 溶存酸素もやや多く 0.48 ml/l あり, 当然のこととして溶存メタンは 0.286 ml/l と大変に少ない. これらのことから, この地下水の成因として次の 2 つの場合が考えられる. その 1 つは, 比較的弱い還元環境のもとにこの地下水があった場合で, 他の 1 つは, 石城層上部の地層に対して, 天水あるいは炭鉱の古洞水のような, 酸素を含んだ酸化状態の地下水が, 比較的最近浸入した場合である.

(2) この石城層上部の地下水の Cl<sup>-</sup> は 790 mg/l で, 石城層中・下部のそれと比較して約 1/2 である. この水を産する石城層上部の岩質は粗粒砂岩からなり, 浸透率が大きく, またこの深度付近を掘削中に, 水位が地表下約 3 m まで上昇したことから, 相当程度の圧力をもった地下水がその付近にあることが考えられる. この試錐地点の西方には, 高萩・向洋の両炭鉱があり, さらにその西方には石城層が地表へ露出しており, この層は東へ傾斜している. これらのことから, 石城層上部については, 西方からの炭鉱古洞水あるいは天水の浸入が有力であると思われる.

(3) この石城層上部の地下水は, 溶存ガス中の CH<sub>4</sub> が 1.68 vol. % できわめて少なく, 下位の石城層下部に介在している炭層から生成された CH<sub>4</sub> を主成分とする石炭層ガスと十分接触していない.

(4) この石城層上部の地下水に含まれる溶存ガス中の

He は 0.206 vol. % で, 石城層下部ないし基盤岩上部の間から産する遊離ガスの He 含有割合 0.224 vol. % に近いが, He の溶存量からみるとわずかに 0.035 ml/l で少ない. ちなみに, 石城層上部の U 1.3 ppm と Th 6 ppm を含む砂岩から, 地質時代に生成された He 量を計算すると, 次の式\*のように, 11.844 × 10<sup>-3</sup> ml/kg となり, これが含水率 12.62 % (第 4 表を参照) の水に溶存すると計算すれば, 溶存 He 量は 0.082 ml/l と算出され, 実測値 0.035 ml/l のおよそ 2.3 倍になる.

\* 計算式

U の 1 g から生成される He	11 × 10 <sup>-8</sup> ml/y
Th の 1 g から生成される He	3.1 × 10 <sup>-8</sup> ml/y
石城層上部の堆積岩 1 kg から生成される He	0.329 × 10 <sup>-9</sup> ml/y
石城層の推定年令	36 × 10 <sup>6</sup> y
石城層 1 kg から地質時代に生成された He	0.329 × 10 <sup>-9</sup> × 36 × 10 <sup>6</sup> = 11.844 × 10 <sup>-3</sup> ml/kg
石城層の溶存 He の計算量	

$$11.844 \times 10^{-3} \times \frac{1}{0.1262} = 0.082 \text{ ml/l}$$

またこれと同様に VONOROV et al. (1969) は, ロシア台地の堆積岩の間隙に入る He の量を U と Th から計算し, 年間における一般堆積岩の比生産量 (specific gain) を 3.0 × 10<sup>-9</sup> ml/l/y とした. そして各地質時代の地下水中の溶存 He からの平均比生産量を算出すると 2.4 × 10<sup>-9</sup> ml/l/y となることから, これらの地下水は地質時代を通じてあまり移動しなかったと述べている. また彼らはこの値より低い場合は He が大気中に失われたものであり, 高い場合は基盤岩から He が加わったと考えた.

さて石城層上部のコア試料の U・Th 測定値からこの比生産量を計算すると, およそ 1.9 × 10<sup>-9</sup> ml/l/y が得られるが, 溶存 He 量から計算される値は約 1.0 × 10<sup>-9</sup> ml/l/y にすぎず, コア試料付近の岩石から生成された He 量のおよそ 1/2 の逸散があった概算になる.

以上の結果から, 石城層上部の Cl<sup>-</sup> の少ない地下水に溶存されている He は, その地層が含む U と Th の崩壊によって生成されたと考えても不当な量ではなく, さらにその部分からの He の逸散は地下水の移動がおもな原因と考えられる.

(5) 石城層上部から採取した地下水の, 溶存ガスの N<sub>2</sub>/He 比は 453 で, 石城層下部ないし基盤岩上部の遊離ガスの N<sub>2</sub>/He 比 121 と比較して約 4 倍大きい. これは前項に述べたように, 浸入水の溶存空気由来する N<sub>2</sub> の

影響によるものと思われる。

以上を総合すると、石城層上部の地下水は、この地域の西方にある炭鉱の古洞水か、あるいはさらに西方に露出する石城層から浸入した天水が、その部分の地下水へ混入したと考えられるが、地下水中に  $\text{SO}_4^{2-}$  が多いことおよび  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  の相対存在量などからは、天水よりもむしろ古洞水が浸入した可能性が大きい。また溶存 He は、地下水が存在する付近の地層中の U と Th から生成されたとしても不当な量ではない。

このように考察すると、地下水が石城層上部へ浸入した後は、そこを境として、ガスと地下水に関しては不連続が存在することになる。

常磐炭田の地下水・温泉の成因については、太平洋の海水がおよそ 100 年かかって浸入したものと考える研究者もあるときいているが、いまだその内容を確認していないし、この調査・研究にはほとんど関連がないので、ひとこと触れるにとどめる。

一方浅貝層上部 (深度 402 ~ 426.7 m) の地下水は、 $\text{Cl}^-$  が 5,540 mg/l である。この値は、浅貝層上部の、深度 400m と 420m の 2 つのコアの間隙水について得た  $\text{Cl}^-$  のそのほぼ中間を示し、また地下水の  $\text{NH}_4^+$  量は深度 400 m のコアの間隙水のそれに近似する。この地下水の溶存ガスは  $\text{CH}_4$  型で、He を 0.02 vol.% 含有しており、常磐炭田の多くのガス井から得られる天然ガスの組成に類似している。この浅貝層に含まれるガスの生成・移動について考えてみると、前述のように石城層上部の地下水には溶存  $\text{CH}_4$  がほとんどないので、石城層の炭層から生成し移動してきたガスが浅貝層に達したとするならば、その移動時期は石城層上部に地下水 (天水あるいは古洞水) が浸入する以前である。またこのガスは、有機物が比較的多く含まれる白坂層から生成された可能性もある。溶存ガス中の He は 0.0052 ml/l であって、この程度の量は、さきに述べた杉崎ら (1963) の第三系についての資料でも理解されるように、白坂層あるいは浅貝層に含まれる U と Th から生成されたと考えても不当な量ではないことが計算によって示される。

浅貝層上部、石城層中部および石城層下部ないし基盤岩上部から産出する地下水の水質は、ポテンシャルの低いガス田から産出するガス付随水に似ている。

## 5.2 有機物

この試錐が行なわれた地域に賦存するメタン系の天然ガスが、どの根源岩から生成されたかを明らかにするのは、この地域のヘリウムの産出機構を研究するために、大切なことである。

さきに、著者らは (牧ら, 1969) 常磐炭田石城北部地区の天然ガスについての地球化学的研究によって、コア試料の有機炭素と有機窒素の分析結果から、中塩地域では炭層以外の地層中に含まれる有機物から  $\text{CH}_4$  ガスが生成する可能性があるけれども、勿来地域では炭層以外の地層から  $\text{CH}_4$  ガスが生成する可能性がほとんどないことを結論づけた。

この試錐で得られたコア試料について、有機炭素量を検討すると、上の層位にある多賀・白坂の両層では、下位の浅貝・石城両層よりも多く、前者はわが国における炭化水素鉱床地帯にある堆積岩の有機炭素量に比較しても少なくはないが、その岩質が均質な砂質頁岩ないし頁岩であるために、生成されるガスが浸透性の地層に貯留される機会が少ないと思われる。一方、浅貝・石城両層においては、石炭と炭質頁岩にだけ有機物が多く含まれ、それ以外の岩石には有機炭素がきわめて少ないので、この岩石は多量のガスの根源岩とはなり得ない。このため、この地域のメタン系天然ガスの大部分は、石城層に含まれる石炭と炭質頁岩から生成された炭層ガスと考える。

第7図はコア中の有機炭素量と有機炭素 / 有機窒素比の関係を示す。図から明らかなように、多賀・白坂両層と、浅貝・石城両層の2つの群にわかれ、2群ともそれぞれ正の相関関係が認められる。また前者の有機物は、後者のそれよりも、同一有機炭素量に対して有機炭素 / 有機窒素比が高い。このことは、前者のほうに陸生有機物の影響がより多くあらわれていると解釈できる。岩石に含まれる化石によって判断される堆積環境もまた、この推測と一致する。

## 5.3 ガス

この試錐井から採取した遊離ガスは、ただ1つ、石城層下部ないし基盤岩上部から産出した  $\text{CH}_4\text{-N}_2$  型だけである。その主要推定根源岩は、前項で述べたように、石城層に含まれる石炭および炭質頁岩である。

ごく微弱な遊離ガスの徴候が浅貝層上部で認められたが、試料採取にいたらなかった。

すでに述べたように、石城層上部の地下水は、比較的新しい時代に天水あるいは古洞水が浸入してできた混合水と考えられるので、現在ではこの石城層上部を境として、下位層から上位層への天然ガスの拡散による移動は考えられない。このため、浅貝層上部の  $\text{CH}_4$  型のガス (溶存ガス, 第2表参照) は、前項で述べたように直上位の白坂層で生成したガスが down migration したか、下位の石城層で生成したガスが、天水あるいは古洞水が石城層上部へ浸入するよりも前に、up migration したと

考えられる。

ガス中で He が占める割合をみると、石城層の下部ないし基盤岩上部から産出する遊離ガス中では 0.224 vol.%, 石城層上部の地下水の溶存ガス中では 0.206 vol.%, 浅貝層上部の水中溶存ガスでは 0.02 vol.% である。これらのうち、あとの2つの溶存ガスの He は、前述のようにその付近の地層中の U と Th から生成されたと考えても不合理な量ではない。しかし、はじめの遊離ガスの場合では、ガス質やガス水比をかん案して地下水にあらかじめ溶解していた He 量を計算すると、0.86 ml/l となり、これはすでに石城層に含まれる U と Th 量から計算された He 生成量の約 8 倍以上の値である。

前述の VORONOV et al. (1969) による specific gain (比生産量) を、石城層下部の数値にあてはめて計算すると  $31 \times 10^{-9}$  ml/l/y となり、彼ら与えた堆積岩の平均比生産量  $3.0 \times 10^{-9}$  ml/l/y に比較して、実に約 10 倍も大きな値となり、この部分にある He の大部分は基盤岩から逸出し移動してきたことになる。

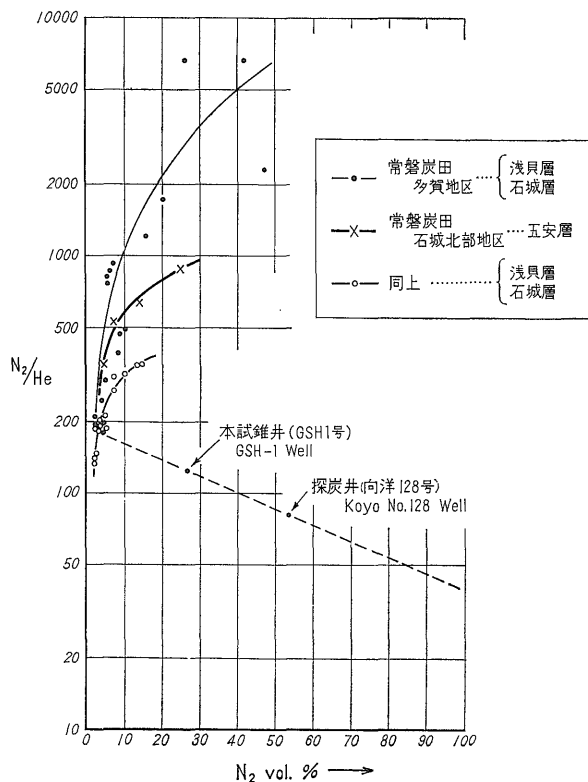
また、ソ連のドニエプル・ドネツ盆地の He と石油・

ガス鉱床に関係があることを研究した GUTSALO (1970) によると、鉱床周辺の堆積岩では、局所的にホスト・ロックから地下水へ入る He 量が、その岩石の U と Th から計算される値の 1.1 ~ 5 倍である。

しかし、石城層の場合のこの値は、さらに大きい約 10 倍に達しているのので、その He の大部分が基盤岩から移動してきたと考察される。

一般に、わが国の石炭は地質年代が若い第三紀のものであっても、諸外国のものに比較して石炭化が進んでいる。石炭化が進むための一つの条件は、その過程で生成される、たとえば  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  などが石炭から他へ移動することである。これらのガスが移動する条件は、すなわち He が移動する条件と同じで、一般論としては、わが国の炭田は、ロシア台地などの地質がもっているよりも、はるかにガスを移動させる条件をもっているといえる。

ソ連の研究によると、台地タイプの地質は、褶曲タイプの地質にくらべて、炭化水素ガスを移動させる点では一桁小さい値を示すといわれている。



第 8 図  $N_2$  と  $N_2/He$  比の関係

Relation between  $N_2$  and  $N_2/He$  ratio in free gases from Joban Coal Field

地球の堆積層におけるヘリウムの分布則一般を論じた NIKONOV (1970) は、おもにアメリカ大陸のヘリウム田を研究フィールドにとりあげているが、やはりヘリウムの垂直移動にかたむいた見方をしているのが注目される。

まして、石炭化が進みやすいわが国の第三系においてヘリウムの垂直移動現象が推察されたのは自然である。

第8図は、常磐炭田各地にある坑井、この試錐井および向洋128号井などから得られた遊離ガスの  $N_2\%$  と  $N_2/He$  比の関係を示す。まずこの図における  $N_2$  が5%前後のガスに注目すると、これらガスの多くは浅貝・石城両層から産出したもので、He を 0.02 ~ 0.04 vol.% 含有し、その  $N_2/He$  比は150~200である。つぎに、 $N_2$  が5%以上のガスをみると、線が4本あるが  $N_2/He$  比の値が大きくなる傾向を示す曲線が3本あることが注目される。このうち、同一の  $N_2\%$  に対して  $N_2/He$  比の値が最も大きいのは多賀地区から産するガスで、次いで大きな値は石城北部地区の五安層からのガス、最小の値は同地区の浅貝・石城両層からのガスである。この  $N_2/He$  比の大きいガスほど、大気の影響を多くうけたことを意味する。

一方、第8図の下半部に位置する、この試錐井と向洋128号井の示す2点を結んだ直線を、左の方向へ延長すると、 $N_2$  が5%の場合に  $N_2/He$  比の値は約180になり、石城北部地区の浅貝・石城両層から産出するガスの値とほぼ一致する。また、この直線を右の方向へ延長すると、 $N_2$  が100%の場合に  $N_2/He$  比は約40となり、 $N_2$  が100%に近い天然ガスはおよそ2.5%のヘリウムを含有することが推測される。

これらのことから、 $N_2$  およそ97.5%で、およそ2.5%のヘリウムを含む組成をもった天然ガスが、常磐炭田の基盤を構成する岩石から上位の地層へ移動し、あらかじめそこへ存在した  $CH_4$  系の炭田ガスに混入したと推定される。基盤岩から移動する天然ガスには、もちろん不活性ガスとして $^{40}K$  から生成された $^{40}Ar$  は含まれるであろうが、基盤岩の質から考えると  $CH_4$  はきわめて少ない量が存在するにすぎないと考えられる。

このように考えると、この試錐井から得られた 0.224 vol.% の He を含有する遊離ガスは、He 含有量を基準にして計算すると、基盤岩から移動した  $N_2$  型のガスが、約10倍量の炭田ガスに混合し、He の含有割合が減少したことになる。

常磐炭田においては、一般的な He の産状などから、基盤岩から逸出・移動する、He を多く含む  $N_2$  型の天然ガスが、質・量ともにほぼ一定であるとみなしうるよ

うなので、以上に述べた事柄から、炭田ガス中における He の含有される割合は、基盤岩からくる天然ガスに対する、上位の炭田ガスの混合の割合によって左右され、一般論としては、地層中に賦存する炭田ガスの量と、そのガスの中に含まれる He の割合との間には、負の相関関係がなりたつ。

## 6. 結 論

石城層上部には、 $Cl^-$  と溶存  $CH_4$  が少なく、 $SO_4^{2-}$  の多い、水質の特異な地下水が存在し、ここを境として、その上・下層準の地層に含まれる天然ガスと地下水の組成に不連続がある。

この試錐井が掘られた地域における炭田ガスは、石城層下部に共水性ガス<sup>注2)</sup>として賦存し、0.224 vol.% の He を含有する  $CH_4-N_2$  型であるが、この坑井による試験産出量がわずか 9.16 m<sup>3</sup>/d にすぎない。

常磐炭田から産出する天然ガスのなかに、やや多くの割合で含まれる場合の He は、主として炭田の基盤をつくる岩石中の U と Th から生成され、移動されたものと推定される。この基盤岩から上位層へと移動する天然ガスの組成は、およそ 2.5 vol.% の He を含む  $N_2$  型と思われる。この天然ガスが、基盤岩から第三系へと移動する際の質と量がほぼ一定であるとみなすことができるので、炭田ガス中の He 含有量は、炭田ガスの賦存量と負の相関関係にある。すなわち、この地域のヘリウムの存在状態は、動的な平衡にあるものとして把握される。

経済的に常磐炭田地域のヘリウム資源をながめると、現状では、価値の大きいものではない、と結論せざるを得ない。

## 文 献

GUTSALO, L. K. (1970): Nature and pattern of occurrence of helium anomalies in subsurface waters in contact with oil and gas deposits, *Internat. Geology Rev.*, vol. 12, p. 648-656.

牧 真一 (1963): 炭化水素鉱床における有機物の研究。その4。新潟ガス田の有機物について。地質調月。vol. 14, p. 415-430.

牧 真一・米谷 宏・安藤直行 (1969): 常磐炭田の天然ガスに関する地球化学的研究。地質調月。vol. 20, p. 395-417.

牧 真一・他5名 (1970): 常磐炭田多賀地域のへ

注2) 常磐炭田の天然ガスは、いわゆる遊離型と名づけられる鉱床形態のものから産出されると特長づけられてきたので、水溶ガス、遊離ガスの問題がとくに重要である。

- リウム資源について. 地質調月. vol. 21, p. 309-325.
- 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. 地表有機物の研究. 地質調月. vol. 21, p. 463-474.
- NIKONOV, V.F. (1970): Laws characterizing distribution of helium and helium containing gases in sedimentary bodies of earth's crust, *Internat. Geology Rev.*, vol. 12, p. 830-839.
- 杉崎隆一・大鹿正樹・浜里 博 (1963) : 本邦天然ガス田, 油田における堆積岩の放射性元素含有量と天然ガス中の希ガスの起源. 日化誌. vol. 84, p. 236-241.
- 田口一雄 (1960) : 秋田・山形県境付近の海成油母岩の C/N 比ならびに堆積岩の C/N 比に関する 2, 3 の考察. 石油技協誌. vol. 25, p. 105-113.
- VORONOV, A. N., V. V. TIKHOMIROV and V. G. TIKHOMIROVA (1969): Specific gain of helium by the pore space of sedimentary rock, *Geochem. Internat.*, vol. 6, p. 388-390.