

# 水 銀 の 話

④

岸 本 文 男

山田敏一技官が 3回にわたって 主として日本の水銀鉱業の歴史と水銀鉱床について述べてきました。そこで 筆者は一般的な事ながらと世界の水銀についてお話ししましょう。

水銀の性質 水銀は常温で液体である唯一の金属元素です。その元素番号は80 原子量200.61 比重13.55 銀白色で 溶融温度-38.7℃ 気化温度357.25℃ 銀の電気伝導を100とした比1.58という性質をもっています。

そして 水銀は熱せられると いちじるしく膨脹し 0℃から100℃の間では 気体の体膨脹にほぼ比例します。また水銀は常温でも揮発し 20℃での水銀蒸気圧は0.0013mm水銀柱 100℃では0.279mm水銀柱です。

この水銀蒸気はきわめて毒性が強く 連続してこれを吸うと あるいは皮膚呼吸で吸収すると ごく少量でも重い中毒にかかります。かくいう筆者も かつて中毒しまっすぐ歩くことができなかつた苦い経験があります。水銀の化合物はかなり多く アマルガム・酸化物・硫化物・硫酸化合物・ハロゲン化合物・硫酸塩化合物・硝酸塩化合物などを作りますが その中の水銀は1価か2価です。

アマルガム(水銀の合金)は 金・銀・亜鉛・鉛・アルミニウムなどの金属を水銀中に直接溶解して 簡単に生ずるものです。水銀の酸化物としては 1酸化物  $Hg_2O$  と 2酸化物  $HgO$  が知られています。水銀の硫化物は 水銀鉱物の中でもっとも天然に広く分布している化合物で 数種のものが認められていますが なかでも重要なのは赤色の硫化水銀(辰砂)と黒色の硫化水銀(淮辰砂)です。いずれも水には溶けがたく(第1図) 実際的には溶けないといつて差支えないほどですが 硫化ソーダ溶液には簡単に溶けて  $mHgS \cdot nNa_2S$  型の錯化合物を作ります。

水銀 (HgS)	銀 (AgS)	銅 (CuS)	鉛 (PbS)	亜鉛 (ZnS)	鉄 (FeS)
水銀					
銀					
銅					
鉛					
亜鉛					
鉄					

低 ← ———— 硫化物として水に対する溶解度 ———— → 高

第1図 シュールマンの硫化物溶解系列図(水に対して)

ハロゲン化合物のうちでもっとも価値があるのは 薬用として広く用いられてる塩化物(昇汞  $HgCl_2$  と甘汞  $HgCl$ )です。

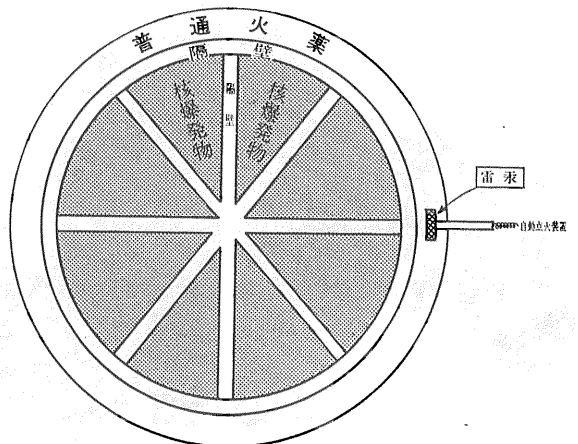
硫酸水銀として わずかに水に溶解し得る  $HgSO_4$  は自然界にも存在していますが おそらく これは辰砂と硫酸との直接反応によるものではなく 辰砂の変質生成物である自然水銀もしくは赤色2酸化水銀(モントロイダイト montroydite)と硫酸との反応によるものでしょう。硝酸水銀( $Hg(NO_3)_2$ )は 鉱業・土木あるいは戦争手段に重要な雷汞( $C_2Hg(NO_2)_N$ )を得るための中間生成物です。

シアン化水銀はきわめて毒性の強い化合物で ときには医薬用に用いられることもあるようです。

水銀の用途と需給 重要工業部門における水銀の利用価値の大きさとその利用範囲の広さから 水銀は東側諸国でも 西側諸国でも戦略物資として取り扱われたが 今では 西側諸国の東西貿易の輸出入品目の中には 水銀は入っていません。

さて 水銀とその化合物のおもな用途について 簡単に触れておきます。

まず基礎化学工場では アセチレンから錯酸アルデヒドを製造するための触媒として 硫酸水銀が用いられ また 食塩を電気分解して塩素と苛性ソーダを製造する際に 今日では 高純度の苛性ソーダを得ることができ



第2図 原子爆弾の内部構造(模式図)

第1表 アメリカの用途別水銀消費量 (単位 t)

用途	1962	1964	1966
農薬用	147.18	108.47	81.90
アマルガメーション用	10.32	23.01	16.73
触媒用	30.15	22.63	66.65
歯科用	70.14	90.11	46.58
電気器機用	398.96	368.81	470.68
電解電極用	252.33	330.23	398.16
実験用	60.44	638.80	54.13
工業機器用	178.92	171.53	147.66
塗料用	161.40	187.85	272.62
製紙・パルプ工業用	89.70	74.11	21.11
製薬用	116.54	174.12	126.55
雷汞用その他	426.77	266.82	539.30
計	1,942.85	2,456.49	2,242.07

第2表 日本の用途別水銀消費量 (単位 t)

年 度	1945	1965
火薬(雷汞)	23	1.5
塗料	39	—
奇性ソータ	174	505
有機合成触媒	53	591
無機薬品	68	349
機械計	44	62.5
医薬	18	8
農薬	88	239
その他	11	23
計	518	1,779

第3表 日本の最盛期鉱山別水銀生産量(1944年) (単位 kg)

鉱山名	生産量	鉱山名	生産量
愛山	174	西舎	697
北八	339	神生	4,890
八十	2,379	大和	5,227
大神	455	多武	64
イトムカ	195,784	由岐	316
置戸	9,931	佐伯	3,066
十勝	9,280	千早	生産した記録なし 1943年は689kg
瓜幕	2,941		
天塩	11,388	計	246,999
幌加内	80		+千早鉱山分

の水銀陰極が用いられています。それに特殊な水銀塗料は、船底塗料として他と代えがたいものです。

比較的広く用いられているのは、前述の雷汞です。原子爆弾でも、その起爆薬は雷汞なのです(第2図)。水銀整流器、石英-水銀ランプ、温度計、圧力計、拡散真空ポンプなどは、水銀を用いることなしには全く考えることもできません。農業の分野では、害虫卵の駆除剤として用いられ(最近では、米の中に水銀が蓄積し、人体に害を与える問題で使用禁止の方向にあります)、薬用としての水銀は、昇汞・甘汞のほか、各種の軟膏剤に、また歯科用アマルガムや各種医療器具に用いられています。

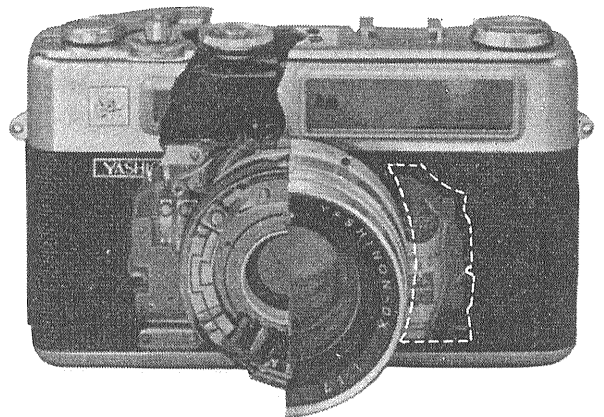
近來、大きな関心と呼んでいるのは、動力学における水銀の利用、すなわち、水銀蒸気ボイラーおよびタービンに水銀をうまく用いる問題です。これは、水銀を用いた設備と水を用いた設備とを適当に組み合わせ、水銀蒸気の凝縮熱を利用して、能率を高めようとするものです。このような水銀-水によるエネルギー工学的な装置は、水蒸気ボイラーに比較して、燃料消費量が半分近くに下がって、しかも熱効率は38~45%高くなります。もう一つ、最近になって使用され始めた水銀乾電池も注目すべき新用途です。小型・強力・半永久性というその特徴が、人工衛星から小型の携帯用機器の世界、たとえばカメラ(第3図)にまで生かされるようになりました。

以上のような水銀の用途にしたがって、それぞれの消費量を、アメリカと日本を例にして、紹介しておきます(第1・2表)。

なお、アメリカの場合、1880年から1943年の間に主として軍隊用の消毒薬の製造に他の国の場合とは比較にな

らないほど大量の水銀を消費したことは、大きな特徴です(年間平均503t、雷汞用の場合が103t)。これが交戦中の各国にも売却され、少なからぬ利益をアメリカにもたらしたわけです。

文献によると、主としてヨーロッパとアメリカの鉱床から1500年から1950年にいたる間に約67万tの水銀が生産されていますが、そのうちで20世紀に生産されたのは、年平均約4,000t~4,500tです。そしてその約70%はアルマデーダ鉱山(スペイン、約206,000t)、イドリ



第3図 カメラに用いられている水銀乾電池

第4表 世界の水銀生産量の推移 (単位 t)

暦年	産額	暦年	産額	暦年	産額	暦年	産額
1911		1925		1939	4,200*	1953	5,520
1912		1926		1940	6,100*	1954	6,110
1913		1927		1941	8,000*	1955	6,380
1914		1928		1942	9,200*	1956	7,625
1915		1929	5,610	1943	8,200*	1957	8,490
1916		1930	3,800	1944	5,600*	1958	8,660
1917		1931	3,400	1945	3,900*	1959	8,040
1918		1932	2,850	1946	5,310	1960	8,760
1919		1933	2,040	1947	5,800	1961	8,280
1920		1934	3,650	1948	3,700	1962	8,450
1921		1935	3,460	1949	4,180	1963	8,245
1922		1936	4,300*	1950	4,930	1964	8,880
1923		1937	4,600*	1951	5,070	1965	9,520
1924		1938	5,100	1952	5,210	1966	9,180

\* 印はソ連を除いた数字

ア鉱山(ユーゴスラビア 90,000 t 以上) ファンカヴェリカ地方(ペルー 65,000 t 以上) モンテ・アミアタ地方(イタリア 約55,000 t) ニュー アルマーデン鉱山(アメリカ 約40,000 t) の5鉱床群から採取されたものです。

世界の水銀生産量が最大になったのは 1941年の9,200 t と1965年の約9,500 t です。日本の場合は1944年で その年の鉱山別生産量は第3表の通りです。なお 世界には前記5大産地のほかに とくに20世紀に入って開発された多数の小規模な水銀鉱床があって その多くは年間生産量が10~15 t 以下のものです。たとえば アメリカでは1942年に184鉱山から1,753 t が生産されています。

第4表は 最近における世界の水銀生産量を示した表です。これをみると 水銀の生産量がかなり変化しています。その原因の第1は水銀価格の変動にあります。たとえば 戦時ないし戦争準備期における水銀価格の上昇は水銀生産量を急激に増大させるのに対し 経済恐慌時の水銀価格の暴落は水銀生産量の大幅な減少を呼びかけて幾つかの国では完全に生産ストップになったことさえあります。なお第2次世界大戦のとき 水銀の需要が非常に大きくなったのに その重要な生産国であるスペインとイタリアがドイツに押えられていました。

そのために カナダ メキシコ アジア 南アメリカなどの新しい水銀生産企業が生れることとなったわけです。

通常 水銀価格は1フラスコ当りのドルであらわされます。1フラスコ単位とは 1927年以前には 34.05kg でしたが 1928年から 34.5kg と国際的に定められた水銀量の取り引き単位のことです。第5表は価格の1例です。

第5表 水銀価格(1965.1~1966.3の推移)

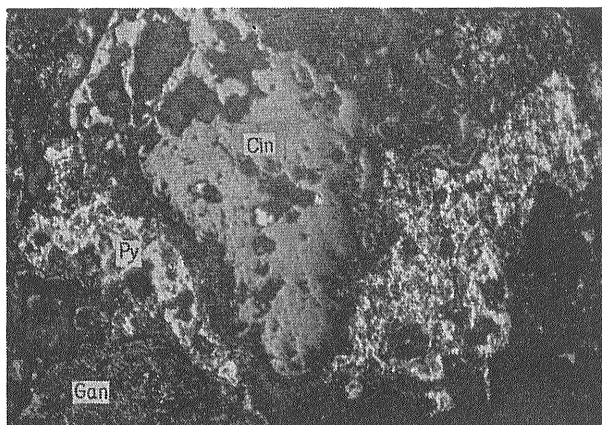
年月	国内価格(円)	ニューヨーク(ドル)	ロンドン(ポンド)	欧州港cif(ポンド)
1965. 1	124,000	478.5	152	162
2	124,000	475.0	170	172
3	124,000	475.0	172	184
4	170,000	499.3	198	201
5	170,000	628.8	220	241
6	170,000	709.1	256	274
7	国内輸出 ストアウト 167,500	673.8	265	277
8	230,000	595.7	265	245
9	230,000	624.0	258	235
10	210,000	610.9	248	233
11	210,000	545.5	211	196
12	200,000	533.1	200	193
1966. 1	190,000	509.3	195	186
2	180,000	457.6	174	168
3	160,000	411.5	160	165

参考までに 水銀生産量が世界で最高に達した1941年と1965年の水銀と他の金属の生産量を比較してみると次のようになります。

	1941(単位 t)	1965(単位 t)
銅	2,550,000	5,070,000
鉛	1,850,000	2,710,000
亜鉛	1,750,000	4,258,000
アルミニウム	1,045,000	6,727,000
錫	237,000	203,000
ニッケル	136,000	437,000
アンチモン	44,400	60,600
水銀	9,500	9,500
銀	8,550	7,910
金	1,290	1,450

鉱石のタイプ 水銀鉱石のタイプは 製錬・蒸溜の方法を左右する鉱石の性質を基準にして分類すると 便利なようです。そこで 水銀鉱物だけが抽出の対象となる鉱石(単成水銀鉱)と 別の抽出対象となる金属鉱物と組み合わせた鉱石(複成水銀鉱)に大分けされます。そしてさらに この両タイプの鉱石はそれぞれ構成金属鉱物別に細分されます。というのは そのように細かく分類された水銀鉱石は それぞれ製錬・蒸溜の進め方と方法が違うからです。すなわち 水銀鉱石には 次のようなタイプと細かな区分が認められています。

I 単成水銀鉱 実際上 このタイプの鉱石を構成している鉱石鉱物は 辰砂 准辰砂 自然水銀 幾つかの水銀セレン化物です。このタイプの鉱石は 水銀鉱石にもっとも多く認められるものですが これはまた次のように細分できます。



第4図 大口鉱山金銀石英脈中の辰砂

- (1) 辰砂を主とする鉱石 (例 アルマーデン鉱山・大和水銀鉱山など)
- (2) 自然水銀を主とし 辰砂も多い鉱石 (例 イトムカ鉱山)
- (3) 准辰砂を主とし 辰砂も多い鉱石 (例 ザカルパチヤ鉱床)
- (4) 辰砂を主とし ティーマナイト( $HgSe$ )に富む鉱石 (例 マリスヴェイル鉱床)
- (5) 辰砂を主とし シュヴァルトツ鉱に富む鉱石 (例 ヴァウムホルデル鉱山)

II 複成水銀鉱 この種の鉱石を構成するおもな鉱物は 辰砂のほかに 輝安鉱 リビングストーン石 鶏冠石 雄黄 鉄重石 錫石 四面銅鉱など 種類が豊富です。この種の水銀鉱は 次のように細分されます。

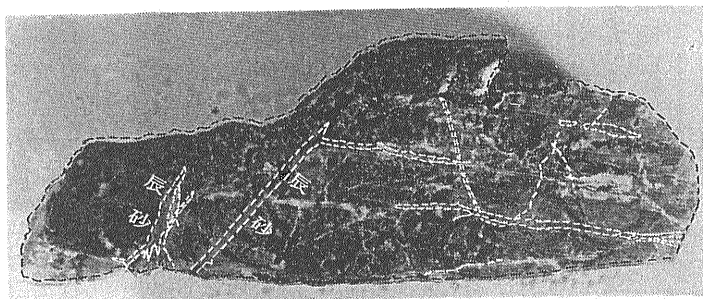
- (1) 辰砂一輝安鉱々石 (例 ニキトフカ鉱山・万山場鉱山など) 概して輝安鉱は 水銀鉱石中の混入物として かなりひんぱんに認められる鉱物ですが この種の鉱石からなる鉱床の場合に 世界のアンチモン生産実績の中で注目すべき生産量を記録している例は比較的まれで ソ連の場合だけが例外的です。これは おそらく 辰砂-輝安鉱々石の製錬がきわめてむずかしいために ソ連以外の国々では 水銀鉱床の鉱石中に輝安鉱が賦存していても それを安直に無視してしまうからでしょう。
- (2) リビングストーン石を主とする鉱石 (例 フィツコ鉱山)。リビングストーン石 ( $HgS \cdot 2Sb_2S_3$ ) を主とする鉱石を伴った唯一の著名な稼行鉱床が メキシコのフィツコ鉱山の鉱床です。

この鉱床は 最近まで 水銀の鉱床として有名なかたけでした。アンチモンの鉱床としては 製錬技術上むずかしい問題をかかえていたので 1837年まで無視されていました。たとえば1869年から1943年までの間でさえ 約 2,500 t の水銀が精製されたのに対して アンチモンの生産量は 738 t にすぎなかったのです。しかしこんにちでは フィツコの鉱床は むしろアンチモンの鉱床として取り扱われ 水銀はその副産物のように考えられています。

- (3) 辰砂を主とし 鶏冠石に富む鉱石 (例 丹生水銀鉱山) 通常 雄黄や含水銀鶏冠石を伴い 比較的 多く認められる鉱石です。しかしこの種の鉱石から水銀を蒸溜する場合には 砒素の硫化物が高温で簡単に昇華するため 水銀蒸溜精製工程はきわめてやっかいなものになります。
- (4) 鉛・亜鉛・銅鉱物を主とし 水銀を伴う鉱石 (例 小坂鉱山内の岱鉱床・サンタンデル鉱山)。この場合 必ずしも水銀の産状や鉱物名が明らかになってはいませんが 主要金属の製錬ダストから数 100~数 1,000 kg/年の水銀が得られているものです。日本の黒鉱々石や浅〜中熱水性の第三紀鉛・亜鉛鉱脈の場合には その製錬ダストに注意してみる必要があると思います。
- (5) 錫鉱物を主とし 水銀を伴う鉱石 (例 サルジニア島の錫鉱床)。上の場合と同様に 錫鉱石の製錬ダストから 毎年数100kg 程度の水銀が回収されている場合があります。

以上は 水銀を回収あるいは蒸溜している鉱石のタイプとその細分です。もし水銀鉱物がごく少量認められるだけで 水銀を蒸溜ないし回収するほどのものでない場合をあげるとすれば もっと多くの複成鉱石的な例が認められます。たとえば 金・銀鉱と辰砂(大口鉱山)(第4図) 硫黄鉱と辰砂とリビングストーン石(松尾鉱山) マンガン鉱と辰砂(赤松鉱山)(第5図) ニッケル鉱と辰砂(若山鉱山) 含銅硫化鉄鉱と辰砂(白滝鉱山) 金・銀・アンチモン鉱と辰砂(津貝鉱山)などが その例です。

水銀鉱石の製錬 水銀の製錬法は いろいろと工夫された歴史をもっていますが 要するに乾式法と湿式

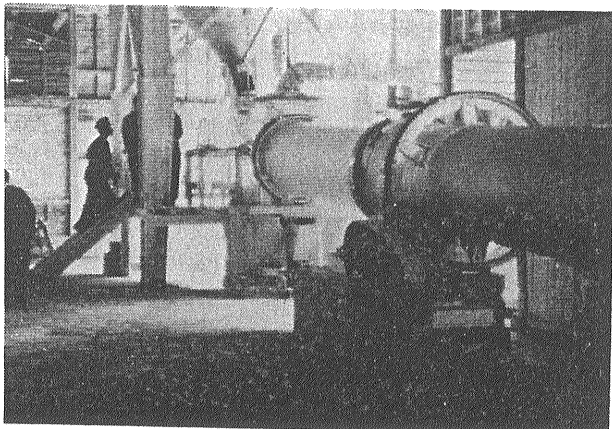


第5図 赤松鉱山のマンガン鉱石中の辰砂

法とがあり 前者は主として水銀の物理的な特性を 後者は化学的な特性を利用した方法です。 現在 世界各国で用いられている水銀鉱石の製錬法は 乾式法に属する各種の蒸溜システムで 鉱石を適当な大きさに砕いただけのものを用いる直接蒸溜法か あらかじめ選鉱した選鉱精鉱を用いる選鉱蒸溜法のいずれかが用いられています。 どちらの方法を用いるかは 生産規模の大きさ 鉱石のタイプ 鉱石の水銀含有品位 おもな脈石の種類 主要鉱石鉱物の種類で決められます。

たとえば 単成水銀鉱の場合には 品位 0.2~0.3% Hg 以上 (とくに生産規模が大きければ0.1%以上) で辰砂を主要鉱石鉱物とするときに直接蒸溜法が用いられますが 品位がこの条件を満たしていても イトムカ鉱山のように自然水銀が多い鉱石 (自然水銀:辰砂=7:3) は選鉱過程(第7図)で大部分の自然水銀を分離・採取してから 蒸溜されます。 鉱石中の水銀品位が低いと 水銀実収率は極端に低くなりますが 上記の最低平均品位の鉱石をロータリー・キルン(第6図)で蒸溜する時は 少なくとも90%をこえ ときには98%に達する高い実収率を保つことができ 平均品位1~2%の高品位単成水銀鉱(辰砂鉱)の場合には 設備の比較的簡単なレトルト炉を用いても 72~85%の実収率を維持することができます。 もしレトルト炉に供給する高品位辰砂鉱のおもな脈石が炭酸塩鉱物であれば 珪酸塩鉱物をおもな脈石とする場合よりも 実収率ははるかに高くなり 85%をこえるようになります。

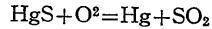
複成水銀鉱の場合には 水銀含有品位が高くて一般に Hg 1%をこえ鶏冠石を随伴しないか あるいは微量のときに直接蒸溜法が用いられることもあります。 通常は選鉱蒸溜法を用いるか さもなければ 水銀鉱物以外のおもな稼行対象となっている金属の製錬ダストから回



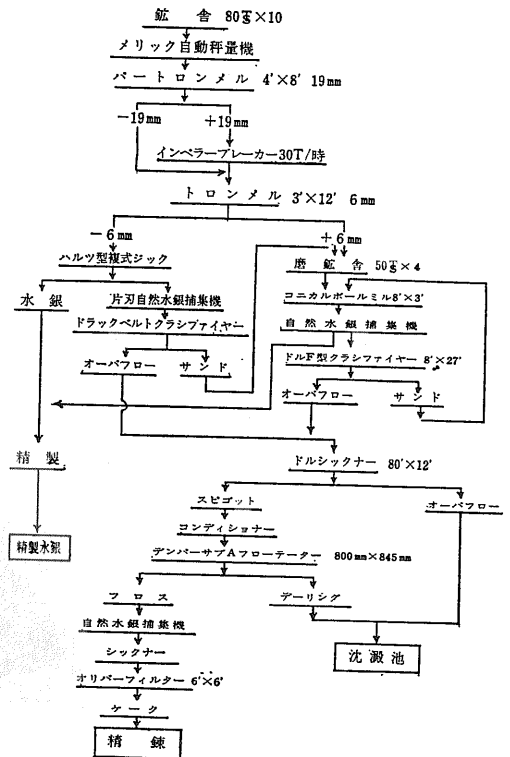
第6図 奈良県神生水銀鉱山のロータリー・キルン

取されます。 水銀—アンチモン鉱石の場合をみてみましょう。 この複成鉱石中でアンチモンの品位が水銀の品位よりも高い場合には 直接に焙焼して水銀を蒸溜し その後にスート中の水銀を回収し 残る焙焼処理済みの鉱石と水銀の回収処理済みのスートからアンチモンを精練・回収します。 この種の鉱石の処理で実績をあげているソ連では 前半の製錬は水銀蒸溜工場で 後半の製錬はアンチモン冶金工場で それぞれ別個に行なっているようです。 アンチモン品位が低い場合には まず機械選鉱を行なってアンチモン・水銀精鉱を得てから前記の手順で蒸溜・冶金の作業を行ないます。

さて 水銀鉱の直接蒸溜ですが それには通常大きさ 50mm 前後に揃えた鉱石を温度700℃~800℃で酸化焙焼する方法を用います。 この温度は



であらわされる きわめて迅速かつ完全な辰砂の分解を保証できる温度です。 そこで ガスの形で分離した水銀(気化温度357℃)は 炉ガスとともに炉から特殊な凝縮装置に入り その装置を通して液状のこの水銀となるわけです。 この焙焼炉には 幾つかの形式のものがありますが 大きく分類すると 衝風炉・反射炉・レト

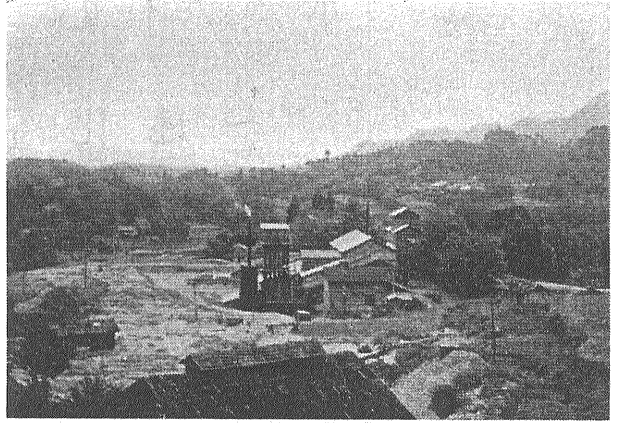


第7図 イトムカ鉱山の選鉱系統図

ルト炉・多炉底炉・筒状炉に分けられましょう。そのうち経済的で生産性が高く、近代的な最適の炉は筒状炉の代表的なロータリー・キルンです。

いずれの炉の場合でも水銀蒸気が炉ガスとともに空冷式、水冷式あるいは両者併用式の金属管を通して凝縮器（コンデンサーとも呼ぶ）下部の受器に入るとそこに金属水銀（液体）と金属水銀を少なからず含有した煤状の物質（スート）がたまります。このスートは微細な水銀滴と鉱塵アンチモン酸化物、砒素酸化物などの混合物で、水銀含有量が80%に達することもあります（大体は35～50%）。このスートに石灰を混ぜて手でもむと、台を少し傾斜させておけば、次々に分離した金属水銀が台の低い部分にたまります。凝縮器下部の受器に直接たまった水銀も、スートから回収された水銀もまだかなりの不純物を含んでいますから、酸で洗わなければなりません。日本では硝酸と硫酸を、ソ連では比重1.2の硝酸を以上の水銀に加えて高々純度の石英ガラス製フラスコに入れ、機械的に振とう（1～4時間）した後、鉄製容器に水銀だけを収納して商品にしています。焙焼による水銀実収率は、同じ炉を用いた場合、焙焼温度と焙焼時間に規制され、また焙焼時間は鉱石の性質に大きく左右される変数です。たとえば緻密な鉱石を焙焼する場合よりも、孔隙に富む鉱石を焙焼する場合の方が、短時間でほとんど完全に水銀を分離することができます。

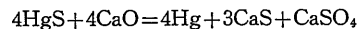
正常な蒸溜過程の進行を妨げる、鉱石中のもっとも有害な混在物となるのは砒素です。何故なら3酸化砒素（砒素の普通の酸化物）の蒸気圧は、温度500℃で760mm Hgに達するものですから、したがってこの3酸化砒素は、炉の作動温度700℃～800℃では完全に昇華して凝縮設備のシステム中に沈殿し、水銀の移動をさま



第8図 水銀製錬所（奈良県大和水銀鉱山）

たげ実収率を下げ、大量のスートを作る原因となるからです。なお、水銀の完全な回収が要求されるのは生産量を高める必要からだけでなく、蒸溜設備の各接合部とくに凝縮システムの各接合部を厳密に密封して、水銀蒸気の猛毒性から労働者を保護する必要があるためでもあります。

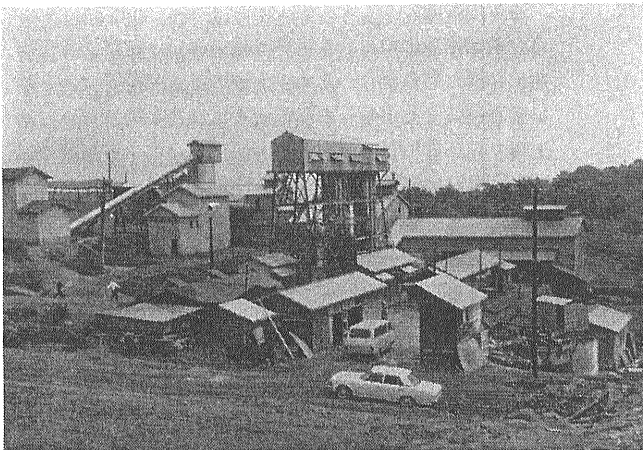
比較的少量の高品位鉱や水銀精鉱を蒸溜する場合には設備の簡単なレトルト炉が用いられます。この炉は一般に4～6個の鉄製レトルトを塗りこめた炉で、そのレトルトの一端から鉱石もしくは精鉱を入れて蓋をし、他端を凝縮システムに接合し、送風器を用いてそのシステムに水銀蒸気を送りこむ装置のことです。加熱するための燃料は石炭や「オガ屑」など、どんなものでも利用できます。レトルト炉中における辰砂の分離過程は、酸欠の中で進行するわけですから、鉱石や精鉱は生石灰を混ぜて封入されます。このような条件下では辰砂の分解反応は、次のように行なわれます。



全体として、水銀の製錬所はこじんまりとまとまり、比較的小規模なものです（第8図）。平均的な生産力の水銀製錬所を建設するために必要な土地面積は、きわめて小さくてすみます。動力を必要とするのは、鉱石の粗砕、送風器の場合によっては（ロータリー・キルン）炉の回転ぐらいのもので（第9図）。

わが国でも、外国でも、かつてレトルト炉が多用されていましたが、次第にロータリー・キルンに代り、しかもオートメーション化されつつあります。その代表的な例が、奈良県大和水銀鉱山の製錬所であるといえます。（つづく）

（筆者は鉱床部）



第9図 北海道屯昇殿鉱山の焙焼工場（ロータリー・キルン）