石油基礎試錐からの気体採取法の評価と 深層気体のHe同位体比

1. はじめに

地球深層物質の物性や気体の化学組成および同 位体組成はどのようなものであろうか? 地球科学 に携わっている者ならば地球深層の試料を直接手 にしたい、このような夢をはじめて現実のものとし たのが、コラ半島に掘削された深度12,600mの坑井 である(当初15kmを目指した),その後,1990年か ら掘削が開始されたドイツ大陸深部掘削計画(KTB) がある.この掘削計画は当初の目的(10km)に達し ないまま1994年10月に9.101mで掘止められた(斉 藤, 1995). このような超深度掘削の実現は、社会 的,経済的な状況により左右されるため、世界的な 協力体制が必要となっている. そこで, KTB計画等 で培われた人材,技術,掘削機器とその成果を背景 に、1993年にアメリカとドイツにより国際陸上科学掘 削計画 (ICDP) の準備委員会が設立された (浦辺ほ か, 1995), 日本でも1995年地質調査所・防災科学 技術研究所から日本列島における超深度掘削計画 およびその坑井を利用した地球内部観測(Japanese Ultradeep Drilling and Geoscientific Experiments), いわゆるJUDGE計画が提案されている (浦辺ほか,1995).

日本ではこの計画とは別に, 通産省が実施する 石油基礎調査計画の中で深部試錐調査が実施され ている.この基礎試錐第7次5ヵ年計画は1994年で 終了し,第8次計画がすでに実施されている.この 第7次基礎調査計画における試錐の目的には,石油 天然ガスの探査や技術開発を目的とした貯溜岩形 成過程解析技術,石油・天然ガス移動集積過程解 析技術,地化学探鉱技術,深層ガスに関する調査・ 研究等が含まれていた.これらの基礎試錐の掘削

2) 岡山大学固体地球研究センター

北 逸郎¹⁾・長尾 敬介²⁾



掘削地域と掘止深度

地域と掘止深度を第1図に示した.これらの6,000m にも達する深度掘削計画は,超深度掘削の技術や 流体採取技術を養い,深層物質や流体の基礎デー タを蓄積するまたとない機会と考えられる.この基 礎試錐においては,深層ガスの分析を地質調査所 が分担した.

日本では主にグリーンタフ地域で石油天然ガスが 生産されている.その天然ガスの起源については、

 キーワード:超深度掘削,石油基礎試錐,流体サンプラー,深層 ガス、³He/⁴He比,⁴He/²Ne比

¹⁾秋田大学鉱山学部附属素材資源システム研究施設,地質調査所 1992年~1994年併任 〒010秋田市手形学園町1-1

メタン(C1)の炭素同位体比(¹³C/¹²C, δ¹³C(PDBス ケール))とそれに共存するエタン(C₂)やプロパン (C₃)との量比(C₁/(C₂+C₃))や, CO₂とCH₄の炭素 同位体比の差異等に基づいて議論され、 有機物の熱 分解生成物とバクテリア分解生成物の混合関係で説 明されてきた(例えば、早稲田・重川、1988)、しかし ながら、近年地球マントルにはもともとCH₄が存在し ており、天然ガスにも上部マントル起源のCH』が含ま れている可能性が指摘された(Gold, 1987). その 後,日本のグリーンタフ地域のCH4の炭素同位体比 と共存するヘリウムの同位体比(³He/⁴He)に相関が あることから、この地域のCH4にもマントルを起源と するものが含まれている可能性が報告されている (Wakita et al., 1990). このようなCH₄の起源に関 わる論争は今だ決着を見ていない、地殻内のHeの 移動過程や同位体比の分布を明らかにすることは石 油天然ガスに含まれるHeの起源を明らかにすると ともにマントル起源のCH4の存否を解明する糸口を 与えるものと期待される。第7次石油基礎試錐計画 の実証・活用すべき技術項目に深層気体調査(He同 位体比調査を含む)が取り上げられた、しかしなが ら、今まで基礎試錐で行なわれてきた深層流体の採 取法は、主に石油やCH4等を対象としており、微量 成分のHeに対するその評価がほとんどなされてい ない、今回、第7次基礎試錐計画の中で1991年度以 降に用いられた流体採取装置と気体採取法を紹介 し、その採取法のHe同位体比に関する妥当性と得 られた深層気体のHe同位体比について報告する。

2. 基礎試錐井からの気体採取法とその問題点

掘削途中の坑井内に有望な流体(天然ガスまたは 石油)が存在する兆候が得られた時,その流体を採 取するためにRFT(Repeat Formation Tester)と呼 ばれる流体サンプラーが用いられている.この装置 の概略を第2図に示した.その規格は耐圧20000 psi, 耐温~400°F,最小坑径6 inch,最大坑径21 inch であり,サンプル容量は1,2.75,6または12 gallon がある.掘削中の気体兆候や物理検層等の結果に 基づき,流体(天然ガス,石油または地層水)が存在 すると期待される深度を定め,このRFT装置がその 深度までおろされる.地上からの操作によりバック アップシューと円形パッカーを坑壁に圧着して坑井



第2図 流体サンプラー(RFT装置)の概略図

の掘削に用いられている循環流体(泥水)の圧力を 遮断する.その後,パッカーの中心からパイプ状の プローブを地層中に差し込み,測定器内に地層流 体を導入する.この時の圧力は地上で記録され,必 要ならば測定機に接続したサンプルチャンバーに流 体試料を導いて,圧力を保ったまま地上へ取り出す ことができる(第2図).圧力測定のみであれば何度 でも実施できる.1機のRFTにこのようなノズルとサ ンプルチャンバーが2個組み込まれており,1回の RFTによる坑内調査で2ヵ所の深層流体を採取でき る.引き上げられたRFTに圧力計のついたクリスマ スツリーと呼ばれる圧力調整器を装着する(第3図).

RFTからのHe分析用気体試料の採取は以下の ように行った.クリスマスツリー内部にある空気によ り試料気体ができるだけ汚染されないように工夫し た.このツリーをRFT装置に装着する前に,ゴムチ ューブを通して水を押し込み,可能なかぎりツリー 内部の空気を水で置き換えた.クリスマスツリーで 圧力調整し先端のニードルバルブをゆっくりと開く と,ツリー内に充填されていた水が押し出される.

地質ニュース 506号

引き続き気体試料がゴムチューブを通してバケツ内 の水中へ放出された.この気体試料をバケツ内の 水中に泡立たせて可能なかぎり水中の空気を追い 出した.その後,出来るだけロートの奥にゴムチュ ーブを差し込みロート内から外へ泡立たせながら気 体試料をガラス製ロートの中に捕集した.その試料 気体を予め真空にしてある約150mlのガラス製リザ ーバーに採取した(第3図).

基礎試錐「常磐沖」で我々が初めてRFTによる気 体採取を行った時には,両端にストップコックがつ いたガラス製容器を用いた(第3図A).このような ガラス容器を含めた圧力ゲージ内部の空気を水で 完全に置き換える作業は内部に気泡が残ることが 多く時間がかかり,かつ,その残留気泡の存否を確 認することは,照明の弱い夜間のリグ上では難しく 自信が持てなかった.そこで,「常磐沖」後の基礎試 錐には,リグ上の作業が迅速で残留気泡による汚染 の心配が少ないと判断された上記の水上置換法と ガラス製真空リザーバーを用いた.

掘削中の坑井壁は, RFT実施の前にクリーニング がなされているが, 奇麗な円形とは限らない.また, その径が一定にそろっておらず, RFTに適した径を 持つとはかぎらない.さらに, 坑井壁が絶えず崩壊 している.これらのことは, RFTによる試料採取は よほど恵まれた状況でなければならないことを意味 する.従って, 圧力測定を含む気体採取作業は迅速 かつ注意深く行われねばならない.でなければ、坑 井内にRFT装置が引っ掛かり, 引き上げられない 事故が発生しかねず莫大な損失となりかねない.そ れでも, 優勢な流体が存在する外国では, かなりの 成功を収めていると聞く.



第3図 流体サンプラーからの気体採取法の概略図

第7次基礎試錐計画の1991年度以降の試錐で は、「常磐沖」、「由利沖中部」および「本荘沖」で RFTにより気体の採取に成功している(第1表).特 に、「由利沖中部」では深度の異なる地層(1,488m, 3,218.5m)の気体の採取に成功している.深層にお ける気体の分布に関する情報を得るためには、異 なる深度や地層内に存在する気体を採取する事が 不可欠である.従って、RFTのような流体サンプラ ーによる気体採取は重要な試みと考えられる.

しかしながら、掘削時に坑井壁が崩壊して坑径が RFTの規格以上に大きくなってしまえば、有望な深 度でもRFTによる気体採取は不可能である.このよ うなRFTによる気体採取が出来なかった深度でも、 掘止め後に流体(ガス、地層水または石油)の存在 が有望であると考えられた場合、予算や工期が許せ ば、生産テスト(Drill Stem Test, DST)が行なわれ る場合がある.このテストで得られる気体は掘削さ れた坑井から地上設備を通して大気に放出される. この場合には、地上設備の適当な配管のバルブロ にゴムチューブを取付け、RFTの場合と同様な水

試錐実施年度	基礎試錐名	気体採取深度(m)	採取法*	3 He/ 4 He (x10 $^{-6}$)	4 _{He/20Ne}	⁴ He (ppm)
1991年度	常磐沖	1148-1197	DST	0.23±0.01	3650	66
		1195	п	0.22 ± 0.01	410	61
		1297.4	RFT	0.25 ± 0.01	430	64
		1312	н	0.25 ± 0.01	580	65
1991年度	三島	5652-5708	DST	0.28±0.01	468	167
		n	"	0.25 ± 0.02	22	103
		4745.5-4751.5	н	7.0 ± 0.1	79	-4
		N	"	7.1 ± 0.1	76	3
1992年度	由利沖中部	1488	RFT	1.2±0.1	3	2
		3218.5	u	1.8±0.1	101	13
1993年度	本荘沖	3298	RFT	4.7±0.1	18	22

第1表 第7次石油基礎試錐計画 (1991年度以降)における気体試料の採取深度と採取法および 得られた³He/⁴He比と⁴He/²⁰Ne比

* RFT: Repeat Formation Tester ; DST: Drill Stem Test

上置換法にて深層の気体を採取した.「三島」では このDSTにより, RFTで採取出来なかった深度の 異なる2ヵ所(4,750m, 5,682m)の気体の採取に成 功している.「常磐沖」でもDSTにより深層気体が採 取された.「常磐沖」では, RFTとDSTの両テストに より, 異なる深度の深層気体を採取できた(第1表). 従って,予算と工期の許す限り,第8次基礎試錐計 画ではRFTとDSTの両方法が行われる事を期待し ている.

3. 深層気体のHe同位体比の推定法とそれに 基づく気体採取法の評価

3.1 深層気体と大気との混合ライン

第7次基礎試錐計画では、東北日本の日本海側と 太平洋側で1991年度以降合計8本が試掘された. 各々の掘止め深度が第1図に示されている.第1表 に今回の基礎試錐における気体採取深度とそれらの ³He/⁴He比の結果をまとめた.なお、これらの表中 のすべての気体試料の主成分はCH₄ガスであった。

日本列島の火山ガスに含まれる上部マントル起源 の³He/⁴He比は、ほぼ10×10⁻⁶と考えられており (Nagao et al., 1981), 空気の値 (1.4×10⁻⁶)に比 較して明らかに高い.また,地殻中に存在する放射 性同位体のウランやトリウムの壊変により生ずる放射 起源Heを主とする、いわゆる地殻起源Heの同位体 比は.10-7から10-8の極端に低い値を持つ.しかし ながら、試料中のHe濃度と同位体比のみからでは、 ほとんどその起源について明らかにできないことが 多い. そこで、Heと同様に希ガスでありマントル内に Heに比較して存在度が低いネオンの同位体の²⁰Ne も含めて議論がなされてきた(Nagao et al.,1981; Sano and Wakita, 1985; Kita et al., 1993). 例えば, Kita et al. (1993) は火山地熱系から放出されてい る気体の³He/⁴He比と⁴He/²⁰Ne比の関係を用い て、地球深部から火山地熱系へ注入されているHe の同位体比を推定する手法を報告し、すでに地質 ニュースにもその概要が紹介されている(北,1995). その手法は深層気体のHeの起源を推定する場合に も有効であるためここで詳しく説明する.

例えば、マグマ性Heと大気Heが混合している火 山地熱系の場合には、採取された気体試料に含ま れるHeの量は、マグマ起源Heの量と大気起源He の量の和である.従って,Heに関するマスバランス は次式(1)で表される.

³Heに関するmass balanceの式:

 $(^{4}\text{He}) \text{ s} (^{3}\text{He}/^{4}\text{He}) \text{ s} = (^{4}\text{He}) \text{ m} (^{3}\text{He}/^{4}\text{He}) \text{ m}$

+ $({}^{4}\text{He}) a ({}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}) a \cdots (1)$

ここで, (⁴He) sはsample中の⁴Heの量, (⁴He) m と(⁴He) aは各々sample中のマグマ起源⁴Heと大 気起源⁴Heの量を示す. すなわち, (⁴He) s = (⁴He) m+(⁴He) aである.

次に, X (sample中のマグマ起源⁴Heの割合)= (⁴He)m/(⁴He)sとすると(1)式は, 次式に変換さ れる.

 $({}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He})$ s = X $({}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He})$ m

 $+ (1-X) (^{3}He/^{4}He) a \cdots (2)$

また,採取された気体試料に含まれる²⁰Neの量 は,²⁰Ne/⁴He比を用いて,同様に²⁰Neに関するマ スバランスの式(3)で表される.

²⁰Neに関するmass balanceの式:

 $(^{4}\text{He}) \text{ s} (^{20}\text{Ne}/^{4}\text{He}) \text{ s} = (^{4}\text{He}) \text{ m} (^{20}\text{Ne}/^{4}\text{He}) \text{ m}$

 $+ ({}^{4}\text{He}) a ({}^{20}\text{Ne}/{}^{4}\text{He}) a \cdots (3)$

ここでも, 同様なXを用いて次式に変換される.

 $(^{20}Ne/^{4}He) s = X (^{20}Ne/^{4}He) m$

 $+ (1-X) ({^{20}Ne}/{^{4}He}) a \cdots (4)$

上式において、マントル起源気体について(²⁰Ne/ ⁴He) m=0と近似すると、次の式(5)から式(6)が得 られる。

 $({}^{20}\text{Ne}/{}^{4}\text{He})$ s = (1-X) $({}^{20}\text{Ne}/{}^{4}\text{He})$ a(5)

 $(^{4}\text{He}/^{20}\text{Ne})s = (^{4}\text{He}/^{20}\text{Ne})a/(1-X)\cdots(6)$

式 (2)と式 (6)を用いて, Xをパラメータ(0 \leq X \leq 1)として縦軸 (³He/⁴He)sと横軸 (⁴He/²⁰Ne)sのグ ラフを書くと大気HeとマントルHeの混合ラインがで きる. 第4図では日本列島の火山ガスの(³He/⁴He)m の値を10×10⁻⁶として火山地熱系の混合ラインが示 されている. 任意の(³He/⁴He)比をもつ深層気体 (²⁰Ne/⁴He = 0)のHeと大気Heとの混合ラインを作 成する場合には, 式 (2)の(³He/⁴He)mの代わりに 任意の深層気体の(³He/⁴He)比を与えて計算すれ ばよい. ただし, (³He/⁴He)aは1.4×10⁻⁶であり, (⁴He/²⁰Ne)aは0.32とする.

試料の³He/⁴He − ⁴He/²⁰Ne プロットが一本の混 合ライン上に分布すれば、それらの気体採取地域に はそのラインの端成分である共通の³He/⁴He比を 持つ深層気体Heが存在する事を示している.また、



第4図 第7次石油基礎試維計画(1991年度以降)におけ る気体試料の³He/⁴He比と⁴He/²⁰Ne比の関係. 数字は各々の地域または地層内に推定される深 層気体の³He/⁴He比を表し,破線は各々の深層 気体He(端成分)と大気Heの混合ラインを示す.

⁴He/²⁰Ne比が10を越える試料では大気⁴Heの割合 が3%以下となり,測定された³He/⁴He比はほぼ深 層気体の³He/⁴He比と等しい.従って,同一の混合 ライン上に分布するか否かにより,その地域の深層 気体の³He/⁴He比が均一か不均一かを知ることが できる(第4図).明らかに異なる³He/⁴He比をもつ 場合には,10より低い⁴He/²⁰Ne比をもつ試料でも 均一か否かの判定が可能である.しかしながら, ⁴He/²⁰Ne比が10以下の混合ラインは曲線部分であ るため,高い⁴He/²⁰Ne比をもつ試料の存在なしで は判定が困難な場合が多い.そこで,⁴He/²⁰Ne比 が10以上の試料気体が採取されることがRFTや DSTによる試料の採取法に要求される.

3.2 基礎試錐からの気体採取法の評価と大気汚染 に伴う混合ラインの実証

第1表から明らかなように,第7次石油基礎試錐の RFTとDSTで得られた気体試料の⁴He/²⁰Ne比は, 由利沖中部の1試料(3)を除き18から3650の領域に ある.従って,今回行われたRFT装置および水上置 換法による気体採取操作は,深層気体の³He/⁴He比 の議論に十分なものである事が確認された.

「三島」の掘止め後に実施されたDSTからの試料 採取は,筆者らが立ち会うことが出来なかったため, ガラス製真空リザーバーではなく,ゴム栓付きガラ

スびんを用いて行われた.異なる2つの深度につ き、同一試料が各々2本ずつガラスびんに採取され た. 採取深度5.652m-5.708mの気体試料の一つは He濃度が167ppmで⁴He/²⁰Ne比が468の値を与え ている。もう一つのガラスびん試料では各々の値は 103ppmと22に低下している。輸送中に試料内に空 気が混入したことが明らかである(第1表).実際, びんのゴム栓にも内部の水が漏れた痕跡が見られ た. 4,745.5m-4,751.5mの気体試料2本は,再現性 の良い³He/⁴He比と⁴He/²⁰Ne比を示し、輸送中の 空気汚染は問題にならない程度であると判断される (第4図)「三島|の⁴He/²⁰Ne比が468と高い気体 試料と22に低下した気体試料は、ほぼ同一の ³He/⁴He比を持ち、同一混合ライン上にプロットされ ている(第4図中の矢印). この輸送時における試料 の大気汚染は、地下深部で深層起源Heが大気起源 Heと混合する場合と同様な現象と考えられる.こ の「三島」の大気汚染試料の測定結果は、深層起源 Heと大気起源Heが混合する場合には³He/⁴He比 と4He/20Ne比のプロットが同一の混合ラインに沿っ て変化する事を実際に裏付けている.

第7次石油基礎試錐で得られた深層気体のHe同位体比

太平洋側に掘削された基礎試錐「常磐沖」の三つ の異なる各深度の³He/⁴He比は、ほぼ同一の値 (0.25×10⁻⁶)を示し、⁴He/²⁰Ne比のみが異なって いる.このことは、上述したごとく同一の低い ³He/⁴He比(0.25×10⁻⁶)を持つ地殻起源Heがこの 地域の1.148mから1.312mに分布していることを示 している、一方、日本海側で掘削された「本荘沖」や 新潟の「三島」の4,745.5m-4,751.5mの試料の ³He/⁴He比は,空気よりも高い値(各々4.7×10⁻⁶と 7.0×10⁻⁶)を示し, マントル起源Heが卓越している. これらの結果は、火山フロントを境とした日本海側 の地熱系にはマントル起源のHeの寄与が高く、太 平洋側にはその寄与が低いというSano and Wakita (1985)の結果と矛盾しない.しかしながら、秋田の 「由利沖中部」では、1.488mと3.219mの深度に、比 較的低い³He/⁴He比(1.2×10⁻⁶と1.8×10⁻⁶)をも つほぼ同一の深層気体(1.5×10⁻⁶, 第4図)が分布 し、この地域にはマントル起源Heが顕著ではない、

1996年10月号

新潟の「三島」で注目に値することは、同一地層 (寺泊層)の深度差1,000mの試料で³He/⁴He比が 極端に異なることである. 4,750m付近でマントル起 源Heが卓越するのに対し(³He/⁴He=7.0×10⁻⁶). より深部(5,670m付近)に地殻起源Heが卓越した 深層気体 (³He/⁴He=0.26×10⁻⁶)が存在している。 この寺泊層はグリーンタフ火山活動後の堆積層の一 つであり、ほとんどの場所で連続した黒色泥岩で代 表される(新潟県, 1977). これらの事はマントル起 源Heが地層内を単純に下部から上部に拡散してお らず, 地層内の割れ目系を通して移動している可能 性を示唆している. このような同一地層内のHe同 位体比の不均一は, 地層内の天然ガスの移動現象 やその起源の解明に密接した問題であり、今後の石 油基礎試錐や石油天然ガスの探査井ならびに生産 井等から得られる深層気体のHe同位体比分布と地 層や割れ目系との関係などから検討・解明されねば ならない重要な問題である. 今回のグリーンタフ地 域の寺泊層の深度4,700mと5,600m付近に各々マ ントル起源Heと地殻起源Heが分布することの発見 は、今後の基礎試錐や石油天然ガス探鉱に新たな 一石を投げかけるものと期待される。

5. おわりに

第7次石油基礎試錐計画で用いられた流体サン プラー(RFT)は, 泥水やその装置内に残存した空 気による気体試料の汚染が予想以上に少なく, 深層 気体のヘリウム同位体比の分布調査には有効な装 置であることが判明した.ただ, 気体採取の成功率 が低いため, 掘止後の生産テスト(DST)で得られる 気体試料と組み合わせると深層気体調査がより有 効である事が明らかになった.

石油基礎試錐は5,000mから6,000mに達すると はいえ、その坑内温度は200℃からせいぜい300℃ 程度である.火山列島である日本において今後行 なわれる可能性のある超深度掘削の場合、ドイツや コラ半島の場合より高温下での掘削技術や気体採 取装置の工夫が必要であり、高温領域の掘削に有 効な泥水の開発や装置の材質等に新たな研究がな されねばならない.このような超深度掘削技術への 取り組みは、すでに地熱開発の分野で挑戦的な試 みがなされている.現在、NEDO(新エネルギー・ 産業技術総合開発機構)により,東北日本の葛根田 地熱地域で,地熱地帯では本邦初めての4,000mと いう深部ボーリング計画が着工されている.すでに 地熱井としては本邦最高深度3,729mかつ温度 450℃以上の花崗岩類の掘削に成功している(内田 ほか,1995).石油基礎試錐や地熱深部ボーリング 計画等で培われつつある人材,技術,掘削機器等と その成果を背景に,昨年提案された日本のJUDGE 計画等により,人類が手にしたことのない深層流体 の研究が早期実現することを願って止まない. 謝辞:今回の石油基礎試錐からの気体試料の採取

に協力を頂いた石油公団と各関連会社に御礼申し上げます.

参考文献

- Gold, T. (1987):地球深層ガス,新しいエネルギーの創生,脇田 宏監訳,(財)エネルギー総合工学研究所地球深層ガス研究 会/訳,日経サイエンス社, p286.
- Kita, I., Nagao, K., Taguchi, S., Nitta, K., Hasegawa, H. (1993) : Emission of magmatic He with different ³He/⁴He ratios from the Unzen volcanic area, Japan. Geochem. J., Vol. 27, 251-259.
- 北 逸郎(1995):別府一島原地溝下のプレートの沈み込み状態の 怪ーそのマグマ性N₂/Ar比と³He/⁴He比の意味一,地質ニュ ース, no.488, 19-23.
- Nagao, K., Takaoka, N. and Matsubayashi, O. (1981) : Rare gas isotopic compositions in natural gases of Japan. Earth Planet. Sci. Lett., Vol. 53, 175-188.
- 新潟県(1977):新潟県地質図説明書,茅原一也編, pp.493.
- 斉藤清次(1995):ドイツKTBの掘削技術と日本の超深度掘削への 期待. 地質ニュース, no.488, 43-47.
- Sano, Y. and Wakita, H. (1985) : Geographical distribution of ³He/⁴He ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism. J. Geophys., Res., Vol. 90, 8729-8741.
- 内田利弘・村岡洋文・八木正彦ほか(1995):深部地熱資源調査の 進捗,1995年度日本地熱学会講演要旨集,P18.
- 浦辺徹郎・伊藤久男・宮崎光旗・池田隆司(1995):国際陸上科学 掘削計画(ICDP)と日本列島における超深度掘削(JUDGE計 画),地質ニュース, no.488, 14-18.
- Wakita, H., Sano, Y., Urabe, A. and Nakamura, Y. (1990) : Origin of methane-rich natural gas in Japan : formation of gas fields due to large-scale submarine volcanism. Applied Geochemistry, Vol. 5, 263-278.
- 早稲田周・重川 守(1988):本邦油・ガス田地帯における天然ガ スの起源に関する地球化学的考察,石油技術協会誌,53巻、 213-222.

KITA Itsuro and NAGAO Keisuke (1996) : Evaluation of collection methods and He isotopic ratios of gas samples from deep oil exploration wells.

<受付:1996年6月17日>