

鉱物資源としての海水

岸本文男

現在 海水は価値の高い鉱物原料資源の一つとみなされている。「海水の1滴1滴が元素の宝庫」という地球化学分野で広く知られている言い方は時を経るに従いますますその根拠がしつかりしたものとなってきている。多年にわたり先進諸国で行なわれてきた海洋の水理化学的な研究の結果 海水の含有成分がきわめて多様であり各成分の濃度も定量的に把握でき それによって海水中の各成分の総量が計算できるまでになってきた。

ソ連の地球化学者A. P. ビノグラードフが1967年に発表したデータによると 海水の平均化学組成は次の通りである(第1表)。

第1表

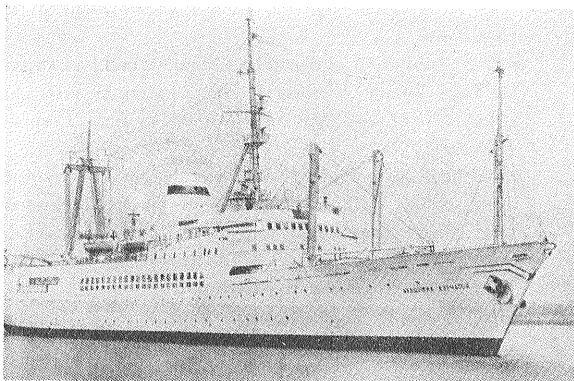
元素	mg/l	元素	mg/l	元素	mg/l
H	—	Nb	0.00001	Hg	0.00003
Be	0.0000006	Ru	—	Bi	0.0002
N	0.5	Ag	0.0003	Rn	6×10^{-14}
Ne	0.0001	Mn	0.002	Ac	2×10^{-16}
Al	0.01	I	0.05	U	0.003
S	890	Ba	0.02	He	0.000005
K	387	Pr	0.0000006	B	4.6
Ti	0.001	Eu	0.0000011	O	—
Fe	0.01	Dy	0.00000073	Na	10.354
Cu	0.003	Tm	0.0000001	Si	3.0
Ge	0.00006	Hf	—	Cl	19,354
Br	66	W	0.1	Ca	408
Sr	8.0	Ir	—	V	0.003

Co	0.0005	Tl	0.00001	Tc	—
Zn	0.01	Po	—	Pd	—
As	0.003	Fr	—	In	0.00001
Kr	0.0003	Th	0.00001	Te	—
Y	0.0003	Io	5×10^{-10}	Cs	0.00037
Mo	0.01	Li	0.15	Ce	0.00000
Rh	—	C	28	Sm	0.00000042
Cd	0.0001	F	1.3	Tb	—
Sb	0.0005	Mg	1,297	Er	0.0000006
Xe	—	P	0.07	Lu	0.0000012
La	0.0000029	Ar	0.6	Sn	0.003
Nd	0.00000023	Sc	0.00004	Os	—
Gd	0.0000006	Cr	0.00002	Au	0.000004
Ho	0.000000	Ni	0.002	Pb	0.00003
Yb	0.00000052	Ga	0.00003	At	—
Ta	—	Se	0.0001	Ra	1×10^{-10}
Re	—	Rb	0.2	Pa	5×10^{-11}
Pf	—	Zr	0.00005	^{228}Th (RdTh)	7×10^{-15}

海水はすべての元素を含有しているものと考えられるべきであろうが まだ幾つかの元素は確認されていない。海水の総量は上記ビノグラードフによると $1.37 \times 10^{16} \text{m}^3$ であり したがって海水中の各元素の総量は巨大なものとなる。シギンは1971年 世界の海水に溶けている全元素の総量を $50 \times 10^{15} \text{t}$ と算定しているが その大部分はナトリウム ($1.418 \times 10^{16} \text{t}$) と塩素 ($2.65 \times 10^{16} \text{t}$) である。と言っても アメリカの科学者によると世界

第2表

元素	総含有量(t)	元素	総含有量(t)	元素	総含有量(t)
Na	1.418×10^{16}	K	5.30×10^{14}	Mg	1.78×10^{15}
Ca	5.59×10^{14}	Sr	1.10×10^{13}	Cl	2.65×10^{16}
Br	9.04×10^{13}	F	1.78×10^{12}	SO ₄	3.70×10^{15}
B	6.35×10^{12}	Li	2.05×10^{11}	Rb	2.74×10^{11}
I	6.85×10^{10}	Cs	5.07×10^8	Ba	2.74×10^{10}
Si	4.11×10^{12}	U	4.11×10^9	Ti	1.37×10^9
Cr	2.74×10^7	Mn	2.74×10^9	Fe	1.37×10^{10}
Co	6.85×10^8	Ni	2.74×10^9	Cu	4.11×10^9
Zn	1.37×10^{10}	Pb	4.11×10^7	As	4.11×10^9
Ag	4.11×10^8	Zr	6.85×10^7	V	4.11×10^9
Mo	1.37×10^{10}	P	9.59×10^{10}	Al	1.37×10^{10}
Th	1.37×10^7				



第1図 海水の調査に活躍するソ連の海洋調査船「アカデミック・クルチャトフ」号

の海水中に含有されているウランは200億 t 銅は150億 t Mn は150億 t Ag は5億 t Au は800—1,000万 t に達し また先に述べたビノグラードフが出している数字は第2表の通りである

海水中の元素含有率は 水温や塩度といった場所場所の条件によって幅広く変る。海洋深部には塩分に富んだ海水が集っていることが多いが 組成の平均値は水の化学的性質の多様性を反映せず その結果として海水からある元素が抽出できるかどうかの判断には平均値はあまり役に立たない。現在 海水から採取されている天然化合物の総価格は年に5億ドルを越える。因みに1968年にマックレイニィが明らかにした2・3の有用資源の海水からの採取量に関する数字を挙げておく。

資 源	採 取 量 (t)	対全世界生産総量比(%)
塩化ナトリウム	35,000,000	29
臭 素	102,000	70
金属マグネシウム	106,000	61
マグネシウム化合物	690,000	6
淡 水	142,000,000	—

ただし D. メロー (1969) によると 海水から採取される NaCl は年600万tとなっている。

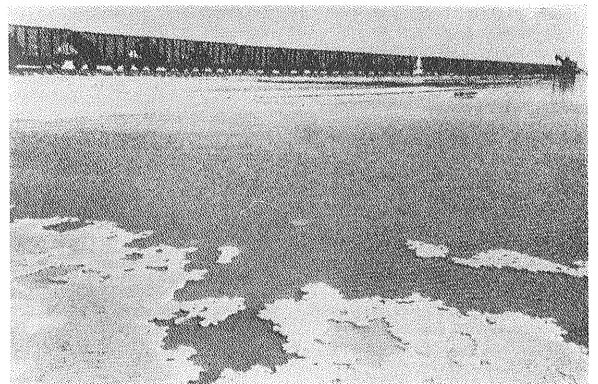
上に挙げた鉱物資源の中で人類が昔から採取しているのは食塩だけである。すなわち 紀元前2,200年頃すでに中国で海水から塩が採取されていたのである。それなのに4,000年を経た現在の海水からの鉱物資源の採取技術の進歩は微々たるものと言わざるを得ない。今日 海水から工業的に採取されているのは ナトリウムと塩素を除くと マグネシウム 同化合物 そして臭素だけである。このような現状の中でとくに注目すべきものに アゾフ海西部のシバーシュ瀉型ないしカスピ海沿岸のカラー=ボガス=ゴール瀉型の水盆がある(第2図)。いずれも製塩業のもっとも有望な発展地域でウラン・金・銅・銀などの元素の抽出工業化計画がすでに立てられ 工程実験も進められつつある(Ye. F. シュニコフら; 1974)。

化学原料資源としての海水

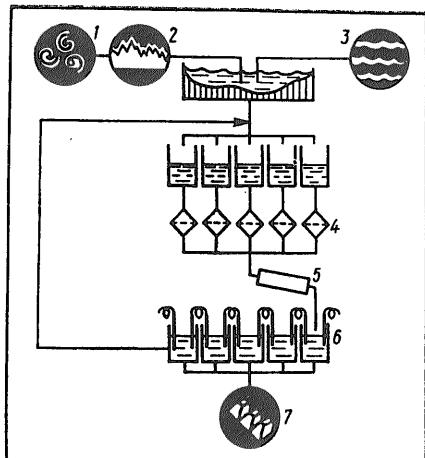
化学原料資源採取のもっとも簡単な工程は海水の蒸発による食塩の採取である。この方法は高温・乾燥気候を有し さらに非透水性地盤を伴った幅広い遠浅海岸を有する国々で用いられている。たとえばアメリカでは蒸発法によって海水から採取されている塩は全需要量の約5%だが もっとも規模の大きい塩田はサンフランシ

スコ湾岸にあって1852年に開業し最高時には約 230km²の面積を占めていた。この塩田から生産される塩の量は年120万tに達し 年産10万t規模の小塩田はもっぱら南カリフォルニアのニューポート湾とサンディエゴ湾の沿岸に集中していた。しかしこの方法による海水からの塩の生産が大きな比重を占めているのは中国 インド トルコ そしてフィリピンである。自然蒸発法を用いる場合 塩田内でまず硫酸カルシウムを沈殿させてから濃くなった塩水を別の塩田に移し そこで食塩を沈殿させ 塩水の比重が1.28に達するとマグネシウム・臭素抽出用装置に送ってそれを回収するという工程が効果的である。しかし現在では隔膜法の開発によってとくに国土の有効利用と省力化のため 塩田は影をひそめつつある。わが国では塩田はすでに過去のものとなりすべての海水からの塩の回収は隔膜法に転換した。なお 寒い国では天然冷却析出法が用いられる場合もあるが その例は少なく ソ連のクチューク湖の塩田例が知られている程度にすぎない。この方法の場合 まず夏に湖水を貯水池に貯め 冬季に塩類が析出すると底から残った水を抜いて夏季の塩水化を防ぐという訳である。理論的には析出温度の差を利用して塩類の種類別析出規制が可能であるが クチューク湖の場合にはそれほど細かく処理してはいない。

海水中には0.12%前後のマグネシウムが含まれている。このマグネシウムは食塩が回収されるようになって以降初めて人類が海水から抽出し得た元素である。その抽出工程はまず海水を特殊なタンクに送り そこで石灰乳 [Ca(OH)₂] またはドロマイトを混ぜ合わせる。するとカルシウムが海水中のマグネシウムを置換し 不溶性水酸化マグネシウム [Mg(OH)₂] または [Mg(OH)₂・Ca(OH)₂] が軟泥状沈殿物の形で沈殿する。後者をろ過し 塩酸で処理すると塩化マグネシウムが得られ 乾涸すれば粉末となって残る。この粉末を電解槽に送り



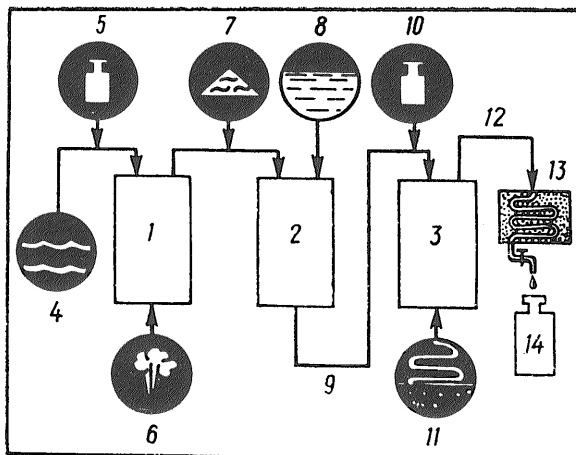
第2図 シバーシュ瀉(アゾフ海)の塩田 手前に析出した塩層がみえる



第3図 海水からのマグネシウム回収工程 (N.カーライル 1969)
 1—貝殻 2—石灰岩 3—海水
 4—濾過器 5—乾燥濃縮器
 6—電解槽 7—マグネシウムのインゴット

マグネシウムと塩素ガスに分解すると 電解槽から純粋なマグネシウム塊が得られる(第3図)。海水から最初にマグネシウムを取り出したのはイギリスであり 最初に大型工場を建設したのはアメリカである(1941年 フリーポート市近郊)。菱苦土石が海水よりも300倍も多くマグネシウムを含んでいるにもかかわらず 海水からマグネシウムを抽出する方が経済的に有利とされている。

臭素は主に海水から生産されるもう一つの元素であり 工場で行なわれているその回収工程は次のようなものである(第4図)。すなわち 硫酸と塩素が適当な比率で入っている混合室(塔の上にセット)の中にまず海水を入れて揺すり 海水中に溶存する臭素を元素状態になるまで塩素で還元し 硫酸で塩素の加水分解を抑える。臭素が元素状態になった海水は空気が吹きつけられる部分に向かって流れ落ち その気流が海水から臭素を吹きとばし 臭素で飽和した空気は流れとなってソーダ灰の入った吸着塔に送りこまれ そこで生じた臭素酸ソーダと臭化ソーダはさらに硫酸の作用を受けて純粋な臭素になるわけである。さらに改良されたフロー=シートによると 上記空気の流れに無水硫酸を送って臭化水素酸(HBr)を作る。以上のような工程の工場がアメリカのフリーポート市近郊(計画生産能力が臭素各 15,000 t/年の2工場)と ノースカロライナ州キューア=ビーチ(最大生産能力 20,000 t/年)で稼動していたが最近キューア=ビーチの工場は閉鎖され アメリカで産出する臭素総量の約80%はフリーポートの2工場で生産されている。



第4図 海水からの臭素抽出工程 (N.カーライル 1969)
 1—洗滌塔 2—吸収塔 3—蒸発塔 4—海水
 5—塩素 6—空気 7—臭素蒸気飽和水 8—水
 9—臭素酸溶液 10—塩素 11—水蒸気 12—臭素蒸気
 13—凝縮器 14—純臭素

放射性元素資源としての海水

ウラン—将来大きな経済価値をもってくると思われるのが海水中のウランである。その含有率はN. J. キーンらによると 海水 1 l 中 3.34mg に達していることもある。しかし 海水からウランを抽出する方法の開発でもっとも難しい問題はウランに対して感度の大きい適当な吸着剤を選び出すことにあった。イギリスの研究では吸着剤として当初ウランに敏感な成分を含む特殊な樹脂を用いる試みがなされたが その樹脂は吸着能を急速に失ってしまった。そこで無機吸着剤を研究した後 水酸化チタンが選ばれた。それは海水にあまり溶けず 水酸化チタン 1g にウラン約 0.25mg というかなり高い吸着能をもっている。水酸化チタンの吸着性はその調製方法にいちじるしく左右され もっとも吸着性が秀れているのは TiO₂ 60% H₂O 35% Na 5% という組成のゲルで 顆粒状にして使うのがコツである。海水の pH がほぼ8のとき このゲルは電荷の少ない単純な陽イオン(Na⁺ K⁺ Ca²⁺)のイオン交換剤の作用をする。この場合 陰イオン(Cl⁻)交換の確率も小さいながらも注意を要する。pH 値がもっと小さいときには 陰イオン交換の度合いが大きくなる。このゲルはウランをウラニル陽イオンの形で吸着する。同時に チタン パナジウム マンガンが吸着され わずかながらクロム ニッケル 銅も吸着される。さて上に述べた水酸化チタン粒をまずガラス製パットに入れ 最高潮位部の水中に沈める。その海岸部はあらかじめ仕切っておく。この仕切り部分は満潮時に海水に洗われ その底に自然と水酸化チタンが敷きつめられる。

干潮時になると 水酸化チタン粒を機械的な方法で集め 化学工場に送り 炭酸アンモニア溶液処理によってウランを分離する。イギリスの学者 D. ウィルソンの計算によると この方法によれば 年々1,000 t のウランが生産でき その場合の生産価格は1 t 当り10,000—20,000ポンドであるという。この海水ウラン抽出法が有望であるにもかかわらず 天然ウラン鉱の側からの競争にうち勝つに至らず 実用化は未だしである。

金属原料資源としての海水

金—海水からの金の回収計画も関心が持たれつつある。海水が金を含んでいることについては 19世紀中頃にすでに知られていた。1902年 有名なスウェーデンの化学者 S. アレニウスが海洋調査班から依頼されて海水を分析し 金の含有品位が高い($\geq 6\text{mg/t}$) ことを明らかにした。そして金にもっとも富んでいる水域の海水の場合 その金含有品位は11—32mg/t (カリフォルニア湾) からさらに40—50mg/t (オーストラリア沿岸水域) に達するとした。これらのデータにもとづいて D. I. メンデレーエフは世界の海水に約100億 t の金が含まれていると計算した。間もなく 30以上もの海水からの金の生産計画がパテントを得るに至った。ドイツでは 1924—1928年に F. ハーベルを指導者として船舶(「メテオール号」)に特殊な浮実験室が装備され 産金会社・銀行・船主の資金援助の下に海水から金を沈殿させる方法の確立と含金品位の高い水域・海流の発見を目指したが結果は失望であった。海水の含金品位は S. アレニウスが分析した値よりもはるかに低かったのである。

その後も多くの学者たちが海水から金を抽出する方法の開発に努力し続けた。たとえばアメリカの化学者 C. ドウは 1935年頃に F. ハーベルの方法を用いて12 t の海水から0.09mg の金を得たが しかし その方法では経済的に成り立たないことははっきりした。そこで多くの専門家たちは 金その他の金属元素を吸着する性質を備えたイオン交換樹脂の利用に期待をかけた。そして 1955年 ソ連の化学者 A. B. ダバンコフがイオン交換樹脂を用いて 1 l 中に青酸化合物の形で金を数 mg 含んでいた水から金を抽出することに成功したが この種の水は金鉱石から金を青酸ソーダ処理によって回収する際に生ずるもので いうなれば青化製錬の廃水であった。

下って1965年にドイツの化学者 E. パウアーが海水100 l から同じくイオン交換樹脂を用いて 1.4mg の金を抽出し1966年にはソ連の海洋調査船「M. ロモノソフ」号でシュニコフらが同様な方法を用いて海水から 1mg の銀を抽出している。現在では 多くの文献が述べている所によると海水の平均金含有品位は 0.032—0.049mg/t

総含有量は約800万 t とされている。

銅—60年後には高品位銅鉱床が完全に掘りつくされてしまうとされ その頃には D. ダーガンの計算によると低品位銅鉱床の銅採掘量の急増をもたらす 実際上海水と低品位銅からの銅生産量が肩を並べるようになる。我々は海水が複合鉱石として首位を占める時代に刻々近づいているわけである。

特殊資源としての海水

重水—大西洋の2・3の水域で重水が発見できるかも知れないという資料があり 大きな関心と呼んでいる。

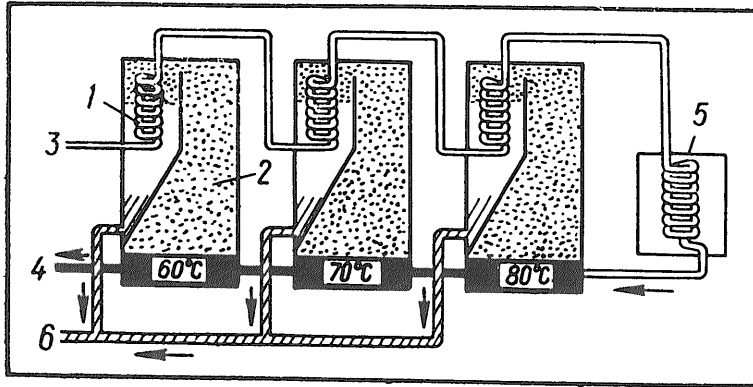
それは 1955年にアメリカの研究者がバハマ諸島沖の軟泥から水を重水化するバクテリアを発見したことに始まる。この事実にもとづいて フランスの学者が一つの仮説を立てた。すなわち 重水は比重が大きいので世界の海の深部にたまるというのである。1965年 ソ連の学者 K. デリュエギンはこの天然重水量を何と274兆 t と試算しているが この数字はまだまだ検討を要するだろう。

水資源としての海水

淡水—鉱工業の発展に伴い 淡水の需要は急速に伸びているが 淡水は現在でも不足資源の一つである。大・中都市化の波も飲料水としての淡水の需要を大きくし(近代都市で必要とする淡水は住民1人当り1日350 l) 農業分野での淡水消費量も巨大である。先進工業国例えばアメリカではカーライル(1971)によると毎日3,500億ガロン(1ガロン=3.785 l)の淡水を消費し さらにダイヤモンド(1970)によれば全世界の淡水の需要が2,000年には1970年の5倍に達すると考えられる。そこでこのような膨大な量の淡水を何処から手に入れるかという非常に難しい問題が起ってくる。淡水の主な供給源の一つが世界の海となることは間違いないだろう。

現在 世界の多くの国々でいろいろな方法を用いた海水の淡水化が試みられ 或は実用化されている。その方法には大きく分けて2種のものがある。第一の方法は淡水を抜き出し 含有成分を残す方法 第二の方法は含有成分を抽出し 淡水を残す方法である。前者の方法でもっとも簡単かつ昔から使われているのが蒸溜法である。最近では熱効率をよくするために工夫がこらされ(第5図) 熱効率を90%近くまで上げることに成功しているが それでもエネルギー消費量が膨大なことは共通した欠点と言える。

そこで現在 加熱・蒸溜の場合よりもはるかに少いエネルギーですむ凍結工程を利用した淡水化装置が開発さ



第5図
海水の淡水化装置と工程 (N. カーライル
1969)
1—凝縮器
2—蒸化器
3—海水
4—濃塩水 (廃水)
5—加熱装置
6—淡水

れつつある。海水が凍るときに純水の氷ができる現象は昔から知られていることで 南極大陸で越冬した研究者たちがすでに体験済みのことでもある。しかし 現在組立に成功しているのは真空冷却法を用いた実験淡水化装置だけである (アメリカのレイスビル=ビーチ)。

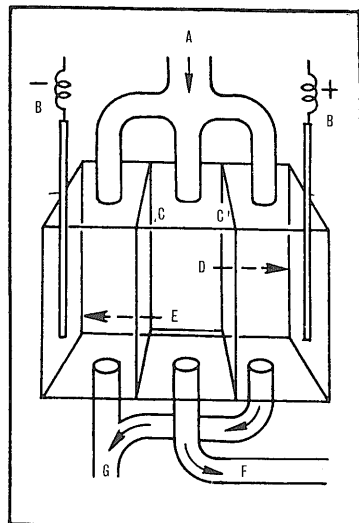
第二の方式の一つ 電気透析法を用いても溶存する塩類を陰イオンと陽イオンに解離させて海水を淡水化することができる (第6図)。だが この方法による淡水化はまだ経済的な難点をもっている。第二方式のもう一つの方法である電気吸着法はきわめて有望とされている。その基本は 電気透析装置の2枚の半透膜の間に CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が半透膜上に析出するのを防ぐことによって 同装置の効率をいちじるしく高めるような膜をセットする ということに尽きる。

さらに大きく期待されているのが原子炉の利用である。ソ連では カスピ海の沿岸 シェフチェンコ市に世界初の 原子炉利用淡水化工場が建設された。その原子炉

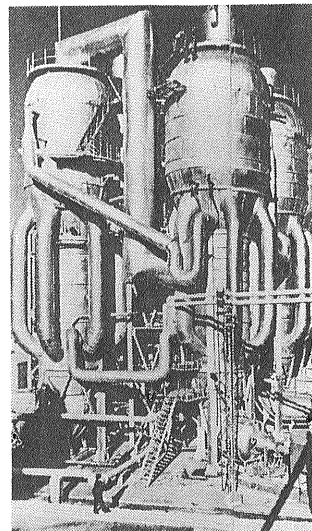
(高速中性子炉) では 15万kW/h の電力と12万 t/日の淡水が作り出されている。重油をたいている従来のシェフチェンコ市の淡水化工場は1昼夜約10万 t の淡水を送り出しており 原子炉利用淡水化工場の稼動によって淡水の生産は倍化したわけである (第7図)。原子炉利用淡水化工場産の淡水はきわめて廉価であるが それでも原価はソ連の水道料金を越えている。

海水の淡水化と平行して その残渣である塩水から食塩・マグネシウム・硫黄・カリウム・臭素・硼素など有用成分が抽出できるので 淡水化経費は全体としてかなり相殺される。1971年の E. ウエンクのデータによると 世界各国で建設され或は建設されつつある淡水化工場は合計 680 に達している。

生物利用—将来 海水からの元素抽出に生物活動が広く利用されるようになる と考えられている。この種の好例が海藻 *Laminaria* からの沃素の生産で 1850年



第6図
電気透析法による
海水の淡水化装置
と工程 (N.カー
ライル 1969)
A—海水
B—電極
C—透析膜
D—塩素イオン
E—ナトリウム・
イオン
F—淡水
G—濃塩水



第7図 世界初のシェフチェンコ高
速中性子炉淡水化工場

頃からすでにイギリスで 広く行なわれていた実績をもっている。海水中には0.05mg/l または0.000005%の沃素が含まれているが この *Laminaria* 中の沃素含有率は 0.5% (乾量) に達しているのである。さらにバナジン 鉛 銅などの元素が生物中に多量に蓄積している資料もあり とくに シパーシュ型ないしカラー・ボガス=ゴール型の入江や潟が著名である。

(筆者は 鉄床部)