

阪神地域および紀伊半島西部地域のヘリウム資源について

本島公司* 柴田 賢* 宮村 学** 阿部智彦***

Helium Resources in the Osaka-Kobe Area and the West Kii Peninsula Region

By

Koji MOTOJIMA, Ken SHIBATA, Manabu MIYAMURA & Tomohiko ABE

Abstract

The geochemical reconnaissance survey for helium resources in the Osaka-Kobe area and the west Kii peninsula region was done in 1963. After the geological examinations, twenty-nine observation sites have been selected in the surveyed area, and from each site, the geochemical samples such as groundwater, hot spring water, mineral water, natural gas have been collected. The chemical analyses were done at the laboratory of Geological Survey of Japan in 1963, 1964 and 1965. The Arima hot spring in Kobe city is famous for its high concentration of sodium chloride in water, and accompanying the hot spring water, a large amount of natural gas of CO_2 type is flowing out from the wells. However, the helium concentration in this gas is very low, not exceed 0.004 % in volume.

In the southern part of Median Line, the large geological tectonic line with the direction east to west, in Southwest Japan, there are some natural gas seepages in the hot spring and metal mine areas. From some hot spring wells and the underground galleries of the Kishu copper mine, natural gases of $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ type flowed out, and in these gases a small amount of helium was detected, and the quantities of helium range from 0.016 to 0.008 % in volume.

Above-listed values of helium content in various types of natural gases are not enough to extract helium economically on the present technical level.

The authors have concluded that there is little hope to expect the economic helium deposits in the surveyed area.

要 旨

阪神地域および紀伊半島西部のヘリウム資源について、地球化学的概査をおこなった。

地質学的に検討して、地域内に29測点を配置し、各測点では地下水、温泉水、鉱泉水、天然ガスなどの地球化学的試料を採取した。これらの試料は地質調査所の研究室で分析された。

神戸市の有馬温泉は、その温泉水中に塩化ナトリウムを多く含有することで有名であるが、この温泉水に伴って炭酸ガス型の天然ガスを多量に産出する。しかし、このガスのヘリウム含有量は少なく、容量で0.004%を超

えない。

中央構造線の南側では、温泉地域や金属鉱山に天然ガスの徴候がみられる。ある温泉井や、紀州銅山の地下坑道では $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ 型の天然ガスが自然流出し、これらのガス中には容量で0.016から0.008%程度の、少量のヘリウムの存在が検知される。

上記したヘリウムの存在率は、経済的に天然ガスからヘリウムを抽出するには不十分な値である。

調査地域内に、経済性のあるヘリウム鉱床が存在すると期待できる資料は、ほとんど得られなかった。

1. はじめに

科学・技術の急速な発展につれて、ヘリウムの重要性が最近いちじるしく増加している。低温科学の研究、冶金、食品工業、ガス分析、医学面の研究と治療、原子力産業、宇宙工学、海洋工学、エレクトロニクスなどで必

* 技術部

** 大阪出張所

*** 東北出張所

要とするヘリウムの量は、わが国の場合に年間数十万立方メートル、価格にして十億円を越えると推定される。その輸入先はアメリカとカナダであり、多くは 6 m^3 詰めのボンベによって、遠く太平洋をこえてわが国へと運ばれて来る。

わが国のヘリウム資源の調査は、1920年代に飛行船用のガスとしての面で行なわれたことがある。地質調査所は昭和37年度から5カ年計画で新たに国内におけるヘリウム資源の調査を実施したが、ここに報告するのは、従来ほとんど天然ガスの調査資料がなかった、紀伊半島西部地域を中心にしたヘリウム資源に関する地球化学的調査研究の概要である。

この報文中のハロゲンの分析については、名古屋大学理学部地球科学科小穴研究室の援助をうけた。またガス分析は地質調査所の米谷 宏技官をわずらわした。さらに現地調査では、地元の多くの方々の協力をえた。記してこれら関係の方々に感謝の意を表する次第である。

2. 調査の着眼点と調査法

ヘリウムは原子番号が2番で、常温では気状であり、安定度が高く、2つの安定同位体 ^3He と ^4He とをもち、その地球上における存在割合は

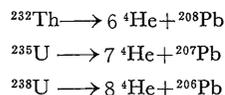
^3He	$1.3 \times 10^{-4}\%$
^4He	99.9999%

であるから、ヘリウムとよべば普通は ^4He で代表される。

^4He は、大部分地殻に含まれる放射性元素 ^{235}U 、 ^{238}U と ^{232}Th から放射崩壊で生成し、きわめてわずかは ^{147}Sm (サマリウム) からできるとされている。U (ウラン) と Th (トリウム) は、地殻に平均 4 ppm および 11 ppm 含まれているので、地球では年間 $8 \sim 30 \times 10^6 \text{ m}^3$ のヘリウムが生成する計算といわれる。すなわち、ヘリウムの生成速度は、

$1.16 \times 10^{-7} \text{ cc/g U/年}$
$2.43 \times 10^{-8} \text{ cc/g Th/年}$

であり、その生成式は



である。

以上に述べた事柄によって、ヘリウム資源を調査するには、一般に地質時代の古い岩石が発達する地域から、多量に発生する天然ガスにまず注目する必要があることが理解される。事実、現在経済的にヘリウムを供給しているアメリカやカナダの水成岩地帯では、その産ガス層

がほとんど古生代に属している。

わが国の天然ガス中のヘリウムを調査するに際しての重要地域の多くは、上述した観点も加味して選ばれたものである (本島, 1961; 本島, 1967参照)。

大阪・神戸地区から紀伊半島にかけての地域は、そのなかに発達する花崗質岩石のカリウム・アルゴン年令が、河野ら (1967, KAWANO, Y. et al. 1967) によって次のように区分けされている。

阪神地域および奈良南部地域

$75 \sim 95 \times 10^6 \text{ 年}$

白堊紀に相当

南紀州地域

$3 \sim 25 \times 10^8 \text{ 年}$

鮮新世ないし中新世に相当

なお当地域の北西を占める琵琶湖周辺の花崗岩類では、 $50 \sim 60 \times 10^8 \text{ 年}$ すなわち白堊紀末期ないし第三紀初期の数値が与えられている。

一方、中央構造線の南側の黒瀬川構造帯にあたる和歌山県湯浅町南西にある名南風鼻の花崗質岩石は、大変に古い $434 \times 10^6 \text{ 年}$ すなわちシルル紀相当の年令を示している。

なお早瀬ら (1967) の Rb-Sr 年令も参照する必要があるが、これらの値は K-A 年令とよく合っているといえる。

調査地域内では、花崗質岩石についても、このように新旧さまざまな年令が計測されており、また中央構造線の南側には御荷鉾および三波川式の変成岩類がほぼ東西に分布する。

したがって、酸性深成岩および古期変成岩類に注目して、これを貫ぬく温泉井や泉を主な観測点として、今回のヘリウム資源の地球化学的調査を実施した。

調査は主として、いわゆる地下水法の地化学調査法によった。そのおもな分析対象物は地下から湧出する水とガスであり、その産出に関連する量的観察を現地で行なうことが重要である。おのおのの観測点においては、その測点のもつ地球科学的な意味づけをうるために、測点付近の細かい地質的観察を合わせて行なった。流体に関する変化し易い成分は、なるべく現地分析を行なったが、分析法は後に述べる。

天然ガス資源を調査する場合にいつも問題になるのは、調査の精度と測点配列の関係である。さいわいに、地質調査所には、水溶性ガス田、炭田、八橋油田をはじめとする油田などのこまかい地球化学的調査資料がある。また常磐炭田と山形県村山盆地周辺の天然ガス中のヘリウムに関するやや細かい調査結果もある。これらを

で $75\sim 95 \times 10^6$ 年を示し、白堊紀に相当する。琵琶湖周辺の花崗岩類が $50\sim 60 \times 10^6$ 年であることとあわせ考えると、ヘリウム資源の調査上からは、世界的にみてこれら酸性岩類の年令がやや若いという点はある。しかし、高萩市でヘリウム含量の多い炭田ガス系の天然ガスを産した地域の一部基盤を構成している阿武隈山塊の花崗岩類の K—Ar 年令も、 $90\sim 100 \times 10^6$ 年であるので、ヘリウム調査上の問題点は花崗岩類と古生層との関連におちつく点が大きいと考えられる。

大阪平野では、大阪層群中に水溶性の天然ガスが存在する。大阪層群は鮮新世末期ないし洪積世にかけての堆積物で、海成と淡水成層からなり、有機物を $3\sim 0.5\%$ 程度含有する(市原ら, 1968)。したがって、 CH_4 を主とする新しい天然ガスに混入するヘリウムについては、大阪市で観測できよう。

炭酸ガスは、京阪地域の宝塚と有馬の両温泉に著量に産出し、この外、古生層地域の石道にも産する。また大阪府南部の河内長野市でも炭酸ガスを経済的に採掘している。ここでは花崗岩に直接する大阪層群の基底部から、水とともに産出する炭酸ガスが採取される。

中央構造線の南側すなわち外帯側には、内帯に比べて酸性深成岩類の露出が少ない。その岩石類の年令は北側の花崗岩よりも若く、那知勝浦町の熊野花崗斑岩で 14 ± 2 m.y. (m.y. = 10^6 年) と 14.3 ± 0.4 m.y. が得られ(野沢, 1968)、和歌山県東牟婁郡太地町の熊野黒雲母花崗斑岩で 17 m.y. になっている。いずれも中新世に対応する数値である。

帯状に配列する地層は、北から(1)御荷鉢および三波川式結晶片岩類、(2)秩父古生層、(3)時代未詳中生層、(4)古第三紀層および新第三紀層、の各々の帯に分けられる。測点の位置は、田津原、芳野が(1)に、宗絵が(2)に、竜神、十津川、湯泉地が(3)に、鮎川、湯峯、川湯が(4)の古第三紀層に、その他は(4)の新第三紀層注1)におかれている。

4. 測定結果

地質略図上(第1図)に示した測点において得た資料は、第1表にまとめられた。また同時に採取した試料を名古屋大学の小穴研究室(地球化学)で分析した値は、第2表のようである。両者の間に、 Cl^- 分析値で若干の差はあるが、解釈には大きな影響はないので、 Br^-/Cl^- に限って第2表の数値で記述するようにした。

注1) 串本付近は50万分の1地質図の発行されたあとで、新第三系宮井層群のものと訂正された。

4.1 分析法

- pH, RpH ……比色法
- free CO_2 ……フェノール・フタレイン酸度から算出
- CO_3^{2-} ……フェノール・フタレイン・アルカリ度から算出
- HCO_3^- ……メチルオレンジ・アルカリ度から算出
- total CO_2 ……free CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- から算出し、 CO_2 として示す
- Cl^- ……モールの滴定法
- SO_4^{2-} ……比濁法および重量法
- Ca^{2+} , Mg^{2+} … EDTA による容量法
- H_2S ……臭気の程度で示す
- 水中溶存ガス… CO_2 による追出し法
- ガス分析…ガスクロマトグラフによる
- Br^- …名古屋大学の資料による

4.2 測定結果

測定番号順にちく次説明する。

1) 大阪市内の測点番号1は、エヤーリフト井であり、大阪層群からの揚水井である。ほとんど空気由来の N_2 と O_2 によってガスが占められているが、わずかの CH_4 を含んでいる。しかしヘリウムは空気混入のためか、あるいは基盤から遠いためか、検出されない。

2) 川西市字石道の測点番号2付近の炭酸ガスは、かつて平野炭酸 K. K. によって移行されたことがある。古生層の砂岩と粘板岩の割目から湧出する炭酸ガスは、一井あたりのガス量も $250m^3/d$ に達する。地下水には Cl^- も多く、およそ $550 mg/l$ であるが、 Br^- は $1.05 mg/l$ で少なく、 Br^-/Cl^- 比は 0.0018 と小さな値を示すのが特徴的である。共存する水の質は $Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 型であり、かつ SO_4^{2-} も少ない。遊離ガスを採取する際に試料に空気がおおよそ 25.25% も混入したが、空気補正をしたものとのガス組成は、 CO_2 が 95% 、 CH_4 が 1% 前後になる。しかしヘリウムは 0.0005% 以下である。後火山作用の影響が強いものと推定される。

3) 宝塚市付近の炭酸ガスの産出は有名であって、ウイキンソン炭酸会社はその工場をこの地に決めて、自然湧出の炭酸ガスを利用したといわれる。測点番号3は、深度 82 m の坑井であり、その貫く岩層は花崗岩である。遊離ガスにヘリウムは検出できず、ガスのおおよそ 98% は CO_2 である。水中の Cl^- は $14 g/l$ にも達するが、 SO_4^{2-} は少なく、 $Ca^{2+} > Mg^{2+}$ であり、かつ Br^-/Cl^- が 0.0023 である。

4) 有馬温泉には、3つの測点を配置したが、測点番号4と5には深さ 200m と 250m の作井をあてた。中村ら(1958) および中村(1962)は、当地の妬湯か

第 1 表 阪神地域および南紀ヘリウムの地球化学研究表
Table showing the geochemical data in the Osaka-Kobe area and the Kii peninsula region

Loc. No.	地 名	地 点	坑井または採水深度 (m)	地層名, 地質時代
1	大阪市城東区古市南通 2 の 22	積水化学, 旭工場	採水 150~405	大阪層群, 洪
2	兵庫県川西市石道	平野炭酸	深 65	古生層, s.s/sl, 割目
3	兵庫県宝塚市	宝塚第 1 ホテル	深 82	花崗岩
4	神戸市有馬温泉	天神湯	深 200	上部流紋岩質 tf. 下部花崗岩
5	〃	うおない 姑 湯	深 250	流紋岩質 tf. および 花崗岩
6	〃	炭酸温泉露頭	池中のガス徴	凝灰岩, Tr~Cr
7	大阪府和泉市南面利	山頂ガス露頭	池中のガス徴	大阪層群下部, 凝灰 質砂質粘土
8	大阪府河内長野市石仏	平野炭酸, 8号井	深 125	領家 Gr 直上 大阪層群基底部
9	〃	〃, 3号井	深 55	〃
10	奈良県吉野郡吉野山	芳野鉦泉	深 5	みかぶ系の千枚岩
11	〃 西吉野村宗檜	宗檜鉦泉跡近く	岩石割目のガス徴	非変成秩父系, シェール スタイン・緑色岩石など
12	和歌山県那賀郡打田町	倉谷鉦泉	岩石割目の鉦泉	和泉砂岩
13	和歌山県海南市	田津原鉦泉	〃	みかぶ系黒色の千枚岩
14	和歌山県白浜温泉	みゆき 行 幸 2 号 井	深 122	新第三系, 田辺層群
15	〃	まぶゆ 礦	深 136	〃
16	和歌山県日高郡竜神村	竜神温泉	岩石割目の温泉	s. s/sl 日高層群, 中生層
17	和歌山県西牟婁郡大塔村	鮎川温泉らん水荘	不明だが浅いもよう	s. s/sh 牟婁層群, 古第三系
18	和歌山県西牟婁郡白浜町椿温泉	蓬菜湯	深 165	s. s/sh 田辺層群, 新第三系
19	和歌山県串本町	和田金ホテル	深 300	宮井層群, 新第三系
20	和歌山県那智勝浦町勝浦	内田絞彦	深 400	〃 〃
21	〃 湯川	喜代門旅館	深 300	〃 〃
22	奈良県吉野郡湯泉地温泉	村宮ボーリング	深 130	日高層群, 中生層
23	〃 十津川温泉	下 湯	ガス 自噴徴候 水 160	〃 〃
24	和歌山県東牟婁郡本宮町湯峯	お寺下源泉	自噴, 砂岩割目	牟婁層群, 古第三系
25	〃 〃 川湯	神 靈 湯	ガス 地表徴候 水深 10, 河原礫中	〃 〃
26	三重県南牟婁郡紀和町紀州鉦山	大栄 9 号 L 5 東	水平主坑道下 150m 水平ボーリング 197m	宮井層群, 新第三系
27	〃 〃	大栄 9 号 L 5 西	砂岩割目	〃 〃
28	〃 〃	じょうせん 上川本 鍾 5 号東	水平主坑道下 160m 水平ボーリング 322m	〃 〃
29	〃 〃	上川本 鍾 9 号	水平主坑道下 280m 坑道ふまへ湧出	〃 〃

地質調査所月報 (第20巻 第5号)

堆積環境	ガス量 (m ³ /d)	水量 (kl/d)	ガス水比	水温 (°C)	揚水法	pH	RpH
浅海	+?	400	不明	25	15HP, A	7.2	7.4
海	250	800	1:3.2	15.8	プランジャーP	5.9	7.2
	150	260	1:1.7	21	F	6.6	7.5
	n	100	1:n×10	>88	F	6.7	6.8
	n	100	1:n× (10 ² ~10 ³)	96	F	6.8	6.9
	5	天水		不測		4.1	6.0
基盤は領家Gr, 非海~浅海	10	天水		15		5.2	6.4
非海	500	110	1:0.2	17.2	G	6.7	7.3
〃	150	50	1:0.3	20.3	G	6.5	7.3
海	0.n	水位-1.5m		14.8		6.0	7.1
〃	0.0n						
〃	tr	14		18.2	F	9.0	9.0
〃	0	19		16.7	F	6.8	7.0
〃	2.7	55	1:20	86	F	7.2	8.0
〃	650	650	1:1	71.8	F	6.9	7.6
〃	0	50		47	F	7.2	8.1
〃	あり(量不明)	水位マイナス	不明	19.5	P	6.3	7.1
〃	tr	640	+	31.6	F	9.6	9.6
〃	tr	100	+	28.0	F	8.7	8.7
〃	tr	23	+	49.2	F	9.0	9.0
〃	tr	100	+	42	F	9.6	9.6
〃	1	100	1:100	61	F	9.0	9.0
〃	徴候 坑井 1	+	+	...	F		
〃	不明	150	不明	68.3	A	7.6	8.2
〃	5	300	1:60	89.2	F	6.9	7.4
〃	10	+	+	...	F		
〃	坑井 不明	N×10	不明	61.0	P	6.6	7.5
〃	tr	500	+	21.5	F	6.9	7.4
〃	tr	N×10	+	21.5	F	7.3	7.6
〃	0	N×10		19.3	F	6.5	6.8
〃	0.n	100	1:1000±	24.3	F	8.4	8.4

A...air lift
 B...flowing
 G...gas lift
 P...centrifugal pump

阪神地域および紀伊半島西部地域のヘリウム資源について（本島・柴田・宮村・阿部）

free CO ₂ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	tot. CO ₂ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	H ₂ S	水色	味	ガス 系	ス 統
11.3	—	194	151	4.0	(7)	10.8	12.0	++	淡黄褐			
412	—	909	1,070	546	5.5	156	10.1	+	無透	酸	CO ₂	
614	—	3,790	3,350	14,100	(4)	782	41.6	-	無透	塩, 酸	CO ₂	
145	—	133	241	38,400	3.1	3,400	17.9	+	無透	塩, 酸	CO ₂	
97.7	—	186	232	28,300	(4)	2,530	23.8	+	無透	塩, 酸	CO ₂	
203	—	5.9	207	11.4	(30)	29.6	2.1	-	微白濁	酸	CO ₂	
372	—	288	580	10.8	(2)	59.1	2.3	-	褐白濁	酸	CO ₂	
189	—	3,000	2,350	7,750	0.0	1,030	303	-	無透	塩, 酸	CO ₂	
148	—	1,220	1,030	800	(4)	275	30.8	-	〃	酸	CO ₂	
391	—	1,110	1,190	60.8	(5)	245	14.9	-	微褐白濁	酸	CO ₂	
—	26.6	52.8	57.6	3.8	(15)	2.4	0.1	++	S, 透無	甘	CO ₂ ⁻	N ₂
6.9	—	135	104	8.4	(10)	30.5	5.4	++	S, 無透	甘		
109	—	2,610	1,990	1,260	(20)	40.1	22.6	+	無透	塩	CO ₂	
124	—	1,800	1,420	6,510	816	254	327	+	無透	塩	CO ₂	
36.1	—	1,040	786	23.8	(4)	7.2	1.3	-	無透	甘		
388	—	2,120	1,920	750	(2)	176	26.8	-	無透	酸	CO ₂	
—	50.0	24.9	54.7	59.2	(6)	1.4	0.2	++	無透	甘		
—	5.8	52.8	42.4	2,920	72.2	774	28.3	+++	無透	にがい		
—	10.1	57.7	49.0	782	60.9	132	1.8	++	無透	甘	N ₂ ⁻	CH ₄
—	25.0	8.3	24.3	24.8	14.4	4.0	0.2	++	無透	甘	N ₂ ⁻	N ₂
—	13.5	129	103	5.8	(2)	1.8	0.1	+	無透	甘	CH ₄ ⁻	CH ₄
29.5	—	1,280	953	184	1.4	18.4	2.1	-	無透	塩	CH ₄ ⁻ N ₂ ⁻	CO ₂
66.2	—	870	693	216	(10)	23.5	1.7	++	無透	甘	CO ₂	
78.1	—	734	607	202	(4)	34.1	3.1	-	無透	甘	N ₂ ⁻ CH ₄ ⁻	CO ₂
8.7	—	178	137	132	428	92.3	25.5	+	無透	甘	N ₂ ⁻	CH ₄
4.3	—	113	85.8	148	86.8	38.9	0.2	+	S, 無透	甘		
7.4	—	38.1	34.9	3.8	65.8	19.9	4.9	-	無透	甘		
—	2.9	54.8	41.6	164	16.3	21.5	1.2	++	S, 無透	甘	N ₂	

()は比濁法

地質調査所月報 (第20巻 第5号)

dis. O ₂ (ml/l)	dis. CH ₄ +Ar +N ₂ +He (ml/l)	遊離ガスの組成**						(vol.%)	
		He*	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	He : N ₂ ***	
0.24	11.9	0.000	0.000	20.40	78.76	0.30	0.54		
0.07	3.87	0.000	0.000	(0.00)	(3.50)	(1.02)	95.48	[< 1 : 3500]	
				5.29	22.68	0.76	71.27		
0.00	1.11	0.000	0.000	0.35	0.89	0.69	98.07	[< 1 : 890]	
0.10	1.04	tr	0.831	0.38	1.18	0.03	97.58	[± 1 : 1180]	
0.07	0.94	0.000	0.051	0.19	0.37	0.02	99.37	[< 1 : 370]	
1.65	7.10	0.004	tr	0.48	1.45	0.29	97.28	1 : 362	
0.24	5.58	0.003	0.000	0.40	4.60	6.80	88.20	1 : 1530	
0.10	1.58	0.000	0.000	0.13	0.82	1.16	97.89	[< 1 : 820]	
0.34	2.66								
0.27	3.64	0.000	0.000	0.82	3.60	0.14	95.44	[< 1 : 3600]	
		tr	tr	0.14	28.21	0.36	71.29	[± 1 : 28210]	
0.13	16.8								
0.13	19.2								
0.24	0.91	0.000	0.000	0.61	5.33	0.93	93.13	[< 1 : 5330]	
0.27	0.98	tr	tr	0.23	2.69	2.12	94.96	[± 1 : 2690]	
0.34	10.4								
0.24	1.55	0.000	0.000	1.30	4.70	0.09	93.91	[< 1 : 4700]	
0.00	9.87								
0.24	17.5								
0.37	12.1	0.016	0.839	0.16	69.23	29.76	0.01	1 : 4330	
0.20	12.0	0.008	tr	0.07	99.22	0.29	0.42	1 : 12400	
0.44	10.0	0.008	0.032	0.19	86.64	13.13	0.01	1 : 10800	
1.85	4.14	0.011	tr	0.29	33.31	46.12	20.27	1 : 3030	
0.41	1.72	tr	0.068	0.41	3.24	3.38	92.91	[± 1 : 3240]	
0.24	3.87	0.015	0.008	0.20	57.51	31.71	10.57	1 : 3830	
0.10	18.1	0.015	0.000	(0.00)	(68.68)	(30.78)	(0.53)	1 : 4630	
				1.54	69.45	28.51	0.49		
0.47	16.1								
0.24	17.2								
0.27	16.7	0.018	0.000	0.60	97.64	1.36	0.39	1 : 5420	

* 0.001% > tr > 0.0005%

** () カッコ内は、O₂=0.0%として空気混入を除外したガス質の推定値

*** [] カッコ内の数値は、やや精度が低い

第 2 表 南紀ヘリウム調査 地下水・温泉分析表
Analytical data of Cl⁻ and Br⁻ in
groundwater and hot spring water
(名古屋大学理学部小穴研究室分析)

Loc.No.	Cl (mg/l)	Br (mg/l)	Br/Cl
2	580	1.05	0.002
3	13,900	32.5	0.002
4	37,200	91.0	0.002
5	28,100	68.0	0.002
6	43	0.135	0.003
7	18	0.495	0.028
8	7,460	20.0	0.003
9	793	2.00	0.003
10	74	0.705	0.009
12	11	0.135	0.012
13	16	0.120	0.008
14	1,260	3.40	0.003
15	6,680	23.0	0.003
16	34	1.25	0.037
17	709	1.80	0.003
18	68	0.420	0.006
19	2,820	9.95	0.004
20	841	2.75	0.003
21	35	0.100	0.003
22	8	0.060	0.008
23	181	0.850	0.005
24	212	0.640	0.003
25	195	0.040	0.000
26	134	0.670	0.005
27	146	0.520	0.004
28	8	0.365	0.046
29	161	0.550	0.003

ら CO₂=46.7%, H₂=51.4% のガス組成をもつ温泉ガスの産出を記載しているが、これは休止井²⁾における数値であるので大して意味をもたない。

今回の測点になった井戸は、いずれも上部で流紋岩質凝灰岩を、下部で花崗岩を貫く (上月順治, 1962 等参照)。温泉水の Cl⁻ 量は海水における量をはるかに越え、それぞれ 38 g/l および 28 g/l に達する。その Br⁻/Cl⁻ 比は 0.0025 と 0.0024 で、海水の値 0.0034 よりも小さい。

天然ガスは、CO₂ が 97% をこえ、少量の CH₄ と H₂ を含む。H₂ の存在については、坑井側管と温泉水などとの関連を注意する必要があるが、自噴井でも 0.8% を

こえている。ヘリウムは 0.001~0.0005% の間にある。

測点番号 6 は、前の 2 つの坑井とはことなっており、有馬の炭酸温泉の露頭である (炭酸温泉科学研究所, 1954 参照)。天然ガスは凝灰岩から逸出する CO₂ 型である。露頭付近にある地下水は、その産状から大部分が地表水起源であろうと推定され、事実 Cl⁻=11 mg/l, SO₄²⁻=30 mg/l で、この推定を裏書きしている。そのガス質は、CO₂ が 97% をこえ、測点番号 4, 5 のガスと比較して N₂ が多い。ヘリウムは 0.004% と測定されていて、他の 2 測点よりも多い。

5) 大阪府の南部に位置する和泉市南面利のガス徴候 (測点番号 7) は、比高約 30 m の丘の頂部にある小さな水溜りによく観察される。このガスは非海成ないし浅海成の大阪層群下部の凝灰質砂質粘土から逸出する CO₂ 型の天然ガスであるが、大阪層群の下位には領家花崗岩が位置する。10 m³/d 位の規模のガス徴候地から採取したガスは、CO₂ が 88.2% であるのに対して、CH₄ は 6.80% と多く、N₂ は 4.60% である。すなわち CO₂ 型のガスに、おもに CH₄ と N₂ からなる大阪層群から生成した第四紀のガスが加わったような内容である。実際に、この付近にあった大阪層群の垂炭を採掘する坑道で、CH₄ の発生が多く、しばしば掘進に困難したことがあるといわれる (測点番号 1 の大阪層群の資料も参照)。

水中溶存ガス中に dis. O₂ が 1.65 ml/l, dis. N₂ etc. が 7.10 ml/l とあるのは、上述の産ガス状況からして、当然空気混入と思われる。

6) 大阪府河内長野市の石仏は (測点番号 8, 9), 上記の南面利のガス徴候地の東方に位置し、大正 11 年設立の平野炭酸 K. K. が当地に数坑の炭酸ガス採掘井を稼働し、炭酸ガスを 4~5 t/day 採取して企業中である。坑井深度は地点によって異なるが、地質上は、上位が非海成の大阪層群の基底部、下位が領家花崗岩からなっており、両岩層の接する付近で、水と共存する炭酸ガスが採取される。坑井は、径約 4 インチの井戸側管と、その中へ入る径 2 インチのチュービング、またその中へ入る 3/4 インチのリフト用インジェクションパイプからなる。地下水は Cl⁻ を 7.8 g/l も含有し、SO₄²⁻ はなく、Ca²⁺ Mg²⁺ 型であるが、Mg²⁺ は有馬温泉に比較してはるかに多い。Br⁻/Cl⁻ は 0.0027 で有馬よりもわずかに大きい。He は 0.000% であり、He/N₂ は 1 対 820 よりも小さい。

7) 中央構造線を越えた南側の御荷鉢系の千板岩から湧出する芳野鉱泉 (測点番号 10) は、深さ 5 m, 径約 50 cm の浅い井戸を源泉としていているが、水位 -1.5 m で、1 日あたり数百リットルの天然ガスが湧出する。付

注 2) 現地研究に従事した地質調査所前田憲二郎技官の談話による (1968)。

近の状況からは、地下水の多くは地表からの循環水と思われる、 Cl^- も61 mg/lで少ない。ただ炭酸ガス系のガスと共存するために、水中の Ca^{2+} は245 mg/lも溶存している。 Br^-/Cl^- はやや高く0.0095である。エヤー・コンタミネーションのために、ガス中の O_2 が0.82%もあり、 N_2 も3.60%も入っているが、天然ガスの主成分は95.44%の CO_2 で、これにわずかの CH_4 (0.14%)が加わることで、 He が0.000%であり、 He/N_2 が1対820よりも小さいなどの特長がみられる。最後の数値は古い岩層から出るガスとしては、きわめて小さなものである。

8) 秩父古生層中には良い観測点が設けられなかった。ただ、測点番号11とした旧宗槍^{そじゆ}鉱泉跡の近くで、ガスの試料を得たとどまった。この試料は、川の中に露出する非変成秩父帯のシャルスタインや緑色岩石の小さな割れ目から出るガス量1日あたり数10リットル程度のガス微候から採取したものである。そのガス質は、いままでのものと異なり、 $\text{O}_2=0.14\%$ に対して $\text{N}_2=28.21\%$ で N_2 がやや多く、 $\text{CO}_2=71.29\%$ に達して、 He はtraceであり、 He/N_2 はおよそ1対28, 210である。古生層から産出するガスとしては、きわめて He に乏しく、 N_2 に富んだガスであるといえる。

9) 中央構造線に沿う和泉砂岩は、その層厚も大きく、かつ構成物質にはU, Thに富む花崗質岩石の風化生成物が多く存在するときいていたので、この層準に良い測点を配列するように注意したのであるが、結果的には、測点番号12の倉谷硫化水素泉一つに終わった。この源泉は和泉砂岩の割れ目から流出する H_2S 臭を伴った甘味のあるもので、遊離ガスは痕跡程度にすぎない。 $\text{Cl}^-=4\text{ mg/l}$, $\text{pH}=\text{RpH}=9.0$, $\text{dis. O}_2=0.13\text{ ml/l}$, $\text{dis. N}_2\text{ etc.}=16.8\text{ ml/l}$ という水質から考えると、ここには CO_2 系の天然ガスの影響はほとんどなく、おそらくそのガスは N_2-CH_4 系であり、 H_2 の量もさほど多くないと観察される。

10) 御荷鉾系の中に設けたもう一つの測点は、測点番号13の田津原鉱泉である。川床に露出する御荷鉾系の黒色千板岩の小さな割れ目から湧出するもので、硫化水素系の単純泉である。水質は $\text{Cl}^-=8\text{ mg/l}$, $\text{dis. O}_2=0.13\text{ ml/l}$, $\text{dis. N}_2\text{ etc.}=19.2\text{ ml/l}$ で、前述の和泉砂岩の中にある倉谷鉱泉に類似して、遊離ガスが採取できない点も同様である。

11) 白浜温泉は新第三系田辺層群から湧出する。測点番号14, 15では、わずかに H_2S 臭をもち、 $\text{Cl}^-=1.2\sim 6.5\text{ g/l}$ であり、産ガス量はなかなか大きく、そのガス水比は1対20~1に達するが、ガス質は CO_2 型である。

ただ CH_4 も1~2%前後含まれ、 N_2 も2.5~5%ほどあるが、 He はtraceにすぎず、 He/N_2 は1対3,000前後となる。 Br^-/Cl^- は0.0027と0.0034を示し、海水よりもやや小さな数値を示すことがある。 CH_4 や Br^- から判断すると、田辺層群そのものが、温泉やガスに及ぼしている地球化学的影響は、さほど大きいとは考えられない。すなわち、 Cl^- の多い温泉では $\text{Ca}^{2+}<\text{Mg}^{2+}$ で、 $\text{SO}_4^{2-}=816\text{ mg/l}$, $\text{He}=\text{tr}$, $\text{H}_2=\text{tr}$, $\text{CH}_4=2.12\%$ であるから、温泉自体が He , CH_4 を運んだと考えられる資料を提供していることになる。

12) 竜神温泉は測点番号16で、中生層の日高層群の砂岩、粘板岩から産出し、水温は 47°C あり、遊離ガスは採取できない。 $\text{dis. O}_2=0.34\text{ ml/l}$, $\text{dis. N}_2\text{ etc.}=10.4\text{ ml/l}$ という数値からすれば、 N_2 型ガスが主力を占めるであろうことは、間違いない。

13) 白浜の東方にある測点番号17の鮎川温泉(実際は鉱泉)は、古第三系の牟婁層群に属する主として中粒ないし粗粒の砂岩から湧出する。近くの川床には、割れ目から出る多量の天然ガス泡の逸散がみられる。地層には泥質部や礫質部もあるが、砂質部に比較してはるかに少ない。岩石は相当にしまった感じである。鉱泉は Cl^- に富んで 750 mg/l に達し、 SO_4^{2-} はほとんどなく、 $\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}$ である。 Br^-/Cl^- は0.0025で海水の値よりも小さい。遊離ガスは、混入した空気補正をおこなうと、ほとんど CO_2 になり、 He も少なく、 He/N_2 は一応1対4700よりも小さい。

14) 椿温泉は白浜の南にあり、田辺層群中から湧出し、測点番号18は蓬来湯の源泉である。自噴する井戸元でケーシング・ヘッドを注意深く観察すると、きわめてわずかの遊離ガスがみえるが、調査時間の関係で採取できなかった。しかし、 $\text{total CO}_2=55\text{ mg/l}$, $\text{Cl}^-=59\text{ mg/l}$, $\text{dis. O}_2=0.00\text{ ml/l}$, $\text{dis. N}_2\text{ etc.}=9.87\text{ ml/l}$ から考えると、天然ガスはおそらく N_2 系ガスを主にし、 CH_4 の微量をもつガス質であろう。

15) 串本駅前に掘られた測点番号19の深さ300mの鉱泉井は、新第三系の宮井層群から湧出すると思われる特殊の水を産する。大変に味が強いのは、おそらく $\text{Ca}^{2+}=774\text{ mg/l}$, $\text{Cl}^-=2,920\text{ mg/l}$ に起因すると思われる。 H_2S 臭も大きく、 $\text{dis. N}_2\text{ etc.}=17.5\text{ ml/l}$ に達し、おそらく N_2-CH_4 型と思われる遊離ガスの極微量を伴う。 Br^-/Cl^- は0.0035で海水に近い。

16) 勝浦温泉の深度400mから採取した試料には(測点番号20)、0.016%のヘリウムが認められた。そのガス量はきわめて少なく、ガス質はおよそ、 CH_4 30%, N_2 70%の N_2-CH_4 型天然ガスである。 Cl^- も782 mg/lあ

るが、 Br^-/Cl^- は0.0033で海水の値に近く、また $Ca^{2+} \gg Mg^{2+}$ の関係もある。 He/N_2 は1対4330である (和歌山県衛生部, 1960参照)。

17) 湯川温泉の測点番号21は、勝浦の西方にあり、勝浦と同じく宮井層群中に掘削された深井戸である。わずかに遊離ガスを産し、そのガス質は99%以上が N_2 である点は、勝浦の場合とことなる。勝浦の例にくらべて N_2 が多いにかかわらず He はかえって少なく、0.008%にすぎない。したがって、 He/N_2 も1対12,400と小さい。

Cl^- は勝浦の782 mg/lにくらべて、わずかに24.8 mg/lにすぎなく、pHは逆に9.6という調査値中の最高を示した。 Br^-/Cl^- は大略0.003である。大気源の N_2 がガス中に入っている可能性が考えられる。

18) 湯泉地の村営ボーリングは、深度130 mで、十津川沿いの時代未詳中生代層の黒色粘板岩の割れ目から湧出するものを採取する (測点番号22)。 H_2S 臭は強いが、水温は $61^\circ C$ に達し、若干の遊離ガスを産する。 Cl^- は6 mg/lときわめて少なく、ガスには $He=0.008\%$ 、 $CH_4=13\%$ 、 $N_2=87\%$ が認められる。産状から CH_4 は中生代の地層から供給されたと推定される。

19) 測定番号23の十津川温泉は Cl^- =184 mg/l、 $SO_4^{2-}=1$ mg/lである。遊離ガスは0.011%の He をもち、大略 $CO_2=20\%$ 、 $CH_4=46\%$ 、 $N_2=33\%$ のガス組成である。したがって、水中のtotal CO_2 は多く、また Br^-/Cl^- は0.0047と海水よりも大きい数値である。 He/N_2 は1対3,030であり、 H_2S 臭は感じない。

20) 湯の峯温泉の川ぶちの自然流出地点を測点番号24にした。測点では H_2S 臭があり、黒色の硫化鉄の沈殿も認められる。付近一帯には CO_2 型ガスの徴候が多く、その総ガス量は $10\sim 100$ m³/dayに達すると目測される。古第三系の牟婁層群の粗粒砂岩の割れ目から、温泉とガスが流出し、温度は $89.2^\circ C$ に達する。 Cl^- =216 mg/l、 $SO_4^{2-}=10$ mg/lで、遊離ガスには93%の CO_2 に加えて、およそ3%の N_2 と同じく3%の CH_4 があり、 He はおよそ0.001%であり、 He/N_2 はおよそ1対3,240と算出される。 Br^-/Cl^- は0.003である。

21) 川湯温泉 (測点番号25)は、牟婁層群から産出する。付近の川床にガス徴候が多く、そのガス量は $n \times 10$ m³/day位の目測値に達する。 Cl^- =202 mg/lに対して、 Br^- がきわめて少なく、 Br^-/Cl^- は0.0002にすぎないことは注目される。一方ヘリウムは割合に多くて0.015%に達し、またガスは $N_2=58\%$ 、 $CH_4=32\%$ 、 $CO_2=11\%$ という主成分であり、これに $H_2=0.008\%$ が加わることも注目される。

22) 紀州鉱山は石原産業K. K.の所有する銅山であり、

新第三系の宮井層群中にある鉱脈型鉱床を採掘する。測点番号26, 27, 28, 29の4つを配置したが、それらはいずれも坑内にある。この付近の宮井層群は全体としては海の環境下にあったものとされているが、部分的に石炭を挟み、坑内地下水は必ずしも塩類を多く保持せず、大略次の水質である。すなわち Cl^- =130~160 mg/l、pH=7~8.5、total CO_2 =40~140 mg/l、 $SO_4^{2-}=16\sim 430$ mg/l、 $Ca^{2+} > Mg^{2+}$ で $Ca^{2+}=20\sim 90$ mg/l、 H_2S 臭はあり、甘味をもち、 $dis. O_2=0.1\sim 0.3$ ml/l、 $dis. N_2$ etc. =16~18 ml/l、水温 $21\sim 24^\circ C$ である。一方、 Br^-/Cl^- は0.0034~0.0050であり、海水よりも大きい値を示すようである。測点番号28は水質が異常であり、ガスも付かないので、一応他の3つと別に扱いかい論議の対象とした。

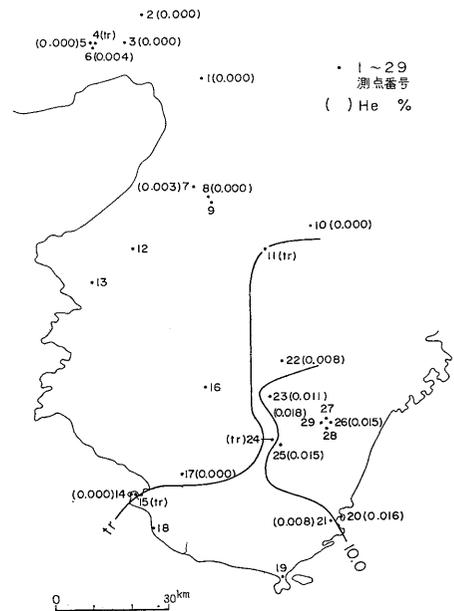
遊離ガスには、0.018%のヘリウムがあり、 He/N_2 は1/4,600~1/5,400前後を示す。 H_2 は存在せずに He がみられる点は、他の温泉ガスの場合と異なる。

ガス質は $CH_4=30\%$ 、 $N_2=70\%$ の型と、ほとんどが N_2 でわずかに CH_4 を含む型の2つに分かれているが、 He/N_2 では大差がない。

5. まとめと論議

1) ヘリウムの地域分布

第1表の遊離ガス中に占めるヘリウムの%を、図上に示すと、第2図のようになる。



第2図 遊離ガス中のHe分布
Helium content in natural gases

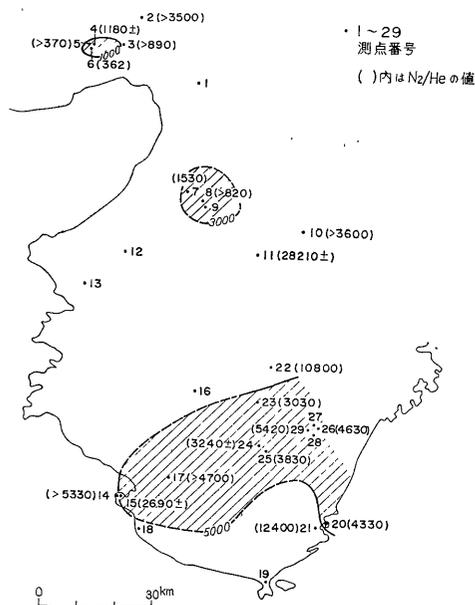
第2図を、地質図(第1図)と比較して、きわめて大胆に等濃度曲線をその上に画いてみると、新生代の熊野酸性岩類の分布に関連ありそうな形が得られる。

串本付近の酸性岩類に加えて、白浜温泉付近の地下浅所にヘリウムを供給するこれら中新世花崗岩類の存在が期待されそうなヘリウム分布曲線である。

有馬と河内長野市西方(測点番号7)の白堊紀の花崗岩は、CO₂に伴う若干のヘリウムを逸出する。

2) 遊離ガス中の N₂/He 値の分布

N₂/He 値の地域分布を第3図に示す。そのままかな分布状態は、熊野酸性岩をとりまいて、西にのびるように N₂/He 値の小さい、すなわち He/N₂ 値の大きい部分がみられるが、その数値は小さい。



第3図 遊離ガス中の N₂/He 値の分布
N₂/He ratio for natural gases

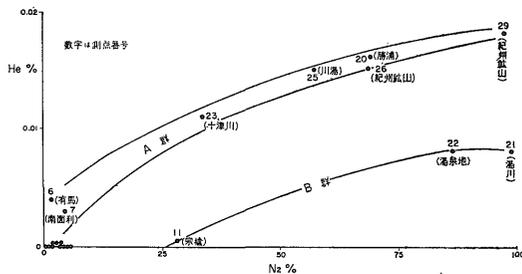
有馬付近には N₂/He が 400 以下の値が分布する。

調査地域の地質構造の一般方向は、ほぼ東西であることに對して、ヘリウムの分布もまた、ほぼ東西方向らしく観察される。

3) N₂ と He の関係

遊離ガス中の He % と N₂ % の関係は、第4図のようになる。

図では He の多い A 群と、He の少ない B 群とに一応区分けできる。A 群には、有馬、南面利、十津川、川湯、勝浦、紀州鉦山などが属し、その共に産出する地下水の Cl⁻ は、大略 Cl⁻ > 150 mg/l の関係をもつ傾向にある。



第4図 遊離ガス中の He と N₂ との関係
Relationship between He and N₂ in natural gases

B 群には、宗檜、湯泉地、湯川が属し、地下水中の Cl⁻ が少ないので、多分 N₂ の多くが大気源ではないかと推定される。

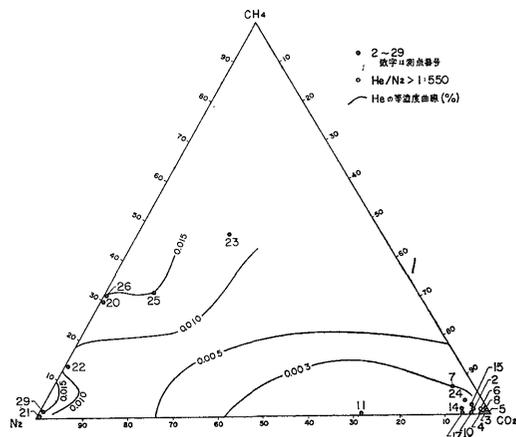
このように考えると、A 群のガスで示された N₂/He 値およそ 3,000 前後が、当地域全体のヘリウムを考える場合の、さしあたりの基礎的数値になると思われる。

この数値はアメリカの Mid-continent ヘリウムガス田の平均値 30 のおよそ 10 倍にあたり、N₂ にくらべて He がきわめて少ないと言える。古生代と新生代の地質年代の差がほぼ一桁であることと比較すれば、相対的に両者の関係は合っていると見える。

4) 天然ガスのタイプとヘリウム

天然ガスを、CH₄、CO₂、N₂ の3つの座標で表現すると、第5図を得る。

調査地内のガスは、CO₂ 型と N₂-CH₄ 型とに 2 大別できる。



第5図 天然ガス組成図
Chemical composition of natural gases
on triangular diagram

すでに3)で述べたように、宗検(測点番号11)、湯泉地(同22)、湯川(同21)のガスには、大気源の N_2 が多く入っていると考えると、これらは第5図上では、 N_2 減少の方向へずらして考えなければならない。

第5図上に He の等濃度曲線を画くと、 He の多いガスは、 N_2 型と N_2+CH_4 型の部分にみられている。さらに、 He/N_2 が1/550よりも大きい測点は、 CO_2 型に1例を数えるにすぎない。

5) Br^-/Cl^- について

名古屋大学小穴研究室の分析結果を参照すると、 Br^-/Cl^- が海水の値0.0034に接近するものに勝浦、白浜、串本の温鉱泉があり、これよりも小さなものに有馬温泉がある。 Br^-/Cl^- が海水よりも大きいものには、川湯、紀州鉱山、十津川温泉などがある。このグループはいずれも He が多い。

6) 地下水中の Cl^- の分布

地域分布をみると、北の有馬・宝塚の炭酸ガスを伴った温泉に最高で、ついで河内長野市の炭酸ガスを伴う鉱泉に Cl^- の多いものがある。

中央構造線以南では、海浜にある白浜、串本の両温泉に Cl^- がもっとも多く、勝浦、鮎川などが7g/l台でこれに次ぐ。

内陸の湯の峯、川湯、十津川の各温泉や、紀州鉱山の坑内水はいずれも100~200mg/lの Cl^- を含む程度で、その量に大差がないことは注目される。

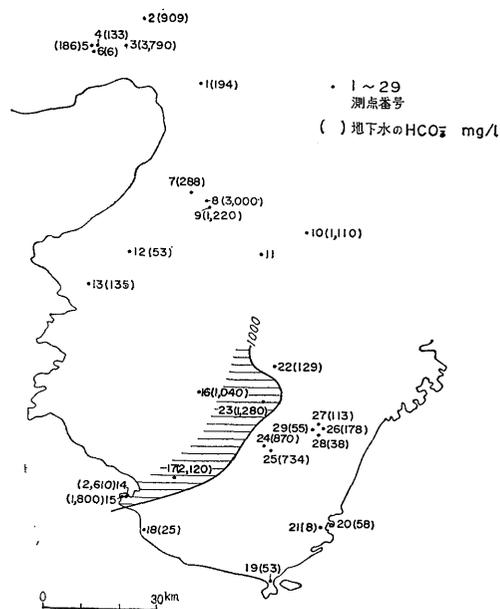
CO_2 、 Cl^- 、 Br^-/Cl^- などの資料を総合して、 Cl^- の成因を考えると、有馬と大阪府南部地区では火成活動に大きく起因し、白浜、串本、勝浦は一部海水に、一部火成活動に由来するであろうと推定される。これに対して、半島南東部の熊野川流域の温泉と坑内水の Cl^- は、たとえば川湯(測点番号25)のように一部は火成活動に由来すると思われるもののほかに、紀州鉱山(測点番号26, 27, 29)の坑内水のように、大部分が新第三系の化石水的な地層水に由来すると思われるものにと2大別できると思われる。

7) 地下水中の HCO_3^- の分布

平面的分布は第6図のようである。すなわち、中央構造線の南側では、第2図のヘリウム分布図および第3図の N_2/He 分布図に類似した分布傾向が得られた。一般には、ヘリウムの多い地域は HCO_3^- の少ない地域にあたっている。

8) 遊離ガス中の He と H_2 の関係

調査表(第1表)をみると、温泉の場合に H_2 が遊離ガス中に存在すると、 He が検出される例が多いようである。



第6図 地下水中の HCO_3^- の分布
HCO₃⁻ in groundwater

ヘリウムが温泉湧出の現象・機構と何らかの関係をもっていることを暗示するものと考えたい。

以上に述べた事項から、当地のヘリウムは次に述べる地質的条件で産出すると推定する。

1) ガスを産出する地質の新旧が、当地では直接ヘリウム産状と関連しない。

2) 天然ガス中に占めるヘリウムの割合は、紀伊半島南東部の熊野川流域においてもっとも多い。そこは、新第三系の宮井層群が発達し、新第三紀の熊野酸性岩類の活動のある地域である。その地化学的指標の地域分布は、酸性火成岩類の分布と調和を保つように思われる。

3) 火成活動に伴って、地下深部から移動したヘリウムが、調査地内のヘリウムの分布を相当に左右しているようであり、紀州鉱山における測定値から考えると、地表下100~200mの新第三紀層中の地下水の値は、付近の温鉱泉で観測された測定値とよく対応する。すなわち、深度100~200mの資料で判断する限り、ヘリウムは熊野川流域の、 $N_2-CH_4-CO_2$ 型ないし N_2 型天然ガスにおいて、もっとも濃度が高い。

4) ヘリウムの分布状況や温鉱泉水の水質分布状況から推定すると、紀伊半島南半の、古生層、中生層および新生代の地層の層厚は、割合に薄いように判断される。このことは、天然ガス鉱床探査の立場からは必ずしも有利とは言えない。

6. 結 言

大阪市および神戸市付近から紀伊半島西部地域に産する天然ガスには、CO₂型、N₂型およびN₂-CH₄-CO₂型があるが、いずれの遊離ガスもヘリウムの含有量は少なく、最高は勝浦温泉の0.016%にすぎない。またHe/N₂値は、もっとも大きいもので、有馬温泉の、1対362にすぎない。

CO₂型の天然ガスで、1坑井あたり650 m³/dayに達する産出量を示す場合もあるが、既存の坑井からヘリウムを経済的に採取することは到底できない。

比較的良好にヘリウムが検出できる半島南東部の熊野川流域においても、新第三系のなかに経済的ヘリウム鉱床が成立する公算は、現在のところ全く考えられない。

(昭和43年11月稿)

主 要 文 献

- 早瀬一・石坂恭一 (1967) : Rb-Sr 法による地質年令 (I) —— 西南日本 ——, 岩礦誌, vol. 58, p. 201-212
- 市原優子・市原 実 (1968) : 大阪層群の泥質堆積物に含まれているアミノ酸, 地質雑, vol. 74, p. 233-238
- 河野義礼・植田良夫 (1967) : 本邦 火成岩の K-Ar dating (VI) —— 花崗岩類, 総括 ——, 岩礦誌, vol. 57, p. 177-187
- KAWANO, Y. & UEDA, Y. (1967) : Periods of the igneous activities of the granitic rocks in Japan by K-A dating method, *Tectono-*

physics, Elsevier Publishing Company, Amsterdam.

- 上月順治 (1962) : 有馬温泉の研究, 日本書院, 東京
- 牧 真一・本島公司・米谷 宏・安藤直行 (1964) : 常磐炭田ガス組成に関する 2, 3 の地球化学的考察, 昭和39年度地球化学討論会要旨集, p. 120-121
- 牧 真一・矢崎清貫・比留川貴・米谷 宏 (1966) : 山形県下のヘリウム資源について, 地質調月, vol. 17, p. 695-715
- 牧 真一・本島公司 (1966) : 常磐炭田地区のヘリウムについて, 昭和41年度地球化学討論会要旨集, p. 197
- 本島公司 (1961) : ヘリウム資源について, 地質ニュース, no. 87, p. 1-8
- 本島公司 (1967) : 天然ガスの組成, 分類および成因, 天然ガス, 12月号, p. 6-15
- 中村久由・前田憲二郎・鈴木 孝 (1958) : 紀伊半島中南部地方の温泉群について, 地質調月, vol. 9, p. 357-370
- 中村久由 (1962) : 本邦諸温泉の地質学的研究, 地質調報, no. 192
- 野沢 保 (1968) : 西南日本外帯およびその延長地域における花崗質岩石の同位元素年令, 1968年における総括と火成作用北上説, 地質雑, vol. 74, p. 485-489
- 炭酸温泉科学研究所 (1954) : 有馬温泉の研究
- 和歌山県衛生部 (1960) : 勝浦湯川温泉, 湯峯川湯温泉, 和歌山県温泉調査報告