

B. C. V.

地質調査所報告第171号

房総半島東岸ガス田の含ヨード  
鹹水の産状について

地質調査所

昭和32年8月



553.725 : 553.981 (521.29)

## 地質調査所報告

所長 兼 子 勝

房総半島東岸ガス田の含ヨード鹹水の産状について

通商産業技官 石和田 靖章

同 品田 芳二郎



## 目 次

I. 序 言	1
II. 一宮一大多喜間の地質概説	1
III. ヨー下坑井の一般状況	2
IV. 調査方法	3
IV. 1 調査井の選択	3
IV. 2 観測および測定	3
V. 鹹水の性状	4
V. 1 水 色	4
V. 2 水 温	4
V. 3 $\text{Cl}^-$	5
V. 4 $\text{I}^-$	7
V. 5 $\text{Br}^-$	10
V. 6 $\text{HCO}_3^-$	11
V. 7 全炭酸	13
V. 8 $\text{NH}_4^+$	14
V. 9 $\text{KMnO}_4$ 消費量	15
V. 10 Fe イオン	17
V. 11 $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	17
V. 12 $\text{HBO}_2$	18
V. 13 $\text{SO}_4^{2-}$	19
V. 14 溶存ガス	19
V. 15 坑口ガス	20
V. 16 総 括	20
VI. 若干の考察	21
VI. 1 ガス水比の問題	21
VI. 2 採收層位と水質との関係	22
VI. 3 水質とガス水比との関係	22
VI. 4 水質・採收層位・ガス水比に関する総括所見	23
VI. 5 地史的考察	23
VII. 結 言	25
文 献	28
Abstract	1



# 房総半島東岸ガス田の含ヨード 鹹水の産状について

通商産業技官 石和田 靖章  
同 品田 芳二郎\*

## I. 序言

わが国におけるヨードは、ほとんど千葉県下の含ヨード鹹水から生産されている。すなわち房総東岸の関・茂原・八積・一宮・太東・国吉・大多喜の諸地域が主生産地であり、現在月産能力 40t 近くに及び、なお増加の傾向にある。後述するように、この鹹水は水溶性ガス田のガス附随水にほかならない。外国においても、油田鹹水やガス附随水中にヨード含量の大きいものが知られ、一部では稼行もされている。このような経済的意義ばかりでなく、さらにヨードの地球化学的輪廻の観点からも、鹹水ヨードは興味ある一環をなしている。

筆者らは一宮一大多喜間のヨード田を主対象とし、含ヨード鹹水の性質と産状とをほぼ明らかにすべく予察調査を行った。これは今後の研究に対し、素材を提供することを目的とするが、なお若干の考察も試みた。

調査は短時日であり、しかも過半が雨天であつたため、必ずしも当初の計画通りに作業を実施し得なかつたが、それにもかゝらず本報告書を纏めることができたのは、相生工業株式会社を始めとする現地各ヨード会社の御援助の賜である。こゝに記して厚く謝意を表する。さらに現地調査には筆者らのほかに技術部地球化学課の比留川貴が参加し、現地の基地分析を担当した。またガス分析は帰京後地球化学課牧真一が担当した。

## II. 一宮一大多喜間の地質概説

一宮一大多喜間の地質は茂原図幅<sup>9)</sup>によつてほぼ明らかにされたが、その後1万分の1の地質精査が行われ<sup>6) 7) 15)</sup>、地表地質に関しては詳細な状況が判明している。これらに伴ない有孔虫化石調査も行われ<sup>2) 7)</sup>、堆積相の変化状態もほぼ明らかになつている。

第1図は調査地域の地表地質を示しているが、一宮・国吉・中川・上瀬<sup>おみほき</sup>および大多喜の諸ヨード田はいずれも梅ヶ瀬層中部以下大田代層下部までの地層から開坑していることがわかる。これらの地層はいずれもいわゆる黒滝不整合上に発達する一連の“上部鮮新統”<sup>註1)</sup>の一部であつて、層序上の位置はすでに品田らによつて研究されている<sup>17)</sup>。

笠森層から勝浦層に至る房総半島の“上部鮮新統”は地表観察では牛久一勝浦を結ぶ附近に最大層厚を示し、黄和田層下部ないし少なくとも大原層まで西方に向かい、黒滝不整合に接

\* 現在関東天然瓦斯株式会社勤務

註 1) 本稿では便宜上、金剛地層より下位、黒滝不整合上の地層を“上部鮮新統”と呼んでおく。

するに能がつて收斂してゆくようである。一方、東岸ないし九十九里北部に向かつても層厚は漸減してゆくが、その際、少なくとも長南・柿ノ木台・国本・梅ヶ瀬の諸層は全体として含砂率の低下を伴なっている註2)。

半島中部以東では梅ヶ瀬層以下の地層が深海 (bathyal) 区堆積物であつて、特に梅ヶ瀬層上半 (U<sub>1</sub>—U<sub>6</sub> 層準間) は化石相から過去の親潮潜流の堆積物と推察される。しかしこれらの深海或諸地層も、西岸に向かい一般に上位から浅海 (neritic) 区堆積物に変移してゆく。

地質構造は大観すると北西に緩斜 (3~10°) する単斜構造といえるがヨード田内では南北性の大小多数の断層 (ほとんど正) が発達し、夥しい断層地塊の集合ともいうことができる。断層は概して下位の地層に著しいが地理的にも疎密の度を異にし、一般に北東方向へ上位の地層まで断層が発達する。ガス徴はしばしば断層に沿つて著しく、また断層破碎帯中に仕上げた坑井に産ガス量の著しかつた記録もある。また同一層準に近く仕上げて地塊を異にするため、ガス水比、附随水塩分あるいは湛水面低下状況の異なる坑井が相近接して存在する記録もある。

地質に関し本報告において留意すべき主要点は、1) こゝに扱うヨード坑井の見掛採収層位。2) おそらくは鹹水の由来層位もまたそれ自身深海堆積相を示しているも、浅海区の影響を受け易い古地理的環境におかれていたと推定されること。3) 水とガスとの流動および貯溜が断層構造に支配されていると考えざるを得ない点、の3点である。

### III. ヨード坑井の一般状況

ヨード坑井は大部分軽ロータリー掘鑿井で、一部に上総掘井が残存している。その仕上げは塩分の低い上水の賦存限界深度である 80~280m まで、3~4' (まれに 6') の鉄管を挿入し、以下裸坑とするのが普通である。掘止深度 (坑底深度) は地区および掘鑿年次により、傾向がみられるが、350~500m 程度であつて、大田代層中下部の砂勝互層、黄和田層中の貧弱な砂層、火砕質岩層および断層を採収層としている。古沢 R-1 号井のみは 700m 掘鑿し、大原層上部から収水している。ケーシング下端は一般にセメンチングにより遮水を実施しているが、実施していない坑井も少なくない。

揚水はエアリフトまたはガスリフトで行い、今回の調査井はすべてケーシング フロー方式である註3)。多くは単独リフト井であるが、双坑ないし集団リフト井も一部にある。揚水量はほとんど 50~150kl/d で有効層厚の割に少ない。古沢 R-1 のみ 300 kl/d 以上を産する。

上瀑・中川地区の若干の坑井については、坑内水電気比抵抗値の測定記録があるが、これを見ると多くの砂層が坑内に露出しているも必ずしも均等に出水しているわけではなく、むしろ少数の帯水層から出水していると考えられる註4)。しかし収水層は特定の層に限られるわけでもない。揚水量が少ないのは通常有効層厚として計算される全層が“有効”でないことにも一因があると思われるが、要するにこのような現象は房総東岸の“断層トラップ”型ガス田に共通の現象と考えられ<sup>1)</sup>、地下における水の流動が複雑、かつ制約の多いことを示しているものであろう。

註 2) 東金附近においては、大田代層下部以下に厚い砂層が発達してくるが未詳である<sup>3)</sup>。

註 3) 茂原地区ではほとんどチュービング フロー方式である。

註 4) 同様のことは地質条件の似た茂原ガス田でもみられる<sup>3)</sup>。



## IV. 調査方法

### IV. 1 調査井の選択

調査総坑井数が 25～30 坑程度と予定され、全坑井調査は不可能であつたので、次の基準の下に調査井を選択した。

- (1) 調査地域を大多喜・上瀑・中川・国吉・一宮と区分し、各地区に調査坑井を配分する。
- (2) 採收層位の明らかなものをなるべく優先する。
- (3) 断層通過のなるべく少ない坑井を優先する。
- (4) なるべく新しい坑井または竣工当時に比較しヨード濃度の著しい変化のない坑井を選ぶ。
- (5) 地区別とともに採收層位別にも調査井を配分する。
- (6) 単独ガスリフト井を許す限り選ぶ。

これらの基準に照らし、各地区の实情に応じて 28 坑を選んだ。なお古沢 R-1 号井は唯一の大原層採收井であつたが、調査当時採收を停止していたため揚水試験に際して会社側が採集していた鹹水を分析することとした(註 5)。

調査井の採收層位は第 2 図および分析表から明らかであり、位置は第 1 図に示してある。

### IV. 2 観測および測定

坑口における水温の測定のほか、採取した鹹水について下記成分の分析を実施した。採水はゴム管を用い、セパレーター内または送水管の一部から外気に触れさせないように行つたが、エアリフト井ではセパレーター下部の弁を開いてバケツに受けた所もある。

分析成分ならびに方法について略記すれば次の通りである。

**Cl<sup>-</sup>** 試水 5 cc モール氏法で滴定。表の値はいわゆる塩素度であつて、他のハロゲンの分析値を差引いていない。

**HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>** 試水 25 cc メチルオレンジ アルカリ度が HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 量を概略示すとして計算した。

**全炭酸** 試水 5～10 cc に清浄とした亜鉛塊を加えておき、硫酸銅を少量加えた硫酸を注入して強酸性にするとともに H<sub>2</sub> で CO<sub>2</sub> を追出し、バリタ水に吸収後 HCl で滴定<sup>19)</sup>。

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** 試水 10 cc 炭酸カリウムでアルカリ性とし空気蒸溜して稀硫酸に吸収後ネスラー試薬による比色法。

**KMnO<sub>4</sub> 消費量** 試水 50 cc 常法(アルカリ性にて酸化)に従い分析。

**Fe** Fe<sup>2+</sup>: 試水 10 cc *a, a'*-デピリジルによる比色法。

Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> にて Fe<sup>3+</sup> を還元後、*a, a'*-デピリジルによる比色法。

**pH, RpH** 比色法。筆者らの新潟ガス田における経験ではガラス電極を用いる電気的測定(Cl<sup>-</sup> < 14 g/l)に較べると比色法との差は 0.3 以内が普通で大差ない。特に pH については差が少なく、RpH にやゝ差の多い傾向があつた。塩誤差は補正していない。

**溶存ガス** 試水約 300 cc CO<sub>2</sub> による追出し法<sup>19)</sup>。CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>+A 中の CH<sub>4</sub>%は燃焼型微量オルザット式ガス分析器で求めた。

以上の野外分析のほか、帰京後下記成分の分析を行つた。

**Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>** 試水 25 cc 常法に従い、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> で Ca<sup>2+</sup> と Mg<sup>2+</sup> とを分離し、前者を

註 5) 本報告書脱稿後、同坑井を運転中観測する機会があつたので末尾にその結果を追補した。

KMnO<sub>4</sub> で滴定する方法で求め、Mg<sup>2+</sup> は (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> による重量法で求めた。

I<sup>-</sup> 試水 5~10 cc 塩酸で pH 4.5 以下とし NaClO で酸化後煮沸、冷却して 10% NaCOOH で処理、HCl と KI を加え遊離した I<sub>2</sub> を Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で滴定する。

Br<sup>-</sup> I<sup>-</sup>+Br<sup>-</sup> として求め、I<sup>-</sup> を差引く。試水 5~10 cc HCl で酸性とし、CaCO<sub>3</sub> の過剰を加えて中性として以下 I<sup>-</sup> と同様に分析を進める。

HBO<sub>3</sub> 試水 100 cc HCl で酸性とし CO<sub>2</sub> を駆逐し、中性としてマンニットを加え、アルカリで滴定する方法をとつた。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 試水 10 cc 比濁分析。

坑口ガス オルザット式分析。

## V. 鹹水の性状

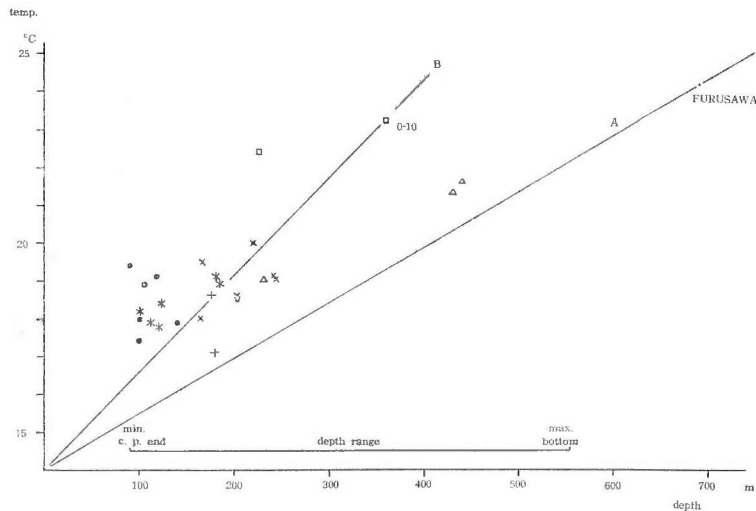
別表に観測値を一括して示したが、本章ではこれを基として若干の説明を加える。

### V.1 水色

エアリフト井では淡黄褐色でしばしば微濁する。ガスリフト井ではほとんど無色ではあるが、帯緑淡黄系の色調を有する。古沢のものはやゝ緑系が強い。他の水溶性ガス田では自噴井・ガスリフト井の場合ほとんど無色で淡緑系の色調を有することが多い。緑色系色調の原因は第一鉄イオンのためであろうと考えていたが、最近行つた新潟ガス田の調査において気付いたところでは、緑色度と Fe<sup>2+</sup> の量とははつきりした相関がなく、特に岩船ガス田の附随水では多量の Fe<sup>2+</sup> を含むにもかかわらず (27 mg/l 余)、まったく無色で遙に Fe<sup>2+</sup> の少ない新潟ガス田附随水の方が明らかに微緑色である事実もある。

### V.2 水温

すでに述べたように広深度にわたり多層同時採収的坑井仕上げが行われているから、水温と深度との関係は簡単に抽出できない。いま比較的採収深度範囲の狭い一宮地区の T-2, T-4 お



第3図 水温とケーシング下端深度との関係  
Water-temperature versus casing-end depth

よび古沢 R-1 註6), および大多喜地区の 0-10 をとつて採收層位平均深度と観測水温との関係を見ると第3図の A, B の両線が得られる。A線は古沢—一宮を結び、さらに年平均気温の  $14^{\circ}\text{C}$  とを連ねたものでほぼ一直線となる。Bは 0-10 と  $14^{\circ}\text{C}/0\text{m}$  とを結んだものである。これらが地下における水温勾配を示すと仮定すると、大多喜地区は  $1^{\circ}\text{C}/35\text{m}$ 、古沢・一宮地区は  $1^{\circ}\text{C}/70\text{m}$  となる。同図上に plot した他の点は観測水温と水止鉄管下端深度とによつてゐる。大多喜—古沢間の水温勾配は AB 両線の間にあると考えて大過ないゆえ、かつまた3坑井を除き 450m 以上の掘止深度を有しているゆえ、大部分の坑井の水量で重みをつけた平均収水深度は、仕上げ深度の平均深度ないしそれ以浅にあることとなる。

### V. 3 $\text{Cl}^-$ 註7)

後述するように  $\text{I}^-$  量は  $\text{Cl}^-$  量に正相関する。したがつてヨード坑井である以上、 $\text{Cl}^-$  は当然大きい値を示す。全坑井を通じ  $9.6\sim 18.9\text{g/l}$  の間にある。

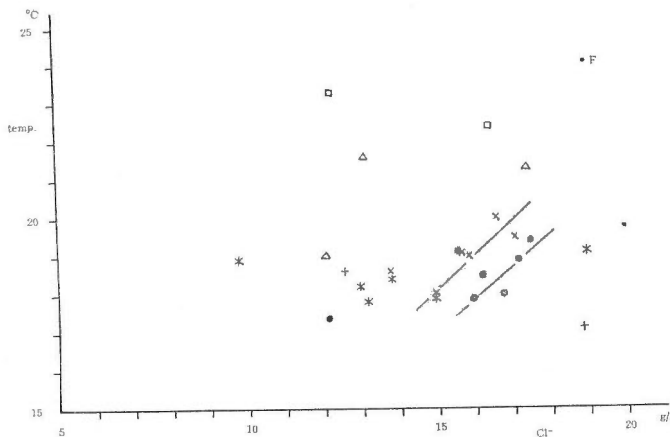
#### V. 3. 1 水止鉄管下端深度または掘止深度との関係

計算するまでもなくいずれも相関はみられない。すなわち上水の影響さえ抑えれば収水層位置は必ずしもこれら深度に関係がないということであり、また、これら深度の決定は特別の理由に基づいてはいないらしいということでもある。

#### V. 3. 2 水温との関係

水温が観測時の産出水量荷重平均収水深度を示していると仮定して考察を進めてみる。

全坑井をとつてみると水温と  $\text{Cl}^-$  間に相関はない。しかし地域的に少数井をグループとしてとると正相関がみられる所がある(第4図)。すなわち、



第4図 水温と  $\text{Cl}^-$  との関係  
Water-temperature versus  $\text{Cl}^-$

上渚地区 A 701, A 226, A 217, A 117, A 120 の群で A 214 が例外。

$$T (^{\circ}\text{C}) = 5.3 + 0.86 \text{Cl}^- (\text{g/l})$$

国吉地区 NR 11, NK 4, NK 10, NK 16, NK 18 の群で NR 7, NK 2 が例外

$$T (^{\circ}\text{C}) = 4.5 + 0.84 \text{Cl}^- (\text{g/l})$$

註6) 裸坑井は長いが、電気検層の記録より大原層上部のみを採收層としていることが確言しうる。

註7) 以下塩素度を便宜上  $\text{Cl}^-$  として表わしておく。

その他の地区は坑井数少なく、かつ散点して相関の有無はわからない。しかし通観してみると国吉→上瀑→中川西南部→一宮→大多喜の順に従い、水温の高い割に塩素度の低下している傾向がおよそ窺われる。換言するとこの順に深度方向の  $Cl^-$  の増大勾配が低いことを示しているか、または一宮地区を別として、この順に水温勾配が大きいためということになるが、V. 2 にあげた推論を取り上げるならば、前者の可能性が強いと判断される。

電気検層の記録を調べると、大多喜および一宮地区はかなり深い所まで塩分が低く、上瀑地区北部はかなり深い所まで塩分が低いが、それ以降では塩分の増加は急速である。また中川地区南西部は塩分の増加勾配がやゝ緩やかなのである。

### V. 3. 3 $Cl^-$ の平均濃度

各地区の調査坑井数はまちまちであるが、次のように整理して平均値を求めてみる。

地区 採收層位	大多喜	上瀑	中川	国吉	一宮	古沢	層別平均
大田代	—	—	14.89	—	—	—	14.89 (1)
大田代+黄和田	—	15.08	13.26	15.79	12.03	—	14.81 (16)
黄和田	12.71	—	14.97	16.20	15.15	—	14.45 (10)
大原	—	—	—	—	—	18.80	18.80 (1)
地区平均	12.71 (3)	15.08 (6)	14.32 (8)	15.85 (7)	14.11 (3)	18.80 (1)	14.83 (28)

単位: g/l ( ) 内坑井数

次に同様に最大濃度を記してみる。

地区 採收層位	大多喜	上瀑	中川	国吉	一宮	古沢
大田代	—	—	14.89	—	—	—
大田代+黄和田	—	16.99	13.75	17.43	12.03	—
黄和田	16.30	—	18.88	16.20	17.28	—
大原	—	—	—	—	—	18.80

最深層である古沢(大原層上部)を除き、どの層についても国吉地区が最も平均濃度が大きい。また大田代層+黄和田層としては国吉・上瀑・中川・一宮の順になる。これは先に述べた  $Cl^-$ -水温の関係と同様の結果であり、また層別でなく地区平均をとつてもまったく同じである。またこれらの結果はわれわれの観測しなかつた坑井についての会社側データを含めても同じである。

いま各地区について位置的環境を記してみよう。

**大多喜地区** 西部田断層以西は断層が減少する。現在の開発位置では地表に大田代層と梅ヶ瀬層とが分布し、したがってかなり深所まで含砂率の高い地層が分布する(例えば大多喜天然瓦斯 K.K. RT-9 号井では 405 m まで大田代層)。すなわち深所まで陸水の影響を受け易い。up dip 側にすく山地を控えていることも無視し得ない。

**上瀑地区** 大多喜地区に条件が類するが、大観すると断層構造上に成立する大多喜ガス田の中に深く入り込んだ位置を占めている。

**中川地区** 上記2地区より概して下位の層位から開坑し、黄和田層への到着が早く、かつやや広い沖積平野中に位置する。しかし坑井位置によつては山に近接し、また断層の疎密度を異にする広い地域を占めるので、坑井ごとの環境の差は大きいと推察される。

**国吉地区** かなり広い沖積平野に位置し、up dip 側の山地は平均して最も遠い。また断層

の発達も著しいが、山地には up dip 側の落ちこんだ走向断層に近い断層が若干みられることは陸水の侵入阻止という観点から注目に値する。

**一宮地区** 広い海岸平野に位置するが一宮—東浪見間の山地縁辺部の梅ヶ瀬層・大田代層には比較的断層が少ない。一宮町西部には 400m のガス井が 2 坑あるが、低塩分着色附随水を排出している。南東の太東東部は断層が密に発達するが、一宮地区の坑井記録から判断し、この断層帯の延長部に位置する可能性がある。いわば西側に陸水の侵入を受けて浅層は西方と切離された地塊ともいえる感じである。

さて最大値をみると中川地区の黄和田層を採収層とする坑井中にみられる。次位についても同様である。(2) 項の事実とも併せ考え、以上を要約すると (イ) 断層構造、(ロ) up dip 側の地形、(ハ) 大田代互層の発達深度、の 3 条件が  $Cl^-$ —深度の関係を支配するもののように推察することができる。すなわち個々の地域のこれらの条件の差異が、全地域を通じての単一の  $Cl^-$ —深度の相関関係を成立せしめない原因になっているのであろう。

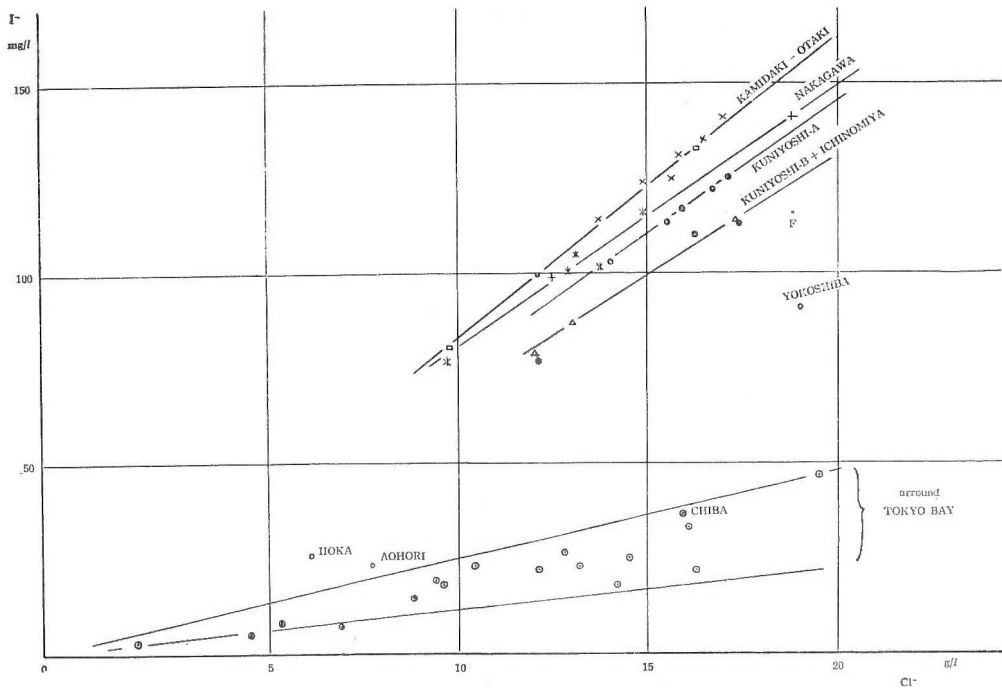
## V. 4 I-

### V. 4. 1 平均値の分布

全坑井を通じ 76.9~141.1 mg/l の間に測定値がはいる。地域別の平均値をとると

上 瀑	国 吉	中 川	大 多 喜	一 宮	古 沢
128.4	111.1	107.1	104.5	93.6	116.8

(I- mg/l)



第 5 図 I- と  $Cl^-$  との関係  
I- versus  $Cl^-$

となる。ここで平均値の順位そのものにはあまり大きな意味はないが、 $Cl^-$  の平均値の順位と異なるところに意義がある。

#### V. 4. 2 $I^- - Cl^-$ の関係

$I^-$  の  $Cl^-$  に対する相関関係を調べると地域別のグループをなすことがわかる。この相関関係は中川地区のとび離れた例外値 (A 535) を除き、ほぼ直線性とみなすことができる (第5図)。図上から判断し、次の地区別をとる。

- (1) 上瀑+大多喜……大多喜地区は上瀑地区より1次回帰係数が小さいようにみえるが、測点数が少なく、有意の差がみいだせない。
- (2) 中川……A 535 を例外として除く。本坑井は古沢R-1に近い値を示す。
- (3) 国吉西部……NR 7, NR 11, NK 16, NK 18。いずれも能実・権現堂断層の西側。NK 18 はすぐ東側に開坑するが採収位置は西側にあると推定される。
- (4) 国吉東部+一宮……NK 2, NK 4, NK 10 および一宮地区。国吉東部地区坑井はいずれも上記断層の東側に位置する。

各地区の相関分析結果を以下に示すが、便宜上  $x \cdots Cl^- (g/l)$ ,  $y \cdots I^- (mg/l)$ ,  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  はそれぞれ  $x$ ,  $y$  の標本平均値, \*……危険率5%で有意, \*\*……同じく1%で有意, N……坑井数, と約束しておく。その他は通常の統計数学で用いる記号に従う。

- (1) 大多喜+上瀑地区 N=9

要因	S. S.	f	V
1次回帰	2974.4	1	2974.4**
残差	40.8	7	5.83
全体	3015.2	8	

$$\bar{x}=14.62 \quad \bar{y}=120.4$$

標本回帰方程式

$$y=2.3+8.08x$$

- (2) 中川地区 N=7

要因	S. S.	f	V
1次回帰	2181.5	1	2181.5**
残差	75.1	5	15.0
全体	2256.6	6	

$$\bar{x}=13.66 \quad \bar{y}=106.0$$

標本回帰方程式

$$y=12.0+6.88x$$

- (3) 国吉西部 N=4

要因	S. S.	f	V
1次回帰	1547.4	1	1547.4**
残差	23.7	4	5.9
全体	1571.1	5	

$$\bar{x}=14.68 \quad \bar{y}=96.82$$

標本回帰方程式

$$y=-3.5+6.84x$$

以上のように  $I^-$  の変動は各地区とも  $Cl^-$  の変動に本質的に依存していると判断しうる。その依存の仕方が地区ごとに相違するかどうかは次のように調べてみることにする。

まず各地区の標本回帰方程式の1次回帰係数に差があるかどうかとして調べる。便宜上次のように記号の約束をする。

$d_i \dots$  残差,  $f_i \dots$  残差の自由度,  $b_i \dots$  1次回帰係数,  $S_{x_i} \dots x_i$  の変動

$$u^2 = \frac{d_i + d_j}{f_i + f_j - 4}, \quad t_0 = \frac{b_i - b_j}{U\left(\frac{1}{S_{x_i}} + \frac{1}{S_{x_j}}\right)}$$

として Student の t-分布で検定する。

(1) 大多喜+上瀑地区と国吉東部+一宮地区

$$t_0 = 7.87 \quad \Pr\{|t| > 5.40\} = 0.1\%$$

すなわち 0.1%以下の危険率で有意の差が認められる。

(2) 大多喜+上瀑地区と中川地区

$$t_0 = 8.87 \quad \Pr\{|t| > 4.32\} = 0.1\%$$

すなわち 0.1%以下の危険率で有意の差があると認められる。

他の地区間では著しい有意の差は認められない。そこでこれら回帰係数に果して差を認めてよいかどうかを見当づけるため、近似的にヨード-塩素度比の平均値について調べてみよう。すなわち  $I^-$  (mg/l) と  $Cl^-$  (g/l) の回帰関係がある地区のある地塊内では  $y = ax$  なる母回帰関係を有すると仮定する。

地 区	平 均 値	不 偏 分 散 ( $u_i^2$ )
大多喜+上瀑地区	$\bar{a}_1 = 8.23$	0.01128
中 川 地 区	$\bar{a}_2 = 7.78$	0.05043
国吉西部地区	$\bar{a}_3 = 7.32$	0.00070
国吉東部+一宮地区	$\bar{a}_4 = 6.59$	0.00142
古 沢 R-1	6.21 (6.51)*	—

\* ( ) 内は附記せる後日の観測値に基づく。

これらの平均値の差を調べるため、4地区の分散系列の均斉性を調べると、すべてが同一母集団に属するとは認めがたい(註8)。そこで均斉性の認めうる、国吉西部地区と国吉東部+一宮地区間についてみると

$$F_0 = \frac{(\bar{a}_3 - \bar{a}_4)^2}{u_{2,4}^2} \times \frac{4 \times 6}{4+6} \\ = 1154.4$$

となり、Fisher の F-分布で検定すれば危険率1%以下で有意の差が認められる。

中川地区については上記のように不偏分散が大きく、実際危険率5%で棄却限界を計算してみると  $7.193 < \bar{a} < 8.373$  となり、大多喜-国吉西部地区の全測定井を含むほど範囲が大きい。

すなわちこれは南北方向の断層が発達する地域で、増田から引田に至る東西に広い地区を一括したためと、例外値として除いた A 535 号井の示す低い値が存在するように、実際ヨード-塩素度比のむらの多い地区であるためと考えられる。先に計算した標本回帰方程式において4地区中最も零次回帰係数が大きかつたのも同じことに起因するのであろう。

以上を総合すると、大多喜+上瀑地区→国吉西部地区→国吉東部+一宮地区は相互に  $I^-$   $Cl^-$  の関係が異なり、かつ西→東へ両者の比は単調減少の傾向を示しているとしてさしつかえ

註8)  $u^2 = \sum n_i u_i^2$      $n_i = (\text{坑井数}) - 1$      $n = \sum n_i$

$$C \equiv 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left( \sum \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n} \right) \quad k \text{ は地区数}(=4)$$

$$\chi_0^2 \equiv \frac{1}{C} (n \log_e u^2 - \sum n_i \log_e u_i^2) \text{ とおくと}$$

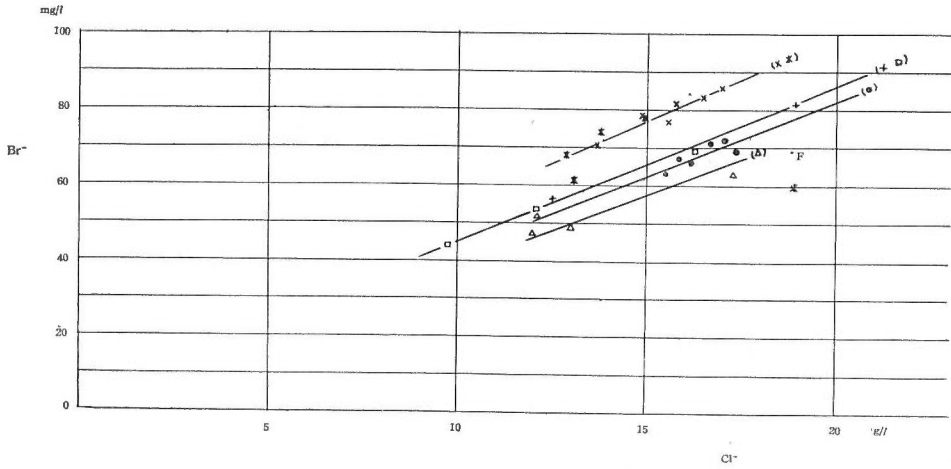
$$= 81.34 \quad \text{自由度 } 3 \text{ の } \chi^2 \text{ 分布では } \Pr\{\chi^2 > 16.268\} = 1\% \text{ となる。}$$

ないであろう。また中川地区は前2者間の漸移的性格を有しているといえよう。

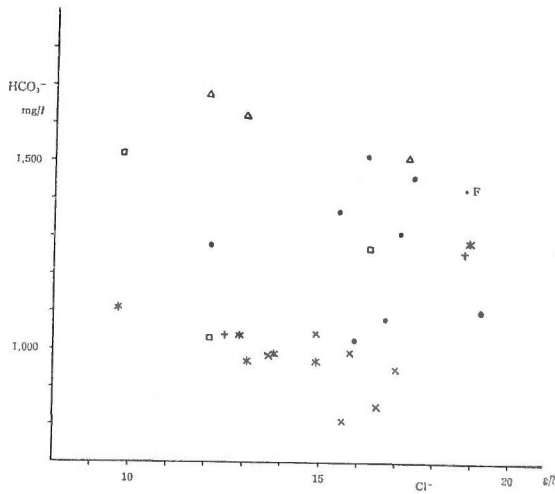
附言すると同じ南関東ガス田に含まれながら飯岡・青堀・千葉・東京・川崎の諸地域が一宮地区に較べても遙かに低い  $I^-/Cl^-$  値を示していることは、検定するまでもなく第5図で明白であろう。

### V. 5 $Br^-$

第6図に  $Cl^- - Br^-$  の関係を示した。調査地区内では上瀑+中川地区・大多喜地区・国吉地区・一宮地区の順に  $Br^-/Cl^-$  値が減少しているようにもみえるが、絶対値としてみるなら東京ガス田等の値と著しい差があるとはいえない。

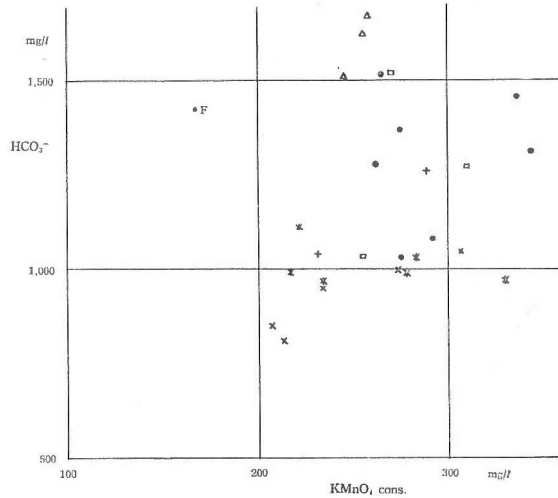


第6図  $Br^-$  と  $Cl^-$  との関係  
 $Br^-$  versus  $Cl^-$



第7図  $HCO_3^-$  と  $Cl^-$  との関係  
 $HCO_3^-$  versus  $Cl^-$





第 8 図  $\text{HCO}_3^-$  と  $\text{KMnO}_4$  消費量との関係  
 $\text{HCO}_3^-$  versus  $\text{KMnO}_4$  consumption

## V. 6 $\text{HCO}_3^-$

南関東ガス田の場合稼動井は大部分 600~1,800 mg/l の  $\text{HCO}_3^-$  量を示している。またガス田周縁のいわゆる着色水帯にはいると 1,500~2,500 mg/l に及ぶ場合もまれではない。

$\text{HCO}_3^-$ — $\text{Cl}^-$  の関係は調査地域全体についてみると、検定するまでもなく  $\text{HCO}_3^-$  量が  $\text{Cl}^-$  量のみによつて本質的に支配されるとはいい難い(第 7 図)。

$\text{HCO}_3^-$ — $\text{KMnO}_4$  消費量の関係も同様である(第 8 図)。

$\text{HCO}_3^-$  量の地域差は次に示すように平均値として認められる。

まず各地区の平均値をとつてみる。

大多喜地区	1,274 (mg/l)	(3例)
上 瀑	940	(6例)
中 川	1,052	(6例)
国 吉	1,292	(7例)
一 宮	1,600	(3例)

すなわち上瀑→一宮(西→東)に平均して  $\text{HCO}_3^-$  は増大し、大多喜地区は国吉地区に似ているようにみえる。

そこで隣接区域間に平均値の差の有意性がみられるかどうかを F—分布を利用して調べてみよう。

地 区	不 偏 分 散 ( $u_i^2$ )	自 由 度 ( $f_i$ )
大 多 喜	5955	2
上 瀑	7329	5
中 川	10717	6
国 吉	32566	6
一 宮	7097	2

(1) 隣接地区間の分散の均斉性 (危険率 5%)

大多喜—上瀑間	$F_0^* = 1.23$	$F_2^5 = 19.30$
上瀑—中川間	$F_0 = 1.46$	$F_5^6 = 4.95$
中川—国吉間	$F_0 = 3.04$	$F_6^6 = 4.28$
国吉—一宮間	$F_0 = 4.58$	$F_2^6 = 19.33$
大多喜—国吉間	$F_0 = 5.47$	$F_2^6 = 19.33$

$$* F_0 = \frac{u_i^2}{u_j^2}$$

すなわち有意の差が認められる地区間はない。

(2) 平均値の差の有意性

上瀑—大多喜間	$F_0 = 22.9$	$F_9^1 = 10.56 (\alpha = 1\%)$
上瀑—中川間	$F_0 = 3.73$	$F_{11}^1 = 4.84 (5\%)$
中川—国吉間	$F_0 = 7.98$	$F_{12}^1 = 4.75 (5\%)$
国吉—一宮間	$F_0 = 5.44$	$F_8^1 = 5.32 (5\%)$
大多喜—国吉間	$F_0 = 0.03$	$F_3^1 = 5.32 (5\%)$

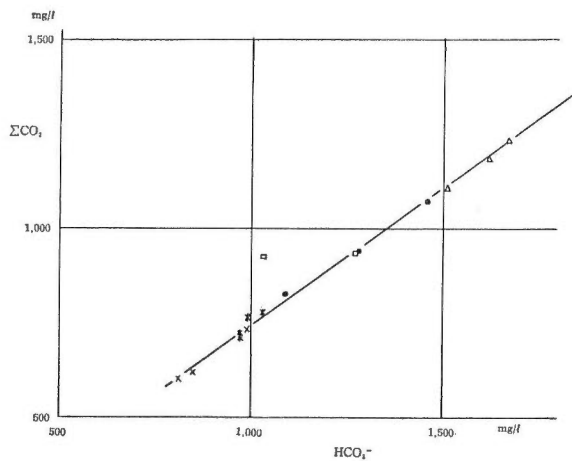
危険率 5%以下とすると、次の 3 群に識別することができる。

地 区	平 均 (mg/l)
上 瀑—中 川	1,000
大多喜—国 吉	1,287
一 宮	1,600

すなわち上瀑→一宮に向かい  $\text{HCO}_3^-$  は単調増加し、大多喜ガス田西縁に位置する大多喜地区は国吉地区に近似するということである。

これらの値は同程度の塩素度を有する東京ガス田のガス附随水に比較してやゝ高い傾向を示している。

本調査では  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  が未分析であるが、他ガス田の経験にも照らし、一般に過去の海水が化石海水に転化したとき陰イオン中最も減少するのは  $\text{SO}_4^{2-}$  であり、したがって陰陽イオン間



第 9 図 全炭酸と  $\text{HCO}_3^-$  との関係  
Total  $\text{CO}_2$  versus  $\text{HCO}_3^-$

の平衡を保つうに  $\text{HCO}_3^-$  は大きな役割を果たしていると推察される。

$\text{HCO}_3^-$  と全炭酸との関係は第9図に示すように、きわめて相関が高い。

要 因	S. S.	f	V
1 次 回 帰	561677	1	561677**
残 差	1874	12	156
全 体	563551	13	

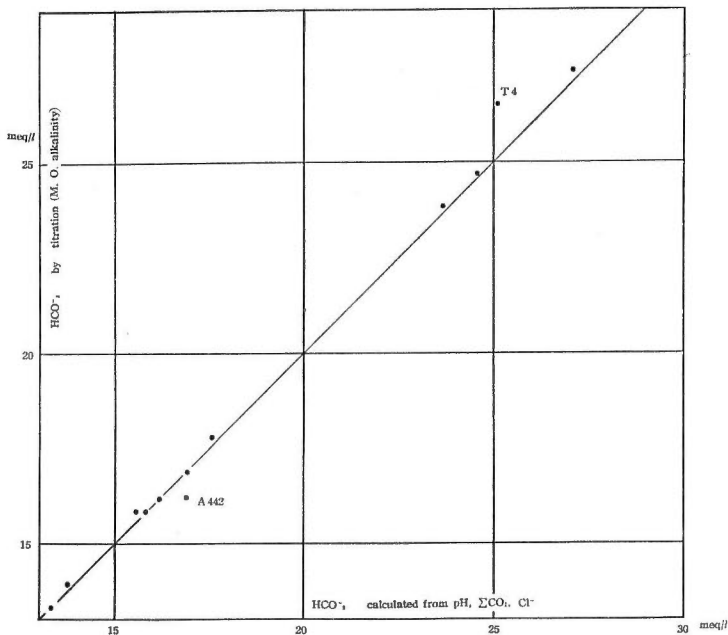
その標本回帰方程式は、 $\Sigma\text{CO}_2$  (mg/l) = 11.2 + 0.731 ·  $\text{HCO}_3^-$  (mg/l) と表わされる。ただし 0—10 のみ例外点として棄却する。

参考のために本島公司らの東京ガス田観測値<sup>11)</sup> ( $\text{HCO}_3^- > 500\text{mg/l}$  の6点)および筆者らの新潟ガス田観測値<sup>4)</sup> の若干をとつて比較してみると、前者は上記回帰線の下側に撒布偏在し、後者は大部分近接して下側に分布する。これら両ガス田の観測値は前者の1点を除き、pH 7.7~7.9,  $\text{Cl}^-$  7~14.7 g/l,  $\text{KMnO}_4$  消費量は新潟で 150 mg/l 以下、東京で 135~198 mg/l となっている。

## V. 7 全 炭 酸

完全エアリフト井については全炭酸を測定しなかつたので、14 坑井につき整理した。いずれも 600~1,235 mg/l のなかにはいる。当地域のガス水比は低いが、これらの値は他のポテンシャルの高い水溶性ガス田に比肩する。上述したように  $\text{HCO}_3^-$  と高い相関を示すことは、すなわち  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{KMnO}_4$  消費量とあまり相関がみられないことを示す。

これら実測全炭酸値と、 $\text{Cl}^-$ , pH の値とから、次式によつて  $\text{HCO}_3^-$  を求め、メチルオレンジアルカリ度と比較してみた<sup>10)20)</sup> (pH に欠測点があるため12 坑井について)。



第10図 メチルオレンジアルカリ度と全炭酸, pH,  $\text{Cl}^-$  から計算した  $\text{HCO}_3^-$  との関係  
Methylorenge alkalinity versus bicarbonate calculated

$$\frac{[H^+] \gamma_1 [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1$$

$$\gamma_1: HCO_3^- \text{ の活度係数 } (PK_1 + \log \gamma_1 = PK_1')$$

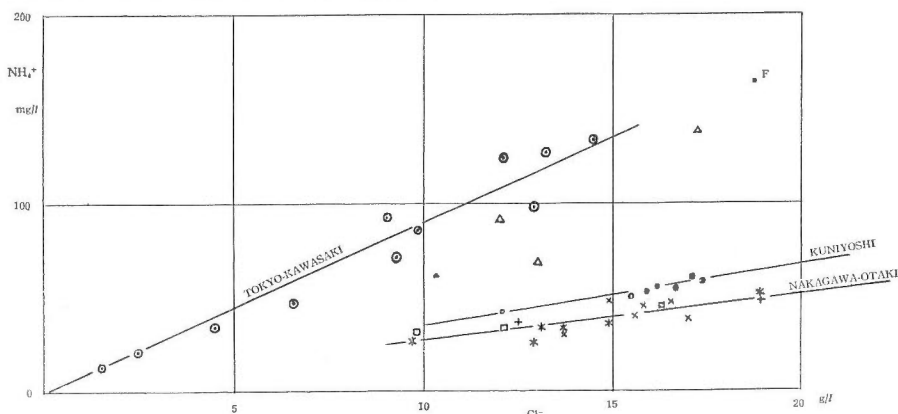
$$\therefore pH - \log[HCO_3^-] + \log[H_2CO_3] = PK_1' \dots\dots\dots (1)$$

$$\Sigma CO_2 = [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \dots\dots\dots (2)$$

(1), (2) から計算するが  $PK_1'$  として 6.11~6.15 をとつた。第10図で  $HCO_3^-$  calculated はこの計算から求め、 $HCO_3^-$  by titration はメチルオレンジ アルカリ度を示す。T-4 と A 422 の両測点がそれぞれ上下にやゝ偏しているほかは  $HCO_3^-$  calc. = M. O. alkalinity の線に近くやゝ上側に散布している。

### V. 8 $NH_4^+$

第11図は  $Cl^- - NH_4^+$  の相関を示している。一見して明らかなように、 $NH_4^+$  は絶対値としても一宮地区は国吉以西に比較して大きい。



第11図  $NH_4^+$  と  $Cl^-$  との関係  
 $NH_4^+$  versus  $Cl^-$

通常の塩素度相関型の水溶性ガス田においては  $Cl^-$  と  $NH_4^+$  との間に量的な対応がみられるから、こゝでも  $Cl^-$  の変動を考慮しつつ国吉以西の  $NH_4^+$  を比較してみる。

#### V. 8. 1 $Cl^- - NH_4^+$ 間の相関分析

$$x \dots Cl^- (g/l) \quad y \dots NH_4^+ (mg/l) \text{ とする。}$$

(1) 大多喜・上瀑・中川地区

要 因	S. S.	f	V
1 次 回 帰	661.93	1	661.93**
残 差	331.46	15	20.76
全 体	973.39		

(2) 国吉地区

要 因	S. S.	f	V
1 次 回 帰	175.70	1	175.70**
残 差	16.16	5	3.23
全 体	191.86		

すなわち両者とも相関の度は高く、 $\text{NH}_4^+$  の値の変動はほとんど  $\text{Cl}^-$  の値の変動に伴なっているといえる。それぞれの標本回帰直線は、

$$\begin{aligned} \text{大多喜-中川地区} & \quad y = 4.4 + 2.397x \\ \text{国吉地区} & \quad y = 5.8 + 3.03x \end{aligned}$$

V. 8. 2 両地区の回帰直線の差

既述の方法で1次回帰係数の差を調べてみると、

$$\begin{aligned} t_0 &= 2.563 \\ \Pr\{|t| > 2.42\} &= 2.5\% \quad (n=20) \end{aligned}$$

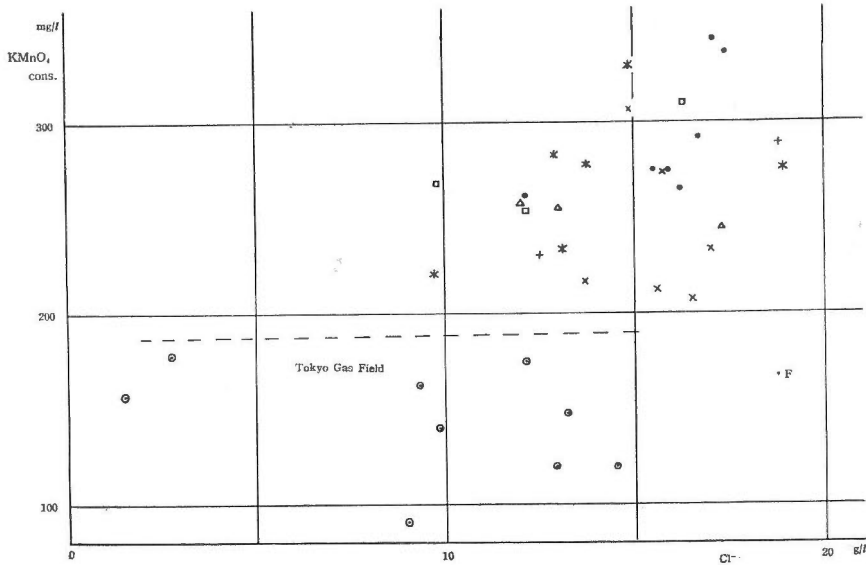
すなわち大多喜-中川地区に比較して国吉地区の方が  $\text{Cl}^-$  に対する  $\text{NH}_4^+$  の濃度増大が大きいのといえる。一宮地区は図上から明らかなようにこれら両者より高い  $\text{NH}_4^+$  濃度を示す。

附言すると従来知られている海成第三紀層中のガス附随水については一般に時代の新しいほど  $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  値の大きくなる傾向が窺われる。

V. 9  $\text{KMnO}_4$  消費量

古沢 R-1 の著しく低い値を別とし、207~344 mg/l の間にある。

第12図に示すように  $\text{Cl}^-$  との相関関係は判然としない。実際検定してみると、



第12図  $\text{KMnO}_4$  消費量と  $\text{Cl}^-$  との関係  
 $\text{KMnO}_4$  consumption value versus  $\text{Cl}^-$

要因	S. S.	f	V
1 次回帰	3710.31	1	3710.3
残 差	31684.34	24	1320.2
全 体	35394.65		

$$\begin{aligned} F_0 &= 2.81 \\ F_{24}^1 &= 4.26 \quad (\alpha=5\%) \\ &= 1.74 \quad (\alpha=20\%) \end{aligned}$$

すなわち危険率を 10% 以上にとらないと有意とならない。

そこで平均値をとると 267.65 mg/l となる。南関東の第三紀層中の水溶性ガス田ではガス田周辺の低塩分 ( $2,500\text{mg/l} > \text{Cl}^-$ ) 地域にしばしば褐色の附随水を産する。この着色水はメチルオレンジ アルカリ度、全炭酸量および  $\text{KMnO}_4$  消費量が著しく大きい場合が多い。また後者についてのみみると時代の若い地層に由来する場合も大きいことがある(註9)。そこでこれらの場合を除き当地区との時代差が比較的少ないと思われる江東・川崎両ガス田をとり、比較してみよう。

#### 江東・川崎地区

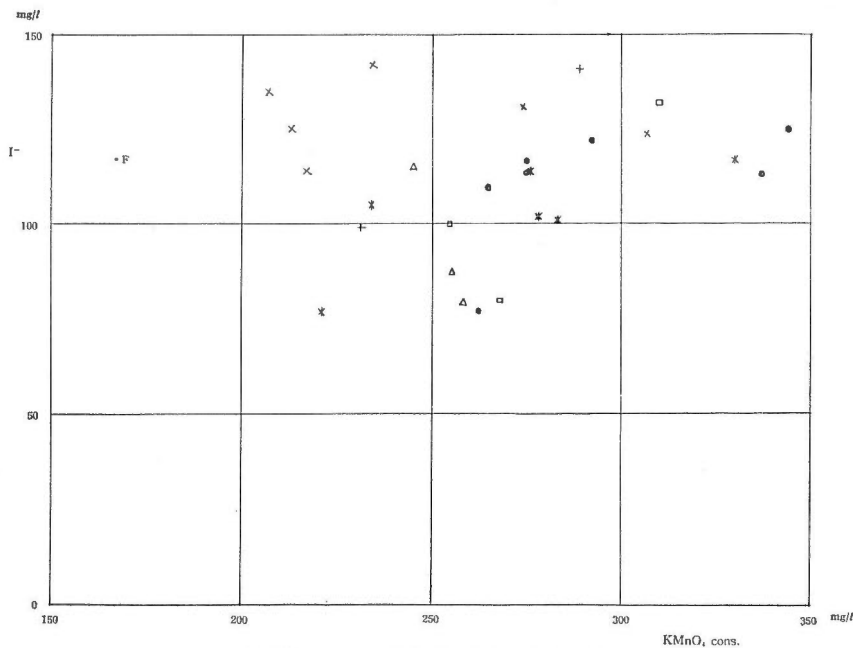
平均値 142.25 mg/l (8 測値)  
不偏分散 856.4

#### 一宮一大多喜地区

平均値 267.65 mg/l (26 測値)  
不偏分散 1415.8

分散は均齊とみなせるから ( $F_{7,25}=1.65$ )、平均値の差を調べると  $F_{0.02}^1=12.16$  となり、危険率 1% 以下で有意と認めうる。すなわち一連の鮮新統中の地層水であつても、明らかに一宮一大多喜間の含ヨード鹹水の方が江東・川崎ガス田のヨードの少ない鹹水より  $\text{KMnO}_4$  消費量が大きい。 $\text{NH}_4^+$  についてと逆の傾向を有しているわけである。こゝには詳しいデータをあげないが、茂原地区も  $\text{KMnO}_4$  消費量大きく、当地区に匹敵する。

そこで  $\text{KMnO}_4$  消費量の大きいことが  $\text{I}^-$  量と関係があるかどうかを当地区内だけで調べてみると、第 13 図に示すように相関はみられない。



第 13 図  $\text{I}^-$  と  $\text{KMnO}_4$  消費量との関係

$\text{I}^-$  versus  $\text{KMnO}_4$  consumption

要するにヨード含量の大きい房総東岸地区とヨード含量の少ない南関東ガス田西部とを比較した場合、 $\text{KMnO}_4$  消費量は前者に明らかに大きい値を示しているが、ヨード田内で詳しくみ

註 9) 例：船橋 R-1、千葉県 R-1 および富士 R-1 (最南層～国本層上部に対比される産ガス層)

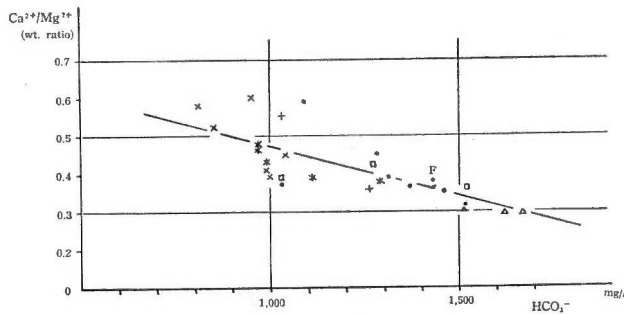
ると、はつきりした差はみられないということである。もし時代差の影響が折込まれているなら、 $I^- - \text{KMnO}_4$  消費量— $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  比の重相関関係がみられてもよさそうに思えるが、計算するまでもなく既述の相互関係より、かゝる重相関関係の成立しないことは明らかである。結局  $\text{KMnO}_4$  消費量というような測度を用いる限りヨード含量の少ない地層水内で  $I^-$  との関係を究明することはほとんど不可能なのであろう。これ以上は直接有機物(溶存および固態)の研究を進めるべきであろうと考える。

## V. 10 Fe イオン

第 III 章に述べたような坑井状況から信頼しうる Fe の分析値は少ない。ガスリフト井であっても、空気の混入したものが少なくないからである。しかし若干の坑井から得た値では全鉄イオンに対し、第 1 鉄イオンは 80% 以上を占め、97% に達しているものもある。また全鉄イオンとして 6~7 mg/l 以下であり、大部分数 mg/l 程度までとはいえそうである。一般に南関東ガス田の附随水中の  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  は 0.3~7 mg/l で数 mg/l 以下が多い。

## V. 11 $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$

全坑井について  $\text{Ca}^{2+}$  は 65~173 mg/l の範囲にある。同様に  $\text{Mg}^{2+}$  は 179~453 mg/l の範囲にある。

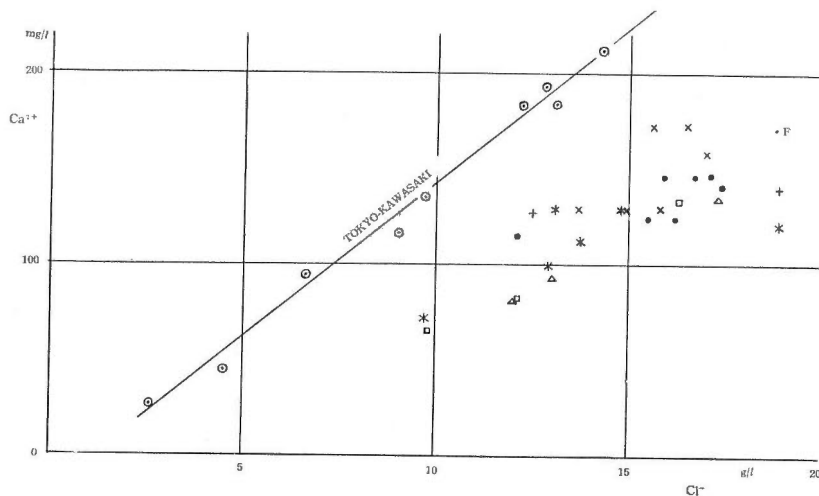


第 14 図  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比と  $\text{HCO}_3^-$  との関係  
 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  ratio versus  $\text{HCO}_3^-$

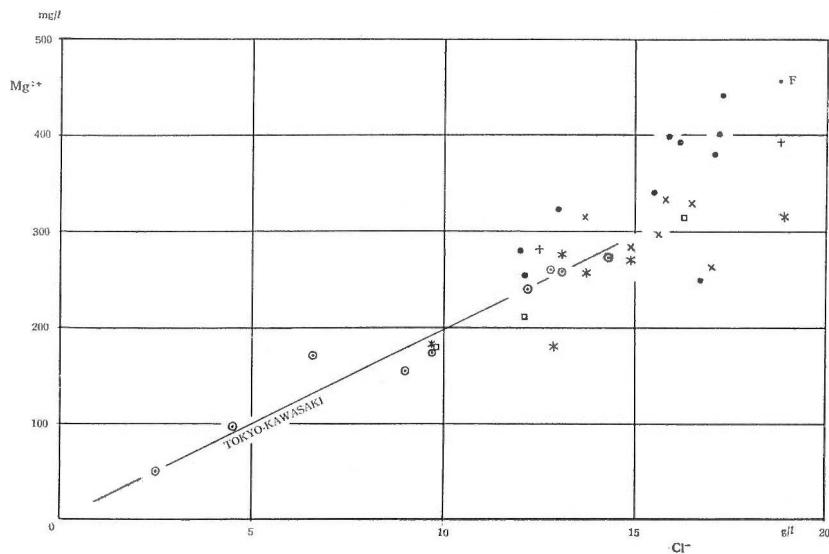
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{HCO}_3^-$  との関係はしばしば一般地下水でも記述されているが、一応ヨード鹹水についてみると第 14 図のようになる。これらは全坑井について plot してあるが、国吉地区の大部分と一宮地区とは以西に較べやゝ関係を異にするようにみえる。しかしいずれにしてもバラツキが大きく、これだけのデータで有意の差は認め難く、また他成分との関係も判然としないので、全坑井一括のうえ  $\text{HCO}_3^-$  と  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  との関係を調べてみる。

要 因	S. S.	f	V
1 次 回 帰	12.2454	1	12.2454**
残 差	8.5031	26	0.3270
全 体	20.7485		

すなわち  $(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) = 0.747 - 0.000276 \times \text{HCO}_3^- (\text{mg/l})$  という回帰直線の周りに値が撒布し、かつ  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  はおもに  $\text{HCO}_3^-$  の増減に伴ない減増するようである。このような現象は新潟ガス田(特に  $G_3$  層)でもみられる。



第15図  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  との関係  
 $\text{Ca}^{2+}$  versus  $\text{Cl}^-$



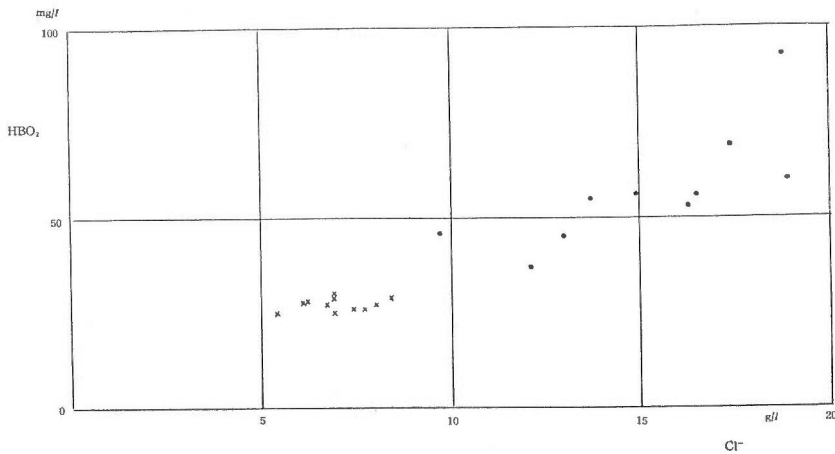
第16図  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  との関係  
 $\text{Mg}^{2+}$  versus  $\text{Cl}^-$

$\text{Ca}^{2+}$ — $\text{Cl}^-$  (第15図),  $\text{Mg}^{2+}$ — $\text{Cl}^-$  (第16図)の両関係をみると値のバラツキは大きいが、川崎・江東両ガス田に比較して後者は大した差が認められず、前者のみ明白な差が認められる。換言すると塩素度が同一なら川崎・江東両ガス田の附随水の方が  $\text{Ca}^{2+}$  が多く、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  値も大きいということである。茂原地区も当地区と同様であつて、南関東ガス田の東部は西部に較べ  $\text{Ca}^{2+}$  が一般に少ない。千葉・東金・船橋・富津などのガス坑井の記録を徴しても茂原—大多喜地区に近づくにつれ  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  値が減少しているように見える。

## V. 12 $\text{HBO}_2$

37~93 mg/l の間にあつて  $\text{Cl}^-$  との間に弱い正相関関係が認められる、古沢 R-1号井のみ





第 17 図 HBO<sub>2</sub> と Cl<sup>-</sup> との関係  
 ・ Ichinomiya-Otaki District × Niigata Gas Field  
 HBO<sub>2</sub> versus Cl<sup>-</sup>

異常に高い値を示しているが(93 mg/l)、大原層の特性であるか否かはなんとも判断し難い。

水溶性ガス田附随水中の HBO<sub>2</sub> については記録が少ないが、板谷実平<sup>4)</sup>の新潟ガス田の観測値は 25~30 mg/l を示し、Cl<sup>-</sup> との比をとると当地区の値に近い。油田鹹水の若干の例<sup>註10)14)23)</sup>をみると同程度の塩素度においては油田鹹水の方が2~6倍の値を示しているようである。

硼素は生物による濃縮が行われる元素というが、当地区の場合必ずしも KMnO<sub>4</sub> 消費量、I<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> など、地層水中に溶出した有機物起源の成分の量とは直接相関はみられない。当地区の鹹水採収層は化石相より過去の黒潮流域の中層水ないし深層水中の堆積物と推測されるが、三宅泰雄博士の現在の黒潮流域の海水中の B の測定によると<sup>5)</sup> 300~400 m 以深 1,000m までの間では 4.86~5.56 mgB/kg となっており、当地区は塩素度の差を無視してなお 9~23mgB/l であるから、第三紀末と現在とで海洋水の性質に大差がなかつたとすると、生物により化石海水中に B が濃縮補給されたということかも知れない。

### V. 13 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

若干の坑井で測定したがほとんど 2 mg/l 以下で 2 坑井のみ 3 mg/l の値を得ている。分析精度を考慮すると後者の数字は必ずしも信頼し得ないが、坑井仕上げの点から、あるいは地表水侵入のためとも考えられる。いずれにしても SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> のきわめて少ないことはガス附随水の一つの特性である。なお今回は NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を検していないが過去の国吉・茂原地域の調査ではこれらも検出されていない。

### V. 14 溶存ガス

ガスリフト井 12 坑井について測定した。

CO<sub>2</sub> 以外の全溶存ガスは 16.9~34.8 cc/l の範囲にある。H<sub>2</sub>S はほとんど認められない。溶存酸素はガスリフトが不完全な場合、あるいは空気に触れしめない状態でのサンプリングが困難な場合があつて、数 cc/l に及ぶものがあるが、比較的完全であつたと思われるものについて

註 10) 小野暎・外 3 名：秋田縣八橋油田地化学調査，1970 年調査，地質調査所資料(未公表)

は 0.64 cc/l 以内で通常のポテンシャルの高い水溶性ガス田と同様である。溶存ガス中の  $\text{CH}_4\%$  は最高 79.8% となっているが、ガスサンプルのコック不完全およびガスリフトの不完全なことから、あまり信頼し得ない。

### V. 15 坑口ガス

A 412 号井を除き多少の程度の差はあつても空気が混入している。したがつて正確な成分は判然としないが、 $\text{O}_2$  1% 以下である A 412, A 226, および T 4 から判断すると  $\text{CH}_4$  94% 以上で  $\text{CO}_2$  は数% 程度以下のものである。

なお茂原ガス田では 僅少の例外を除き  $\text{CH}_4$  90% 以上、 $\text{CO}_2$  数% 以下である (筆者外 1953 年地質調査所調査)。

### V. 16 総括

本章においては将来の研究への素材を提供する意味を含め、鹹水成分を主としてその個々の存在量、相互関係等を記述した。この鹹水の性質は若干成分について量的に多少の差はあつても他の海成第三紀層中の水溶性ガス田ガス附随水と本質的に異なることは個々に記述したところから明らかである。またこの“多少の差”も南関東ガス田全体としてみるなら位置的に支配される漸变的な現象が多い。他方房総東岸の黒滝不整合上に累重する“上部鮮新統”は優に 3,000 m を超える最大層厚を有し、さらに下位には中新統に到るまで厚い第三紀層が発達している。またこの地域で岩漿源と考えられる鉱泉・温泉の分布もみられない。これらの事実からこの鹹水は南関東ガス田の南東の一角を占める茂原—大多喜ガス田のガス附随水にはかならず、すなわち上部鮮新統の化石海水として記述を進めてきたわけである。

当地域の鹹水を南関東ガス田の他の地域におけるガス附随水に較べてみると、 $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  値の高いこと、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  値の低いこと、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  値の低いこと、 $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  値の低いことおよび  $\text{KMnO}_4$  消費量の大きいことの諸点を当地域の特性として認めることができる。さらに大多喜—一宮間について詳しくみると、 $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  値が東へ漸減する位置的規則性が認められ、かつこれに伴ない見掛上全炭酸、 $\text{HCO}_3^-$  の増大、 $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  値の増大が相関してみられるのは著しい現象である。

若干の成分相互関係 (例えば  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  等) は例えば江東ガス田など、他の単純

地域	水温勾配	$\text{I}^-$ 平均値 (mg/l)	$\text{I}^-/\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$ 平均値 (mg/l)	$\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ *	$\text{KMnO}_4$ 消費量 (mg/l)	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$																																										
大多喜	1°C/35m	104.5	$\times 10^{-2}$ 8.23	1274	[ $\text{NH}_4^+$ ] =4.4+2.397[ $\text{Cl}^-$ ]	平均値	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup> =0.747-0.000276 [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]**																																										
		128.4		940				上瀑	↑	107.1	7.78	1052	[ $\text{NH}_4^+$ ] =5.8+3.03[ $\text{Cl}^-$ ]	267.65	111.1	7.32	1292	中川	↓	93.6	6.59	1600	5.36~8.04	167	116.8 (124)	6.51	1427	8.77	国吉	↓											一宮							古沢	1°C/70m
上瀑	↑	107.1	7.78	1052	[ $\text{NH}_4^+$ ] =5.8+3.03[ $\text{Cl}^-$ ]	267.65																																											
		111.1	7.32	1292				中川	↓	93.6	6.59	1600	5.36~8.04	167	116.8 (124)	6.51	1427	8.77	国吉	↓											一宮							古沢	1°C/70m										
中川	↓	93.6	6.59	1600	5.36~8.04	167																																											
		116.8 (124)	6.51	1427	8.77																																												
国吉	↓																																																
一宮																																																	
古沢	1°C/70m																																																

\*  $\text{Cl}^-$  は g/l とする。 $\text{NH}_4^+$  は mg/l。

\*\*  $\text{HCO}_3^-$  は mg/l とする。

単斜構造のガス田でみられる直線回帰係に比較して、当地域では分散の程度が大きい。すなわち坑井間の差異が大きい。しかもさらに特定の小地域をとると坑井間の差異を超えて地域間に差のみられるものがある。例えば国吉地区において能突一権現堂断層を境として東側と西側とで  $I/Cl$  値が異なることなどは好例である。個々の成分間の相互関係には純粹に物質間の化学的平衡関係として解釈されるものもあるが、それ以前の問題として鹹水の性状を中心とする現象が地質現象とどのような関係にあるかを次章で考察してみよう。

前表は本章に記述した鹹水の性質に関する地域間の関係のうち主要なものを示す。

## VI. 若干の考察

### VI. 1 ガス水比の問題

含ヨード鹹水がガス附随水にほかならぬとするとガス水比 (gas-water ratio, G. W. R.) といかなる関係にあるかを調べてみよう。

一宮地区については資料もなく、測定不能の設備状態であつたので北隣の茂原・八積地区についてみると、G. W. R. の全平均値は 4 弱を示している註 11)。

太東地区の古沢 R-1, R-2 は(いずれも大原層)それぞれ 0.71, 0.55 (680~800m に採收層が位置する)を示している註 12)。

国吉地区は全平均値で 1.34 を示している(1955年6月末)註 13)。

上澤・大多喜地区は判然としないが過去の記録では 0.6~1.0 となつている<sup>7)</sup>。この数値のうちには上水の侵入を受けた坑井や低塩分・低ポテンシャルの部分の坑井も含まれているようであるが、平均 1 前後であるとしても大過ないようである。

参考までにヨードガス田の最北稜行地である茂原ガス田関地区の例をあげると、1955年5月の全平均値は 8 土となつている註 14)。

これらの数値を通観して気付くことは東および北に向かい現在みられる G. W. R. が増大していることである。坑井深度はいずれも大差なく、見掛け採收層位は茂原・八積地区南部(七井戸地区)から一宮・国吉・大多喜地区にかけ梅ヶ瀬層下半より黄和田層に漸次移り不連続な区分はない。古沢のみ大原層で下位になる。

上述のガス田地域ではガス徴がしばしば断層上に配列し、断層の多く発達する地区内はその外側よりも浅い深度より附随水の塩分が高い。断層中または断層に接して掘鑿した坑井はしばしばガスが猛噴したといわれる<sup>6) 7) 8) 22)</sup>。また長期観測結果をみると同一坑井でも G. W. R. は不安定であり、かつ開発の進行とともにガス槽圧低下と G. W. R. の上昇とがみられる。これらの現象はさらに他の若干の事実とともにガスおよび附随水は単に地層中を流動するのみならず、行動を別にして下位から上位の地層に断層を経路として移行することを示すものと解釈しうる。

村井勇の所説<sup>12)</sup>は国本層を cap rock とみなす点などに難点はあるが、多数の節理系と断層系の観察から「fracture system や断層系がガスの下方よりの上昇を促がす原因として重要である」と結論している点によく上述の現象を説明しうる。換言するとこれらによつて深所からのガスと附随水との移動が可能になると同時に、これらが陸水の侵入を阻害するため浅深度まで高鹹水を保持しうる<sup>15)</sup>と解釈される註 15)。大多喜地区に向かい G. W. R. の低下することは、

註 11) 関東天然瓦斯 K. K. 茂原鉱業所の御教示による (1955年5月の記録)。

註 12) 石和田測定(1955年12月)。

註 13) 日宝興業 K. K. の提供資料による。

註 14) 日本天然瓦斯興業 K. K. の御教示による。

註 15) 有効層厚の割に産出指数が小さいことも同じ原因に基づくものと解釋しうる。

節理系・断層系 (fracture system) の発達が著しくなることおよび地層の層厚が増大すること (地層の圧密化が進んでいる可能性……実測値がまだない) と関係の深い可能性がある。

## VI. 2 採收層位と水質との関係

同一地区内でも個々に坑井の採收層位を比較すると、必ずしも同一層位ではない。さらにほとんどが多層同時採收井でもある。しかるにすでに述べたように水質は G. W. R. とともに比較的地区単位ごとにある性格を有し、地区を異にすると同一層位から採收していても性格を異にする。端的に表現すると水質の変動は2次元的な位置に強く支配され、見掛上 stratigraphical control は遙かに小さいということである。

これは水の3次元的な移動に伴う平均化作用ともとれるし、各層位とも傾向・性質を同じくするととれる。

## VI. 3 水質とガス水比との関係

すでに詳述した通り、両者には相関がみられる。G. W. R. と  $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  の地区平均値とは正相関、 $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  とは負相関がみられる。

従来の水溶性ガス田に関する知見から、これらは低ポテンシャルの古期地層水の derivation に伴ない生ずる現象のように一見みえる。かつこの derivation の程度の差は前述したように主として地質構造に起因すると解釈することも可能である。このように考察した場合、少なくとも大多喜——宮間に関する限りガス附随水の  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  の値は下位地層に至るほど増大するということになる。このような考えは大原層以下の地層の地層水やガスの産状に関するデータが不足であることに確言し難いことであるが、広く他地域にも目を転じてみると次のいくつかの事実は必ずしもこの推論を全面的に受入れ難いことを示している。

1) 九十九里ガス田北端の飯岡試掘井は  $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  (註16) きわめて低く (1.48 弱)、その G. W. R. は 0.96/350~400m。産ガス層位は黄和田層ないしさらに下位に対比される。 $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  は 4.27 弱であり大きくない。断層の影響はない所と考えられ、採收層は古生層を直接覆っている。

2) 九十九里ガス田中部の横芝試掘井では、 $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  は 1.80、 $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  は 4.76 で主採收層位はほぼ黄和田層に対比される。G. W. R. は約 1.77 (+a) で平均収水深度は 700m 前後と判断される。この附近の黄和田層に対比される層位は砂泥互層である。

3) 九十九里ガス田南端の東金試掘井は  $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^- = 6.61$ 、G. W. R. = 1.70~2.0、 $\text{I}^-/\text{Cl}^- = 5.47$  で主採收層位は大田代層下半と対比される。断層のある可能性は強いが、断層構造に支配される所ではないと思われる。

4) 川崎ガス田・江東ガス田深層はいずれも本地域の黄和田層以下の地層に対比されると思われるが、G. W. R. は塩素度大なる部分では理論値に近似し、 $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  は第11図に示すように、 $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  は著しく低い (第6図)。

5) 館山市北条および南条のガス井はいずれも黒滝不整合下の下部鮮新統または上部中新統といわれる地層からガスを採收しているが、 $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-/\text{Cl}^-$ 、G. W. R. はいずれも既述の上部鮮新統中のガス ヨード田に比較しはなはだしく低い。

1)~5) の事実から判断すると (a) 大田代—黄和田層附近を前後する層位から得られたガス附随水でも  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  は茂原——宮——大多喜地区を離れるに従い小さくなる。(b) G. W. R. は黄和田層またはさらに下位の地層に対比せられる部分でも大きな値を他地域では有している。(c)  $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  は概して対比される層位の時代が古期に至るに従い小さくなる傾向はあるが、

註 16) (mg/l g/l) 以下同様。

むしろ水溶性ガスの potentiality と相関する。(d) 隣接地域の下部鮮新統ないし上部中新統にはいると  $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$ , G. W. R. はすべて激減するようである註17)。

したがって深部に位置する地層の地層水の 上昇により  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$ , G. W. R. の高低を招くとは一概にいえず、むしろ G. W. R. と  $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  等との相関関係と、これらと  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  との逆相関関係とは本質的に異なるものと解釈した方がよく説明される。

#### VI. 4 水質・採收層位・ガス水比に関する総括所見

G. W. R. の低下は下位地層の影響を考えるよりも、むしろ 断層系・節理系の 発達度を主とする地質構造および地層層厚の大小—compaction の差—に主因があると考えた方が隣接地域と比較した場合説明し易い。すなわち  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  と G. W. R. との逆相関関係は当地域だけの見掛けの関係ということである。

また下位地層よりの移行、上昇といつても“黒滝不整合”以下の地層から由来したとは考え難い。

要するに  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  のみについてみるなら、当地域ならびに北方隣接区域を含め、直接採收層位(梅ヶ瀬層～大原層)には関係なく、また下位地層からの由来が小規模な影響を及ぼしているとしても断層の発達しない隣接地域を含め、2次元的な現在位置に左右されているのは事実であつて、またこの点が学問的にも経済的にも最も重要なことと考える。次表は九十九里沿岸から当地域にわたる  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  の値、層位および地理的位置との関係を示す。

層位	北 東					南 西				
	飯 岡	横 芝	東 金	八 積	古 沢	一 宮 + 国吉B	国吉A	中 川	上 澤 + 大多喜	
梅ヶ瀬				↑ 5.74 ↓						
大田代			↑ ? 5.47 ↓			↑ 6.59 ↓	↑ 7.32 ↓		↑ 8.23 ↓	
黄和田		↑ ? 4.76 ↓	↑ ?					↑ 7.78 ↓		
大原	4.27				↑ 6.51 ↓					
	?									

#### VI. 5 地史的考察

採收層位あるいは由来層位の差をこえてなぜ  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  値に 位置的傾向を有する 変動がみられるのであろうか。現在の研究段階では確からしい推論を抜き出すことは尙早であるが、予察的に一つの可能性を次に述べてみよう。

含ヨード鹹水の  $\text{KMnO}_4$  消費量の著しく大なることは地層の間隙水中に多量の有機物が溶出してきているとみなせる。これはヨードが過去の海棲生物によつて濃縮され、地層中に供給されたと考えると都合がよいことである。海棲生物がヨードを海水中から取り、体内に多量に保

註 17) 品田の鴨川附近の調査(1954)によつても同様のことが認められている。

持することはよく知られているが、従来の文献によると海藻・海綿・珪藻等が特に著しいようである(次表参照)。海綿類は深海にも棲み、実際化石としても南関東の上部鮮新統のうち bathyal facies の地層中にも Hyalosponge の針骨をみいだすことができる。しかしその量は僅かなものであり、また他地域に比較し、特に多いというわけではない。珪藻についてもむしろ少ない方に属する。海藻は化石としてはほとんど残らないと思われるが、現在の生態より大部分浅海区の生物と考えられる。したがつてもし海藻がヨードを多量に地層中に供給したとす

Vinogradov<sup>24)</sup> によるヨード存在量のオーダーの表

%		陸	上	海	域
空	気	$n \times 10^{-8}$		$n \times 10^{-6}$ ( $\tau/m^3$ )	
	水	$n \times 10^{-7}$		$n \times 10^{-6}$	
岩	石	$n \times 10^{-5}$		—	
土壌(またはシルト)		$n \times 10^{-4}$		$n \times 10^{-2}$	
植物(または海藻)		$n \times 10^{-5}$		$n \times 10^{-3}$	
動物		$n \times 10^{-6}$		$n \times 10^{-4}$	
魚の thyroid gland		$n \times 10^{-1}$		$n \times 10^{-1}$	

本文献には海棲生物を細離して詳しい分析例があるが、さらに次のような説明もある。「沿岸線の長い、従つて littoral-zone algae に富む北半球は南半球より大きなヨード供給源を有する。algae 中には Laminariaceae のように異常に高含量のものも含まれる。海棲生物の遺骸とともに沈積したヨードに富むものに silty ocean floors があり、10-2%に達する所さえある。」

ると当地域の梅ヶ瀬層～勝浦層の諸地層がほとんど深海区の堆積にかかるものであることから、浅海区より供給され易い条件があつたと考えねばならない。第II章末にも記したが本地域の上述諸地層はいずれも堆積当時浅海区から物質の供給を受け易い位置にあつたと推定される。その根拠をいくつか記すと、

1) 泥相の有孔虫化石相をみると、たとえ深海区の群集から構成されていても、なお多くの浅海区のメンバーをほとんど常に伴なつている。いわゆる「落込み種」が無視できぬ存在となつているのが普通である。

2) 黄和田層は西岸においてほど十宮層となるが<sup>17)</sup>、多量の *Globigerinidae*, *Cassidulina* 類, *Cibicides* 類の化石を含み典型的な浅海区における island shelf または bank の堆積相を示す。筆者は大原層以下については詳しい調査を行つていないが、大原層以下も西方に向かい下部鮮新統に接して“黒滝相”を形成する点は黄和田層同様である(第2図)。梅ヶ瀬層、大田代層の大部分は西方において“黒滝相”を形成しないが、粗粒岩質となり *Cassidulina subglobosa* や *Pseudononion japonicum* を主要群員とする化石群集で代表される浅海区化石相を示すに至る。

3) 互層中の砂層はしばしば“graded sand”であり、含まれる有孔虫化石も泥岩部が bathyal biofacies を示していても *Rotaliidae*, *Miliolidae*, *Elphidium fax barbarensense* のような上浅海帯のメンバーが少なくない。また小櫃川に至ると梅ヶ瀬層中に挿入する東日笠砂礫層に大して磨耗も受けていない *Ostrea gigas* を初めとする浅海棲貝類の化石が少なからず産出する。

4) 黄和田層はほとんど泥岩からなるが“異状堆積”，層内褶曲，層内断層が普遍的に認められる。これは3)の事実とともに浅海区から堆積物が運ばれたり、あるいは sliding を起し易いような傾斜を有していたと推察せしめるに足る。

当地域に影響を及ぼしたと思われる浅海域は、地質構造・岩相の性状などから判断し、西または南西であつたと推定される。また層序関係からも判断し少なくとも大原層堆積当時また

は以前より存在を続けたと考えても不可はない。したがって海藻の繁茂する条件と過去の海洋地理的条件とが比較的近い状態で少なくとも大原層堆積当時より引続いてきたと仮定してみると、 $I^-/Cl^-$  に層位の差を超えて地理的な差が生じたと解釈することは困難でない。

## VII. 結 言

今回の調査は含ヨード鹹水の特性と産状の概略とを明らかにするのが目的であつた。 $Na^+$ 、 $K^+$ を始め、有機物の分析等、重要にしてしかも欠けているものが多いが、得たデータに関しては将来の研究の素材として各種の事実関係を、つとめて客観的に示すよう注意した。

かくして南関東ガス田の一部におけるガス附随水でありながら、他地域と異なる性格および当地方内における地域の性格の変化等を明らかにしたが、主要点を綜括すると次のようになる。

(1)  $I^-/Cl^-$  値は他の水溶性ガス田のガス附随水に比較して著しく大きく、また化石海水として現在の海水に比較してもはなはだしく  $I^-$  が濃縮されている。

	ヨード鹹水	標準海水 ( $Cl=19.00\%$ )
$I^-/Cl^-$	$6.5 \sim 8.3 \times 10^{-3}$	$2.64 \times 10^{-6}$
$Br^-/Cl^-$	$3.1 \sim 5.3 \times 10^{-3}$	$3.42 \times 10^{-3}$
$Ca^{2+}/Cl^-$	$8.1 \sim 11 \times 10^{-3}$	$21.1 \times 10^{-3}$
$Mg^{2+}/Cl^-$	$18.3 \sim 25.5 \times 10^{-3}$	$66.0 \times 10^{-3}$
$B/Cl^-$	$0.75 \sim 1.23 \times 10^{-3}$	$0.243 \times 10^{-3}$

(2)  $I^-/Cl^-$  値と見掛上にせよ相関の大きい因子が少なからず当地方内にみられる。すなわち正の相関を示すもの

$Br^-/Cl^-$  ……当地方で弱い相関

$KMnO_4$  消費量・南関東ガス田としてみた場合平均値において相関する。

負の相関を示すもの

$HCO_3^-$  ……当地方で相関がみられる。

全炭酸量をとつても同様。

$NH_4^+/Cl^-$  ……当地方で相関がみられる。

ガス水比 …… 同 上

(3)  $I^-/Cl^-$  の経済的な意義は丁度水溶性ガス田におけるガス水比に類似している。すなわちヨード産量は

$$(\text{揚水量}) \times (\text{塩素度}) \times (I^-/Cl^-) \times (\text{回収率})$$

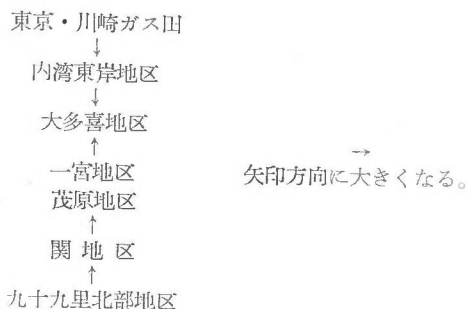
で表現されるが、揚水量は当地方にあつては大原層の場合を除き、大多数が  $50 \sim 200$  kl/d/坑となつて平均  $100$  kl/d/坑を示す。またヨード鹹水は化石海水である以上、塩素度はたかだか  $20$  g/l 程度を上限値とする。したがって深度方向の塩素度増加勾配も大差なしとすると、 $I^-/Cl^-$  値はヨード生産において大きな支配力を有することとなる。

(4)  $I^-/Cl^-$  値と地質との関係については現在の知識では確実なものを推断することができない。

見掛上の現象として、少なくとも当地方では大田代層～梅ヶ瀬層にわたる含砂率が西→東に小さくなることは明らかである。しかし単純に産出層位附近の「含砂率」のみをもつてしては東京・川崎ガス田より九十九里ガス田を含めた南関東ガス田全体にわたるガス附随水中の  $I^-/$

Cl<sup>-</sup> 値の定量的変動を説明することはできない。含砂率にも表現されてくる過去の沈積環境の相違にまで考察を及ぼすことが必要であろう。

(5) I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 値には明らかに地域的定向性が存在する。すなわち当地方内では大多喜地区(西)→一宮地区(東)は漸次小さくなる。このような定向性は南関東ガス田全般にわたつてみられ、従来のデータに基づくと産出層位の差は消失する。すなわち



の関係が存在する。

もしヨードの源が海棲生物による海水中からの濃縮にあると、現在最も考え易いのは *littoral-zone algae* による濃縮および地層中への供給である。換言すると地域的定向性を産み出すためには房総東岸の上部鮮新統沈積当時における特別の古海洋学的条件があつたはずであるという一つの子察的考察をなす。

さて今後さらに研究を進めるためには手近なところから将来の問題として扱うべきものまで多々ある。今回はヨードをすべて I<sup>-</sup> として表現したが海水中のヨードは大部分 I<sup>-</sup> と IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の形で存在するという。含ヨード鹹水の場合、著しく過マンガン酸カリ消費量の多いことは溶存有機物の多いことを示し、したがつて鹹水中の有機物ならびに地球化学的に関連の深い無機元素類の行動を調べることは単にヨードの存在状態を知ろうとするためばかりでなく、ヨードの地層中に濃縮された過程を究明してゆくために大切であろうと考える。また地層水が地層を構成する物質と平衡関係にある以上、岩石そのものの研究も無機物・有機物両者にわたつて必要であろう。その際コアーは重要な役目を持っている。さらにこれらの化学的な研究の背後にある地質学的研究も必要である。種々の観点はあろうが最も大切なものは地域的な古海洋地理の究明である。過去の堆積の場を知ることは特に生物源と考えられる鹹水ヨードの地球化学における中心点かも知れない。そのためには地表調査ばかりでなく、広くヨード田内外のガス坑井(特に試掘・探掘井)が十分に利用されねばならない。最後に附言するなら現世の海底沈積物の研究も地質学的な類推を媒介として考えてゆきたい方向である。

(1955年3月調査)

#### 附 記

古沢(太東地区)におけるヨード井観測値

- (1) 観測日時 1955.12.13
- (2) 観測者 石和田 靖章
- (3) 化学分析 牧 真一
- (4) 測得値

以上の測得値のうち、本文参照のうえ注意を引くのは NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> 比が案外大きい値であること、I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 比は本文記載値よりやや大きい(ほぼ(国吉東部十一宮)地区の値に含まれ、大原層採収井であつても、なおその地理的位置に応じた値を示していること、およびガス水比が著しく低く、かつ CH<sub>4</sub> % が低いことなどである。水質と後者との関係が他の水溶性ガス田に



測 得 値	R-1	R-2	註
ガ ス 量 (m <sup>3</sup> /d)	220±	300±	オリフィス・ウェルテスター使用 バケツにて量水
水 量 (kl/d)	310±	550±	
ガ ス 水 比	0.71±	0.55±	純ガス量として算出 ガス層深度は 680 m 以下坑底附近 まで
水 温 (°C)	24.1	24.4	
坑 底 深 度 (m)	750	800	
水 質			
pH	7.6	7.5	} 比色法
RpH	7.9	7.9	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	1440	1490	メチルオレンジ アルカリ度から
Cl <sup>-</sup> (g/l)	18.95	19.10	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	194	179	空気蒸溜一比色法
Ca <sup>2+</sup> (°)	163	169	
Mg <sup>2+</sup> (°)	454	464	
KMnO <sub>4</sub> 消費量 (°)	195	180	
I <sup>-</sup> (°)	122.5	125.5	I <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup> =6.47 (R-1), 6.57 (R-2)
ガ ス 組 成 (%)			
CH <sub>4</sub>	78.8 (93.0)	81.5 (92.0)	オルザット式分析 ( ) 内は空気補正值
CO <sub>2</sub>	3.5 (4.1)	4.5 (6.2)	
O <sub>2</sub>	3.3 (0.1)	2.5 (0.1)	
N <sub>2</sub> etc.	14.4 (2.8)	11.7 (1.7)	

おける場合と異なるように見えるがこの点については（本稿においても fracture system, 地層の compaction について注意を向けたが）ある種の地質——地球化学的解釈を試みることができる。しかし本稿では省略し、他の機会に譲ることとする。

## 文 献

- 1) 相生工業株式会社資料：淵田隆門測定による八積地区坑内水比抵抗測定記録
- 2) 石和田靖章：房総半島を中心とする微化石層位学，日本古生物学会総会シンポジウム講演要旨，1955
- 3) 石和田靖章外1名：九十九里ガス田東金試掘井について，石油技術協会誌，Vol. 21, No. 1, 1956
- 4) 板谷 実平：新潟市附近天然ガス附随水の化学的研究（第2報），日本化学会第7年会講演，1954
- 5) 岩崎 岩次：地球化学概説，東京，大日本図書 K. K., 1953
- 6) 金原均二外9名：千葉県茂原町附近の天然ガス，石油技術協会誌，Vol. 14, No. 6, 1949
- 7) 河井興三外3名：千葉県大多喜町附近の天然ガス，石油技術協会誌，Vol. 15, No. 4, 1950
- 8) 久保田敬介：茂原ガス田の特性，石油技術協会誌，Vol. 17, No. 1, 1952
- 9) 三土 知芳：7万5千分の1地質図幅，茂原，地質調査所，1937
- 10) 三宅 泰雄：地球化学，東京，朝倉書店，1954
- 11) 本島公司外3名：東京ガス田の地球化学的調査について，石油技術協会誌，Vol. 18, No. 5, 1953
- 12) 村 井 勇：茂原町及び大多喜町附近に於ける天然ガス鉱床と地質構造との関係，特に節理系及び断層との関係について，石油技術協会誌，Vol. 17, No. 1, 1952
- 13) 新 潟 県：新潟ガス田長期観測資料，板谷実平による測定値，1954
- 14) 野口喜三雄外1名：油田の地球化学的研究（第3報），日本化学会第7年会講演，1954
- 15) 品田芳二郎外1名：千葉県国吉町附近鹹水沃度調査，石油技術協会誌，Vol. 16, No. 6, 1951
- 16) 品田芳二郎外1名：千葉県国吉町附近鹹水沃度調査，地質調査所月報，Vol. 3, No. 1, 4~5, 1952
- 17) 品田芳二郎外2名：房総半島中部に分布する地層間の相互関係について，新生代の研究，22, 1955
- 18) Sugawara, K.: Chemical Studies in Lake Metabolism, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 14, No. 9, 1939
- 19) 小山忠四郎・菅原健：溶解全炭酸及び固体の炭酸塩並びに重炭酸塩の微量定量法，日本化学会誌，Vol. 65, No. 7, 1944
- 20) Sverdrup, H. U. etc.: The Oceans, New York, Prentice-Hall, 1954
- 21) 内尾 高保：千葉県茂原町西方の天然ガス地質，石油技術協会誌，Vol. 17, No. 1, 1952
- 22) 上野道文外3名：茂原ガス田の地下構造，石油技術協会誌，Vol. 17, No. 1, 1952
- 23) 太泰康光外2名：石狩油田塩水の化学的研究，日本化学会第7年会講演，1954
- 24) Vinogradov, A. P.: The Elementary Chemical Composition of Marine Organisms, Moscow, U. S. S. R., 1953

**Modes of Occurrence of Iodine from the Brine Associated with  
Natural Gas at the Bōsō Peninsula**

By

Yasufumi ISHIWADA & Yoshijirō SHINADA

Abstract

More than 98% of the iodine production in Japan is based on the highly saline formation water from the gas wells at the middle part of the Bōsō Peninsula, Chiba Prefecture. This formation water is essentially the fossil sea-water in the upper Pliocene bathyal deposits.

In the present report, interrelations of the main components of the brine except alkaline metals are described, and a interpretation to the geological process of concentrating iodine is offered for the further studies.

The properties of the brine are comparable with one from the other gas fields within the same upper Pliocene basin, but the main reason why the brine here fits iodine production is its high  $I^-/Cl^-$  ratio.

The  $I^-/Cl^-$  ratio shows correlation with gas-water ratio,  $NH_4^+/Cl^-$  ratio and  $HCO_3^-$  concentration, but this may be a apparent interrelation and not essential. Looking over the South Kwantō gas fields, potassium permanganate consumption of brine having high  $I^-/Cl^-$  ratio is large. This may indicate that the brine here contains much dissolved organic matter.

It is inferred that marine algae of the past neritic habitant concentrated iodine from the past sea water and supplied it to sediment after transportation to bathyal bottom and burial in the sediment. The geological history during the later Pliocene stage over the South Kwantō region will more or less support the inference.

The geographical arrangement of  $I^-/Cl^-$  ratio now observed may be correlative with the distance from the inferred past neritic waters.



The Geological Survey of Japan has published in the past several kinds of reports such as the Memoirs, the Bulletin, and the Reports of the Geological Survey.

Hereafter all reports will be published exclusively in the Reports of the Geological Survey of Japan. The currently published Report will be consecutive with the numbers of the Report of the Imperial Geological Survey of Japan hitherto published. As a general rule, each issue of the Report will have one number, and for convenience's sake, the following classification according to the field of interest will be indicated in each Report.

- A. Geology & allied sciences
  - a. Geology
  - b. Petrology and Mineralogy
  - c. Palaeontology
  - d. Volcanology and Hotspring
  - e. Geophysics
  - f. Geochemistry
- B. Applied geology
  - a. Ore deposits
  - b. Coal
  - c. Petroleum and Natural gas
  - d. Underground water
  - e. Agricultural geology and Engineering geology
  - f. Physical prospecting, Chemical prospecting & Boring.
- C. Miscellaneous
- D. Annual report of progress

Note: Besides the regularly printed Reports, the Geological Survey is newly going to circulate "Bulletin of the Geological Survey of Japan" which will be published monthly commencing in July 1950.

本所刊行の報文類の種目には従来地質要報・地質調査所報告等があつたが、今後はすべて刊行する報文は地質調査所報告に改めることとし、その番號は従来地質調査所報告を追つて附けることにする。そして報告は1報文につき報告1冊を原則とし、その分類の便宜のために次の如くアルファベットによる略號を附けることにする。

- A 地質およびその基礎科學に關するもの
  - a. 地質
  - b. 岩石・鈹物
  - c. 古生物
  - d. 火山・温泉
  - e. 地球物理
  - f. 地球化學
- B 應用地質に關するもの
  - a. 鈹床
  - b. 石炭
  - c. 石油・天然ガス
  - d. 地下水
  - e. 農林地質・土木地質
  - f. 物理探鈹・化學探鈹および試錐
- C その他
- D 事業報告

なお刊行する報文以外に、當分の間報文を謄寫して配布したものに地下資源調査所速報があつたが、今後は地質調査所月報として第1号より刊行する。

---

昭和32年8月15日印刷  
昭和32年8月20日発行

著作権所有 工業技術院  
地質調査所

---

印刷者 向喜久雄  
印刷所 一ツ橋印刷株式会社  
附図印刷 田中幸和堂印刷所

---

B. c. V.

REPORT No. 171

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Katsu KANEKO, Director

MODES OF OCCURRENCE OF IODINE FROM  
THE BRINE ASSOCIATED WITH  
NATURAL GAS AT THE  
BŌSŌ PENINSULA

BY

Yasufumi ISHIWADA & Yoshihiro SHINADA

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-chō, Kawasaki-shi, Japan

1957

地質調報  
Rept. Geol. Surv. J.  
No. 171, 1957