

温泉の地球化学的研究

第6報 鑛泉中のリチウムに就て (其の1)

*石館守三 **益子安 ***甘露寺泰雄 ****佐藤幸二

(※東京大学医学部薬学科***中央温泉研究所)

(昭和32年11月15日受理)

1. 緒 言

リチウムの地球化学的研究としては、南氏¹⁾、山形氏等²⁾の研究があつて、何れもアルカリ元素としての総合的な立場から、リチウムに就て色々検討されている。両氏の分析法として採用せられている方法は、発光スペクトル法であるが、筆者等は、今回さきに発表した発光分析法³⁾を用いてリチウムの定量を行い、且つリチウム—ナトリウム比の地球化学的意義及びそれを利用して、温泉への海水の混入率の推定等に就て、いささかの知見を得たのでここに報告する。

2. 分析法

リチウムの発光法による定量法に関しては、こゝでは省略し、その要旨だけを述べることにする。

鑛泉中のリチウムの含有量は、1000 μ /l 以下の場合が多いので、鑛泉試料をそのまま直接に発光分析に附すと、リチウム濃度が測定器の感度以下となり、定量分析は不可能である。又鑛泉を定量可能な感度に達する迄濃縮を行えば、共存するカチオン（例えば、大過剰のナトリウムイオン）、アニオン（例えば、硫酸イオン）等が、同時に濃縮せられる結果、それ等の影響を受け、やはり正確な定量分析は期し難い。そして筆者等は、試料一定量をカチオン交換樹脂（IR-120）に通し、カチオンを吸着させた後、之を 0.2N HCl—50% メタノール溶液で溶離すれば、溶離液中にリチウムがナトリウムと分離されて溶出するので、溶離液の一定範囲を採取として発光分析を行う。この方法によれば、リチウムイオンのみが、濃縮せられることになり、且つメタノール溶媒で発光分析を行うので感度がただの水溶液の場合に比較して、はるかに良いという利点がある。

3. 分析結果

上述の方法により、36ヶ所の温泉に就ての分析成績を Table I に示す、同時にナトリウムをも定量し、リチウム—ナトリウム比（重量比）を計算した。

いま、で分析を行つた範囲で、次の各項に就て説明すれば、

(a) リチウム含有量

今迄、報告された中で、リチウム含有量が多い温泉としては、有馬新温泉（59mg/l）があるが、今回の余等の分析によれば、和倉（10mg/l）、磯部（8mg/l）等は、含有量の多い例で、伊東温泉（0.026~0.125mg/l）は少い例である。泉質は、共に食塩泉であるが、この様にナトリウム含量の多いもの必ずしもリチウムが多いとは限らない事は注目に値する。これに就ては後述する。

(b) リチウム—ナトリウム比 (Li/Na比)

Li/Naの大きい温泉としては、四万（30.6~31.0 $\times 10^{-4}$ ）和倉（22.9 $\times 10^{-4}$ ）、上諏訪（20.5 $\times 10^{-4}$ ）、下部（14.0 $\times 10^{-4}$ ）、法師（14.0 $\times 10^{-4}$ ）、箱根小湧谷（13.8 $\times 10^{-4}$ ）等が之に属する。

山県氏²⁾の報告より、Li/Naを計算すれば、入之波（63.8~50.8 $\times 10^{-4}$ ）、川原湯（17.1 $\times 10^{-4}$ ）等が大きい例であつて、概して、10 $\times 10^{-4}$ 以下の温泉例が非常に多い。

南氏は、リチウムの多い温泉として、有馬、瀬波等を報告せられているが、そのLi/Naを計算すれば、有馬は、32 $\times 10^{-4}$ 程度となる。

Li/Naの少い温泉としては、伊東温泉（0.26~2.08 $\times 10^{-4}$ ）があげられるが、海水が0.17 $\times 10^{-4}$

で最小値を示している。

以上を総括考察すれば

(イ) Li/Naは、筆者等が今迄の実験例では、 30×10^{-4} 程度が最高である。しかし山県氏の場合の如く、 64×10^{-4} 程度の値を示すものもあるが、概して 30×10^{-4} 以上のものは希であつて、 10×10^{-4} 以下が大多数を示す。

(ロ) Li/Naが小さい温泉は、海岸近くに湧出する例が比較的多い。

(ハ) Li/Naは、海水が最少である。

(ニ) 海岸近くに湧出する温泉について、そのLi/Naは、伊東の如く海水の値に近いものと、和倉の如く海水の値からはなれているものの両者が存在する。

この様にLi/Naが、海水が最小で、且温泉によつて差異を生ずることは、地球化学的に極めて興味ある問題であつて、温泉の湧出機構と密接な関係があり、地下に於ける温泉と海水の混合の状態を推定する一つの根拠となり得るものと考えらる。これに就ては、目下地区別に実験例を増加して種々検討中であるので後報にゆずり、今回は、(ロ)、(ハ)、(ニ)、の結果を利用して海岸の近くに湧出する温泉の海水混入率の計算を試みた。

4. 海水混入率の計算

この問題を論ずるに当つては、先ず理想状態として、海岸近くに湧出する温泉を、海水部分と、仮りに、真の温泉部分と名づける部分とに分け、実際湧出している温泉は、この二成分より成立していると仮定してみた。(実際には、この他に地下水等が混入していると考えられる。)

今海水の混入をa%

海水部分の Na, Li, 濃度を夫々 N_1, L_1 ,

温泉部分の Na, Li, 濃度を夫々 N_2, L_2 ,

測定した実際湧出している温泉の

Na, Li 濃度を夫々 N_3, L_3 ,

とすれば、

$$\text{Naに就ては } (100-a) N_2 + aN_1 = 100N_3 \dots\dots(1)$$

$$\text{Liに就ては } (100-a) L_2 + aL_1 = 100L_3 \dots\dots(2)$$

(1) (2)、より

$$\frac{L_2}{N_2} = \frac{100L_3 - aL_1}{100N_3 - aN_1} \dots\dots\dots(3)$$

この L_2/N_2 は、仮りに温泉部分と名づけた部分のリチウム-ナトリウム比である。

$$\frac{L_2}{N_2} = A \text{ とすれば } \dots\dots\dots(4)$$

$$a = \frac{(AN_3 - L_3)}{AN_1 - L_1} \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

(5)式に於て N_3, L_3 は測定値、 N_1, L_1 は共に海水部分の Na, Li, 濃度で、之は海水が何等変化せず、そのまゝ混入したと仮定すれば恒数として取扱うことが出来る。従つてAが既知なれば混入率aは計算可能である。こゝにAは(3)(4)式でわかる如く、仮りに真の温泉部分と名づけた部分のリチウム-ナトリウム比である。此の値が如何なる数値かは判明しないが、筆者等は、Table I で示された諸々の温泉の中で、海水の混入をまず考え難い温泉のリチウム-ナトリウム比を代入する方法を試みた。この値の最低値として山中温泉 1.5×10^{-4} を、最高値として有馬温泉 32.4×10^{-4} ^(註) を採用して混入率aの範囲を計算した。これをTable II に示す。

(註) 黒田和夫氏

Table I Contents and Ratio of Lithium and Sodium Ion
in the Mineral Spring of Japan

Name	Na Content mg/L	Li Content r/L	Li-Na Ratio Li/Na. 10 ⁴	Characteristics
Kowakidani 小 湧 谷	835.0	1150	13.8	Weak Common Salt Spring
Yugawara 湯 河 原	673.9	510	7.55	Weak Common Salt Spring
Sojo 相 乗	3050.	3400	11.2	Muriated Ferruginous Spring
Yoshizaki 吉 崎	3800.	300	0.79	Muriated Common Salt Spring
Oku yugawara 奥湯河原	555.0	560	10.8	Sulphated Common Salt Spring
Shima Takinoyu) 四万滝ノ湯	586.0	1820	31.1	Weak Common Salt Spring
Shima(Tubamenoyu) 四万湯	281.5	860	30.6	Weak Common Salt Spring
kiga 木 賀	265.0	135	5.1	Weak Common Salt Spring
Tsurumi 鶴 見	2077.	125	0.6	Alkaline Common Salt Spring
Karasugawa 烏 川	655.5	40	0.61	Alkaline Hydrogen Sulphied Spring
Awara 芦 原	825.0	425	5.15	Earthy Muriated Common Salt Spring
Awara 芦 原	1250.	725	5.80	Earthy Muriated Common Salt Spring
Awara 芦 原	2400.	1300	5.42	Earthy Muriated Common Salt Spring
Atami(Ogawayu) 熱海小川湯	955.0	375	3.93	Sulphated Common Salt Spring
Atami(Miurayu) 熱海三浦湯	1750.	850	4.86	Muriated Gypsum Spring
Kofu(Ekimaeonsen) 甲府駅前温泉	350.	58	1.66	Weak Common Salt Spring
Daigo 太 子	281.0	50	1.78	Saline Spring
Isobe(Kenyugensen) 磯 部 有 泉	8100.	7100	8.76	Alkaline Strong Common Salt Spring
Ito (Matsu 145) 伊 東 松 145	3807.	100	0.26	Earthy Muriated Common Salt Spring
Ito (Kusumi 46) 伊 東 玖 46	576.4	26	0.45	Common Salt Spring
Ito (Matsu 9) 伊 東 松 9	2308.	126	0.54	Common Salt Spring
Ito (Matsu 149) 伊 東 松 149	482.4	32	0.66	Common Salt Spring
Ito (Matsu 261) 伊 東 松 261	2061.	80	0.39	Earthy Muriated Common Salt Spring
Ito (Oka 36) 伊 東 岡 36	874.9	40	0.46	Weak Common Salt Spring
Ito (Oka 25) 伊 東 岡 25	172.2	31	1.80	Simple Thermal Spring
Ito (Oka 237) 伊 東 岡 237	125.0	26	2.08	Simple Thermal Spring
Yamanaka 山 中	324.5	48.8	1.50	Sulphated Saline Spring
Naruko(Nominoie) 鳴 農 民 の 家	365.0	410	11.2	Earthy Saline Hydrogen Sulphid Spring
Naruko (Bunin 2) 鳴 子 分 院 2 号	575.0	280	4.87	Muriated Saline Spring
Yamashiro 山 代	330.9	140	4.24	Sulphated Muriated Saline Spring
Wakura 和 倉	4374.	10000	22.9	Earthy Muriated Common Salt Spring
Kamisuwai(No. 2) 上 諏 訪 2 号	255.4	520	20.4	Weak Common Salt Spring
Awazu 粟 津	538.4	166	3.09	Muriated Saline Spring
Akazaki 赤 崎	626.0	52	0.83	Alkaline Common Salt Spring
Shimobe 下 部	82.77	120	14.5	Simple Thermal Spring
Hoshi 法 師	101.5	142	14.0	Gypsum Spring
Sea Water 海 水	10400.	180	0.17	

Table II Mixed percentage of Sea Water

Name		Mixed Percentage
Tsurumi	鶴 見	13.6 ~ 19.8
Karasugawa	烏 川	4.2 ~ 6.2
Ito (Matsu 145)	伊 東 松 145	34.2 ~ 36.2
Ito (Kusumi 46)	伊 東 玖 46	4.4 ~ 5.5
Ito (Matsu 9)	伊 東 松 9	16.0 ~ 22.0
Ito (Matsu 149)	伊 東 松 149	2.9 ~ 4.6
Ito (Mathu 261)	伊 東 松 261	16.5 ~ 19.8
Ito (Oka 36)	伊 東 岡 36	6.6 ~ 8.35
Ito (Oka 25)	伊 東 岡 25	-0.38 ~ 1.6
Ito (Oka 237)	伊 東 岡 237	-0.51 ~ 1.1
Atami (Ogawayu)	熱海小川湯	-16.8 ~ 8.1
Atami (Miurayu)	熱海三浦湯	-42.5 ~ 14.4
Wakura	和 倉	-67.5 ~ 12.6
Awazu	粟 津	-6.2 ~ 4.7
Akazaki	赤 崎	3.1 ~ 5.9
Yoshizaki	吉 崎	19.5 ~ 35.8

Table II に示される温泉は、何れも海岸近くに湧出し、伊東温泉等は、しばしば海水混入の有無が問題となつた温泉である。又鳥川、吉崎、鶴見等は冷鉱泉であり、鉱泉中の塩素イオン量が多い為、海水を汲み上げているかの如き疑いのある温泉である。

この表に於て計算値が負になる場合は、正の値の範囲を採用する。

かくして得られた混入率の範囲は予想以上に狭く 数パーセント以下と云う値にすぎぬ場合が多い。

(b)式Aの範囲としてLi/Na が現在迄の最高値を示す入之波温泉の値（山県氏の実験より計算した値） 63.8×10^{-4} を代入しても上限はあまり変らない値を示す。

さて、海水混入率Table II と、Li/Na Table I とを比較してみると、各温泉の間では、Li/Naが小さいもの必ずしも混入率が高くなく、この関係は直線ではない。即ち和倉の如きは、0~12.6%迄海水が混入しているが、Li/Naは 22.9×10^{-4} で可成り大きい。これと同じ程度の混入率（0~14.4%）を示す熱海（三浦湯）のLi/Naは、 4.86×10^{-4} となる。しかしながら、伊東の如く同一温泉地にて比較をすれば、Li/Naが小さいものは概して混入率が高く、Li/Naが大きいものは概して混入率が小さい傾向がある。勿論この事は、実験例が少ないので明確には断言出来ない。又、伊東温泉岡地区に湧出する温泉の海水混入率は極めて小さいことも興味のあることである。

以上の事を考慮すれば、この混入率の範囲は、全く無意味な数値とは考えられず、海岸地帯の温泉の特徴を或程度示しているものと考えられる。又、海水の混入を論ずるに当つては、リチウム、ナトリウム以外の成分に就いても検討が必要であり、之等に就ては、次の機会に発表する予定である。

結 論

鉱泉中のLi、Naを蛍光分析法で定量し、そのLi/Naを計算して、各温泉に就て比較検討した結果、地球化学的に興味ある知見を得た。

(1) Li/Naは、海水が最小であつて、温泉はそのほとんどすべてがこれより大きい値を有している。

(2) 以上の事を利用して海岸近くに湧出する温泉の海水混入率の計算を試み、かなり満足すべき結果を得た。この方法は、特に冷鉱泉が海水か温泉かと云う問題を解決するにあつて、有る程度の指標となり得るものと考えられる。

文 献

- 1) 南英一：日化、62、665 (1941)
- 2) 山県登：日化、72、154、157、247、(1951)
- 3) 益子安、甘露寺泰雄：葉誌76、441 (1956)

Geochemical Studies on the Mineral Springs part 6 Lithium-Sodium Ratio in Spring Water

※Morizo ISHIDATE, ※※Yasushi MASHIKO, ※※※Yasuo KANROJI, ※※Koji SATO

(※Pharm. Inst., Med. Fac., University of Tokyo & ※※Hot Spring Research Center)

The contents of lithium ion and sodium ion in thirty-six samples of mineral springs were determined by flame photometry [cf. J. Pharm. Soc, Japan, 76, 441 (1956)]. Results of the determination are shown in Table I. According to this table, the ratio of Li/Na (W/W in 1 L.) is generally smaller than 10^{-3} in majority of cases. In all the experiments, the value of Li/Na was larger than the ratio of Li/Na in sea water. In a few mineral springs containing comparatively large amount of lithium ion, the value of Li/Na in these springs was as much as $3\sim 6 \cdot 10^{-3}$.

Therefore, an attempt was made to calculate the mixed percentage ratio of sea water to the original mineral spring water before welling in the ground surface. The procedure of the calculation is shown by the following equation:

$$a = \frac{AN_3 - L_3}{AN_1 - L_1} \times 100$$

where a is the mixed percentage, A the Li/Na ratio of the original spring water, N_1 the Na content of sea water, N_3 the Na content of spring water at the ground surface, L_1 and L_3 the lithium content of sea water and spring water, respectively, at the ground surface. The results of the calculation are shown in Table 11, in which A in the above equation is substituted with the value of $1.5\sim 32.4 \cdot 10^{-4}$.

The calculation of the mixed percentage ratio, a , involving the hypothesis as which only the sea water is mixed into the original mineral spring water under the ground, it is clear at the same time that the value may be a datum to observe the really mixed percentage ratio of the sea water to original mineral spring water by the chemical analysis on the sampled mineral spring water.