

⑥ 風化研究のための鉱物溶解速度実験

—長石溶解速度—

福岡正人

1. はじめに

野外における風化速度の変動を支配する要因は多い。それらの要因による影響を定量化して、風化のメカニズムを明らかにする目的で、室内において一定の条件を設定した鉱物溶解実験が試みられてきた。その最初の室内実験は19世紀の中頃には開始され、それらから得られた結果を天然の風化過程に適用して、化学風化速度を支配する要因を解明しようとする研究も同世紀中に始まった (White and Brantley, 1995)。

その後、鉱物風化速度の定量化とその鉱物風化を支配する基本的な化学過程の解明のために、野外での研究と並行して室内での鉱物溶解実験が行われてきた。このような溶解実験に、鉱物-溶液反応における化学反応のカイネティクス理論の開発と適用、および反応過程の直接観察技術の適用が加わり、風化過程を定量化する研究は進展してきている。

鉱物溶解実験において、設定できる条件は実験装置の仕様の違いが大きく影響する。一般的に、現在では反応器としてバッチ式とフロースルー式の2つのタイプが用いられているが (図1)、この後者の開発によって溶解実験が広く行われるようになった。それはChou and Wollast (1984, 1985) (図2) によるものを代表とするが、ここではそれ以降の溶解実験についての簡単なまとめを行い、実験に伴う問題点もあわせて検討することにする。

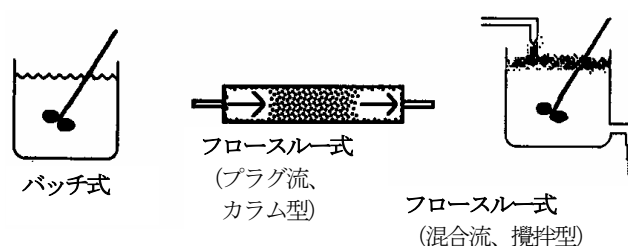


図1. 反応器の3つの基本タイプの概略図 (Rimstidt and Dove, 1986 に加筆)

2. 長石溶解速度実験

地表に露出する岩石を構成する様々な鉱物を対象として溶解実験が行われているが、反応速度が速い炭酸塩鉱物の方解石 (石灰岩を構成する) と、反応速度は遅いが珪酸塩鉱物の中で最も存在量の多い長石 (Nesbitt and Young, 1984 : 斜長石 35%、石英 20%、カリ長石 11%、火山ガラス 12%、黒雲母 8%、白雲母 5%) を試料とした場合が多い。とくに長石は斜長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \sim \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) とアルカリ長石 ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \sim \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) の2つのグループから構成され、それぞれ複数の鉱物種を含み、化学組成と結晶構造が多様であるとともにそれらの研究も進んでいる鉱物群であるため、溶解実験に適した試料の代表である。

以下では長石を試料に用いた溶解実験を例にして、実験内容の概略を説明するが、研究の進展を概略的に示すために、1984年以降の報告からいくつかの代表的な実験を選び、内容の一部を表1にまとめた。なお、長石溶解カイネティクスについて Blum and Stillings (1995) が詳しいレビューを行っている。

2.1. 反応器

バッチ (batch) 式反応器による実験は閉鎖系であり、目的成分を溶出しない材料 (ポリエチレンやテフロン) で作られた反応器の中に、特定粒度の試料 (天然試料を篩によ

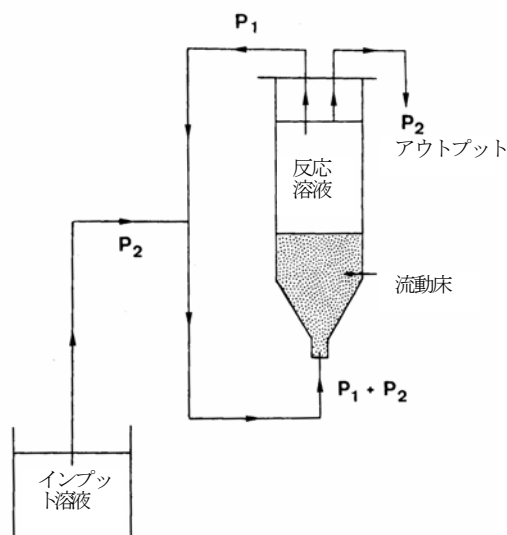


図2. 流動床型フロースルー式反応器の概略図 (Chou and Wollast, 1984 から)
 P_1 は粒子を懸濁させるのに必要な速度。 P_2 は新鮮なインプット溶液を加え、かつアウトプットとして系外へ送り出す速度。反応溶液の循環流により攪拌を行うため、 P_2 より P_1 を速くする。反応器は恒温槽中で目的の温度に維持される。

表1. 長石を主とする試料についての室温付近での室内溶解実験の研究例

引用文献 (年代順)	反応器	試料 ¹⁾	測定または目的	結果 (発見) と解釈
Chou & Wollast(1984)	流動床型 (混合型)	アルバイト	Si, Al, Na の溶出量	・長石表面に数 10Å の厚さの Si と Al に富む残留層が形成、pH に依存
Chou & Wollast(1985)	〃	〃	〃	・Si と Al に富む活性表面錯体の形成、溶液の pH や Al 濃度に依存 ・固相表面の遷移状態理論と配位化学に基づいた溶解カイネティクスモデル提案
Holdren & Speyer(1985a)	バッチ式	アルカリ長石	比表面積の異なる試料	・結晶欠陥での反応が溶解の初期段階で優勢 ・表面反応がコントロールするメカニズムと表面積がコントロールするモデルは異なり、本結果は前者に該当
Holdren & Speyer(1985b)	フロースルー式	Na- アルカリ長石	Si に対する Al または塩基 (BC) の相対放出比(RRR)	・Chou and Wollast (1984, 1985) の結果とはほぼ同じ ・ $\log(RRR)_x = \log([X/Si]_q/[X/Si]_{solid})$
Mast & Drever(1987)	流動床型フロースルー式	オリゴクレーズ、トレモライト	シュウ酸の影響 (0.5 と 1 ミリモル濃度)	・オリゴクレーズではシュウ酸の影響は小さい、pH 4 ~ pH 9 の範囲で pH に影響されない ・Al または Si の一時的な大きい「スパイク」現象
Casey et al.(1991)	バッチ式	斜長石	pH 2 および pH 3	・溶解速度は組成により変動、Ca に富むほど大きく、最大 2~3 桁異なる
Amrhein & Suarez(1992)	バッチ式	アノーサイト	様々な要因の影響を検討	・溶液組成から計算した溶脱層の厚さは 2.6~3.5 nm ・攪拌速度は溶解速度に著しく影響 ・Al の存在および含水シラノール表面への Al の結合は溶解速度を低下
Anbeek(1992)	文献	長石	鉱物の表面粗さの影響を検討	・天然風化表面(130~2600)と粉砕試料表面(2.5~11)の「粗さ因子」の比較 ・エッチピットの形成よりも内部表面構造 (微小孔隙) の形成が重要
Swoboda-Colberg & Drever(1993)	流動床型フロースルー式	土壤鉱物	同じ試料に対する野外と室内の比較実験	・室内実験速度は野外速度の 200~400 倍 ・野外での土壤鉱物と浸透溶液間の接触が不完全のため
Welch & Ullman(1993)	混合層型フロースルー式	斜長石	様々な有機酸の影響	・有機酸 (多官能酸) は無機酸のみに比べて最大 10 倍程度まで速度を増加 ・プロトン促進溶解が優勢でない pH 領域 (塩基性側) ほど有機配位子促進溶解が増加
Anbeek et al.(1994)	単路フロースルー式	長石+石英	天然風化鉱物の粒度ごとの表面積測定 (BET、幾何)	・「粗さ因子」は粒径が小さいほど増加 ・表面粗さは微小孔隙 (直径 ≤ 50 nm) の存在による ・孔隙の「壁」よりも「底」の面積が重要 ・エッチピットは風化時間が長くなるほど重要
Oxburgh et al.(1994)	流動床型フロースルー式	斜長石	酸性領域での化学組成と速度の関係	・表面錯体化モデルによる溶解速度式を提出 ・反応速度はアノーサイト成分が増すにつれ増大 ・反応の活性化エネルギーが律速段階に含まれる Al-O-Si 結合の数に線形依存
Stillings & Brantley(1995)	攪拌型フロースルー式	斜長石	pH 3 での長石組成、電解質濃度、同一陽イオンの影響	・溶解後の BET 表面積使用 ・表面コントロール速度モデルによる溶解速度式を提示 ・副成分鉱物や鉱物欠陥が存在しない場合、定常状態の長石溶解は、すべての組成で化学量論的
Stillings et al.(1996)	攪拌型フロースルー式、流動床型	斜長石	pH 3~pH 7 での 0~8 mM のシュウ酸の影響	・シュウ酸による溶解は、定常状態では Al の優先的な放出により非化学量論的 ・シュウ酸による速度増大はアノーサイト成分増加とともに大きくなる ・配位子促進速度を決定
Suarez & Wood(1996)	バッチ式	長石 (土壌から)	前処理と実験時間の溶解速度への影響	・野外での速度と調和的な結果 ・音波や篩い分けのような見かけは穏やかそうな処理でさえ 100 日以上も風化を促進
Welch & Ullman(1996)	混合層型フロースルー式	長石	無機酸と有機酸 (シュウ酸) の溶解速度への影響	・無機酸中のテクト珪酸塩 (石英+長石) の経験的溶解速度式を提示 ・有機酸中のテクト珪酸塩の配位子促進成分を表わす経験的溶解速度式を提示
Chen & Brantley(1997)	攪拌型フロースルー式	アルバイト	酸性 pH での溶解速度の温度および pH 依存性	・温度-pH を変数とする溶解速度式を提出 ・Al 濃度をラングミュア吸着モデルで組み込んだ溶解速度式を提示
Brantley et al.(1998)	攪拌型フロースルー式	長石	異なる長石の Sr 同位体比と放出速度の関係	・pH 3 での Sr の放出は、いつも化学量論的なものではないか、あるいは測定した長石(バイトウナイト、マイクロクリン、アルバイト)によって一定ではない
Lee et al.(1998)	フロースルー式	アルカリ長石	pH 2 での微細組織と微小構造の影響	・微細組織 (離溶ラメラ) と微小構造 (転位) の影響は不明瞭 ・溶解の進んだ段階では微細組織と微小構造が風化速度に最も大きな影響を与えると考えられるが、実験では数百年を要する

表 1. 長石を主とする試料についての室温付近での室内溶解実験の研究例 (続き)

引用文献 (年代順)	反応器	試料 ¹⁾	測定または目的	結果 (発見) と解釈
White et al.(1999a)	フロースルー式カラム	天然風化花崗岩質岩	室内と野外の化学風化速度に対する温度の影響	<ul style="list-style-type: none"> 実験での Si と Na の見かけ活性化エネルギーは、56 と 61 kJ/mol 野外での温度-降水量カップルモデルによる Si の見かけ活性化エネルギーは 51 kJ/mol K (実験で 27 kJ/mol) の場合は黒雲母の溶解が優勢
White et al.(1999b)	フロースルー式カラム	新鮮な花崗岩質岩と風化した花崗岩質岩	方解石の影響	<ul style="list-style-type: none"> 新鮮な試料の実験 (1.7 年間) では、最初は方解石溶解が主体で、後に珪酸塩 (黒雲母) の定常状態溶解に替わるが、溶出全 Ca の 57~98% は方解石 風化試料では珪酸塩溶解が優勢
Berg & Banwart(2000)	薄膜連続フロー式	アノーサイト	二酸化炭素の溶解速度への影響	<ul style="list-style-type: none"> アノーサイトからの Al の放出は、中性から弱塩基性の pH 領域で加速 Al 放出速度が二酸化炭素分圧と pH に依存することから、炭酸塩イオンの溶液濃度を変数とした経験的溶解速度式を提示
Hamilton et al.(2000)	バッチ式、攪拌型フロースルー式	アルバイト (ガラスおよび結晶)	XPS による反応表面層の観察	<ul style="list-style-type: none"> ガラスおよび結晶表面の最外部の 17 Å 部分は化学組成が類似 (約 17~87 Å では異なる) ガラスと結晶質鉱物の溶解速度は以て異なる 長石溶解モデルのレビュー
Taylor et al.(2000)	フロースルー式カラム	ラブラドライト	溶解速度および Sr 同位体放出速度の溶液飽和状態への依存性	<ul style="list-style-type: none"> 溶液飽和状態への依存性を変数とする溶解速度式を提示 平衡から離れた条件下で、溶解は欠陥サイトでのエッチピット形成によって主に生じるが、平衡に近づくにつれて結晶表面全体で一様なものになる
Welch & Ullman(2000)	バッチ式	バイトゥナイト	中性 pH での無機・有機配位子の影響と温度依存性	<ul style="list-style-type: none"> 無機 (蒸留水と KNO₃) 溶液中の溶解 (Si 放出) の見かけ活性化エネルギーは約 10 kcal/mol、シュウ酸とグルコン酸溶液中では約 7 kcal/mol 錯形成を行う有機配位子が触媒反応による強い影響を与える
Teng et al.(2001)	(現位置観察)	正長石	原子間力顕微鏡 (AFM) とシンクロトロン X 線反射率による	<ul style="list-style-type: none"> 異なる反応サイトをもつ、少なくとも二つの別々の表面反応によりコントロールされている 溶解はアルカリ性 pH では化学量論的、酸性 pH では (一単位格子の深さに限られる) ごく僅かに非化学量論的
Van Hees et al.(2002)	単路流動床型フロースルー式	マイクロクリン、ラブラドライト、天然土壌 (C 層)	森林土壌 (O 層: モル) からの抽出液を用いた溶解実験	<ul style="list-style-type: none"> Al の Si に対する相対放出比 [Al/Si (RRR_{Al})] は、マイクロクリンでは 1 以下であるが、モル抽出水の場合は比較的大きな値をとる。ラブラドライトでは、モル抽出水の場合に 1.5~2.3 (RRR_{Al}) を示し、無機溶液の場合は化学量論的な Al 放出を示す。
Fenter et al.(2003)	(現位置観察)	正長石	X 線反射率法による、温度・pH・結晶定向性の溶解速度への影響	<ul style="list-style-type: none"> 酸性 pH での溶解速度とエネルギー収支は結晶の定向性に依存。この依存性は、(001) と (010) 劈開面での T1 と T2 四面体サイト間の Al-Si 秩序化の現われ方が異なることを反映しており、最近の鉱物溶解の理論モデルによって合理的に説明できる。
Hodson(2003)	フロースルー式	灰長石	pH 2.6 での溶解に対する Fe に富む皮膜の影響	<ul style="list-style-type: none"> FeCl₃ 溶液中で生じた鉄沈殿物 (マイクロメソ孔隙をもつオレンジ色のもの) は、灰長石の溶解速度に影響しない
White & Brantley(2003)	カラム、文献	珪酸塩鉱物	室内と野外の風化速度の違いの理由	<ul style="list-style-type: none"> 風化反応時間が重要で、平均珪酸塩風化速度 R は、$R = 3.1 \times 10^{13} t^{-0.61}$ で表せる (R の単位は mol m⁻² s⁻¹ で、t は年)

温度は室温付近。

¹⁾ アノーサイト (anorthite, 灰長石); アルバイト (albite, 曹長石); オリゴクレーズ (oligoclase, 灰曹長石); 斜長石 (plagioclase: アルバイトとアノーサイトを端成分とする固溶体); 正長石 (orthoclase, オルソクレーズ); トレモライト (tremolite, 透閃石); バイトゥナイト (bytownite, 亜灰長石); マイクロクリン (microcline, 微斜長石); ラブラドライト (labradorite, 曹灰長石)

り分離するか粉碎したもの) と出発溶液 (とくに pH とイオン強度を調整したもの) を入れ、一定温度および大気圧下 (大気中の二酸化炭素の影響を制御する場合は密閉あるいは特定圧力を付加する) で一定時間後に溶液を採取して目的の溶存成分を化学分析により決定する。時間とともに溶液組成は大きく変動し、溶解速度を決定するためには同時に変化する複数の変数を考慮しなければならないし、またしばしば生じる二次相の沈殿による影響も考慮しなければならないが、これらがバッチ式の代表的な問題点である。

フロースルー (flow-through) 式反応器による実験は開放系であり、反応器に入れた試料に連続的にインプット溶液 (特定の pH などに調整した) を加え、反応後の溶液を連続的にアウトプット溶液として採取し、両者の目的成分の化学組成から溶質濃度差を求めて溶解速度の計算を行う。このため、時間に伴う溶質濃度の変動を抑え、二次相に関して未飽和な状態に制御できる。機械的な攪拌または反応溶液流による試料の攪拌によって十分に混合され、アウトプット溶液濃度は鉱物と接触している溶液のものと等しいとみなせる。最初の一時的な期間の後、アウトプット溶液濃度は時間に対して一定な定常状態に達するので、

溶解速度は特定の化学的条件下で決定できる。

なお、反応器については、工業用に使用されるものが反応工学関連の書籍で説明されており（例えば、橋本，1993）、参考になる。

2.2. 溶解速度に影響する要因

試料自体では、表面積および均質性〔化学組成（固溶体組成変動）と結晶構造（点状欠陥や線状欠陥）の均質性と、異種鉱物を含まないという意味での均質性（離溶および包有物や細脈などを含まない）〕が重要である。実験条件としては、温度および溶質（無機物と有機物）の種類と濃度が重要であり、後者のうち水素イオン濃度については pH として特別扱いするのが一般的である。さらに、これらの組合せによって異なる、溶液の飽和状態も溶解速度に大きく影響する。

2.2.1. 表面積

溶解速度は単位時間と単位面積当りの溶質濃度で表される（モル/m²/秒など）ので、表面積を独立に決定しなければならない。溶解実験における表面積は、通常は BET 法により測定する。これは N₂ または Kr ガスの低温下（-196℃）におけるガス吸着量を測定するもので、これらのガス分子の直径（約 4~5 Å）以上の孔隙や割目も含んだ表面の面積を見積ることが可能であり、水分子の実効径（約 3 Å）に近い水に濡れる表面積として近似することができる。

BET 測定ができない場合には、試料の粒径分布と形状を仮定して計算により求めた幾何表面積を用いる。この場合は表面の凹凸や粒子内部の孔隙や割目による表面積は含まない。BET 表面積/幾何表面積の比は表面粗さ（surface roughness）因子と呼ばれ、新鮮な粒子や風化した粒子の粒度との相関などについて検討されており、幾何表面積で見積られた風化速度の補正に使われる。

一般に実験前に測定した表面積が溶解速度の計算に用いられることが多いが、溶解実験後には表面粗さが増加する可能性がある。とくに天然風化試料（表面粒子粗さ因子が大きい）と粉碎した新しい表面をもつ試料（表面粗さ因子が小さい）とでは、溶解前と溶解後の表面積に大きな差が生じるため注意が必要である。

2.2.2. 温度

温度は鉱物の溶解速度に大きく影響する。その効果はアレニウス式で次のように表現される（Blum and Stillings, 1995）：

$$k_+ = A \cdot \exp(-E_{app}/RT) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k_+ は順速度定数、 A は前指数頻度因子、 E_{app} は見かけの活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は温度（K）である。 E_{app} については、一般に素反応ではなく全体の正味の反応に対して計算されるため、「見かけの」活性化エネルギーという表現を使う。

室内の溶解実験において、多数の異なる温度条件で（温度以外の条件を変えずに）実験を行うことにより、(1) 式の自然対数の形から E_{app} は $\ln(k_+) - 1/T$ のプロットの傾きから計算できる。

2.2.3. pH

温度を一定とした場合、水溶液中の鉱物表面で最も重要な働きをするのはプロトン（H⁺）と水酸基（OH⁻）であり、これらの濃度と溶解速度の関係は以下の式で表される：

$$R = k_a \cdot [H^+]^n \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$R = k_b \cdot [OH^-]^m \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 R は溶解速度、 k_a と k_b は酸と塩基の pH 領域での速度定数、 $[イオン]$ はそれぞれのイオン濃度、 n と m は反応次数である。pH を変えて溶解速度を測定することで、反応次数は $\log R - pH$ のプロットの傾きから計算できる。

2.2.4. 溶液組成

溶液中の特定溶質による触媒（促進）効果による溶解速度の増加、逆に抑制効果による減少が重要である。上記のプロトンは触媒効果をもつ代表的なものである。長石の場合の抑制効果の例は、希薄溶液中に

おける Al 溶質の働きである。

他方、溶液飽和状態の影響も重要である。一般に平衡点（反応のギブズ自由エネルギー $\Delta Gr=0$ ）に近づくほど飽和状態が増し、溶解速度は減少する。したがって、上記抑制効果との区別が困難になるが、長石の場合は、希薄溶液中での固有な Al による抑制から、平衡に近づくにつれ飽和による効果が増すと考えられている。

なお、pH を一定に保つために緩衝剤を使用する場合には、その緩衝剤に含まれる溶質の影響も考慮する必要がある。

天然での風化速度には、生物過程に由来するシュウ酸などの有機酸の役割も無視できないと考えられ、無機酸だけではなく、さまざまな有機酸を用いた溶解実験も行われている。Drever (1994) がまとめたシュウ酸の影響を表 2 に示す。

表 2. 珪酸塩の溶解速度に対するシュウ酸の影響 (Drever, 1994 による)

鉱物	シュウ酸濃度 (モル濃度)	pH	溶解速度 ¹⁾
灰曹長石 (オリゴクレーズ)	10^3	4~9	1
中性長石 (アンデシン)	10^3	4.5	2
亜灰長石 (バイトゥナイト)	10^3	4	1
亜灰長石 (バイトゥナイト)	10^3	4.5	1.7
亜灰長石 (バイトゥナイト)	10^3	5	3
灰長石 (アノーサイト)	10^4	4	2.2
カリ長石 ²⁾	2×10^2	3.6	1.6
かんらん石	10^3	4.5	23
角閃石	10^3	3~9	1
カオリナイト	10^3	4	1.4
カオリナイト	10^2	4	2.3
土壌の 75~150 μ m 画分	10^3	4.4.5	1.5

¹⁾ 有機配位子がある場合の速度を、それがいない場合の速度で割った値。

²⁾ 70°Cでの値。

2.2.5. 初期溶解速度と定常状態溶解速度

溶解実験において、最初に急速な非化学量論的溶解反応が起こり、やがてその後の数 10 から数 100 (あるいは数 1000) 時間後にはほぼ一定の溶解速度に到達するまで、溶解速度は時間とともに減少する。最初の数分間の非化学量論的溶解は、急激に生じる交換反応と吸着/脱着反応の結果と考えられ、1) 試料粉碎後に試料表面に付着していた微細粒子、2) 粉碎中に生じた攪乱表面層、3) 混入した不純物、などの急速な溶解による影響が大きいと説明されている。さらに続く非化学量論的溶解は次の理由が考えられる: 1) 特定成分が優先的に浸出され、表面に浸出層を残す、2) 二次相が沈殿する、3) 試料鉱物中の不純物相や離溶相が優先的に溶解する、などのために元素放出比が異なってしまう。また、溶解実験の途中で pH などを変更すると、その直後に一時的な特定溶質の放出が観測されるが、これは変化した溶液組成との新たな定常状態に向かう反応のためと解釈されている。

定常状態に達したと判断されたときの溶解速度が、さまざまな実験条件の違いに応じて比較検討するために有用である。文献に報告されている速度データは定常状態溶解速度であるが、実際には定常状態に達したかどうかの判断には任意性が残る。また、定常状態が化学量論的溶解を意味せず、成分 (元素) によって放出速度が異なることが多い。したがって、特定成分の放出速度、複数の特定成分 (例えば、塩基) の合計、あるいはすべての主要な成分の合計から、実質の重量値ないしは試料鉱物の化学量論的モル濃度に換算した値を用いて溶解速度を計算する。

2.3. 長石溶解カインेटックスモデル

長石の水溶液中での溶解反応では、主に次の 3 つの溶解メカニズムが長石表面で生じていると考えられる: 1) 陽イオンサイトを含む交換反応、2) ダングリング (懸垂) 酸素での吸着反応、3) 橋かけ酸素での吸着反応。

実験結果は、理論的アプローチによるカインेटックスモデルによって説明できなければならない。溶解実験の進展とともに数多くのモデルが提唱されてきているが、Blum and Stillings (1995) に従う次の 4 種類に分けられる: 1) 浸出層/拡散モデル、2) 原子論モデル、3) 表面種形成モデル、および 4) 巨視的モデル。

2.3.1. 浸出層/拡散モデル (leached-layer/diffusion models)

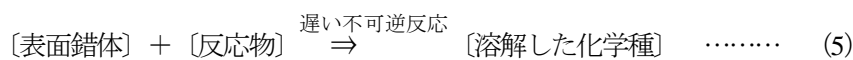
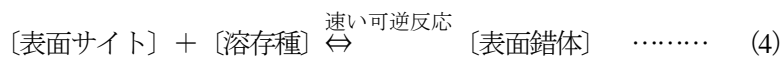
非化学量論的反応により鉱物表面に浸出層が形成され、この浸出層を通過する固体拡散が溶解カインेटックスをコントロールするというものである。

2.3.2. 原子論モデル (atomistic models)

鉱物表面の原子と溶液中の分子間の相互作用における詳細な立体配置とエネルギー収支を調べるもので、溶解カイネティクスに適用されたものは遷移状態理論 (transition state theory) と呼ばれる。遷移状態理論は、原子レベルで反応に含まれる実質的な分子種のみを反映する素反応 (elementary reaction) のみに適用され、反応物と非常に短寿命の活性錯体 (activated complex) 間の平衡を仮定してその濃度を計算し、その分解速度を見積ることで反応速度を計算する。この理論を適用するためには、関係する素反応と活性錯体の構造の知識が必要である。アブイニシオ量子力学計算 (ab-initio quantum mechanical calculation) により、仮定した活性錯体の特性を計算し、仮定した反応メカニズムのエネルギー収支を調べることで、この理論の適用がなされている。

2.3.3. 表面種形成モデル (surface speciation models)

観察された溶解速度を特定の表面錯体の濃度に関連させるもので、溶解速度は次のような一連の素反応の結果と考える：



最初の段階 (4) は迅速で可逆的な吸着/交換反応で、次の遅い段階 (5) は長石の場合は橋かけ四面体酸素結合の加水分解と考えられる。そして、律速反応が特定の表面錯体サイトのみで、かつ等しい確率で起こるとすれば、溶解速度は表面錯体の量に比例することになる。

2.3.4. 巨視的モデル (macroscopic models)

分子スケールでの表面の立体配置に基づくもので、溶液の飽和状態ならびに、固相中の転位、不純物、およびその他の異質物による影響のような、分子クラスターより大きいスケールの系の特徴を調べるのに適している。

表面核形成モデル (surface nucleation models) は、2つの競争しあうエネルギー項 (化学ポテンシャルと表面自由エネルギー) に対する熱力学的アプローチによるものである。

転位での溶解として、ひずみエネルギーメカニズムおよびらせん溶解メカニズムが考えられ、エッチピットの形成や溶液飽和状態との関係が検討されている。

2.4. 室内溶解速度と野外風化速度の相違

室内実験における観測結果に、経験的あるいは理論的モデルを適用することで、溶解カイネティクスの詳細が明らかにされてきた。そして、得られた溶解速度を天然に適用する研究も並行して行われてきたが、野外から得られた風化速度とは一般に大きく異なり (長石の場合、室内溶解速度の方が10倍~1万倍

表3. 25°CおよびpH5における1mmの結晶の平均寿命 (溶解してしまう時間)
(Lasaga et al., 1994による)

鉱物	化学式	Log [速度] (モル/m ² /秒)	モル体積 (cm ³ /モル)	寿命 (年)
石英 (クォーツ)	SiO ₂	-13.39	22.688	34,000,000
カオリナイト	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-13.28	99.52	6,000,000
白雲母 (マスコバイト)	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	-13.07	140.71	2,600,000
緑れん石 (エビドート)	Ca ₂ (Al,Fe) ₃ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	-12.61	139.2	923,000
微斜長石 (マイクロクリン)	KAlSi ₃ O ₈	-12.50	108.741	921,000
ぶどう石 (プレーナイト)	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	-12.41	140.33	579,000
曹長石 (アルバイト)	NaAlSi ₃ O ₈	-12.26	100.07	575,000
はり長石 (サニディン)	(K,Na)AlSi ₃ O ₈	-12.00	109.008	291,000
ギブス石 (ギブサイト)	Al(OH) ₃	-11.45	31.956	276,000
頑火輝石 (エンスタタイト)	Mg ₂ Si ₂ O ₆	-10.00	31.276	10,100
透輝石 (ディオプサイド)	CaMgSi ₂ O ₆	-10.15	66.09	6,800
マグネシウムかんらん石 (フォルステライト)	Mg ₂ SiO ₄	-9.5	43.79	2,300
かすみ石 (ネフェリン)	KNa ₃ (AlSiO ₄) ₄	-8.55	55.16	211
灰長石 (アノーサイト)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-8.55	100.79	112
珪灰石 (ウオラストナイト)	Ca ₃ (Si ₃ O ₉)	-8.00	39.93	79

位大きい)、その原因を解明することが重要な問題の一つとなっている。この違いを生じる要因については、『流域スケールの風化速度と浸食速度』を参照されたい。

3. 異なる鉱物種間での溶解速度の相違

各鉱物種は、特定の条件下で固有の溶解速度をもつが、鉱物種ごとの差は小さくない。例えば、Lasaga et al. (1994) がまとめた主に珪酸塩鉱物の溶解速度を表3に示す。この表では、鉱物結晶が1 mmの厚さの場合に、完全に溶解してなくなるのに必要な時間も記してある。造岩鉱物の代表である石英の溶解速度は非常に遅いが、同じく長石グループの代表的な端成分である灰長石は石英よりも約7万倍も速い溶解速度をもつ。さらに、Drever and Clow (1995) によれば(表4)、炭酸塩鉱物の方解石は石英の3億倍も速く溶解する(付図1と4参照; なお、粘土鉱物とガラスについては付図2と3を参照)。

同じ鉱物種であっても、室内実験で得られた溶解速度には大きな違いがあり、実験条件として必ずしも十分にコントロールできない要因による影響が大きい。とくに、試料の表面および内部状態のミクロな相違を定量的に区別することは困難な場合が多く、例えばWhite and Brantley (2003) がまとめた斜長石とカリ長石の室内溶解実験結果(表5)を見ても、4桁位までの速度差が生じている(普通角閃石と黒雲母については付表1を参照)。ただし、彼らは野外での風化速度との比較で、反応時間(風化時間)と溶解速度(風化速度)間に相関があることを見だし、関係式を報告している(『流域スケールの風化速度と浸食速度』を参照)。

4. 溶解速度実験の動向

表1に示すように、溶解速度実験結果の野外への適用のために、室内と野外での溶解速度の比較研究は現在も続いている。カINETIックスモデルもより精緻化したものが提示されているが、実際に鉱物-溶液界面で生じている反応を直接に観察しなければモデルの検証はできない場合が多いため、様々な先端機器を用いての現位置観察による反応生成物の同定が行われている。その結果、原子レベルでの反応メカニズムの解明が進んできた。鉱物-溶液相互作用は風化反応に限らず、自然界のさまざまな過程(風化作用よりも高温高压条件の、例えば続成作用、熱水作用、変成作用など)で共通する重要な過程でもあるため、それらの研究の進展とも関連した動向を示している。

天然との比較のためには、野外で溶解速度(風化速度)を決定する場合の問題点を十分に認識しておく必要がある(野外での風化速度の決定法については『流域スケールの風化速度と浸食速度』を参照)。とくに研究が進んでいない野外での要因は生物による影響である。各種の有機酸を用いた室内実験は行われてきたが、例えば植物の作用を定量化する目的の実験は少ない。生態学者も生物を中心とした物質循環の研究を精力的に行っているが、風化過程についての十分な検討がなされる例は僅かである。

5. おわりに

鉱物溶解速度を決定する室内実験は、一般に室温付近および大気圧(および大気中の二酸化炭素分圧)下で、フロースルー式の反応器の中に目的の鉱物試料と目的の溶質を含む水溶液を入れ、普通は数ヶ月にわたる反応を観察する。その間に、定期的に採取溶液の化学分析を行い、定常状態に到達したかどうかを判断し、実験継続期間を決定する。実験条件を変えて繰り返すことにより、例えばpHを変えれば水素イオン濃度の反応次数が決定できるし、温度を変えれば見かけの活性化エネルギーを計算できる。したがって、基本的に数多くの条件で実験を繰り返せば、様々な要因についての経験式を求めることができるが、そのメカニズムを解明するには理論的なモデルとの対比が必要になる。さらに、天然に適用するには、野外研

表4. 平衡から離れた pH 5 での室内実験による、異なる鉱物の相対的な溶解速度 (Drever and Clow, 1995 による)

鉱物	化学式	曹長石(アルバイト)に対する相対速度
石英(クォーツ)	SiO ₂	0.02
白雲母(マスコバイト)	KAl ₂ (Si ₂ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	0.22
黒雲母(バイオタイト)	K(Mg,Fe) ₃ (Al,Fe)Si ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	0.6
微斜長石(マイクロクリン)	KAlSi ₃ O ₈	0.6
はり長石(サニディン)	(K,Na)AlSi ₃ O ₈	2
曹長石(アルバイト)	NaAlSi ₃ O ₈ (An ^D 0-10 mole%)	1
灰曹長石(オリゴクレース)	(An 10-30 mole%)	1
中性長石(アンデシン)	(An 30-50 mole%)	7
亜灰長石(バイトゥナイト)	(An 70-90 mole%)	15
頑火輝石(エンスタタイト)	Mg ₂ Si ₂ O ₆	57
透輝石(ディオプサイド)	CaMgSi ₂ O ₆	85
マグネシウムかんらん石(フォルステライト)	Mg ₂ SiO ₄	250
苦灰石(ドロマイト)	CaMg(CO ₃) ₂	360000
方解石(カルサイト)	CaCO ₃	6000000

^D An=anorthite (灰長石、アノーサイト) 端成分。

究結果との比較が必要である。

このように、風化研究を目的とした溶解実験は、それから得られた結果のみでは天然に応用できないが、地球環境問題との関連で注目されている自然界の物質循環の解明と人間活動の影響の評価というテーマの中で、その重要な過程の一つと認識されてきた風化作用のメカニズムの定量化に、今後も大きな貢献を行うことが可能なアプローチであることは確かである。

表5. 室内実験による斜長石とカリ長石の溶解速度の例 (White and Brantley, 2003 から抜粋)

鉱物	Log [速度] (モル/m ² /秒)	Log [年 ⁴]	pH	表面積測定	表面積 (m ² /g)	粒径 (μm)	表面粗さ因子	反応器/試料	実験報告年	
斜長石	オリゴクレース	-14.9	0.71	5.5-6.4	BET	3.85 (5.33) ⁵	250-850	984	カラム/風化したパノラ花崗岩	2003
	オリゴクレース	-14.5	0.57	5.0	BET	2.03 (2.78)	10-100	49	バッチ/風化土壌	1995
	オリゴクレース	-13.2	0.71	5.7-8.3	BET	0.084 (0.298)	250-850	21	カラム/新鮮なパノラ花崗岩	2003
	オリゴクレース	-12.6	-0.39	5.6	BET	0.21	53-208	2	フロースルーカラム/天然土壌	1996
	アルバイト	-12.5	-2.00	5.6	BET	0.058 (0.074)	74-149	3	フロースルー	2000
	アルバイト	-12.1	-0.86	5.0	BET	0.86	125-75	10	フロースルー	1986
	オリゴクレース	-12.1	-0.64	3.0	BET	0.33	37-75	19	バッチ	1987
	オリゴクレース	-12.0	-0.69	5.0	BET	0.20	75-150	4	流動床	1994
	アルバイト	-11.9	-1.74	5.6	BET	0.08	50-100	3	流動床	1984
	オリゴクレース	-11.6	-0.86	5.0	BET	1.01	<37	8	バッチ	1976
	オリゴクレース	-11.8	-0.96	nd ⁶	BET	0.2600	53-208	21	流動床/天然土壌	1996
	ラブラドライト ¹⁾	-11.6	-0.32	5.0	BET	0.11	90-125	8	フロースルーセル	2002
	オリゴクレース	-11.6 (-12.2) ³⁾	-1.09	4.0	幾何	0.50 (推定)	63-125	nd	フロースルーカラム/天然土壌	1990
	オリゴクレース	-11.4	-0.86	5.0	BET	0.12	125-250	10	流動床	1987
	アルバイト	-11.3	-0.64	6.0	BET	0.11 (0.11)	200-400	3	フロースルー	1987
	ラブラドライト	-11.3	-0.68	4.0	BET	1.10	38-42	9	バッチ	1984
	アルバイト	-11.3	-1.86	6.0	BET	0.053	125-250	4	流動床	1996
	オリゴクレース	-11.2	-0.70	3.0	BET	0.088 (0.20)	75-150	4	フロースルー/新鮮な鉱物	1996
	オリゴクレース	-10.9 (-12.7)	-0.65	4.5	幾何	0.020	75-150	nd	流動床/天然土壌	1992
	ラブラドライト	-10.7	-0.24	3.2	BET	0.20 (0.20)	43-110	21	流動床	2000
バイトゥナイト	-10.6	-1.29	6.1	BET	0.077	125-250	2	流動床/新鮮な鉱物	1993	
カリ長石 ²⁾		-14.2	0.57	5.0	BET	2.03 (2.61)	10-100	49	/風化土壌	1995
		-12.8	-0.16	5.6	BET	0.16	125-250	13	フロースルーセル	1989
		-12.4	-0.64	3.0	BET	0.33	37-75	8	バッチ	1987
		-12.3	-0.86	5.0	BET	1.52	<37	25	バッチ	1976
		-12.2	-0.47	5.0	BET	0.11	125-250	5	フロースルーセル	2002
		-11.6	-0.41	2.0	BET	0.245 (0.393)	53-106	4	フロースルーセル/風化した長石	1998
		-11.6	-0.68	4.0	BET	1.1 (推定)	38-42	19	バッチ	1984
		-11.4	-0.64	5.0	BET	0.176 (0.196)	37-75	4	フロースルーセル	1987
		-10.7 (-12.6)	-0.65	4.5	幾何	0.020	75-150	nd	流動床	1992
		-10.5	-0.50	2.0	BET	0.104 (0.313)	53-106	4	フロースルーセル/未風化の長石	1998

¹⁾ ラブラドライト (曹灰長石) の化学組成はAn (灰長石) 端成分で 50-70 mole%。他の鉱物については表 2~4 を参照。

²⁾ カリ長石はKを主成分とする長石で、正長石 (オルソクレース) および微斜長石 (マイクロクリン) の場合が多い。

³⁾ 速度で () の値は、表面粗さ因子を基に見積られたもの。

⁴⁾ 年は、実験継続時間。一般に、定常状態に達するまで継続する。野外での風化反応時間に対応する。

⁵⁾ 表面積で () の値は、反応後に測定されたもの。

⁶⁾ nd=決定されていない。

参考文献

- Amrhein, C. and Suarez, D.L. (1992): Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1815-1826.
- Anbeek, C. (1992): Surface roughness of minerals and implications for dissolution studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1461-1469.
- Anbeek, C., Van Breemen, N., Meijer, E.L. and Van der Plas, L. (1994): The dissolution of naturally weathered feldspar and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(21), 4601-4613.
- Berg, A. and Banwart, S.A. (2000): Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering. *Chemical Geology*, **163**, 25-42.
- Blum, A.E. and Stillings, L.L. (1995): Chapter 7 Feldspar dissolution kinetics. In: White, A.F. and Brantley, S.L. (eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Reviews in Mineralogy Volume **31**, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 291-352p.
- Brantley, S.L., Chesley, J.T. and Stillings, L.L. (1998): Isotopic ratios and release rates of strontium measured from weathering feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(9), 1493-1500.
- Casey, W.H., Westrich, H.R. and Holdren, G.R. (1991): Dissolution rates of plagioclase at pH = 2 and 3. *American Mineralogist*, **76**, 211-217.
- Chen, Y. and Brantley, S.L. (1997): Temperature- and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chemical Geology*, **135**, 275-290.
- Chou, L. and Wollast, R. (1984): Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2205-2217.
- Chou, L. and Wollast, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, **285**, 963-993.
- Dove, P.M. and Elston, S.F. (1992): Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 4147-4156.
- Drever, J.I. (1994): The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(10), 2325-2332.
- Fenter, P., Park, C., Cheng, L., Zhang, Z., Krekeler, M.P.S. and Sturchio, N.C. (2003): Orthoclase dissolution kinetics probed by in situ X-ray reflectivity: Effects of temperature, pH, and crystal orientation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(2), 197-211.
- Gislason, S.R. and Oelkers, E.H. (2003): Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(20), 3817-3832.
- Hamilton, J.P., Patano, C.G. and Brantley, S.L. (2000): Dissolution of albite glass and crystal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(15), 2603-2615.
- 橋本健治 (1993) : 反応工学 培風館, 351p.
- Hodson, M.E. (2003): The influence of Fe-rich coatings on the dissolution of anorthite at pH 2.6. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(18), 3355-3363.
- Holdren, G.R., Jr. and Speyer, P.M. (1985): Reaction rate-surface area relationships during the early stages of weathering - I. Initial observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 675-681.
- Holdren, G.R., Jr. and Speyer, P.M. (1985): pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature. *American Journal of Science*, **285**, 994-1026.
- Köhler, S.J., Dufaud, F. and Oelkers, E.H. (2003): An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(19), 3583-3594.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E. and Nagy, K. (1994): Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(10), 2361-2386.
- Lee, M.R., Hodson, M.E. and Parsons, I. (1998): The role of intragranular microtextures and microstructures in chemical and mechanical weathering: Direct comparisons of experimentally and naturally weathered alkali feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(16), 2771-2788.
- Mast, M.A. and Drever, J.I. (1987): The effect of oxalate on the dissolution rates of oligoclase and tremolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2559-2568.
- Morse, J.W. and Arvidson, R.S. (2002): The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews*, **58**, 51-84.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M. (1984): Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1523-1534.
- Oxburgh, R., Drever, J.I. and Sun, Y.-T. (1994): Mechanism of plagioclase dissolution in acid solution at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(2), 661-669.
- Rimstidt, J.D. and Dove, P.M. (1986): Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2509-2516.
- Stillings, L.L. and Brantley, S.L. (1995): Feldspar dissolution at 25 °C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(8), 1483-1496.
- Stillings, L.L., Drever, J.I., Brantley, S.L., Sun, Y. and Oxburgh, R. (1996): Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8 mM oxalic acid. *Chemical Geology*, **132**, 79-89.
- Suarez, D.L. and Wood, J.D. (1996): Short- and long-term weathering rates of a feldspar fraction isolated from an arid zone soil. *Chemical Geology*, **132**, 143-150.
- Swoboda-Colberg, N.G. and Drever, J.I. (1993): Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments. *Chemical Geology*, **105**, 51-69.
- Taylor, A.S., Blum, J.D. and Lasaga, A.C. (2000): The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(14), 2389-2499.
- Teng, H.H., Fenter, P., Cheng, L. and Sturchio, N.C. (2001): Resolving orthoclase dissolution processes with atomic force microscopy and X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(20), 3459-3474.
- Van Hees, P.A.W., Lundström, U.S. and Mörth, C.-M. (2002): Dissolution of microcline and labradorite in a forest O horizon extract: the effect of naturally occurring organic acids. *Chemical Geology*, **189**, 199-211.
- Welch, S.A. and Ullman, W.J. (1993): The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2725-2736.
- Welch, S.A. and Ullman, W.J. (1996): Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(16), 2939-2948.
- Welch, S.A. and Ullman, W.J. (2000): The temperature dependence of bytownite feldspar dissolution in neutral aqueous solutions of inorganic and organic ligands at low temperature (5-35 °C). *Chemical Geology*, **167**, 337-354.

White,A.F., Blum,A.E., Bullen,T.D., Vivit,D.V., Schulz,M. and Fitzpatrick,J.(1999a): The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19/20), 3277-3291.

White,A.F. and Brantley,S.L.(1995): Chapter 1 Chemical weathering rates of silicate minerals: an overview. In: White, A.F. and Brantley, S.L.(eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Reviews in Mineralogy Volume **31**, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1-22p.

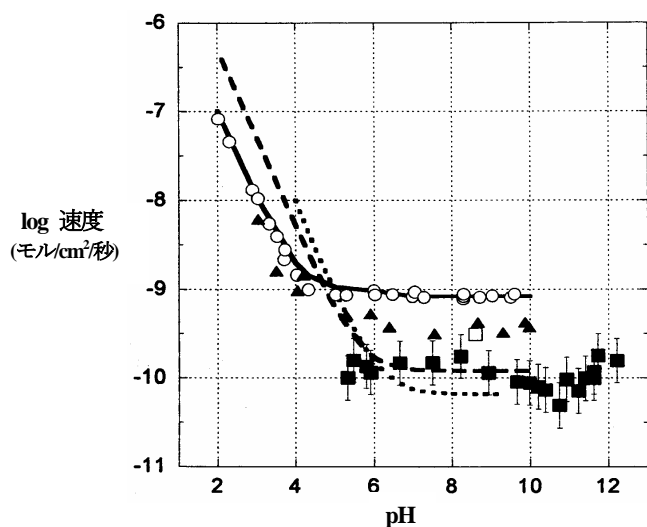
White,A.F. and Brantley,S.L.(2003): The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, **202**, 479-506.

White,A.F., Bullen,T.D., Vivit,D.V., Schulz,M.S. and Clow,D.W.(1999b): The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(13/14), 1939-1953.

付表 1. 室内実験による普通角閃石と黒雲母の溶解速度の例 (White and Brantley, 2003 から抜粋)

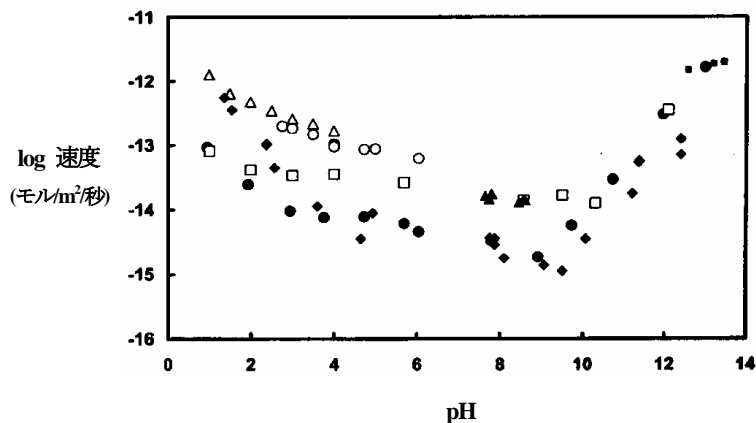
鉱物	Log [速度] (モル/m ² /秒)	Log [年 ²⁰]	pH	表面積測定	表面積 (m ² /g)	粒径 (μm)	表面粗さ因子	反応器/試料	実験報告年
普通角閃石	-13.0	-0.16	5	BET	0.28	125-250	28	プラグフロー	1998
	-12.8	-1.24	4	BET	4.93	37-149	245	バッチ	1989
	-12.5	0.05	5.5	BET	0.33 (0.51) ³⁾	75-150	20	攪拌フロー	2003 (未発表)
	-11.9	-0.72	4	BET	0.27	250-500	54	バッチ	1999
	-11.9	-0.50	4	BET	0.102 (0.3)	110-250	9.6	バッチ	1996
	-11.9	-1.09	5.6	BET	0.24	25-30	3	攪拌フロー	1973
	-11.8 (-13.7) ¹⁾	-0.64	4.5	幾何	0.08	75-150	nd ⁴⁾	流動床	1993
	-10.7	-1.16	5.5	BET	0.24	33	4.2	バッチ	1990
黒雲母	-15.4	0.57	5.0	BET	8.1 (11.2)	10-100	230	バッチ/風化土壌	1995
	-12.1	-0.94	4.3	BET	5.59 (12.2)	10-20	43	透析 (dialysis) セル (流動床)	1996
	-11.8	-0.23	4.0	BET	0.84	150-426	273	カラム	1992
	-11.6	-1.07	3.0	BET	1.28 (1.28)	43-110	51	フローズルーカラム	2000
	-11.5	-1.00	4.0-4.5	BET	1.53	nd	nd	流動床	1995
	-11.4 (-13.3)	-0.64	4.5	幾何	0.08	75-150	nd	流動床	1993
	-11.2	-1.12	5.0	BET	1.81-4.7	75-125	168	流動床	1997
	-10.7	-0.24	5.0	BET	0.84	150-425	125	流動床	1992

¹⁾ 速度で () の値は、表面粗さ因子を基に見積られたもの。
²⁾ 年は、実験継続時間。一般に、定常状態に達するまで継続する。野外での風化反応時間に対応する。
³⁾ 表面積で () の値は、反応後に測定されたもの。
⁴⁾ nd=決定されていない。



付図 1. 方解石溶解速度の比較 (Morse and Arvidson, 2002 による)

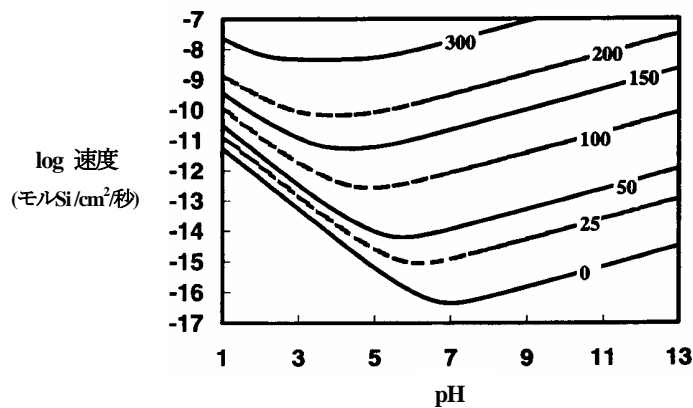
誤差バー付黒四角は AFM (原子間力顕微鏡) 速度、黒三角は溶解反応速度、いずれも Shiraki et al. (2000) による; 白四角は MacInnis and Brantley (1992) による; 白丸と実線は Sjöberg (1976) による; 点線は Chou et al. (1989) のモデルから; 破線は Plummer et al. (1978) のモデルから。



付図 2. いくつかの粘土鉱物の溶解速度 (Köhler et al., 2003 による)

いずれも酸素原子 10 にノーマライズされている。黒マークは、1ヶ月以上の閉鎖系実験を、白マークはそれより短期間の実験を示す。各記号の鉱物名と出典は以下のとおり：

- ◆ : イライト(Köhler et al., 2003)
- : カオリナイト(Bauer and Berger, 1998)
- : カオリナイト(Wieland et al., 1990)
- : カオリナイト(Huertas et al., 1999)
- : カオリナイト(Carroll and Walther, 1990)
- △ : モンモリロナイト(Zysset et al., 1993)
- ▲ : スメクタイト(Huertas et al., 2001)

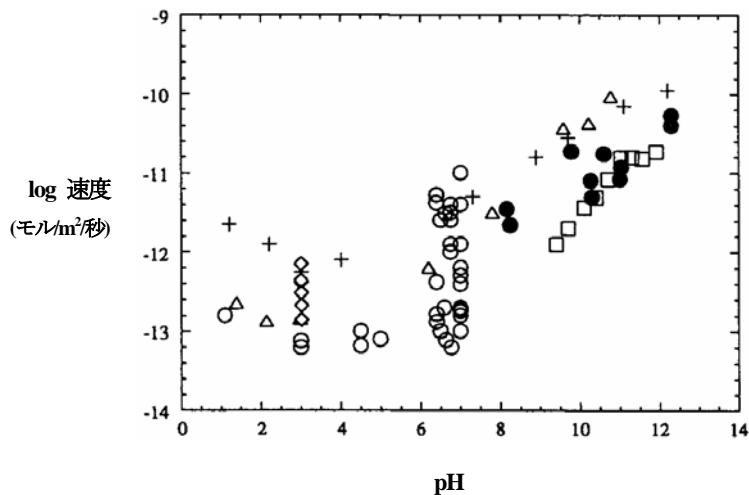


付図 3. 玄武岩質ガラスの予想溶解速度 (Gislason and Oelkers, 2003 による)

数字は温度 (°C)。イオン強度 0.1 モル/kg、溶存Al濃度 10^{-6} モル/kg、そしてAl と錯体を形成する化学種としてOH以外を含まない水溶液中での速度を次のモデル式を使って計算：

$$r/s = 10^{-5.6} [\text{mol Si/cm}^2/\text{秒}] \exp(-25.5[\text{kJ/mol}]/RT) (a_{\text{H}^+}^3/a_{\text{Al}^{3+}})^{1/3}$$

ここで、rは溶解速度、sは表面積、Rはガス定数、Tは温度。また、表面粗さ因子は92。



付図 4. 石英の 25°Cにおける溶解速度 (Dove and Elston, 1992 による)

各記号の出典は以下のとおり：

- : Bennett et al.(1988); Bennett(1991)
- : Brady and Walther(1990)
- : Schwartztruber et al.(1987)
- + : Wollast and Chou(1988)
- △ : Knauss and Wolery(1988)
- ◇ : Casey et al.(1990)