

## 日本のいくつかの地熱地域における熱水・温泉水の Li, Cs 含有量とその地球化学的意味

阿部喜久男\*・茂野 博\*\*

ABE, K. and SHIGENO, H. (1986) Li and Cs concentrations in thermal and hot spring waters from some geothermal fields in Japan, and their significance. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 37(12), p. 625-646.

**Abstract :** Li and Cs concentrations were analyzed for 186 thermal and hot spring waters collected from the Sengan, Kurikoma and Hōhi geothermal fields, where most of Japanese geothermal power plants are located, and from some other areas. Behavior of Li and Cs in hydrothermal systems and their applications to exploration for geothermal resources were discussed being based on their relations to other components and the comparison with results of previous researches.

Although the Li concentration of thermal and hot spring waters is positively correlated with their Cl concentration, their Li / Cl mol ratio of about 0.003 to 0.03 is clearly lower than the ratio of the average crust (0.8) indicating that Li is not so typically 'soluble' as Cl and B. As a result, the applicability of Li as an indicator of reservoir rocks and tracer is restricted, except as an indicator of seawater or fossil seawater contribution.

The Li concentration of waters is also positively correlated with their Na concentration, and their Li / Na ratio tends to increase with their Na concentration. However, it seems difficult to use Li in quantitative geothermometers, because the Li / Na ratio shows wide scatter and the Li / Na ratio and Li concentration temperatures (FOUILLAC and MICHARD, 1981) applied to the thermal waters from the Ōnuma, Kakkonda geothermal power stations etc. are 50°C or more lower than the actual reservoir temperatures.

Fairly good coincidence of the Cs / Li mol ratio of waters (0.005-0.01) with the ratio of the average crust suggests similar behavior of Cs and Li in hydrothermal systems in general. However, scattering of the Cs / Li ratio of waters toward lower values with decrease of Li concentration indicates a tendency of Cs, compared to Li, to migrate from water to solid phases at shallow levels of hydrothermal systems.

The relatively low Li and Cs concentrations for waters from the Ōnuma and Kakkonda areas, where deep reservoirs are estimated to be composed of marine sedimentary rocks, suggest that release of Li and Cs from structures of clay minerals is more difficult than from glasses in volcanic and pyroclastic rocks.

The systematically decreasing Cs / Li ratio of waters from the Yubama, Yunokura and Nuruyu hot springs, which are distributed along a river for about 7 km in the Southern Kurikoma field, is probably caused by migration of Cs from the waters to solid phases such as zeolites and silica minerals, and of Li and Cl from rocks to the waters during long-distance lateral flow of the hot waters at shallow levels.

The relatively low Li / Na ratio and very low Cs / Li ratio found in the low-temperature waters of high Cl concentration from the Ebige and Nanashigure springs may be caused by contribution of fossil seawater and / or metamorphic water, and by selective adsorption of Cs to solid phases during long residence of the waters in low-temperature reservoirs.

\* 技術部

\*\* 地殻熱部

## 要 旨

現在稼働中の地熱発電所の多くが位置している仙岩、栗駒、豊肥およびその周辺地域等において186試料の熱水・温泉水を採取し、そのLi, Cs含有量を分析するとともに他の成分との関係の把握や従来の研究結果との比較を通じて、Li, Csの熱水系における挙動およびその熱水系資源調査・探査への利用の可能性について検討を行った。

分析した熱水・温泉水においてLi含有量はCl含有量と正の相関性を示すが、Li/Clモル比は一般に0.003~0.03程度と地殻の平均値(0.8)よりも明らかに低く、LiはClやBほど典型的な「可溶性」を示さない。このためLi/Cl比が非常に低いことで特徴づけられる海水(0.00005)や化石海水の寄与を示す場合等を除いて、Liは貯留層構成岩石の指標として、あるいはトレーサーとしての有効性が限定される。

一方、分析した熱水・温泉水においてLi含有量はNa含有量とも正の相関性を示し、Na含有量が高くなるに従ってLi/Na比が高くなる傾向が認められる。しかし、この傾向は分散が大きく、FOUILLAC and MICHARD (1981)のLi/Na温度計およびLi温度計を大沼・葛根田両地熱発電所の熱水に適用した結果は、貯留層温度よりも50°C以上低い温度を与えるなど、Liを定量的な温度指標として用いることは困難である。

分析した熱水・温泉水において、一般にCs/Liモル比(0.005~0.01)は地殻の平均値(0.008)にほぼ一致しており、CsとLiの挙動が熱水系内で類似していることを示している。しかし、熱水・温泉水のCs/Li比はLi含有量が低下するに従って低くなる方向に分散しており、熱水系の浅部ではCsがLiよりも固相へと移行する傾向が強いことを示している。

大沼・葛根田両地域の熱水・温泉水が相対的に低いLi, Cs含有量を示す原因については、深部の地熱貯留層が主に海成の堆積岩類で構成されるためにLi, Csが主に粘土鉱物の結晶構造中に存在しており、地熱貯留層が火山岩—火山砕屑岩類で構成されLi, Csが主にガラス中に存在する場合に比較して溶出し難い可能性が指摘される。

栗駒地域東南部で河川沿いに7 kmに渡って配列する湯浜—湯ノ倉—湯温泉に認められる系統的なCs/Li比の低下については、地下浅部における熱水の長距離水平流動に伴って岩石から熱水へのCl, Liの溶出が生じているのに対し、Csが熱水から固相へと移行していることが原因であると考えられる。

さらに低温でCl濃度の高い海老毛、七時雨の温泉水が相対的に低いLi/Na比に加えて非常に低いCs/Li比を示す原因としては、化石海水あるいは変成水の寄与に加えて、地下の低温の貯留層における長期の滞留間のCsの固相への選択的な吸着が考えられる。

## 1. はじめに

地熱地域に湧出する高温の熱水・温泉水において、アルカリ元素(Li, Na, K, Rb, Cs)のうち地殻中の存在度の高いNaとKは、一般に最も卓越する陽イオンとなっている。WHITE (1970), FOURNIER and TRUESDELL (1973), TRUESDELL (1975)などは、熱水・温泉水のNa, K含有量比が主に地下の高温の地熱貯留層における熱水と斜長石・カリ長石などのイオン交換反応によって規定されており、この反応が高い温度依存性を持つことから、熱水・温泉水のNa, K含有量を用いて現在の地下の地熱貯留層の温度を計算することが可能であることを半経験的に示した。これらの手法は、その後地球化学的地下温度計手法として熱水系資源の調査・探査に広く利用されるに至っている。また同時に、地熱貯留層での熱水—岩石反応等におけるNa, Kの挙動も、実験的・理論的に詳しく検討されてきた。

これに比較して熱水・温泉水中のLi, Rb, Csは一般に存在度が低く、その分析・解析および熱水—岩石反応等の実験的・理論的検討は限られている。このため、特に熱水系におけるLiおよびCsの挙動については、研究者により見解が必ずしも一致していないのが現状である。

日本各地の温泉水のLi, Cs含有量については、南(1941)、山縣(1951a, b)、池田(1955)、石館他(1957)、UZUMASA (1965)、逸見・草地(1966)、山下(1972, 1974)、一国他(1974)、高松(1980)などにより研究・報告されてきた。

今回、著者らは日本の代表的な広域地熱地域である仙岩、栗駒、豊肥各地域の地熱発電所の坑井より噴出する熱水およびその周辺地域に湧出する温泉水を中心に、そのLi, Cs含有量を分析するとともに、他の成分との関係の把握や従来の研究との比較検討を行うことにより、これらの熱水・温泉水のLi, Cs含有量の支配因子について検討を加えた。また、この結果に基づき熱水系資源の調査・探査におけるLi, Csの利用の可能性についても若干の考察を行った。

なお、本研究における温泉水・熱水のLi, Cs含有量等の分析結果はmg/l単位で得られたが、本報告の中では岩石のLi, Cs含有量等との比較のため、水の比重

を 1 として統一的に mg / kg 単位で表示した。

本研究は、温泉の化学的研究および地殻熱資源の化学的研究の一環として行われたものである。分析した熱水・温泉水試料の大部分は、サンシャイン計画の中で「地熱地域の熱水系の研究」、「地熱探査技術等検証調査」等の野外調査の機会に採取された。

本研究成果の概要については、すでに日本地球化学会において口頭発表(阿部・茂野, 1984)を行った。

## 2. 謝 辞

各地熱発電所および地熱調査井からの熱水試料採取にあたっては、三菱金属(株)、日本重化学工業(株)、電源開発(株)、九州電力(株)、同和鉱業(株)、大分県企業局、熊本県企業局等の方々の御協力を得た。また、温泉水試料採取では各地元の多数の方々から様々な協力をいただいた。森発電所および有馬温泉からの参考試料は、それぞれ日本重化学工業(株)と道南地熱開発(株)の方々および地質部の松浦浩久技官に採取していただいたものである。

本研究を進めるにあたり、Li および Cs の化学分析法については技術部の寺島 滋技官に御指導いただいた。本報告を取りまとめるにあたっては、技術部の安藤 厚、地殻熱部の金原啓司課長および地殻熱部の野田徹郎技官より有益な御批判をいただいた。また技術部の東野徳夫部長からは大きな励ましをいただいた。さらに英文要旨の作成にあたっては、米国地質調査所の Alfred H. Truesdell, Robert O. Fournier および Michael J. Thompson の各氏に御教示いただいた。以上の方々にして感謝します。

## 3. 熱水系における Li, Cs の挙動についての 従来の研究

Handbook of Geochemistry (WEDEPOHL *ed.*, 1970) 等によれば、アルカリ元素の中でイオン半径が極端に小さい Li および極端に大きい Cs は、マグマからの火成岩の生成時には前者は Mg を置換して主に黒雲母に、後者は K を置換して主に雲母・カリ長石中に濃集しており、火成作用の末期に生成する岩石(ペグマタイト等)中に濃集する傾向が顕著である。Li, Cs はともに火成岩類に比較して海成の堆積岩類、特に泥質岩類中に多く存在する。

MASON (1966), KRAUSKOPF (1979) の編集データによれば、それぞれ地殻の平均的な Li 含有量は 20, 20 ppm, Cs 含有量は 3, 3 ppm に対し、泥質岩類の平均的な Li 含有量は 66, 60 ppm, Cs 含有量は 5, 7 ppm, 海水

の平均的な Li 含有量は 0.17, 0.18 ppm, Cs 含有量は 0.0005, 0.0004 ppm 程度とほぼ一致した値が見積られている。

熱水・温泉水では、アメリカ合衆国の Salton Sea 地域およびイタリアの Cesano 地域の熱水における各 Li 含有量 210, 350 ppm, 各 Cs 含有量 20, 80 ppm (HELGESON, 1968; CALAMAI *et al.*, 1975) 等を最高値として、一般に Na 濃度および温度の低下に従って Li, Cs 含有量は減少する傾向を示す。なお、降水、地熱井からの蒸気等には、熱水・温泉水に比較して少量の Li, Cs しか含まれていない。

熱水系における Li, Cs の挙動についての主な研究報告をほぼ歴史的な順序でまとめれば次のようになる。

(1) WHITE (1957a, b) は、代表的な火山性の熱水・温泉水、油田塩水、海水等の Li 含有量データを取りまとめ、Li / Na 重量比がそれぞれ 0.003~0.03, 0.0001~0.003, 0.00001 と前者ほど高いことを示した。また、この結果から、火山性の熱水・温泉水については高温高压の条件下でマグマから発散して来る多量の Li の寄与があると推論した。

(2) これに対して ELLIS and MAHON (1964, 1967) は、150~600°C における各種岩石と純水との反応実験により、火山性の熱水・温泉水中の Li, Cs が Cl などと同様に高温下長時間の反応により岩石中より熱水中に溶出したとして一般に説明できることを示した。また 400°C 以上の高温実験では、岩石との反応により逆に熱水の Li 含有量が低下する傾向にあることを指摘した。

(3) WHITE (1970), ELLIS (1970) は、高温の熱水系での水-岩石反応において一方的に岩石から熱水中に溶出する傾向の強い化学成分を「可溶性成分 (soluble elements)」と呼び、Cl, Br, I, B などとともに、Li, Cs が一般にこの性質を示す傾向にあると考えた。

(4) FOULLAC and MICHARD (1981) は、世界中の熱水・温泉水の分析データを取り扱い、貯留層の温度との関係から、経験的に定量的な地球化学温度計として熱水・温泉水の Li / Na 比および Li 含有量が使用できると考え、Cl 濃度が 0.3 M 以下の場合と以上の場合とに分けて温度計スケールを作成した。

(5) BARGAR *et al.* (1973) は、アメリカ合衆国 Yellowstone 地域の 25 m 深のボーリングコア中にリンア雲母が生成していることを発見し、熱水系の浅部においては Li が熱水から岩石へと移動している場合があることを示した。

(6) GOGUEL (1983) は、ニュージーランド北島のほぼ深度 1200 m までの温度 200~300°C の地熱井のコア

において、Li が緑泥石、石英等の中に最高 430 ppm、Cs がワイラケ沸石、粘土鉱物等の中に最高 240 ppm と変質鉱物中に濃集していることを示し、未変質岩石との比較からこれらの Li、Cs がより深部の地熱貯留層から大量に移動して来たことを指摘した。

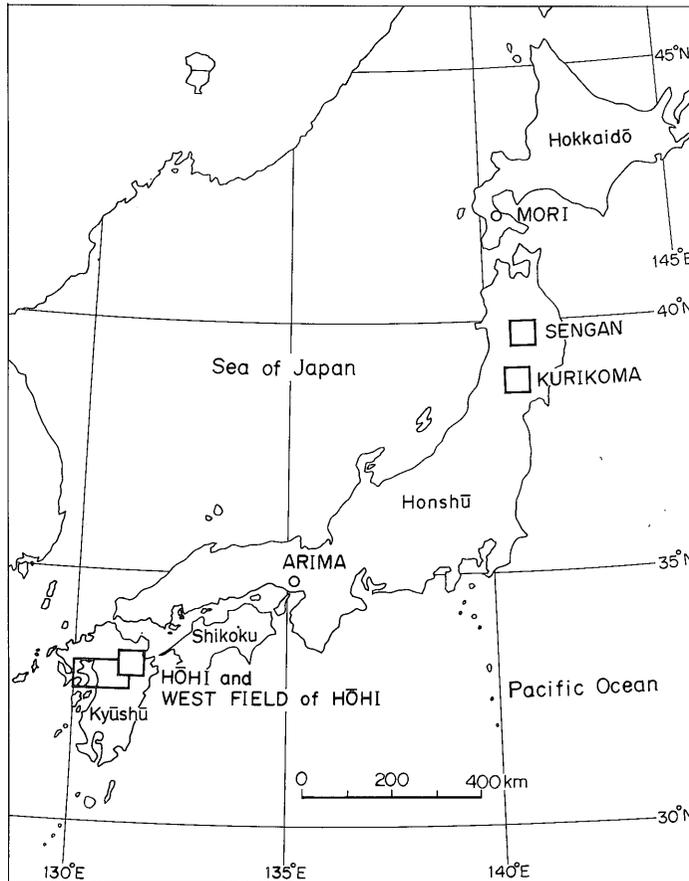
(7) これに対して KEITH *et al.*, (1983) は、Yellowstone 地域の深度 80 m 程度のボーリングコアにおいて、広範囲に変質鉱物として分布する方沸石の構造中に最高 4,700 mg / kg 程度の Cs が濃集していることを示し、熱水系の浅部においては Cs の方が Li より岩石中へと移動する可能性が強いことを示した。

(8) また、一国他 (1984) は、日本の地熱発電所に生成するシリカスケール中において、熱水を基準にしてアルカリ元素はイオンポテンシャルが小さいものほど、すなわち  $Li < Na < K < Rb < Cs$  の順で濃集しており、特に Cs の濃集が著しいことを示した。なお、この濃集順

序は、低温における水中のアルカリ元素の固相への吸着実験結果 (WEDEPOHL *ed.*, 1970) と一致している。

#### 4. 分析試料

分析試料は、日本の地熱発電所の大部分が存在する仙岩地域(岩手・秋田県境の秋田焼山、岩手山、秋田駒ヶ岳の各火山を中心に、大沼、松川、葛根田の各地熱発電所およびその周辺の温泉・噴気地を含む広域的地域)、栗駒地域(秋田・宮城県境の高松、栗駒、鬼首の各火山を中心に、鬼首地熱発電所およびその周辺の温泉・噴気地を含む広域的地域)、豊肥およびその西方の地域(大分・熊本・長崎県の鶴見・由布、九重、阿蘇、雲仙の各火山を中心に大岳、八丁原、別府杉乃井の各地熱発電所およびその周辺の温泉・噴気地を含む広域的地域)から、それぞれ熱水・温泉水を 62, 40, 84 試料ずつ採取したものである。



第 1 図 試料採取地域図

このほか、北海道の森発電所の坑井および兵庫県の有馬温泉からもそれぞれ熱水 5 試料, 温泉水 1 試料を採取し, 参考のため分析した。

これらの地域の概略の位置を第 1 図に示す。

## 5. 試料採取および分析方法

### 5.1 試料採取

地熱発電所および地熱調査井においては、坑井から噴出する地熱流体として、坑井に付属するセパレーターを用いて分離した熱水を各坑井ごとに採取した。温泉においては、可能な限り湧出箇所あるいはその近くで温泉水を採取した。Li, Cs, Na 等の分析試料については 250 ml のポリエチレンびんに採取し、ただちに塩酸 (1+1) 3 ml を加えて保存した。

### 5.2 分析方法

温度の測定はサーミスタ温度計による。

pH の測定はガラス電極法による。

Cl 濃度の分析はモール法による。

Na 濃度の分析は塩酸および塩化ランタン溶液を加えて、原子吸光法により行った。

Li, Cs の分析にあたっては試料 20 ml に塩酸 (1+1) 1 ml およびカリウム溶液 (K : 30 mg / ml) 2.5 ml を加えた後、水で希釈し 25 ml の測定試料とした。測定は水冷式スロットバーナー (100×0.5 mm) により空気—アセチレンフレームを用いて、炎光光度法 (測定装置、日本ジャーレルアッシュ社製 AA-781 型) により行った。Li, Cs の検出限界は、ともに 0.005 mg / kg 程度である。

## 6. 分析結果

熱水・温泉水試料の Li, Cs 含有量の分析結果を、地域別に試料番号, 試料名, 採取年月日, 温度, pH, Cl 濃度, Na 濃度, 最も卓越する陰イオンに基づく温泉分類型とともに一覧表にして第 1 表に示す。地熱井からの熱水についても温泉水についても、蒸気の分離に対する Li, Cs, Cl, Na 濃度の補正は行っていない。

第 2, 3, 4 図には、分析結果に基づきそれぞれ両常用対数表示により、Cl と Li 含有量の相関図, Na と Li 含有量の相関図, Li と Cs 含有量の相関図を示した。なお、比較のため、第 5, 6, 7 図には、それぞれ同一の範囲について常用対数表示によりニュージーランド北島の高温の熱水・温泉水の Cl-Li, Na-Li, Li-Cs 含有量の相関図 (データは ELLIS and MAHON (1977) による) を示す。

## 7. 考察

### 7.1 可溶性成分としての Li の挙動

可溶性成分は、一般に火山性発散物としての放出および岩石の風化—運搬—堆積—続成作用 (低温での水—岩石反応) により、平均地殻に比較して (I) Cl, Br, のように海水中に濃集するか、もしくは (II) B, As, I, Li, Cs などのように海成の泥質堆積物—頁岩—変成岩中に濃集している (たとえば MASON (1966), KRAUSKOPF (1979) の編集データによる)。このため、熱水系における高温での水—岩石反応において、一般に火山岩—火山砕屑岩類を貯留層の構成岩種とする場合に比較して、海成の堆積岩類を貯留層の構成岩種とする場合の方が、熱水は B や I など (II) の可溶性成分により富む (ELLIS and MAHON, 1977; SHIGENO and ABE, 1983) と考えられる。

低温での水—岩石反応によっても水中に濃集する可溶性成分である Cl を横軸に、高温での水—岩石反応によって水中に濃集する傾向の強い可溶性成分である Li を縦軸にとって各試料をプロットした第 2 図から、以下の 5 点が指摘される。

(1) 分析した熱水・温泉水の大部分は、地殻の平均値に比較して 1 桁以上低い 0.003~0.03 程度の Li / Cl モル比を持っている。このことは熱水系において、Cl や B (SHIGENO and ABE, 1983) に比較して Li の「可溶性」が明瞭に低いことを示している。

(2) 貯留層が一部海成堆積岩類によって構成されている葛根田の Cl 型の熱水および B / Cl 比と従来の地質データから地下深部では貯留層が主に海成堆積岩類によって構成されていると推定される大沼付近の Cl 型の熱水・温泉水 (SHIGENO and ABE, 1983) は、主に火山岩—火山砕屑岩類によって貯留層が構成される大岳・八丁原・岳湯などの Cl 型の熱水に比較してより低い Li / Cl 比を示しており、前述の編集データに基づく予想とは大きく異なった傾向を示す。なお、第 5 図に示したニュージーランド北島の例においては、貯留層が海成の堆積岩類によって構成される場合と火山岩—火山砕屑岩類によって構成される場合で、熱水・温泉水の Li / Cl 比に大きな差は認められない。これらの原因については、7. 4 で考察を加える。

(3) 海岸に分布することおよび低い B / Cl 比等から海水の寄与が大きいと考えられる Cl 型の河内、小浜の温泉水の Li / Cl 比は、高い Cl 濃度と相対的に低い Li 含有量で特徴づけられる海水の Li / Cl 比に近づく傾向を持ち、低い Li / Cl 比を示す。日本の温泉についての

第1表 日本のいくつかの地熱地域における熱水・温泉水のLi, Cs含有量分析結果一覧表

地域名	試料番号	試料名	採取年月日	温度 ℃	pH	Cl <sup>-</sup> mg/kg	Na <sup>+</sup> mg/kg	Li <sup>+</sup> mg/kg	Cs <sup>+</sup> mg/kg	陰イオン型
仙岩地域	SG 8001	岩手県 藤七温泉	1980.9.2	90.1	2.75	0.	2.50	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	03	秋田県 後生掛温泉	9.3	96.5	1.98	1.	16.0	0.01	0.00	SO <sub>4</sub>
	04	" "	9.3	94.4	1.75	4.	3.00	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	05	" 大深温泉	9.3	51.0	6.00	4.	2.88	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	06	" 蒸ノ湯温泉	9.3	94.6	1.95	4.	7.75	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	08	" 大沼地熱発電所	9.4	96.2	7.68	638.	470.	0.83	0.10	Cl
	09	" "	9.4	96.4	7.68	585.	425.	0.83	0.09	Cl
	11	" "	9.5	96.8	7.93	539.	381.	0.71	0.09	Cl
	12	" 志張温泉	9.5	47.2	8.48	74.	113.	0.00	0.00	Cl
	13	" 銭川温泉	9.5	96.9	8.39	266.	235.	0.29	0.05	Cl
	14	" トロコ温泉	9.5	65.8	6.58	27.	21.3	0.01	0.00	Cl
	15	" 鳩ノ湯温泉	9.6	58.3	8.12	39.	141.	0.21	0.02	SO <sub>4</sub>
	16	" 玉川温泉	9.6	99.1	1.15	3,280.	45.0	0.01	0.00	Cl
	17	" 叫沢噴気	9.6	90.7	1.97	76.	25.0	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	18	" 蒸ノ湯温泉	9.7	96.9	4.23	42.	60.0	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	19	" 澄川温泉	9.7	76.0	2.08	5.	4.15	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	20	" 赤川温泉	9.7	42.7	2.85	7.	11.9	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	21	" 乳頭温泉蟹場	9.8	53.4	7.25	2.	65.0	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	22	" " 妙ノ湯	9.8	42.5	6.82	38.	41.3	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	23	" " 黒湯	9.8	94.7	2.83	7.	7.25	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	24	" " 孫六湯	9.8	69.2	7.25	126.	113.	0.06	0.00	HCO <sub>3</sub>
	25	" " 鶴ノ湯	9.8	60.0	6.55	734.	625.	0.19	0.01	Cl
	26	" " 大釜	9.8	90.1	2.80	160.	95.0	0.19	0.01	SO <sub>4</sub>
	27	" " 小釜	9.8	75.0	2.65	70.	40.8	0.06	0.00	SO <sub>4</sub>
	28	" 湯ノ沢温泉	9.9	72.3	8.39	69.	73.8	0.16	0.01	Cl
	29	" "	9.9	67.0	8.31	71.	72.5	0.16	0.01	Cl
	31	" 乳頭温泉空噴	9.10	58.9	5.21	4.	4.94	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	33	岩手県 国見温泉	9.10	54.8	7.06	372.	925.	0.29	0.01	HCO <sub>3</sub>
	34	" 葛根田地熱発電所	9.11	99.9	8.42	1,130.	706.	1.34	0.14	Cl
	35	" "	9.11	100.2	8.52	1,150.	706.	1.24	0.13	Cl
	36	" "	9.11	99.8	8.32	1,120.	675.	1.11	0.11	Cl
42	" 御在所温泉	9.14	15.3	2.97	3.	7.75	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>	

第1表 (つづき)

地域名	試料番号	試料名	採取年月日	温度 ℃	pH	Cl <sup>-</sup> mg/kg	Na <sup>+</sup> mg/kg	Li <sup>+</sup> mg/kg	Cs <sup>+</sup> mg/kg	陰イオン型
仙岩地域	SG 8043	岩手県 網張温泉元湯	1980.9.14	92.5	5.90	4.	2.50	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	SG 8101	岩手県 浄法寺海上温泉	1981.9.3	12.9	6.45	6,170.	4,550.	6.35	0.14	Cl
	02	岩手県 湯沢温泉	9.3	23.4	7.90	8.	8.13	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	03	岩手県 七時雨温泉	9.3	17.4	6.47	4,300.	2,500.	15.25	1.45	Cl
	04	岩手県 〃	9.3	16.1	5.39	421.	425.	2.41	0.25	HCO <sub>3</sub>
	05	秋田県 銭川温泉	9.4	91.1	8.35	257.	250.	0.29	0.04	Cl
	06	岩手県 湯瀬温泉	9.4	63.2	9.15	33.	145.	0.06	0.00	SO <sub>4</sub>
	07	岩手県 安比温泉	9.5	47.3	4.40	6.	39.0	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	08	岩手県 草ノ湯温泉	9.5	34.3	3.58	4.	11.3	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	09	秋田県 湯ノ沢(杣)温泉	9.6	52.2	8.45	475.	550.	0.20	0.02	Cl
	10	岩手県 大葛温泉	9.6	43.7	8.83	482.	225.	0.14	0.00	SO <sub>4</sub>
	11	岩手県 大滝温泉	9.6	57.4	7.85	535.	450.	0.21	0.01	SO <sub>4</sub>
	13	岩手県 大沼地熱発電所	9.7	96.6	7.75	519.	390.	0.73	0.08	Cl
	14	岩手県 〃	9.7	96.6	7.70	569.	415.	0.83	0.08	Cl
	15	岩手県 〃	9.7	96.2	7.75	596.	445.	0.80	0.07	Cl
	16	岩手県 焼山火口温泉	9.7	83.3	2.10	2.	7.50	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	17	岩手県 〃	9.7	32.0	2.30	2.	5.00	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	18	岩手県 玉川温泉	9.8	98.0	1.08	3,140.	42.5	tr.	0.00	Cl
	19	岩手県 打当温泉	9.8	52.6	7.16	2,600.	950.	1.41	0.09	Cl
	21	岩手県 水沢温泉	9.9	44.8	6.43	64.	75.5	0.01	0.00	SO <sub>4</sub>
	23	岩手県 田沢湖温泉	9.10	41.8	8.15	405.	330.	0.21	0.00	Cl
	25	岩手県 夏瀬温泉	9.10	38.3	8.12	84.	219.	0.29	0.01	SO <sub>4</sub>
	26	岩手県 乳頭温泉一本松	9.10	13.6	3.20	2.	3.13	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	27	岩手県 国見温泉	9.10	54.8	7.08	326.	975.	0.29	0.01	HCO <sub>3</sub>
	28	岩手県 繫温泉	9.11	74.1	9.17	99.	170.	0.21	0.01	SO <sub>4</sub>
	29	岩手県 鶯宿温泉	9.11	51.3	8.40	49.	140.	0.11	0.00	SO <sub>4</sub>
	30	岩手県 岩手山温泉	9.12	40.5	7.78	316.	463.	0.22	0.00	SO <sub>4</sub>
	33	岩手県 鳳温泉	9.13	30.8	8.45	464.	625.	0.00	0.00	Cl
	34	岩手県 小屋の畑温泉	9.13	29.7	9.35	4.	31.3	0.05	0.00	SO <sub>4</sub>
	35	岩手県 焼走温泉	9.13	29.5	7.53	16.	48.8	0.07	0.00	HCO <sub>3</sub>

地熱地域における熱水・温泉水の Li, Cs 含有量とその地球化学的意味 (阿部寛久男・茂野 博)

第1表 (つづき)

地域名	試料番号	試料名	採取年月日	温度 °C	pH	Cl <sup>-</sup> mg/kg	Na <sup>+</sup> mg/kg	Li <sup>+</sup> mg/kg	Cs <sup>+</sup> mg/kg	陰イオン型
栗駒地域	KK 7705	秋田県 泥湯地熱調査井	1977.10.2	b.p.	8.70	674.	490.	0.93	0.08	Cl
	06	" "	10.3	70.9	9.20	5.	30.8	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	08	岩手県 真湯温泉	10.4	39.5	9.27	7.	31.5	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	09	宮城県 駒ノ湯温泉	10.4	41.3	5.50	10.	30.5	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	10	" 新湯温泉	10.4	38.6	6.00	9.	25.0	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	12	" 湯ノ倉温泉	10.5	64.7	7.20	409.	273.	1.13	0.07	Cl
	14	" 温湯温泉	10.5	58.3	7.50	598.	405.	1.35	0.02	Cl
	15	" "	10.5	60.5	7.50	617.	405.	1.40	0.02	Cl
	16	" 湯浜温泉	10.5	94.4	8.50	238.	180.	0.66	0.14	Cl
	18	" "	10.5	57.4	7.70	163.	130.	0.50	0.09	Cl
	20	" 鬼首地熱発電所	10.6	95.8	3.75	2,910.	1,289.	1.84	0.23	Cl
	21	" 荒湯温泉	10.7	97.0	1.85	220.	183	0.47	0.09	SO <sub>4</sub>
	23	" 鬼首地熱発電所	10.7	98.9	2.90	6,380.	2,280	2.84	0.31	Cl
	25	" "	10.7	86.3	8.75	3.	215.	0.01	0.01	SO <sub>4</sub>
	26	山形県 瀬見温泉	10.8	66.2	7.50	541.	478.	0.41	0.06	Cl
	27	" 赤倉温泉	10.8	73.2	8.40	42.	181.	0.09	0.00	SO <sub>4</sub>
	28	宮城県 中山平温泉	10.8	92.3	9.40	32.	250.	0.47	0.06	HCO <sub>3</sub>
	29	" 鳴子温泉	10.8	96.5	9.20	351.	1,000.	1.25	0.07	SO <sub>4</sub>
	30	" 宮沢温泉	10.9	98.6	7.80	349.	224.	0.28	0.03	Cl
	31	" 吹上温泉	10.9	95.3	8.10	417.	298.	0.36	0.06	Cl
	32	" 森温泉	10.9	49.5	7.00	158.	114.	0.13	0.00	Cl
	33	" 赤沢温泉	10.9	37.0	8.80	31.	44.4	0.00	0.00	Cl
	37	秋田県 湯の岱温泉	10.10	66.6	8.30	633.	383.	1.40	0.18	Cl
	38	" "	10.11	82.0	8.76	1,060.	625.	2.40	0.34	Cl
	40	" 泥湯地熱調査井	10.12	97.6	8.80	282.	236.	0.58	0.06	Cl
	43	" 赤湯又沢温泉	10.12	96.4	2.86	5.	9.75	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	44	" "	10.12	90.4	2.73	12.	10.5	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	KK 7901	岩手県 鳴沢温泉	1979.8.23	27.5	8.85	11.	18.0	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	02	秋田県 小安地熱調査井	8.23	98.0	9.30	356.	315.	0.97	0.07	Cl
	04	" 小安温泉	8.23	98.4	9.10	271.	230.	0.53	0.07	Cl
	07	" 泥湯地熱調査井	8.24	98.1	8.90	227.	190.	1.13	0.04	Cl

第1表 (つづき)

地域名	試料番号	試料名	採取年月日	温度 °C	pH	Cl <sup>-</sup> mg/kg	Na <sup>+</sup> mg/kg	Li <sup>+</sup> mg/kg	Cs <sup>+</sup> mg/kg	陰イオン型
栗駒地域	KK 7909	秋田県 泥湯地熱調査井	1979.8.24	96.5	9.15	635.	458.	1.13	0.14	Cl
	11	湯ノ沢温泉	8.25	40.1	9.15	7.	26.3	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	12	山形県 大堀温泉	8.25	24.7	9.10	9.	40.0	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	13	宮城県 鳴子湯釜温泉	8.25	27.2	1.95	5.	6.50	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	17	宮沢温泉	8.27	97.9	8.00	349.	230.	0.28	0.03	Cl
	19	鬼首地熱発電所	8.27	b.p.	3.80	3,210.	1,260.	2.16	0.28	Cl
	21	"	8.27	b.p.	3.30	5,370.	2,000.	2.51	0.28	Cl
	22	川渡温泉	8.28	56.4	7.40	37.	220.	0.11	0.00	HCO <sub>3</sub>
	23	文字温泉	8.28	19.4	2.60	8.	4.50	0.03	0.00	SO <sub>4</sub>
豊肥および その西方地域	HH 7801	大分県 別府明礬温泉	1978.8.18	79.3	1.75	0.	31.3	0.02	0.00	SO <sub>4</sub>
02	" 鉄輪温泉	8.18	97.5	4.10	1,980.	1,300.	8.44	0.83	Cl	
03	" 鶴見温泉	8.18	93.1	8.40	1,790.	1,120.	7.19	0.69	Cl	
04	" 観海寺温泉	8.18	91.7	8.30	1,560.	1,000.	7.63	0.83	Cl	
06	" 旧市内温泉	8.18	52.5	7.15	113.	200.	0.38	0.03	HCO <sub>3</sub>	
07	" 塚原温泉	8.19	85.2	1.50	0.	50.0	0.03	0.00	SO <sub>4</sub>	
08	" 湯平温泉	8.19	87.6	7.02	563.	453.	1.44	0.18	Cl	
09	" 由布院温泉	8.19	87.8	8.90	337.	350.	0.88	0.14	Cl	
10	" "	8.19	92.0	8.85	652.	538.	1.25	0.30	Cl	
13	" 野矢温泉	8.20	75.4	7.30	12.	5.00	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>	
14	" 天ヶ瀬温泉	8.20	93.0	8.35	341.	300.	0.97	0.14	Cl	
16	熊本県 杖立温泉	8.21	98.9	8.70	838.	575.	1.22	0.20	Cl	
18	" 寺尾野温泉	8.21	43.5	6.20	7.	66.3	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>	
19	" 岳ノ湯地熱調査所	8.21	96.5	8.70	1,310.	825.	4.38	0.54	Cl	
20	" "	8.21	97.6	8.70	1,370.	875.	4.63	0.71	Cl	
21	" 山川温泉	8.22	52.7	5.20	66.	108.	0.31	0.06	SO <sub>4</sub>	
22	大分県 川底温泉	8.22	90.0	6.75	430.	263.	1.13	0.13	Cl	
23	" 宝泉寺温泉	8.22	75.4	6.80	301.	200.	0.97	0.06	Cl	
25	" 大岳地熱発電所	8.23	96.7	8.70	1,710.	1,080.	5.63	1.00	Cl	
26	" 八丁原地熱発電所	8.23	b.p.	5.50	4,340.	2,500.	19.00	2.25	Cl	
27	" "	8.23	b.p.	5.50	3,910.	2,230.	15.63	1.90	Cl	
28	" "	8.23	b.p.	5.40	4,940.	2,880.	18.63	2.15	Cl	

地熱地域における熱水・温泉水の Li, Cs 含有量とその地球化学的意味 (阿部賢久男・茂野 博)

第1表 (つづき)

地域名	試料番号	試料名	採取年月日	温度 ℃	pH	Cl <sup>-</sup> mg/kg	Na <sup>+</sup> mg/kg	Li <sup>+</sup> mg/kg	Cs <sup>+</sup> mg/kg	陰イオン型
豊肥および その西方地域	HH 8015	熊本県 雀地獄鉱泉	1980.2.2	2.0	2.05	2.	13.5	0.03	0.00	SO <sub>4</sub>
	17	大分県 湯ノ釣温泉	2.3	55.4	7.35	188.	207.	0.13	0.00	HCO <sub>3</sub>
	18	" 玖珠温泉	2.3	51.1	8.69	28.	70.0	0.04	0.00	HCO <sub>3</sub>
	19	" 竜門温泉	2.3	42.5	8.72	29.	55.0	0.19	0.00	HCO <sub>3</sub>
	20	" 壁湯温泉	2.3	38.3	7.60	90.	63.8	0.19	0.00	Cl
	21	" 串野温泉	2.3	48.6	7.52	90.	77.5	0.18	0.00	Cl
	23	" 牧ノ戸温泉	2.4	68.5	9.09	4.	140.	0.08	0.00	HCO <sub>3</sub>
	24	" 八丁原地熱発電所	2.5	95.8	7.40	3,470.	2,000.	11.50	1.44	Cl
	26	" 野矢地熱調査井	2.6	97.2	9.13	590.	478.	1.38	0.19	Cl
	28	" 筋湯温泉	2.7	54.3	3.45	211.	140.	0.84	0.14	Cl
	29	" 大岳地熱発電所	2.7	90.4	8.98	1,670.	1,050.	5.25	0.81	Cl
	30	" "	2.7	91.0	8.85	1,600	1,030.	4.75	0.80	Cl
	31	熊本県 黒川温泉	2.8	97.1	3.10	599.	405.	2.25	0.28	Cl
	33	" 赤水温泉	2.8	27.8	7.18	161.	251.	0.16	0.00	SO <sub>4</sub>
	34	" 手野温泉	2.8	41.5	8.12	11.	217.	0.11	0.00	HCO <sub>3</sub>
	35	" 栃木温泉	2.9	43.5	6.72	117.	228.	0.26	0.00	SO <sub>4</sub>
	37	" 河内温泉	2.9	42.8	7.92	1,260.	580.	0.21	0.03	Cl
	38	" 小天温泉	2.9	35.2	8.15	82.	62.5	0.00	0.00	Cl
	39	" 平山温泉	2.10	47.5	10.06	28.	60.5	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	40	" 菊鹿温泉	2.10	41.1	9.16	12.	59.0	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	41	" 檀木温泉	2.10	50.0	8.71	27.	139.	0.05	0.00	HCO <sub>3</sub>
	42	大分県 城原鉱泉	3.3	n.d.	6.18	30.	97.5	0.05	0.00	HCO <sub>3</sub>
	HZ 7901	佐賀県 嬉野温泉	1979.1.23	91.7	7.37	238.	480.	1.13	0.06	HCO <sub>3</sub>
	02	" "	1.23	72.6	7.40	234.	465.	1.13	0.07	HCO <sub>3</sub>
	05	長崎県 島原温泉	1.24	30.6	9.00	28.	255.	0.65	0.01	HCO <sub>3</sub>
	06	" "	1.24	24.7	6.40	121.	200.	0.36	0.00	HCO <sub>3</sub>
	11	" 安中温泉	1.24	14.1	5.51	4.	12.5	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	13	" 雲仙温泉	1.25	90.0	1.25	0.	35.0	0.02	0.00	SO <sub>4</sub>
	14	" "	1.25	83.3	2.12	4.	6.25	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	16	" 小浜温泉	1.26	96.0	8.37	5,110.	2,780.	5.63	0.50	Cl
	17	" "	1.26	76.4	7.92	4,960.	2,650.	4.38	0.39	Cl

地質調査所月報(第37巻第12号)

第1表 (つづき)

地域名	試料番号	試料名	採取年月日	温度 °C	pH	Cl <sup>-</sup> mg/kg	Na <sup>+</sup> mg/kg	Li <sup>+</sup> mg/kg	Cs <sup>+</sup> mg/kg	陰イオン型
豊肥および その西方地域	HH 7829	大分県 八丁原地熱発電所	1978.8.23	b.p.	4.95	5,300.	3,000.	18.75	1.83	Cl
	31	大岳地熱発電所	8.24	96.0	8.70	1,630.	1,040.	5.25	0.90	Cl
	34	法華院温泉	8.25	39.4	5.90	106.	77.5	0.06	0.00	SO <sub>4</sub>
	36	牧の戸温泉	8.25	95.4	6.65	5.	8.44	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	37	長湯温泉	8.25	47.4	6.80	222.	510.	1.06	0.01	HCO <sub>3</sub>
	39	吉部温泉	8.26	44.9	5.83	683.	180.	0.13	0.00	Cl
	40	筋湯温泉	8.27	90.4	3.22	0.	5.00	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	41	熊本県 黒川温泉	8.27	97.7	3.25	594.	400.	2.34	0.26	Cl
	42	田ノ原温泉	8.27	62.3	6.55	248.	200.	0.73	0.13	Cl
	46	内牧温泉	8.27	47.0	7.20	160.	173.	0.26	0.00	SO <sub>4</sub>
	47	垂玉温泉	8.28	71.2	2.30	11.	23.1	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	48	地獄温泉	8.28	59.6	5.75	0.	5.38	0.00	0.00	HCO <sub>3</sub>
	50	栃木温泉	8.29	45.7	6.50	133.	140.	0.26	0.00	SO <sub>4</sub>
	52	菊地温泉	8.29	43.6	9.22	14.	80.6	0.02	0.00	HCO <sub>3</sub>
	53	山鹿温泉	8.29	42.8	9.38	9.	31.3	0.01	0.00	HCO <sub>3</sub>
	54	玉名温泉	8.29	47.7	7.90	337.	228.	0.29	0.00	Cl
	55	鶴羽田温泉	8.30	53.1	7.70	257.	293.	0.46	0.00	Cl
	HH 8001	大分県 七里田温泉	1980.1.30	38.8	6.68	314.	358.	0.79	0.01	HCO <sub>3</sub>
	02	〃	1.30	35.7	6.28	268.	313.	0.70	0.01	HCO <sub>3</sub>
	03	海老毛温泉	1.30	46.6	6.72	11,700.	6,300.	38.75	0.09	Cl
	04	白水鉱泉	1.30	7.4	5.38	4.	8.25	0.05	0.00	HCO <sub>3</sub>
	05	熊本県 満願寺温泉	1.31	42.5	6.30	156.	145.	0.47	0.03	HCO <sub>3</sub>
	06	小田温泉	1.31	62.2	7.80	324.	290.	0.94	0.06	Cl
	07	奴留湯温泉	1.31	37.0	6.05	32	71.5	0.15	0.00	SO <sub>4</sub>
	08	岳ノ湯地熱調査井	2.1	96.6	8.90	1,400	850.	4.00	0.65	Cl
	09	岳ノ湯温泉	2.1	59.6	6.70	10.	48.8	0.03	0.00	HCO <sub>3</sub>
	10	小国鉱山温泉	2.1	31.6	3.75	7.	18.8	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>
	11	大分県 河原湯温泉	2.2	67.0	5.90	9.	20.3	0.04	0.00	HCO <sub>3</sub>
	12	〃	2.2	54.6	6.20	15.	24.1	0.02	0.00	SO <sub>4</sub>
	13	釜ノ口温泉	2.2	48.1	6.78	254.	345.	0.76	0.07	HCO <sub>3</sub>
	14	寒ノ地獄鉱泉	2.2	13.5	4.62	28.	12.1	0.00	0.00	SO <sub>4</sub>

地熱地域における熱水・温泉水の Li, Cs 含有量とその地球化学的意味 (阿部喜久男・茂野博)

第1表(つづき)

地域名	試料番号	試料名	採取年月日	温度 °C	pH	Cl <sup>-</sup> mg/kg	Na <sup>+</sup> mg/kg	Li <sup>+</sup> mg/kg	Cs <sup>+</sup> mg/kg	陰イオン型
	NG 01	北海道 森地熱発電所	1983.12.6	b.p.	8.28	6,950.	4,300.	11.50	1.15	Cl
	02	"	12.6	b.p.	8.23	8,300.	5,000.	12.50	1.94	Cl
	03	"	12.6	b.p.	8.50	5,670.	3,600.	11.25	1.13	Cl
	04	"	12.6	b.p.	8.53	6,260.	4,200.	10.25	1.00	Cl
	05	"	12.6	b.p.	8.21	9,220.	5,800.	14.38	1.59	Cl
	AM 01	兵庫県 有馬温泉	1982.2.22	n.d.	4.12	34,500	16,000.	37.60	7.50	Cl

備考 n.d. 測定せず, b.p. 沸点温度, tr. 痕跡. SG 8101の浄法寺海上温泉については, SG 8103, SG 8104と同様に七時雨温泉として本文および図で用いた.(SHIGENO and ABE, 1983)

同様のより明らかな傾向は, すでに高松他(1980)などにより報告されている。

(4) 高温の火山ガスの混入が考えられる酸性Cl型で高塩濃度の玉川温泉では, Li/Cl比は非常に低い値をとる。このことは, 高温の火山発散物が寄与する条件では, ClとLiに分別が生じて流体中にLiが欠乏する場合があることを示していると考えられる。

(5) 中性のHCO<sub>3</sub>型の温泉は, 高いLi/Cl比を示す場合が多い。この原因については, これらの温泉水のLi/Na比は平均的な値をとることから, 一般にLiが熱水・温泉水中で陽イオンとなっているとともにClとは独立した挙動をとるために, 総陰イオン中に占るClの存在率が低下するに従ってLi/Cl比が上昇すると解釈することができる。

以上の結果は, LiはClやBと比較して「可溶性」が低いために, 主に海水や化石海水の寄与を指示する場合を除いて, 熱水系の調査・探査上貯留層の構成岩種・物理的条件の指標や水のトレーサーとして一般にその利用が限定されることを示している。

### 7.2 反応性成分としてのLiの挙動

「可溶性成分」とは異なり, 熱水系における水-岩石反応において一方的に岩石から水中に溶出するのではなく, SiやKのようにその温度での鉱物の溶解反応や鉱物とのイオン交換反応により熱水中の濃度が規定される化学成分を, 本報告では「反応性成分」と呼ぶ。Liは前述したように「可溶性」ばかりではなく, 「反応性」を示す。

FOUILLAC and MICHARD (1981)が定量的な温度計スケールとしてまとめた熱水のLi/Na比, Li含有量と貯留層温度との関係は, すでに日本の温泉水についてもTAKAMATSU and IMHASHI (1978), 山下(1972)などにより指摘されている。しかし, FOUILLAC and MICHARD (1981)にも示されているように, 熱水のLi/Na比, Li含有量と熱水貯留層の温度との正の相関性は分散が大きく, SiO<sub>2</sub>温度計やNa-K-Ca温度計等に比較してLi/Na温度計やLi温度計の実用性には問題があると思われる。

この問題を検討するためにNaを横軸に, Liを縦軸にとって各試料をプロットした第3図から, 以下の5点が指摘される。

(1) 分析した熱水・温泉水の大部分は, 地殻の平均値に比較して高い0.003~0.03程度のLi/Naモル比を持っている。このことは熱水系において, LiはNaに比較して岩石から熱水中へ溶出する傾向が強いことを示していると考えられる。

(2) 分析した熱水・温泉水は, そのNa濃度が高くな

るに従って Li/Na 比が高くなる傾向を示している。しかし、この傾向については分散が大きい。

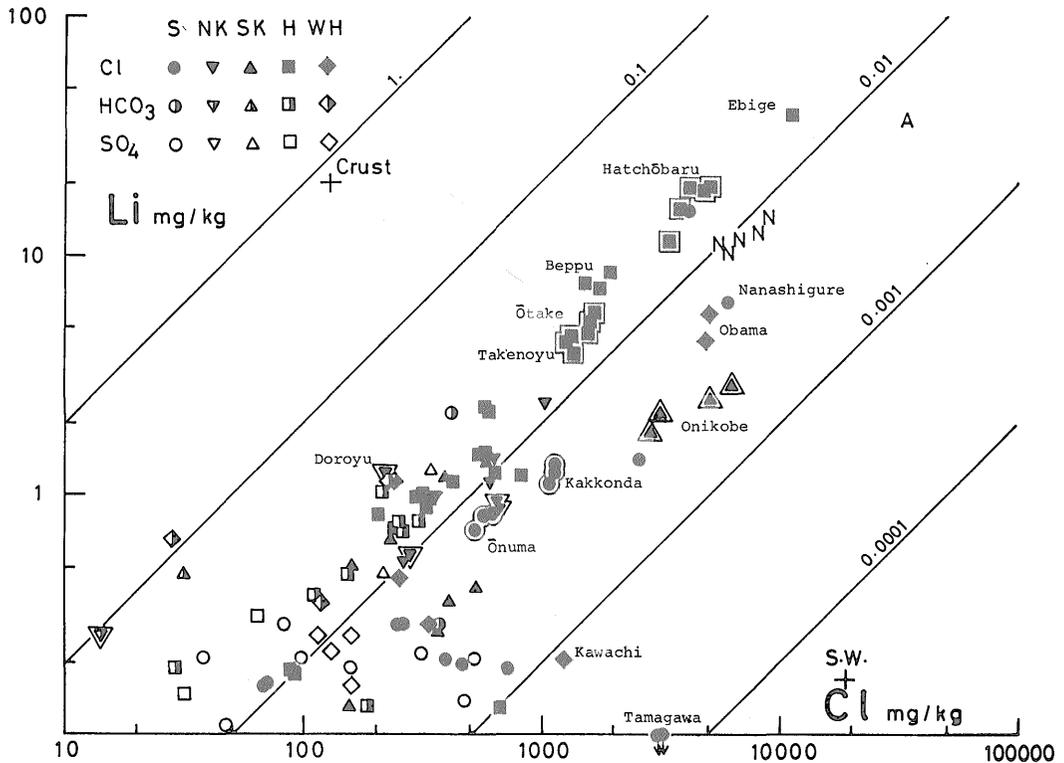
(3) 第3図に画かれた FOULLAC and MICHARD (1981) による Cl 濃度が 0.3 M 以下の場合に Li/Na 温度計と Li 温度計とが一致する線に対して、今回分析された熱水・温泉水の大部分はその右側に位置しており、Li 温度計による温度と比較して Li/Na 温度計による温度が一般に低く計算されることを示している。

(4) 特に地熱発電所から Cl 型の熱水に注目すれば、大岳・八丁原などでは比較的貯留層の温度(茂野他, 1985)に一致する計算温度が得られるのに対し、大沼・葛根田などにおいては Li/Na 温度は 150°C 以下、Li 温度は 140~170°C と実測温度等(窪田, 1979; NAKAMURA and SUMI, 1981)より 50°C 以上も低い温度を示す。なお、第6図に示したニュージーランド北島の例においても、Na-K-Ca 温度計 (TRUESDELL, 1975) による温度にはほぼ一致する貯留層の温度と Li/Na 温度

および Li 温度の間に明瞭な相関性は認められない。

(5) 山下 (1974) や一國他 (1974) 等は、日本のいくつかの地域の温泉水について海水や化石海水の寄与が存在する場合に、その Li/Na 比が低いことを示した。前述したように海水の寄与が認められる Cl 型の河内、小浜の温泉水では、(2) で述べた熱水・温泉水の Na 濃度が高くなるに従って Li/Na 比が高くなる傾向を基準とすれば、Na に比較して Li に乏しい。同様の現象は、Cl 型で Na 濃度が高く後述するように Cs/Li 比が異常に低い海老毛、七時雨の温泉水でも認められる。これらの温泉水では Li/Na 温度と Li 温度の不一致が最も大きい。

以上の結果は、典型的な反応性成分である Si や K などの場合とは異なり、Li は一般に岩石・鉱物中において微量成分として存在するため、その熱水系における水-岩石反応は様々な因子の影響を受けており、熱水・温泉水の Li/Na 比あるいは Li 含有量を定量的な温度計として取り扱うことが困難であることを示している。



第2図 熱水・温泉水の Cl-Li 含有量相関図

凡例は、S 仙岩、NK 栗駒北部、SK 栗駒南部、H 豊肥、WH 豊肥の西方の地域からの試料、Cl, HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> は試料中で最も卓越する陰イオンを示す。図中、N は森発電所坑井からの熱水、A は有馬温泉水で、Crust, S.W. はそれぞれ地殻、海水の平均値 (Mason, 1966) である。縁付の記号は、地熱発電所坑井または地熱調査井からの熱水を意味する。斜線および付帯する数値は等 Li/Cl モル比を示す。

### 7.3 Li と比較した Cs の挙動

熱水系における Cs の挙動について、考察を容易にするために Li を横軸に Cs を縦軸にとって各試料をプロットした第4図から、以下の5点が指摘される。

(1) 分析した熱水・温泉水の大部分は、地殻の平均値および海成の堆積岩類の平均値にほぼ一致する 0.005~0.01 程度の Cs/Li モル比を持っている。このことは熱水系において Li と Cs の挙動が一般に類似していることを示している。

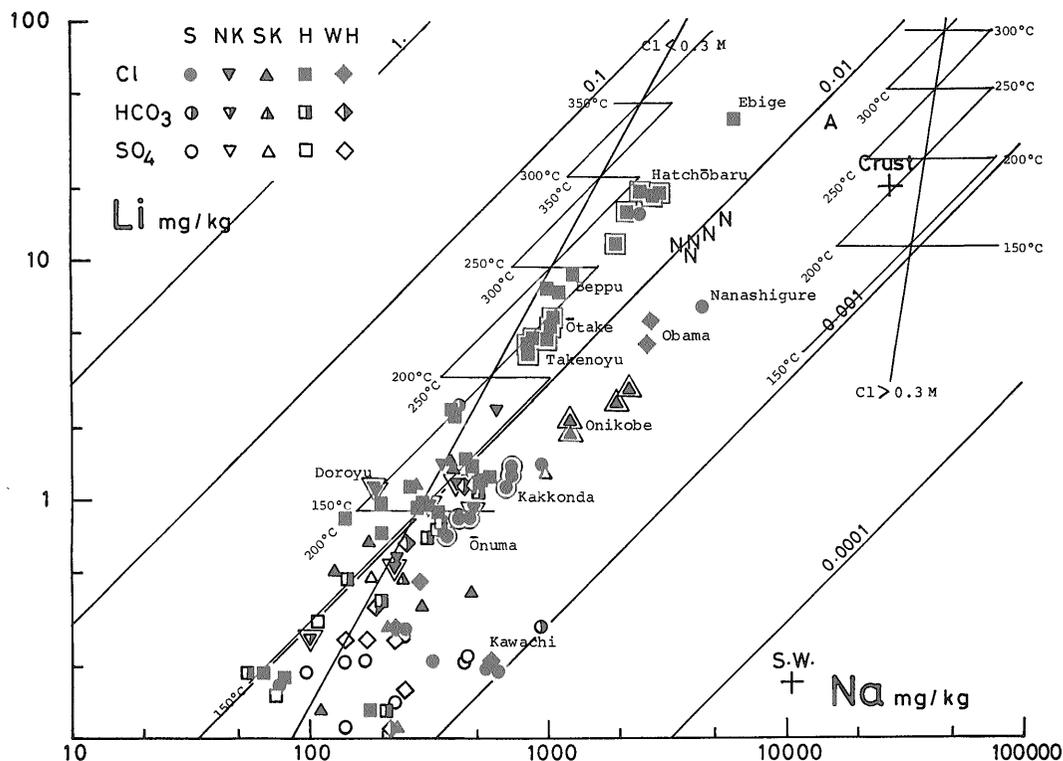
(2) しかし、分析した熱水・温泉水の Cs/Li 比については、後述する海老毛、七時雨の温泉水を除いて見れば、Li 含有量が低下するに従って低下する方向に分散する傾向が認められる。このことは、前述した熱水・温泉水の貯留層温度と Li 含有量との定性的な関係から、一般に熱水・温泉水の温度低下に従って Cs/Li 比が低下する、すなわち Li に比較して Cs が熱水中より固相中に移行する傾向が強いことを示していると考えられる。

第7図に示したニュージーランド北島の熱水・温泉水についても、(1)および(2)の点が同様に認められる。

(3) 海水の寄与が認められる Cl 型の小浜の温泉水は、相対的に高い Li 含有量と低い Cs 含有量で特徴づけられる海水の影響を受けてやや低い Cs/Li 比を示す傾向にある。同様の傾向は山下(1974)の第7図により、海岸沿いに分布する別府温泉の一部についてより明瞭に示されている。

(4) Cl, Na,  $\Sigma\text{CO}_2$  濃度が高く、前述したように Li 含有量が相対的に低い海老毛、七時雨等の温泉水では、Cs 含有量は相対的により低く、Cs/Li モル比は 0.0001~0.001 程度の海水に近い値を示す。同様の例は、すでに山下(1972)によって報告されている。

(5) 特異な例として、第8図に示した栗駒地域南東部において NW-SE 方向に約 7 km に渡って河川沿いに分布する湯浜一湯ノ倉一温湯の各 Cl 型の温泉では、上流の湯浜から下流の温湯へと系統的かつ顕著に Cs/Li



第3図 熱水・温泉水の Na-Li 含有量相関図

凡例および図中の記号は第2図を参照。斜線および付帯する数値は等 Li/Na モル比を示す。Cl<0.3 M および Cl>0.3 M の2直線は、FOUILLAC and MICHARD (1981) の地球化学的溫度計を示し、それぞれに付帯する斜線および数値、横線および数値は Na-Li 溫度計、Li 溫度計の各スケールを示す。

比が低下する傾向が認められる(第2表)。

以上の結果は、熱水系において基本的に Cs と Li の挙動が類似しているために、一般に Cs についても 7.1 および 7.2 で考察した結果がそのまま適用できるが、(4)、(5)で述べたように Li と Cs が明瞭に異なった挙動を示す場合がまれにあることを示している。

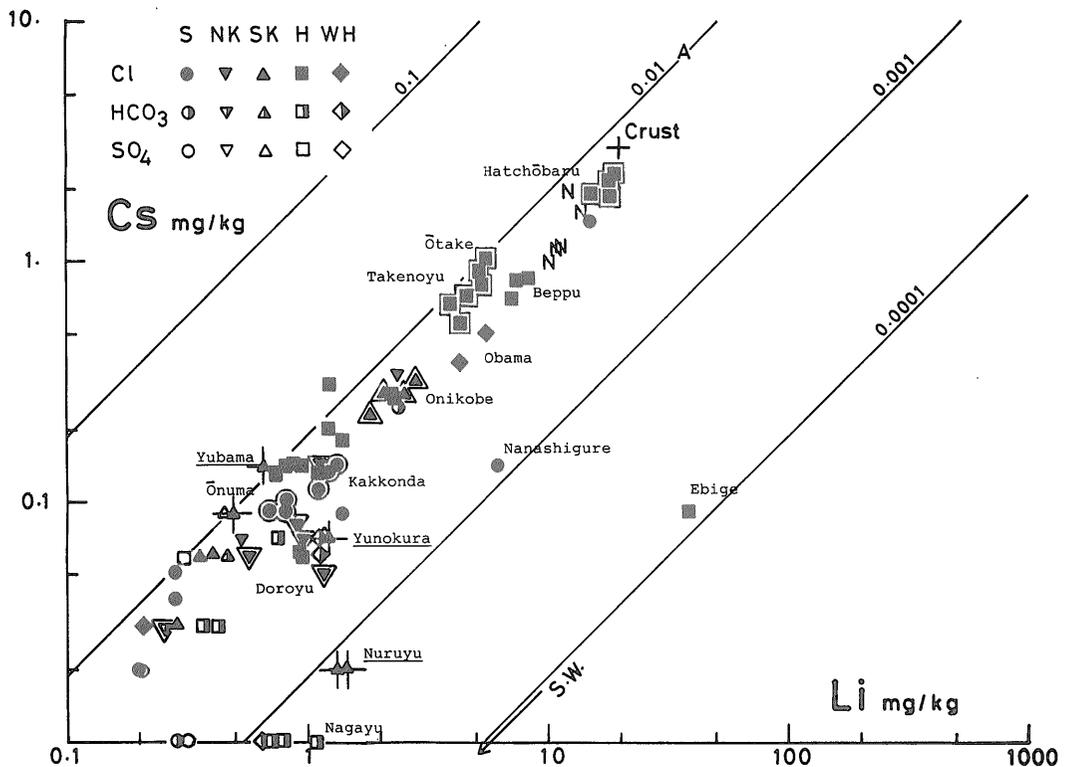
以下に、特に(1)大沼、葛根田地域、(2)湯浜・湯ノ倉・温湯地域、(3)海老毛、七時雨地域の熱水系における Li と Cs の挙動について考察を加える。

#### 7.4 大沼、葛根田地域における Li, Cs の挙動

地下深部の貯留層が大部分あるいはかなりの部分海成の堆積岩類(かなりの部分が泥質岩)により構成されると考えられる大沼および葛根田地域(SHIGENO and ABE, 1983; NAKAMURA and SUMI, 1981)からの熱水・温泉水が低い Li および Cs 含有量を示す原因を特定することは、現段階では困難でありさらに今後の研究が必要である。しかし、この原因として次の2つの可能性が考

られる。

(1) 前述した Li, Cs の地球化学的挙動および分布から、Li および Cs は海成の泥質岩類において主に粘土鉱物を構成する型で存在しているのに対して、火山岩—火山碎屑岩類においては主にガラス中に存在していると考えられる。高温の熱水系で水—岩石反応が進む時、海成の泥質岩類においては既存の粘土鉱物は主に構造的に類似した粘土鉱物に変化するため、Na 等に比較して Li および Cs は熱水中に移行し難いと思われる。これに対して火山岩—火山碎屑岩類においては、ガラスから様々な変質鉱物が生成する時により大きな結晶構造の変化および物質移動が生じて Li および Cs が水中に移行する機会が多いと想像される。このことが、一般に海成の泥質岩類が火山岩—火山碎屑岩類に比較して Li および Cs に富んでいるにもかかわらず、これらと反応した熱水では逆に海成の泥質岩類と反応した場合の方が Li および Cs 濃度が低くなる場合があることの原因であると考



第4図 熱水・温泉水の Li—Cs 含有量相関図

凡例および図中の記号は第2図を参照。斜線および付帯する数値は等 Cs/Li モル比を示す。海水についてはその Cs 含有量が 0.0005 mg/l 程度と低いため、Cs/Li モル比のみ示した。十字記号で強調した栗駒地域東南部の湯浜、湯ノ倉、温湯の試料については本文参照。

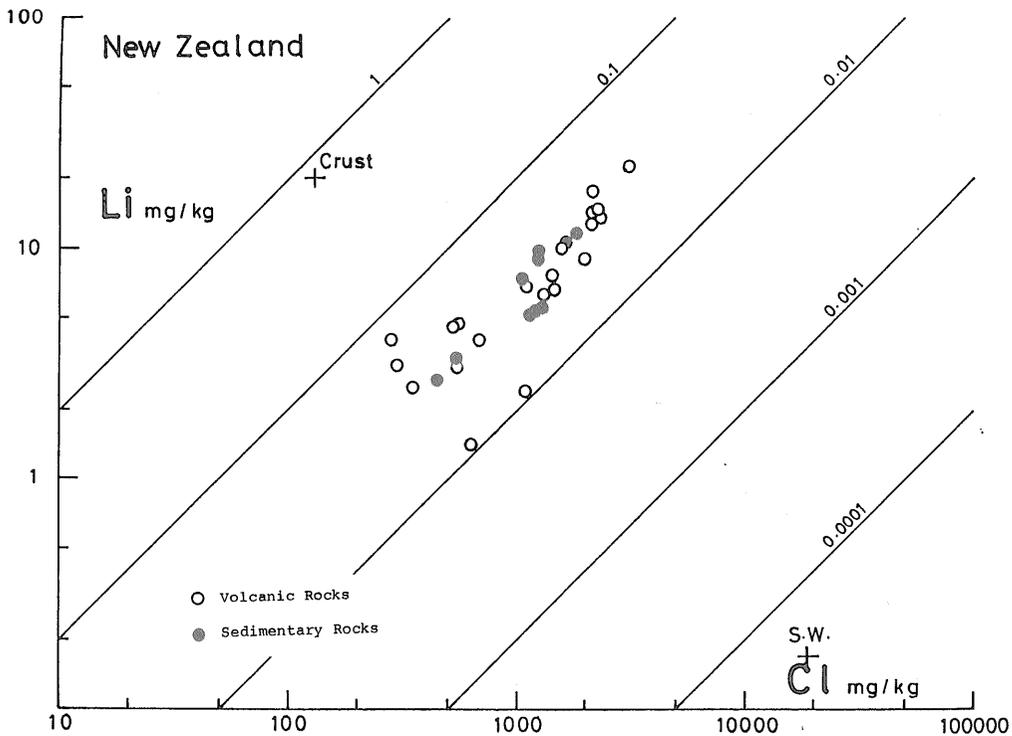
られる。

VON DAMM *et al.* (1985)は、太平洋の East Pacific Rise などの玄武岩類から熱水が噴出している場合に比較して、Gulf of California で海底堆積物から熱水が噴出している場合、海洋底熱水の Li 含有量および Li/Na 比に大きな差は認められないもののその Li/K 比は明瞭に低い値を示していることを報告している。このことは上述した議論を支持していると考えられる。

ニュージーランド北島の熱水系の例では、海成の堆積岩類が主にグレイワッケにより構成されているために(ELLIS and MAHON, 1977)、泥質岩類の場合に比較して Li および Cs は岩石の変質の過程で熱水中によりある程度放出される可能性が高いと考えられる。このため貯留層が海成の堆積岩類によって構成される場合と火山岩—火山砕屑岩類によって構成される場合とで、熱水・温泉水の Li/Cl 比等に大きな差が表われないのであろう。

(2) ELLIS and MAHON (1964, 1967)は、400°C 以上の熱水—岩石反応実験では熱水の Li 含有量はより低温の場合に比較して低下する傾向にあることを示した。このことを大沼および葛根田地域に適用すれば、これらの地域の地下深部には非常に高温の熱水系が存在しており、現在開発されているより浅部の熱水系に対して Li に乏しい熱水を供給しているために、これらの地域の熱水・温泉水の Li 含有量が他の地域に比較して相対的に低くなっていると考えられる。

しかし、ELLIS and MAHON (1964, 1967)は、同じ実験において熱水の Cs 含有量は温度が上昇するに従って高くなることを示しており、上述した可能性は Cs によっては支持されない。また、ニュージーランドの高温熱水系の地熱井コアにおいては Li, Cs がともに未変質岩に比較して濃集していることから、地下深部のより高温の地熱貯留層では Li, Cs がともに岩石中より溶出する傾向にあることが推論されており(GOGUEL, 1983)、上



第5図 ニュージーランド北島の高温の熱水・温泉水の Cl—Li 含有量相関図

データは ELLIS and MAHON (1977) による。白丸は貯留層が主に火山岩—火山砕屑岩類によって構成される熱水系からの、黒丸は貯留層が主に海成の堆積岩類によって構成される熱水系からの試料を示す (SHIGENO and ABE, 1983)。

述した可能性に対して否定的である。

7.5 湯浜・湯ノ倉・温湯地域における Li, Cs の挙動

すでに 3. で述べたように、最近熱水系の浅部において Li に比較して Cs がより熱水から固相へと移動している例が報告されている (KEITH *et al.*, 1983; 一国他, 1984; GOGUEL, 1983).

第 9 図には KEITH *et al.* (1983) による Yellowstone 地域における熱水・温泉水等の Li, Cs 含有量の分析結果とともに、蒸発と岩石からの溶出、降水起源の地下水による希釈および方沸石などの生成が熱水・温泉水の Li, Cs 含有量に及ぼす影響の既略の方向を矢印で示した。本図において矢印の出発点としては最も Li, Cs に富む坑井からの熱水試料がとられているが、熱水・温泉水試料の分布から見ると本源的熱水はもう少し Cs に富んでいる可能性がある。第 9 図における熱水・温泉水の分布は、Yellowstone 地域においては方沸石等の生成とともに希釈により、熱水・温泉水の Li, Cs 含有量の低下が生じていることを示していると解釈される。

第 8 図に示した栗駒地域東南部の湯浜・湯ノ倉・温湯

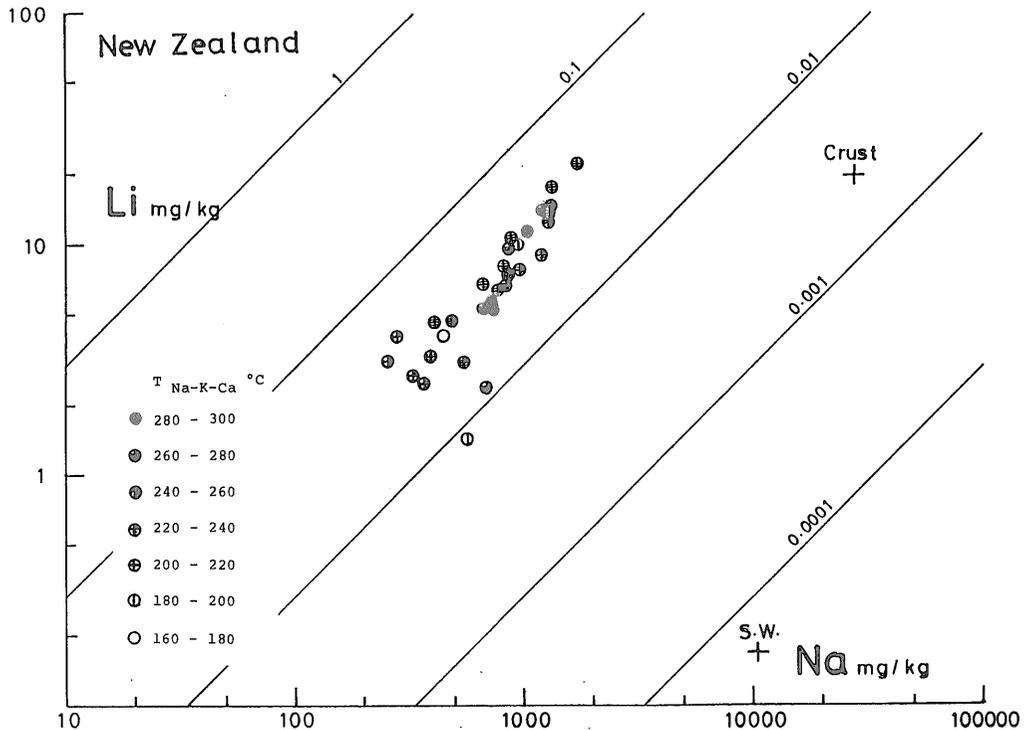
温泉では、地形および第 2 表に示した地球化学的温度等から、地下比較的浅部で河川沿いに湯浜から温湯へと熱水が長距離水平流動を行っていると考えられる。

これらの温泉の温泉水は、第 2 表および第 7 図に示すように明らかに湯浜、湯ノ倉、温湯の順に Li および Cl 濃度が上昇するのに対し、Cs 濃度がより急激に低下する傾向を示す。この結果については、この地域の熱水・温泉水では Yellowstone 地域の場合とは異なり、地下浅部における熱水の長距離水平流動に従って、主に岩石から熱水への Cl, Li の溶出が生じている反面、Cs の熱水から固相への選択的な移行が生じていると解釈される。

7.6 海老毛、七時雨地域における Li, Cs の挙動

他の熱水・温泉水と比較して海老毛、七時雨の温泉水が相対的に低い Li / Na 比とともに著しく低い Cs / Li 比を示す原因については、さらに今後の研究が必要であるが、現段階では次の 2 つの可能性が考えられる。

(1) 海老毛、七時雨の温泉水は、低温で中性に近く、高い Cl, Na,  $\Sigma\text{CO}_2$  濃度で特徴づけられる。これらのことは、これらの温泉水に対して化石海水あるいは変成水



第 6 図 ニューゼーランド北島の高温の熱水・温泉水の Na-Li 含有量相関図  
データは ELLIS and MAHON (1977) による。アルカリ比温度計による温度 ( $T_{\text{Na-K-Ca}}$ ) は TRUESDELL (1975) による。

が寄与していることを示唆している。化石海水等は、海水と火山性熱水・温泉水の中間の  $Li/Na$  比を示す (WHITE, 1957a, b; 一國他, 1974) ことが期待される。さらに、地下の比較的低温の堆積岩質貯留層での長期間の滞留により、熱水・温泉水中の Cs は吸着などにより選択的に固相へ移行したと考えられる。

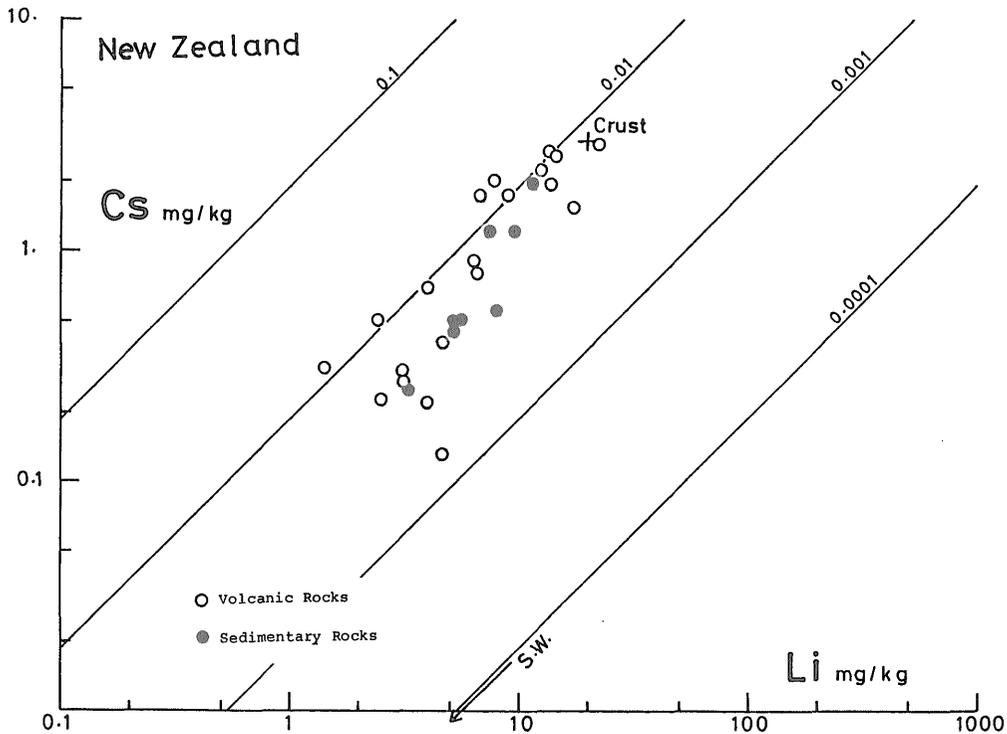
(2) 一方、海老毛、七時雨の温泉水は、多量の炭酸塩鉱物の生成を伴うことでも特徴づけられる。このため、この炭酸塩鉱物が温泉水から  $Li$  および  $Cs$  を取り去った可能性がある (高松他, 1983)。しかし、奥村・北野 (1982) の実験結果等から推定すれば、一般に炭酸塩鉱物中には  $Cs$  に比較して  $Li$  の方が濃集し易いため、海老毛、七時雨の温泉水の異常に低い  $Cs/Li$  比を炭酸塩鉱物の生成によって説明することは困難であると考えられる。

### 8. おわりに

熱水系における  $Li$ ,  $Cs$  に関する水-岩石反応は、他の「可溶性成分」と同様に一般的には理論的な取扱いが

難しい。また、天然の環境に対応させて様々に貯留層温度、反応に関与する岩石・水等の条件を変えて長時間の水-岩石反応実験を行うことも困難が多い。今回、もう 1 つの「経験的」手段として、日本の代表的な 3 つの広域地熱地域において採取された多数の熱水・温泉水についてその  $Li$ ,  $Cs$  含有量を分析し、他の成分との関係および既存の文献データとの比較から、熱水系における  $Li$ ,  $Cs$  の水-岩石反応の状況を推測し、さらに熱水系資源の調査・探査における  $Li$ ,  $Cs$  の利用の可能性についても若干の検討を試みた。結果は必ずしも十分ではなく、熱水系における他の「可溶性成分」の挙動とともに、今後の研究を必要としていることは明らかである。

本報告の中では、明瞭に低い  $Li/Cl$  比および  $Li/Na$  比を持つにもかかわらず通常の  $Cs/Li$  比を示す鬼首地熱発電所、森地熱発電所の熱水および有馬温泉の温泉水に関しては、その低い  $Li$  および  $Cs$  含有量を引き起こしている原因について様々な可能性が考えられ結論を出すことが困難であるため、特に議論を行うことを差し控えた。



第 7 図 ニューージーランド北島の高温の熱水・温泉水の  $Li$ - $Cs$  含有量相関図  
データは ELLIS and MAHON (1977) による。凡例は第 5 図を参照。

さらに、本報告の中では述べなかったが、チリの El Tatio 地域の熱水の場合は、たとえば Cl が 8,800 mg/kg, Na が 4,800 mg/kg に対して Li が 45 mg/kg, Cs が 17 mg/kg 程度で、Li/Cl モル比および Li/Na モル比が通常の範囲内にあるのに対して、Cs/Cl モル比は 0.018 程度と明瞭に高く (CUSICANQUI *et al.*, 1975), 変質鉱物中に蓄積した Cs が熱水中に再度放出されるような特殊な熱水系の状況があるのかもしれない。このような今回の分析データやその解釈とは一致しない例は数多く存在する可能性がある。

今後様々な科学技術分野での発展的な利用が予想される Li (たとえば, VINE *ed.*, 1976; 林・下山, 1981) および Cs は、他の「可溶性成分」と同様に熱水系において顕著に移動・濃集する性質を持つ微量元素である。今後資源的な側面からも熱水系における「可溶性成分」の地球化学的研究を体系的に進める必要があると思われる。

文 献

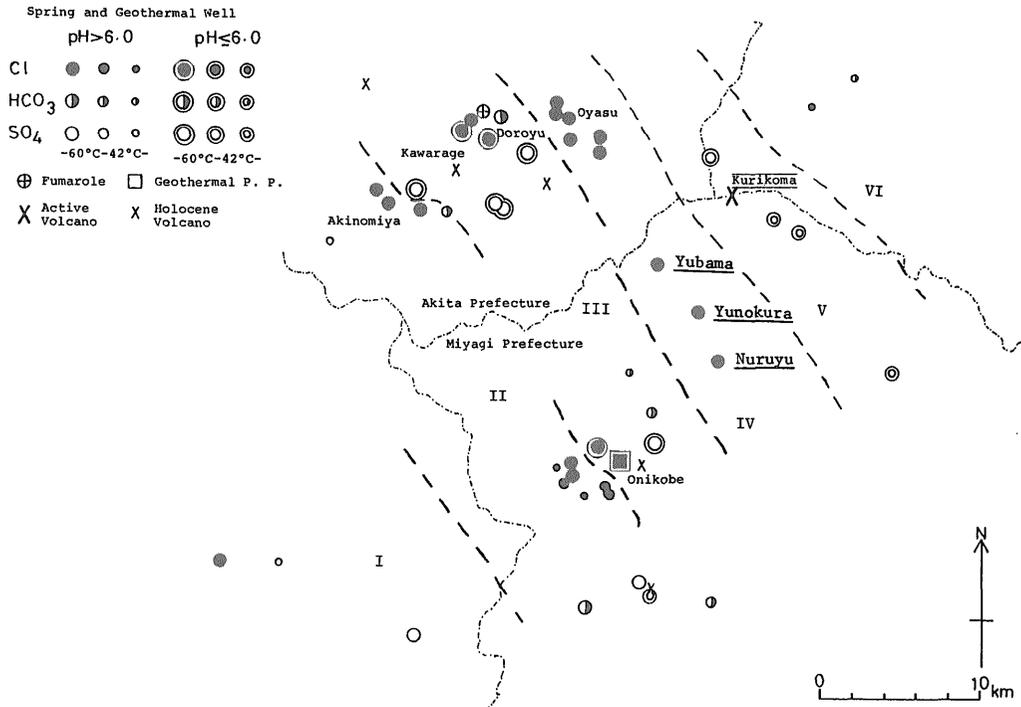
阿部喜久男・茂野 博 (1984) 日本の熱水卓越系における Li, Cs の分布と挙動. 日本地球化学会年

会講演要旨集, 1984, p. 57.

BARGAR, K. E., BEESON, M. H., FOURNIER, R. O. and MUFFLER, L. J. P. (1973) Present-day deposition of lepidolite from thermal waters in Yellowstone National Park. *Ame. Mineral.*, vol. 58, p. 901-904.

CALAMAI, A., CATALDI, R., DALL'AGLIO, M. and FERRARA, G. C. (1975) Preliminary report on the Cesano hot brine deposit (Northern Latium, Italy). *Proceedings of 2nd U. N. Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, 1975*, p. 305-313.

CUSICANQUI, H., MAHON, W. A. J. and ELLIS, A. J. (1975) The geochemistry of the El Tatio geothermal field, Northern Chile. *Proceedings of 2nd U. N. Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, 1975*, p. 703-711.

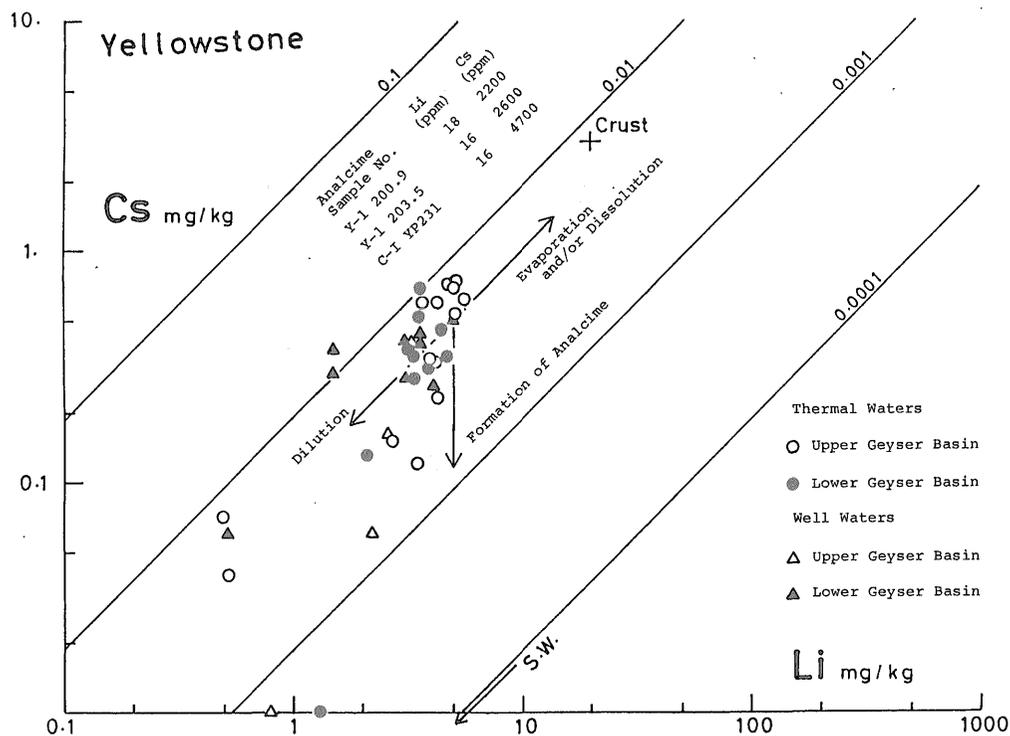


第8図 栗駒地域における地熱発電所・地熱井・温泉の分布  
茂野他 (1978) を参照。温泉・地熱井の記号の大きさは、湧出・噴出する地熱流体の温度 (60°C 以上, 60°C 未満 42°C 以上, 42°C 未満) を示す。鬼首地熱発電所については四角でプロットし、その熱水の性質については温泉水等と同様の記号で示した。

第2表 栗駒地域東南部, 湯浜, 湯ノ倉, 温湯における温泉水の化学組成の変化

温泉名 試料番号		湯浜 KK 7716	湯浜 KK 7718	湯ノ倉 KK 7712	温湯 KK 7715	温湯 KK 7714
温度	°C	94.4	57.4	64.7	60.5	58.3
pH		8.50	7.70	7.20	7.50	7.50
Cl <sup>-</sup>	mg/kg	238.	163.	409.	617.	598.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/kg	22.6	25.1	3.09	65.0	64.6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/kg	82.4	83.9	177.	160.	153.
Na <sup>+</sup>	mg/kg	180.	130.	273.	405.	405.
K <sup>+</sup>	mg/kg	15.8	9.75	11.3	10.5	10.5
Li <sup>+</sup>	mg/kg	0.66	0.50	1.13	1.40	1.35
Cs <sup>+</sup>	mg/kg	0.14	0.09	0.07	0.02	0.02
Ca <sup>2+</sup>	mg/kg	8.75	7.00	39.0	42.0	44.0
Mg <sup>2+</sup>	mg/kg	0.13	0.43	0.88	1.00	1.05
SiO <sub>2</sub>	mg/kg	163.	42.7	55.5	48.7	43.6
B	mg/kg	3.66	2.20	6.90	12.8	12.3
TNa-K-Ca	°C	182.	170.	100.	124.	99.
Tsio <sub>2</sub> (Cond.)	°C	166.	95.	107.	101.	96.

地球化学温度計 (TNa-K-Ca, Tsio<sub>2</sub> (Cond.)) の計算は, TRUESDELL (1975) による。



第9図 Yellowstone 地域の熱水・温泉水の Li-Cs 含有量相関図  
データは KEITH *et al.* (1983) による。代表的な方沸石の Li, Cs 含有量データをも示した。詳しくは本文参照。

- ELLIS, A.J. (1970) Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. *Proceedings of U. N. Symp. on the Development and Utilization of Geothermal Resources. Pisa, 1970 (Geothermics, Spec. Iss., 2)*, vol. 2, p. 516-528.
- and MAHON, W.A. J. (1964, 1967) Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions (part I, II). *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, 31, p. 1323-1357, 519-538.
- ELLIS, A.J. and MAHON, W.A. J. (1977) *Chemistry and geothermal systems*. 392 p., Academic Press, New York.
- FOUILLAC, C. and MICHARD, G. (1981) Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, vol. 10, p. 55-70.
- FOURNIER, R.O. and TRUESDELL, A.H. (1973) An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1255-1275.
- GOGUEL, R. (1983) The rare alkalis in hydrothermal alteration at Wairakei and Broadlands geothermal fields, N. Z. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47, p. 429-437.
- 林 久人・下山 晃 (1981) エネルギー資源としてのリチウム. 日本鉱業会誌, vol. 97, p. 221-225.
- HELGESON, H.C. (1968) Geologic and thermodynamic characteristics of the Salton Sea geothermal systems. *Ame. Jour. Sci.*, vol. 266, p. 129-166.
- 一国雅巳・鈴木勲子・加藤武雄 (1974) 食塩泉の化学的特徴. 温泉科学, vol. 25, p. 21-25.
- ・鶴見 実・角谷博樹 (1983) 地熱熱水から生じたシリカスケールの化学. 地球化学, vol. 17, p. 137-141.
- 池田長生 (1955) 有馬温泉の化学的研究(第3-4報). 日化誌, vol. 76, p. 716-721.
- 石館守三・益子 安・甘露寺泰雄・佐藤幸二 (1957) 温泉の地球化学的研究, 第6報 鉱泉中のリチウムに就て(其の1). 温泉科学, vol. 8, p. 104-109.
- 逸見吉之助・草地 功 (1966) 本州西部の温泉のリチウム含有量. 岡山大学温泉研究所報告, no. 36, p. 15-21.
- KEITH, T.E. C., THOMPSON, J.M. and MAYS, R.E. (1983) Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration, Yellowstone National Park, Wyoming. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47, p. 795-804.
- KRAUSKOPF, K.B. (1979) *Introduction to Geochemistry*. 2nd ed. 617 p., McGraw-Hill, New York.
- 窪田康宏 (1979) 八幡平北部地区の地熱変質. 地熱, vol. 16, no. 4, p. 15-31.
- MASON, B. (1966) *Principles of Geochemistry*, 3rd ed., 329 p., John Wiley and Sons, Inc., New York.
- 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. 日化誌, vol. 62, p. 665-668.
- NAKAMURA, H. and SUMI, K. (1981) Exploration and development at Takinoue, Japan. in RYBACH, L. and MUFFLER, L.J. P. ed., *Geothermal Systems: Principles and Case Histories*, John Wiley and Sons Ltd., New York, p. 247-272.
- 奥村 稔・北野 康 (1982) 炭酸カルシウムによるアルカリ金属イオンの共沈殿. 日本地球化学会年会講演要旨集, 1982, p. 231.
- SHIGENO, H. and ABE, K. (1983) B-Cl geochemistry applied to geothermal fluids in Japan, especially as an indicator for deep-rooted hydrothermal systems. *Extended Abstracts of 4th Internat. Symp. on Water-Rock Interaction, Misasa, 1983*. p. 437-440.
- 茂野 博・阿部喜久男・安藤直行・池田喜代治・後藤隼次 (1978) 栗駒地域熱水系の化学・同位体化学. 地調月報, vol. 29, p. 375-376.
- ・———・野田徹郎 (1985) 地熱流体の化学に基づく豊肥地域熱水系の概念的モデル. 地調報告, no. 264, p. 285-302.
- TAKAMATSU, N. and IMAHASHI, M. (1978) A study on the availability of Li/Na ratio for geothermometer. *Gen. Edu. Review Toho Univ.*, vol. 10, p. 71-80.
- 高松信樹・今橋正征・下平京子・神谷 宏 (1980) 食塩泉のリチウム. 地球化学, vol. 14, p. 35-42.
- ・下平京子・今橋正征 (1983) 食塩水から析

- 出した炭酸塩中のリチウム. 日本地球化学会年会講演要旨集, 1983, p. 271.
- TRUESDELL, A.H. (1975) Geochemical techniques in exploration, Summary of section III. *Proceedings of 2nd U. N. Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, 1975*, p. liii-Ixxix.
- UZUMASA, Y. (1965) *Chemical Investigations of Hot Springs in Japan*. 189 p. Tsukiji Shokan Co. Ltd., Tokyo.
- VINE, J.D. ed. (1976) Lithium resources and requirements by the year 2000. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, no. 1005, 162 p.
- VON DAMM, K.L., EDMOND, J.M., MEASURES, C.I. and GRANT, B. (1985) Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 49, p. 2221-2237.
- WEDEPOHL, K.H ed (1970) *Handbook of Geochemistry* II / 2. Springer-Verlag, Berlin.
- WHITE, D.E. (1957a) Thermal waters of volcanic origin. *Bull. Geol. Soc. Ame.*, vol. 68, p. 1637-1658.
- WHITE, D.E. (1957b) Magmatic, connate and metamorphic waters. *Bull. Geol. Soc. Ame.*, vol. 68, p. 1659-1682.
- (1970) Geochemistry applied to the discovery, evaluation, and exploitation of geothermal energy resources, Rapporteur's report. *Proceedings of U. N. Symp. on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa, 1970 (Geothermics, Spec. Iss., 2)*, vol. 1, p. 58-80.
- 山縣 登(1951a) 稀アルカリ元素の地球化学的研究(第3-4報). 日化誌, vol. 72, p. 154-161.
- (1951b) 稀アルカリ元素の地球化学的研究(第5報). 日化誌, vol. 72, p. 247-249.
- 山下幸三郎(1972) 九重火山地域における温泉の水系(Ⅳ) 温泉水中のアルカリ元素について. 大分県温泉調査研究会, no. 23, p. 20-29.
- (1974) 別府温泉水中のアルカリイオンについて. 温泉科学, vol. 25, p. 12-20.

(受付: 1986年3月28日; 受理: 1986年10月21日)