

# リチウムの化学・地球化学のよもやま話

金井 豊<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

リチウムは、私たちの周りのいろいろな物に利用されている。腕時計やノート型パソコンのリチウムイオン電池はその一例で、このほかにも電気自動車のバッテリーや耐熱ガラス添加材、弾性表面波フィルター、冷媒吸収材、除湿材など、様々な利用があり(石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 2008), 近年産業界では需要の高まりにより活気を帯びている(阿部・大野, 2010)。こうした状況を受けて、地質ニュース670号(2010年6月号)ではリチウム資源の特集号も組まれた。そこで、リチウムに関して資源や産業としての側面だけでなく、リチウムそのものを見直してみることもあながち無駄ではないだろう。特に化学的な側面から眺めると、その地球化学的な特質や応用面で

の位置付けが明らかになるのではないかと考えられる。特集号の補足として見ていただけると幸いです。

## 2. リチウムの発見と命名

リチウム(lithium)は、周期表では水素、ヘリウムに続き原子番号3の元素で、アルカリ金属元素のグループ(第1族)に属する(第1図)。自然界では92番目のウランまであり、112番目まで確認され、118番目まで核合成が試みられているというから、本当に若い順番である。このリチウムという元素名は、ギリシャ語で「石」を意味する「lithos」に、元素を示す「ium」をつけて作られた名称で、1817年にアルフレドソン(Johan August Arfvedson; 1792-1841)がペタル石の分析か

元素の周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族
1	1 H 水素																	2 He ヘリウム	1
2	3 Li リチウム	4 Be ベリリウム											5 B ホウ素	6 C 炭素	7 N 窒素	8 O 酸素	9 F フッ素	10 Ne ネオン	2
3	11 Na ナトリウム	12 Mg マグネシウム											13 Al アルミニウム	14 Si ケイ素	15 P リン	16 S 硫黄	17 Cl 塩素	18 Ar アルゴン	3
4	19 K カリウム	20 Ca カルシウム	21 Sc スカンジウム	22 Ti チタン	23 V バナジウム	24 Cr クロム	25 Mn マンガン	26 Fe 鉄	27 Co コバルト	28 Ni ニッケル	29 Cu 銅	30 Zn 亜鉛	31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン	35 Br 臭素	36 Kr クリプトン	4
5	37 Rb ルビジウム	38 Sr ストロンチウム	39 Y イットリウム	40 Zr ジルコニウム	41 Nb ニオブ	42 Mo モリブデン	43 Tc テクネチウム	44 Ru ルテニウム	45 Rh ロジウム	46 Pd パラジウム	47 Ag 銀	48 Cd カドミウム	49 In インジウム	50 Sn スズ	51 Sb アンチモン	52 Te テルル	53 I ヨウ素	54 Xe キセノン	5
6	55 Cs セシウム	56 Ba バリウム	57~71 * ランタノイド	72 Hf ハフニウム	73 Ta タンタル	74 W タングステン	75 Re レニウム	76 Os オスマニウム	77 Ir イリジウム	78 Pt 白金	79 Au 金	80 Hg 水銀	81 Tl タリウム	82 Pb 鉛	83 Bi ビスマス	84 Po ポロニウム	85 At アスタチン	86 Rn ラドン	6
7	87 Fr フランシウム	88 Ra ラジウム	89~103 ** アクチノイド	104	105	106	107	108	109	110	111	112	112まで確認されている。113-116, 118が検討中。					7	
6	* ランタノイド	57 La ランタン	58 Ce セリウム	59 Pr プラセオジウム	60 Nd ネオジウム	61 Pm プロメチウム	62 Sm サマリウム	63 Eu ユーロビウム	64 Gd ガドリニウム	65 Tb テルビウム	66 Dy ジスプロシウム	67 Ho ホルミウム	68 Er エルビウム	69 Tm ツリウム	70 Yb イットルビウム	71 Lu ルテチウム	6		
7	** アクチノイド	89 Ac アクチニウム	90 Th トリウム	91 Pa プロトアクチニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリホルニウム	99 Es アインスタイニウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデレビウム	102 No ノーベリウム	103 Lr ローレンシウム	7		

第1図 周期表におけるリチウムの位置。

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード: リチウム, 化学, 地球化学, 分析, 挙動, 核融合



第2図 地質標本館が所蔵する標本のペタル石。

ら発見した。同じアルカリ金属元素のナトリウム(Na)、カリウム(K)は10年前の1807年にデーヴィによって発見されており、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)が44年後の1861年にブンゼンやキルヒホフによって発見されたことを考えると、意外と早い方かもしれない。ちなみに、地質ニュース670号で取り上げられているインジウム(In)は1863年にライヒによって発見され、トリウム(Th)はそれよりも早く1828年にベルセーリウスによって発見されている。更にウラン(U)に関しては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属元素よりも早い前世紀の1789年にクラプロートにより発見された(Ihde, 1964)。

リチウムが「石」に関係しているのは不思議に思われるかもしれない。これは少し前に発見された同族のナトリウムやカリウムが海水や植物関連物質に豊富に含まれ、それらから発見されたのに対して、リチウムは鉱石から発見されたので、それに関連づけて命名されたためである。

ここで、ペタル石(ペタライト/葉長石:Petalite)について簡単に述べる。その組成式は $\text{Li}(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})$ で、リチウムを含むアルミノ珪酸塩である。硬度は6-6.5であり、正長石と石英の間くらいの硬さになる。花崗岩ペグマタイト中に長石・石英・リシア雲母などと産し、比重は2.4で、結晶系は単斜晶系である(地学団体研究会, 1996)。第2図には地質標本館が所蔵する標本のペタル石(GSJ M16624)を示した(青木, 2010)。

縦方向に完全な劈開を有するために葉の破片のように割れるので、葉の意味を持つギリシャ語petalonから名付けられたが、葉長石という和名と長石とは関係がない。無色・白色・灰色を呈し、表面はガラス光沢があり、稀少宝石の一つにあげられて、無色透明の結晶は宝石用のカットに適しているという。リチウム元素が見つげられた鉱物という割には、名前にリチウムを冠したリシア輝石(spodumene; スポジュメン)、リシア雲母(lepidolite)、リシア電気石(elbaite)ほどには目立たないのが残念だ。また、リチウム資源としても前2者が世界的にも広く採掘されている。

### 3. リチウムの同位体

リチウムは原子番号が3であることから分かるように、陽子数が3、電子数が3であるが、3個の陽子のほかに原子核を構成する中性子の数によって幾つかの同位体が存在する。自然界で安定に存在している同位体には、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ があり、それぞれ7.59%、92.41%の存在比である。リチウムの平均原子量は6.941とされているが、2つの同位体の天然存在比から計算すると加重平均は6.295となり、平均原子量とされる値よりも小さい。更に市販品の化合物中のリチウムの原子量は6.94から6.99の幅を持っている(日本化学会編, 1993)。このように実際の平均原子量が天然存在比による値よりも大きい理由は、核融合の目的のために ${}^6\text{Li}$ を一部分離・抽出しており、その処理後のリチウムが試薬として出回っているためである。前述したように ${}^6\text{Li}$ の平均存在度は $7.59 \pm 0.04\%$ とされているが、実際の試薬中には2.007%から7.672%までの変動を示すことが知られており、天然物質中の ${}^6\text{Li}$ の値はこの範囲で高い値となっている(日本化学会原子量小委員会, 2009)。また、後述するように、自然界での種々の地質現象に伴う同位体変動が見られている。

放射性同位体のリチウムは、 ${}^4\text{Li}$ から ${}^{12}\text{Li}$ まで幅広く短寿命核種の同位体の存在が確認されている。最長半減期の同位体は ${}^8\text{Li}$ で、その半減期は0.838秒にすぎず、 $\beta$ 壊変する(Audia *et al.*, 2003)。

### 4. リチウムの物理的・化学的性質

リチウムは金属元素であり、その外見は常温常圧

第1表 アルカリ元素の化学特性データ一覧.

元素名	リチウム	ナトリウム	カリウム	ルビジウム	セシウム	フランシウム
原子記号	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
原子番号	3	11	19	37	55	87
原子量	6.941	22.989768	39.0983	85.4678	132.9054	223
原子容	12.9	23.7	45.5	56.1	69.8	—
イオン半径 (Å)	0.73(4)	1.13(4)	1.52(6)	1.66(6)	1.81(6)	—
( )は配位数	0.90(6)	1.16(6)	1.65(8)	1.75(8)	2.02(12)	—
金属結合半径 (Å)	1.52	1.86	2.31	2.47	2.66	—
第一イオン化エネルギー (eV)	5.392	5.139	4.341	4.177	3.894	—
第二イオン化エネルギー	75.638	47.286	31.625	27.28	25.1	—
標準電極電位 (25°C) (V)	-3.045	-2.714	-2.925	-2.924	-2.923	—
密度	0.534	0.971	0.862	1.532	1.873	—
融点(°C)	180.49	97.75	63.4	39.5	28.45	27
沸点(°C)	1340	881.4	758	687	668.4	677
炎色反応 (波長)	深紅色 (670.8nm)	黄色 (589.0, 589.6nm)	赤紫色 (766.5nm)	紫赤色 (780.0nm)	(852.1nm)	—
太陽系存在度(原子数)	59.7	57000	3770	7.09	0.372	—

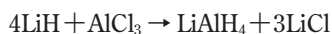
下においては銀白色を呈する柔らかい金属である。常温で安定な結晶構造は体心立方格子 (BCC) で、低温になると六方晶系になる。比重は0.534 (20°C)、液体状での密度は0.5147g/cm<sup>3</sup> (180.5°C)、融点は180.49°C、沸点は1,340°Cである(日本化学会編, 1993)。これらの物理化学的な特性の一覧を、アルカリ元素でまとめて第1表に示した。

リチウムは周期表では第1族に属し、第2周期に位置している(第1図参照)。同族元素は反応に関与すると想定される最外殻電子が同じ電子配置をしていることから、類似する反応性を有すると考えられているが、周期によって強弱が幾分異なっている。というのは、反応性を左右しているのは主にイオン半径、イオン化エネルギーや酸化還元電位であるが、第1表に示されるようにこれらは概して周期順に変化しているからである。例えば、同じアルカリ金属でもナトリウム、カリウム等の方が反応性は勝る傾向にある。

一方、リチウムにはこれらとは別の特性もあり、リチウムを酸素中で反応させても過酸化物 (M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) や超酸化物 (MO<sub>2</sub>) を生成しない、逆に水素化物、炭化物、窒化物を直接反応で生成するという、他のアルカリ元素では見られない特質を有している。ある意味ではリチウムの化学的性質は、アルカリ土類金属、特にマグネシウムと類似する。リチウムとマグネシウムとの化学的類似性は、19世紀に元素の周期律が議論されているときに、既にイギリスの化学者ニューランズ

(Newlands, J.A.R.; 1837-1898)によって発見されていた (Ihde, 1964)。このことは、地球化学的挙動を考える上でもマグネシウムとの類似性が指摘されている (Heier and Billings, 1970)。リチウムとマグネシウムとの類似性のほかにBe-Al, B-Siの類似性についても、周期律で有名なロシアのメンデレーエフ (1834-1907)によって指摘され (Ihde, 1964)、周期表での対角的類似 (diagonal similarity)といわれている。全ての地球化学的挙動において類似するというわけではないが、炭酸塩やリン酸塩が不溶性であるという類似性があり、その挙動に影響を与えているのであろう。また、マグネシウムとの類似性は、リチウムのイオン半径 (0.73 Å) がマグネシウム (0.71 Å) に近いことも一因で結晶化学的な類似性を示すであろう。ちなみに鉄 (II) も近いイオン半径 (0.77 Å [高スピン, 4配位]) を有している。

リチウムは、比較的安定な水素化物LiHを生成し、強い還元性を示す水素化ホウ素リチウムLiBH<sub>4</sub>や水素化アルミニウムリチウムLiAlH<sub>4</sub>などの合成にも使用される。



これらは実験の試薬として利用されるが、還元性が高く反応性も高いため、発火や爆発等のヒヤリハット・実験事故などが幾例か報告されており、その取り扱いには非常な注意を要する。

イオンとするための第一イオン化エネルギー (Li; 5.392eV) は、周期が上がるにつれ小さくなるためアルカリ元素の中では一番大きい (第1表参照)、それでも第2族のBe (9.322eV)、Mg (7.646eV)、Ca (6.113eV)、Sr (5.695eV)、Ba (5.212eV) 等と同等もしくは低いくらいで、イオン化傾向はカリウムやナトリウムと同様に大きい。リチウムでは第2イオン化エネルギーが格段に大きいことが特徴的である。また、酸化還元電位も周期が上がるにつれて変化すると考えられるが、リチウムの場合はそうではなく、全元素中で最も低い-3.045Vである。これらのことが、リチウムの化学性と各種産業界での利用 (例えばリチウムイオン電池など)、ひいては地球化学的挙動特性に影響を与えている。

## 5. リチウムの分析法

岩石・鉱物等の地質試料や環境水中のリチウムを

第2表 主なリチウム分析法の検出限界の一例.

機器分析法	検出限界 (ppb, 10 <sup>-9</sup> )	備考	文献
フレイム原子吸光 (FAAS)	5		a
	0.3		b
	0.5		c
	0.001		a
電気加熱AAS (EAAS)	0.01		b
	0.05	グラフアイト炉 (GFAAS)	c
フレイム発光分析 (FAES)	1		a
	0.001		b, d
誘導結合プラズマ 発光分析 (ICP)	0.5		a
	0.02		d
	1	DCプラズマ	b
	0.9		c
原子蛍光	0.4		b
ICP質量分析 (ICP-MS)	0.002		a
	0.027		b
	0.046	四重極型	c
	< 0.00005	二重収束型	c
二次イオン 質量分析 (SIMS)	0.4	(原子比)	a

a: 日本分析化学会編(2001)  
 b: 分析化学ハンドブック編集委員会編(1992)  
 c: 原口ほか(1995)  
 d: Parsons *et al.*(1983)

定量するには、定量目的や試料の状況にもよるが、現在では機器分析法が主流である。過去においては、発光スペクトルの解析によっていたが、その後炎光分析法も利用されるようになり、装置化も進んで現在では主に原子発光法(AES)、原子吸光法(AAS)、ICP法、ICP-MS法などにより定量がなされている。著者も以前、試料を載せた炭素電極をアーク放電させ、写真乾板に写ったスペクトル線の黒化度を標準濃度のスペクトル線のそれと比較して、分析していた記憶がある。それも半定量のレベルであったが、炎光分析装置や原子吸光装置によって、容易に高感度・高精度の定量分析ができるようになった。フレイム分析では、リチウムの炎色反応による紅色が非常に色鮮やかであり、心も明るくなって元気をもらったような気がするのは著者一人ではあるまい。

これらの手法は水試料や溶液化されている試料の場合である。固体試料の化学分析では、通常蛍光X線分析などがよく利用されるが、原子番号が10以下の元素は感度が良くないため、リチウムの分析には不向きである。また、放射化分析でも、通常的手法では困難である。溶液化して分析するか、レーザーアプレ

ーション法で試料導入を図るのがベストであろう。

実際の分析感度は装置の検出部や条件によって多少は違うが、手法による感度レベルの一例を第2表に示した。

リチウムは、水酸化カリウムアルカリ性・70%アセトン中でトリンと橙色(482nm)の複塩を作るので、その発色を吸光光度測定する分析法もある。ppmオーダーの測定が可能だが、他の共存イオンの影響を受けやすく、低濃度・高塩濃度試料には不向きである。

鉱泉分析法指針では、イオン交換後の炎光分析で定量している。変わった手法では、イオンクロマトグラフィでも可能であり、その場合にはアンモニウムイオンやナトリウムイオン・カリウムイオンなども同時定量できるため、環境水中のリチウムの分析には有利かもしれない。

## 6. 環境におけるリチウム

資源としてのリチウムはほかの論文に詳細に記載されており、地球化学的な話題は村上(2010)や西尾(2010)にも記述されているので、ここでは平均的な環境中のリチウムの概要について述べたい。

マントルにおいては1.5-1.9ppm程度の濃度が推定されており、MORBで3-17ppm、海洋島火山岩類は3-15ppmという報告がある(森口ほか, 1993)。Parker(1967)によると、火成岩の平均含有量は超塩基性岩で0.5ppm、玄武岩で15-17ppm、中性岩で20ppm、花崗岩類で24-40ppm、閃長岩で28ppm程度の値が報告されており、酸性岩になるにつれて含有量も増加する傾向がある。リチウムは、岩石の部分溶解によるマグマ発生やマグマの分別結晶時にマグマの方に残留濃集する不適合元素(incompatible element)に該当していることが、これからも分かる。固相と液相との分配係数が1よりもかなり小さいために起こり、K, Rb, Cs, Sr, Ba, 希土類元素(REE), Th, Uなどは、そのイオン半径が大きいために固相に入りにくいとされている。それにもかかわらずリチウムが不適合元素に仲間入りするのは、そのイオン半径が0.76 Åで、逆に小さすぎるために固相に入りにくいであろう。

堆積岩では、頁岩で66ppm、砂岩で15ppm、炭酸塩岩や深海炭酸塩岩で5ppm、深海粘土で57ppmという平均含有量が報告されており、粘土鉱物を含む

第3表 我が国における鉱泉・温泉水中のリチウムイオン濃度 (1ppmを超える主なもの)。

都道府県名	鉱泉・温泉名	リチウムイオン濃度 (ppm)	順位	文献 (HPはインターネットホームページ)
北海道	北海道天塩郡遠別町?	鬼鹿鉱泉	2.5	⑤ 野口・中村(1957)
北海道	北海道八雲町	二俣温泉	1.5	⑧ 野口・中村(1957)
北海道	?	溜辺斯温泉	2.5	⑥ 野口・中村(1957)
青森県	平川市	相乗	3.4	石館ほか(1957)
青森県	西津軽郡深浦町	黄金崎不老不死温泉	3.4	HP
岩手県	岩手郡西根町	七時雨鉱泉	6.4	10, ② 野口・中村(1957)
山形県	鶴岡市田麦俣	田麦俣鉱泉	1.5	⑦ 野口・中村(1957)
山形県	村山市基点	基点温泉	4.7	HP
宮城県	大崎市鳴子温泉	鳴子温泉(鳴子ホテル)	1.2	HP
宮城県	黒川郡大衡村大瓜原沢?	原沢鉱泉	3	④ 野口・中村(1957)
福島県	南会津郡南会津町	古町温泉	11.4	5 HP
新潟県	北蒲原郡聖籠町	聖籠温泉	4.5	HP
新潟県	胎内市村松浜	中条温泉	4.1	HP
新潟県	胎内市村松浜	塩の湯(N20-4)	2.9	HP
新潟県	胎内市村松浜	塩の湯(N22-2)	2.7	HP
新潟県	胎内市村松浜	塩の湯(N21-3)	2.4	HP
新潟県	村上市瀬波温泉	瀬波温泉	2.6	HP
新潟県	南魚沼郡湯沢町	赤湯温泉	1.3	HP
新潟県	十日町市	松之山温泉	1.9	HP
長野県	上高井郡高山村奥山田	山田温泉(大湯)	4.7	HP
長野県	下伊那郡大鹿村	鹿塩鉱泉	3.9	③ 野口・中村(1957)
長野県	長野市松代町	新第3号泉	5.5	HP
群馬県	吾妻郡中之条町	四万(滝ノ湯)	1.82	石館ほか(1957)
群馬県	安中市磯部	磯部(県有源泉)	7.1	8 石館ほか(1957)
神奈川県	足柄下郡箱根町	小涌谷	1.15	石館ほか(1957)
石川県	七尾市和倉町	和倉	10	6 石館ほか(1957)
福井県	あわら市	芦原	1.3	石館ほか(1957)
兵庫県	神戸市北区	有馬温泉(くぬぎの湯金泉)	65.9	1 HP
兵庫県	神戸市北区	有馬新温泉	59	石館ほか(1957)
兵庫県	神戸市北区	有馬温泉(天満宮の湯)	55.8	① 野口・中村(1957); 池田(1955)
兵庫県	神戸市北区	有馬温泉(有明の湯)	54.5	池田(1954)
兵庫県	神戸市北区	有馬地区	53-34	上月(1962)
兵庫県	神戸市北区	有馬温泉(新温泉)	43.6	池田(1954)
兵庫県	神戸市北区	有馬温泉(金泉)	42.1	HP
兵庫県	神戸市北区	有馬温泉(本温泉)	28.5	池田(1954)
島根県	大田市三瓶町	池田ラジウム鉱泉(3号泉)	3.5	HP
愛媛県	西条市	石鎚山温泉(奥道後温泉第4の1.2号源泉)	34.7	3 HP
高知県	安芸郡馬路村	馬路温泉	4.5	HP
長崎県	壱岐市	海里村上温泉	7.7	7 HP
大分県	臼杵市六ヶ迫	六ヶ迫	15.67-5.045	4 高梨(たばこと塩の博物館)
大分県	杵築市	神塩温泉(山香温泉センター)	41.2	2 高梨(たばこと塩の博物館)
大分県	別府市	別府温泉観海寺温泉	6.9	9 HP
鹿児島県	薩摩川内市	入来温泉	3.5	HP

順位の丸付きは野口・中村(1957)が示した順位。同地域は最大値を代表値としてくつた。

堆積岩類での含有量が高い。土壌中では種々の要因で濃度範囲が広いと想定されるが、平均では25ppmとBowen (1979)は報告している。土壌に含まれる粘土鉱物が重要で、土壌の化学的性質や反応性に大きな影響を及ぼす。即ち、土壌中の陽イオン交換反応の選択性はイオン半径に左右されており、イオン半径が大きい物ほど水和半径が小さくなり、粘土表面の負電荷と陽イオン間の静電的結合が強まるために選択性を高めている。一般にアルカリ金属イオンではイオン半径の増加と共に増大する。例えば、モンモリロナイトでは、ナトリウムに対する選択性(K)はK(Cs) = 2-54, K(Rb) = 2-25, K(K) = 1-6, K(Li) = 0.5-1とイオン半径と良く相関しており、リチウムの場合には第1族の中では一番選択性が低い(三

枝, 1989)。それにもかかわらず粘土鉱物への吸着が起こる。

リチウムは可溶性の元素でもあるので、水に伴う風化作用により環境水中では様々な濃度となる。河川水では0.1-400ppb (ave. 23ppb) (Heier and Billings, 1970)と幅広い濃度を示し、国内の18河川でも那珂川の0.2ppbから大井川の5ppbまで(平均1.2ppb) (山縣, 1951a; 1951b)の報告がある。同じ淡水でも、湖水では0.01-0.29ppm (Heier and Billings, 1970)という報告があり、国内では琵琶湖で0.39ppm、海外ではバイカル湖が2.0ppm、アメリカ五大湖で0.62-2.2ppm (平均1.6ppm)と報告されており(藤永太郎ほか, 2005)、河川よりは高めのようなのである。死海では14ppm (Heier and Billings, 1970)という値があるが、こ

れは湖沼というよりもある種特殊な環境であろう。リチウム資源として利用されているアタカマ塩湖やウユニ塩湖は数1,000ppmであり、更に別格である。

一方、熱水環境では溶存成分濃度も高く、熱水中の濃度としては4.4-9.2ppm (Heier and Billings, 1970) という値が報告され、海底熱水活動に伴う熱水はガラパゴスで4.8-7.9ppm、北緯21度の東太平洋海膨で5.7ppmという高濃度が報告されている(藤永太一郎ほか, 2005)。高温、酸性水等の効果で岩石-水反応が盛んに進み、リチウムも多量に溶出しているものと推定される。

海は水のリザーバーでもあるが、海水中のリチウム濃度は0.18ppmと湖よりも幾分低めである。長い年月の間に河川等からの流入と海洋での除去が平衡して定常状態となり現在の濃度となっている、と考えて計算される平均滞留時間は、研究者により違いはあるものの藤永太一郎ほか(2005)ではリチウムは約300万年と推定している。主成分ほど平均滞留時間が長いと考えられるが、実際主成分であるCl(約9,000万年)、Na(約6,000万年)、Mg、K(共に約1,000万年)、S(約900万年)等はかなり長い。しかし、一番長いのは微量元素であるBrの約1億年であり、微量元素でもBが約1,000万年と上位にある。リチウムは、同じアルカリ元素のRbと共に約300万年で、8位タイと奮闘している。このような平均滞留時間の長い元素は、ほぼ均質に分布しているため海洋での濃度分布変化も少なく、リチウムの場合水深度による変化はほとんどない(Nozaki, 2001)。

温泉ではどうであろうか。温泉法でいう「温泉」とは、地中から湧出する温水、鉱水及び水蒸気その他のガス(炭化水素を主成分とする天然ガスを除く)で、温度が25度以上あるかもしくは特殊な物質を含むものをいうが、その中にはリチウム濃度についての記載もある。それによると、含有量が1kg中に1mg以上(1ppm以上)あれば、常水と区別され鉱泉となる(環境省自然環境局, 2002)。一般に塩化物濃度の高い鉱泉などに多いようである。温泉法でいう1ppmを超えるような温泉は国内にも数多くあるが(第3表参照)、有馬温泉は特に多い。野口・中村(1957)は当時の鉱泉・温泉水中のリチウム濃度順位をあげているが、当時はデータも少ないためか、最近のデータを加えると、有馬温泉に次いで2位だった七時雨<sup>ななしくれ</sup>鉱泉は10位にランクダウンしてしまう。第3表でのデータは、イン

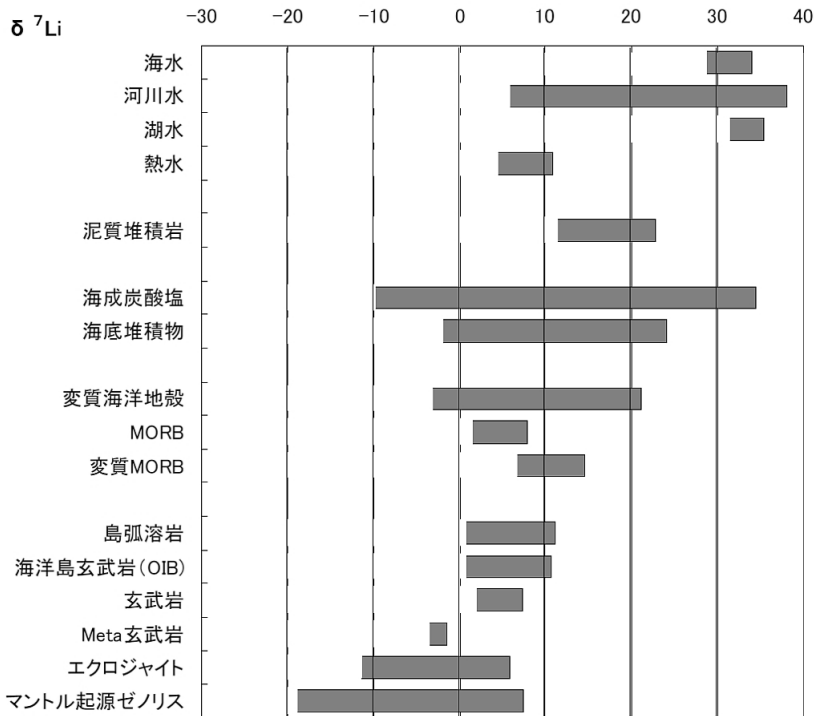
ターネットのホームページで拾った分析表などからも採用しているが、国内の全てを網羅しているわけではないし、また温泉組成は採水時期・時代と共に変動するので、過去のデータがそのまま現時点での値として信頼できるというわけではないが、概ね傾向は示していることであろう。なお、福田(1985)は有馬温泉のリチウム含有量が高いことから、資源として検討していたことは、注目に値する。

## 7. リチウムの挙動と地球化学

リチウムの地球科学的試料における含有量については既に述べてきたが、その挙動は化学的性質によるところが大きい。即ち、アルカリ元素で一価の陽イオンとして溶存しており、第1族の第2周期であることから原子半径やイオン半径がかなり小さい。既に述べたようにリチウムはマグネシウムと結晶化学的な類似性があり、炭酸塩やリン酸塩が不溶性である。

これらのリチウムの特性から、岩石学的には不適合元素(incompatible element)としてマントル-マグマ生成、地殻上部での反応、沈み込み帯における元素の分配・不均一性、火成岩の成因や環境など多くの課題に対する情報を探るトレーサーとして利用できるだろう。火成活動における挙動については、別途報告されている(石原, 2010)。また、変成作用においてもリチウムの移動度が大きいので、変成度を探る鍵として利用されるだろう。

堆積岩では、粘土鉱物等への吸着・イオン交換等があり、これらのことから古環境の解析指標としての検討元素にあげられてきた。堆積環境の指標元素には、イオウやホウ素、ガリウム等があげられていたが(Potter *et al.*, 1963; Keith and Degens, 1959; 狛ほか, 1983; 寺島ほか, 1981)、リチウムやバナジウム、セリウムなども有効なこともある(Shimizu and Masuda, 1977; 金井ほか, 1985)。データの蓄積によって、系統性が明らかにされるであろう。また、環境水による移動性が高いことから、地表物質においては風化などの影響や安定性の指標として、リチウムが有効に利用されることが期待される。風化を研究する上では、源岩と土壌との関わりは重要であろう。しかし、土壌中の濃度は、風化条件のみならず、降雨量、地形、流出形態、温度、時間等多くの条件に影響されるので、これらを系統的に解析することが必要である。



第3図  
これまでの報告値から推定される地球科学的試料における $\delta^7\text{Li}$ 値の範囲。

## 8. リチウム同位体の地球化学

質量の相違によって起こる物理的・化学的な特性の違いが同位体効果である。リチウムには主な同位体が2種類あるので、その同位体組成には同位体効果が現れる。質量の相違は軽元素ほど相対的に大きいので、同位体効果は軽元素で顕著に見られ、リチウムでは約17%も違いがあるので( $7/6 = 1.1666\dots$ )、比較的大きな変動が期待される。同位体効果には同位体交換反応と動的同位体効果との2つがあり(Hoefs, 2007)、前者は平衡状態であり、後者は速度論的同位体効果ともいわれるように反応や非平衡状態、不可逆過程で生じている。地質学では後者が興味深い。ウラン・トリウムのような崩壊系列を作る放射性核種の同位体変動・非平衡もあるが(金井, 1986)、安定同位体での同位体変動も地質学的な要因に影響されており、逆に変動からその要因・環境・プロセス等を探る糸口となる。

さて、リチウム同位体を利用した地球化学的研究は、西尾(2010)に詳しく紹介されているのでここでは簡単に述べるに留める。これまで分析上の問題からあまり多くのデータが出されておらず(森口ほか、

1993; 西尾, 2006)、国内では島や西村らによる隕石分析(Shima and Honda, 1963; 1966; Nishimura and Okano, 1971; Yanagita and Gensho, 1976)や、森口らの火山岩の報告があるのみであった(Moriguchi and Nakamura, 1998a; 1998b)。しかし、近年になりマルチコレクターICP-MS(MC-ICP-MS)の利用によって分析上の問題点を克服し、格段の進歩を遂げつつある(Tomascak *et al.*, 1999; 西尾, 2006; 2010)。MC-ICP-MSについては、平田(1999)の説明が詳しい。本法では少量の試料で分析が可能であり、特に西尾らのグループは分析法の改良で分析精度を上げ、確度の評価も行っている(西尾, 2006; 2010)。これまでの僅か1/100のリチウム量( $2 \times 10^{-9}\text{g}$ )で測定が可能となったことは注目に値する(Jeffcoate *et al.*, 2004)。

同位体分析結果の表示には通常千分率(‰)を用いるが、それは以下の $\delta^7\text{Li}$ 値で表現される。過去には $\delta^6\text{Li}$ 値のデータもあったが、比較するには換算する必要があるので、注意が必要である。

$$\delta^7\text{Li} = \left( \frac{[{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}]_{\text{試料}}}{[{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}]_{\text{標準}}} - 1 \right) \times 1000$$
ここで、標準試料にはアメリカのNISTのL-SVEC炭酸リチウム( ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} = 12.02 \pm 0.03$ )を使用している。

第4表 主な重元素での同位体変動の研究.

元素	原子番号	同位体	元素存在度	変動幅*	要因・備考*
Cr	24	50	4.35%	53/52で6‰	酸化還元状態の変化(Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup> ) 人間活動による汚染
		52	83.79%		
		53	9.50%		
		54	2.37%		
Fe	26	54	5.80%	56/54で4‰	酸化還元状態の変化(Fe <sup>0</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) 鉄バクテリアの活動
		56	91.72%		
		57	2.20%		
		58	0.28%		
Cu	29	63	69.17%	>7‰~12‰	酸化還元状態の変化(Cu <sup>0</sup> , Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )
		65	30.83%		
Zn	30	64	48.60%	66/64で1‰	
		66	27.90%		
		67	4.10%		
		68	18.80%		
		70	0.60%		
Se	34	74	0.90%	82/76で~10‰	イオウ(S)と同じ セレン酸・亜セレン酸など
		76	9.00%		
		77	7.60%		
		78	23.60%		
		80	49.70%		
		82	9.20%		
Mo	42	92	14.84%	97/95で2‰	酸化還元状態の変化(Mo <sup>2+</sup> , Mo <sup>6+</sup> )
		94	9.25%		
		95	15.92%		
		96	16.68%		
		97	9.55%		
		98	24.13%		
		100	9.63%		
Sb	51	121	57.30%	2‰	酸化還元状態の変化(Sb <sup>3+</sup> , Sb <sup>5+</sup> )
		123	42.70%		
Tl	81	203	29.52%	2‰	酸化還元状態の変化(Tl <sup>+</sup> , Tl <sup>3+</sup> ) 揮発性が高い
		205	70.48%		

\* :Hoefs(2007)による. 他は化学便覧による.

Li同位体を使用した研究に関しては、海洋地殻や沈み込み帯の岩石化学(森口ほか, 1993; 西尾, 2006; 2010), 隕石などの宇宙化学(森口ほか, 1993; 西村ほか, 1996)などが既に紹介されている。詳細はそちらに譲るとして、これらを参考に主な検討項目を列挙すると、

- ① 風化過程におけるプロセスの解明(風化過程では溶液中に<sup>7</sup>Liが濃集)
- ② 水の関与するプロセスの解明(カラム実験で、<sup>7</sup>Liが先に溶出し<sup>6</sup>Liは後から溶出してくる、河川中の $\delta^7\text{Li}$ 値は大きな変動を示し、懸濁物中の方が溶存態よりも軽い、MORBの変質に伴い海水との固液同位体分別交換で粘土鉱物に<sup>7</sup>Liが濃集)
- ③ マントルと海洋間での水-岩石相互作用プロセスの解明
- ④ 沈み込み帯の物質収支(マントル起源物質が低い $\delta^7\text{Li}$ 値)
- ⑤ 宇宙での元素生成過程とその後の核破碎反応の研究  
などがある。

これまでの報告値から推定される地球科学的試料における $\delta^7\text{Li}$ 値の範囲を、森口ほか(1993)や西尾(2006)を参考にして第3図にまとめた。このように試料毎に値が異なっていることから、リチウム同位体が地球化学的事象の解明のための有効なパラメータになり得ることが示される。今後、分析装置の高精度化に伴って良いデータが多産されるようになれば、より詳細に多くのことが解明されると期待される。

なお、このような同位体変動の地質学的な応用は、水素や酸素、炭素、窒素、イオウなどで既に多くの利用例がある(例えば、酒井・松久(1996))。一方、これらは軽元素であるが、近年重元素での同位体変動の探求も盛んに行われており(大野・平田, 2004)、その元素の一例を第4表に示した(Hoefs, 2007)。地球科学雑誌“Earth and Planetary Science Letters”の292号(2010) issue1, 2(総論文数23)では、一冊の中に水素(1論文)、酸素(3論文)、炭素(3論文)、イオウ(1論文)、ストロンチウム(2論文)のほかに、リチウム、ホウ素、鉄同位体を扱った論文が掲載されており、更に issue3, 4ではケイ素、カルシウム、タングステンなどの



同位体の研究論文も掲載されていた。このように、同位体利用・同位体変動の研究は関心も高く、これもリチウムと同様に、分析機器の発展に負うところが大きい。軽元素のみならず重元素を用いた様々な同位体利用の際の参考になろう。

## 9. リチウムの利用と核反応

リチウムは合金を硬く強くする性質があるので、単体の金属材料としてよりも軽量合金として利用したり、前述したような強力な還元剤または有機リチウム化合物の原料として用いられることが多い。また、酸化還元電位が $-3.045\text{V}$ と低いので、通常 $3\text{V}$ 出力の一次電池（リチウム電池、負極に使用）、二次電池（リチウムイオン二次電池、リチウムイオンを使用）として利用される。炭酸リチウムとして結晶化耐熱ガラス（パイロセラム）、テレビ用のブラウン管、陶磁器の釉など（石油天然ガス・金属鉱物資源機構、2008）に利用されるほか、変わったところでは医療用として躁病及び躁うつ病の躁状態の患者に処方される。細胞内情報伝達物質の量を上昇させる作用とされるが、そのメカニズムは完全には分かっていないようである。また、多量の服用は中毒になると同時に、治療に有効とされる濃度と中毒となる濃度との範囲が狭いので、医師の処方に従わなければならない。リチウムを多く含むものを摂取する場合には注意が必要である。

原子力関係でもリチウムは重要である。それは、「未来のエネルギー」といわれる核融合発電において、核融合反応に使用される三重水素（ $^3\text{H}$ ；T（トリチウム））を生成するために、その原料として使用されるからである。

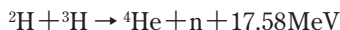
現在の火力発電では、化石燃料等の燃焼による熱エネルギーから発電しているが、原子力発電では主として濃縮されたウラン-235の核分裂によって得られる熱エネルギーを利用している。原子力発電における核分裂反応にはいろいろあるが、その例を示すと、



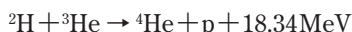
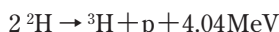
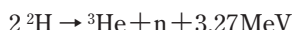
等のように2つの核に分裂して中性子を産出し、それが連鎖反応を継続させている。このような核分裂反応では、地球温暖化の原因となる温室効果ガスの二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）を排出しない、酸性雨や光化学スモ

ッグなど大気汚染の原因となる窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）・硫黄酸化物（ $\text{SO}_x$ ）を排出しない、等の利点を有する一方、運転中や放射化した設備が発生する放射線への対処、放射性かつ生物化学的な毒性を有する放射性廃棄物の発生とその処分、等の問題点も有し、日本をはじめ各国でその解決のための研究も進められている（例えば、資源エネルギー庁、2010）。

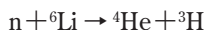
一方、核融合では重水素と三重水素の次の核反応（D-T反応）



で得られるエネルギーを利用するが、この燃料 $1\text{g}$ は石油 $8\text{トン}$ に相当しているという。このほかの主な核反応として

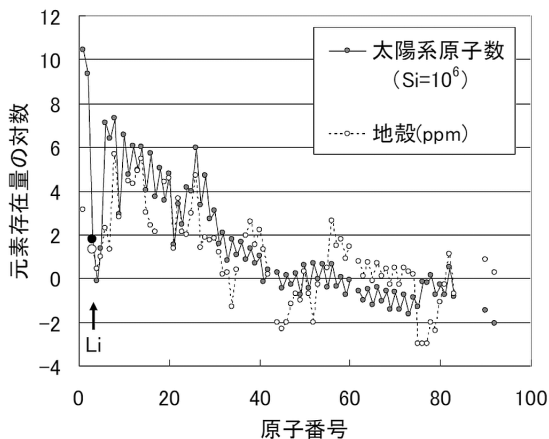


などがある（日本原子力産業会議、2000）。D-T反応で使用される $^3\text{H}$ は、リチウム化合物を主成分とした増殖ブランケットにおいて以下の反応で再生される。



核融合発電は、核分裂発電と同様に大気環境を破壊するリスクが低いという利点を有し、また、核分裂炉と違って暴走しない特徴を有している（上田ほか、2004）。更に呼気・経口摂取による潜在的放射線リスクが軽水炉と比べて低く、約20年で石炭火力発電と同程度となる利点も報告されている（原子力委員会、2000）。分裂炉で生じるような高レベル放射性廃棄物が発生しない利点を有する反面、低レベル廃棄物が数倍生じるという欠点も有する。また、技術的な問題も多くまだ実用化には至っていないが、実用化に至った場合には、資源としてのリチウムへの期待は高いものがある。

さて、核融合といえ、宇宙の始まりも核融合炉と同じであった。宇宙形成モデルには初めのビッグバンと $\text{B}^2\text{FH}$ モデルなどがある。150億年とも300億年ともいわれる宇宙は、基点となるべき場所がなく一様であった（増田ほか、1991）とか、そもそも時間0の始まりがあったのか、など考えると不思議な話であるが、



第4図 宇宙における元素の存在量(データは化学便覧による)。

一つの説では、宇宙の始まりは無限に大きな密度を持つゼロ体積の単一点(素粒子と、重力・強い力・弱い力・電磁力を統一した単一力からなる)が膨張と温度低下を開始し、1秒後には光子のほかに電子・陽電子や中性子、陽子などが生まれたとされる(Draganic *et al.*, 1996)。原始の核合成は約100秒後に始まり、初めは水素とヘリウムの原子核が作られ、様々な核反応で核合成が起こっていった。250秒たつと宇宙は約75%の水素( $^1\text{H}$ : $^2\text{H}=1,000:1$ )と25%のヘリウム( $^4\text{He}$ : $^3\text{He}=10,000:1$ )とごく僅かな $^7\text{Li}$ であったという(Draganic *et al.*, 1996)。更に30万年という時間を経て、温度の低下により水素やヘリウムの原子を作れるようになった(増田ほか, 1991)。10億年後には自己重力による収縮で銀河や恒星が現れ、星内ではそれらの核融合を経てC, N, O核を作っていき、更に核融合を繰り返してSi, Mg, Fe等ができたというモデルが提唱されている(s-過程, r-過程)。宇宙誕生後、軽元素から核合成されていくので、リチウムは長い宇宙時間の中で超初期の段階で形成されたことになる。

このような核合成によって現在見られている宇宙における元素の存在量は、第4図に示したように軽元素から重元素に向かって減少する傾向がある。しかし、リチウム・ベリリウム・ホウ素の軽元素に関しては、そうした傾向を考えると異常に低くなっており、これらの核形成プロセスの詳細が不明でX過程と呼ばれている。これについては、高エネルギー宇宙線によるC,

N, O核の核破砕反応の可能性などが指摘されている(森口ほか, 1993; 海老原, 2005)。

このようなこともあり、宇宙空間におけるリチウム同位体は宇宙生成時の状況を推測するトレーサー的な役割を担っていると考えられる。

## 10. 終わりに

本論文では、リチウムの化学・地球化学に関連して、原子力・宇宙化学に至るまで雑多な話題に言及した。リチウムは元素の仲間の中で水素、ヘリウムに続いて3番目に単純な元素であるが、その意味するところは深く、多くの分野にわたって関連を持っている。工業資源やエネルギー資源としての利用もあろうが、技術的な革新によって地球化学的なトレーサーとしても利用されており、今後幅広い分野において重要な位置を占めていくのではないかと期待される。リチウムについて、新たな関心を抱いていただければ幸いである。

## 文 献

- 阿部幸紀・大野克久(2010): Lithium Supply & Market 2010 講演概要。カレント・トピックス, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 10-07号, 1-6.
- 青木正博(2010): 花崗岩ペグマタイトに産出するリチウム鉱物。地質ニュース, 670, 1-2.
- Audia, G., Bersillon, O., Blachot, J. and Wapstrac, A.H. (2003): The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. Nuclear Physics A, 729, 3-128.
- Bowen, H.J.M. (1979): Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London, 333p.
- 分析化学ハンドブック編集委員会編(1992): 分析化学ハンドブック。朝倉書店, 東京, 1051p.
- 地学団体研究会(1996): 新版地学事典。平凡社, 東京, 1443p.
- Draganic, I.G., Draganic, Z.D. and Adloff (1996): 放射線と放射能宇宙・地球環境におけるその存在と働き。松浦辰男・今村昌・長谷川罔彦・橋本哲夫・朝野武美・小高正敬(共訳), 学会出版センター, 東京, 280p.
- 海老原充(2005): 現代放射化学。化学同人, 京都, 224p.
- 藤永太郎(監修)・宗林由樹・一色健司(編)(2005): 海と湖の化学-微量元素で探る。京都大学学術出版会, 京都, 560p.
- 福田 理(1985): 日本にもあった? リチウム資源 ~有馬温泉の地質と地球化学~。地質ニュース, 372, 29-51.
- 原子力委員会(2000): 原子力委員会第136回核融合会議 資料第136-2号 核融合エネルギーの技術的実現性, ITER計画の拡がりとして基礎研究に関する報告書(案)。  
<http://www.aec.go.jp/jicst/NC/senmon/old/kakuyugo/siryo/siry0136/siry0213.htm>
- 原口紘彦・寺前紀夫・古田直紀・猿渡英之 共訳(1995): 微量元素分析の実際。丸善, 東京, 301p.
- Heier, K.S. and Billings, G.K. (1970): Lithium. In Handbook of Geo-

- chemistry (Wedepohl *et al.* ed.), II-1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- 平田岳史 (1999) : セクター型ICP質量分析計による地球化学的試料の同位体分析. *ぶんせき*, 1999, 727-733.
- Hoefs, J. (2007) : 和田秀樹・服部陽子 (訳) 同位体地球化学の基礎. シュプリンガー・ジャパン, 東京, 383p.
- Ilde, A.J. (1964) : *アイド 現代化学史1*. (鎌谷親善・藤井清久・藤田千枝 共訳) みすず書房, 東京, 1972, 262p.
- 池田長生 (1954) : 有馬温泉に関する2, 3の知見: 有馬温泉の研究. 67-71.
- 池田長生 (1955) : 有馬温泉の化学的研究 (第7報) 天満宮の湯の化学組成 (その5). *日本化学雑誌*, 76, 1079-1082.
- 石館守三・益子 安・甘露寺康雄・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*, 8, 104-108.
- 石原舜三 (2010) : リチウムの花崗岩岩石学とペグマタイト資源論. *地質ニュース*, 670, 27-45.
- Jeffcoate, A. B., Elliott, T., Thomas, A. and Bouman, C. (2004) : Precise, small sample size determinations of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS. *Geostandards Geoanal. Res.* 28, 161-172.
- 上月順治 (1962) : 有馬温泉の研究. *日本書院*, 122p.
- 金井 豊 (1986) : 天然における放射非平衡と地球化学. *地質ニュース*, 382, 48-55.
- 金井 豊・坂本 亨・安藤 厚 (1985) : 茨城県茨城町におけるGS66試料の化学組成. *地質調査所月報*, 36, 173-189.
- 環境省自然環境局 (2002) : 鉱泉分析法指針 (改訂). 平成14年3月, 環境省自然環境局, 79p.
- Keith, M.L. and Degens, E.T. (1959) : Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments. *Researches in Geochemistry*, John Wiley & Sons, p.38-61.
- 狩 武・坂本 亨・安藤 厚 (1983) : 茨城県中部地域における上部新生界堆積岩の全硫黄と堆積環境. *地質調査所月報*, 34, 279-293.
- 増田彰正・中川直哉・田中 剛 (1991) : 宇宙と地球の化学. 大日本図書, 東京, 253p.
- Moriguti, T. and Nakamura, E. (1998a) : High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chem. Geol.* 145, 91-104.
- Moriguti, T. and Nakamura, E. (1998b) : Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* 163, 167-174.
- 森口拓弥・中村栄三・石川剛志 (1993) : リチウムと地球・宇宙化学—Li同位体のトレーサーとしての可能性と課題—. *岩鉱*, 88, 415-431.
- 村上浩康 (2010) : リチウム資源. *地質ニュース*, 670, 22-26.
- 日本分析化学会編 (2001) : 分析化学便覧 (改訂5版). 丸善, 東京, 839p.
- 日本原子力産業会議 (2000) : 原子力ハンドブック 2000年版. 288, 日本原子力産業会議, 東京, 493p.
- 日本化学会原子量小委員会 (2009) : 「原子量表 (2009)」について. *化学と教育*, 57, 4号.
- 日本化学会編 (1993) : 改訂4版 化学便覧 基礎編 I, II, 丸善, (I) 775p, (II) 762p.
- Nishimura, H. and Okano, J. (1971) : Isotopic Ratio of Lithium in Chondrite Measured by an Ion Probe Mass Spectrometer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10, 1613-1622.
- 西村 宏・貴志久美子・小澤大成・村田 守 (1996) : 隕石中のリチウムの同位体比. *J. Mass Spectrom. Soc. Japan*, 44, 1-11.
- 西尾嘉朗 (2006) : リチウム同位体分析手法の確立と地球内物質循環に関する同位体地球化学的研究. *地球化学*, 40, 83-96.
- 西尾嘉朗 (2010) : リチウム同位体が拓く地殻流体科学. *地質ニュース*, 670, 13-21.
- 野口喜三雄・中村久由 (1957) : II 温泉鉱泉: 日本鉱産誌VI-a 水および地熱. 82-207.
- Nozaki, Y. (2001) : Elemental distribution. In *Encyclopedia of Ocean Sciences*, vol.2 (Steele *et al.* ed.), 840-845.
- 大野 剛・平田岳史 (2004) : 誘導結合プラズマ質量分析法における元素定量及び同位体分析技術の進歩とその地球化学への応用. *分析化学*, 53, 631-644.
- Parker, R.L. (1967) : Composition of the earth's crust. In *Data of Geochemistry*, 6<sup>th</sup> ed., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440-D, D13-16.
- Parsons, M.L., Major, S. and Foster, A.R. (1983) : Trace element determination by atomic spectroscopic methods-State of the Art. *Appl. Spectrosc.*, 37, 411-418.
- Potter, P.E., Shimp, N.F. and Witters, J. (1963) : Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 669-694.
- 三枝正彦 (1989) : 5粘土鉱物. 50-66, 季刊 化学総説No.4「土の化学」(日本化学会編), 学会出版センター, 東京, 198p.
- 酒井 均・松久幸敬 (1996) : 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 東京, 403p.
- 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (2008) : 非鉄金属のしおり = 40 鉱種の紹介 =. 80p.
- 資源エネルギー庁 (2010) : 諸外国における高レベル放射性廃棄物の処分について. 経済産業省 資源エネルギー庁, 2010年2月, 212p.
- Shima, M. and Honda, M. (1963) : Isotopic Abundance of Meteoritic Lithium. *J. Geophys. Res.*, 68, 2849-2854.
- Shima, M. and Honda, M. (1966) : Distribution and isotopic composition of lithium in stone meteorites. *Geochemical Journal*, 1, 27-34.
- Shimizu, H. and Masuda, A. (1977) : Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature*, 226, 346-348.
- 寺島 滋・稲積章生・石原舜三 (1981) : 中国, 四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄. *地調月報*, 32, 167-181.
- Tomascaq, P.B., Carlson, R.W. and Shirey, S.B. (1999) : Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS. *Chemical Geology*, 158, 145-154.
- 上田良夫・井上多加志・栗原研一 (2004) : 連載講座よく分る核融合炉のしくみ 第1回 核融合炉の概要—そもそも核融合炉とは. *日本原子力学会誌*, 46, 845-852.
- 山縣 登 (1951a) : 稀アルカリ元素の地球化学的研究 (第7報) 本邦主要河川の稀アルカリ含量 (1). *日本化学雑誌*, 72, 530-532.
- 山縣 登 (1951b) : 稀アルカリ元素の地球化学的研究 (第9報) 本邦主要河川の稀アルカリ含量 (2). *日本化学雑誌*, 72, 553-556.
- Yanagita, S. and Gensho, R. (1976) : Isotopic composition of lithium in the Allende meteorite. *Geochemical Journal*, 11, 41-44.

---

KANAI Yutaka (2011) : Chemistry and geochemistry of lithium.

< 受付 : 2010年6月1日 >