

ケイ酸塩の地球化学と環境化学

長井 正博*・堀 智孝*

藤永太一郎**

1. はじめに

岩石圏の主成分はケイ酸塩である。ケイ酸の構造は半径140 pmの O^{2-} が立体的に密に並んで空間を満たし、その空隙に Si^{4+} が埋まっている。4個の O^{2-} が構成する四面体の空隙の半径は32 pm、ここに半径26 pmの Si^{4+} が入り込む。幾何学的な有利さと $Si^{4+}-O^{2-}$ 間の共有結合がいまって SiO_4 -四面体構造は強固となり、ケイ酸と呼ばれる岩石圏の単位構造が形成される。

ClarkeとWashington [1]は5159件の火成岩を分析し、岩石圏の平均化学組成を求めた。それによると、平均的岩石1 gにはOが30 mmol、Si 10 mmol、Al 3 mmol、これらに続いてH、Na、Fe、Ca、Mg、Caが1 mmol程度含まれる。これらの元素がO元素の空隙を埋めているのが岩石圏の化学像である。

地球化学的および無機化学的に観たケイ酸塩の特徴は、ケイ酸の地球存在量とその内部への様々な元素の取込みである。他方、水圏の主要成分である水は、ケイ酸塩と異なって液体であるが、この液相に多数の元素が溶け込むことが知られている。岩石圏と水圏との間で多彩に自然現象が創られるのは、ケイ酸塩と水が多種多様な元素を取り込むというこの性質に起因するのかも知れない。

岩石圏と水圏の壮大な相互作用の例は海洋の形成であろう。海の溶存成分は、地球

内部から噴き出した塩酸や硫酸といった酸性物質とケイ酸塩鉱物が反応して生じたものである。これは、ケイ酸塩鉱物の溶解度が海水の組成に大きく関わっていること、化学的に同義である。例えば、Sillén [2]は、ケイ酸塩鉱物中の Na^+ が K^+ に比べて溶けやすいことが、 Na^+ が海水により多く溶存している原因であると考えている。また、Sillénは、縮合ケイ酸がイオン交換能をもち、物質の除去に関与していると指摘している。MackenzieとArrels [3]は海水中において、無定形アルミノケイ酸、溶存態ケイ酸、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- が反応して粘土鉱物が生成すると推論し、この反応によって、 Na^+ 、 K^+ 、 HCO_3^- が海水中から除かれるので、海洋が塩湖とならずに済んでいると論じている。

このように、水圏におけるケイ酸の挙動を理解するためにはケイ酸塩と水との相互作用に関する広範な研究を知ることが重要である。この相互作用を通して、ケイ酸をはじめ多くの化学成分が水圏と岩石圏の間を往き来することになる。本稿は、この問題に最も密接に関連すると思われるケイ酸塩の研究事例をまとめたものである。

2. 溶存ケイ酸と縮合ケイ酸

Alexanderら [4]は縮合ケイ酸の溶解度に関する論文の中で次の疑問を提示した。「ケイ酸の溶解度について数多くの研究が

* 京都大学大学院人間・環境学研究科 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町

** (財) 海洋化学研究所

報告されている。しかし、そのほとんどは実際に平衡に達しているのかが明らかでない。また、外見上は溶液であるが、その中のケイ酸が単量態、縮合態あるいはコロイド態なのかも確定していない。」

溶解平衡に達するために、比較的反応速度の大きい無定形ケイ酸でも数週間が必要であるとされている。また、ケイ酸の天然水中の溶存形態について、研究の初期には見解の不一致が見られた。例えば、Twenhofel [5]は、河川水中の溶存態ケイ酸はコロイドとして存在し、これが海水と混合して凝集、沈殿すると述べている。他方、Roy[6]は、ケイ酸は、コロイドではなくイオンとして天然水中に存在すると述べている。

Weitzら[7]は、単量態ケイ酸は酸性溶液中でモリブデン酸と反応して速やかにケイモリブデン酸を生成するが、縮合ケイ酸の反応はきわめて遅いと指摘した。この指摘が、ケイ酸の溶解と溶存形態に関するその後の研究に重要な役割を果たし、この時期を境にしてケイ酸の溶解過程に関する理解が大きく進展した。

例えば、Okamotoら[8]はコロイド態ケイ酸を含む溶液中で、ケイモリブデン酸の示す吸光度が反応開始から2~3分以内で急激に増加し、その後も徐々に増加することを指摘した。彼らは、ケイモリブデン酸の吸光度を反応時間に対してプロットした曲線を描き、反応開始後2分以降のなだらかな勾配をもつ吸光度の変化曲線を反応開始時に外挿して、コロイド態ケイ酸共存下で単量態ケイ酸の真の濃度を求めた。

また、Tarutani [9]はトリメチルシリル化の手法を用いることによって、モリブデン酸と反応する溶存態ケイ酸は SiO_4^{4-} だけでなく、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ などの低次縮合ケイ酸を含むことを明らかにした。

3. 縮合ケイ酸の溶解

Alexanderら[4]はシラン蒸気を燃焼して合成した無定形ケイ酸の粉末（比表面積 $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）を懸濁させた水中(pH 5.6)で、20日後、単量態ケイ酸濃度が $140 \text{ mg SiO}_2 \text{ l}^{-1}$ ($2300 \mu\text{mol l}^{-1}$)で一定になること、また、コロイド態ケイ酸の水中で、12日間後、単量態ケイ酸濃度が先の場合と同じ平衡濃度に近づくことを確かめた。併せて、ケイ酸粉末懸濁溶液は、6ヶ月後、pH 10.6以下で全て単量態ケイ酸であること、これに対して、pH 10.85以上では可溶性縮合ケイ酸が(単量態ケイ酸の0.25~1.0倍量)存在することを確認した。

Krauskopf[10]は、無定形ケイ酸の溶解と過飽和ケイ酸の縮合はいずれの場合も、数日から数週間後、 $100\sim 140 \text{ mg l}^{-1}$ という単量態ケイ酸の平衡濃度を与えると結論した。また彼は、オパールと珪藻土が見かけ上異なった溶解度を与える原因として、オパールの比表面積が小さく、平衡には2ヶ月以上の時間がかかること、また、オパールが様々な形態で存在し、この中にはクリストバル石に近いX線パターンをもつものがあること(すなわち、オパールの溶解度が無定形ケイ酸のそれからクリストバル石のそれに至るまでの広い範囲にわたって変化しうること)を掲げている。なお、Marshallによると、クリストバル石の溶解度は 100°C で 150 mg l^{-1} である[11]。

Whiteら[12]は温泉水を用いた実験から、単量態ケイ酸と無定形ケイ酸の間に溶解平衡が成立することを確認した。

4. 溶存ケイ酸の縮合

過飽和度が小さい単量態ケイ酸の溶液中では、縮合が起こらないことが知られている。例えば、Whiteら[12]は、単量態ケイ酸濃度 $240\sim 340 \text{ mg l}^{-1}$ の温泉水(pH 6.5~8)を常温で10日程度放置すると、ケイ酸濃度は

120~140 mg l⁻¹(溶解度に近い)となるが、単量態ケイ酸濃度が180 mg l⁻¹の温泉水 (pH 8) は10日後でも縮合反応が起らないことを観測している。また彼らは、縮合速度がオパールやケイ酸ゲルなどの縮合ケイ酸の存在によって大きくなることに気付いている。まず、彼らは単量態ケイ酸濃度約300 mg l⁻¹の温泉水を室温で放置し、4ヶ月後、ケイ酸濃度は110 mg l⁻¹(無定形ケイ酸の溶解度)まで減少し、その減少分(200 mg l⁻¹のケイ酸に相当)は可溶性縮合ケイ酸として溶液中に存在することを確認した。続いてこの溶液に、オパール質湯ノ花を加えると、この可溶性縮合ケイ酸の80%が不溶性縮合ケイ酸となって沈殿する、また、オパール質湯ノ花の代わりに玉髄質湯ノ花や方解石を加えると、可溶性縮合ケイ酸はそれぞれ50%と10%が沈殿する様子を観測した。

同様に、Krauskopf [10]は、単量態ケイ酸濃度330 mg l⁻¹の溶液を室温で24日間放置してもその濃度が変化しないことを確かめた上で、これにケイ酸ゲルを加えると、単量態ケイ酸濃度172 mg l⁻¹ (52%)、可溶性縮合ケイ酸濃度5 mg l⁻¹ (1.5%)、その他の不溶性ケイ酸濃度153 mg l⁻¹ (46.5%)となると報告している。

Tarutani [9]はケイ酸の縮合に関するそれまでの研究を総括するとともに、ゲルクロマトグラフィーとトリメチルシリル化の手法を用いて縮合過程を研究した。すなわち、ケイ酸が縮合するとき、まず単量態ケイ酸同士の反応によってSi₂O₇⁶⁻やSi₃O₁₀⁸⁻のような低次縮合ケイ酸が生成し、ついで、この低次縮合ケイ酸と単量態ケイ酸が反応して縮合ケイ酸の分子量が大きくなり、最後に、縮合ケイ酸同士の反応が起こってコロイドや沈殿が生成することを明らかにした。上述のWhiteら[12]とKrauskopf[10]によるケイ酸の縮合および不溶化に関する観

測事実は、Tarutani が示した縮合過程によって統一的に理解することができる。

5. 溶解度と溶解速度を支配する要因

5. 1 コロイド態ケイ酸の粒径

Alexander[13]は、Na₂SiO₃溶液を用いてイオン交換法によってコロイド態ケイ酸水溶液を調製し、この溶液を80℃で、時間を変えて加熱して、大きさの異なるコロイド態ケイ酸を合成した。このコロイドは比表面積が300~600 m² g⁻¹、直径がおおよそ10~5 nmの範囲で分布する。コロイド態ケイ酸の溶解度は、比表面積に比例して大きくなる。Alexanderは比表面積A (m² g⁻¹)と溶解度S (mg l⁻¹)の関係を

$$\log S = 4.80 \times 10^{-4} A + 1.857 \quad (1)$$

と報告している。

Goto [14]は、Alexanderの手法[13]で、大きさの異なるコロイド態ケイ酸を合成し、0.12 mol l⁻¹ HCl中で溶解速度を調べた。比表面積の増加とともに溶解速度は大きくなり、比表面積550、800、1200 m² g⁻¹においてそれぞれ溶解速度は0.035、0.085、0.29 mg l⁻¹ min⁻¹であった。

5. 2 温度の影響

Alexanderら[4]は無定形ケイ酸の溶解度が温度に比例することを示した。その直線は、180℃で730 mg l⁻¹、95℃で400 mg l⁻¹、25℃で135 mg l⁻¹の点を通り、0℃で40 mg l⁻¹まで外挿される。

Marshall [11]は無定形ケイ酸の溶解度を測定した結果、25~150℃の範囲では、Alexanderらの直線に一致するが、200℃以上では大きくずれて高い値となると記している。Krauskopf [10]の結果はAlexanderらの値に比べて、25~100℃の範囲で低く、また0℃付近で高くなっている。Whiteら[12]は温泉水中のケイ酸濃度を調べて、温泉水中の溶存態ケイ酸が単量態ケイ酸であるこ

とを確認した上で溶解度を求めたところ、その結果は、Alexander らよりもむしろ Krauskopf の値と一致した。Okamoto らの結果 [8] は、上述のいずれのものよりも高い。また彼らは各温度で pH の効果を調べ、0～200 °C のいずれの温度でも縮合ケイ酸の溶解度は pH 8～9 以上で目立って増大することを確かめた。

Lewin [15] は酸洗浄した珪藻殻を縮合ケイ酸の試料として、一定の pH (pH 9) のもとで溶解速度に対する温度の効果 (10～35 °C) を調べた。この試料を溶液中に分散させて 2 日後、単量態ケイ酸濃度は、10 °C で 10 mg l⁻¹、35 °C では 50 mg l⁻¹ であった。この結果から、式 (2) によって縮合ケイ酸の溶解反応の活性化エネルギーを見積もることができる。

$$E_a = -R(\ln k_{T_1} - \ln k_{T_2}) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (2)$$

ここで、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度、 k_T は温度 T での反応速度定数を表す。式 (2) を適用すると珪藻殻の縮合ケイ酸について $E_a = 47 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られる。

石英の溶解度については、溶解速度が極めておそく、体系的な研究が少ない。この中で、Krauskopf [10] は室温における石英の溶解度として 6 mg l⁻¹ 以下を、また、Tréguer ら [16] は海水中の値として 6 mg l⁻¹ を挙げている。

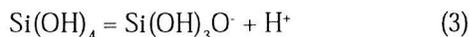
石英の溶解速度は、昇温すると大きくなる。Dove と Crerar [17] はフロー混合型水熱反応器 (hydrothermal mixed flow reactor) を利用して、200～300 °C の水に対する石英の溶解速度を測定し、式 (2) を用いて、 $E_a = 71.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得ている。

5. 3 pH の影響

縮合ケイ酸の溶解度が pH 1～8 でほぼ一定値 100～140 mg l⁻¹ を示し、pH 9 以上で急増加することが、Alexander ら [4] と Okamoto

ら [8] によって観測されている。

Alexander らはこの現象を説明するため、単量態ケイ酸には Si(OH)_4 と $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$ の 2 種類があると考え、前者の濃度は pH によらず 120 mg l⁻¹ で一定であるとし、その上で、前者と後者の間に平衡が成り立っていると仮定した。



$$K_a = [\text{H}^+][\text{Si(OH)}_3\text{O}^-] / [\text{Si(OH)}_4] \quad (4)$$

この仮定のもとで、 $K_a = 10^{-9.8}$ を採用して pH 8～11 の範囲における単量態ケイ酸濃度 [すなわち、 Si(OH)_4 と $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$ の合計濃度] を計算により求めたところ、実測値とよく一致することがわかった。

Krauskopf [10] は過飽和ケイ酸溶液中における単量態ケイ酸濃度の時間変化を観測し、酸性では縮合が遅いことを指摘している。

White ら [12] は、過飽和の単量態ケイ酸溶液として温泉水を用いて pH と縮合速度の関係を調べた。これによると平衡に要する時間は、pH 6～9 で 4 ヶ月、pH 2～6 で 10 ヶ月以上となる。

Levin [15] は酸洗浄した珪藻殻を用いて、pH と溶解速度の関係を調べた。pH 3 では 1 ヶ月放置しても溶解はほとんど起こらなかったが、pH 6～9 では溶解速度が pH に依存して増大した。

Okamoto ら [8] は、pH 7～10 に調整した過飽和ケイ酸溶液を用いて、縮合速度が溶解度と pH の双方に依存することを見出した。過飽和度を考慮するために、 $\{[C] - [S]\}$ を縮合速度を決定する変数として採用すると、 $\{[C] - [S]\}^2$ と反応時間との間に直線関係が成立する。ここで $[C]$ は溶液中の単量態ケイ酸濃度、 $[S]$ は無定形ケイ酸の溶解度である。つまり縮合反応速度は $k\{[C] - [S]\}^3$ で表されることになる。速度定数 k ($\text{ppm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) は溶液の pH に依存して増加していて、両者の関係式を Okamoto らの論文中 Fig. 4 か

ら読みとると

$$\log k = 0.58 \text{ pH} - 12.3 \quad (5)$$

となる。

併せてOkamotoらは、コロイド態ケイ酸の溶解速度がpHの上昇によって大きくなることを報告している。彼らは、コロイド態ケイ酸を含む溶液中の単量態ケイ酸濃度の時間変化を溶液のpHに対して観測し、微粒子の溶解に関する式 $M^{1/3} = K(\tau - t)$ を適用して τ を求め、 $\log \tau$ とpHの間に負の直線関係が成り立つことを確かめた。ここで、Mは時間tにおける系内の全粒子量、Kは定数、 τ は粒子が完全に溶解するまでに要する時間である。

以上のように、OH⁻がケイ酸の溶解と縮合の双方の反応に対して触媒として働くことがわかる。

Greenberg [18]は、NaOH溶液中において縮合ケイ酸と石英が加水分解する過程を溶液の電気伝導度と濁度から観測した。その結果、縮合ケイ酸のシロキサン結合の加水分解は、まずNaOHがケイ酸内部に拡散し、ついでOH⁻による開裂が起こるという2段階の過程であると提案している。加水分解の活性化エネルギー値21.5 kcal mol⁻¹が、ケイ酸ガラス中のNa⁺の拡散に対する活性化エネルギー値20~30 kcal mol⁻¹に近いことから、ケイ酸内部へのNaOHの拡散が加水分解において重要であるとの指摘である。

5. 4 バクテリアの影響

珪藻殻から溶存態ケイ酸への分解に際して、バクテリアの関与が示唆されている。

Krumbein [19]はEPMAとSEMを用いて、珪藻殻のバクテリア付着箇所、ケイ酸含量が減少することを観察した。

PartrickとHolding [20]は無菌状態で培養した珪藻が、未処理、熱処理、塩化第二水銀処理した湖水中で溶解する過程を25℃の暗所で比較観測し、未処理の湖水中では

珪藻殻の分解が他の二者より速く進むことを示した。また、彼らは湖水から採取して培養したバクテリアを熱処理した湖水に接種し、この溶液中において珪藻殻の溶解が速く進むことを確かめ、併せてアミラーゼ、糖加水分解酵素、タンパク質分解酵素などの加水分解酵素を分泌するバクテリアが、珪藻殻の分解に関与する可能性を指摘した。

5. 5 海塩およびアルカリ金属、アルカリ土類金属の影響

Krauskopf [10]は縮合ケイ酸の海水中の溶解度を調べ、淡水中のものと大差はないと述べている。MarshallとWarakomski [21]は縮合ケイ酸の25℃における溶解度を、NaClを始めとする10種類の塩溶液の中で調べている。どの塩溶液中においても塩濃度の増加とともに溶解度は大きく減少した。例えば、NaCl濃度が0.00、0.50、1.00、5.42 mol l⁻¹のとき、溶解度はそれぞれ2.28、1.94、1.72、0.60 mmol l⁻¹であった。ちなみに海水は第一近似として0.5~0.6 mol l⁻¹のNaCl溶液と見なすことができる。さらに彼らは、金属塩が塩化物か硝酸塩かに関わらず、同種金属の同濃度溶液中における縮合ケイ酸の溶解度が一致することから、溶解度を減少させる要因は金属イオンにあること、そしてその効果はMg²⁺ = Ca²⁺ > Li⁺ > Na⁺ > K⁺の順に小さくなること、また、溶解度は金属イオンの水和水の数の増加とともに直線的に減少することを明らかにした。Marshall [11]はNaNO₃水溶液の濃度と温度を変化させて溶解度を調べ、温度が高くなると溶解度が大きくなること、塩濃度の増加とともに溶解度が減少すること、温度が低い程溶解度の減少に対する塩の効果は顕著になることを明らかにした。

コロイド態ケイ酸の溶解速度は海塩によって増加する[8]。例えば、コロイド態ケ

イ酸を純水と海水に分散させてから40分後、前者では単量態ケイ酸濃度に変化はなかったが、後者では 8 mg l^{-1} に増加した。DoveとCrerar [17]は混合フロー型水熱反応器を用いて、 NaCl 、 NaBr 、 Na_2SO_4 の水溶液 (200°C)中で石英の溶解速度を測定した。その結果、どの塩についても濃度が高くなると溶解速度が大きくなり、溶解速度 ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) の対数値が溶液中の Na^+ 濃度と相関することを明らかにした。続いて、 Na^+ とともに K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} の塩化物の水溶液 (金属イオン濃度 $0\sim 0.15 \text{ mol l}^{-1}$) について、溶液の温度を $100\sim 300^\circ\text{C}$ に変化させながら石英の溶解速度を調べ、石英の溶解速度に対する金属イオンの効果は $\text{Na}^+ = \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+}$ の順に小さくなり、いずれの場合もアレニウスの式 $k = A \exp(-E_a/RT)$ 中の頻度因子 A を大きくする効果をもつと結論した。ここで頻度因子を大きくする原因の一つとして、金属イオン (Me^{n+}) が石英表面のシラノール基のHと交換して $-\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ となることによってその結合角が広がり、水分子によるケイ素の攻撃が容易になると説いている。彼らは、この説を裏付けるために分子軌道計算を行い、 Me^{n+} の結合により結合角が大きくなることを確認している。田中 [22]は、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} の塩化物水溶液中における縮合ケイ酸の溶解速度を調べて、どの塩も速度を大きくすることを明らかにした。速度を金属のイオン半径に対してプロットした図から、田中は、DoveとCrerarの説 [17] をふまえたうえで、1価と2価の金属イオンはそれぞれケイ酸表面にある1つおよび2つのシラノール基と反応すると指摘した。

6. 縮合ケイ酸の生成に対する Al^{3+} の影響

ケイ酸溶液に Al^{3+} を加えるとケイ酸の縮合と不溶化が促進される。

Goto [23]は単量態ケイ酸およびコロイド態ケイ酸の溶液に AlCl_3 を加え、 $\text{pH } 4\sim 11$ の範囲で沈殿生成を観測した。この結果、 35 mg l^{-1} 単量ケイ酸溶液では、ほぼ全 pH 範囲においてケイ酸の沈殿生成が起こること、 $\text{pH } 8\sim 9$ において沈殿量が最大になること、この pH においてケイ酸のほとんどが沈殿するためにはモル量で5倍程度の Al^{3+} が必要なことを明らかにした。これに対して、 45 mg l^{-1} コロイド態ケイ酸溶液では、コロイド凝集が $\text{pH } 4.5$ 付近のみで起こること、ほとんどのコロイドを凝集させるために必要な Al^{3+} 量は、ケイ酸量の0.5倍程度であることを示した。

WadaとWada [24]は、種々に pH を変えた条件下でケイ酸と Al^{3+} を混合し、粘土に類似の可溶性アルミノケイ酸が生成する様子を詳しく調べている。

Farmerら [25]は、ケイ酸と Al^{3+} の混合溶液 ($\text{Si} \leq 1.25 \text{ mmol l}^{-1}$ 、 $\text{Al} \leq 2.5 \text{ mmol l}^{-1}$) 中で生成する可溶性アルミノケイ酸の化学形態が溶液の pH によって異なることを赤外分光法で確認した。彼らは、 $\text{pH } 5$ 以下の溶液中で"プロトイモゴライト"が生成し、その生成は $\text{Si}/\text{Al} = 0.25\sim 0.5$ の溶液中において顕著であること、また、アルカリ性 ($\text{pH } 9$) で"水和准長石"が生成し、このアルミノケイ酸が $\text{Si}/\text{Al} > 1$ の溶液中で目立って生成することを明らかにした。ここでプロトイモゴライトはイモゴライト (6配位の Al^{3+} を有するチューブ型のアルミノケイ酸塩) に似た赤外スペクトルを示すが、イモゴライトとは異なりチューブ構造をもたない無定形のアルミノケイ酸である。また、水和准長石は准長石族 (4配位の Al^{3+} を有するケイ酸塩鉱物) に似た吸収帯に SiOH の吸収が重なった赤外スペクトルを示した。

Yokoyamaら [26, 27]は水酸化アルミニウム沈殿上にケイ酸が吸着する様子をゲルクロマトグラフィーで観測した。ケイ酸の吸

着量および吸着したケイ酸の縮合速度が pH 9~9.5 で最大になること、ケイ酸の縮合反応は水酸化アルミニウム上でまず単量態ケイ酸同士および単量態と縮合態との反応が起こり、ついで縮合態同士の反応が起こることを明らかにした。同様の縮合は水酸化鉄上でも進行する。

7. 縮合ケイ酸の溶解に対する Al^{3+} と Fe^{3+} の影響

無定形ケイ酸表面に Al^{3+} や Fe^{3+} が吸着するとケイ酸の溶解が妨害される。

Okamoto ら [8] は 0.01 mol l^{-1} NaOH 溶液中に分散したコロイド態ケイ酸の溶解が Al^{3+} の添加によって抑制されることを報告している。溶解開始から 120 分後、溶液中の単量態ケイ酸濃度は、 Al^{3+} を含まない場合は 49 mg l^{-1} であるのに対して、 2.5 mg l^{-1} Al^{3+} 中では 13 mg l^{-1} であった。この pH では Al の添加によるコロイド態ケイ酸の凝集沈殿はおこらない [23] ので、コロイド態ケイ酸と Al^{3+} の間に未知の相互作用が働いていることになる。

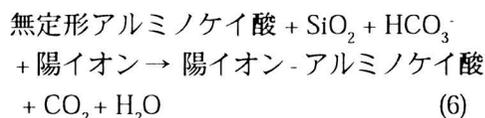
Lewin [15] によると、珪藻殻の表面に Al^{3+} や Fe^{3+} 等が吸着すると、殻の溶解が抑えられる。すなわち、培養した珪藻を 6 mol l^{-1} HNO_3 中 100°C で 15 分間加熱する（酸処理）、熱処理のみ、未処理（生きた細胞）といった 3 つの異なる処理を行ったものを用意し、pH 9、 19°C の条件下で 50 日放置すると、ケイ酸濃度は酸処理、熱処理、未処理のものについて、それぞれ 85~110、10~65、 4 mg l^{-1} となり、処理方法によって溶解速度の違いが現れる。無定形ケイ酸の 19°C における溶解度は 112 mg l^{-1} である [4] から、酸処理を施したものの以外の二者はケイ酸の溶解が著しく抑えられていること、逆に言えば、酸処理によって溶解を妨害する要因が除かれたことになる。酸処理によっておこるケイ酸殻の変化として、珪藻

殻表面を覆う有機物が分解されること、珪藻殻中もしくは表面に取り込まれた金属イオンが溶出することがある。Lewin は、珪藻に対してタンパク質変性剤や有機溶媒による処理を行っても、熱処理した珪藻と同程度の溶解しかおこらないこと、熱処理した珪藻に対して EDTA 処理を重ねると溶解速度が大きくなることを確かめ、珪藻殻を被覆している金属イオンが珪藻殻の溶解を妨害していると結論した。珪藻殻の分解を妨害する効果は Al、Be、Fe(II)、Fe(III)、Ga、Gd、Sc、Y、Mn(II)、Yb で顕著となる。

8. 海水中における粘土鉱物の生成 — 逆風化について —

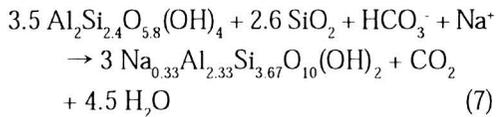
Mackenzie と Garrels [3] は海水中化学成分の収支から海水中において粘土鉱物が生成している可能性を予測した。それから約 30 年後、Michalopoulos と Aller [29] は、この反応が比較的速やかに進行することを明らかにした。

Mackenzie と Garrels [3] は海水中の化学成分が長期にわたって一定であるならば、河川から供給される過剰な溶存成分は何らかの形で海水中から除去されているはずであると考え、その除去過程に関わっている化学反応がどのようなものであるかを、河川水と海水中の物質収支から見積もった。その結果、溶存態ケイ酸が海水中から除去されるためには、これが珪藻殻やオパールのような単純な縮合ケイ酸として沈殿すること以外に、溶存態ケイ酸が Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ といった金属イオン並びに HCO_3^- とともに無定形アルミノケイ酸と反応し、アルミノケイ酸塩すなわち粘土鉱物の生成が起こっているはずであると結論した。この反応は



で代表されるもので、例えば、陽イオンが

Na⁺の場合には



が進行する。ここでNa_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O₁₀(OH)₂はナトリウムモンモリロン石を表している。これらの化学式はケイ酸含量の少ない、すなわちSi/Al比の小さいアルミノケイ酸が発物質となって、Si/Al比が大きくなり陽イオンを含んだアルミノケイ酸塩が生ずることを示している。この反応はいわゆる「風化」と逆向きの反応であるので、彼らはこれを「逆風化 (reverse weathering)」と呼んでいる。

その後、海洋の沿岸域でノントロン石、イライト-スメクタイト族、ベルチェ鉱といった粘土鉱物が自生していることが報告されている[28]。MichalopoulosとAller [29]はその生成が1~3年という比較的速い反応であることを明らかにした。彼らはアマゾン川から採取した堆積物の内部に置いたカオリン石、石英砂、鉄で被覆した石英砂、ガラス細粒の変化を観測し、石英砂並びに鉄で被覆した石英砂が、堆積物中の成分であるAl(OH)₃、Fe(OH)₃、Ti(OH)₄、K⁺、Mg²⁺、Na⁺、HCO₃⁻、有機物と反応して、粘土鉱物が生成していることを見出した。

9. 水圏におけるケイ酸の分布と動態

岩石圏と水圏の界面で起こる物理的、化学的過程が風化であり、この作用を通じて、岩石中の成分が水圏にもたらされる。河川水中の溶存態ケイ酸も風化によって、岩石圏から供給されたものである。河川のケイ酸濃度 (150~200 μmol l⁻¹) は石英や粘土鉱物の溶解度(それぞれ、100 μmol l⁻¹とca. 200 μmol l⁻¹) とほぼ一致している。

Tréguerら[16]によると、海洋水中の溶存態ケイ酸の総量は0.97×10¹⁷ molであり、平均濃度は70 μmol l⁻¹である。海水における

溶存態ケイ酸濃度の分布の特徴は、表層水では低く2 μmol l⁻¹以下であること、これに対して深層水では高く、例えば北太平洋では140~180 μmol l⁻¹に達する。表層水で低くなるのは珪藻をはじめとする生物による摂取のためである。また、深層水での濃度はケイ酸塩鉱物の溶解度(石英については100 μmol l⁻¹、モンモリロン石については220 μmol l⁻¹である)に達しているが、無定形ケイ酸の溶解度(2000 μmol l⁻¹)には達していない。

海洋への溶存態ケイ酸の供給は、河川、大気降下物、海床風化、熱水活動を通じてなされ、その総供給量は年間6.1×10¹² molである。海洋中の溶存態ケイ酸の除去は生物による取込みとその死骸の海底への沈降を通じてなされる。生物による溶存態ケイ酸の取込み量は年間240×10¹² molである。このうち海底に達し、続成作用を受けオパールやチャートとなって岩石圏に回帰するケイ酸量は年間7.1×10¹² molで、先の供給量とほぼ釣り合っている。生物に取り込まれたケイ酸のほとんどが表層水、深層水、そして海底堆積物中で再溶解する。その溶解量はそれぞれの場所において年間120×10¹²、90.9×10¹²、23×10¹² molである。溶存態ケイ酸総量(0.97×10¹⁷ mol)を年間供給量(6×10¹² mol)で除すことで、海洋におけるケイ酸の平均滞留時間は15,000年となる。

びわ湖生物資源調査団(BST)[30]によると、琵琶湖水中の溶存態ケイ酸濃度は平均して10 μmol l⁻¹であり、河川流入水中の平均濃度である170 μmol l⁻¹に比べると目立って低い。すなわち160 μmol l⁻¹のケイ酸が湖水中で不溶化していることになる。BSTは1963年に湖心付近で湖底へのケイ酸の年間沈殿量を測定し、SiO₂として60,000 tすなわちケイ酸10⁹ molと推定した。ケイ酸の由来として、河川中の溶存態ケイ酸、河川中

の懸濁態ケイ酸、降水を挙げ、それぞれの量を47,000、8,000、2,500 tと見積もっている。物質収支から、年間47,000 tのケイ酸が不溶化したことになるが、BSTは、その1/3~1/6程度が珪藻によって固定され、残りは無機的に沈殿したと考えている。

大山ら[31]は琵琶湖における溶存態ケイ酸の不溶化について、流入河川中の溶存態ケイ酸 ($170 \mu\text{mol l}^{-1}$) が湖水の平均濃度 $30 \mu\text{mol l}^{-1}$ に変化するのは単純な拡散と陸起源粒子による吸着といった無機化学的要因によるものであり、湖水において溶存態ケイ酸が $2 \mu\text{mol l}^{-1}$ に減少するような変化は珪藻による取込みによると論じている。

10. おわりに

湖沼や海洋といった水圏中の溶存成分は一定に保たれている。系内の成分が一定濃度に保たれるのは、生物体内においても認められていて、このことは、定常状態を保とうとする傾向が自然界にあって、この力が湖や海といった大きな系にも、生物個体といった小さな系にも働いていることを示している。系外から常時、物質が供給されているにも関わらず、系内の成分量が一定に維持されるのは、系外への物質の移送、すなわち自然浄化が効率よく行われているからである。

海洋、湖沼、河川といった天然水圏において働いている自然浄化機構を具体的に観測し表現するのは至難である。余りにも多くの作用が複合しているからである。本稿で紹介したように、水圏で進行する自然浄化機構を見通す場合、岩石圏の主要成分であるケイ酸塩の果たす役割は簡単には見逃せないようである。

参考文献

- [1] F. W. Clarke, H. S. Washington, *U.S. G. S. Prof. Paper* 127 (1924).
- [2] L. G. Sillén, The physical chemistry of sea water. In *Oceanography* (ed. M. Sears), pp. 549-582. *Amer. Assoc. Adv. Sci.*, Washington, U. S. A. (1961).
- [3] F. T. Mackenzie, F. T. Garrels, *Am. J. Sci.*, 264, 507-725 (1966).
- [4] G. B. Alexander, W. M. Heston, R. K. Iler, *J. Phys. Chem.*, 58, 453-455 (1954).
- [5] W. H. Twenhofel, *Precipitation of Sedimentation.*, McGraw-Hill (1950).
- [6] C. J. Roy, *Amer. J. Sci.*, **243**, 393-403 (1945).
- [7] E. Weitz, H. Franck, M. Schuchard, *Chem. Ztg.*, **74**, 256-257 (1950).
- [8] G. Okamoto, T. Okura, K. Goto, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 123-132 (1957).
- [9] T. Tarutani, *Anal. Sci.*, **5**, 245-252 (1989).
- [10] K. B. Krauskopf, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**, 1-26 (1956).
- [11] W. L. Marshall, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 907-913 (1980).
- [12] D. E. White, W. W. Brannock, K. J. Murata, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**, 27-59 (1956).
- [13] G. B. Alexander, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1563-1564 (1957).
- [14] K. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 900-903 (1958).
- [15] J. C. Lewin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**, 182-198 (1961).
- [16] T. Tréguer, D. M. Nelson, A. J. V. Bennekoum, D. J. DeMaster, A. Leynaert, B. Quéguiner, *Science*, **268**, 375-379 (1995).
- [17] P. M. Dove, D. A. Crerar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 955-969 (1990).
- [18] S. A. Greenberg, *J. Phys. Chem.*, **61**, 960-965 (1957).
- [19] W. E. Krumbein, Algal mats and their lithification. In *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology Vol. 1: The*

- Aquatic Environment* (ed. W. E. Krumbein), pp. 209-225. Ann Arbor: Scientific Publications Inc. (1978).
- [20] S. Patrick, A. J. Holding, *J. Applied Bacteriology*, **59**, 7-16 (1985).
- [21] W. L. Marshall, J. M. Warakowski, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 915-924 (1980).
- [22] 田中美穂, 分析化学, **45**, 683-687 (1996).
- [23] K. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 740-741 (1956).
- [24] S. Wada, K. Wada, *J. Soil Sci.*, **31**, 457-467 (1980).
- [25] V. C. Farmer, A. R. Fraser, J. M. Tait, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1417-1420 (1979).
- [26] T. Yokoyama, O. Nakamura, T. Tarutani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 975-978 (1982).
- [27] T. Yokoyama, T. Shimono, T. Tarutani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2315-2316 (1984).
- [28] P. D. Rude, R. C. Aller, *J. Sediment. Petrol.*, **59**, 704-716 (1989).
- [29] P. Michalopoulos, R. C. Aller, *Science*, **270**, 614-617 (1995).
- [30] びわ湖生物資源調査団(BST), びわ湖生物資源調査団中間報告, 一般調査の部 (1966).
- [31] 大山泰博, 板坂修, 大西利和, 堀太郎, 湖沼研究所業績第186号, 滋賀大学, 8-17 (1974).