

本州西部の温泉のリチウム含有量

逸 見 吉 之 助

岡山大学温泉研究所 地質学部門

草 地 功

岡山大学教育学部理科教室

1. 緒 言

温泉水中にしばしば多量のリチウムが含有されることはすでに一般に知られていることであり、WHITE (1957 a, b) は、温泉水中のリチウムとナトリウムの比が、とくにリチウム含有量の大きい火山性の温泉とその他の温泉や湧水との区別についての重要な基準となりうることを示している。

日本においても南 (1941)、山県 (1951)、池田 (1955)らの報告があり、最近では太秦ら (1960) は北海道・青森県の温泉 144 泉源についての分析を行なっている。

筆者らは岩圏・水圏の種々の試料についてリチウムを分析中であり、そのうち、ろう石鉱物中のリチウムについてはすでに報告している (逸見ら, 1966)。今回は温泉水の分析結果を報告したい。現在まで約 60 例の分析を行なっているが、調査した地域も限られており、また調査範囲内にも未分析のものも多く、結論的な考察は今後の研究にまつほかないが、現在までの結果のみからも温泉水中のリチウム存在の規則性に関するある程度までの知識が得られたものと考え、一応報告としてまとめた。

分析法の決定その他に関して岡山大学教育学部沼野忠之講師の御助力に負う点が大きかった。また試料の採取については各方面の御援助を仰いだ。報告に際して心から謝意を表する。

2. 試 料

採水地点は表 2 に示す通りであるが、これを地域的にまとめて見れば次のようになる。

- イ. 岡山県内の温度のある温泉のほとんど全部と相当数の冷泉。
- ロ. 鳥取県・島根県の有名温泉の大部分。
- ハ. リチウム含有量の多いことで有名な兵庫県有馬温泉。
- ニ. 別府その他火山地域の温泉数例。
- ホ. 海水のほか温泉以外の水で参考になるもの数例。

一つの温泉地で多数の泉源のある所では 2 個所以上の泉源から採取して別個に分析した。

温泉水の採取は湯郷および三朝のものを除いて、昭和 39 年 6 月から同年 12 月までの間である。

3. 分 析 法

リチウムの分析には古くは分光法あるいは重量法を用いたものが多く、最近では炎光法が一般に利用されている。筆者らは陽イオン交換樹脂によってリチウムイオンを単独に分離した上で定量を行なった。

定量については、予備実験として滴定法と炎光法との優劣を検討したところ、滴定法が方法も簡便であり、精度もまさっていたので、硝酸銀による滴定を採用した。

樹脂は Amberlite CG-120 を用い、一般には 100 ml のカラムを用いたが、比較的リチウム含有量の多い温泉水では 25 ml のカラムで十分であり、一方海水のようにナトリウムに比してリチウムの少い試料では 500 ml の樹脂によって分離した。

分析は表 1 に示す方法に従った。まず、一般には温泉水をそのまま、また塩素イオン以外のイオンの多いものでは一度乾固した後に適当な濃度の水溶液として樹脂に吸着させる。溶離液としては $1.5 \text{ N HCl} : \text{CH}_3\text{OH} = 2 : 1$ の混合液を用い、これによってリチウムを他のイオンより前に溶出させる。この含リチウム部を蒸発乾固した後に水を加えて、同種の樹脂 10 ml のカラムに吸着させて精製する。これを乾固した後に 150°C に乾燥して硝酸銀滴定を行なう。

他の無機陽イオンについては存在量の比較的多いもののみを分析したので、リチウムの分析とは別に温泉水 50 ml を用いて別のカラムによって分離した後にその量を定量する。

4. 分 析 結 果

分析結果は表 2 に示す通りである。全体の約 3 分の 1

に当る 19 の温泉水中に 1 mg/l 以上のリチウムを認め、最高値は有馬温泉天神湯の 50.8 mg/l であった。

5. 考 察

分析した本州西部の温泉はほとんど花崗岩中を上昇して来たと推定される位置にあり、この意味では、少なくとも大部分は、地質学的に花崗岩質温泉と称されるべきものであろう。

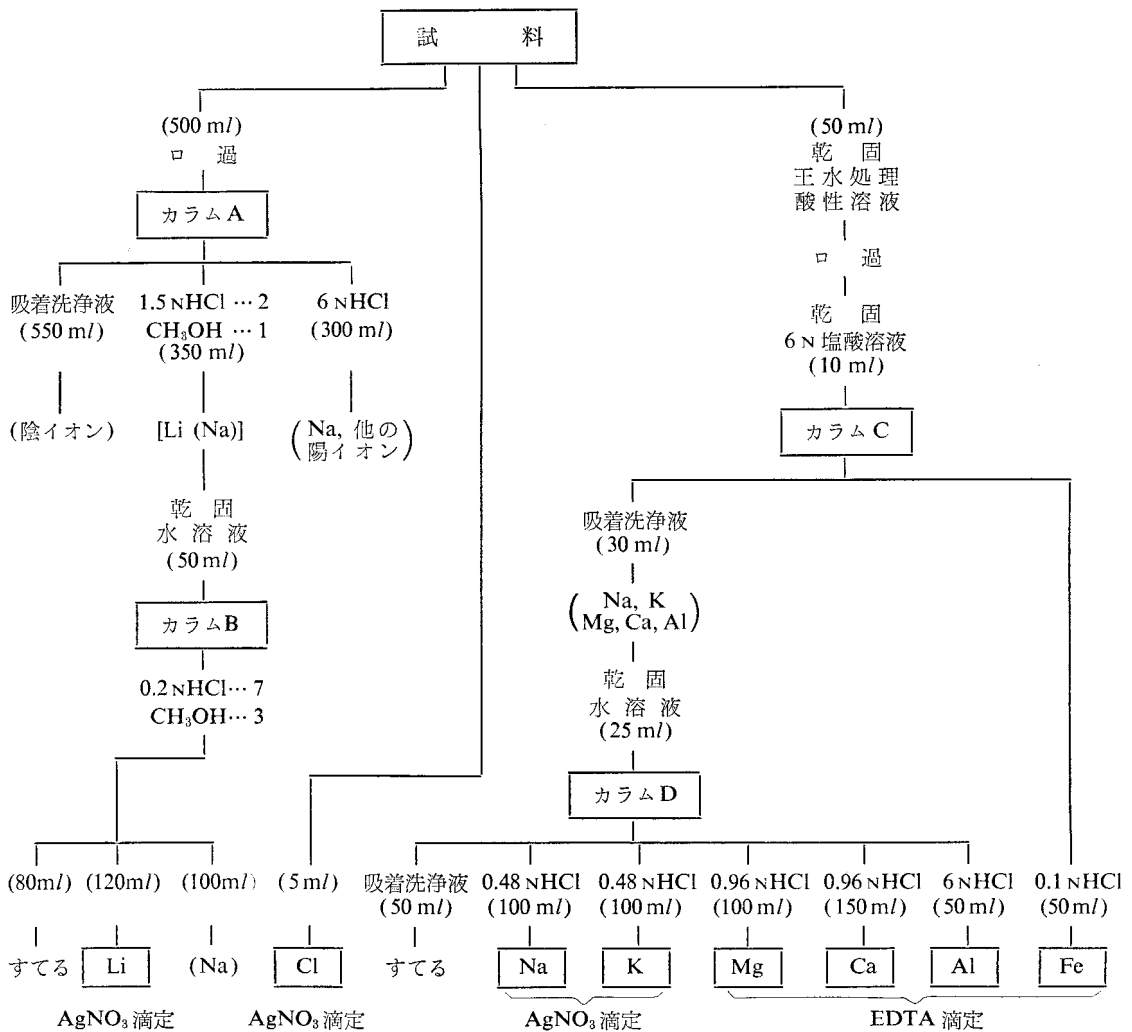
成分的には一部に HCO_3^- 、 SO_4^{2-} などの陰イオンに

富むものもあるが、大部分のものは陰イオンのほとんどが Cl であり、陽イオンとしては Na を主成分とし、Ca がそれに次いで多く、WHITE ら (1963) がいう “spring water similar to oil-field brines of the sodium-calcium chloride type” の一種であろう。

分析された水のリチウム含有量とナトリウム含有量との関係は図 1 に示されている。また表 3 では表 2 の分析表から同一温泉地で類似の値を示す例を除いたものについて Li, Na 含有量および Li/Na, Li/Mg 比を表示した。

表 3 によれば、ナトリウム含有量は 0.02 g/l から

表 1. イオン交換樹脂による温泉水の分析法



カラム A : Amberlite CG - 120 100 ml
 カラム B : Amberlite CG - 120 10 ml
 カラム C : Dowex 1X - 8 10 ml
 カラム D : Amberlite CG - 120 10 ml

20g/lにわたっており、リチウム含有量も 0.05mg/lから 51 mg/lにわたって変化しているのに対して、(Li/Na)× 10³の値は本州西部の温泉では、特別なものを除き0.5から 3.8までの範囲にあり、比較的安定していることがわかる。

花崗岩中のリチウムとナトリウムとの比率を TAYLOR (1964) が採用した含有量 (Li=30 ppm, Na=2.77%) から求めると、(Li/Na)× 10³ = 1.1 になり、温泉水中の比率は大体これに近く、ナトリウム含有量の多い (100 mg/l以上) 温泉ではこの値よりやや大きいか大体等しい程度であり、塩分の少ないものでは一般に岩石の値よりやや低い傾向を示していることになる。

Li と Na とのこのような相関は Na と K, Ca, Mg との関係についての相関よりやや著しく、Na と Fe, Al との間の相関に比してきわめて著しい。

このような関係が本州西部の温泉に特有なものか、あるいは他の地域にもこのような関係を示す温泉地帯があるものかは今後の研究にまつ以外にない。ただ火山地域の温泉がこの関係からはずれることは筆者らの別府温泉の分析からも予想されることであり、また WHITE (1957a, b) や太秦ら (1960) の報告からも知られることである。

図1に示された Li と Na との関係において、Li/Na の値の異常に低い皆生温泉は湧出機構から考えて海水の

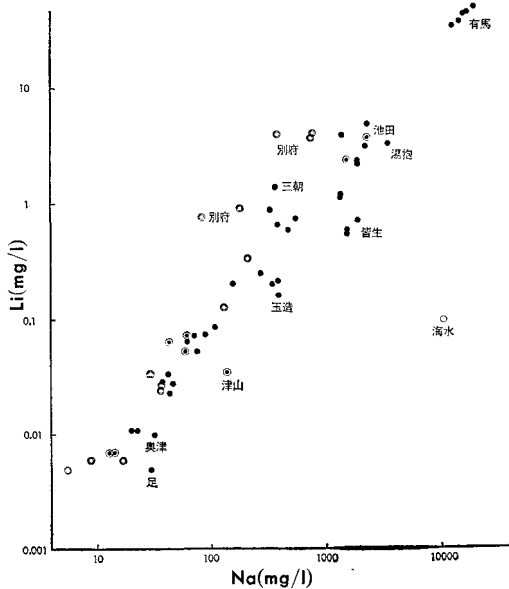


図1. Li, Na 関係図

- 本州西部の温泉
- 本州西部の冷泉
- ◎ 火山地域の温泉
- その他

混入が当然ある温泉であり、このほか海岸に近い玉造温泉その他も Na の多さに比して Li がやや少ない。これらの温泉水中にもある程度の海水の混入が考えられ、適当な仮定を設ければ混入率および混入前の化学組成が計算できる。

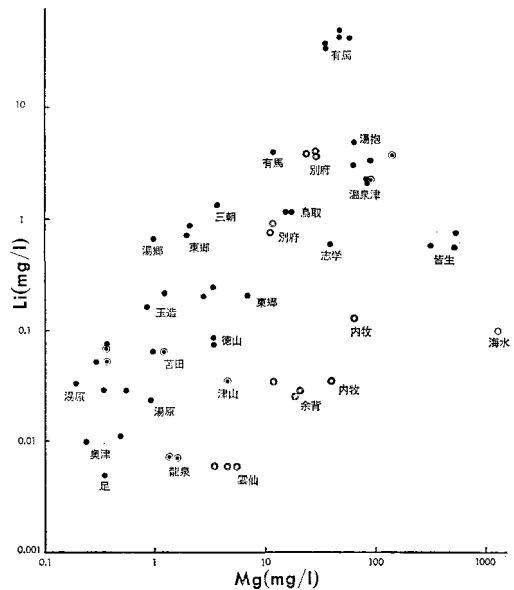


図2. Li, Mg 関係図

- 本州西部の温泉
- 本州西部の冷泉
- ◎ 火山地域の温泉
- その他

温泉水の海水との差については Li/Na 比のみならず、Mg/Na 比も特徴的である。図2においては Li/Mg の関係を示したが、この関係によって見られることは、天然水全体としてはこの値はほとんど相関が認められない程度であるが、本州西部の温泉についてのみ考えれば Li と Na との相関ほどではないが相当程度の相関が認められる。この関係についても皆生その他海岸に近い温泉中には Li/Mg の値の低いものがある。

温泉水中に含まれている物質は、

- A: 岩漿水中に含まれていたもの
- B: 地下深所を流れる水によって周囲の岩石中の成分が溶解したもの
- C: 地表近くで温泉水中に混入した別の水に含まれていたもの

の合計から

- D: 沈澱その他により途中で除かれたもの

を減じた結果である。

今 B の成分を主とし、しかも各温泉水の上昇する途中に存在する岩石が一様であり、沈澱その他の除去現象が

表2. 温泉水の分析結果 (mg/l)

記号	番号	温泉名	県名	温度	pH	Li	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe	Cl
●	1	湯郷	岡山	42.9	7.57	0.661	386	5.17	0.98	229			971
●	2	三朝分	室鳥取			0.882	333	18.0	2.04	28.5	0.81	0.56	377
●	3	〃源	〃泉		8.52	1.37	360	24.2	3.65	37.7	0.54	0.56	467
●	4	奥津酒屋	岡山	36	7.86	0.011	21.0	1.82	0.49	4.45	0.27	0.28	5.64
●	5	〃鶴の	〃湯	40	8.02	0.011	23.3	2.20	0.49	5.21	0.41	0.28	11.7
●	6	〃奥津	〃荘	42.8	8.00	0.010	32.6	1.60	0.24	3.69	0.27	0.28	14.5
●	7	湯原町菅源	〃泉		8.14	0.029	37.7	1.68	0.54	3.01	0.32	0.56	21.3
●	8	〃ダム下露	〃天		8.17	0.023	43.3	1.70	0.92	3.21	0.22	0.28	24.2
●	9	八幡	〃	27	7.54	0.052	76.8	1.94	0.29	11.4	0.35	0.45	83.7
●	10	小森	〃	29	9.23	0.072	72.5	1.21	0.37	3.13	0.41	0.28	35.2
○	11	鶯の巢上	竹荘		9.28	0.053	59.8	1.21	0.37	2.41	0.41	0.28	13.2
○	12	〃真竹	〃荘	17.4	9.18	0.068	64.4	1.54	0.37	1.85	0.27	0.28	18.7
●	13	真賀	〃	39	8.94	0.028	47.0	1.18	0.34	3.74	0.27	0.28	18.0
○	14	龍泉閣	〃	19	7.38	0.007	13.2	1.71	1.58	6.83	0.41	0.28	6.82
●	15	徳山1	号	23	7.90	0.087	109	5.27	3.36	23.5	0.65	0.28	187
●	16	〃2	号		7.83	0.075	89.1	4.05	3.41	17.1	0.60	0.28	136
○	17	〃3	号	16	7.88	0.007	14.0	3.36	1.44	4.26	0.27	0.55	12.5
○	18	塩釜川	〃	10	7.56	0.005	5.61	1.22	1.66	5.66	0.65	0.56	8.65
○	19	旭川	〃		6.94	0.000	6.95	2.30	1.68	7.75	0.27	0.56	10.6
○	20	苦汁	〃			5.21	2.69・10 ⁴	2.17・10 ⁴	7.05・10 ⁴	1.00・10 ³	216	1.40・10 ³	2.00・10 ⁵
○	21	海水米崎付	近		6.61	0.139	9.47・10 ³	342	1.12・10 ³	367			1.71・10 ⁴
○	22	海田	〃	19	8.36	0.065	44.6	0.92	1.20	14.8	0.48	0.55	15.9
●	23	湯の瀬	〃	27.4	9.50	0.065	63.5	1.07	0.96	4.34	1.06	0.88	27.3
●	24	鳥取一の湯	鳥取	48	7.44	1.13	1.37・10 ³	34.2	15.3	149	3.19	6.23	959
●	25	〃新旅	〃館	47.3	7.48	1.16	1.39・10 ³	34.5	17.0	152	2.34	1.10	988
●	26	東郷鶴の	〃家	65	7.52	0.742	543	17.1	1.96	156	0.94	1.10	806
●	27	〃松の	〃家	56	7.32	0.212	355	45.4	6.83	112	3.19	1.10	489
●	28	浜村浜の	〃家	62	7.44	0.208	156	13.6	2.76	121	3.22	4.13	319
●	29	〃小谷	〃館	46	7.36	0.247	278	9.99	3.35	182	2.76	4.40	741
○	30	津山	岡山	18.5	7.54	0.035	141	2.88	4.65	2.61	0.64	1.65	39.8
○	31	別府海地	大分	98	2.12	3.68	743	160	29.0	80.9	9.30	24.8	1.12・10 ³
○	32	〃鶴見地	〃獄	75	7.20	0.034	30.7	5.94	11.5	25.0	1.06	2.20	22.0

◎	33	別府	龍カ	巻地	獄	大分	105	2.47	4.04	801	155	28.7	84.9	7.97	27.6	1.23・10 ³
◎	34	〃	〃	マ下	獄	〃	81	3.06	0.914	185	42.2	11.8	56.3	3.46	6.98	280
◎	35	〃	〃	の池	獄	〃	98	2.21	4.03	396	151	24.0	62.4	4.25	6.60	1.26・10 ³
◎	36	〃	〃	地	獄	〃	87	3.24	0.755	84.1	47.4	11.1	39.9	1.33	1.98	241
◎	37	内牧	角	万脈	館	熊本	46.8	8.23	0.128	129	41.3	63.2	94.3	1.33	1.10	118
◎	38	〃	〃	脈	館	〃	46.0	7.42	0.036	211	32.4	40.2	57.7	1.16	0.55	84.0
◎	39	雲仙	新	水	湯	長崎	92	2.50	0.006	9.24	4.15	3.47	11.6	5.40	1.43	4.26
◎	40	〃	〃	糸地	獄	〃	96.5	2.26	0.006	9.10	5.32	4.76	11.1	26.4	10.1	
◎	41	〃	〃	万地	獄	〃	98.5	2.78	0.006	17.5	8.37	5.59	17.4	21.8	2.46	
◎	42	余吾	1	号	号	東京	61	8.55	0.025	37.2	12.7	18.4	73.2	0.53	3.30	28.1
◎	43	〃	2	号	号	〃	64	7.10	0.028	37.2	14.1	20.0	77.6	0.79	8.74	34.7
●	44	有馬	温泉	会館	前湯	兵庫	51	6.55	3.99	1.36・10 ³	293	11.9	137	13.2	191	2.35・10 ³
●	45	〃	〃	明	湯	〃	98	4.78	44.1	1.65・10 ⁴	3,41・10 ³	47.6	3.08・10 ³	26.4	156	3.48・10 ⁴
●	46	〃	〃	神	湯	〃	98	5.29	50.8	1.87・10 ⁴	3.91・10 ³	47.6	3.63・10 ³	26.4	227	3.87・10 ⁴
●	47	〃	〃	楽	湯	〃	98	5.41	43.3	1.61・10 ⁴	3.32・10 ³	59.5	2.74・10 ³	26.4	118	3.18・10 ⁴
●	48	〃	〃	妬	湯	〃	98	5.80	34.8	1.27・10 ⁴	2.64・10 ³	35.7	2.35・10 ³	26.4	92.9	2.64・10 ⁴
●	49	〃	〃	御所	湯	〃	98	5.95	38.8	1.43・10 ⁴	2.89・10 ³	35.7	2.59・10 ³	26.4	114	2.85・10 ⁴
○	50	白鶴酒造株式会社(神戸)	〃	〃	湯	〃	21	7.54	0.000	27.3	12.3	6.18	49.2	0.87	0.55	130
●	51	皆生	18	号	号	鳥取	85	6.93	0.733	1.89・10 ³	50.0	548	560	3.69	2.19	5.07・10 ³
●	52	〃	8	号	号	〃	85	7.04	0.559	1.55・10 ³	39.8	521	620	4.22	2.73	3.99・10 ³
●	53	〃	〃	混	合湯	〃	85	6.96	0.581	1.55・10 ³	42.2	316	702	3.96	2.73	4.34・10 ³
●	54	玉造	干	代の	湯	鳥根	65	8.12	0.163	388	13.8	0.86	131	4.22	1.09	213
●	55	〃	〃	美	別館	〃	70	7.95	0.221	379	14.8	1.19	133	1.85	1.09	211
●	56	温泉津	藤	の	湯	〃	46	6.12	2.20	1.91・10 ³	74.5	85.6	448	3.96	2.73	2.74・10 ³
●	57	湯	抱	1	号	〃	50	6.22	2.28	1.90・10 ³	74.9	83.2	454	3.17	3.28	2.83・10 ³
●	58	〃	〃	〃	号	〃	33	6.58	3.35	3.48・10 ³	203	92.2	324	3.96	4.64	4.26・10 ³
●	59	〃	〃	〃	号	〃	33	6.67	4.85	2.28・10 ³	111	65.2	227	2.06	3.39	3.10・10 ³
●	60	〃	〃	〃	号	〃	33	6.82	3.07	2.18・10 ³	135	63.8	213	3.64	1.72	2.82・10 ³
●	61	志学	8	号	号	〃	38	6.48	0.613	470	50.0	39.0	107	3.69	3.28	839
◎	62	池田	3	号	号	〃	17	7.55	2.32	1.55・10 ³	145	89.4	220	4.42	1.62	2.36・10 ³
◎	63	〃	〃	〃	号	〃	15	6.04	3.72	2.29・10 ³	219	149	345	6.07	2.73	3.44・10 ³
●	64	足	湯	原	町	岡山	38.5	8.82	0.005	30.5	1.08	0.35	4.64	0.91	0.65	10.0
●	65	湯	〃	〃	下川	〃	49.5	9.28	0.034	42.9	1.31	0.19	2.78	0.91	0.54	20.8

採水時期：昭和39年6年～12月

◎：本州西部の温泉 ○：その他

●：本州西部の温泉 ◎：火山地域の温泉 ○：その他

著しくない場合があるとすれば、分析結果のようなリチウムその他の含有量の関係になり得ることは十分予想されることであり、本州西部の各温泉ともほぼ類似した花崗岩中を上昇して来た間にほぼ一定の Li/Na 比になったものと解釈することができる。

表 3. Li, Na 含有量と Li/Na, Li/Mg 比

1. 本州西部の温泉

番号	地名	Li mg/l	Na mg/l	Li/Na 10^{-3}	Li/Mg
46	有馬	50.8	$1.87 \cdot 10^4$	2.72	1.067
48	"	34.8	$1.27 \cdot 10^4$	2.74	0.975
59	湯抱馬	4.85	$2.28 \cdot 10^3$	2.14	0.074
44	有馬	3.99	$1.36 \cdot 10^3$	2.93	0.335
58	湯抱	3.35	$3.48 \cdot 10^3$	0.96	0.036
57	温泉津	2.28	$1.90 \cdot 10^3$	1.20	0.027
3	三朝	1.37	360	3.81	0.375
25	鳥取	1.16	$1.39 \cdot 10^3$	0.83	0.068
26	東郷	0.742	543	1.34	0.379
51	皆生	0.733	$1.89 \cdot 10^3$	0.39	0.0013
1	湯郷	0.661	386	1.71	0.674
61	志学	0.613	470	1.30	0.016
29	浜村	0.247	278	1.33	0.075
55	玉造	0.221	379	0.58	0.186
27	東郷	0.212	355	0.60	0.031
15	徳山	0.087	109	0.80	0.026
10	小森	0.072	72.5	0.99	0.195
23	湯の瀬	0.065	63.5	1.02	0.068
9	八幡	0.052	76.8	0.68	0.179
7	湯原	0.029	37.7	0.77	0.054
40	真賀	0.028	47.0	0.60	0.082
4	奥津	0.011	21.0	0.52	0.022
64	足	0.005	30.5	0.16	0.014

2. 本州西部の冷泉

63	池田	3.72	$2.29 \cdot 10^3$	1.63	0.025
12	鷺の巣	0.068	64.4	1.06	0.184
22	苦田	0.065	44.6	1.46	0.054
14	龍泉	0.007	13.2	0.53	0.0004

3. 火山地域の温泉

33	別府	4.04	801	5.04	0.141
35	"	4.03	396	10.18	0.168
37	内牧	0.128	129	0.99	0.0020
32	別府	0.034	30.7	1.11	0.0030
43	余背	0.028	37.2	0.75	0.0014
40	雲仙	0.006	9.24	0.65	0.0017

4. 海水

21	岡山県	0.139	$9.47 \cdot 10^3$	0.0147	0.00012
----	-----	-------	-------------------	--------	---------

6. 結 語

本州西部の相当数の温泉水中のリチウムの含有量を分析した結果から、この地域の温泉にはリチウム含有量とナトリウム含有量との間に著しい相関関係のあることが明らかになった。このような関係を示す原因は温泉成分の大部分が上昇途中にあった岩石からの溶解によるものであり、しかもその岩石の大部分がほぼ一樣な花崗岩であることにありと解釈した。

引用文献

- 逸見吉之助, 佐藤禎秀, 草地功 (1966). ろう石鉱物のリチウム含有量. 岡山大学地学研究報告, **1**, 63-65.
- 池田長生 (1955). 有馬温泉の化学的研究 (第3-4報). 日化, **76**, 716-721.
- 南 英一 (1941). 本邦の主として鉱泉中に含有せられる稀アルカリ金属元素に就て. 日化, **62**, 665-668.
- TAYLOR, S. R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- 太秦康光, 那須義和, 那須淑子 (1960). 温泉の化学的研究 (第59報) 温泉水中のリチウム. 日化, **81**, 45-52.
- WHITE, D. E. (1957 a). Thermal waters of volcanic origin. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **68**, 1637-1658.
- (1957 b). Magmatic, connate and metamorphic waters. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **68**, 1659-1682.
- , et al. (1963). Data of geochemistry (6th Ed.), Chapter F. *U. S. Geol. Survey, Professional Paper 440-F*.
- 山県 登 (1951). 稀アルカリ元素の地球化学的研究 (第3-4報). 日化, **72**, 154-161.

LITHIUM CONTENTS IN THE HOT SPRING WATERS IN WESTERN JAPAN

by Kitinosuke HENMI, *Institute for Thermal Spring Research, Okayama University* and Isao KUSACHI, *Faculty of Education, Okayama University*.

Abstract Sixty-five samples of mineral waters (mainly above 25°C) from western Japan were analyzed for their Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, and Cl contents. The determination of Li was carried out by argentimetric titration of LiCl after the removal of other components by the cation exchange chromatography.

A significant correlation between Li and Na concentrations is demonstrated in most samples, in which the contamination of sea water is hardly conceivable. This strong correlation of Li and Na can plausibly be explained assuming that these com-

ponents have dissolved into the ascending mineral waters from the country rocks having fairly uniform Li to Na ratios. In this connection it is noted that western Japan is characteristic of the vast outcrops of granodioritic or granitic rocks.