

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～

福田 理 (海外地質調査協力室)
Osamu FUKUTA

1. まえがき

本稿はもともと本誌に連載中の「日本のホウ素資源と水溶性ホウ素鉱床」の(その3)として執筆を計画したものである。しかし資料が集るにつれて有馬温泉は水溶性ホウ素鉱床でもあるがリチウム資源としてより注目されるべきものであることが明らかになりかつ紹介すべき資料もきわめて多いのでここに別個にとり上げることにした。しかし連載中の記事の(その3)としての意味ももたせてあるのでホウ素に興味をおもちの読者はその観点からお読みいただきたい。

リチウム(Lithium, Li)はかなり古くから知られていた元素の1つでその化合物は150年以上前から薬業や医薬に使われていた。リチウムは原子番号3 原子量6.941のもっとも軽いアルカリ金属で化学的にも興味ある性質をもちその利用はひろい分野にわたっておりとくに第二次大戦以後の利用技術の発展は著しい。リチウム化合物 金属リチウム およびリチウム鉱石は現在でも第1表に示したような広範な用途をもっているほか将来の核融合エネルギー源としても注目されている。

日本の金属リチウム消費量は昭和59年(1984)には32tもあったがリチウム鉱床といえるほどのものはなく(大町 1976; 林・下山 1981; 通商産業省政策局国際経済部編 1982)全量を輸入に依存している。しかし地球化学的にみて火山国日本には常識的なペグマタイト鉱床や内陸塩水湖蒸気残留鉱床から産するリチウム鉱物はなくても資源と呼ぶに値するリチウムに富む温泉はあると考えられるところから片端から既存の資料に当たってみた。その結果たどりついたのが兵庫県有馬温泉である。

2. 沿革

有馬温泉の歴史は古く大己貴命および少彦名命の開かれたところといわれている。歴史上の記録としては日本書紀に34代舒明天皇の有馬行幸のことが「三年秋九月丁巳朔乙亥幸干撰津国有馬温泉」と記されこの折に

1985年8月号

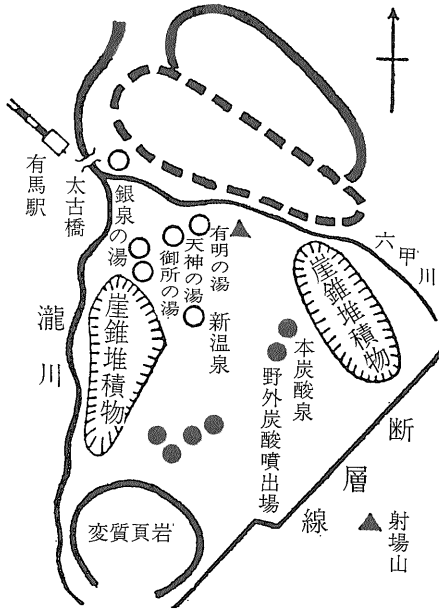
表1表 おもなりリチウム製品と用途および期待される新市場
(アルム社 1981)

主なリチウム製品と主用途	
炭酸リチウム (Li_2CO_3)	白黒テレビ・ブラウン管添加用/耐熱磁器 耐熱ガラスの配合剤 ホーローのフリット/アルミニウム製錬用/医薬用(精神安定剤)/臭化リチウムなどの塩類の出発原料
水酸化リチウム ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)	多目的潤滑グリース/ニッケル・カドミウム電池などアルカリ電池の電解質(KOH)の添加用((この消費は現在は少ない)/リチウム化学品の出発原料
臭化リチウム (LiBr 溶液)	吸収式空調機器の冷媒吸収剤
次亜塩素酸リチウム (LiOCl)	除湿装置の吸湿剤/電気溶接棒フラックス材/漂白殺菌用
金属リチウム (Li)	合成ゴム重合用触媒(有機アルカリリチウム)の原料/リチウム電池の陰極活物質/金属還元剤/合金添加(ペタライトの粉碎品の形で)土鍋グラタン皿などの窯業原料用
リチウム鉱石 (Li_2O)	
期待される新市場	
(用途) (リチウムの使用例)	
誘電体単結晶	表面波フィルター LiNbO ₃ など 高純度炭酸リチウム
大容量電池	発電所の余剰電力貯蔵用 電気自動車用 陰極: Li-Al 合金 電解液: LiCl-KCl LiAl/FeS 電池
核融合	燃料のトリウム(三重水素)の生成源(リチウムに中性子を衝突させて生成) 金属リチウム
(リチウム化合物には上記のほかリチウムのアセテート, アミド ホウ化物 フッ化物 水素化合物 窒化物, ヨウ化物 酸化物 ケイ化物などがあり全体で約20種以上の製品が実用 あるいは試験的に使用されている)	

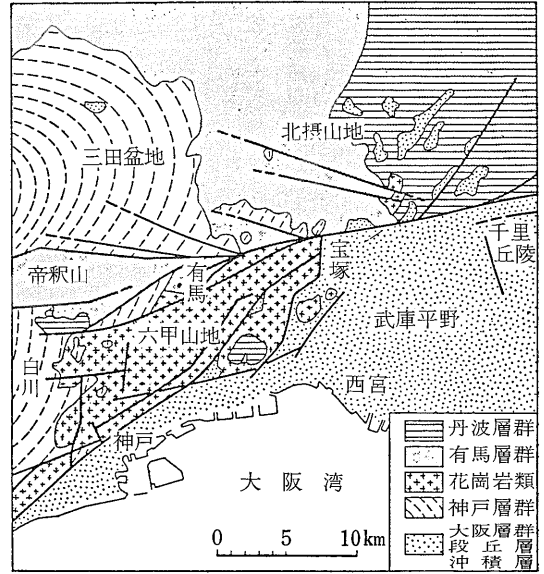
三日月のしほゆにうつる影みれば

かたはもなほる七夕に

と詠まれたといわれており(岡本 1954) その頃から有馬温泉が塩類泉として知られかつ利用されていたとは確かであろう。また一説に孝徳天皇のお妃小足媛がこのしほゆに浴みされた後ほどなく皇子が誕生され(ありま)皇子と名づけられたともいう。少し下って高僧行基もこの温泉の伝承のなかに顔を出す。



第1図 有馬温泉地区の地質略図とおもな泉源 (三宅 ほか4名 1954)



第2図 六甲山地とその周辺の地質 (藤田・笠間 1975に加筆)

3. 地 形

有馬温泉は神戸市東部の六甲山地北西側に位置し、東・南・西の三方は山に囲まれ(第2図)北は有馬川によって谷状に開かれていて三田盆地につながっている。町の主要部は六甲山地を水源とする六甲川と滝川との合流点の内側に発達し、大きくみると南に高く(440m)北に低い(350m)がその間に断層で境された3つの小山すなわち愛宕山(約460m)天神山(約410m)および鉄砲山(約405m)がみられる(第3図)。

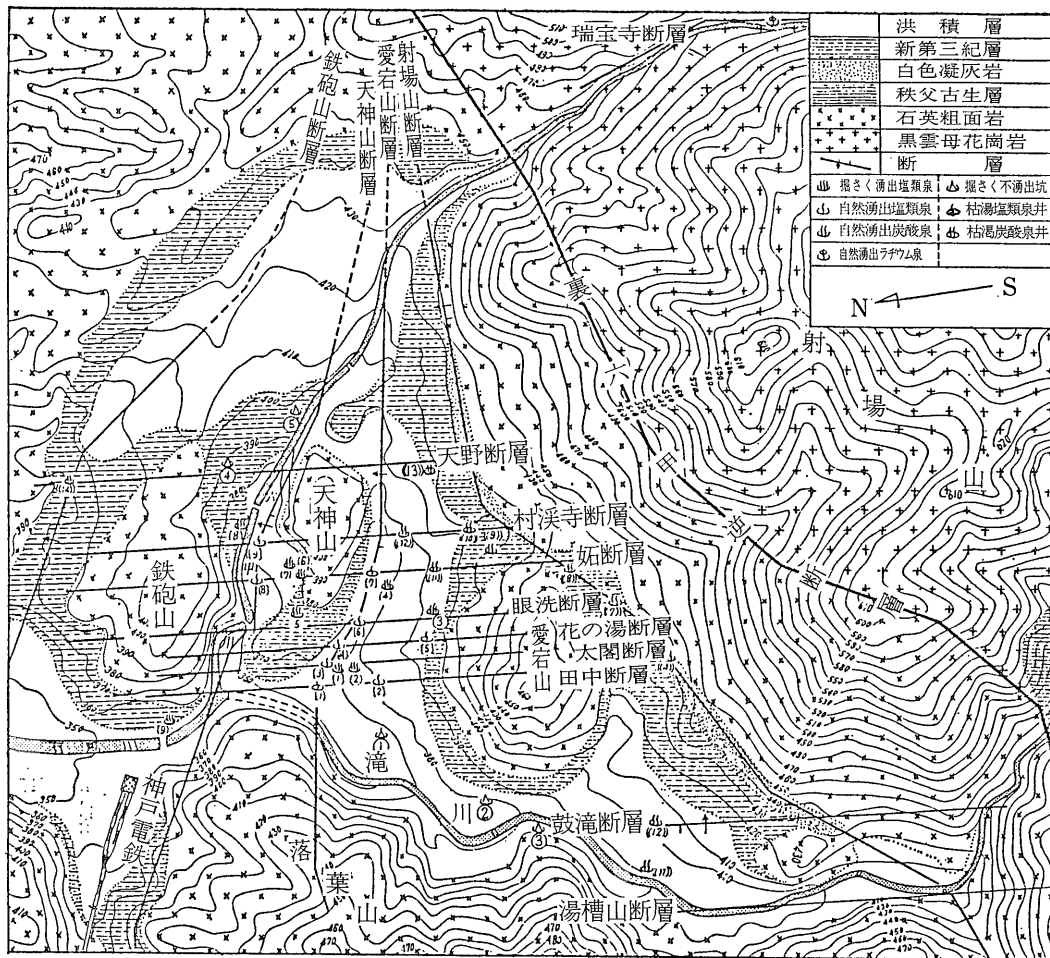
古くは六甲山は地壘に近い地塊(辻村 1933)とされていたが、その後の多くの研究により、今日では六甲山は横圧力によって押し上げられたものであり、それを裏づける数本の衝上断層も発見されている(第4, 5図; HUZITA, 1962)。このような六甲山は、もちろん普通の意味での地壘(horst)ではない。このような地塊に対する適当な術語は見当たらないが、正断層で画された地壘でもある通常の地壘を正地壘(normal horst)とすれば、逆断層で画された六甲山のようなものは逆地壘(reverse horst)と呼ばれてもよいであろう。これは地溝についてもいえるが、第6図に示したような裂谷(rift valley)に関するすずに見捨てられた仮説に当てはまるものが実在するかどうか、著者の知識の限界を超えた問題である。もう1つの案として、通常の地壘を伸張型地壘(tensional horst)とし、また六甲山のようなものを圧縮型地壘(compressional horst)とすることと考えられるであろう。

第4, 第5の両図にみられるように、六甲山地はその

このように、有馬は大古の昔から開けた温泉であるが、その後戦禍などのため一時荒廃したこともあったが、この湯を好んだ豊臣秀吉が修復し、寺や湯殿を建て、北の政所を有馬町西辺の瑞宝寺に封じ、秀吉自身もしばしばこの地を訪れている。現在温泉宿に「坊」のついているのが、行基・仁西以来の僧坊の名残りである。秀吉の時代、大地震により泉温が急上昇したのが、今日の本温泉の太閤の湯であるという。明治32年(1899)7月、有馬温泉南方の六甲山中で地鳴りが起った際にも同様の現象があったという。

有馬温泉として古くから有名なのは、有明の湯、花の坊の湯や、太閤の湯のような高温の塩類泉であった。これに対して、昔からの温泉町の南東側にある炭酸泉が温泉として認知されたのは、比較的新しい。すなわち明治維新頃まではこれら炭酸泉は毒水とされ、人々はあまり近づかなかったようである。明治8年(1875)内務省司葉揚の検査の結果、はじめて炭酸泉として世に出たということらしい。代表的な高温の塩湯と炭酸泉の分布については、第1図を参照されたい。

なお、昭和24年(1949)有馬温泉の地は神戸市に編入されたが、有馬町の名は同市北区有馬町として残っている。



第3図 有馬における地質分布および地質構造線 (上月 1972)

[著者補註]

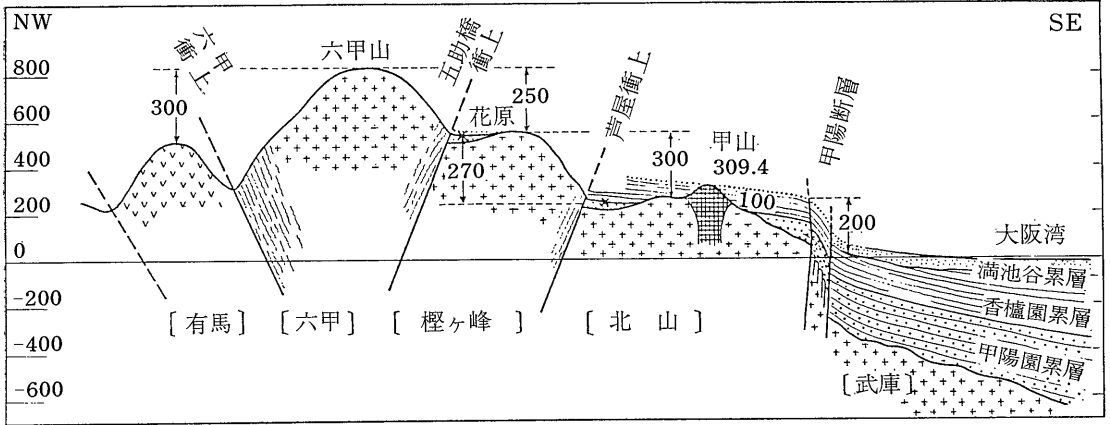
- 1) 洪積層とされているもののうち 有馬川と滝川との間に挟まれたところにあるのはおもに崖錐堆積物 また有馬川右岸にあるのは扇状地堆積物および崖錐堆積物である。
- 2) 新第三紀層 白色凝灰岩 および石英粗面岩は 今日一般に有馬層群と総称されているものである。
- 3) 掘さく湧出塩類泉
 - (1) 銀 (2) 御所 (3) 極楽 (4) 妬 (5) 天神 (6) 有明2 (7) 有明1 (8) 池尻1 (9) 袂石
- 4) 自然湧出塩類泉
 - (3) 太閤 (4) 花の湯 (6) 眼洗 (8) 瓢
- 5) 自然湧出炭酸泉

- (3) 栄 (7) 良 (9) 杉ヶ谷 (12) 林溪寺 (10) 市有炭酸
 - 6) 自然湧出ラジウム泉 瑞宝寺ラジウム泉
 - 7) 掘さくして湧出せぬ立坑
 - ①池の坊 ②月光園1 ③月光園2 ④金井 ⑤池尻2
 - 8) 枯湯した自然湧出塩類泉
 - (1)田中 (2)新湯 ⑤上の滝 ⑦妬(旧) ⑨倉嶋
 - 9) 枯湯した自然湧出炭酸泉
 - (1)滝畑 (2)森下 (4)虫地獄 (5)炭酸地獄 (6)鳥地獄 (8)花の坊 (11)森本 (13)痕跡 (14)天野
- [注意]; 方位に注意して読図されたい。

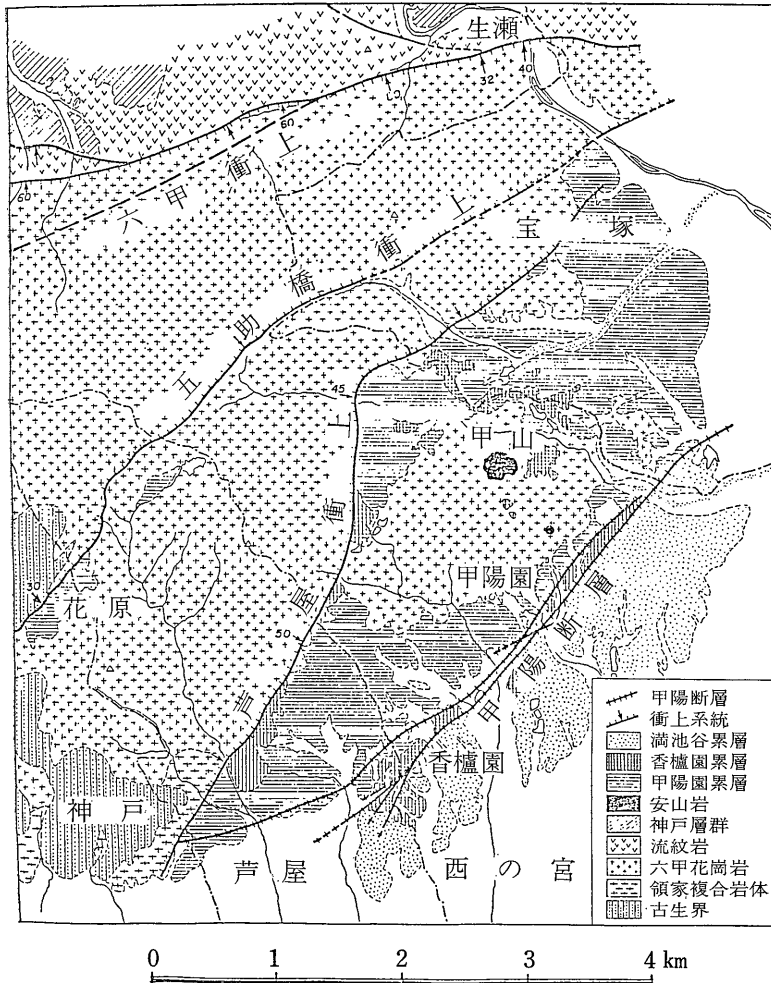
南東側および北西側を逆断層で限られ 南東側の斜面は2段の断層階をつくって 大阪湾に降っている。これらの断層階上には大阪層群下部層が薄く残存し それらの基底面は浸食小起伏面である(藤田 1961)。海拔800 m内外の六甲山地の山頂付近にも かなり広く浸食小起伏面が分布しているが これらが断層階に残る大阪層群

1985年 8月号

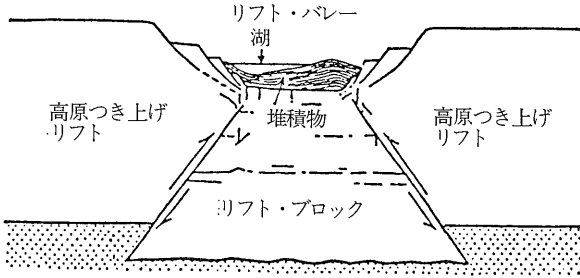
基底の浸食小起伏面と同時期に形成されたものか それともさらに古いものであるかは明らかでない。もし同時に形成されたとすれば これら小起伏面の形成期は大阪層群堆積前で おそらく中新統堆積後であり 吉備高原の剝離化石面であるとともに 布引山地や大和高原に分布する浸食小起伏面の形成とほぼ同時である。



第4図 六甲山地断面概念図 (Huzita 1962)



第5図
六甲山地東部および周辺の地質図
(Huzita 1962)
流紋岩類は今日の有馬層群の主要な構成員である。



第6図 裂谷に関する衝き上げ仮説 (HOLMES 竹内訳 1969)

もし両者の形成期が異なるとすれば 断層階に残る浸食小起伏面の形成期については変りがないが 山頂付近のそれは中新統堆積前にさかのぼる可能性も出てくる。

4. 地 質

六甲山地および周辺の地質については 本間・君塚 (1928) や上治 (1937) 以来 多くの研究成果が公表されているが ここでは藤田・笠間 (1971) がまとめたものによって説明する。第7図は彼らによって作成された地質図および断面図である。有馬温泉は断面線のA付近の射場山断層の北西側に位置する。

六甲山地および周辺の地質と地史は 第2表のようにまとめられる。基盤岩と被覆層という観点に立つと第2表の神戸層群以上が被覆層となる。六甲山地を構成しているのは もちろん基盤岩である。なお 六甲

山地東部および周辺の地質の詳細については 第5図もあわせて参照されたい。

4. 1 基盤岩

1) 古生層 (Pa)

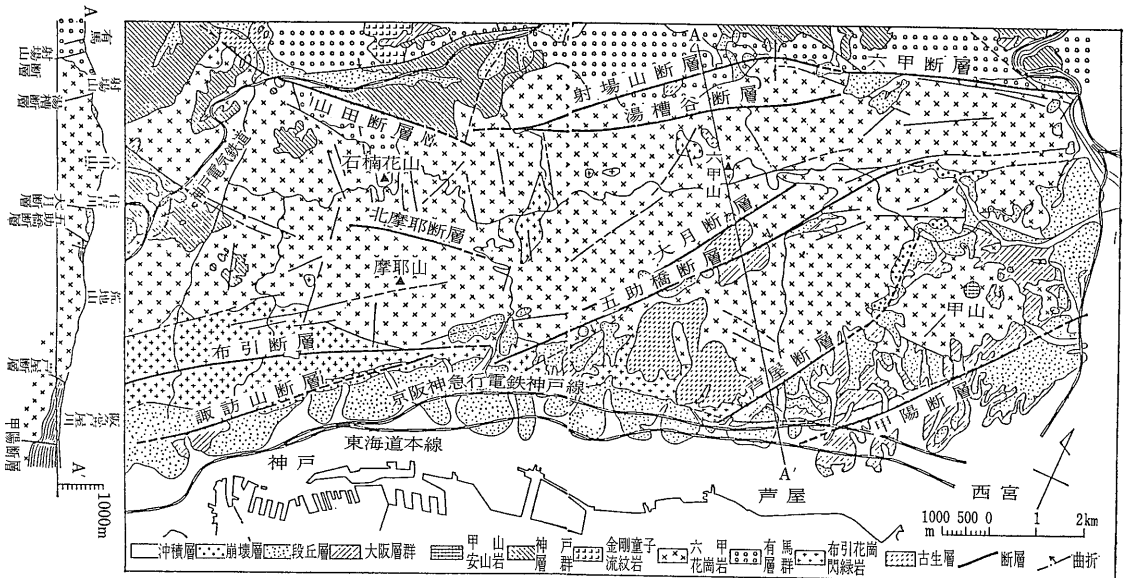
六甲山地では 古生層は花崗岩体中に浮んだような状態で 東お多福山 (698.5m)・打越山 (482.2m) などになり広く分布している。これらの古生層は砂岩を主として 砂質頁岩や頁岩との互層からなり 花崗岩類との接触部では ホルンフェンスになっている。

2) 布引花崗閃緑岩 (Ng)

六甲山地の花崗岩類は2大別されるが そのうち古い方の岩石である。おもな分布地は六甲南縁にある。本岩は一般に完晶質で 石英・長石などの優白色の鉱物と 角閃石・黒雲母などの有色鉱物が白黒のカスリ状を呈し 黒みかげと呼ばれている。このような本岩の性質は 領家帯の花崗岩類のそれとよく似ており その形成は中生代前期と考えられていたが 現在では一般に白亜紀前期のものとしてされている (KATADA, 1977)。

3) 有馬層群 (Ar)

帝釈山地・有馬山地の大半を構成するもので おもに流紋岩質凝灰岩および凝灰角礫岩からできている。以前は石英粗面岩として記載されている場合が多かったが 後年内容は上記のような堆積岩がほとんどであることが明らかにされ 一括して有馬層群と呼ばれるようになって



第7図 六甲山地とその周縁地質図 (藤田和男・笠間太郎 1965)

第2表 六甲山および周辺の地質系統とおもな地史 (藤田・笠間 1964)

地 質 年 代			地 質 系 統	お も な 地 史
新 生 代	第四紀	現 世	沖積層 (Al) 崩壊層 (Ta)	沖積平野の形成
		最新世	段丘堆積物 (Th, Tm, Tl)	高・中・低位段丘の形成
	第三紀	鮮新世	大阪層群上部 (O ₂)	第二瀬戸内海時代
			大阪層群下部 (O ₁)	第二瀬戸内淡水湖の時代
		中新世	甲山安山岩 (Ka)	瀬戸内系火山岩の噴出
			神戸層群 { 淡河累層 (K ₄ , K ₅) 吉川累層 (K ₂ , K ₃) 有野累層 (K ₁) }	古神戸湖の出現 第一瀬戸内海時代
中生代	白亜紀後期	金剛童子流紋岩 (Kr)	後期中生代火山岩類の最末期噴出	
		六甲花崗岩 (Rg)	中国バソリスの進入	
		土橋石英閃緑岩 (Dq)	後期中生代火山岩類の最盛期活動	
新古生代		有馬層群 (Ar)	領家花崗岩類の進入	
		布引花崗閃緑岩 (Ng)	秩父地向斜時代	
		古生層 (Pa)		

た。有馬層群は無層理の凝灰角礫岩が主体をなしているため その構造ははっきりつかめないが ほぼ東西ないし東北東-西南西の構造軸をもつゆるい波曲構造を示すものと考えられている。層厚は数1,000m に達するものと推定されているが これもさだかでない。本層群は神戸層群に著しい不整合関係で被われており 篠山層群を不整合関係で被い かつ六甲花崗岩の進入を受けている露頭が確認されていることから その年代は白亜紀の中期ないし後期と考えられる。

4) 土橋石英閃緑岩

地表面では西六甲山山頂付近に露出する。神戸市及び隣接地域地質図(1965年版)では 布引型として記入されている。六甲山トンネル工事の際 南坑口の土橋付近から北へ約2 km の区間にわたって 細粒の石英閃緑岩が現れたが これも本岩に同定されている。本岩は針状の角閃石結晶を含み また六甲花崗岩の貫入の影響で混成岩をつくる特徴をもつ。本岩は地下深所でマグマの熱的影響を受けた後に 六甲花崗岩上昇時期に現位置まで運ばれた大規模な捕獲岩とされている。

5) 六甲花崗岩 (Rg)

南縁部を除くと 六甲山地は大部分本花崗岩で構成されている。本岩はいわゆる「本みかげ」で 優白色の石地に黒雲母が散在し 特徴のある淡紅色のカリ長石が交っており 斜長石は少ない。また 本岩は半花崗岩や巨晶花崗岩脈などの酸性岩脈や 玢岩などの塩基性岩脈をしばしば伴う。六甲花崗岩の岩石学的特徴は

「中国バソリス(底盤)」として知られる中国地方に広く分布する花崗岩と一致し 中生代末期(70~60 m. y.)の進入とみられている。

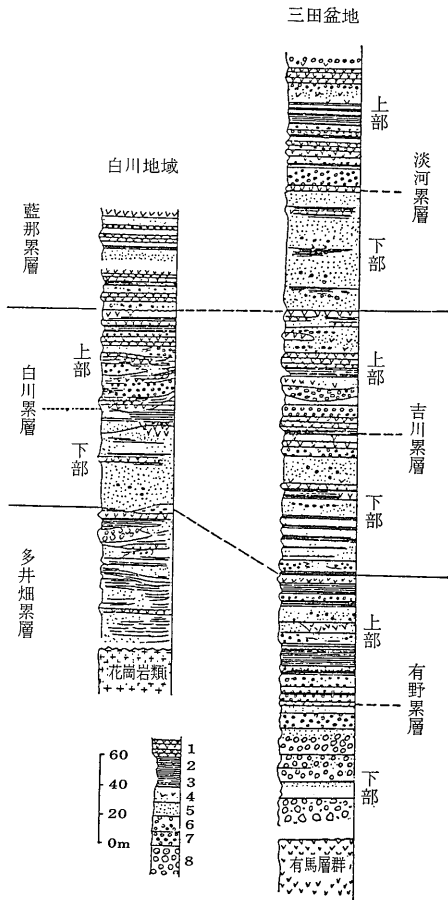
6) 金剛童子流紋岩 (Kr)

帝釈山地中央部の金剛童子山(365.5m) 西部のシビレ山・丹生山(515.0m)などに分布している。本流紋岩は淡紫色で 流理構造・球顆構造などのみられる特徴的な岩相を示す。産状は 金剛童子山のものとは熔岩であるが シビレ山・丹生山付近のものは凝灰角礫岩である。本流紋岩は有馬層群よりは新しいものであるが 六甲花崗岩類と直接接するところはなく それとの前後関係は不明である。しかし 本岩に対比される姫路付近の天下台山層群が 古第三紀まで下る可能性がある(藤田・笠間 1964)とされていることは興味深い。

4. 2 被覆層

1) 神戸層群 (K)

植物化石産地として有名な神戸市須摩区白川峠付近に分布する中新統は 鹿間(1938)によって神戸層群と命名されている。その後の調査により本層群は淡路島北部 神戸市西部 および三田盆地などに広く分布することが明らかにされ 神戸層群の名はこれらに対しても拡大して使用されている。本層群は砂岩 礫岩 および泥岩からなり 凝灰岩を多量に挟有する。分布地域の南部に下部層があり 海成で *Turritella kiiensis* を産するが 北部に分布する本層群は淡水成層を主とし *Comptonia naumannii* などの保存のよい植物化石を産する。



1.凝灰岩 2.凝灰質泥岩 3.泥岩 4.凝灰質砂岩
5.砂岩 6.凝灰質円礫岩 7.円礫岩 8.亜角礫岩
第8図 神戸層群総合柱状図(藤田 笠間 1964)

有馬温泉付近の神戸層群についてみると 六甲山地西縁部のもと 三田盆地のもととは 帝釈山地で分離されているので それぞれ別個の累層区分が行われているが 両者の本層群の間には 第8図に示したような関係が成立するものとみられている。本図から明らかなように 神戸層群には泥岩・砂岩・礫岩などの碎屑岩層と 白色の凝灰岩を多量に含む火山碎屑岩層の繰り返しという輪廻層が認められ 両者一組で一累層とみて 第8図のように分布地域ごとに3累層に区分できるのである。*Turritella kiiensis* を産するのは多井畑累層である。本層群の全層厚は500m以上はあると思われる。

2) 甲山安山岩 (Ka)

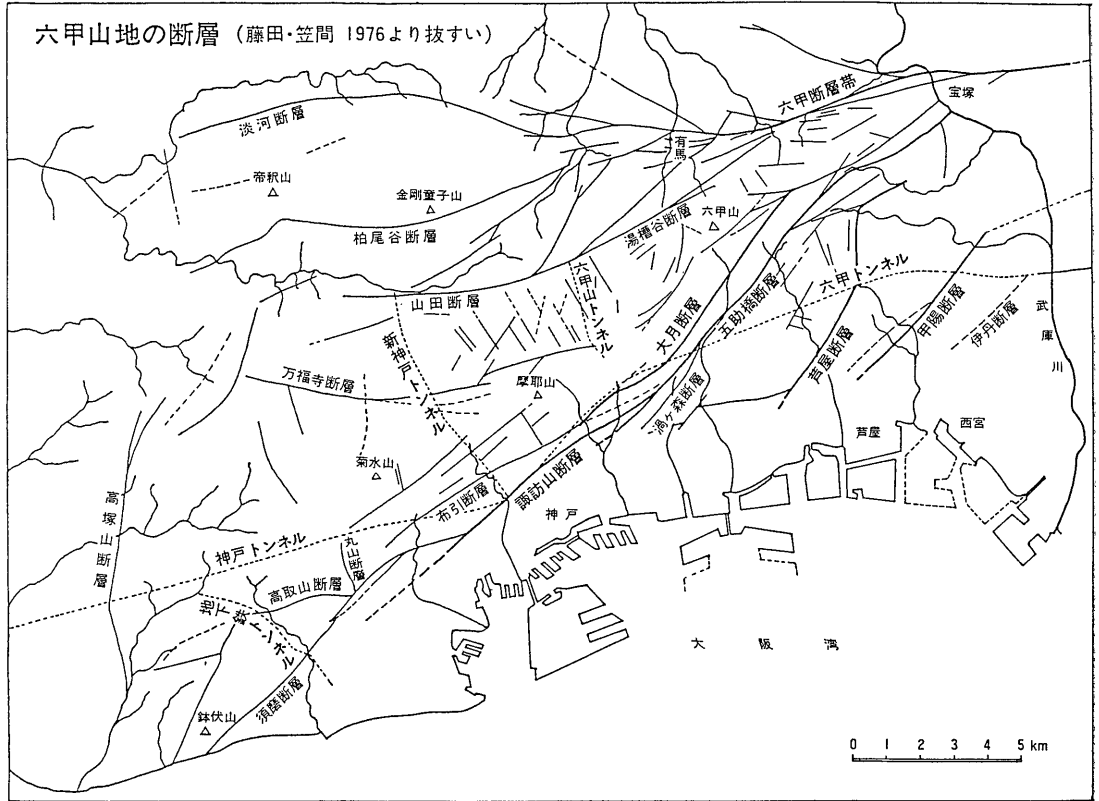
東六甲の北山山地のまん中に お碗を伏せたような形をして聳えている甲山は 斜方輝石安山岩からなっている。1985年 8 月号

る。肉眼的には黒色緻密な岩石であるが 風化面では灰白色となっている。顕微鏡でみると 半透明なガラス質と多量の磁鉄鉱粒からなる石基中に 多量の斜方輝石や斜長石の針状結晶が散在している。これらの特徴は二上山や屋島を含む瀬戸内火山系に特徴的な讃岐岩(サヌカイト)類にみられるものである。加えて 甲山安山岩の礫が大坂層群下部層中に混入しており 甲山はかつて考えられていたような新しい火山ではなく 中新世後期に活動した瀬戸内火山系の一員とみられるようになったのである。よく知られているように 二上山付近の火山岩累層は二上層群と呼ばれているから これを拡大して使用すれば 甲山安山岩は二上層群の一員といえないこともない。甲山の一見鐘状火山(トロイデ)状の地形は浸食によるものであり 古い火山の火道に当る岩頸部(ネック)が突出して残されたものであろう。甲山単独で考えると これを被覆層とすべき理由は見当たらないが これより古い神戸層群を被覆層とした以上 甲山安山岩は被覆層の一員として記載されて然るべきであろう。藤田・笠間(1964)は本岩を基盤岩類のなかで記載しているが 著者はこの一点については同意しかねる。ちなみに讃岐岩類のK-Ar年代は12 m. y. ないし13 m. y. とされている(Isshiki, 1977)。

3) 大阪層群 (O)

主として播磨 大阪 京都 および奈良の4盆地に分布する鮮新世末~更新世前期の地層で おもに淡水成の砂礫・粘土 および海成粘土からなり 凝灰岩を伴う。盆地縁辺の丘陵での層厚は約300mであるが 平野部中央での層厚は700m以上である。大阪層群のある丘陵の頂きを連ねる面が瀬戸内面である。本層群は古生層花崗岩類 和泉層群 神戸層群 および二上層群を不整合に被い 新旧の段丘堆積物が本層群上に不整合に重なっている。一般に本層群は盆地中心部に向って緩傾斜しているが 基盤岩類の褶曲断裂部では 褶曲・急斜し 断層(しばしば衝上断層)で切られている。

大阪平野中心部でのボーリング(OD-1, 1963)によると 大阪層群の上半部には13枚の海成粘土が挟まれており 下位から Ma 0 Ma 1 Ma 2.....Ma 12 と名づけられている。このボーリングでは 沖積層の貝殻まじりのシルト質粘土層は Ma 13とされている。六甲山地周縁の大坂層群は 西宮・芦屋の丘陵地 神戸市外地北部 および播磨盆地に広く分布している。このうち 播磨盆地の大坂層群は従来の明石層群であるが 調査が進んで 大阪盆地の大坂層群との関係がはっきりしてきたので 今日では大阪層群中の1つの累層として 明石累層の名で呼ばれるようになった。



第9図 六甲山地に見られるおもな断層 (前田 1954)

4) 段丘層 (T)

六甲山地周縁の段丘は 日本のその他の段丘発達地域の場合と同様に 高位 中位 および低位の3段に大別されている。しかし 新しい地塊運動のはげしい本地域では 同年代の段丘の高度も部分的にちがっており 対比・同定には注意を要する。とくに注目されるのは 高位段丘層で 段丘礫層は薄く 一般に赤色化を受けている。また 高位段丘の分布は現在の水系とは無関係である。これに対して 中位・低位の両段丘の分布は現在の水系や海岸線と密接な関係にある。礫径のもっとも大きいのは中位段丘堆積層で 巨礫を混えることもある。

5) 沖積層 (AI)

武庫川などの比較的大きな河川では 中流部以下に沖積層がひろく発達しているが 六甲山地に源流をおく芦屋川・住吉川・生田川・湊川などの小河川では 下流部で扇状地が複合して 細長い海岸平野をつくっている。六甲山地周縁では 沖積層の発達は概して悪く 厚さも多くは数mないし10数m以内であるが 尼崎海岸付近で

は厚さ25m程度に達するのが普通であるという。

5. 断層系

第9図にみられるように 複雑な断層系が六甲周縁に集中している。それ以外には 有馬群中に変位量の少ない構ずれ断層が発達している。これらの断層は以下の4系統に大別されるという。

〔NE-SW 方向〕 伊丹 甲陽 芦屋 五助橋 渦ヶ森 大月 諏訪山 布引 須磨 湯槽谷 射場山 および古々山ふるふるやまなどの諸断層

〔WNW-ESE 方向〕 十万辻 名塩 藤原山ありの 有野 および大川瀬などの諸断層

〔E-W 方向〕 六甲 淡河(?) および六甲山地南縁の推定断層など

〔N-S 方向〕 六甲東縁の推定断層 芦屋断層の北半のほか 高塚山・丸山の両断層など

以上のなかで 有馬温泉と深い関係があるのは 有野・射場山の両断層 および六甲断層帯である。

第3表 愛宕山断層 (上月 1962)

調査事項 露頭カ所	断層の走向	断層の傾斜	破碎帯の幅 (変質帯も 含む)	破碎帯の物質
太閤湯の湯井戸 の中	W-E	S \sim 79°	1.48m	石英粗面岩の破碎 せる薄片と角礫の 集合
旧妬湯の枯湯井 戸の中	W-E	S \sim 83°	1.27m	〃
兵衛旅館西側の 崖	WWS-EEN	S \sim 86°	1.12m	〃

第4表 天神山断層 (上月 1962)

調査事項 露頭カ所	断層の走向	断層の傾斜	破碎帯の幅 (変質帯も 含む)	破碎帯の物質
万年橋下より上 流の左岸の崖下	W-E	S \sim 67°30'	1.16m	石英粗面岩の破碎 した細かな薄片状 角礫
兵衛旅館ケーブ ル待合室下の六 甲川左岸の崖下	W-E	S \sim 69°30'	1.36m	〃
亀の尾滝の滝つ ば内	W-E	S \sim 73°30'	0.97m	〃

第5表 鉄砲山断層 (上月 1962)

調査事項 露頭カ所	断層の走向	断層の傾斜	破碎帯の幅 (変質帯も 含む)	破碎帯の物質
有馬小学校庭の 東隅窪地	W-E	S \sim 72°	1.11m	石英粗面岩の破碎 した薄片角礫と褐 色砕土
天野鉱泉北西方 の崖下窪地	W-E	S \sim 70°	0.73m	〃

1) 有野断層

有馬温泉の北側を限り 神戸層群と有馬層群とを境する断層である。有馬北部では巨礫を含む神戸層群の基底礫岩が 垂直ないし逆転気味に 100 m 以上にわたって引ずられている。断層面は場所によりきわめて低角であるが これは上盤のクリープによるものとされている。

2) 射場山断層

有馬街道松尾橋付近に 六甲花崗岩が流紋岩類(有馬層群)に急傾斜で衝上している本断層の露頭がある。芦有道路有馬ゲート南で流紋岩に幅30mに達する破碎帯をつくり 射場山北麓を走って 炭酸地獄・虫地獄・鳥地獄などの炭酸泉の自然湧出の通路となっている。

3) 六甲断層帯

東六甲と名塩の山地との間を走る断層は古くから六甲スラストとして知られている。この断層は南側の六甲花崗岩と北側の有馬層群とを境するもので 前者が後者の上に衝上する露頭が 太多田川の峡谷に沿って数多く見られる。この断層に沿って 南側の花崗岩体は数100mにわたって激しい圧碎を受け そのなかには多数の小断層が平行に走っている。それらのなかには 正断層も逆断層もある。地形的にみると有馬から宝塚にかけて幅広い陥没地形を呈し そのなかをさらに太多田川が深く切れ込んでいる。これらは六甲断層が簡単な1本のスラストではなく 古い断層も含めて 断層の複雑な複合である断層帯であることを示している。

以上のほかに 有馬の諸源泉にかかわるものとして 上月(1962)は有馬層群(彼の石英粗面岩)中の W-E ないし WWS-EEN 方向の愛宕山断層(第3表) W-E 方向の天神山断層(第4表) および鉄砲山断層(第5表)と 第6表にまとめて示した南北系の断層群の存在にも注目している。第6表の諸断層のうち 瑞宝寺断層だけが六甲花崗岩中にあり かつ第3図の範囲からはずれている。

6. 有馬温泉の泉質

松平(1954)によると 高僧行基が「有馬の温泉はその水が大坂湾の武庫の水門より遠く熊野灘に通じているため塩気を含む」と説明しているということである。このようないい伝えはさておき 有馬温泉については 田中(1891)以来多くの研究成果が公表されているが 地球化学的研究のなかで歴史的にも注目されるのは 三

第6表 有馬地区の南北系断層群 (上月 1962)

調査事項 断層名	露 頭 カ 所	走 向	傾 斜	破碎帯の幅 (変質帯も 含む)	破碎帯の物質
田中 断層	芙蓉旅館の北の崖 田中湯井戸内 新花の湯井戸内	S-N	W \rightarrow 77°~79°	42cm~26cm	石英粗面岩の砂碎 した無数の小薄片 状角礫と圧碎せる 砂泥の集合帯
太閤 断層	袂石湯の東の崖 太閤湯井戸内 温泉神社西の崖	S-N	W \rightarrow 76°~79°	59cm~33cm	〃
花の湯断層	中の坊の北方六甲河岸 花の湯井戸内 温泉神社の北の崖	S-N	W \rightarrow 74°~76°	43cm~52cm	〃
眼洗 断層	六甲河岸 万年橋下 眼洗湯井戸内 天神丘陵南の崖	S-N	W \rightarrow 74°~76°	43cm~26cm	〃
妬 断層	六甲河岸 鉄道寮の北崖 旧妬湯井戸内 森本炭酸泉井戸内	S-N	W \rightarrow 72°~75°	41cm~25cm	〃
林溪寺断層	六甲河岸千年橋西 林溪寺境内の東の崖 市有炭酸泉の東の崖	S-N	W \rightarrow 72°~75°	30cm~22cm	〃
天野 断層	六甲河岸千年橋の東の崖 天野鉱泉の南の崖	S-N	W \rightarrow 70°~73°	32cm~23cm	〃
瑞宝寺断層	六甲川上流右岸 ラジウム泉湧出地付近	S-N	E \rightarrow 80°~89°	40cm~34cm	花崗岩の破碎した 小角礫と円礫のほ かに緑泥化した砂 土との集合帯

宅ほか4名(1954)によるものである。彼等の研究の著しい特徴は 源泉ごとに繰り返し測定・分析が行われていることである。ここでは彼等が得た成果のうち地球化学的なものについて少しくわしく紹介しておこう。

1) Cl⁻ と HCO₃⁻ との関係

Cl⁻ と HCO₃⁻ とは逆相関関係を示す(第10図)。

2) Cl⁻ と全炭酸との関係

天神の湯の場合には Cl⁻ と全炭酸(ZCO₂)との関係は上に述べた HCO₃⁻ との関係にはほぼ等しい(第11図)。

3) Cl⁻ とメタホウ酸との関係

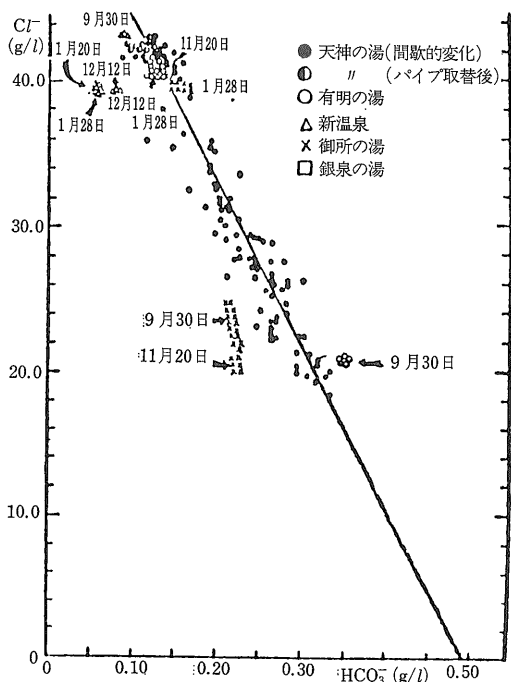
第12図に示されているように 原点を通る直線関係を示す。

4) Cl⁻ と蒸発残渣 諸イオン および珪酸との関係

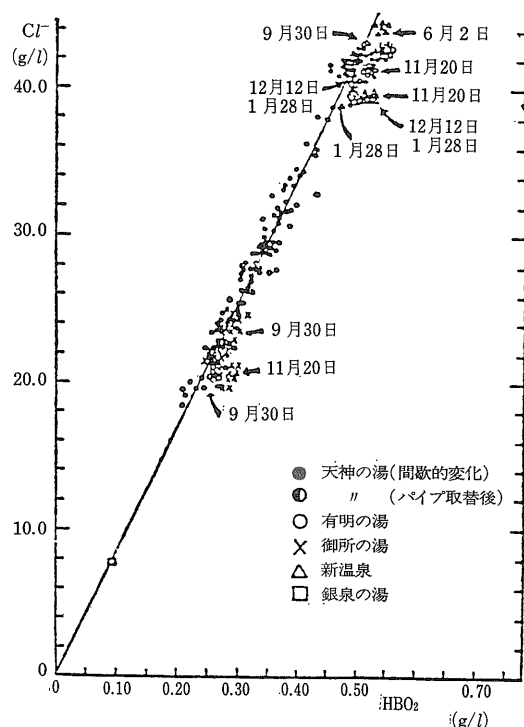
天神の湯間歇泉における Cl⁻ と蒸発残渣(E.R.) Ca²⁺ Mg²⁺ Fe²⁺ Mn²⁺ Al³⁺ Br⁻+I⁻ および珪酸(HSiO₃)との関係をまとめて示したのが第13図である。それによれば Cl⁻ と蒸発残渣 Ca²⁺ Fe²⁺ および Mn²⁺ とは それぞれ原点を通る直線関係を示す。また 三宅ほか4名(1954)によれば 蒸発残渣のなかの大部分を占める Na⁺ と K⁺ とも Cl⁻ は正比例関係をもつものと考えて差支えないという。しかし Cl⁻ と Ma²⁺ および珪酸の間には はっきりした関係は得られていない。

さらに 先に述べた Cl⁻ と HCO₃⁻ および Cl⁻ と HBO₂ との関係から類推して 天神の湯間歇泉にみられる Cl⁻ と蒸発残渣 Ca²⁺ Fe²⁺ Mn²⁺ および Br⁻+I⁻ との関係は 有馬温泉のすべての源泉にもみられると考えてよいという。

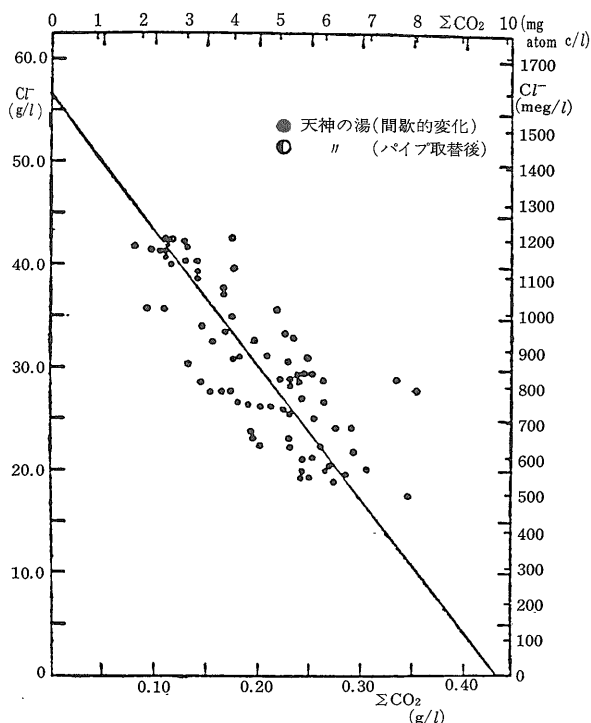
有馬温泉におけるアルカリ金属については 池田(19
地質ニュース 372号



第10図 有馬温泉における Cl^- と HCO_3^- との関係 (三宅ほか 4名 1954)



第12図 有馬温泉における Cl^- と HBO_2 との関係 (三宅ほか 4名 1954)



第11図 有馬温泉天神の湯における Cl^- と全炭酸 (ΣCO_2) との関係 (三宅ほか 4名 1954)

54) の研究成果が公表されている。彼の論文に含まれている分析表を再編成したものが第7表でありまたそれから Cl^- と Li^+ Na^+ K^+ Rb^+ および Cs^+ との関係を図示したのが第14図である。第7表および第14図にみられるように Cl^- とすべてのアルカリ金属イオンとはそれぞれ原点を通る直線関係にあるようである。なかでも資源として注目されるのは Li^+ であるが 第7表では事例があまりにも少ないので 経時変化の著しい成分については疑問があるが 9例を含み かつ湧出日量を与えられている上月(1972)の分析表(第8表および第9表)についてみると 有馬地区にみられる高温泉の Li^+ の加重平均は 48.17 mg/l であり 1日および1年当りの放流 Li^+ 量は それぞれ 26.638kg および 9,723kg のにもなる。これに対して 昭和59年(1984)の日本の金属リチウム消費量は32 t (うち電池向けが 8 t) であった。

一方 第9表からメタホウ酸 (HBO_2) の加重平均濃度を算出してみると 212.75mg/l となり 1日および1年当りの放流 HBO_2 量は それぞれ 117.65 kg および 42.942 t にもなる。後者はホウ酸換算で約 55.6 t である。これは昭和58年(1983)のわ

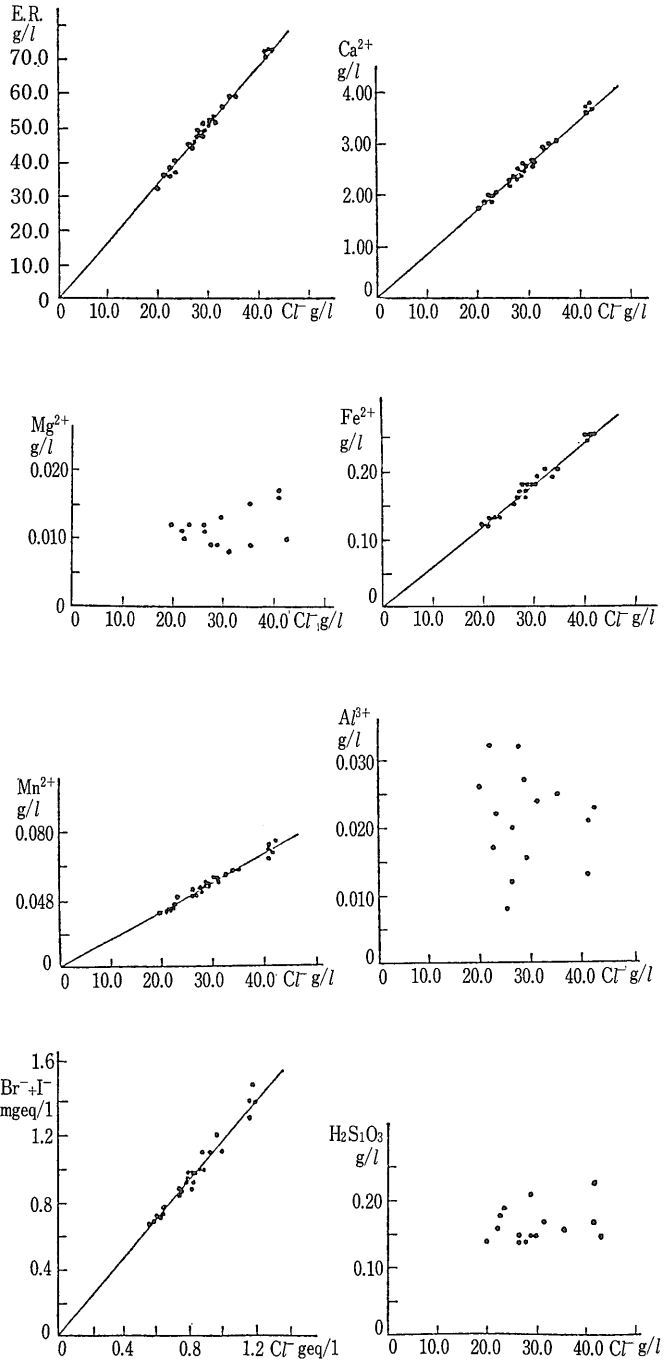
が国のホウ酸輸入量およそ20,050 t に比べて 僅かな量ではあるが 副産物として経済的に回収できるのであれば 回収するに
てしたことはない。

以上のほかに 泉質として重要なものに 水温と pH とがあるが 両者については鶴
巻(1964)の公表資料に基づいて それぞれ
の概要を紹介しておこう。

まず水温であるが 彼は有馬地区の温泉
を 90°C 以上の高温泉 50°C 前後の低温
泉 および 30°C 前後以下の鉱泉の3つに
分け 第10表 にもとづいて 水温と
 $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ または $(\text{HCO}_3^- + \text{遊離 CO}_2)/$
 Cl^- との関係を 第15図として示したよう
なグラフにまとめている。 それについて
みると Cl^- に比べて HCO_3^- または $(\text{HCO}_3^-$
 $+ \text{遊離 CO}_2)$ が少ないものほど水温は高い。
これと 三宅ほか4名(1954)が Cl^- と
 HCO_3^- または全炭酸 (ΣCO_2) とが逆相関関
係にあるとしていることとは 裏腹の関係
にあると著者には思えるのであるが 鶴巻
(1964)は Cl^- と HCO_3^- とが逆相関関係に
あるとは考え難いと述べている。 彼がこ
のような錯覚に陥った原因は 両者の関係
を両対数グラフにプロットしたため 逆相
関関係が不明瞭になってしまったことにあ
りそうである。

次に pH であるが 鶴巻(1964)によれ
ば ボーリングによって得られた彼の高温
泉の pH は6.35ないし6.6 低温泉の pH
は6.15ないし6.3 また鉱泉の pH は5.8を
割るものから7.4までであるのに対して 自然湧出の食塩泉の pH は<5.8~7.0 また炭酸泉の pH はすべて5.8以下である。
この pH と水温・泉質との関係をまとめると 次のようになるであろう。

- i) ボーリングによる高温泉の pH は6.35
ないし6.6 (弱酸性) である。
- ii) 同低温泉の pH も6.15ないし6.3で
これも弱酸性であるが 酸性の度合が
高温泉よりやや強い。



第13図 有馬温泉天神の湯間歇泉における Cl^- と蒸発残渣 (E.R.) Ca^{2+} Mg^{2+} Fe^{2+} Mn^{2+} Al^{3+} $\text{Br}^- + \text{I}^-$ および H_2SiO_3 との関係 (三宅ほか4名 1954)
mgeq: ミリグラム当量で グラム当量 $\times 10^{-3}$
geq: グラム当量
 Cl^- の 1geq は 35.453 g また $\text{Br}^- + \text{I}^-$ は実質的に Br であり Br^- の 1 mgeq は 79.907 mg

第7表 有馬温泉の代表的な高食塩泉の概要と泉質 (池田 1954)

源 泉	天 神 の 湯	有明の湯	新 温 泉	本 温 泉	平均値と平均誤差
泉 温 °C	89.9 (最高値)*	81.0	64.0	54.0	
湧 出 量 ℓ/min	0~120*	—	—	—	
pH	6.3~6.7*	6.0	6.0	5.8	
蒸発残渣 mg/ℓ	33,200~73,000*	72,500	59,500	41,000	
NH ₄ ⁺	46	17	15	10	
Li ⁺	55.8	54.5	43.6	28.5	
Na ⁺	20,665	18,746	15,450	10,690	
K ⁺	4,666	4,545	3,615	2,631	
Rb ⁺	3.5	3.4	3.0	1.7	
Cs ⁺	2.5	2.5	2	1.3	
Ca ²⁺	4,069	4,445	3,744.1	2,437	
Mg ²⁺	40.1	42.7	46.2	19.1	
Fe ²⁺	165.0	175.0	140.5	105.0	
Fe ³⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	
Mn ²⁺	44.3	35.5	38.5	24.5	
Ba ²⁺	62.4	—	—	—	
Al ³⁺	74.2	58.5	37.8	25.3	
Ti ⁴⁺	2.6	—	—	—	
V	6.0	—	—	—	
Cr	0.090	—	—	—	
M ₀	0.061	—	—	—	
Be	0.1~0.01	—	—	—	
Ge	0.001~0.00001	—	—	—	
Ga	0.01~0.001	—	—	—	
Sr	2.1	—	—	—	
F ⁻	0.750	—	—	—	
Cl ⁻	43,790	41,810	34,280	23,550	
Br ⁻	54.8	—	—	—	
I ⁻	0.91	—	—	—	
HCO ₃ ⁻	582	22.2	354.9	201.2	
NO ₂ ⁻	<0.001	—	—	—	
NO ₃ ⁻	<0.001	—	—	—	
HPO ₄ ²⁻	10.8	—	—	—	
SO ₄ ²⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	
HA ₅ O ₄ ²⁻	0.1	—	—	—	
CO ₂	370	521	234	370	
HBO ₂	2,344	1,703.1	594.4	535	
H ₂ SiO ₃	0.01	148	132	83	
Ca ²⁺ /Mg ²⁺	101.5	104.1	81.0	127.6	103.6
Li ⁺ /Cl ⁻ × 10 ³	1.274	1.304	1.272	1.210	1.265 ± 0.01974
Na ⁺ /Cl ⁻ × 10	4.719	4.484	4.507	4.454	4.541 ± 0.06032
K ⁺ /Cl ⁻ × 10	1.066	1.087	1.055	1.117	1.081 ± 0.01364
Rb ⁺ /Cl ⁻ × 10 ⁵	8.016	8.132	8.751	7.219	8.030 ± 0.02622
Cs ⁺ /Cl ⁻ × 10 ⁵	5.709	5.979	5.834	5.520	5.761 ± 0.09731
Ca ²⁺ /Cl ⁻ × 10 ²	9.292	10.63	10.92	10.35	10.30 ± 0.02555
全炭酸 (ΣCO ₂)	789.8	537.0	490.0	515.1	583.0
ΣCO ₂ /Cl ⁻ × 10 ²	1.804	1.284	1.429	2.192	1.677 ± 0.20357
HBO ₂ /Cl ⁻ × 10 ²	5.353	4.073	1.734	2.272	3.358 ± 0.83196
HBO ₂ /ΣCO ₂	2.968	3.172	1.213	1.039	2.098 ± 0.47378

*三宅ほか4名(1954)による

iii) ポーリングによる大部分の鉱泉の pH は 6.2 ないし 7.4 で 弱酸性ないし微アルカリ性であるが グランド (水温 19.4°C) および新有馬 (水温 17.4°C) の pH はそれぞれ 5.9 および 5.8 以下で かなり酸性である。

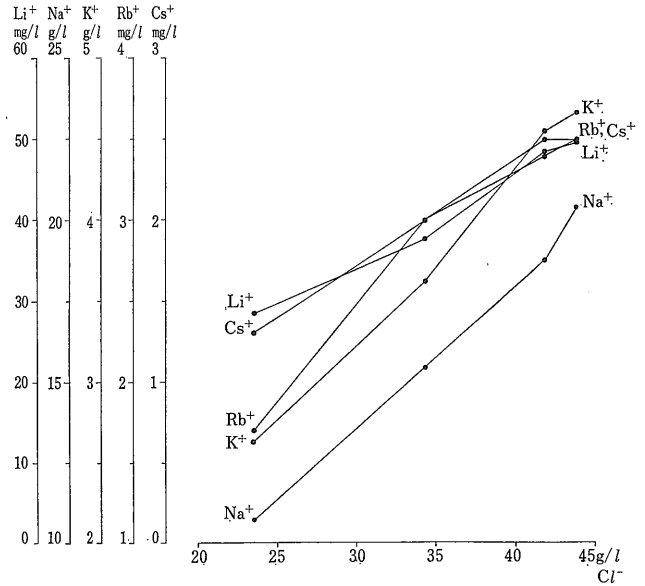
iv) 自然湧出する食塩泉の pH は 5.8 以下のものから 7.0 まであり 酸性ないし中性を示すが 炭酸泉の pH は例外なく 5.8 以下の酸性を示す。

v) 自然湧出する唯一の放射能泉 瑞宝寺 (水温 30.1°C) の pH は 7.2 で ほとんど中性である。

さらに 鶴巻 (1964) は第 10 表に湧出状況および分布地域を加えて要約し 第 11 表のようにきわめてまとまりのよいものになっている。そしてこの表のように 有馬地区の源泉を温度により高温泉 (90°C 以上) 低温泉 (40~60°C) および鉱泉 (常温のもの) に区分し 自然湧出するものを食塩泉 ($Cl^- > 1000mg/l$) 炭酸泉 (Cl^- が少なくて遊離 CO_2 が多いもの) および放射能泉に区分すると 水温 水質 分布地域 および湧出方法などの区分がよく一致するという。

7. 有馬温泉の起原

SAKAI & MATSUBAYA (1974) が鶴巻 (1965) の報告書をまとめたところによると 有馬温泉の熱水系は次の 3 つのタイプの水を含んでいる: (1) Na-Ca-Cl 型の塩水で塩分 (salinity) が高く 水温は中程度から低温にまたがる; (2) 高塩分の Na-Ca-Cl 型の水で 高温であるが CO_2 含有量は低い; (3) 低塩分であるが CO_2 に富む低温の水である。池田 (1955 a) によると これまでに報告された Cl^- 含有量 43,790 ppm は (2) 型の水のものであった。 (1) および (2) 型の水には SO_4^{2-} はほとんどなく (<10ppm) かつ Ba^{2+} および Sr^{2+} はそれぞれ 62 ppm および 2.1ppm という注目すべき濃度を示している。池田 (1955 a) によると これらの塩水の鉄およびマンガン含有量も それぞれ 165 ppm および 44 ppm という高い値であるが Pb^{2+} Zn^{2+} および Cu^{2+} のようなその他の重金属は 1 ppm に満たない (池田 1955 b)。中村 (1962) および鶴巻 (1965) によると 以上の 3 つのタイプの水は 本地区の白亜紀後期ないし古第三紀の花崗岩および流紋岩と密接な関係があり かつ 2) はこれらの



第14図 有馬温泉 天神の湯 有明の湯 新温泉および本温泉における Cl^- と Li^+ Na^+ K^+ Rb^+ および Cs^+ との関係 (分析値は池田 1954による)

岩石と関係のある岩漿水と考えられるという。

有馬のものと同化学的に類似した塩水は 宝塚の花崗岩類および大阪府河内長野市石仏の領家変成岩類からも知られている (鶴巻 1965; MATUBAYA et al., 1973)。

鶴巻 (1965) によると (1) および (2) 型の塩水の塩分の変化は著しいが Na^+ ($+K^+$), Ca^{2+} ($+Mg^{2+}$), Br^- , I^- およびメタホウ酸の濃度は 水温 全炭酸塩濃度 および産地に拘らず Cl^- 濃度と直線的な関係にある。これが Li^+ についてもいえることについては すでに述べておいた。これらの型の水の同位体値は $\delta^{18}O$ 対 δD のグラフにおける $\delta D/\delta^{18}O$ の傾斜 (もっとも重い水では $\delta^{18}O$ は +6.5% また δD は -27.8% である) は その地方の天水の値とは 著しく異っている。これに対して (3) 型の炭酸塩水は 同位体でみると その地方の天水とまったく同じである (MATSUBAYA et al., 1973)。第 16 図にみられるように 以上のすべての水の同位体値は 水温 炭酸塩量 および産地とは関係なく Cl^- 濃度ときわめてよい直線関係を示す。このグラフにおいて $Cl^- = 0$ における $\delta^{18}O$ の値は -8.3% である。これまでに報告された最大の値である $Cl^- = 43,790$ ppm における $\delta^{18}O$ および δD の値は それぞれ +8% および -30 ないし -25% である。このように 化学組成および同位体値は これら地区の塩水が $\delta^{18}O = +18\%$ $\delta D = -30 \sim -25\%$ で $Cl^- = 43,790$ ppm の深部塩水と それぞれの地区の天水起源の炭酸泉とが混合したものであることを

第8表 有馬地区高温泉の化学組成 g/l (上月 1962)

測定種別	陽イオン(カチオン)表												陰イオン(アニオン)表					
	成分	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	CS ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	計	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	計
泉名																		
銀	0.019	0.041	10.45	2.62	0.011	0.002	3.74	0.046	0.031	0.14	0.00	0.04	17.09	19.3	0.00	0.180	19.26	
御所	0.023	0.050	17.12	4.62	0.017	0.003	4.42	0.051	0.047	0.18	〃	0.07	26.60	41.4	〃	0.027	41.67	
妬	0.025	0.053	18.04	4.71	0.018	0.003	5.01	0.056	0.051	0.25	〃	0.10	28.22	42.1	〃	0.027	42.38	
極楽	0.023	0.054	18.05	4.52	0.018	0.005	5.22	0.053	0.052	0.22	〃	0.08	28.22	41.4	〃	0.025	41.43	
有明1号	0.021	0.047	16.75	3.22	0.017	0.002	4.15	0.045	0.045	0.18	〃	0.06	24.48	40.2	〃	0.030	40.32	
有明2号	0.020	0.049	17.06	3.35	0.017	0.003	4.07	0.049	0.043	0.20	〃	0.05	24.86	41.3	〃	0.032	41.33	
天神	0.021	0.047	16.65	4.17	0.017	0.004	4.15	0.052	0.045	0.21	〃	0.07	25.37	40.7	〃	0.026	40.96	
池の尻1号	0.016	0.034	9.17	2.59	0.010	0.002	2.96	0.028	0.034	0.12	〃	0.04	15.36	28.4	〃	0.150	28.55	
袂石	0.021	0.044	14.51	3.75	0.014	0.003	4.05	0.039	0.042	0.21	〃	0.05	22.68	27.8	〃	0.021	28.01	

第9表 有馬地区高温泉の塩類表 (上月 1962)

測定種別	塩類表														湧出口温度	湧出日量	採水月日	pH			
	成分	HBO ₂	NHCl	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	CaCl ₂	MgCl ₂	MnCl ₂	FeCl ₂	Mn(HCO ₃) ₂	Al(CO ₃) ₃					H ₂ SiO ₃	CO ₂	計
泉名																					
銀	0.37	0.04	0.27	20.90	5.89	0.004	0.003	6.17	0.18	0.02	0.21	0.13	0.12	0.09	0.26	34.66	60.5	58℃	23kl	昭28 8.5	6.0
御所	0.19	0.09	0.36	47.09	8.58	0.005	0.004	9.94	0.21	0.11	0.38	0.25	0.34	0.17	0.29	68.00	70.6	95	56	〃	6.0
妬	0.14	0.08	0.39	47.66	9.04	0.007	0.004	11.06	0.31	0.15	0.42	0.31	0.36	0.20	0.29	70.12	72.9	96	104	昭30 7.8	6.0
極楽	0.17	0.07	0.40	46.49	10.12	0.007	0.005	10.96	0.27	0.11	0.45	0.33	0.35	0.22	0.26	70.21	73.2	94	63	〃	6.1
有明1号	0.22	0.06	0.31	46.35	8.02	0.005	0.004	8.31	0.19	0.09	0.36	0.27	0.29	0.15	0.31	64.84	72.5	92	58	〃	6.1
有明2号	0.20	0.08	0.34	45.45	8.85	0.005	0.003	8.82	0.22	0.08	0.39	0.26	0.32	0.17	0.34	65.53	72.6	96	90	〃	6.1
天神	0.21	0.07	0.35	47.75	8.05	0.006	0.004	8.06	0.21	0.09	0.35	0.27	0.28	0.15	0.28	66.13	72.2	93	83	〃	6.0
池の尻1号	0.32	0.03	0.27	31.61	5.05	0.003	0.001	5.16	0.15	0.03	0.22	0.12	0.15	0.12	0.21	43.44	61.8	86	40	〃	6.2
袂石	0.34	0.05	0.33	35.07	6.71	0.004	0.004	6.78	0.20	0.08	0.37	0.21	0.26	0.18	0.22	51.31	70.4	81	36	昭30 9.15	6.0

- [注] (1) Na⁺>K⁺>Li⁺>Rb⁺>Cs⁺の量順位がある。(神戸市立衛生研究所において分析)
 (2) Cl⁻が主要成分であって HCO₃⁻ HBO₂とが逆相関で K⁺ Ca²⁺ Mg²⁺ Fe²⁺ Mn²⁺ Al³⁺ CO₂とは正相関である。
 (3) CO₂とHCO₃⁻とは並行であって HCO₃⁻・CO₂より常に低い。
 (4) NH₄⁺ Li⁺ Rb⁺ Cs⁺ Mg²⁺ Mn²⁺などの軽金属類は いずれも微量であって 大きな変化がない。
 (5) SO₄²⁻・Fe³⁺がいずれの熱泉からも検出されない。
 (6) 塩類中ではNaCl(食塩)が非常に多量であって わが国の塩類泉中の第1位である。
 (7) 各泉のpHは6.0~6.2であって 7>6.2の関係からみて酸性膠質液に属する。

第10表-1 有馬地区諸源泉の水質 (鶴巻 1964)

種 別	ボーリング孔									
	高温泉					低温泉				
位 置 (第16図表示番号)*	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11
泉 源 名 称	天 神	有明2号	御 所	妬 湯	極 楽	袂 石	簡易保険	ヘルスセンター 1号	ヘルスセンター 2号	温泉会館
採水月日時刻	7.13 13:42	7.13 10:25	7.13 13:28	7.13 11:25	7.13 11:19	7.13 17:36	7.13 11:01	7.13 13:19	8.18 17:05	7.14 11:13
温 度 ℃	97.5	96.0	90.7	96.0	97.0	59.3	50.0	54.3	43.2	50.8
pH	6.4	6.35	6.5	6.6	6.4	6.2	6.3	6.3	6.15	6.2
RpH	6.8	6.7	7.1	6.8	6.7	7.1	7.2	7.5	7.2	7.5
遊 離 炭 酸 mg/l (free CO ₂)										
ヒドロ炭酸イオン " (HCO ₃ ⁻)	76.3	83.0	169.6	142.7	67.7	414.2	411.8	346.5	503.3	374.0
塩素イオン " (Cl ⁻)	40980	28033	29247	28091	35200	23467	31443	5086	8724	2312
硫酸イオン " (SO ₄ ²⁻)	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量	微 量	20	8	35
硫化水素 " (H ₂ S)				あ り			あ り	あ り		
臭素イオン " (Br ⁻)	62.5	43.6	43.3	42.7	54.3	36.1	49.2	8.7	13.9	3.4
ヨウ素イオン " (I ⁻)										
アルミニウムイオン " (Al ³⁺)										
総鉄イオン " (Fe ³⁺)	226	138	136	114	136	100	103	20.5		15.5
マグネシウムイオン " (Mg ²⁺)	16	10	9.5	8.5	10.5	16.5	55	5.5	21	3.5
カルシウムイオン " (Ca ²⁺)	3830	2531	2604	2474	3142	2125	3305	362	896	119
ナトリウムイオン " (Na ⁺)	17547	13362	13821	12873	16645	11162	14466	2658		1274
カリウムイオン " (K ⁺)	5835	2629	2788	2595	3287	1616	2599	496.5		266
アンモニウムイオン " (NH ₄ ⁺)	8.5	5.28	6.55	6.65	6.7	4.2	7.25	1.5	2.2	0.8
ケイ酸 " (H ₂ SiO ₃)										
ホウ酸 " (HBO ₂)	560	381	388	386	489	259	377	77.5	79.2	44.7
フッ素イオン " (F ⁻)										
蒸発残留物 "	69708	47840	49970	47858	59890	40350	51824	9108	15560	4146

*本図は引用されていない。 ☆水槽で測温したものは湧出口の水温を()で示した。この値は現地でも聴取したもの。

つよく暗示している。

SAKAI & MATSBAYA (1974) によると このような深部塩水はマグマ起源で これら地区の花崗岩侵入に伴うものである。深部塩水の δ¹⁸O 値は酸性マグマに伴う岩漿水についての推定値 (TAYLOR, 1967) の範囲内にある。また δD 値は大洋底玄武岩起源の水の δD 値 (ARNASON & SIGURGEIRSSON, 1968 および MOORE, 1970) によると -50~-55‰) よりも およそ25%ほど高い。しかし 岩漿水の δD 値は水の究極の源および分化の程度によって 大きく変化する可能性がある。

以上に述べたように SAKAI & MATSBAYA (1974) は有馬温泉の塩分のもっとも高い塩水は岩漿水でありその組成はもともと現在温泉として得られるもののそれに近く かつこの地区の地下深所に六甲花崗岩のマグマが残存している と考えているようである。この考え方については 大局的にみて著者も賛意を表したい。

低温の炭酸泉については 火山ガスの性質と噴出温度との間には 第12表に示したような関係があることから CO₂ を主成分とする低温の火山ガス 浸透した天水 および周囲の岩石との反応ということで説明できるであろう

第10表-2 有馬地区諸源泉の水質 (鶴巻 1964)

種 別	ボ リ ン グ 孔							
	鉱 泉							
位 置 (第16図表示番号)*	12	13	14	15	16		第1 ホテル	ことぶき
泉 源 名 称	月光園	蛇 谷	グランド	新有馬	五 社	生瀬	宝塚(1)	宝塚(2)
採 水 日 時 刻	8.19 13:30 (39)	8.19 16:20 (24)	8.20 11:20	8.20 10:30	10.9	10.15		
温 度 °C	30.5	28.0	19.4	17.4	32.5	16.6	19.5	19.0
pH	7.4	6.8	5.9	< 5.8	6.3	6.2	6.6	6.4
RpH	7.4	7.0	6.3	〃	7.4	6.6		
遊 離 炭 酸 mg/l (free CO ₂)			1386	1276	757	1280	701	835
ヒドロ炭酸イオン 〃 (HCO ₃ ⁻)	507.5	1866	1133	493	796	2412	2842	3794
塩素イオン 〃 (Cl ⁻)	16882	33424	1744	10820	5098	8025	15457	15613
硫酸イオン 〃 (SO ₄ ²⁻)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	0.8	0.8
硫化水素 〃 (H ₂ S)		少しあり						
臭素イオン 〃 (Br ⁻)	28.8	55.0	3.0	15.0	10.1	17.3	38.57	35.70
ヨウ素イオン 〃 (I ⁻)							0.01	0.01
アルミニウムイオン 〃 (Al ³⁺)							12.9	46.2
総鉄イオン 〃 (Fe ³⁺)	5.1	49.5	10.9	70	9.2	42.5	20.8	6.9
マグネシウムイオン 〃 (Mg ²⁺)	48.5	87	18.9	7	39	37	83.9	50.5
カルシウムイオン 〃 (Ca ²⁺)	1753	3460	245.4	923	752	725	802.3	1660
ナトリウムイオン 〃 (Na ⁺)							9200	9640
カリウムイオン 〃 (K ⁺)							970	1012
アンモニウムイオン 〃 (NH ₄ ⁺)	3.1	8.15	0.2	2.55				
ケイ酸 〃 (H ₂ SiO ₃)							49.4	75.4
ホウ酸 〃 (HBO ₂)	127	348	22.2	136	76	129	374.6	169.5
フッ素イオン 〃 (F ⁻)			1.44					
蒸発残留物 〃	29732	60008	3746	19534			29728	30078

* 本図は引用されていない; ☆水槽で测温したものは湧出口の水温を()で示した.この値は現地で聴取したもの.

中村による

う. この火山ガスの源となったマグマについては 必ずしも六甲花崗岩のマグマである必要はなく 甲山の讃岐石のマグマが残存したものでこと足りるのであろう. もちろん これには両方のマグマが関与しているのかも知れない.

ここで 日本の温・鉱泉に含まれる Li⁺ を 大所高所から見直してみよう. 野口・中村(1957)によれば 日本の温・鉱泉における Li⁺の順位と濃度 および源泉別の Cl⁻と HBO₂の順位は次のようになっている.

		Li ⁺ (g/kg)	Cl ⁻	HBO ₂
1)	兵庫県 有馬天満宮の湯	0.0558	1*	3**
2)	岩手県 七時雨 鉱 泉	0.0064		5
3)	長野県 鹿 塩 鉱 泉	0.0039	4	
4)	宮城県 原 沢 鉱 泉	0.0030		4
5)	北海道 鬼 鹿 鉱 泉	0.0025	16	9
6)	北海道 溜 辺 斯 温 泉	0.0025		6
7)	山形県 田 麦 俣 鉱 泉	0.0015		
8)	北海道 二 俣 温 泉	0.0015		10
9)	山梨県 下 部 温 泉	0.00017		
10)	群馬県 磯 部 鉱 泉	0.0001	12	14

* Cl⁻の順位 ** HBO₂の順位

第10表-3 有馬地区諸源泉の水質 (鶴巻 1964)

種 別	自然湧出するもの						
	食 塩 泉			炭 酸 泉			放射能泉
位 置 (第16図表示番号)*	17	18	19	20	21	22	23
泉 源 名 称	撫琴荘前	水無谷	井屋谷	地獄谷1	地獄谷2	炭酸ホテル	瑞宝寺
採水月日時刻	8.18 11:40	10.9	10.9	8.18 5:46	8.18 16:10	8.18 16:15	8.18 14:12
温 度 ℃	18.6			18.4	18.2	23.8	30.1
pH	<5.8	7.0	6.8	<5.8	<5.8	<5.8	7.2
RpH	"			"	"	"	7.4
遊離炭酸 mg/l (free CO ₂)	1355			295	1650	565	37
ヒドロ炭酸イオン " (HCO ₃ ⁻)	144	1013	326	29.9	6.1	なし	192.2
塩素イオン " (Cl ⁻)	2215	4812	1106	12.0	20.8	13.2	310
硫酸イオン " (SO ₄ ²⁻)	12	なし	微量	なし	35	100	なし
硫化水素 " (H ₂ S)					検出す		少しあり
臭素イオン " (Br ⁻)	3.5	8.05	1.82				
ヨウ素イオン " (I ⁻)							
アルミニウムイオン " (Al ³⁺)							
総鉄イオン " (Fe ³⁺)	16.6			0.05	0.8	0.08	0.18
マグネシウムイオン " (Mg ²⁺)	8.1	12.7	3.0				
カルシウムイオン " (Ca ²⁺)	235.2	515	114				
ナトリウムイオン " (Na ⁺)							
カリウムイオン " (K ⁺)							
アンモニウムイオン " (NH ₄ ⁺)							
ケイ酸 " (H ₂ SiO ₃)	95			30	62	50	43
ホウ酸 " (HBO ₂)	26.8	56.5	18.5				
フッ素イオン " (F ⁻)	0.51			0.44	0	0	5.5
蒸発残留物 "	4208						

* 本図は引用されていない。 ☆水槽で測温したものは湧出口の水温を()で示した。この値は現地で聴取したもの。

以上の順位だけからみると Li⁺ Cl⁻ および HBO₂ との間には 大きくみると 関係がありそうであるが 有馬地区を除いた場合の Li⁺ の1位と2位の濃度には 格段の差があるのに対して Cl⁻ の1位と4位および HBO₂ の1位(岩手県寺田村鉱泉)と4位は それぞれ 43.79g/kgと17.71g/kgおよび2.973g/kgと1.3818g/kg であって 天満宮の場で代表される有馬地区の強食塩泉の Li⁺ の濃度はきわめて特異なものであることがわかる。したがって 先に述べた有馬地区の強食塩泉にみられる Li⁺ とその他の成分との間の規則性は この地区だけの

ものである。

日本と地質学的に関係が深いところの火山性熱水および温泉に関するまとまった地球化学的資料としては ELLIS & MAHON (1964) によるニュージーランドのものがある。本論文には20例の火山性熱水が収録されているが例外的な1例を除くと その pH および各成分の濃度 (ppm) の範囲は 次に示すとおりである。

pH	5.7~9.4	Br ⁻	n. d. ~6.0
Li ⁺	1.4~14.8	I ⁻	n. d. ~1.0
Na ⁺	280~1300	SO ₄ ²⁻	30~520
K ⁺	47~225	As	n. d. ~5.5
Rb ⁺	n. d. ~3.1	全SiO ₂	n. d. ~640
Cs ⁺	n. d. ~2.6	全HBO ₂	13.6~273
Ca ²⁺	<1~45	全NH ₃	0.005~4
Mg ²⁺	n. d. ~10	全CO ₂	17~235
F ⁻	<1~8.5	全H ₂ S	n. d. ~74
Cl ⁻	284~2260		

例外は White Island の1933年火口のもので Cl が 61, 840ppm また SO₄ が 10, 500ppm でもちろん強酸性を示す。福島県一切経山熱泉は Cl が 83.5g/l また SO₄ が 11.6g/l でこれにやや近いものと思われる。

ELLIS & MASON (1964) の論文に収録されている 12 例の温泉の水温 (°C) pH および各成分の濃度 (ppm) の範囲は 次に示すとおりである。

水温	21.5~83	Cl ⁻	42~16000
pH	6.2~8.4	Br ⁻	n. d. ~8
Li ⁺	n. d. ~8.0	I ⁻	n. d. ~18
Na ⁺	120~6100	SO ₄ ²⁻	1~321
K ⁺	5~108	As	n. d. ~0.4
Rb ⁺	n. d. ~0.3	全CO ₂	60~8050
Cs ⁺	n. d. ~0.55	全SiO ₂	40~178
Ca ²⁺	1.0~3900	全HBO ₂	4.7~3690
Mg ²⁺	0.1~163	全NH ₃	0.1~140
F ⁻	0.3~11.5		

以上のなかで 目立った特徴を示すものは 次の 6 例である。

1) 北島の Ngawha : Jubilee Bath

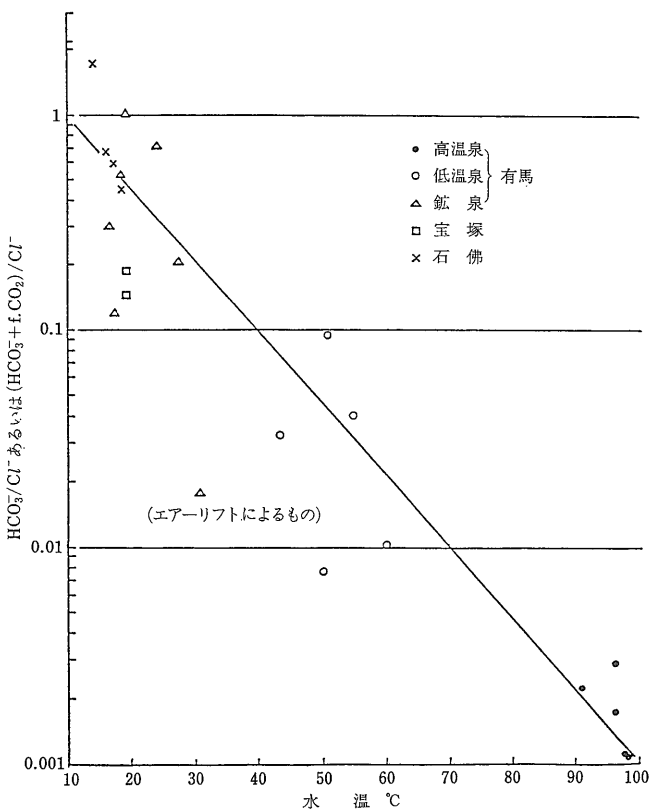
全 HBO₂ は 3, 690ppm もあるが Cl⁻ は 1, 250ppm で必ずしも多いとはいえ Li⁺ は 8.0 ppm に止まる。SO₄²⁻ は 347 ppm もある。

2) 北島の Te Aroha : CO₂ Geyser

全 HBO₂ は 651 ppm とかなりあるが Cl⁻ は 518 ppm しかなく 全 CO₂ が 8, 050 ppm ある。SO₄²⁻ は 1) に次いで多く 321ppm もある。

3) 北島の Spring, Tarawera, Napier-Tapu Rd.

全 HBO₂ は 322 ppm とかなりあるが Cl⁻ は 660 ppm



第15図 有馬 宝塚 および石仏 3 地区における HCO₃⁻/Cl⁻ あるいは (HCO₃⁻+f.CO₂)/Cl⁻ と水温との関係 (鶴巻 1964)

しかない。また全 CO₂ は 110ppm で pH が 8.4 というかなりのアルカリ性を示す。

4) 北島の Morere : Baths 1 and 2

Cl⁻ は 16, 000 ppm Ca²⁺ は 3, 900 ppm もある塩分の多い水であるが HBO₂ は 198ppm で 3) とはまさに対照的である。また Br⁻ が 8ppm しかないのに I⁻ が 25 ppm もあることも注目される。

5) 北島の Te Puia : Bath

全 HBO₂ は 290 ppm もあるが Cl⁻ は 4) の 50% 強の 8, 300 ppm また SO₄²⁻ は 110 ppm 止りである。ただし Br⁻ が n. d. で I⁻ が 18 ppm であるのは 4) とよく似ている。

6) 南島の Hanmer : Bath

全 HBO₂ は 216ppm とやや多いが Cl⁻ は 451ppm しかない。他の成分では全 CO₂ が 140 ppm また SO₄²⁻ が 43 ppm であるのが少々目につくだけである。

第11表 有馬周辺の温・鉱泉の性質の要約 (鶴巻 1964)

種 別	1 ホーリングしたもの			2 天然湧出するもの		
	1-1 高温泉	1-2 低温泉	1-3 鉱泉	2-1	2-2	2-3
分布地域	愛宕山北方 (200m) ²	1-1 を中心とする (400m) ²	広 範 囲	広 範 囲	射場山北方 (射場山断層)	六 甲 川
泉源名称 又は湧出地	天神 有明 御所 妬 極楽	袂石 簡易保険 ヘルスセン ター1, 2 温泉会館	月光園 蛇 谷グランド 新 有 馬 五社 生瀬 (宝塚)	撫 琴 荘 水 無 谷 井 屋 谷	地 獄 谷 1, 2 炭酸ホテル	瑞 宝 寺
水温 ℃	90~97	43~60	Max. 32.5(五社)	気温に支配される		
Cl ⁻ g/l	23~41	2.3~31	1.7~33	1.1~4.8	0.01~0.02	0.3
HCO ₃ ⁻ mg/l	60~170	350~500	500~2400	150~1000	0~30	192
f. CO ₂ mg/l	少 い	多いものあり	750~1300	1300 (撫琴荘)	300~1600	37
SO ₄ ²⁻ mg/l	nd~tr	5~35	nd~tr	0~12	0~100	0
Br ⁻ mg/l	←—Br ⁻ =0.0016 Cl ⁻ —→					
HBO ₂ mg/l	←—HBO ₂ =0.015 Cl ⁻ —→					
F ⁻ mg/l	←—分析困難 —→				0~0.44	5.5
Fe ⁻ mg/l	←—Fe=(0.004~0.006) Cl ⁻ —→				0.1±	0.18
Ca+ Mg me/l	←—Ca+Mg=0.17 Cl ⁻ Mgは極めて少い 10~50 mg/l				0.3~1.5	2.78
泉 質	強食塩泉	(強)食塩泉	含炭酸~含土類 食塩泉		単純炭酸泉	放射能泉
湧出状況	ラッパ管による自噴	間歇泉或は動力揚水	各種あり			

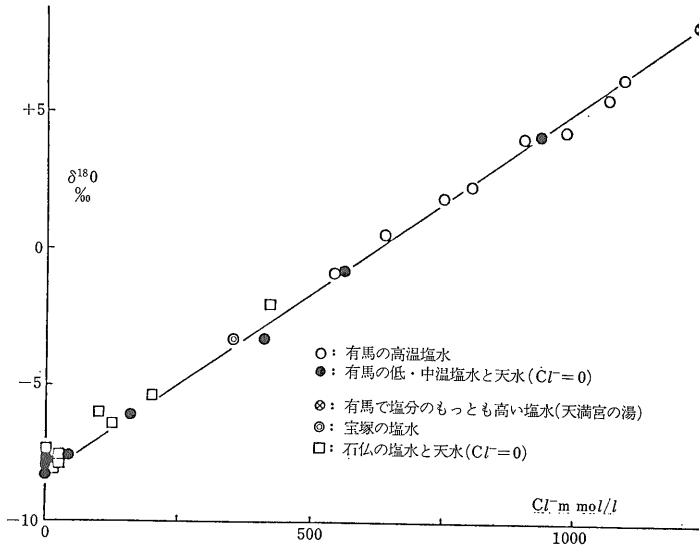
以上に述べたことから明らかなように 加重平均が 48.17mg/lもある Li⁺を含む有馬地区の高温強食塩泉は日本においてばかりでなく ニュージーランドの火山性熱水および温泉と比べてみても きわめて特異なものである。

以上に述べたことから総合的に判断すると 有馬地区の温・鉱泉は 酸性マグマ起源の岩漿水に近い高温強食塩泉と 天水 マグマ起原の CO₂ と 周囲の岩石との多少の反応によってできた低温炭酸泉とが いろいろな割合いで混合してできたものであろう。ただし 地質

構造との関係で それぞれの本来の姿に近いものが かなりまとまった分布をして 今日の有馬温泉群となっている。

8. 果して資源といえるか

有馬地区の高温食塩泉に含まれている Li⁺ は平均48.17 mg/lであり 放流されているリチウム量は 年間 9.723 tにもなるが これだけではこの高温食塩泉が リチウム資源であるとはいえない。 資源というからには



第16図

有馬 石仏 および宝塚産の塩水中の $\delta^{18}\text{O}$ と Cl^- 濃度との関係
(MATSUBAYA et al., 1973)

経済的に回収できなければならぬ。 著者の専門外ではあるが 本節ではこの点について検討してみよう。

米国カリフォルニア州 Searles 湖の塩水のリチウム濃度は 100ppm 以下であるが ホウ砂 塩化カリウム 食塩 (NaCl) 芒硝 (Na_2SO_4) および塩化マグネシウムなどとともに回収されている。 また ネヴァダ州 Clayton 谷でリチウム原料とされている塩水は 約 200ppm のリチウムを含んでいるが 他のアルカリ金属が少ないという特徴をもつ。 これに対して有馬の高温食塩泉のリチウムは 48.17 mg/l で 米国の 2 例よりはるかに劣っている。 しかし 日本でヨウ素原料として使われている塩水のヨウ素濃度は およそ 40~130ppm で 濃度だけが企業化を左右するものではなく これはリチウムについても同様であろう。

リチウムを含む高塩分の塩水からリチウムを回収するのに使える方法に GUTER & HAMMOND (1956) が報告したデビヴァイルメタン (DPM) によって水溶液から選択抽出するものがある。 DPM (2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedione) は比重 0.883 の無色の油で 1 種のキレート剤である。 ナトリウム カリウム その他のアルカリ金属イオンと共存しているリチウム・イオンを DPM が選択的に抽出するのは リチウムのイオン半径が小さい (0.60 Å) からである。

リチウムがアルカリ金属としての性質もっていることはもちろんであるが かなり違っている点もあり アルカリ土金属であるマグネシウムに似ているところもあ

る。 このリチウムのアルカリ金属のなかでの特異性はおもにそのイオン半径および金属半径 (1.225 Å) が小さいことから出てくるものであって Li^+ の分極能がアルカリ・イオンのなかでもっとも大きいことや 溶媒和や共有結合生成にも それが大きな影響を及ぼしているという。 次にリチウムの特異性のおもなものを挙げておこう (COTTON & WILKINSON, 1972)。

- i) リチウムは 25°C の水には僅かに侵されるだけである。
- ii) リチウムは $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ の弱い酸性の水素とは置換しない。
- iii) マグネシウムと同様に リチウムは N_2 とは特異的に反応して Li_2N となる。
- iv) LiCl は他のアルカリ金属水素化物よりはるかに安定であり 分解することなく融解することができる。
- v) リチウムの過酸化物には Li_2O_2 の痕跡が知られているだけで Li_2O_3 や LiO_2 はない。
- vi) LiOH は赤熱すると分解して Li_2O となるが 他のアルカリ金属の水酸化物は分解せず 昇華して主として 2 量体となる。
- vii) LiOH の水に対する溶解度は 他のアルカリ金属の水酸化物のそれよりかなり低い。

第12表 火山ガスの性質と噴出温度 (IWASAKI et al., 1962)

温 度	水以外の化学成分
I 1200°~800°C	HCl, SO ₂ , CO ₂ , H ₂ ≫H ₂ S, N ₂
II 800°~100°C	$\left\{ \begin{array}{l} \text{A: HCl, SO}_2, \text{H}_2\text{S, CO}_2 \gg \text{N}_2, \text{H}_2 \\ \text{B: SO}_2, \text{H}_2\text{S, CO}_2 \gg \text{N}_2 > \text{HCl, H}_2 \end{array} \right.$
III 100°~60°C	H ₂ S, CO ₂ >N ₂ >SO ₂ ≫H ₂
IV 60°C以下	CO ₂ >N ₂ >H ₂ S

- viii) LiOH は通常の条件下では不安定であるが 他のアルカリ金属の水酸化物は安定である。
- ix) Li₂CO₃ は他のアルカリ金属炭酸塩に比べて不安定で Li₂O と CO₂ とに分解し易い。
- x) リチウムはイミド化合物 (この場合は Li₂NH) をつくる唯一のアルカリ金属である。
- xi) 各種のリチウム塩の溶解度は、マグネシウム塩とよく似ており 他のアルカリ金属塩のそれとは しばしば著しく異っている。
- xii) LiSO₄ は他のアルカリ金属の硫酸塩とミョウバンをつくらず また同形でもない。

以上のリチウムの特異性は その回収に役立つものがあるかも知れないので 参考までに あえて列挙しておいた。

ところで 金属リチウムの回収は ヨウ素のそれによく似ている。 いずれも同族のイオンの多い溶液のなかから リチウムやヨウ素を選択抽出するからである。 対抗イオンは リチウムの場合には Na⁺ またヨウ素の場合には Cl⁻ である。 そして 有馬地区の高温食塩泉の場合の Li⁺:Na⁺ がおよそ 1:400 であるのに対して 九十九里ガス田の場合の I⁻:Cl⁻ はおよそ 1:160 であるから このことだけからみると九十九里地区でのヨウ素の回収の方がはるかに有利である。 また 純度99.9% のリチウム地金の FOB 価格が一般用で \$ 21.70/lb (トン当りおよそ1,200万円) また電池用で \$ 31.50/lb (トン当りおよそ1,740万円) であるのに対して 日本の精製ヨウ素の FOB 価格がトン当りおよそ320万円である。 このようにみえてくると 有馬地区の高温食塩泉を原料とするリチウム抽出の企業化は それほど困難なことではなさそうである。 ましてや 副産物としてホウ酸などを回収できれば 企業化はさらに容易になるであろう。 しかも 本地区のリチウム原料については 単位時間の

生産量に適正値というべきものはあっても 埋蔵量を気にする必要はないし またその算出方法もない。

9. む す び

金属リチウムの FOB 価格が1,200万円ないし1,740万円であるということは 国産品の工場渡し価格を2,000万円程度にできれば 国内でリチウム工業を起すことが可能であるということの意味する。 有馬地区についていえばそこで期待されるリチウム工業の規模は年間2億円足らずであり 小企業もよいところである。 しかし現在金属リチウムおよびリチウム化合物のすべてを輸入に頼っていることを考えると 少しでも国産品をもつことの意味は大きく 企業化の成功がまたれる。

しかし 有馬地区から産出している温・鉱泉についてはある程度わかっているが 共産するガスについてはほとんど調査・研究されていない。 このガスも企業化できるかも知れないし リチウム原料であり ホウ酸原料である温・鉱泉の実体を知る上にも このガスに関する知識が不可欠である。 幸い天然ガス (広義) の一部の専門家は 関係のありそうな液体や固体も同時に扱いかつ必要な全資料から総合的な結論を導くことに慣れている。 このことを念頭においた本地区の総合的な調査・研究の具体化が期待される。

国益に沿った有馬地区のリチウム回収が成功したとしても そのために有馬温泉そのものが斜陽になってしまっては 何にもならない。 この点に関連して忘れてならないのは ライト志向の当今 リチウム原料となるような強食塩泉は 浴客からあまり好まれなくなっていることである。 したがって 本地区の温泉地としての発展を考えるならば 浴用加熱が必要でない程度の水温の塩分のあまり多くない温泉の探査・開発を志向しなければならぬ。 これも本地区の総合的な調査・研究によって 道が開けるであろう。 その暁には 強食塩泉をすべてリチウムやホウ酸の原料に向けられることになる。

ある業界紙の報ずるところによれば レア・メタル確保のため 近くわが国でも地熱熱水中のレア・メタル回収技術開発のための基礎実験が開始されるという。 その際のリチウム濃度は15ppmとされているから これがわが国の地熱熱水中の平均リチウム濃度に近いものであろう。 これからみても 有馬地区における水溶型リチウム資源は わが国にとってまことに貴重なものでありわが国における富リチウム食塩泉の存在条件の解明 およびリチウム回収技術の確立のための研究は まず 有馬地区をフィールドとして実施されるべきことは明らかであろう。

参 考 文 献

- ARNASON, B. & SIGURGEIRSSON, T., 1968, Deuterium content of water vapour and hydrogen in volcanic gases at Surtsey, Iceland : *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 32, p. 807-813.
- アルム出版社 1981 化学品 Li リチウム : 工業レアメタル No. 75, p. 121-125.
- アルム出版社 1984 ファインケミカル Li リチウム : 工業レアメタル No. 84, p. 66-68.
- COTTON, F. A. & WILKINSON, G., 1966, *Advanced Inorganic Chemistry*: John Wiley & Sons (中原勝儼訳 1972 無機化学 (上・下) : 培風館 1037p.
- ELLIS, A. J. & W. A. J. MAHON, 1964, Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions : *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1323-1357.
- GUTER, G. A. & HAMMOND, G. S., 1965, The separation of Lithium from alkaline metal ions : *Jour. Amer. Chem. Soc.*, vol. 78, p. 51-66.
- 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 97巻 1118号 p. 221-225.
- 本間不二雄・君塚康次郎 1928 六甲山地の形成について : 地球 10巻 4号 p. 255-262.
- 藤田和夫 1961 六甲山地のスラスト系 : 横山次郎教授記念論文 集 p. 23-30.
- HUZITA, K., 1962, Tectonic development of the median zone (Setouchi) of south west Japan, since Miocene : *Jour. Geosci. Osaka City Univ.*, vol. 14, art. 4, p. 71-124.
- 藤田和夫・笠間太郎 1971 六甲山地とその周辺の地質 : 神戸市企画局 58p.
- HUZITA, K. et al., 1971, Geology and geomorphology of the Rokko area, Kinki district, Japan : *Jour. Geosci., Osaka City Univ.*, vol. 14, art. 4, p. 71-124.
- 藤田和夫・笠間太郎 1975 宝塚の自然とその成立 : 宝塚市史 第1巻
- 藤田和夫ほか 1976 神戸市および隣接地域地質図 : 神戸市企画局
- 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 p. 67-71.
- 池田長生 1955 a 有馬温泉の化学的研究 (第 3 ~ 4 報) : 日本化学雑誌 76巻 7号 p. 716-721.
- 池田長生 1955 b 有馬温泉の化学的研究 (第 5 ~ 6 報) : 日本化学雑誌 76巻 8号 p. 839-844.
- ISSHIKI, N., 1977, Setouchi region (in 23.2.1 Neogene) : *Geology and Mineral Resources of Japan*, vol. 1 Geology, p. 386-388.
- IWASAKI, I. et al., 1962, Volcanic gases in Japan : *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, no. 47, p. 1-54.
- 岩崎岩次 1970 火山化学 : 講談社 229p.
- 笠間太郎 1964 有馬温泉周辺の地質と構造 : 神戸市有馬温泉に関する地質及び泉源調査報告 神戸市経済局観光課 p. 4-6.
- KATADA, M., 1977, Southern part (San-yo Belt) (in 22. 1.3 Granitic Rocks to the North of the Ryoko Belt) : *Geology and Mineral Resources of Japan*, vol. 1 Geology, p. 332.
- 上月順治 1962 有馬温泉の研究 : 日本書院 122p.
- MATSUBAYA, O. et al., 1973, Hydrogen and Oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water system : *Geochemical Journal*, vol. 7, no. 3, p. 123-151.
- 松平康男 1954 温泉について (有馬温泉) : 有馬温泉の研究 p. 14-19.
- 三宅泰雄ほか 4名 1954 有馬温泉の化学的研究 (第1~3報) : 有馬温泉の研究 p. 20-53.
- MOORE, J. C., 1970, Water content of basalt erupted on the ocean floor : *Contr. Min. Pet.*, vol. 28, p. 272-279.
- 中村久由 1962 本邦温泉の地質学的研究 : 地質調査所報告 192号 p. 126p.
- 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 p. 82-207.
- 岡本夏男 1954 有馬温泉郷の泉質について : 有馬温泉の研究 p. 72-80.
- 大町北一郎 1976 リチウム資源について : 新金属工業
- SAKAI, H. & MATSUBAYA, O., 1974, Isotopic geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solution : *Econ. Geol.*, vol. 69, no. 6, p. 974-991.
- 鹿間時夫 1938 神戸層群と其の植物群 : 地質学雑誌 45巻 539号 p. 621-640.
- 田中芳郎 1891 有馬温泉誌 : 明文堂
- TAYLOR, H. R. Jr., 1967, Oxygen isotope studies of hydrothermal deposits : *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, p. 109-142.
- 通商産業省政策局国際經濟部編 1982 希少金属と先端技術 : 日刊工業新聞社 233p.
- 鶴巻道二 1964 有馬温泉の泉源について : 有馬温泉の地質と泉源 神戸市経済局観光課 p. 8-58.
- 鶴巻道二 1965 神戸市有馬温泉の地質と泉源に関する報告書 : 神戸市企画・開発局
- 辻村太郎 1929 日本地形誌 : 古今書院 455p.