

わが国のヨード資源

福田 理おさむ

1. ま え が き

地下資源といえど 誰でもすぐ思い浮かべるのは 石油・石炭などの燃料鉱物や 各種の金属鉱物であろう。これらはいずれも鉱業法の対象となる法定鉱物である。しかし 法定鉱物だけが地下資源として重要なのではない。製品の9割近くが輸出され 毎年40~50億円もの外貨をかせいでいるヨード(ヨウ素)もその1つである。現在ヨードを輸出しているのは わが国とチリだけである。しかも 輸出量の比率は わが国の2に対してチリはおよそ1である。ヨードといえどチリだけが有名で 現在では わが国が世界一のヨード生産・輸出国であることは あまり知られていない。また 一般にヨードはヨードチンキの原料として知られている程度で どんな物質で どんどころに使われているかを知っておられる方は むしろ少ないであろう。そこで 本稿においては まずヨードに関する一般の知識を紹介し 次いでチリおよびわが国のヨード工業とヨード資源の概要について述べることにする。

2. ヨードの歴史

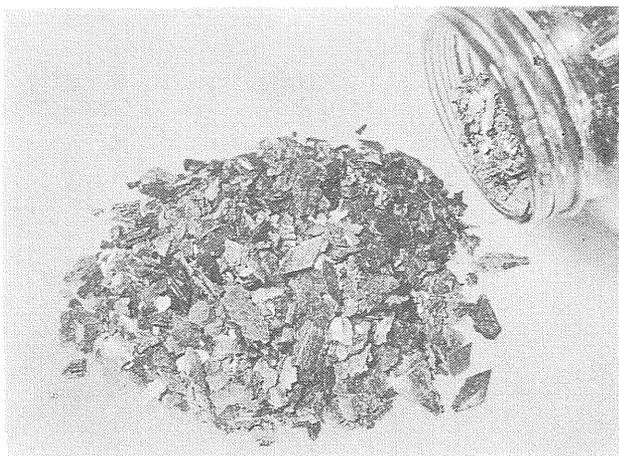
ヨードが発見されてから 今日のように大量に使われるようになるまでの歴史を 年表の形でふりかえって見よう。

- 1776年 フランスの化学者 Cadet は 海藻灰を酸で処理している最中に 青緑色の物質を観察したが その当時は注目されなかった。
- 1811年 硝酸カリウムの製造に従事していた フランスの Courtois は 容器の腐蝕が著しいので その原因を追求し ソーダ灰中の不純物が原因であることを発見した。当時 ソーダ灰(炭酸ナトリウム)は 海藻を焼き 浸出して製造されていた。彼はソーダ灰の不純物を集め 酸その他で処理して 黒色の金属光沢を有し 加熱すると紫色の蒸気を発生する物質を得た。
- 1813年 フランスの Gay-Lussac が Courtois が見つけた物質が 塩素と著しい類似性を示し その水素化合物が塩酸に似ていることなどを知り この物質が新しい元素であることを確かめ ギリシア語の紫色を意味する *Λωειδίη* (Ioeidyd) から これを *iode* と命じた。Clement が Courtois の論文を *Institute de France* で報告した。
- 1814年 Gay-Lussac が有名な "Mémoire sur l'iode" を刊行した。Gay-Lussac の研究室の J. J. Collin と H. G. de

Claubry が 有機物のヨウ素化合物を研究し 同時にヨードによる澱粉糊の着色反応(ヨード-澱粉反応)を発見した。

フランスの Tissier が海藻灰によるヨードの工業的製造に成功した。

- 1816年 Prout がゴイタ病の治療にヨードを使用した。
- 1828年 Buchanan がヨードチンキが外傷処理に有効なことを認めた。
- 1839年 フランス スコットランド アイルランド ノルウェーおよびオランダなどのヨードの年生産量が 合計 2.5~4 t に達した。銀板をヨード蒸気で処理する銀板法(ダゲール法)による写真術が発明された。
- 1851年 ガラス板上のコロディオン層にヨウ化銀を生成せしめることを原理とする写真術 すなわち湿板法が成功した。
- 1860年 フランスだけで 24,000 t の海藻灰から60 t のヨードの産出を見るに至った。アメリカの薬局法に *Linemetum iodi* (ヨードチンキの前身) が採用された。
- 1862年 E. H. von Baumhauer がジャワ島東部の油田鹹水中に多量のヨードが含まれていることを紹介した。
- 1864年 チリ硝石の製造廃液によるヨード製造が開始され 年産量 1.5 t が記録された。*Linemetum iodi* がイギリスの薬局法にも登録された。
- 1868年 チリのヨードの年生産量が15 t に達した。チリのヨード輸出が始まった。
- 1874年 チリのヨードの年生産量が33 t に達した。
- 1879年 チリのヨードの年生産量が77 t に達した。
- 1888年 わが国でも海藻灰によるヨードの製造工場が東京に建設され 工業的製造が開始された。
- 1893年 チリのヨードの年生産量が600 t に飛躍し 世界のヨ



写真① ヨードの結晶(伊勢化学[株]提供)

ード市場に支配的な地位を獲保するに至った。

1909年 わが国のヨードの年生産量が35 tに達した。

1911年 ジャワ島でヨードの生産が開始され ヨウ化銅として欧州市場に見参した。

1916年 わが国のヨードの年生産量が294 tに達し 海藻ヨード生産国として首位を占めるに至り イギリス ドイツ ベルギー スウェーデンおよびデンマークなどの西欧諸国をはじめ 80か国に輸出されるようになった。

1924年 ソ連で油田鹹水によるヨードの製造が開始された(バクー油田地方)。

1927年 米国カリフォルニア州ロングビーチで ヨードを多量に含む油田鹹水が発見された。

イタリア政府が サルソ・マツジョーレの鉱泉水を使って ヨードの製造に着手した。

三重県伊勢市にもヨード工場が建設され 海藻灰によるヨードおよびヨウ化カリウムの製造が開始された。

1928年 米国で油田鹹水によるヨードの製造が開始された。

1929年 チリのヨードの年生産量が1,650 tに達した。

1933年 米国のヨードの年生産量が200 tに達した。

1934年 三笠商会(相生工業(株)を経て 合同資源産業(株)となる)が 千葉県夷隅郡上淹に銅法によるヨード工場を建設した。

1937年 大多喜天然瓦斯(株)が 千葉県夷原市および大多喜町に 澱粉法によるヨード工場を建設した。

日本-チリ ヨード協定により わが国のヨード輸出量が年間25 tに制限された。

1938年 わが国のヨード輸出量の枠が年間75 tまで拡張された。

1953年 チリの第1次ダンピング。

わが国のヨードの年生産量が348.6 tに達した。

1954年 チリの第2次ダンピング。

戦後の日本-チリ ヨード協定成立。

1956年 同上の改定協定成立(3月28日)。

チリ側より協定破棄(8月27日)。

チリの第3次ダンピング(10月から)。

1958年 チリの第4次ダンピング(3月から)。

わが国のヨードの年生産量が711.4 tに達した。

1959年 日本輸出ヨード工業組合の設立が認可された(5月26日)。

日本-チリ紳士協定成立(10月13日)。

1963年 日本-チリ ヨード新協定成立(7月15日発効)。

1967年 わが国のヨードの年間輸出量が2,909 tに達し チリを追い越して わが国が世界一のヨードの生産国・輸出国となった。この年 チリのヨードの年間輸出量は 前年の2,810 tから1,934 tに激減した。

3. 元素としてのヨード

ヨード(ヨウ素; 英 Iodine, 仏 Jode, 独 Iod)は周期表中の第7属ハロゲン元素のなかの一元素で 元素としての一般的性質は 次のようにまとめられる。

原子番号	53
原子量	126.92
常温における状態	暗紫色の鱗片状の結晶(単斜晶系)
密度	4.932
融点	113.7°C
沸点	185.4°C

ヨードのおもな溶媒に対する溶解度と溶液の色を表1に示す。溶液の色については 種々の説がある。紫色溶液の吸収スペクトルは ヨード蒸気のスペクトルに等しいから そのなかではヨードは分子状を呈し 褐色溶液のなかでは溶媒と結合しているといわれている。

ヨードはハロゲン族中唯一の常温で固体である非金属元素である。また 原子量も同族中もっとも大きいといわれていたが 1940年にアスタチン(Astatine 原子番号85 原子量210)が発見されたので 現在ではそうでない。なお 英語の iodine は Gay-Lussac とほとんど同時にこの元素の確認のための実験を行なったイギリスの Davy の命名で 語原は Gay-Lussac によるフランス語の場合と同じである。わが国では 古くはヨジウムなどと呼ばれたこともあるが 現在では 常用語では "ヨード" また学術的には "ヨウ素" と呼ばれている。

4. 自然界におけるヨード

他のハロゲン元素と同様に ヨードは親石元素であることはもち論であるが 同時に親気元素でもあり また 幾分親銅元素の性質をも示すといえる。何となれば ヨードは微量ながら大気中に常に検出され またその鉱物がしばしば親銅的であるからである。ヨードは生物の生活機能にも重大な関係をもっていて 水圏および岩石圏にはきわめて稀薄に存在するにすぎないのに 生物によって摂取・集積される量は比較的多く 生物の生活を通して サイクルを行ないつつある元素の1つである。

ヨードは遊離状態では産出せず 通常ヨウ化物 ヨウ素酸塩 または有機化合物として存在する。Mason (1952)によれば Si原子10,000についての原子数で現わした宇宙におけるヨードの存在量は0.018 また1 tに

表1 ヨードのおもな溶媒に対する溶解度と色

溶 媒	溶 解 度*	色
水	0.335g (溶液100g中)	褐 色
ベンゼン	13.83 (溶液100cc中)	赤 色
ヘキサエン	12.2 (溶液100g中)	紫 色
エチルアルコール	24.548	褐 色
メチルアルコール	23.35	褐 色
エーテル	35.1	褐 色
アセトン	2.56 (0°C)	褐 色
四塩化炭素	2.667 (35°C)	紫 色
クロロホルム	3.10 (溶液100g中)	紫 色
氷 醋 酸	1.727 (同 上)	褐 色

*原則として25°Cの溶媒100gに対するヨード量 (g)
(山崎一雄 1645)

ついでに g 数 すなわち 100 万分率で現わした地殻におけるヨードの存在度 (クラーク数) は 0.3 で地殻構成元素の 64 番目に位置する。

Rankama および Sahama (1949) によれば ヨードの地球化学的サイクルは図 1 のようである。また Goldschmidt によって与えられたものを Rankama らがまとめた表によれば ヨードのサイクルに重要な各種の物質中における存在度は 次に示すとおりである。

物 質	I (g/ton)
火 成 岩 類	0.3
耕 作 さ れ た 土 壤	2
空 気	0.0005
雨 水	0.001~0.003
河 水	0.0007~0.003
海 水	0.05

海水中のヨードがヨウ化物およびヨウ素酸塩として存在することは確認されているが 他の化合物もあるかも知れない。一般に海水のヨード含有量は塩分に比例して増加する。たとえば 紅海の水のヨード含有量は 0.66g/ton であるが パルチック海のそれは 0.01g/ton しかない。

海水のヨード含有量は 雨水や河水に比べて 一般に 1 桁大きい。海棲生物のヨード含有量には 海水のそれより 10⁵ 倍も大きいものがある。海藻類がそれである。しかし それにも大きな変化が見られ ヨードは褐藻類および紅藻類に多く 緑藻類に少ない。Cauer (1938) によれば コンプの 1 種 *Laminaria hyperborea* の無水 (乾燥) 試料は 11,476g/ton ものヨードを含んでいる。また われわれに身近な真コンブやカジメなどの褐藻類の無水試料の組成は 表 2 に示すとおりである。これから見ると *L. hyperborea* はわが国の近海産のコンプ類のおよそ 3 倍ものヨードを含んでいる。海綿類やサンゴ類のなかにも 乾燥組織の 8 重量%ものヨードを含んでいるものがある。Vinogradov (1943) によれば 海底土中にヨードが集積しているのは 海藻類や浮遊珪藻類によって濃縮されたヨードが 遺体とともに海底土に継続的に供給・保存されるためである。このような海底土が埋没されて地層化する過程で ヨードは臭素 (Br) とともに砂層のような多孔質層中の地層水に溶出し そのなかに濃縮する。油田鹹水中のヨードの起原は一般に このように説明されている。

瀝青質の堆積物はヨードに富み また 生物起原の磷酸塩や多くの石炭も 注目に値するだけのヨードを含んでいる。ヨードは水解体物 (加水分解による沈澱物)

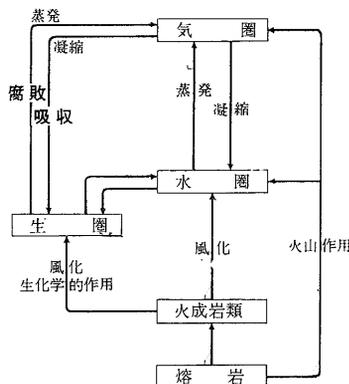


図 1
ヨードの地球化学的サイクル (Rankama and Sahama 1949)

に強く濃縮しており この吸収は有機物の存在によって促進される。海水の蒸発残留物のうち とくにマグネシウムを欠くカリウム塩類は 通常ヨードを含む。そして これらの塩類堆積物中に不純物として含まれる第 2 鉄化合物は ヨードの分離に触媒として作用することが知られている。

地層水中のヨードを考える上に参考になるのは 何と云っても 現世堆積物中のヨードであろう。いくつかの縁辺海から採取された海底面近くの泥のヨードおよび臭素の含有量について初めて研究した Vinogradov (1939) によれば 現世の海成堆積物は 海水に比べて ヨードに富み かつ その中には 地殻を構成するものの中で ヨードの含有量ももっとも高いものがいくつか含まれている。また 現世の海成堆積物は 一部の蒸発残留物を除く堆積岩類および火成岩類よりも 多くの臭素を含んでいる。さらに Vinogradov (1939 1959) は現世の海成堆積物のヨードおよび臭素の含有量が 堆積物の粒度および有機物の含有量の双方に関係することを暗示している。また 彼は 堆積物中のヨードおよび臭素に 深さが増すとともに減少するという一般的傾向がしばしば見られることを明らかにしている。

その後も Tageyeva および Tikhomirova (1962) Mun および Bazilevich (1964) や Shishkina および Pavlova (1965) など おもにソ連の学者によって 現世の海成堆積物およびその間隙水中のヨードと臭素に関する研究が進められた。これらの研究を通して 各種の堆積物に含まれるヨードと臭素の地球化学に関する信頼できる多くの情報が得られたほか いくつかの陸域および海域では 間隙水中のヨードの含有量が 深度が大きくなるにつれて 増加することが明らかにされた。この水に溶解しているヨードの多くは 埋没された堆積物から失われたヨードが その上に横たわる水の中に移動したもの

表2 褐藻類の組成(無水無砂試料に対する重量%)

種名	産地	粗脂肪	マンニット	ラミナリン	アルギン酸	粗繊維	粗蛋白質	全灰分	不溶性灰分	可溶性灰分	SO ₄	CO ₂	Cl	Br	I	K	Na
真昆布	函館	0.77	23.37	0.59	17.05	6.11	10.23	28.98	3.48	25.50	1.84	1.45	9.51	0.090	0.337	9.92	2.27
〃	〃	1.25	24.33	1.31	22.54	9.11	8.91	22.83	3.13	19.70	2.30	1.57	6.89	0.160	0.167	5.76	3.37
利尻昆布	礼文島	0.64	22.52	0.55	25.22	5.83	6.14	29.10	3.91	25.11	1.82	1.74	9.22	0.068	0.280	9.20	2.66
〃	利尻	0.76	7.16	0.72	25.43	10.63	12.62	36.70	3.80	32.90	1.88	2.23	12.79	0.000	0.448	11.66	3.90
三石昆布	日高	1.75	25.09	7.25	22.20	8.85	6.88	17.21	3.69	13.52	1.11	1.53	4.14	0.118	0.338	3.74	2.34
長混布	根室	1.24	2.16	0.62	29.20	13.80	10.55	36.92	4.80	32.12	2.01	1.51	13.02	0.111	0.245	10.92	4.21
〃	〃	1.48	16.55	1.39	27.20	2.76	8.38	28.97	4.57	24.40	1.58	2.01	8.95	0.104	0.275	7.87	3.57
〃	歯舞	1.37	9.62	0.60	25.16	18.16	9.88	33.22	4.62	28.60	1.56	0.96	12.24	0.205	0.228	9.51	3.79
カジメ	油壺	2.63	25.27	1.81	23.48	8.76	12.50	22.49	3.83	18.66	3.04	0.68	6.20	0.029	0.418	5.08	3.10
〃	〃	1.88	20.38	5.01	24.78	4.85	15.90	24.84	4.32	20.32	3.45	0.65	6.96	0.081	0.379	5.88	3.30
〃	興津	—	11.26	2.64	28.19	3.11	14.96	23.88	4.33	19.55	3.05	0.85	6.26	0.117	0.491	5.19	3.23
〃	〃	2.40	5.02	1.66	25.88	8.69	14.16	33.77	4.48	29.29	—	—	—	—	0.195	10.44	3.25
〃	〃	0.70	0.00	1.30	34.26	12.76	12.53	31.27	6.77	24.50	3.59	0.82	8.32	0.092	0.490	7.20	3.64
〃	相良	2.12	19.20	3.89	21.01	10.78	9.93	24.42	3.85	20.57	2.91	0.48	7.35	0.131	0.391	6.16	2.98
〃	志摩	1.37	15.65	9.36	22.20	10.31	7.32	17.73	4.90	12.83	2.44	0.78	3.65	0.031	0.428	3.06	2.31
〃	御宿	2.53	18.90	4.69	22.98	13.25	9.95	23.65	3.40	20.25	2.98	0.61	—	—	0.339	6.14	2.92

(越智主一郎・高橋武雄 1938)

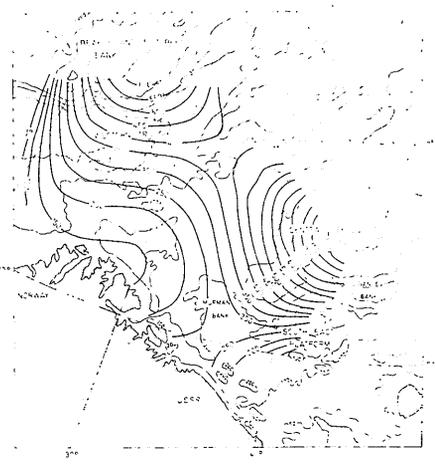


図2
バレンツ海の表層堆積物(0~1cm)に見られるヨード含有量(ppm)の分布の傾向 (Price, Calvert and Jones 1970)

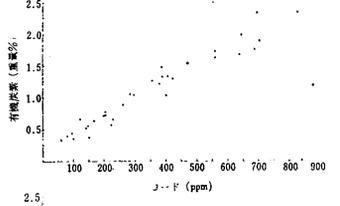


図3
バレンツ海の表層堆積物(0~1cm)に見られるヨードと有機炭素との関係 (Price, Calvert and Jones 1970)

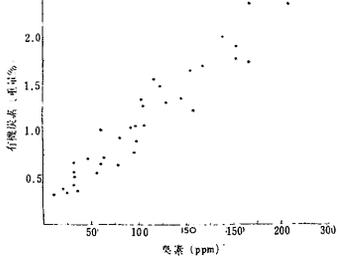


図4
バレンツ海の表層堆積物(0~1cm)に見られる臭素と有機炭素との関係 (Price, Calvert and Jones 1970)

であろうということであるが この考え方は 先に述べた油田鹹水中のヨードの起原の説明に通ずるもので とくに目新しいものではない。 これらの研究の中でとくに注目されるのは 深海底の泥およびその間隙水中のヨードの分布について測定した Shishkina および Pavlova (1965) によるものである。 堆積物中の有機物 粘土サイズの物質およびヨード (および臭素) の含有量の間には ある一般的な関係があるというのが 彼等の結論である。

現世の海成堆積物中のヨードおよび臭素の分布に関する最近の注目すべき研究としては 南西バレンツ海(Barents Sea) をとり上げたイギリスの Price Calvert および Jones (1970) の共同研究がある。 バレンツ海は北ノルウェーとソ連のスピッツベルゲンおよびノバヤ・ゼムリアとの間にある比較的深い陸棚海で 海床は中央高地(The Central Elevation) と呼ばれる海嶺によって分離された深度300~400mの一連の凹地からなり 北西および南では 一連のより浅い堆(banks) および陸域からのびた平坦な浅海底(platforms) によって縁取られている。 次に 彼等の研究成果の概要を紹介しよう。

試料は42地点で自由落下コアリング (gravity coring) 方式で採取されたコアである。 表面の酸化堆積物0~1cm以内のもの) 中のヨードおよび臭素の濃度は それぞれ 60~828ppm (図2参照) および 12~257ppm で臭素に比べて ヨードが堆積物中に著しく濃縮していることが知られる。 しかし 臭素の分布そのものは 図2に示されたヨードの分布によく似ている。 このヨードの著しい濃縮の原因を 多量のヨードを含む一部の海藻のような海の生物だけに求めるのは無理で そのほかにも 未知の単数あるいは複数の要因があるに相違ない。 表面の堆積物中では ヨードおよび臭素は堆積物中の有

機物と同じような正相関関係にある (図3 4) が 堆積物の粒度とは ほとんど無関係である。

表3にその一部を示すように 研究されたすべてのコアにおいて ヨードおよび臭素の含有量は 深度が増すにつれて減少しているが 堆積物の埋没期間中にハロゲン元素が失なわれるため I/C (有機炭素) および Br/C の比は それぞれのコアについて かなり一定した値に落着いている。 このうち I/C の比については カリフォルニア湾の還元性堆積物の分布域から採取された長さ5mのコアについて まったく同様の結果が得られている(図5)。 ここは 0.23m/10⁸年の比較的一定した堆積速度をもつところとされている。

バレンツ海のコアに見られる I/C の比には 深度の増加とともに規則的に一定の値まで減少するものと 特定の深度で急に変化し それ以深では再び一定しているものがある。 前者は堆積が連続的に行なわれた場合であり 後者はコアの特定のレベルで堆積が中断された場合である。 深度の増加に対する I/C の比の減少の割合は 深度区間を広くとると 時間に関係をもってくるであろう。 すなわち 単位深度区間に対する I/C の比が低い(高い)ことは 集積(accumulation)の速度が高い(低い)ことを意味するであろう。 そして この関係を利用して バレンツ海における集積の速度の分布を知ることができた。 それによれば 集積の速度が高いところは 凹部 (troughs) および南東プラットフォーム (Southeastern Platform) の北斜面に また 低いところは周囲より高くなっている地域に見られる (図6)。

以上にややくわしく紹介した Price らの研究の結果を総合すると バレンツ海のような海域では 有機炭素の多いところ そして 堆積物の集積の速度が低いところほど 初生的にヨードが濃集されやすいということになりそうである。

表3 南西バレンツ海から採取された堆積物のコアに見られるヨード 臭素 および有機炭素の垂直分布の例 (ヨードおよび臭素 ppm; 有機炭素 乾燥試料における重量% ヨード/炭素比 I/C×10⁴)

コア番号	EH 57 (74°22'N, 30°31'E)				EH 59 (73°30'N, 30°30'E)				EH 67 (70°15'N, 38°13'E)				EH 71 (71°17'N, 43°30'E)			
	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C
0-1	388	102	1.33	292	365	97	1.47	248	400	92	1.04	384	290	70	1.04	279
0-5	168	50	1.28	131	350	89	1.39	252	268	66	0.96	279	270	68	1.33	203
10-15	23	8	1.32	17.4	—	—	—	—	155	35	0.76	204	125	40	0.98	128
20-25	22	5	1.35	16.3	—	—	—	—	55	20	0.33	166	115	33	0.88	130
30-35	26	7	1.31	19.8	205	58	1.17	175	30	13	0.39	77	62	16	0.80	76
40-45									10	11	0.39	26	76	25	0.82	93
50-55									17	10	0.33	51	60	14	0.78	77
60-65									31	12	0.44	77				

コア番号	EH 72 (72°00'N, 44°10'E)				EH 73 (72°32'N, 42°50'E)				EH 79 (73°24'N, 33°32'E)				EH 85 (70°45'N, 35°22'E)			
	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C
0-1	828	257	2.35	352	643	187	2.00	322	202	47	0.71	284	121	32	0.67	180
0-5	802	270	2.63	305	651	193	2.24	291	87	35	0.97	90	129	35	0.72	179
10-15	648	240	2.73	237	424	145	2.06	206	60	10	1.17	51	25	5	0.39	64
20-25	545	188	2.16	252	202	85	1.26	160	42	10	1.33	31	26	2	0.57	46
30-35	530	195	2.19	242	27	<2	0.66	41	54	5	1.26	42	15	<2	0.68	22
40-45	515	170	2.22	232	38	<2	0.81	47	35	15	1.34	26	32	8	0.38	84
50-55	443	178	2.00	221					40	<2	1.36	29				
60-65	465	165	2.05	227					50	10	1.17	42				

ヨードは硝酸塩類のようなある種の蒸発残留物に とくに強く濃縮されていることがある。たとえば チリ硝石の原鉱石として知られる硝酸塩鉱床のうちカリチエ (Caliche) と呼ばれる部分は 200~1,700g/ton 平均 1,500g/ton ものヨードを含んでいる。この種の堆積物では酸化性が強いので ヨードはヨウ素酸塩の形で見出される。そのなかで肉眼的に目立つものはヨウ素酸カルシウム Ca(IO₃)₂ すなわちラウタロ石 (Lautarite) である。この鉱物は単斜晶系に属する柱状の大結晶をなして産し しばしば長さ 20cm 前後のものも見られる。この結晶は放射状あるいは星状に集合して産することも ある。比重は4.59 色は無色ないし黄色である。この種の鉱床に多量に含まれているヨードの起原については 空気中のヨードが 雨水を媒体として あるいは直接硝酸塩鉱床に供給され 次いで酸化されて ヨウ素酸塩 となって定着したものといわれている。またこのようなヨード鉱床が乾燥地域に限られているのは そこでは地表に供給されて定着したヨードの運搬が妨げられるからであろうとされている。

層のコストラ (Costra) であり ヨード含有量はそれぞれ平均0.15%および0.05~0.1% である。両者の代表的な分析値は表4に示すとおりである。これらの原鉱石中のヨードはおもにヨウ素酸ナトリウム NaIO₃ として存在し ヨウ化物はまれであるが クロム酸ヨードカルシウム 7Ca (IO₃)₂ · 8CaCrO₄ として産することも ある。これはデイエツアイト (Dietzeite) の名で呼ばれる鉱物で 硬度は3~4 比重は3.70であり 暗黄金色の単斜晶系に属する柱状あるいは繊維状の結晶として産する。カリチエの層は 南緯 19~26 度の間に 延長 180km にわたって 地下0.5~3.0mの深さに厚さ 1 m前後の層をなして分布し その埋蔵量は無尽蔵といわれている。

この地方のカリチエおよびコストラの成因については アンデス山脈の西側に広く分布する凝灰岩中の塩類が 長い期間にわたって まれに起こる降雨のために溶解されて砂漠に流入し プラヤ (playa) 式の水溜りをつくり 次いで蒸発のために塩類が沈澱したものと説明されてい

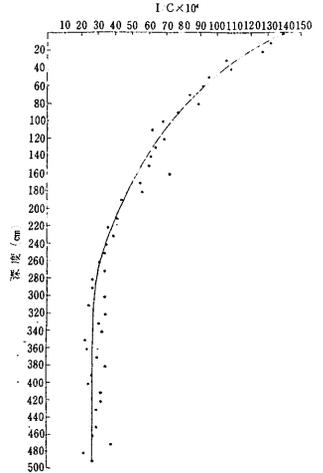


図5 カリフォルニア湾から採取されたコア L-66 における I/C の比の深度分布 (Price, Calvert and Jones 1970)

チリ硝石 (Chile-saltpetre) は硝酸ナトリウム NaNO₃ からなる肥料で チリが代表的な産地であるところからこの名で呼ばれている。チリのヨードはチリ硝石の副産物である。チリ硝石の原鉱石はチリ北部のアンデス山脈と海岸山脈との間にあるアタカマ砂漠地方に産するカリチエ (Caliche) およびその上

表4 チリのヨード原鉱石の組成 (重量%)

種類	水溶性成分	NaNO ₃	KNO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ B ₄ O ₇	I	KClO ₄	MgO+CaO
Caliche	36.00	30.00	4.50	20.00	5.00	0.10	0.15	0.20	2.20
Costra	57.00	12.50	2.60	16.00	7.50	0.20	0.06	0.30	2.60

(石川鉄弥・江上不二夫 1945)

表5 わが国のヨード含有量の多いガス付随水の分析例 (単位 mg/l)

種類 組成	千葉県	千葉県	千葉県	新潟県
Na	10700	11050	7560	10000
K	290	317	193	520
Mg	387	338	256	258
Ca	116	168	101	261
Cl	16960	18230	12410	17700
I	113	124	95	81
Br	67	80	—	125
SO ₄	—	—	—	—
HCO ₃	583	643	1044	1405
有機物	370	340	—	480

(石和田清章 1957 佐藤輝五 1959)

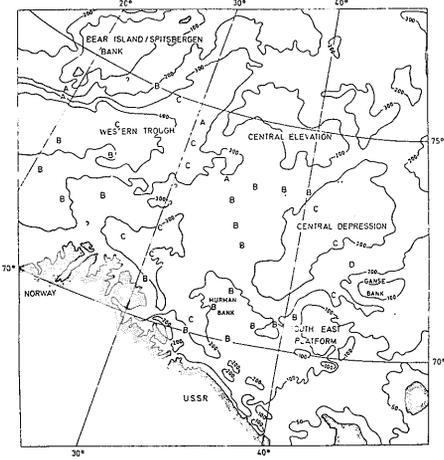


図6 コアに見られる深度の増加に伴う I/C の比の減少の割合に基づくバレンツ海における堆積物の集積速度の地域的变化 A:非常に低い very low B:低い low C:高い high D:非常に高い very high (Price, Calvert and Jones 1970)

表6 米国のヨード含有量の多い油田鹹水の分析例 (単位 mg/l)

種類 組成	A	B	C
I	75	70	50
Na	10800	9000	9407
Ca	624	154	351
Mg	255	42	211
Ba	81	—	—
HCO ₃	861	21700	799
SO ₄	25	25	5
有機物	—	—	—

(Robertson 1934)

表7 ソ連のヨード含有量の多い油田鹹水の分析例 (単位 mg/l)

種類 組成	I ₂	Br ₂
Apoheron peninsula	15~18	50~70
Neftechala district	34~54	260
Cheliken Island	25~31	450
Gorodky	80~100	1600~2000

(田宮茂文 1953)

注) ガス付随水が含まれているかも知れない

る。こうしてできた鉱床にヨードが濃縮される過程についてはすでに述べたとおりである。

チリのカリチエおよびコストラとともにヨード原料として重要な地下資源は油田鹹水および海成層に胚胎する水溶性ガスの付随水(以下ガス付随水と呼ぶ)である。表5~7に日本アメリカおよびソ連のガス付随水および油田鹹水のうちヨードを多量に含むものを示す。表5の千葉県の3つはいずれも九十九里ガス田のものであり新潟県の1つは中条ガス田のものであろう。これらはいずれもガス付随水であり表6のアメリカの油田鹹水に比べてSO₄がまったくないという大きな相違がある。また表7のソ連の油田鹹水は表4のわが国のガス付随水に比べてI₂に対するBr₂の割合が著しく大きい。表5~7に示したものの以外でヨードの多い地下水としてはイタリアのサルソ・マツジオーレ鉱泉の50mg/lおよびジャワ島スラバヤ近くのマラン坑井水の90~120mg/lという記録がある。これらはいずれもわが国のガス付随水に類似するものと思われる。またロサンゼルスでは70~90mg/lソ連では最高160mg/lという値も記録されている。

以上にヨードの含有量の多い地下水に重点をおいて述べたが次にもう少し広い視野から海水と油田鹹水およびヨードの含有量の多いガス付随水の性質を比較・

表8 油田鹹水およびガス付随水と海水の成分の比較

産出地	Cymric, Keen County, Calif.		South Mountain Venture County, Calif.		North Makat, Kazakh district. (U.S.S.R)		秋田 桶油田		山吹 浦油田		千茂原 葉ガス田		新潟 潟ガス田		海水
	mg/l	γ	mg/l	γ	mg/l	γ	mg/l	γ	mg/l	γ	mg/l	γ	mg/l	γ	
Na ⁺	5,820	1.06	4,140	0.44	70,900	1.06	10,548	1.17	17,870	1.16	10,320	1.06	4,220	0.91	10,560
K ⁺	132	0.67	117	0.34	279	0.12	238	0.73	452	0.82	297	0.86	255	1.49	380
NH ₄ ⁺	51	1,960~ 19,600	—	—	22	60~600	111	2,600~ 26,000	65	900~	241	5,300~	85.7	3,880~	0.005~
Ca ²⁺	373	1.80	5,890	16.50	3,210	1.30	132	0.4	504	0.87	212	0.58	353	2.0	400
Mg ²⁺	115	0.17	69	0.06	1,690	0.21	83	0.08	436	0.23	379	0.33	600	1.07	1,270
Fe	1.2	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—	0.002
SiO ₂	47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl ⁻	9,840	1	1,700	1	120,000	1	16,205	1	27,690	1	17,240	1	8,380	1	18,980
HCO ₃ ⁻	535	7.90	17	0.15	75	0.09	940	8.5	3,660	19.3	372	3.1	1,300	22.6	130
I ⁻	23	880	21	460	1.4	4	34	800	tr	—	105	2,320	17.9	811	0.05
Br ⁻	30	0.9	91	1.6	127	0.3	57	1.0	—	—	80	1.4	95.0	33	65
NO ₂ ⁻	0	—	—	—	—	—	0.00	—	0.00	—	—	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	1.6	0.001	18	0.001	—	—	—	0	—	0.003	—	0	—	—	2,650
CO ₃ ²⁻	0	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B	140	—	tr	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH	7.5	—	—	—	—	—	7.1	—	7.3	—	7.59	—	7.5	—	—
KMnO ₄ Cons.	—	—	—	—	—	—	238	—	95	—	346	—	305	—	—

(注) γ (比較係数) = $\frac{\text{油田・ガス田鹹水 (M/Cl)}}{\text{海水 (M/Cl)}}$ (M:各イオン)

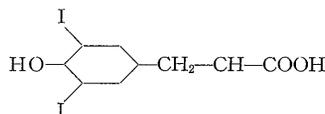
(須藤能光 1963)

検討してみよう。表8は世界の代表的な油田鹹水および茂原ガス田のガス付随水と海水の成分を比較しやすい形にまとめたものである。本表の比較係数 γ に見られるようにこれらの海水に由来する地下鹹水ではNH₄⁺ Ca²⁺ Mg²⁺ HCO₃⁻ I⁻ および SO₄²⁻ などが大きく変化している。すなわち生物源成分であるNH₄⁺ I⁻およびHCO₃⁻が増加し被還元成分であるSO₄²⁻は減少している。Mg²⁺は一般に海水のそれより減少している。これは続成過程において苦灰化作用およびマグネシウム緑泥石化作用によって液相からとり除かれたためであろうといわれている。Ca²⁺は若い地層の鹹水では海水に比べて少なくより古い地層や石灰岩系の鹹水では多くなっている。これは堆積した有機物の分解で生成する炭酸ガスの分圧変化に伴った現象であろう。I⁻はソ連のカザーク地区のような特異な場合を除いて地下鹹水としてとくにその含有量が多いものでなくても表8の γ の値に見られるように海水に比べて相当多くなっている。またこれから見ても γ が2,320という値をとっている茂原ガス田のガス付随水のI⁻が一般に数100という値を示す普通の油田鹹水に比べていかに多いかがよくわかる。

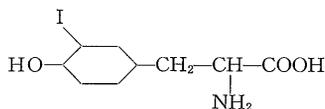
海藻中におけるヨードの存在形態についてはその大部分は有機物として存在し無機物はきわめて少なくその大部分はヨウ化物でありヨウ素酸塩および過ヨウ

素酸塩は存在しないといわれている。有機ヨウ素化合物の大部分は水アルコール稀アルカリおよび稀酸に溶解する。ヨードの含有量は成長したものに多くまた冬から夏に向かって増加する。また海藻中には単体ヨードも存在する。少量ではあるが3-モノヨードチロシンの存在も報告されている。

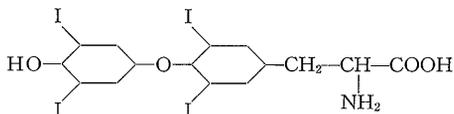
海棲動物では珊瑚類や海藻類の蛋白質から3,5-ヨードチロシン(ヨードゴルゴ酸)



および 3-モノヨードチロシン



が見出されている。これらは高等動物の甲状腺ホルモンであるチロキシンに伴って存在するがチロキシン(Thyroxine)もまたヨード化合物



である。近年 3, 5, 3'-トリヨードチロシンが甲状腺および血液に見出され、チロキシンよりもさらに強力なホルモン作用をもつことが知られた。このように高等動物の甲状腺ホルモンによく似たヨードの有機化合物が海棲の下等動物や海藻類に含まれていることは生物の進化にも関係深い興味ある事実である。

ヨーロッパ人の甲状腺のヨード含有量は平均 0.36mg/g であるが日本人ではそれよりはるかに多く、甲状腺の平均全重量はヨーロッパ人の 3分の1にも及ばないのに全ヨード量はむしろ多少多いほどであるといわれている。高等動物一般のヨード含有量は甲状腺では乾燥量に対して 0.01~1.1% また他の器官では 0.001% 以下である。人の血液中の量は平均 0.011mg/100cc ほどであるが変動が著しい。しかし Br/I は約 100 でほとんど一定であるとされている。人の各種臓器その他の部分中におけるヨード含有量については種々の値が報告されておりその 1 例を表 9 に示す。

5. ヨードおよびその化合物の用途

次に述べるようにヨードおよびその化合物の用途はまことに広い。ヨードの需要の内訳については信頼できるくわしい資料はないが長谷川漸成(1967)によれば人類向け(医薬および食品添加物)が39% 農薬向けおよび家畜向け(獣医薬および飼料添加物)が27% また工業用および研究用が34%である。今後の需要の伸びがとくに期待されるのは農業・牧畜用および工業用の2つで最近の需要の著しい伸びもこの両面に負うところが大きいと推定される。

1) ヨード

医薬・消毒用：遊離のヨードがヨードチンキあるいはヨード軟膏として使われることはよく知られている。またヨードはその殺菌作用を利用して飲料水および食品容器の消毒にも使われる。往時手術時の手の消毒に 0.1% ベンジン溶液が使われたし、痺脱疽の消毒用として特効があるという。

ヨウ化物の製造：医薬用の無機ヨウ化物 ことにアルカリヨウ化物 およびヨードホルムなどの有機ヨウ素化合物の製造に使われる。

色素 染料および中間体の製造：エリスロシン・ローズベンガルなどのタール染料 および感光色素として写真感光材料に革命的進歩をもたらしたシアニン類色素の製造に使われる。また合成化学に有用なヨウ化メチル・ヨウ化エチルなどの製造にも使われる。

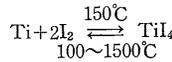
触媒：ヨードは有機化学反応上しばしば触媒として重要な役割を果す。

表 9 人体の各種臓器その他の部分中のヨード含有量

部	分	ヨード含有量(%)
甲	腺	1,000×10 ⁻⁶
腎	臓	20 "
胃	腸	30~40 "
毛	髪	133 "
副	腎	64 "
心	臓	14 "
脾	臓	16 "
膝	臓	44 "
卵	巢	100 "
	肺	24 "
結	締・脂肪組織	225 "
	脳	125 "

(Buchholz 1928)

高純度金属の精錬：ジルコニウム チタニウムおよびシリコンなどの半導体用の高純度金属の精錬に使われる。たとえば反応管中に粗チタニウムを入れこれをヨードと反応させて TiI₄ を生成せしめこれを熱分解して金属チタニウムを体る。



分析化学用：いわゆるヨウ素定量法に基体として使われる。そのほか白金の微量分析 過酸化水素の定量 および重金属類の過酸化物の定量などに用いられる。

ヨウ素価測定用：高級脂肪酸などの不飽和化合物の定量にいわゆるヨウ素価測定が行なわれている。

石油化学用：最近 オレフィンの脱水素にヨードが使用されるようになった。

その他：X線遮蔽剤 ゴムの老化防止剤 航空燃料の添加剤 およびプラスチックの透明剤などとして使われることが多くなった。

2) ヨウ化水素およびヨウ化物

ヨウ化水素：ヨウ化物の製造 有機化学上の還元剤 および有機化合物中のメトキシル基の定量などに使われる。

ヨウ化カリウム：工業的には写真感光材料の原料 およびヨウ化物の製造に使われるが治療剤としての用途が重要である。また分析化学上の用途も広い。

ヨウ化ナトリウム：医薬用としてもヨウ化カリウムとほとんど同様に使われるが後者より心臓への影響が少ないという利点をもつ。ヨードの補給用として食卓塩や家畜の飼料の添加物としても広く使われている。最近では製パン用の小麦粉を改質して良質なものにするという新しい用途も開けた。

ヨウ化カドミウムおよびヨウ化アンモニウム：両者の混合アルコール溶液は湿板線画用のヨウ化剤として またこれ

に臭化アンモニウムを加えたものは 同軟調画用のヨウ化剤として使われる。

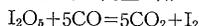
ヨウ化ニッケル：有機化合物にCOを付加させる時の触媒として使われる。

ヨウ化銀：人工降雨実験の際に 雨滴の核となる物質としてよく使われる。

カドミウムおよび鉛のヨウ化物：ジェネレーターおよびモーターのブラシに使われる。

3) ヨウ素酸およびヨウ素酸塩

無水ヨウ素酸（5酸化ヨウ素）：次の反応による空気中の1酸化炭素の定量に用いられる。



ヨウ素酸およびヨウ素酸塩：ヨウ素酸およびヨウ素酸塩はヨードの定量の際の酸化剤として使われる。またヨウ素酸は酸およびアルカリの定量にも使われる。ヨウ素酸は収斂剤および止血剤として賞用されている。またこれを濃硫酸とともに粒状軽石に吸着させたものは1酸化炭素を酸化して炭酸に変化させるので1酸化炭素を含む空気の浄化に使われることがある。

過ヨウ素酸：澱粉に過ヨウ素酸を加えて酸化した糊を製紙工程に使うと紙の通気性を失わずに強靱性と耐水性を増すといわれている。

4) ハロゲン化ヨウ素

1 塩化ヨウ素：これを氷酢酸に溶解させたものは 脂肪類のヨウ素価の測定に使われたことがある。

3 塩化ヨウ素：これには防腐剤および消毒剤としての用途があり その1,000倍溶液は手術時の手や器具類の消毒に使われる。

5) ヨードの有機化合物

食料色素を含む多数の色素があるほか シアニン類色素のうちエリスロシンは 写真乳剤の整色増感剤として知られている。またこの仲間はカラー写真用の感光剤としても広く使われている。ある種の有機化合物は土壌の殺菌・殺虫剤として使われているという情報もあり 今後の発展が期待されている。

6) 人工放射性同位元素

ヨードは単一元素で 安定同位元素は質量数127のものだけであるが 人工放射性同位元素には 長短さまざまな半減期を有するものが数種知られている。これら同位元素の用途は広く 脳腫瘍の位置診断 消化管の吸収状態の診断 循環血量測定あるいは循環時間の測定 および甲状腺の悪性腫瘍の治療などに用いられるほか 工業的にも トレーサーその他として広く使われている。

7) その他

新しいものとして 電解工業用 および赤外線透過硝子の製

造用などの用途が知られているが 著者の手もとにはくわしい資料がない。これらの新しい用途について 文献その他の情報をご教示頂ければ幸である。

6. チリのヨード工業

チリにおけるヨードの生産は おもに Anglo-Lautaro Nitrate Co. によって行なわれ チリ-ヨード硝石公団 Covensa (Corporación de Ventas de Salitre y Yodo) が一元的に販売・輸出を扱っている。すでに述べたように チリのヨードの原鉱石はカリチエおよびコストラで 前者の方がはるかに高品位である。この原鉱石からヨードを回収する方法はすべて還元剤を用いる方法で 亜硫酸法 チオ硫酸法および亜硫酸ガス法の3つがあるが おもに使われているのは 古くからある 亜硫酸法である。

亜硫酸法は次の工程からなり立っている (図7)。

- i) 原鉱石からヨウ素酸塩の抽出
- ii) 抽出液の亜硫酸ソーダによる還元
- iii) 粗ヨードの生成
- iv) 粗ヨードよりヨードの精製

また 製造に必要なおもな装置を次に示す。

- a) 2～4個の粗炭酸ソーダをこす浅い槽
- b) 亜硫酸ソーダの仕上槽
- c) 数個の亜硫酸ソーダ溶液貯蔵用タンク (全量15,000ℓ)
- d) 溶液輸送用ポンプ
- e) 4個以上のセメント内張り木槽 (各槽25,000ℓ)
- f) 汙過槽
- g) 3～5個の脱水用圧搾機
- h) 3～5個の鉄製セメントライニングを施したレトルト (1個について約1,000kg以上入る)
- i) 6～10個連結された凝結器

まず 原鉱石を温湯で抽出し 冷却して硝酸ナトリウム (チリ硝石) を析出させ 母液でさらに原鉱石の抽出を反覆して 母液中のヨード含有量を6～12g/ℓとする。母液中のヨードはヨウ素酸ナトリウムとして溶存している。この母液を容量25,000ℓの沈澱槽に導き 酸性亜硫酸ナトリウムを作用させて 次の反応でヨードを沈澱させる。



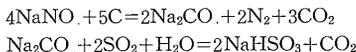
この際 酸性亜硫酸ナトリウムにはしばしば亜硫酸ナトリウムが混在しているので 次の反応も起こる。



以上の反応の際には 母液は攪拌機および圧搾空気 で攪拌され 遊離したヨードは槽底にたまる。沈降したヨードは 水とともに流出して 汙過槽に入って汙過さ

れ 次いで冷水で数回洗滌される。これを圧搾機で脱水したものがいわゆる“チーズ”でそのヨード含有量は75~80% 不純物5% その他は水である。滷過槽から出た母液は再び硝石工場へ還元される。“チーズ”を粉砕し 内容量1,000kgのセメントライニング鉄製レトルトに移し 石炭のじか火で数日間蒸留し 6~10個連続された直径2ft 長さ4ftの凝縮器で冷却・捕集すると 純度99%程度のヨードが得られる。こうして得られたヨードは 通常 55kgを木樽につめて製品となる。ヨードの収率は約88%である。

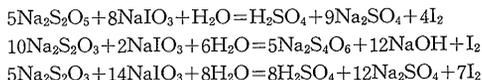
ヨウ素酸塩還元用の酸性亜硫酸ナトリウムは 硝石100に対し石炭16~20の割合の混合物を炉で焙焼して 純度75~80%の粗製ソーダ灰(炭酸ナトリウム)を作り 浸出槽中で抽出して 比重1.12の炭酸ナトリウム溶液を得て これにタクナ(Tacna)地方産の硫黄を燃焼して得た亜硫酸ガスを通して製造されている。この間の反応は次のとおりである。



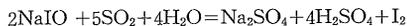
以上のように チリでは原材料ともほとんど工場で一貫して作られている。この方法によるヨード1kgに対する諸原料は およそ次のとおりであるという。

母液(ヨード含有量 8g/ℓ)	178 ℓ
硫黄	1.6kg
石炭(およそ 2/3 は炭酸塩製造用 およそ 1/3 はヨード蒸留用)	2.35kg
(原鉱石)	10.7kg)

チオ硫酸ナトリウムと硫酸を用いる チオ硫酸法 によるヨードの製造過程の反応式は次のようである。



この方法は チオ硫酸ナトリウムをほかから買入れなければならぬので あまり行なわれなかった。また 亜硫酸ガス を用い 吸収塔の上部から母液を 下部から亜硫酸ガスを反流的に通じて還元する方法もあるが これもあまり発達しなかった。この方法による反応は次のとおりである。



初めに述べた亜硫酸法は 濃縮工程が非常に簡単で 工程が少なく 大きな装置・設備などを必要としない利

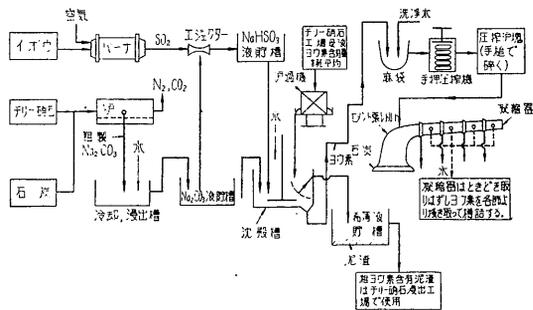


図7 チリのヨードの製造工程(亜硫酸法)(Faust 1926 野崎弘・藤代光雄 1962より)

点がある。この利点に加えて チリ硝石が肥料として 広く利用されていたので チリは長い間世界のヨード業界に君臨できたといえる。しかし チリのヨード輸出量は 1966(昭和41)年の2,810tを頂点として 翌年には1,934tに激減し この年からヨード業界の王座をわが国にあげ渡して 現在に至っている(表10 図8)。その後 チリのヨード輸出量はある程度回復して 1968(昭和43)年には2,183t また1969(昭和44)年には2,216t となったが 後でも述べるように 1969(昭和44)年のわが国のヨード輸出量は4,349tで チリの2倍近い数字となり 両国の差は今後ますます開いて行くものと予測されている。1967(昭和42)年にチリのヨード生産量が激減したことは 社会不安によるものとも製造施設の故障によるものともいわれているが その後も 生産量 ひいては輸出量の回復はかばかしくないと ところから見ると おそらく社会不安によるものであろう。加えて 各種の化学肥料の進出に押されて 近年チリ硝石の売れ行きが大きく後退したことも チリにとって不幸であった。かつては チリのヨードはチリ硝石の副産物であった。そのため チリは数次にわたるダンピングを強行し わがヨード業界に圧力をかけることもできたのである。“驕れるもの久しからず”という 平家物語の教訓は 洋の東西 人と国 昔と今の別なく 当てはまるものと見える。

チリのヨード工業没落の歴史は 現在の国際間のきびしい経済競争下にあつて 国民の存在と生産方式の質的变化を忘れた政治および労働運動が いかにも国益を害し ひいては国民の利益をそこなうものでしかないことを教える。一度失った国際市場の回復は 現実にはほとんど不可能である。

7. わが国のヨード工業

海藻を原料とするヨードの製造方法には 大別すると 灰化法 乾溜法 醗酵法および浸出法の4種がある。これらのうち 灰化法は 原始的ながら 長い歴史を

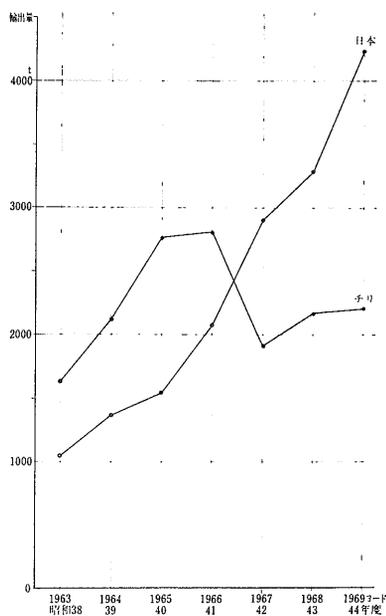


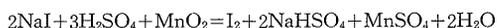
図8
チリおよび日本のヨード輸出量の推移(C.C.C.納入分を除く)

表10 チリおよび日本のヨード輸出量の推移 (単位 トン)

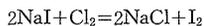
ヨード年度*	チ	リ	日	本
1963	1,642	(196)**	1,065	(160)**
1964	2,135		1,367	
1965	2,781	(620)**	1,554	(507)**
1966	2,810	(327)**	2,078	(268)**
1967	1,934		2,909	
1968	2,183		3,305	
1969	2,216		4,349	

*前年の7月から翌年(表記年)の6月までをいう
**米国のC.C.C.(余剰農産物を重要物資にかえて備蓄するための農商務省の下部機構 Commodity Credit Corp.)に直接納入されたもの

多硫化物およびチオ硫酸塩を分解して硫黄を遊離させ硫化水素および亜硫酸ガスを発生させながら24時間放置した後 汚過してヨード製造工程に移す。この母液のヨード含有量は フランスでは30g/l イギリスでは100g/l またわが国では 4~5g/l とするのが慣例である。この清澄な母液を 鋳鉄製の蒸溜釜に移し 鉛製または鉛張りの半球型の蓋を付し その1孔から硫酸を加えて徐々に直火で加熱し ときどき二酸化マンガンを加えて蓋のもう1つの孔からヨードを蒸溜する。出てきたヨードは 陶管を経て 5~7個連結された凝縮器に導けば その内壁面に鱗片状の結晶となって析出する。ヨードが遊離するまでの化学反応は次のとおりである。



また 硫酸酸性の母液に塩素ガスを加え 次の反応でヨードを析出させる方法もある。



いずれにしても 灰化法による蒸溜ヨードは多量の水を含み 純度79~80%といわれ 精製が必要である。

現在 わが国のヨードはすべて水溶性ガスの付随水である鹹水から製造されている。製造方法には 活性炭法 銅法 追出し法およびイオン交換法の4つがあるが現在でも活性炭法を使っているのは1社だけである。

活性炭法 これは 1929年に 米国のロングビーチで初めて採用された方法で わが国では 長い間 相生工業(株)(現在の合同資源産業)の銅法を除いて すべての工場での方法が採用されていた。わが国で行なわ

有するもっとも普及した方法で わが国でも 1888(明治21)年にヨードの工業的製造が開始されてから 1934(昭和9)年に 千葉県夷隅郡大多喜町の郊外に ガス付随水を使用する銅法によるヨード製造工場が建設されるまでは ヨードはもっぱらこの方法で製造されていた。灰化法によるヨードの製造が行なわれていたのは 1950(昭和25)年までである。

海藻の種類およびところによって相違があるが わが国では 昆布・カジメ類は6 7月から刈取りを始め または暴風時に漂着する昆布・ホンダワラ類を海浜に集積して 天日乾燥を行なったものを貯蔵し 10月頃の閑時を利用して蒸焼し 海藻灰 すなわちいわゆる ケルプとする。ケルプ(kelp)は kilpe という出所不明の語で kelp-ash と灰という語を添えて使われることもある。フランスのノルマンディー海岸では 漂着海藻を varech といい その灰を kelp あるいは salin de varech または cendres de varech と呼んでいる。わが国の海藻灰の組成(重量百分率)の3例を表11に示す。

ケルプは30~70%の水溶性塩類を含み そのうちヨード量は 刈取りものでは 1~1.5% また漂着ものでは 0.5~1%である。ケルプを冷水または温水で浸出し 塩化カリウムその他の無機塩類を含む濃厚な溶液を作る。それには 浸出液を鉄鍋に移して加熱 濃縮し 晶出する食塩などを柄杓ですくいとる。この濃縮液は 放冷して塩化カリウムを晶出させ 遠心分離機にかけて分離する。こうして得られた母液に 1/7 容の硫酸を加えて

表11 海藻灰の組成(重量%)

海藻灰	産地	水分	砂	炭素及び有機物	可溶分	可溶性灰分中						
						CO ₂	SO ₃	Cl	Br ⁻	I	K ₂ O	Na ₂ O
雑昆布灰	厚岸	0.74	14.24	1.39	54.25	0.56	3.83	23.97	0.27	0.60	22.92	6.89
鬼昆布灰	〃	0.16	9.95	7.50	71.50	1.41	4.84	28.91	0.46	0.63	—	—
カジメ灰	大津	0.18	12.38	1.51	29.25	0.25	1.27	13.79	0.09	0.42	10.53	5.67

(三山喜三郎 1916)

れている方法を主体として述べると 活性炭法は次の5工程に分けられる。

- 1) 鹹水中のヨードイオンの酸化
- 2) 活性炭による遊離ヨードの吸着
- 3) ヨードを吸着した活性炭からのヨードの抽出
- 4) 抽出液から粗ヨードの製造
- 5) 粗ヨードの精製

原料の鹹水は 通常 pH が7.8~8で ややアルカリ性なので まずこれに硫酸を加えて pHを 2~3 に調節する。 pH を調節された鹹水は反応槽に送られ ここで酸化剤として塩素ガスあるいは亜硝酸ナトリウムを用いて酸化される。 これらの場合の反応は次のとおりである。



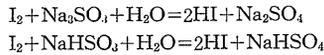
つまり イオンとして鹹水に溶解しているヨードが酸化して分子の形になるわけである(工程1)。

こうしてできた遊離ヨードを含む鹹水は 活性炭が入った吸着槽あるいはそれを改良した吸着塔(図9)に入って ヨードが活性炭に吸着される(工程2)。 ヨードを吸着した活性炭からヨードを抽出するには 苛性ソーダや炭酸ナトリウムなどのアルカリを用いて煮沸する方法 中性あるいは酸性亜硫酸ナトリウムを使う方法 および過熱水蒸気を使う方法などがあるが わが国では次の反応による苛性ソーダを使う方法がもっぱら行なわれていた(工程3)。



この反応では ヨウ化ナトリウムのほかに ヨウ素酸ナトリウムができてしまうため その沸点で煮出してこの分のヨードの回収が行なわれることもある。 一方 中性あるいは酸性亜硫酸ナトリウムを使う場合の反応は

次のとおりである。



NaI あるいは HI を含む抽出溶液から粗ヨードを析出させるには 再び硫酸を加え 酸化剤で酸化して析出させる(工程4)。 すなわち 化学的に見れば 工程1の反応をくり返すことになる。 この場合 通常ヨード1t に対して 硫酸4kg および塩素ガス900kgを使う。 酸化が終われば ヨードは沈降してくるので これを濾過すれば 純度90%前後の粗ヨードが得られる。 濾液は再び原水に戻す。

粗ヨードの精製には 鑄鉄またはホウロウ製の昇華釜を用いて 直火で昇華させ 昇華ヨードを陶管を経て凝縮器に導けば 内面に鱗片状結晶が析出する(工程5)。 この純度は99.5%である。

以上の工程を図解すると 図10のようになる。

銅法 これは鹹水に還元性の雰囲気中銅塩を加え 難溶性のヨウ化銅を沈澱させて

鹹水中のヨウ素イオンを分離する方法で 亜硫酸ガスの雰囲気で行なうジャワの銅法と 硫酸第1鉄の還元下で銅塩の沈澱を作る相生工業法とがある。 ここでは ジャワの銅法については工程を図示(図11)するに止め わが国で行

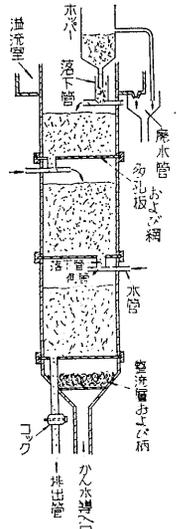
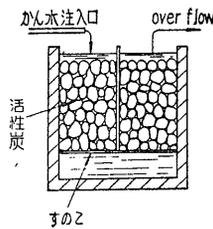


図9 活性炭法の吸着槽と吸着塔 (野崎弘・藤代光雄 1962)

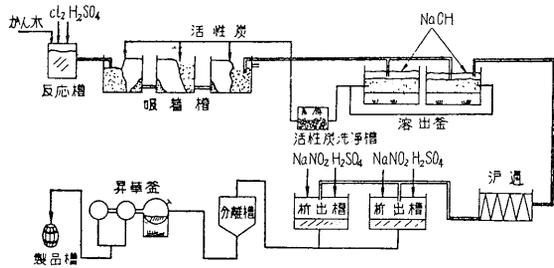


図10 活性炭法によるヨードの製造工程 (野崎弘・藤代光雄 1962)

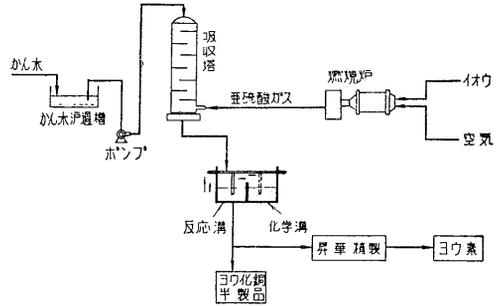


図11 ジャフの銅法によるヨードの製造工程 (Schanll 1932 野崎弘・藤代光雄 1962より)

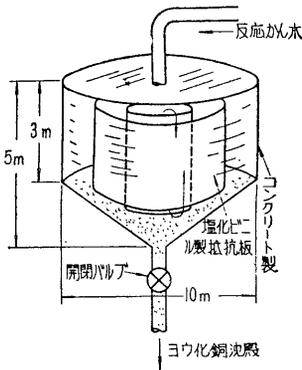
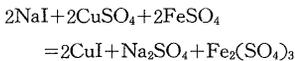


図12 銅法 (相生工業法) の反応・沈降槽 (野崎弘・藤代光雄 1962)

なわれている相生工業 (合同資源産業) 法について述べる。原料鹹水はまず2段の自然沈降式浮過槽に入り砂や塵埃を除去される。きれいになった鹹水は計量器を通過して反応・沈降槽 (図12) に入る。ここで硫酸銅溶液と硫酸第一鉄溶液を加えると次の反応でヨウ化銅ができる。



反応・沈降槽内の pH は 6.0~6.2 で沈澱物が 7~8 時間滞留するように設計されている。オーバーフローした溶液は 廃水処理工場の銅塩および鉄塩の回収槽に入る。この溶液中の硫酸銅は 200~300ppm 程度で回収槽で水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を加えて空気を吹きこむ

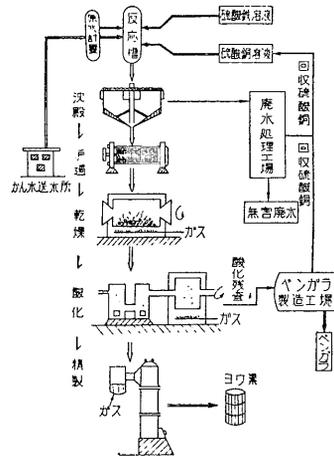
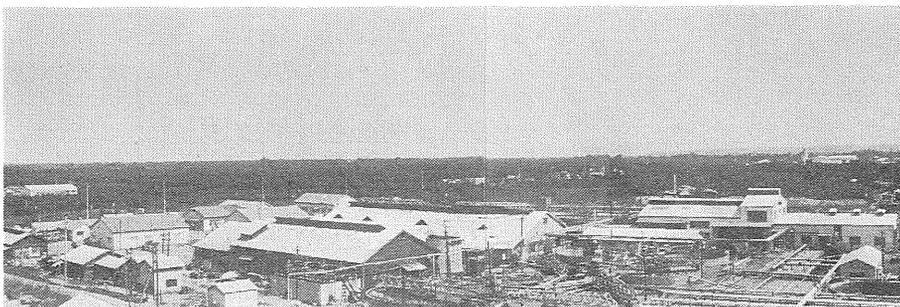


図13 銅法 (相生工業法) によるヨードの製造工程 (野崎弘・藤代光雄 1962)

と pH が 7.5 となって泥状の沈澱物を生ずる。この沈澱物は水酸化第二鉄および塩基性酸化銅の集まりで硫酸を加え pH を 3 ぐらいにすると銅が硫酸銅となるのでこれを回収して再使用する。一方水酸化第二鉄は硫酸に溶けないので分離。その一部をオーバーフロー液に加えて循環させる。また一部は還元塔に送り下方から亜硫酸ガスを作用させて硫酸第一鉄とし原料水の反応液として再使用する。

反応・沈降槽中の沈澱は槽底から配管を通じて水圧浮過機あるいは遠心分離機に送られヨウ化銅を分離する。この湿潤ヨウ化銅 (ヨード分 40~50%) を 110°C で予備乾燥し次に燃焼炉で空気を送りながら 300°C に



写真② 合同資源産業 (株) 八積工場 (相生銅法)

加熱すると 次の反応でヨードが生成する。



こうして純度およそ90%のヨードが得られ 回収率は80~85%である。 図13は以上の全工程を示したものである。

追出し法 これは1928年に 米国の Dow Chemical Co. によって開発された方法で その若干改良された方法が現在米国でも行なわれている。 わが国では 旭硝子(株)がこの方法を導入し 子会社の伊勢化学(株)と協力して改良を加え 現在では わが国のヨードのおよそ40%がこの方法で製造されている。 米国で行なわれている追出し法は 鹹水の清浄→酸化→追出し→吸収→精製の5工程から成り立っている(図14)。

工場内に集水された鹹水は清浄槽に入り 30ppm程度の塩化第二鉄を加え 油および浮遊物が沈降・除去される。 上澄液は沈降槽に入り ここで硫酸を加えて pHが3.5になるように調節し 同時に硫酸バリウムを沈澱させる。 pHの調節の終わった鹹水は木製の戸過槽に入る。 戸過の終わった鹹水は追出し塔に送られるがその前にヨード1ポンドに対し塩素ガス0.28ポンドを加え ヨードを遊離させる。 このヨード遊離鹹水を追出し塔の上から流し 下から空気を通じて ヨードを空気に捕集させる。 追出しヨードは吸収塔に送られる。 吸収液はヨウ化水素と硫酸の水溶液である。 ヨウ化水

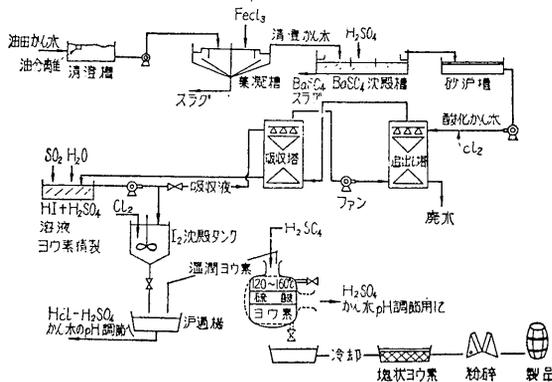


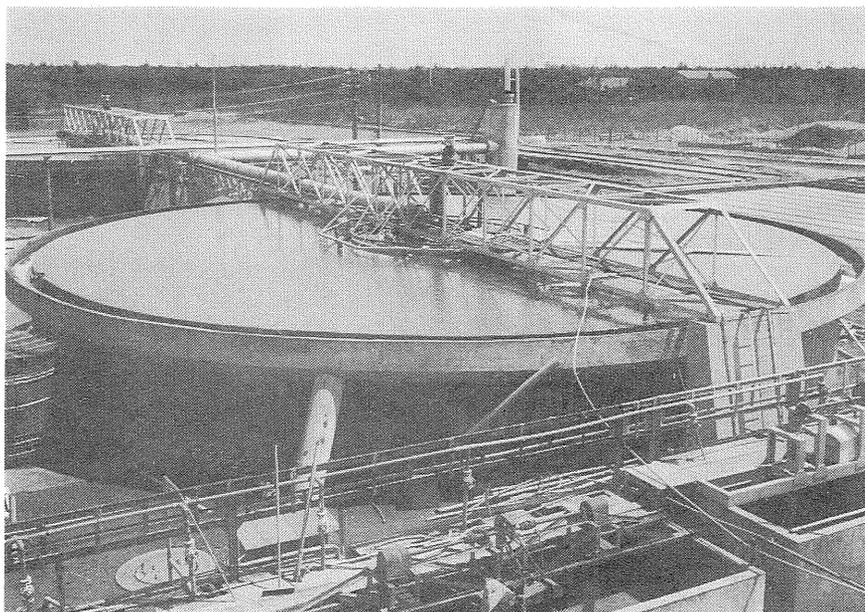
図14 米国の追出し法によるヨードの製造工程 (Ohman 1949 野崎弘・藤代光雄 1962より)

素一硫酸液には 絶えず水と亜硫酸ガスを加えて 遊離ヨードを還元する。



ヨウ化水素一硫酸液の一部は 絶えず循環させると同時に ヨードを放出した空気も追出し塔に返して 酸化鹹水からのヨード回収を有効に行なわせる。 ヨードの回収率を高めるには 鹹水の温度は高い方がよい。

ヨウ化水素・硫酸液の一部を連続的に抜出して ヨード沈澱槽に入れ ここで前に述べた割合で塩素ガスを添加して ヨードを沈澱させる。



写真③ 銅法の巨大な反応・沈降槽 (合同資源産業(株)八積工場)

この反応で沈澱したヨードは塩化ビニリデン系繊維製のサラン布で濾過される。濾液は塩酸および硫酸を含んでいるので 鹹水の pH 調節に再使用される。サラン布に残った湿潤粗ヨードは 濃硫酸 (60%以上) とともに 120~160°C で融解させ 有機物を炭化させて除去すると同時に ヨードの脱水を行なう。融解したヨードは抜出して固化させ 粗ヨードとするか さらに昇華によって精製される。

九十九里ガス田のガス付随水で代表されるわが国のヨード原料鹹水は 油のような不純物を含まないで 簡単な沈砂槽で砂・泥を除いた鹹水を 直ちに追出し塔に送りこむことができる。その後の工程は米国のもので大差ないが 種々の改良が加えられており その多くは技術開発した会社のノウ・ハウに属するので 紹介できない。現在 もっともヨード濃度の低い鹹水から ヨードを経済的に回収しているのはこの方法であり わが国ではヨードの含有量が 60mg/l 程度の鹹水まで使われるようになった。この方法によれば 鹹水を安く入手できれば 45mg/l 程度のヨード含有量の鹹水でも使えるということで このような鹹水を対象とした工場の建設計画が 新潟市内ですでに進められている。

イオン交換法 この方法によるヨードの製造が実用化されてから まだ10年を出ていないが その研究そのものは 米国では30数年近く前から行なわれていた。わが国でも 1950 (昭和25) 年頃から研究され 大別して2つの方法が知られている。その1つは 濃縮にイオン交換樹脂を用いる方法である。この方法では 鹹水に直接イオン交換樹脂を加えて ヨードイオンを吸着させ これを食塩水で抽出した後 酸化剤を加えてヨードを遊離させる。この遊離ヨードを活性炭に吸着させ アルカリで抽出後 常法に従ってヨードを得る(図15)。

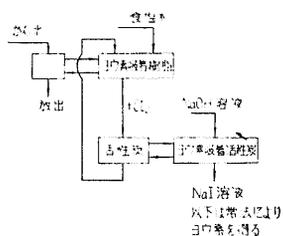
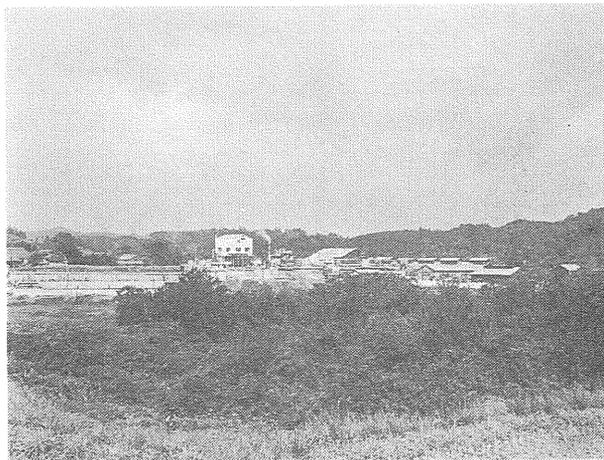


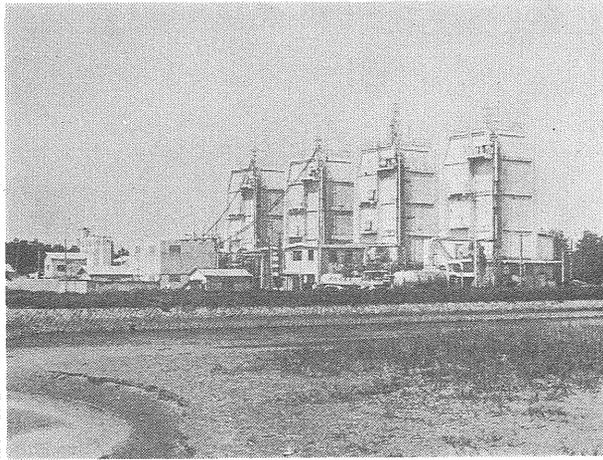
図15
イオン交換法(濃縮法)による
ヨードの製造工程(野崎弘・藤
代光雄1962)

この方法はまだ実際には使われていないようである。

もう1つの方法は いわば活性炭の代りにイオン交換樹脂を使う方法である。すなわち 塩素を投入して酸化・遊離させたヨードをイオン交換樹脂を用いて吸着させ その後は活性炭法に準じて ヨードを製造する方法である。イオン交換樹脂としては アンバーライト (Amberlite) が使われている。この方法による製造工程の一例を図16に示す。わが国でヨードの製造に実際に使われているのはこの方法で アンバーライトに吸着されたヨードの回収には 苛性ソーダの4%溶液に浸し 食塩を加えてヨウ化ナトリウムとする方法が採用されている。こうしてできたヨウ化ナトリウムを含む溶液を酸性にし 塩素ガスを吹きこんで ヨードを遊離させる工程以後は活性炭法の場合とまったく同じである。この方法の利点はヨードの回収率が高いことであるが イオン交換樹脂の目づまりによって 効率が著しく落ちるため 原料鹹水中の砂・泥粒子などをよく除去する必要がある これに相当な経費がかかるという欠点もある。原料鹹水のヨード含有量が小さい場合には 大量の水を処理しないと 必要な製品量が得られないため この原料鹹水の清浄化工程に要する経費がコストに占める割合が高くなる関係上 ヨードの含有量が 80mg/l を割る鹹水は今このところこの方法によるヨードの製造には使わ



写真④ 合同資源産業〔株〕上瀑工場(相生銅法)



写真⑤ 伊勢化学工業〔株〕白里工場(追出し法)

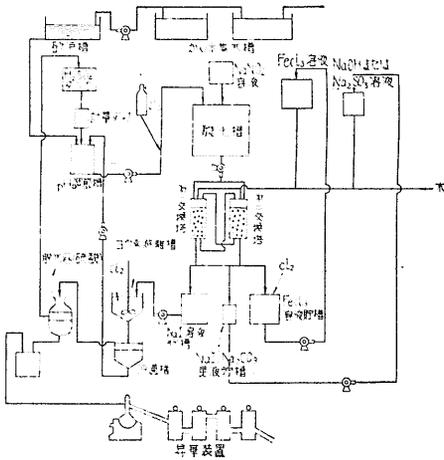


図16 イオン交換法(吸着法)によるヨードの製造工程
(野崎弘・藤代光雄 1962)

れていない。原料鹹水の清浄化工程には 沈砂槽から出た鹹水を さらにろ過槽に導いてろ過する方法が 一般に利用されている。

最近 このいわば前処理の過程を省略あるいは縮少する試みが進められているが それに成功すれば イオン交換法はきわめて効率のよいものとなり 追出し法や銅法にとってかわるところまで行きつくかも知れない。

以上に述べた水溶性ガスに伴って産出する含ヨード鹹水からヨードを回収する方法のうち 活性炭法は早晚その他の効率のよい追出し法に切換えられる運命にある。現在のわが国のヨードの生産量を製造方法別に割振って見ると 追出し法 銅法 および吸着法(イオン交換樹脂法と活性炭法 ただし後者による生産量はわずかである)について それぞれおよそ5 3および2の割合になっている。わが国のヨードの生産量は 1963(昭和38)年頃から急速に増加し 1969(昭和44)年には5,000 t 近い生産量となり そのうち約9割の4,349 t が輸出されている(表10 図8)。輸出価額は契約の条件によって異なるが およそ1 tあたり80~100万円でありこの年には40億近い外貨の獲得に貢献したことになる。また現在ヨードの輸出能力をもっている国は わが国とチリだけであり しかも わが国の輸出量がチリの2倍近い数字になっていることは すでに述べたとおりである。ソ連その他の共産圏諸国のヨードの需給関係については ほとんど知るよしもないが わが国のヨードの生産量が世界の需要の半分近くを占めていると見て 大きな間違いはないであろう。

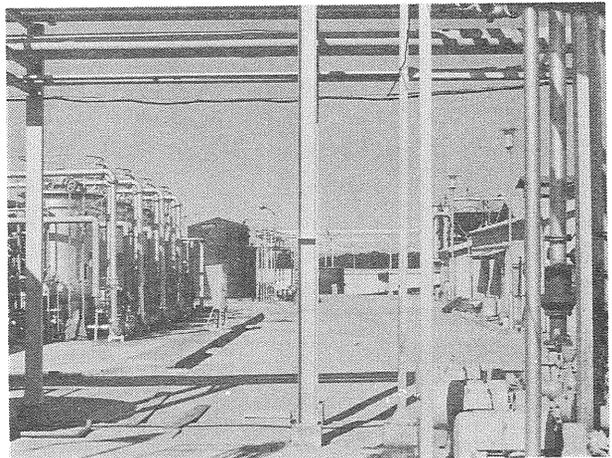
わが国のヨード工業の現況を会社別に示すと 表12のようになる。すなわち 1970(昭和45)年8月末現在

で工場数は16(精製のみの工場1を含む)で 全生産能力は月におよそ600tと推定される。新潟県北蒲原郡中条町の1工場を除いて 工場はすべて千葉県下になかなかでも九十九里ガス田地域に集中している。1969(昭和44)年におけるわが国のヨードの生産実績は およそ5,000 tに達したが それでも需要に追いつかず 既開発地域における新工場の建設 ならびに未開発地域に対する探鉱が 関係諸会社によって現在強力に進められており 近い将来 飛躍的な増産が期待されている。

8. わが国のヨード資源

以上に述べたように ヨード工業において わが国が世界の王座を占めることができたもっとも大きな理由はヨード原料として使いやすい高濃度のヨードを含む水溶性ガスの付随水に恵まれていることにある。この含ヨード鹹水の主要な産地は いうまでもなく 九十九里ガス田 である。

九十九里ガス田のガス付随水については 古くから多くの研究が行なわれており 世界の油田・ガス田から産する鹹水のなかでも その性質がもっともよく知られているものの1つである。その分析値として もっとも新しく かつもっともよくまとまっているのは 78もの試料を扱った東北大学の磯村泰治(1967)によるものである。九十九里ガス田のガス付随水の成分のなかでは Cl⁻ が他の成分よりはるかに多量に存在し 化学的にも安定であり 吸着や溶出などの影響も少ないと考えられるところから 彼は Cl⁻ を基準にとって 他の成分との比較検討を行なっている。それによれば I⁻は Cl⁻ と正相関を示すが I⁻/Cl⁻ 比(×10⁸)の平均値(表13)について地層別の変化を見ると 茂原地区では M-1グループ(梅ヶ瀬層中・下部)が最低で 以下M-2(梅ヶ瀬層中・下部および大田代層上部) M-3(梅ヶ瀬



写真⑥ 関東天然瓦斯開発(株)七井戸工場(イオン交換法)

表12 わが国のヨード工業の現況

会社名	工場名	工場所在地	製造方法	1969(昭和44)年度生産実績
伊勢化学工業(株)	白里 白子 八積 一宮 太東 千葉 光	山武郡大網白里町	追出し法	1,963
		長生郡白子町	"	
		" 長生町	(精製)	
		" 一宮町	追出し法	
		夷隅郡岬町	"	
	千葉市	"		
	匝瑳郡光町	"		
計	7			
合同資源産業(株)	八積 上漂	長生郡長生町	銅法	1,347
		夷隅郡大多喜町	"	
計	2			
日本天然ガス興業(株)	千葉第1 千葉第2 横芝	長生郡白子町	イオン交換樹脂法	966
		" "	"	
		山武郡横芝町	"	
計	3			
日宝化学(株)	千町	夷隅郡夷隅町	活性炭法	89
計	1			
関東天然ガス開発(株)	七井戸 ¹⁾ 九十九里 ²⁾	長生郡長生町	イオン交換樹脂法	203
		山武郡九十九里町	"	
計	2			
日本ハロゲン化学(株)	中条	北蒲原郡中条町	追出し法	267
計	1			
計	16 ³⁾			4,835

1) 昭和44年7月より生産開始 2) 昭和45年8月より生産開始 3) 精製のみ工場1を含む
備考:工場別の生産能力についてはヨード工業界の内部事情を考察して公表をさし控える

層下部および大田代層全層)のグループになるに従って増大し M-4グループ(黄和田層)で最高になっている。すなわち下位の地層ほど I-/Cl⁻比が大きい(図17)。また大多喜地区(図18)では O-1グループ(大田代層下部および黄和田層上部)が最高で O-2グループ(黄和田層)がそれに次ぎさらに O-3(黄和田層および大原層)および O-4(黄和田・大原・浪花および勝浦の4層)のグループ順に I-/Cl⁻比が低下している。

これを地域的に見ると I-/Cl⁻比の平均値は国吉および大多喜のいわゆる夷隅川地域でもっとも高く茂原太東および一の宮がこれに次ぐ値を示している。さらに北方の東金横芝匝瑳と順次減少し旭で最低となっている。すなわち巨視的に見ると夷隅川地域を頂点として九十九里沿岸を北上するほど Cl⁻に対する I⁻が減少している。I⁻の絶対値についてもこれとほぼ平行した分布傾向が見られる。

表13 九十九里ガス田におけるガス付随水の成分の地区別平均値

(単位 mg/l)

地名	グループ名	Cl ⁻	I ⁻	I-/Cl ⁻ ×10 ⁸	Br ⁻	Br-/Cl ⁻ ×10 ⁸	I-/Br ⁻	dBr ⁻	dI-/dBr ⁻	Ca ²⁺	Ca ²⁺ /Cl ⁻ ×10 ²	Mg ²⁺	Mg ²⁺ /Cl ⁻ ×10 ²
茂原地区	M-1	14,640	85.5	5.77	103.2	7.09	0.82	53.1	1.6	147	0.96	378	2.50
	M-2	16,430	96.8	5.82	114.4	6.96	0.85	58.3	1.7	176	1.06	452	2.75
	M-3	17,620	112.0	6.34	129.9	7.35	0.86	69.6	1.6	196	1.10	473	2.69
	M-4	18,360	127.0	6.91	135.9	7.38	0.94	73.0	1.8	187	1.02	487	2.65
大多喜地区	O-1	13,330	103.5	7.75	117.5	8.83	0.88	71.9	1.5	122	0.93	275	2.03
	O-2	16,440	116.2	7.08	135.8	8.27	0.86	79.5	1.5	144	0.87	329	2.01
	O-3	17,330	112.1	6.45	126.2	7.21	0.90	66.9	1.7	190	1.09	317	1.83
	O-4	19,540	119.3	6.11	147.7	7.56	0.81	80.9	1.5	268	1.37	354	1.81
国吉		17,460	134.3	7.69	131.7	7.66	1.02	72.0	1.9	157	0.90	401	2.30
太東		17,460	109.7	6.29	134.0	7.68	0.83	74.2	1.5	153	0.88	425	2.45
一の宮		16,790	104.3	6.21	125.7	7.50	0.83	68.4	1.5	131	0.78	459	2.73
東金		19,180	101.5	5.29	123.3	6.42	0.82	57.7	1.8	175	0.91	564	2.94
横芝		19,410	84.5	4.36	122.7	6.33	0.69	56.5	1.5	219	1.13	534	2.75
匝瑳		18,370	74.3	4.04	112.1	6.09	0.66	49.2	1.5	143	0.78	681	3.71
旭		17,100	53.3	3.12	80.3	4.69	0.66	21.8	2.4	302	1.77	496	2.90

(磯村素治 1967)

注) 地域的变化の比較の際には 茂原地区では M-4 が また大多喜地区では O-2 が使われている
dBr⁻ および dI⁻ はそれぞれ地層堆積後に付加されたと考えられる Br⁻ および I⁻ で 次の一式で計算される

$$dBr(I) = Br(I)_{(試料)} - Br(I)_{(海水)} \times \frac{Cl(I)_{(試料)}}{Cl(I)_{(海水)}}$$

ただし 海水中には平均 0.005mg/l の I⁻ が含まれるのに対して 九十九里ガス田のガス付随水には 平均 103mg/l の I⁻ が含まれているのでこの場合には I⁻ の量をそのまま dI⁻ と考えて差支えない

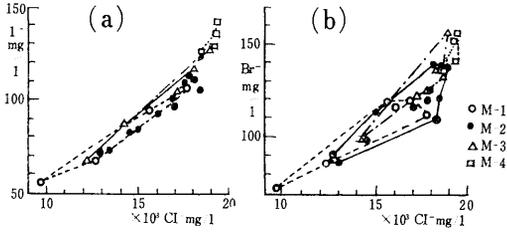


図17 茂原ガス田におけるガス付随水の I⁻/Cl⁻ 比および Br⁻/Cl⁻ 比の層別変化 (磯村泰治 1967)
 (a) I⁻ と Cl⁻ との関係
 (b) Br⁻ と Cl⁻ との関係
 M-1 梅ヶ瀬層の中・下部のガス付随水
 M-2 梅ヶ瀬層の中・下部から大田代層上部にわたるガス付随水
 M-3 梅ヶ瀬層下部から大田代層(全層)にわたるガス付随水
 M-4 黄和田層のガス付随水

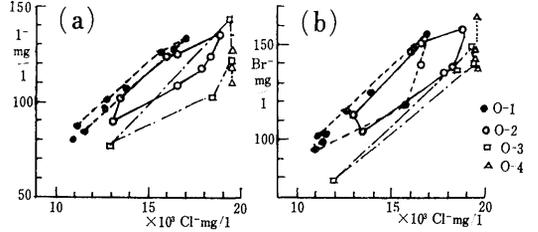


図18 大多喜ガス田におけるガス付随水の I⁻/Cl⁻ 比および Br⁻/Cl⁻ 比の層別変化 (磯村泰治 1967)
 (a) I⁻ と Cl⁻ との関係
 (b) Br⁻ と Cl⁻ との関係
 O-1 大田代層下部から黄和田層上部にわたるガス付随水
 O-2 黄和田層のガス付随水
 O-3 黄和田層から大原層にわたるガス付随水
 O-4 黄和田層 大原層から浪花層 あるいは勝浦層にわたるガス付随水

このように 九十九里ガス田だけをとり見ても ヨードの賦存状況には 層位的および地域的の差があるばかりでなく 水溶性ガス田としての開発状況にもむらがある。現在のヨードの埋蔵量を算出することは困難であるが ガスの原初飽和埋蔵量に見合う九十九里ガス田のヨードの原初埋蔵量は 1,000万 t を下らないものと推定される。このほか 南関東ガス田地帯内においては 東京湾側の四ツ街道町 千葉市および市原市にまたがる地域に ヨード含有量 60~70mg/l のガス付随水がおよそ 200km² にわたって分布することが知られており その一部はすでにヨード原料として使われている。この地域のヨードの原初埋蔵量については 資料不足のため 九十九里ガス田の場合以上に推定が困難であるが 300万 t 程度はあるものと思われる。

わが国のヨードは 長い間千葉県の特産物であったが最近 新潟県の中条ガス田でも ヨードの生産が行なわれるようになった。生産が開始されたのは 1966 (昭和) 41年11月で ヨード含有量およそ 70mg/l のガス付随水を使用し 追出し法によって 月におよそ22 t のヨードが生産されているということである。

わが国のヨード資源に関する最近の朗報は 沖縄本島南部において 高濃度のヨードをもったガス付随水の存在が確認されたことである。この地方に多量のヨードを含んだガス付随水が存在することについては すでに 1959 (昭和34) 年に琉球大学の兼島 清教授によって明らかにされているが 6次にわたる日本政府の琉球政府に対する技術援助計画に基づく天然ガス資源調査によって このことが再確認されたばかりでなく その賦存状況がかなり明らかになり 一部の地区については 天然ガスとともにヨードの開発が行なわれる機運が熟してきた。このことについては すでに本誌 192号に簡単に紹介しておいたが その後の計算によれば 沖縄本島南

部地区だけでも ヨードの原初埋蔵量は 200万 t を下らないと推定される。また ヨードの濃度については 産出層の深度を適切にし かつ坑井仕上げを考慮することによって 産出水のヨードを当初から 80mg/l 程度とすることは 決して困難でないことも判明した。

ヨードに関してばかりでなく ガスについても大きな成果を挙げることができた 記念すべき琉球政府天然ガス 3号試験井は 那覇市の南方 6km の糸満町潮平の海岸寄りところに位置する。深度 470~856m の間に延 198.6m の孔明管を入れて仕上げた本試験井については 深度別に運転時および静止時の坑井内流体が採取されており ヨードの含有量の深度分布がくわしく知られている。同時に ガス水比および塩素の含有量の深度分布も測定されており これらを総合的に示すと 運転時および静止時について それぞれ表14と図19および表15と図19のようになる。

本誌 192号で述べたように 沖縄本島南部で確認されたヨード含有量の高い付随水を伴う水溶性ガス鉱床は 島尻層群の下部を占める那覇層中の砂・泥互層に胚胎しており 浸透率その他の天然ガス鉱床学的性質も 九十九里ガス田茂原地区のものによく似ている。ただし 後者の諸ガス層が主として鮮新統に属するのに対して 那覇層は中新統上部に入る。すなわち 沖縄本島南部の水溶性ガス鉱床は 茂原地区のものより一時代古い地層に胚胎しており 余程の無理な揚水をしない限り 地盤沈下の懸念はほとんどないといってよい。また 古くから開発が進んでいる千葉県下 とくに九十九里ガス田において ヨードの生産量を飛躍的に増大させることは困難であるのに 1972ヨード年度 (昭和46年7月~同47年6月) における米国を初めとする関係諸国のわが国に対するヨード輸出期待量は 8,000 t にもなろうとしている。このような事情を考えれば 沖縄本島南部ガス

表14 琉球政府天然ガス3号試験井の運転時における坑底試料採取器による測定結果

年月日	深 (m)	ガス量 (l)	水量 (cc)	ガス水比	Cl (mg/l)	I* (mg/l)	Br* (mg/l)
45. 5. 3	460	0.757	585	1.29	15,300	71	85
" " "	530	0.807	600	1.35	18,300	84	98
" " "	580	0.860	615	1.40	18,500	86	99
" " "	630	0.838	605	1.39	18,900	87	101
" " "	670	0.771	600	1.29	19,100	88	102
" " 4	720	0.784	590	1.33	19,700	92	99
" " "	770	0.920	600	1.53	19,700	92	100
" " "	810	0.860	600	1.43	19,900	91	98
" " "	860	0.770	595	1.29	15,700	74	81

* 絶対値としては この値の±5%程度の変動はあり得る (化学分析 狛 武技官)

表15 琉球政府天然ガス3号試験井の静止時における坑底試料採取器による測定結果

年月日	深 (m)	ガス量 (l)	水量 (cc)	ガス水比	Cl (mg/l)	I* (mg/l)	Ba* (mg/l)
45. 5. 8	460	0.474	580	0.82	16,800	76	90
" " "	530	0.689	600	1.15	18,300	84	96
" " "	580	0.729	615	1.18	18,500	85	98
" " "	630	0.683	580	1.18	18,600	86	97
" " 9	670	0.754	605	1.25	18,900	85	96
" " "	720	0.820	600	1.37	19,300	90	95
" " "	770	0.918	600	1.53	19,500	91	94
" " "	810	0.928	615	1.51	19,500	90	103
" " "	860	0.732	590	1.24	16,300	76	86

* 絶対値としては この値の±5%程度の変動はあり得る (化学分析 狛 武技官)

田の開発については ヨード原料としてのガス付随水の利用を当初から念頭におくべきであろう。 そうすることによってガスのコストダウンも可能になるが 国際商品であるヨードの生産には タイミングの問題がある ことを 関係者は真剣に考えて欲しい。

九十九里ガス田や 沖繩本島南部ガス田のような含ヨード水溶性ガス鉱床の開発に当って ガスとヨードの生産を平行して進めることは ガスだけを生産・販売する場合に比べて 利益が飛躍的に増大すること以外にも 大きなメリットがある。 それは ヨードの生産には 原料となるガス付随水を長期にわたって確保する必要があるため 無理な揚水がおのずと防止され 一部で懸念されている 地盤沈下を未然に防ぐことができる ことである。 ヨードの生産を考えないでガスのコストを下げようとすれば 無理な揚水によって水位を短期間に低下させ ガス水比の上昇をはかるほかに方法がないからである。

このほか ヨードの含有量の高い油田水あるいはガス付随水は 北海道の天北・石狩の油田地帯 および秋田・新潟両県下の油田・ガス田からも知られている。 これらの地域については 断片的な公表資料しかないが 最高値は北

海道厚田郡厚田町知津狩の帝国石油(株)厚田鉱場の59.4~66.4mg/lで これに次ぐものが 北海道石狩町高岡俊別の同社石狩鉱場の45.5~55.6mg/lである(太泰康光・那須義和 1960)。 北海道では 以上のほかにも 40.0mg/l以上のものが2例 30.0mg/l以上のものが4例 ま

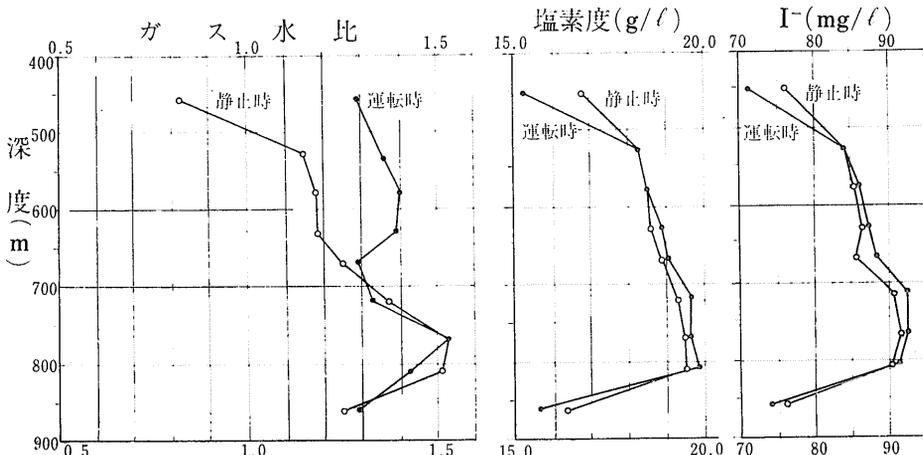


図19 琉球政府天然ガス3号試験井の運転時および静止時における坑内におけるガス水比 塩素度およびI⁻の垂直分布の変化

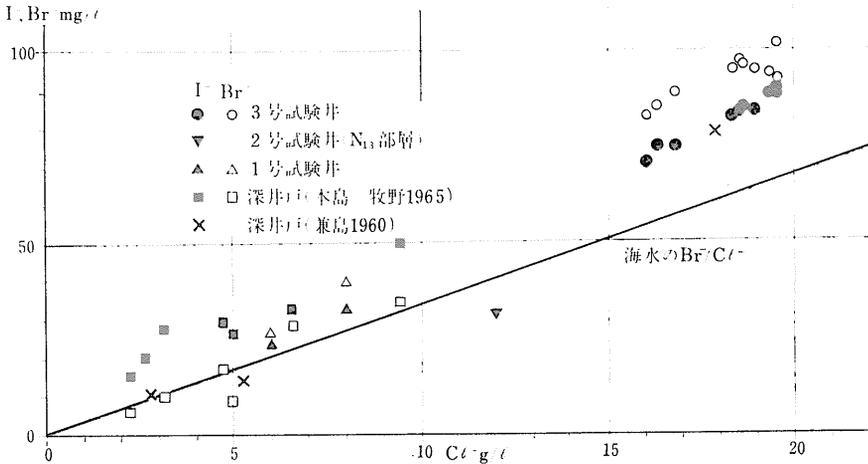


図20
沖縄本島南部地区における地下水の I⁻ および Br⁻ と Cl⁻ との関係 (第3, 5および6次沖縄天然ガス資源調査講師団)

た 20.0mg/l 以上のものが2例知られており 石狩・天北地域に集中している。また 石油資源開発(株)の未公表の資料によれば 札幌市北方の茨戸油田から産出する水も一般にヨードの含有量が多く 50mg/l 以上のものも幾つか見られる。東北日本の日本海岸では 秋田県の能代・象潟の両ガス田 新潟県の中条・紫雲寺・新潟の諸ガス田などで ヨードの含有量の高い鹹水の存在が知られている。新潟(水溶型)ガス田を除くと以上に挙げた諸油・ガス田の坑井の大部分は 背斜をねらって掘さくされているため それらの下り傾斜側 とくに隣接する向斜部には さらにヨードの含有量の大きい高塩分の鹹水があることを期待してよい。何となれば 背斜部は 向斜部に比べて 天水の浸入を受けやすいからである。

9. ヨード 鉱床の探鉱

ヨードは法定鉱物ではないが 千葉県九十九里ガス田および千葉市周辺のガス田や 沖縄本島南部のガス田のガス層(島尻層群の基底砂・礫岩を除く)などは立派なヨード鉱床でもある。また ガス水比が1~2程度で ガス付随水のヨードの含有量が70mg/l 前後を超える場合には 経済価値はガスそのものよりガス付随水の方が大きく 含有量が多くなれば その差はさらに大きく開いてくる。先にも述べたように ヨードはわが国には珍しい世界的な地下資源の1つであり 今後は ヨードを主目的とした探鉱ということも 考慮されなければならないであろう。

原料鹹水からのヨードの製造工程を考えると わが国において当面探鉱の主対象となるのは 油などの邪魔ものがほとんどない海成層に胚胎する水溶性ガスの付随水であろう。したがって 探鉱の範囲を層位学的に限定すれば中新統上部以上の諸層が主対象であり これを拡

張しても せいぜい中新統下部までであろう。次に手掛りとなるのは I⁻/Cl⁻ 比である。何となれば 地質学的ならびに地球化学的にはほぼ同一の母集団に属するガス付随水については 立体的に見たある範囲内では I⁻ と Cl⁻ とが正相関を示すことが明らかにされているからである。九十九里ガス田におけるこの事例についてはすでに述べたが 図20に示すように 沖縄本島南部についても 別の母集団に属する島尻層群の基底砂・礫岩のガス付随水を除けば まったく同じ傾向が見られる。このことは ヨードの探鉱に当って重視しなければならないのは ガス付随水の I⁻ の含有量の絶対値ではなくて I⁻ と Cl⁻ の比であることを意味する。すなわち 海成層にあっては 天水の浸入を受けていないところでは Cl⁻ の含有量が少なくとも海水並み程度になることを期待できるからである。さらに具体的に述べると たとえば 10,000mg/l の Cl⁻ に対して 60mg/l の I⁻ を含むガス付随水が見つかった場合には 18,980mg/l の Cl⁻ (海水並み) に対して 114mg/l 程度の I⁻ を含むガス付随水が近くにあることを期待してよいといえる。

これまでの分析値についても 以上のような観点から見直さなければならないが 探鉱をさらに有効に進めるためには 問題のガス付随水の地下水としての性質すべてを読みとれるだけの分析値が完備されていることが望ましい。この場合 ガスそのものの分析値も必要である。欲をいえばきりが無いが 水質については 通常水溶性ガスの付随水について行なわれているすべての分析項目に 少なくとも火山起原として入ってくると思われるイオンおよび非解離成分を加えて 分析しておく必要がある。ガスについても同様であるが この場合には He や Ar などの不活性ガスの分析も忘れてはならない。筆者は 天北地区のある坑井の水の分析表に N

H_4^+ に対して著量の HCO_3^- が含まれているのを見て 完全な水質分析の必要性を痛感した。この場合 HCO_3^- が九十九里ガス田並みであるのに対して NH_4^+ が後者の10分の1程度しかなく 火山の影響が考えられるが 分析項目の不足のため その事実を確認できなかった。このことに関連して 地下の温度分布を知ることも必要であろう。

以上は 既存の坑井があり ガス付随水あるいは油田鹹水の成分 とくに Cl^- および I^- に関するある程度の情報がある地域の探鉱法であるが この条件にあてはまるヨード鉱床の有望地域という 案外少ないのが現状である。しかし これまでヨードの重要性が一般に認識されていなかったのも そのつもりで試料の採取および分析が行なわれていなかったのだから これは悲観するに当たらない。また それだけに この資料を備えた有望地域については 大きな期待を持ってよいといえる。既開発の地域を除いてそのおもなものを挙げると 天北地域 石狩低地帯 秋田県の能代・象潟両ガス田 および新潟県の紫雲寺ガス田の海岸よりの5地域である。とくに 石狩低地帯については 副産物のガスの需要その他の立地条件が有利であり あえて順位をつければ まず探鉱に着手しなければならないのは この地域であろう。次に このようなヨードに関する直接的な情報のない地域についての考え方は どうあるべきであろうか。この場合 ヒントとなるのは既開発地域の地質学的・地球化学的条件 および海成堆積物に対するヨードの濃縮機構に関する先に述べた Vinogradov などの考え方である。これまで述べれば 読者各位にはおよその見当がつけられると思うが 念のため 気のついた点を列挙しておこう。

- 1) 若い海成層が厚く発達していること。
- 2) 若い海成層に天水の侵入を受けていない部分が残されていること。
- 3) 若い海成層に泥・砂の互層あるいはこの2相が発達していること。

このような条件を備えているところとしてもっとも規模が大きいのは 東北・中部地方の日本海岸の油・ガス田地域で 当面の探鉱対象層としては 秋田・山形両県の天徳寺層 新潟県の西山層 浜忠層 および推谷層などが考えられる。そのほか 日本海岸の新第三系については 北陸地区および山陰地区のものの一部にも 探鉱の対象としてよいと思われるものがある。すなわち前者の水見層群および八尾層群の最上部 後者の布志名層などがそれである。太平洋岸では 静岡県下の相良層および掛川層群の一部や 宮崎県下の宮崎層群の一部

に探鉱の対象となりそうなものが見られる。これらのなかには 水溶性ガス鉱床として見た場合には 開発の方法によっては ガス水比上昇型に導ける条件を一応備えたところもある。

ヨードが濃縮されるためには それなりの条件も備えていなければならないので そのチェックのために これら対象層のなかに掘りこんだ水井戸があれば まず水の試料を採取し とりあえず I^- および Cl^- の分析だけでもしてその比を出して見ることである。この目的に使える水井戸がない場合には 対象層を比較的浅いところでキャッチできるところを選んで試験井を掘り 水の試料を採取して 同様の分析を行なうことをおすすめする。このようにして 第1段階のチェックに合格したならば その付近で天水の浸入から保護されており かつ 経済的な開発が可能と考えられる深度内で 対象層から必要な水量を確保できそうなどころを選んで 本格的な試掘井による調査の実施に踏み切るのが順序であろう。

参考までに申し添えると 現在考えられている必要最少限度のヨード工場の規模は 月産20t程度であり ヨードの含有量によってもちがってくるが それには1日に10,000kl程度の原料鹹水が必要であるので 坑井1本1日当りの揚水量を 500kl程度とすると 少なくとも20本程度の坑井を展開できる鉱床の規模および地表条件が要求される。また 工場の規模としては 月産40t程度のものももっとも有利であるといわれている。また ヨードの含有量としては 回収技術が進歩しているので 確保できる水量にもよるが 一応 60mg/l以上のものが原料鹹水となると考えてよいであろう。新潟市内で原料鹹水としての利用が計画されている 45mg/l程度のヨード含有量しかないガス付随水の場合は 廃水の地下圧入の経費を ヨードを回収することによって捻出しようとするものであって 新規に開発する場合の参考にはならない。

10. む す び

以上に述べたことから明らかなように 合成のきかない元素であるヨードは 今後ますます用途が開け かつ需要が増大して行くものと思われる。しかも 沖繩を含めて わが国はそれのもっともよい原料であるヨードの含有量の大きいガス付随水に恵まれており 現在すでに世界一のヨードの生産・輸出国としての地位を獲得しているばかりでなく 世界のヨードの需給関係を見ると この地位はますます高まって行くものと考えられる。副産物としての肥料(チリ硝石)の需用が行き詰り状態

にあるチリのヨードは 最近コスト高を余儀なくされ 輸出ヨードの価額を上げて トン当たり 130 万円程度とすることに わが国の同調を求めてきている。しかしヨードの価額を現状以上に上げることはすでに世界各地で発見されている食鉱（ガス付随水およびこれに準ずるもの）および粗悪鉱（油田水）の開発に 関係諸国を踏み切らせるおそれがあるところから わが国のヨード工業界では チリの要請に応じない姿勢を示している。筆者もそれが賢明であると思う。

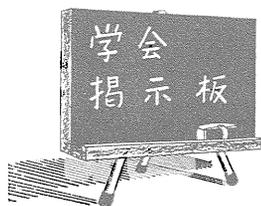
わが国の千葉県下や沖縄におけるヨードのあり方から見ると ヨードの含有量の多いガス付随水は それほど特殊なものとは考えられない。すなわち そのつもりになって探鉱すれば 同様のヨード鉱床が 国内・国外を問わず 多数発見されるものと思わなければならない。この点について わが国のヨード工業界が現在の好況に酔い その対策をおこたっている傾向が 必ずしもまったくないとはいえないようである。後顧のうれいを断つためには 国内・国外を問わず 石油・天然ガスの探鉱・開発に当っては 油田水およびガス付随水のヨードの情報ばかりでなく 総合的な考察に必要な地球化学的情報を 落ちのないうようにとっておかなければならない。埋蔵量だけについて見れば 可採埋蔵量をいかに小さ目に見積っても 国内でこれまでに発見されているヨード鉱床だけで 数 100 年の需要をまかなうことが可能であるが 1本の坑井から 1日に採取できる原料鹹水の量に限界があるので ヨードの生産量を飛躍的に増大させる

には 新しい鉱床を開発するほかない。この際 副産物として出るガスも 無駄なく利用できることが望ましいのはいうまでもない。

わが国のヨード産業の発展を考えると さし当って心配なことが 2つある。その 1つは 製品の輸出が三菱商事（株）三井物産（株）東洋棉花（株）中外貿易（株）などの大手商社によって扱われているためでもあるまいが 市場調査にきめこまさが欠けていることである。もう 1つは 沖縄の新資源開発に対して 無知故の好意か 含むところあってかわからないが 妨害工作がくり返し行なわれていることである。この点については筆者は 沖縄県民の叡智と勇気によって 結局進むべき道の正しい選択が行なわれることを信じている。

四面を海で囲まれているわが国では 内陸の諸国とちがって 空気自体が相当量のヨードを含んでおり それが飲料水や農作物に自然に供給されるばかりでなく 古くから海藻を食用とする習慣があるため 空気の有難さがわからないのと同様に われわれ日本人はヨードの有難さに気づいていないが これは海から遠いところの住民にとっては切実な問題であり 食卓塩や飼料にヨードが添加されていることは すでに述べたとおりである。本稿が国民各位のヨードに対する関心を高める上に少しでもお役に立ち かつ関係業界の奮起をうながす役目を少しでも果たし得れば幸いである。

（筆者は 燃料部石油課主任研究官
第 3～6 次沖縄天然ガス資源調査講師団長）



・ Third International Conference on Palynology

1. 1971年 6月 19日～25日
2. 第 3 回国際花粉学会議
3. ノボシビルスク（ソ連）
4. 国際花粉学会

5. M. I. Neistadt, Institute of Geography, Acad. of Science of the USSR, Staromonetny per 29, Moscow B-17, USSR

・ Asian Regional Conference, International Association of Hydrogeologists

1. 1971年 8月 18日～27日
2. 国際水文地質学会アジア地域会議
3. 東京
4. 日本地下水学会
5. 川崎市久本 135 地質調査所水資源課内 日本地下水学会
☎ (044) 86-3171 (代)

・ 地学 団体 研究会

1. 昭和 46 年 5 月 3 日(月) 4 日(火) 5 日(水)
2. 地学団体研究会 第 25 回総会
3. 交渉中
4. 地学団体研究会
5. 地団研第 25 回総会準備委員会
東京都新宿区河田町 8 地質調査所鉱床部
北卓治 ☎ (03) 341-7131 内 328

・ 日本 地学 教育 学会

1. 昭和 46 年 8 月 24 日(火)～29 日(日)
2. 日本地学教育学第 25 回全国大会
3. 東京都立教育研究所及び東京学芸大学
4. 日本地学教育学会
5. 東京都小金井市貫井北町 東京学芸大学地学教室内
日本地学教育学会
☎ (0423) 21-1741

〔注〕 1. 開催年月 2. 会合名 3. 会場 4. 主催者
5. 連絡先（掲載順位は原稿到着順）