

— 総 説 —

生物ケイ酸の溶解度と溶解速度について*

鎌谷 明善[†]・ 武田 重信[‡]

要 旨

ケイ酸を特異的に要求し、硬いケイ酸殻を形成するケイ藻は、海洋の基礎生産に占める割合が高い。それ故、ケイ藻は海洋におけるケイ素の循環・マスバランスにおいて重要な位置付けにあると同時に、炭素・窒素をはじめとする生元素の運搬ならびに循環にも深い係わりを持っている。また、表層で生産されたケイ酸殻の一部は、溶解から免れ、海底にケイ藻遺骸として保存されている。これらの遺骸は、古環境の復元や地球環境の変動を解析する上での指標として注目されている。このようなことから、ケイ酸殻の溶解の難易性といった問題が提起される。本論文では、ケイ藻のケイ酸殻の溶解に関する研究の足跡を辿りながら問題点を整理し、その結果を踏まえ、今後の研究課題を提示した。

キーワード：生物ケイ酸，溶解度，溶解速度，ケイ藻

1. はじめに

ケイ藻が海洋の基礎生産に占める割合は45%と大きい(Mann, 1999; Nelson *et al.*, 1995; Tréguer *et al.*, 1995)。しかも、ケイ藻は他の植物プランクトンと異なり、ケイ素を特異的に要求し、硬いケイ酸の殻を形成する特徴を持っている。多くの不確定要素を含むにしても、ケイ藻が年間に消費するケイ酸は 14.4×10^{15} gであるが、世界の河川が海に運び込んでいる溶存ケイ酸は $(336 \pm 36) \times 10^{12}$ gと推定されている(Tréguer *et al.*, 1995)。このように、ケイ藻が消費するケイ酸の量は、実に河川が供給する量の43倍と大きい。それ故、ケイ藻は海洋におけるケイ素の循環やマスバランスを研究していく上で重要な位置付けにあると同時に、栄養塩類をはじめとする生元素の循環や運搬にも深くか

かわっていることが理解される。

生物ケイ酸は、海水に対して極度の未飽和状態にあるので(Hurd, 1983; Kamatani and Riley, 1979)、溶解を受けやすい環境におかれているといえる。それにもかかわらず、生物ケイ酸は海底の至るところに散在している。特に南極海周辺、ベーリング海域、太平洋赤道付近には多量に存在する(Sverdrup *et al.*, 1942)。しかも分類学的に見ると、ごく限られた種のみが堆積物中に埋積・保存されている(Gilbert and Allen, 1943; Lisitzin, 1966; Kozlova and Mukhina, 1967)。このことは、生物ケイ酸がどのようなメカニズムによって溶解から保護されるかといった問いかけであり、言い換えれば、続成過程において生物ケイ酸が受ける溶解の難易性がどのようにして決まってくるかといった問題提起でもある。さらには、種間による生物ケイ酸の構造上の違いによるのではないかと指摘でもある。

ケイ藻のように硬い殻を持つ生物遺骸は、硬い殻を持たないプランクトンに比べて堆積物中に化石として長く保存される性質が大きい。またケイ藻遺骸は、海洋

* 2007年1月26日受領；2007年7月26日受理

著作権：日本海洋学会，2007

[†] 東京海洋大学海洋科学部

〒108-8477 東京都港区港南4-5-7

[‡] 東京大学大学院農学生命科学研究科

〒113-8657 東京都文京区弥生1-1-1

連絡先 e-mail address : atakeda@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

堆積物の主要な構成物質の一つであるので、古環境の復元に有効に利用される(例えば, Barron *et al.*, 2003; Fritz, *et al.*, 1991; Gasse *et al.*, 1995)。しかし、ケイ藻遺骸から過去の情報を正確に解読するために、克服しなければならない課題、いわゆる Opal Paradox が残されている (Archer *et al.*, 1993; Berger and Herguera, 1992; DeMaster, 1981; Ragueneau *et al.*, 2000, 2002; Schlüter *et al.*, 1998; Shemesh *et al.*, 1989)。Opal Paradox の論点は、1) 生物ケイ酸の溶解や保存に対する統一見解がないこと(例えば Nelson *et al.*, 1995)、2) 生物ケイ酸と他の生体物質 (CaCO₃, 有機炭素) の保存割合を調べると整合性に欠けること、即ち decoupling 現象 (Berger and Herguera, 1992; Kumar *et al.*, 1995; Ragueneau *et al.*, 2002) に集約される。

海洋におけるケイ素循環は、炭素循環と密接な関係にあるので、堆積物中の生物ケイ酸が大気-海洋間の CO₂ の収支と、それに伴う気候変動の解析に利用できる可能性を秘めている (De La Rocha, *et al.*, 1998; Dugdale and Wilkerson, 1998; Pollock, 1997; Sarmiento *et al.*, 1998; Shackleton, 1982; Shemesh *et al.*, 1995; Williams *et al.*, 1995)。これらの解析においても、ケイ藻の生産と分布やそれらの変動を支配している要因 (溶解・沈降速度など) を明らかにし、理解することが不可欠である。

これらの疑問に答えるには、ケイ藻の持つケイ酸殻の物理化学的特徴の把握、溶解速度を正しく評価する手法の確立、ならびに続成作用にともなう変質過程の追跡といった問題が、当面の研究課題として浮上してくる。ケイ藻細胞のケイ素含量や元素組成は、種による違いが見られるだけでなく (Brzezinski, 1985; Sarthou *et al.*, 2005)、光強度や供給される栄養塩の組成比などによっても変化する (例えば Goldman and Carpenter, 1974; Pugh, 1975; Rueter and Morel, 1981)。このため、ケイ藻の種類や環境条件の違いを考慮したデータの集積も必要となってくる。

多くのケイ藻はブルーム形成の後に、急速に沈降するとともに凝集作用を引き起こすといった特徴を有する (Smetacek, 1985)。ケイ藻細胞の凝集体の沈降速度は大きくなるので、表層で生産された有機物は分解・消失する以前に、速やかに深層に運ばれて行く。さらに、

動物プランクトンの摂食活動は、物理的なケイ藻の破碎や消化、糞粒形成などを通して、水柱でのケイ藻の沈降速度や溶解速度にも影響を及ぼしている (Nelson *et al.*, 1995; Ragueneau *et al.*, 2000)。また、ケイ酸の殻は有機膜で保護されているが、バクテリアの細胞外酵素によって殻表面の有機膜が分解され、ケイ酸の殻の溶解が促進される (Bidle and Azam, 1999)。これらの生物的作用の把握もまた、海洋表層における栄養塩類をはじめ炭素の動態を理解する上で重要なポイントとなる。

近年、局地的にせよグローバルな現象であれ、いずれにしても人間活動の活発化によって引き起こされた環境変化が随所に見られるようになってきている。その一例が、富栄養化である。湖沼をはじめ河川から河口域にかけての窒素やリンの負荷量は増大してきている (Conley *et al.*, 1993; Schelske *et al.*, 1983)。しかし、河川水中の溶存ケイ酸濃度は、人間活動によって大きく左右されることなく、岩石・鉱物の風化作用といった自然現象によって一義的に決まる傾向が強い。その結果、ケイ素に対するリンや窒素のバランスが崩れてきている。即ち、沿岸・河口域における栄養塩類の組成比 (P/Si, N/Si) を高める現象を招いている。さらにダム建設は河川流量の低下を招き、海洋へのケイ酸の供給を低下させている (Humborg *et al.*, 1997, 2000)。このような栄養塩類の組成比と供給量の変化は、植物プランクトン群集の構成にも異変をもたらし、ケイ藻生態系から非ケイ藻生態系への移行を引き起こす要因となっている (Officer and Ryther, 1980; Turner *et al.*, 2003)。この変化は、生態系におけるケイ素の回転速度が窒素やリンの回転速度に比べて相対的に遅いことにも起因していると考えられる。

富栄養化に伴う海洋生態系の異変は、内湾・河口域にとどまらず、沿岸の広範囲へ波及する傾向のあることが懸念されている (Turner and Rabalais, 1994)。富栄養化の影響が直接及ばない遥か外洋域においても潜在的にケイ素が欠乏する現象も知られている (Dugdale and Wilkerson, 1998; Ku *et al.*, 1995)。

今日のケイ藻生態系に異変が生じた場合の海洋におけるケイ酸の分布や循環がどのように変化し、その回復にどれほどの時間を要するかは大変興味を引く問題

である。このような状況変化が海洋の基礎生産や物質輸送にどのような影響を及ぼし、さらには地球環境や気候がどのような変遷を辿り、回復にどれほどの時間を要するかといった諸問題を論議してゆく上からも、海洋における溶存ケイ酸とケイ藻の動態を正しく把握し、理解を深めてゆくことの重要性が強調される。

本論文においては、先ず生物ケイ酸の物理化学的特徴について述べ、次いで溶解度と溶解速度の解析手法の現状について考察し、最後に現況の問題点と今後の課題について考えることとした。

2. 生物ケイ酸の特徴

今日までに知られている海洋の動植物体内に含まれているケイ素の多くは、骨格や殻の構成要素に使われている。ケイ素を多量に取り込む代表的な海洋生物として、植物界ではケイ藻類、ケイ質鞭毛藻が代表的であるが、今日の海洋における基礎生産に占める割合は前者の方が後者よりも遥かに大きい。また動物界では、海綿動物と放散虫が知られている。魚類についてケイ素の必須性や生理的役割等を調べた研究は見当たらないが、ケイ素が陸上の高等動物の骨格形成時に関与している(例えば Carlisle, 1988; Müller, 2003; Sripanyakorn *et al.*, 2005) ことから考えて、魚類の骨格形成にも何らかの形で関与していると推測される。

動物をはじめ高等植物及び単細胞植物に含まれる非晶質ケイ酸化合物(固体)並びにその遺骸の呼名は、研究分野によって異なっている。しかし、最近の海洋研究者は、**Biogenic silica** という言葉を海洋生物がつくり出す非晶質ケイ酸に好んで用いている。そこで、本論文においてもこれに準じ、その和名として「**生物ケイ酸**」で表示することとした。

2.1. 生物ケイ酸の物理化学的特徴

生物ケイ酸は、ケイ酸(SiO_2)を主成分とし、それに水分(3–12%)と微量の有機物ならびに金属元素(Al, Fe, Na, Kなど)を含んでいる。ケイ藻細胞のケイ酸含量は、ケイ藻の種は勿論のこと、環境水中のケイ酸濃度、増殖速度・段階、部位によって相当の開きのあることが古くから知られている(Einsele and Grim, 1938;

Jørgensen, 1953; Werner and Prison, 1967)。例えば、栄養塩を十分量与えたケイ藻培養株のSi/C比は平均的には $0.13 \text{ mol mol}^{-1}$ 前後の値を示すが(Brzesinski, 1985)、種によって0.04から $0.95 \text{ mol mol}^{-1}$ と大きく異なる(Brzesinski, 1985; Sarthou *et al.*, 2005)。また、ケイ藻の元素組成比は、光強度と明暗周期や温度(Brzesinski, 1985; Davis, 1976; Goldman and Carpenter, 1974)、塩分やケイ酸以外の栄養塩濃度(Harrison *et al.*, 1976; Pugh, 1975)、鉄や亜鉛などの微量元素(De La Rocha *et al.*, 2000; Hutchins and Bruland, 1998; Rueter and Morel, 1981; Takeda, 1998)、細胞サイズや細胞周期(Paasche, 1973; Pugh, 1975)、休眠孢子子の形成(Oku and Kamatani, 1995)によっても変化する。

含水量は、示差熱分析より得られる重量ロス(減衰)・パターンから推定できる。200–300°Cまでのロスは5–8%で、300から1,000°Cに昇温する間のロスは4–7%である(鎌谷, 未発表)。熱処理に伴う重量のロスは、室温から120°Cにかけて顕著で、その後は緩やかに進行する。このロス部分の多くは水分子の消失によるものと考えられ、これらの水分子は吸着水、結合水、シラノール基からの脱水に由来するものに分類される。低温域で消失する水分子はもっぱら吸着水と結合水の一部であり、高温域では主にシラノール基からの脱水に対応していると判断される(「赤外線スペクトル」の項参照)。含水量及び水分のロス・パターンは、ケイ藻の種によって多少の差がみられるが、これは種による殻の微細構造や表面積の違いによるものと考えられる。

屈折率(nD)は1.44と低く、比重は1.98–2.04程度である。これらの値は、含水量によって違ってくる(Hurd, 1983)。

X-線回折で得られる生物ケイ酸及びシリカゲルの特徴は次のようである。石英で見られるようなシャープなピークは存在しないが、20–30° 2θ 付近にブロードな反射がある(Fig. 1)。一方、鉱物オパールには、やや際立ったピークが存在している。従って、生物ケイ酸は非晶質ケイ酸化合物に分類される。

赤外線吸収スペクトルをみると、生物ケイ酸、シリカゲル及び鉱物オパールに共通した吸収バンドのピークは、おおむね460–470, 785–800, 1,050–1,110,

1,625–1,650, 3,425–3,700 cm^{-1} の領域に分布している (Fig. 2)。シラノール基 (Si-OH) に由来する肩状の吸収帯 (950 cm^{-1}) は、現棲のケイ藻のケイ酸殻とシリカゲルにおいて顕著である。しかし、ケイ藻土から分離・精製したケイ酸殻では弱くなっている。現棲の海綿の骨針には、この肩状の吸収帯は認められない。これらの結果は、単位表面積あたりのシラノール基の存在割合がケイ藻の種によって異なることと、続成作用を受ける過程においてシラノール基が消失していくことを示唆している。同様の現象は、Schmidt *et al.* (2001) 及び Rickert *et al.* (2002) によっても報告されている。

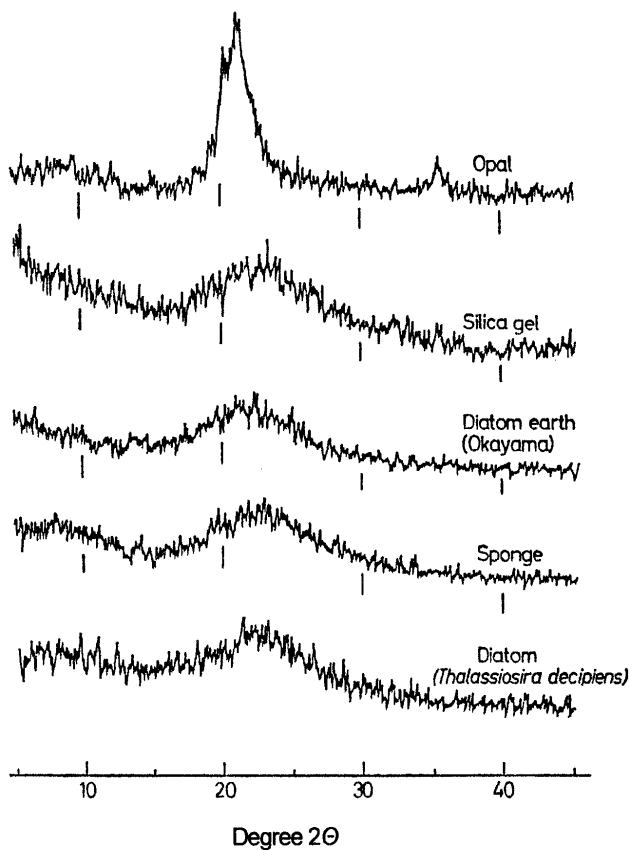


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of silica. From Kamatani (1971).

海綿の骨針、ケイ藻土、培養したケイ藻 (*Chaetoceros* sp.) の殻の構造特性を、Gendron-Badou *et al.* (2003) は赤外線吸収スペクトル及び MAS-NMR 法を用いて調べている。その結果によれば、シラノール基に帰属する吸収帯は、海綿及びケイ藻土において顕著であっ

たが、過酸化水素で前処理を行ったケイ藻のケイ酸殻では鮮明でなかったとしている。その理由として、過酸化水素の前処理では有機物を十分に除去できないので、それらの有機物に由来する吸収バンドがシラノール基に帰属する吸収帯をマスクしたためと説明している。また、殻表面には、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $> \text{CH}-$ 基、更には Si-C や Si-N 結合の存在を示唆する情報が得られたとも述べている。これらの結果は、微生物の分解作用や動物プランクトンによる咀嚼・消化作用に伴うケイ藻のケイ酸殻の溶解促進過程を研究する上で、有益な情報を与えてくれるものと期待される。

生物ケイ酸の熱処理に対する物理化学的特徴を知ること、ケイ酸殻の溶解の難易性や続成作用及び aging を理解してゆく上で示唆に富んでいる。

Kamatani (1974) は、培養したケイ藻及び海洋でネット採取したケイ藻から有機物を除去したケイ酸殻を用いて、赤外線スペクトル上のシラノール基に由来する肩状のピークの熱処理に伴う消長を調べている。それらの結果を見ると、シリカゲルの実験結果と同様に、250–300°C 以下の処理ではシラノール基の活性は消失することなく比較的安定であるとともに、水に対する脱・吸着反応に可逆性が保存されていることを示している。しかし 500°C を超えると、シラノール基に由来する吸収ピークは弱まり、700°C を超えるとその存在が確認できなくなっている。また、高温 (> 700°C) で処理したケイ酸殻では、水に対する脱・吸着反応の可逆性が、極度に低下する現象が確認されている。シリカゲルに熱処理を施した場合においても、類似した現象の生じることが知られている (Milligan and Hachford, 1947; Shapiro and Kolthoff, 1950; Young, 1958)。

さらに、熱処理を行ったケイ酸殻ならびにシリカゲルについて、2% Na_2CO_3 と 2% Na_2SO_4 溶液 (100°C, 60 min) に対する溶解割合が調べられている (Kamatani, 1974)。2% Na_2CO_3 に対しては、いずれの温度条件 (125–900°C, 3 h) で前処理を行った試料もほぼ完全に溶解するが、2% Na_2SO_4 溶液に対する溶解割合は、試料によって著しい違いの生じることを確認している。一方、500°C 以下で前処理を行ったいずれのシリカゲル試料も、2% Na_2SO_4 溶液に完全に溶解するが、700°C を超えると溶解の割合は、前処理温度の上昇につれて

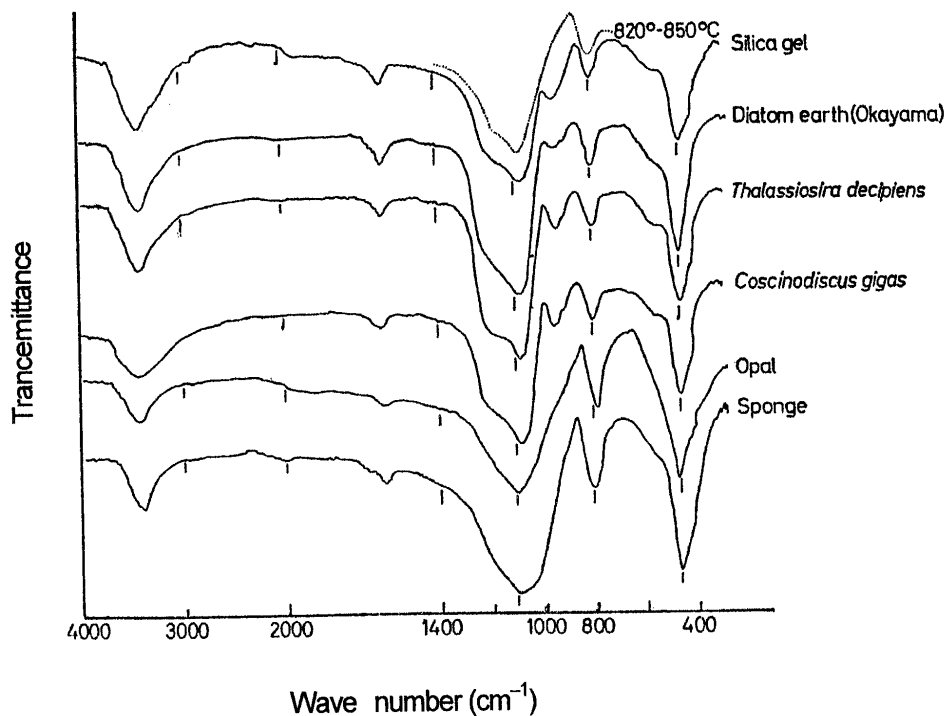


Fig. 2. Infra-red spectra of silica. From Kamatani (1971).

急激に低下している。*Chaetoceros* sp. はシリカゲルとよく類似した溶解傾向を辿っているが、*Coscinodiscus gigas*, *Skeletonema costatum*, *Rhizosolenia hebetata* においては、前処理温度が低い領域 (< 300°C) から急激な溶解割合の低下が始まり、900°C で処理した試料の溶解割合は10%程度にまで低下している。従って、前処理温度の影響の受け易さは、*R. hebetata* > *C. gigas* = *S. costatum* > *Chaetoceros* sp. > シリカゲルの順序となる。また、前処理に伴う赤外線吸収スペクトルのパターンの変化から判断して、溶解の難易性がシラノール基の存在や水の脱・吸着反応の可逆性と密接な関係にあることがうかがえる。

比表面積は、粒子の大きさ、細孔の多少により大きく異なる。生物ケイ酸の比表面積を種別に測定した報告例は少ないが、その例を挙げれば次のようである。*Navicula pelliculosa*, 123 m² g⁻¹; *Coscinodiscus asteromphalus*, 89 m² g⁻¹ (Lewin, 1961); *Thalassiosira decipiens*, 258 m² g⁻¹, *Rhizosolenia hebetata*, 66 m² g⁻¹ (Kamatani and Riley, 1979)。また、放散虫で 60 m² g⁻¹ (Hurd, 1972), ケイ藻軟泥では 13.0 m² g⁻¹ の値が得られている (Kamatani et al., 1988)。ケイ藻

軟泥やケイ藻土の比表面積は、地質年代を経過すると小さくなるので、試料による変動が大きい (Hurd and Theyer, 1977)。ケイ藻軟泥やケイ藻土は種々のケイ藻の遺骸を含んでいるので、これらの比表面積を種ごとに測定された現棲のケイ藻の殻の値と直接比較することは困難である。それにしても、比表面積の大きさの順位は、現棲のケイ藻 > ケイ藻軟泥 > ケイ藻土 ≫ 海綿となる。しかもこの順位が、上に述べたシラノール基(含水量)の多少の順位によく一致している現象は注目し得る。

生物ケイ酸に含まれる微量元素元素については、Shemesh et al. (1988) の報告が興味を引く。彼らは、ネット採集したケイ藻及び堆積物から細心の注意を払って分離・精製したケイ藻と放散虫の殻に含まれる微量元素元素の分析を行っている。そして、ネット採集したケイ藻の殻に含まれる金属元素濃度は、いずれも検出限界以下 (Al < 25 ppm, Fe < 26 ppm, Mg < 1.5 ppm) であったと報告している。一方、南極堆積物の表層から分離したケイ藻の殻では Al < 25-675 ppm, Fe < 26-340 ppm, Mg 9-20 ppm, また DSDP-265 海底堆積物コアサンプル (1.35-368 m) においては Al 41-

3,200 ppm, Fe < 26–250 ppm, Mg < 1.5–58 ppm と、試料間で相当の変動がみられるものの、全般に高い値を示している。しかも Al 濃度と Fe 濃度の間には高い正の相関が見られることから、試料中の微量元素の多くは、生物遺骸に含まれていたものではなく、むしろ精製過程において完全に分離できずに残っていた粘土鉱物などに由来していると判断している。

他の研究者の測定値は次のようである。ネットで採集し、精製したケイ藻の殻では、Al 1,300–8,000 ppm, Fe 1,000–2,700 ppm と高い (van Bennekom, 1981; van Bennennkom and van der Gaast, 1976)。一方、室内で培養を行い、有機物を除去したケイ藻のケイ酸殻では、Al 500–1,200 ppm, Fe 30–100 ppm と相対的に低い (Kamatani, 1974)。堆積物から分離した放散虫では、Al 7,700 ppm, Fe 1,700 ppm と高い (Hurd, 1973)。海綿骨針の Al 及び Fe 濃度は、それぞれ 300 ppm 及び 14 ppm と低い (Schwab and Shore, 1971)。いずれにせよ、これらの値は、Shemesh *et al.* (1988) がネット採集したケイ藻から求めていた値と比較すると一様に高い。このことは、試料に混在する不純物や分析時の異物混入に由来する部分が大きく、実際に生物ケイ酸の内部に含まれる微量元素の濃度はこれらの値よりも遥かに低い可能性がある。

Beck *et al.* (2002) 及び Gehelen *et al.* (2002) は、X線吸収スペクトル解析法 (Si K-edge X-ray absorption spectrometry [XAS], X-ray absorption fine structure [XAFS], extended X-ray absorption fine structure [EXAFS]) を用い、培養を行ったケイ藻及び海洋から採取したケイ藻の殻に含まれる Al に注目した構造解析を行っている。培養によって得たケイ酸殻の内部には Si と同型置換している Al の存在を確認し、Al と Si の電荷バランスを保つために Ca^{2+} が構造内に取りこまれていることを明らかにしている。そして、殻の内部に存在する Al の総てが 4 配位の構造をとっているとしている。一方、海洋から採取したケイ藻サンプルには 4 配位と 6 配位の Al が含まれるが、この両者は粘土鉱物にも存在することから、採取したケイ藻試料に混在している粘土鉱物などの不純物を完全に除去することの困難さを指摘している。

Dixit and van Cappellen (2002) は、Al のケイ酸表

面への吸着特性に着目し、電位差滴定法でケイ藻の殻表面にある反応サイトに対する化学的特性を調べ、堆積物から分離・精製したケイ酸殻の電荷密度は培養したケイ藻よりも低かったと報告している。このような違いは表面のシラノール基の多少に関係している。続成作用に伴うシラノール基の消失は反応性の低下でもあり、堆積物中での保存を良くする方向に作用することを意味しているのではないかと考えられる。

2.2. 生物ケイ酸の生化学的特徴

顕微鏡で観察すると、ケイ藻は繊細なモザイク模様をしたケイ酸を主体とした殻を持っている。この殻の文様は神秘的なまでに美しい芸術作品と評価されるに値する。ケイ藻によるケイ酸の取り込みは主に呼吸で生じるエネルギーが利用され (Volcani, 1978)、ケイ藻の殻は主として有糸分裂の直後に形成される (Pickett-Heaps *et al.*, 1990)。このため、ケイ素代謝は細胞周期と密接に関わりあっている (Sullivan and Volcani, 1981)。ケイ藻の殻の形成メカニズムに関する知見は、近年、飛躍的に増加してきている。その概要は次のように要約される。

細胞内でケイ酸の殻が形成される場所は、ケイ酸沈着小胞の膜 (シリカレンマ) の中である (Reimann *et al.*, 1965, 1966)。細胞質分裂直後の 2 個の娘細胞が向き合う面の細胞膜の直下 (内側) にケイ酸沈着小胞が多数出現し、オルトケイ酸等がそれらの小胞内に輸送されて重縮合が起こる。ケイ酸沈着小胞はケイ酸を沈着しながら融合・伸長する。完成した殻の外側に位置する古い細胞膜とシリカレンマは、崩壊して有機被覆に変化するという仮説もあるが、詳しいことは分かっていない。ケイ藻は細胞内でナノスケールの殻構造を 10 分程度で作ることができ、さらに数時間かけて厚みを増す (Pickett-Heaps *et al.*, 1990)。

今日では既に古典的存在となっているが、Hecky *et al.* (1973) の研究はケイ藻の細胞膜の構造特性と機能についての可能性を予測した注目に値する報告といえる。彼らが予測した細胞壁のモデルを Fig. 3 に示す。膜質のアミノ酸組成比をみると、ヒドロキシ基を側鎖に持つセリン、トレオニン、グリシンが細胞質よりも相対的に高い。この傾向は海綿においても認められている。

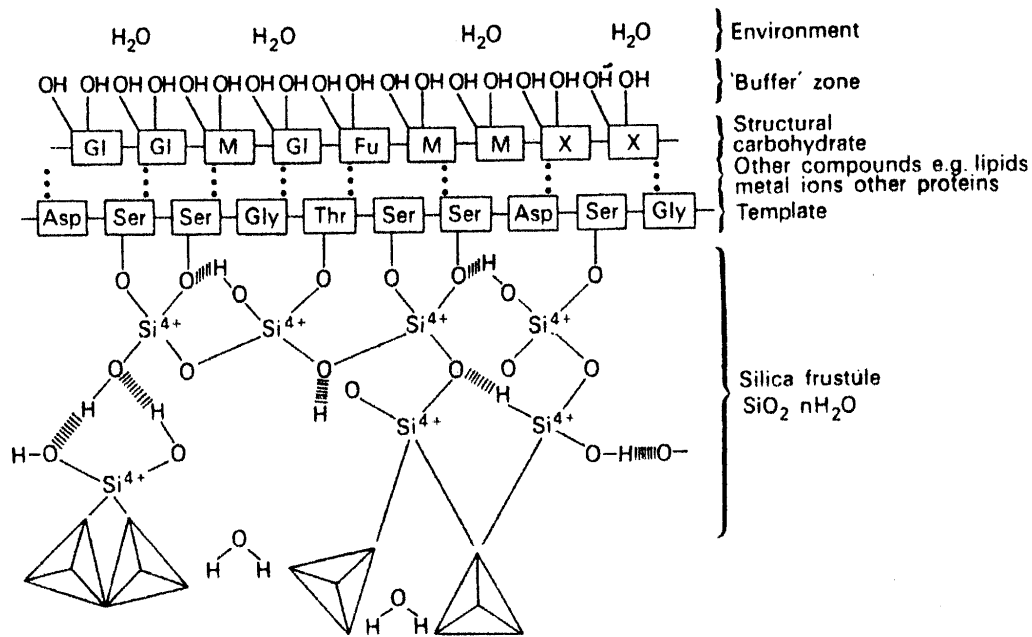


Fig. 3. Model of arrangement of layers in the cell wall of diatoms. Layer of polysaccharides with glucose (Gl), mannose (M), fucose (Fu) and xylose (X). Layer of template protein for polycondensation of Si(OH)₄ with serine (Ser), threonine (Thr), aspartic acid (Asp) and glycine (Gly). From Hecky et al. (1973).

これらのヒドロキシ基がケイ酸の運搬や沈積に深く関与していると予測されることから、ケイ酸殻とタンパク質の層の境界面には、これらのアミノ酸が配列した形を想定している。ケイ酸殻に存在する有機物の性状については、Swift and Wheeler (1992) によっても同様の報告がなされている。

ケイ酸殻の形成機構については、近年、分子レベル・遺伝子レベルでの研究が進められてきている (例えば Coradin and Lopez, 2003; Sumper and Kröger, 2004)。ケイ酸殻をフッ化水素酸で処理した残渣から三つのグループの細胞壁タンパク質 (シラフィン, フラスツリン, プルーラリン) が見つかっており (Kröger et al., 1994, 1997, 1999), また種に特異的な鎖長をもつ長鎖ポリアミンもケイ藻のケイ酸殻の構成要素として存在することが明らかになっている (Kröger et al., 2000)。このうちシラフィンと長鎖ポリアミンは生物ケイ酸の生成に重要な役割を果たすことが示されているが、フラスツリンとプルーラリンはケイ酸の沈着後にケイ酸殻に結合するためケイ藻の殻形成には直接関与していないと考えられている。シラフィンには、リシンとアルギニンのクラスターがみられ、セリンも多く含まれており、しか

も種に特異的な構造をしている (Kröger et al., 1999)。シラフィン (ネイティブシラフィン 1A1) はケイ酸の重合を促進する働きをもち、僅かな量のシラフィンにより大量 (約 100 倍) のケイ酸が重合してケイ酸殻になることが実験的に示されている。またシラフィン類のあるものは重合抑制作用を持ち、ケイ酸殻形成の制御に関係していると推測されている。FTIR や MAS-NMR スペクトロメトリーによる解析結果も、ケイ藻の殻のシリカがこれらの微量な有機高分子とリンクしていることを支持している (Gendron-Badou et al., 2003)。

このように、細胞壁タンパク質の発見はケイ藻の殻形成機構の理解を大きく前進させたが、細胞内のケイ酸沈着小胞における殻のマイクロ及びマクロな構造形成の制御過程や、細胞骨格及び他の細胞構成要素との関係など (Blank and Sullivan, 1983 ; Pickett-Heaps et al., 1990; Schmid, 1979, 1980), さらに解明が必要な事項も多く残されている。

Hecky et al. (1973) の細胞壁のモデルでは、多糖類が細胞膜の一番外の層に配列している (Fig. 3)。この層には微生物の分解を受けにくいキシロースやマンノースといった糖の含有量が高い。このような糖類を含んだ多

糖類の膜が内部のタンパク質やケイ酸殻を溶解から保護していると考えられている (Hecky *et al.*, 1973; Lewin, 1961; Pickett-Heaps *et al.*, 1990; Sullivan, 1980)。また、ケイ藻によるこれらの細胞外多糖類の組成や生産量は、リン制限や高塩分ストレスなどの影響を受けて変化する (Abdullahi *et al.*, 2006)。さらに、炭水化物の親水性は、生物細胞と周囲の海水との間の緩衝帯的な役割を果たしている。一方、前述のフラスツリンは、カルシウム結合型の糖タンパクで、プロリン、セリン、システイン、アスパラギン酸塩を多く含んでおり (Kröger *et al.*, 1994, 1996, 1997)、ブルーラリンとともにケイ藻のケイ酸殻表面をコーティングしていることから、生物ケイ酸の海水への溶解を直接防いでいると考えられている (Kröger *et al.*, 1997; van de Poll *et al.*, 1999)。また、細胞から分泌される高分子物質も生物ケイ酸の海水への溶解を防ぐのに役立つ可能性がある (Hoagland *et al.*, 1993)。しかし、これらの有機膜もケイ藻細胞表面に付着したバクテリアが放出する細胞外酵素プロテアーゼの加水分解作用を受けて分解除去される (Bidle and Azam, 1999, 2001; Bidle *et al.*, 2003)。

有機膜の存在によるケイ酸殻の溶解からの保護の度合いは、ケイ藻の種類によって違いが見られるようである (Cooper, 1952; Kamatani, 1971; Lewin, 1961)。これらの差異は、細胞の内外で膜を構成している有機物の組成の種間における相違に加えて、ケイ酸殻の比表面積、あるいは形態や構造といった物理的要素の違いなども関係していると考えられる。

3. 生物ケイ酸の溶解度

生物ケイ酸の溶解度や平衡濃度を調べることは、化学反応を論議して行く上で極めて大切な要素の一つである。しかし、溶解度を正確に求めることは、以下の理由により困難である。1) 溶液と固体 (生物ケイ酸) との間で平衡が成り立つまでに相当の時間を要する場合があるので、理論値と実験値は必ずしも一致しない。2) 平衡濃度を取り扱う場合、一般に固体は純粋であると考える。しかし、ケイ藻の殻には微量ながらも不純物が含まれている。3) 固体の溶解度は粒子の大きさの影

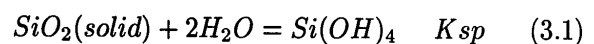
響を受ける。溶解に伴い粒子が小さくなると、比表面積は大きくなるので、表面エネルギーは変化する。その変化を考慮に入れる必要が生じてくる。4) 自然界において、ケイ藻の殻は様々な生物作用を受けると同時に、水柱を沈降する過程においてそのほとんどが溶解・消失する。このような状況下に置かれているケイ藻粒子の取り扱いは大変煩雑である。

ともあれ海洋環境で生物ケイ酸が溶解してゆく現象を解析する上で、考慮すべき重要な要素として次のような事柄を挙げることができる。先ず内的要素として、ケイ酸の結合状態、比表面積、不純物質の種類と濃度、水分含量、並びにシラノール基を始めとする表面の活性な反応サイト・吸着サイトの多少と機能を挙げるができる。これらの要素は、試料の保存状態、処理方法によっても変化する。次に外的要素として、温度、圧力、溶液の pH, Eh, 溶液中のイオンの種類と濃度が関係する。堆積物中の溶解プロセスは、間隙水の物理化学的性質に加えて、共存する粘土鉱物などの影響を強く受けるので、これらの要素も考慮に入れなければならない。

生物ケイ酸の溶解に及ぼすこれらの諸要素について考察を行なうに先立ち、代表的な二酸化ケイ素の溶解度について述べておく。

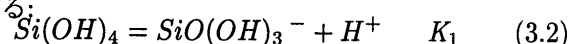
3.1. 二酸化ケイ素の溶解度

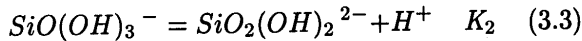
前項で述べたように、生物ケイ酸の物理化学的特徴は、シリカゲル (非晶質) によく類似していた。また、ある面においては結晶構造をもつ石英的な特徴を備えている。いずれにせよ、これらの二酸化ケイ素 (固体) の溶解反応と平衡定数 (K_{sp}) の関係は、次のように表される：



難溶解性の石英の K_{sp} は $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (25°C) で、溶け易い非晶質ケイ酸 (シリカゲル, 生物ケイ酸) では $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ である (Millero, 2006)。他のケイ酸化合物の K_{sp} は、この両者の範囲内に収まっている (Lindsay, 1979)。

ケイ酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ は弱い酸であるので、その一部は解離する：





ケイ酸のこれ以下の解離度は小さいので無視すれば、溶存ケイ酸濃度の総量 $T_m(\text{SiO}_2)$ は次のように表される：

$$\begin{aligned} T_m(\text{SiO}_2) &= \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} \\ &= \text{Si}(\text{OH})_4 \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + K_1 \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} \right] \quad (3.4) \end{aligned}$$

海水の性質に近い溶液 (0.6 M NaCl, pH = 8.1, 25°C) に対して、 $K_1 = 10^{-9.47}$, $K_2 = 10^{-12.60}$ が用いられている (Millero, 2006)。従って、溶液の pH が酸性からややアルカリ性の範囲では、溶解度はほぼ一定であり、しかも溶存ケイ酸の存在形は主に $\text{Si}(\text{OH})_4$ である。しかし、pH の高い領域になるとケイ酸イオンが増加するので、溶液中の総溶存ケイ酸濃度は、pH の上昇に伴って増加する。一般の海水や河川水で見られる pH の領域 (~5 から 8.5) では、溶存ケイ酸のほとんどが $\text{Si}(\text{OH})_4$ で存在することになる。ちなみに、ケイ酸の各化学種の存在割合を計算してみると、95.9%が $\text{Si}(\text{OH})_4$ で、残りの 4.1%がイオン状態 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ となる。ケイ藻が生体内に取り込むケイ素の存在形は、イオン状態のものではなく、分子状のケイ酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ であることが培養実験によって確かめられている (Del Amo and Brzezinski, 1999)。

3.2. 溶解度に及ぼす温度と圧力の影響

石英あるいは非晶質ケイ酸の溶解度と温度の関係は、多くの研究者によって報告されてきた。その一例を挙げれば次のようである。

Rimstidt and Barnes (1980) は、石英及びケイ酸 (非晶質) の溶解度 C_e を、次のような絶対温度 T (K) の関数として表している：

$$\begin{aligned} \text{石英} : \log C_e (\text{molL}^{-1}) &= 1.881 - 2.028 \times 10^{-3}T - 1,560/T \quad (3.5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ケイ酸} : \log C_e (\text{molL}^{-1}) &= 0.3380 - 7.889 \times 10^{-4}T - 840.1/T \quad (3.6) \end{aligned}$$

Marshall (1980a) は、純水に対する非晶質ケイ酸の溶解度と絶対温度の関係を次式で表している：

$$\begin{aligned} \log C_e (\text{molL}^{-1}) &= -0.1185 - 1.1260 \times 10^3/T \\ &+ 2.3305 \times 10^5/T^2 - 3.6784 \times 10^7/T^3 \quad (3.7) \end{aligned}$$

次に、生物ケイ酸の溶解度と温度の関係であるが、Kamatani and Riley (1979) は、狭い温度範囲 (2–30°C) での天然海水 (pH = 8.0) に対する培養ケイ藻の殻の溶解度と温度 t (°C) の関係を次のような近似式で表している：

$$C_e (\text{SiO}_2 \text{mgL}^{-1}) = 67.8 + 1.48t \quad (3.8)$$

Van Cappellen and Qiu (1997a) は、南極ケイ藻土 (ケイ藻含量 75.5%) の 0.7 M NaCl 溶液に対する溶解度と絶対温度の関係を、次のような式で表している：

$$\log C_e (\mu\text{molL}^{-1}) = 6.44 - 968/T \quad (3.9)$$

Rickert *et al.* (2002) は、ケイ藻軟泥、セジメント・トラップ及びネットで採集したケイ藻の海水に対する溶解度を調べ、さらに信頼性の高い従来の報告値 (Hurd and Theyer, 1975; Kamatani and Riley, 1979; van Cappellen and Qiu, 1997a) を総合的に統計処理することによって生物ケイ酸の溶解度 Si_{sat} ($\mu\text{mol L}^{-1}$) と絶対温度の関係を次のような式に整理している：

$$\begin{aligned} \text{Si}_{\text{sat}}(T_2) &= \text{Si}_{\text{sat}}(T_1) + \exp(1,573/T_2 + 12.782) \\ &- \exp(1,573/T_1 + 12.782) \quad (3.10) \end{aligned}$$

ここで、任意の温度 T_2 における溶解度の計算の基準値として、2°C における溶解度 $\text{Si}_{\text{sat}}(T_1) = 1,080 \pm 120 \mu\text{molL}^{-1}$ を採用している。

圧力 P (atm) もまた溶解度に影響を及ぼす。非晶質ケイ酸の海水 (塩分 34.94, 0°C) に対する溶解度と圧力との関係を調べた実験結果 (Willey, 1974) では、

$$\begin{aligned} C_e (\text{Si mgL}^{-1}) &= 30.5 + 0.021P \\ 1 &< P < 150 \quad (3.11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_e (\text{Si mgL}^{-1}) &= 31.9 + 0.0097P \\ 270 &< P < 1,200 \quad (3.12) \end{aligned}$$

さらに、絶対温度 T と圧力との関係を次のような近似式で表している：

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{C_e(T, P)}{C_e(T, 1)} \right) &= (2.0 \times 10^{-1} \cdot P - 2.7 \times 10^{-4} \cdot P^2 \\ &+ 1.46 \times 10^{-7} \cdot P^3) \frac{1}{T} \quad (3.13) \end{aligned}$$

ここでの C_e はモル濃度 (mol L^{-1}) である。

海洋における温度、塩分及び圧力の鉛直分布から判断すると、温度躍層以浅では溶解度に及ぼす温度効果の方が圧力効果よりも大きいので、生物ケイ酸の溶解度は温度に強く支配される。一方、深層域では、温度及び塩分の変化は非常に小さいが、圧力は深度とともに増加してゆくの、溶解度はもっぱら圧力の影響で決まるといえる。即ち、温度躍層以深になると、溶解度は深度とともに次第に大きくなる。

水に対する非晶質ケイ酸ならびに生物ケイ酸の溶解度を調べた報告を照合すると、それらの値に開きが見られると同時に、平衡に達する過程の複雑さがうかがえる。海水に対する非晶質ケイ酸の溶解過程を $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件で数か月間追跡した報告 (Kato and Kitano, 1968) によれば、溶解初期に高い値 (1.58 mol L^{-1}) を示すが、さらに放置しておくで漸次低下し、 1.41 mmol L^{-1} 程度に落ち着いてくる現象 (いわゆる jumping) が観察されている。しかし、海水の代わりに蒸留水を用いた実験では、溶解速度は遅く、jumping 現象がみられなかったとしている。Jørgensen (1968) の実験では $1.41\text{--}1.60 \text{ mmol L}^{-1}$ から 1.29 mmol L^{-1} へと変化している (25°C , 1 M NaClO_4)。Willey (1980) は、天然海水 ($22 \pm 3^\circ\text{C}$) に非晶質ケイ酸粉末を加え (1–5%懸濁)、数か月に亘って溶解度と表面積の変化を調べ、その結果、溶解度は $1.45\text{--}1.85 \text{ mmol kg}^{-1}$ から $1.40 \text{ mmol kg}^{-1}$ へと低下し、この間の表面積の減少は約 50%であったと報告している。

純粋培養を行った 2 種類のケイ藻 (*Thalassiosira decipiens*, *Rhizosolenia hebetata*) の天然海水 (20°C) への溶解実験を調べた結果 (Kamatani and Riley, 1979; Kamatani *et al.*, 1980) をみると、溶解速度の大きい前者のケイ藻では、溶解初期にやや高い値 (jumping) を示すが、最終的には 1.59 mmol L^{-1} に落ち着いている。これに対して、溶解速度の遅い後者では、jumping 現象は見られなかったとしている。太平洋の深層堆積物から分離精製した放射虫の天然海水 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) への溶解過程を追跡した報告 (Hurd, 1972) によれば、jumping 現象はみられず、溶解度は 1.55 mmol L^{-1} となっている。南極周辺のケイ藻堆積物について調べた溶解度は、現棲のケイ藻の溶解度よりも $100\text{--}150 \mu\text{mol L}^{-1}$ 低い値を示す傾向が認められている (Dixit *et al.*, 2001; van

Cappellen and Qiu, 1997a)。

このように、溶解実験に用いられてきた試料及び処理法には違いが見られ、しかも実験条件 (温度、溶液の組成・性質) においても共通性に欠けているので、これらのデータを単純に比較することは難しい。しかし、上に述べてきた報告例から判断すると、1) 溶解度は固体の表面構造や表面積に左右される、2) jumping 現象は表面構造が複雑で、しかも溶解速度の大きな試料で出現頻度が高い、3) jumping 現象は低温域よりも高温域で観測されやすい、4) jumping 現象は蒸留水よりも電解質溶液で顕著に現れることがわかる。

3.3. 粒径が溶解に及ぼす影響

微粒子の溶解を考える場合、界面自由エネルギーを無視することができない。ケイ酸の溶解度は、粒径の大きさに依存した次のような式に従って変化することが知られている (Alexander, 1957; Iller, 1979) :

$$\ln \left(\frac{C_r}{C_e} \right) = \frac{2E \cdot V}{R \cdot T \cdot r} \quad (3.14)$$

ここで、 C_e は大きな粒子の溶解度 (% SiO_2)、 C_r は半径が r (nm) の粒子の溶解度で、 E は表面エネルギー (erg cm^{-2})、 V は分子容 (cm^3)、 R は気体定数 ($8.31 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ degree}$)、そして T は絶対温度 (K) を示す。

非晶質シリカの V は 29.0 cm^3 であり、 E についてはよく分かっていないが、Alexander (1957) は実験結果から 46 erg cm^{-2} (25°C) が妥当としている。従って、以下のように表される :

$$\ln \left(\frac{C_r}{C_e} \right) = \frac{1.18}{r} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (3.15)$$

巨大粒子の溶解度 (C_e) に 0.0091% (Alexander, 1957) を用いて、大きさの異なる粒子の溶解度 (C_r) を見積もってみると、粒径が 20 nm では 0.01% であるが、2 nm になると 0.029% に増大し、1 nm ではさらに大きく 0.095% となる。このように、巨大粒子から粒径 20 nm 程度までは、粒子の溶解度の増加は小さいが、粒径が 2 nm よりも小さくなると、溶解度は急激に増加する。

Alexander (1957) は、非晶質ケイ酸の溶解度と表面積 S ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) の間に次のような関係のあることを実験的に確かめている :

$$\log C_e (\% \text{SiO}_2) = 4,080 \times 10^{-4} \cdot S - 2.043 \quad (25^\circ \text{C}) \quad (3.16)$$

また, Dixit *et al.* (2001) は, Gibbs-Kelvin の式を用いて, 生物ケイ酸の溶解度 C_e と表面積の関係を次のように表している:

$$\ln \left(\frac{C}{C_e} \right) = \frac{2E \cdot S'}{3R \cdot T} = 3.69 \frac{S'}{T} \quad (3.17)$$

ここで, S' は比モル表面積 ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$), C はケイ酸のモル濃度, R は気体定数, T は絶対温度であり, E には 46 mJ m^{-2} (Alexander, 1957) を用いている。

溶解度は粒径の関数として表されるが, これを支持する十分な証拠があると言えないようである (Greenberg, 1957)。ともあれ, (3-17) 式に従って溶解度を計算してみると, 表面積が 50, 100 及び 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ の試料の溶解度は, 25 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ の試料と比べてみると, 2.8, 10 及び 24% 程度大きくなる (Dixit *et al.*, 2001)。ケイ藻の殻は理想的な球形からはほど遠い形状をしているにしても, 表面積の大きい種や, 構造が繊細な部分は, 溶解の早い段階で消失していくことが期待される。また, 培養ケイ藻や海洋の表層でネット採集されたケイ藻は, 堆積物から分離されたケイ藻遺骸よりも一般に表面積が大きいので (「生物ケイ酸の特徴」の項参照), 溶解度も大きいことが期待される。言い換えれば, 重厚に珪質化しているケイ藻種は, 溶解から免れて堆積物に残る確率が大きくなるということである。

3.4. 溶解度に及ぼす溶存イオンの影響

非晶質ケイ酸の溶解度は, 溶液中のイオンの種類や濃度の影響を受ける。溶液中のイオン濃度が高くなると溶解度は低下する。

Marshall (1980a, b, c) は, 非晶質ケイ酸の溶解に及ぼすアルカリ金属及びアルカリ土類金属のイオン効果に関する一連の研究を行っている。その報告によれば, イオン濃度が増加すると溶解度は規則的に低下し, その低下度合いはイオンの種類と濃度によって大きく異なるが, モル濃度が同じであれば, 各イオンの効果は $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順となっている。このことから, 溶解度はイオン半径と逆の関係にあることが分かる。例えば一価の陽イオンについて見ると,

イオン半径が最も小さい Li^+ は, 溶解度を低下させる効果が最も大きい。このことは, イオンの水和数の大きいものほど, より効果的に溶解度を低下させる作用, 即ち塩析効果の大きいことをよく表している。

陰イオンが溶解に及ぼす効果は, 陽イオンほど顕著でないが, これは陰イオン (Cl^- , NO_3^-) のイオン半径が陽イオンに比べて大きいために水和が緩く, いわゆる自由に振る舞うことのできる水分子の数がより多く存在するためと理解される。なお, 上述した金属イオンは, 溶解速度を高める効果を示すが, この現象については「溶解速度」の項において述べる。

海水の主成分は Na^+ と Cl^- で, pH は 7.5-8.5 である。一方, 河川水の主成分は Ca^{2+} と HCO_3^- であり, pH はやや酸性に偏っている。自然界に存在する水は, これらの主成分の他に多種多様なイオンやイオン対, あるいは有機物質を溶かし込んだ複雑な溶液であるため, 単純な溶液とは異なった溶解度を示すことになる。

海水や河川水に含まれている微量金属元素 (Al, Fe など) は, 生物ケイ酸の表面に吸着することによって, その溶解度や溶解速度を著しく低下させる。とりわけ堆積物環境においては, 間隙水中で生成するアルミノケイ酸塩化合物がケイ藻の殻表面へ吸着・沈着あるいは反応サイトをブロックすることは, 溶解度や溶解速度を抑制する大きな要因の一つとなっていると考えられている (Dixit and van Cappellen, 2002; Dixit *et al.*, 2001; Gehlen and van Raaphorst, 1993; Hurd, 1983; Kamatani *et al.*, 1988; Michalopoulos and Aller, 2004; Nriagu, 1978; Rickert *et al.*, 2002; van Bennekom *et al.*, 1989)。

3.5. 生物ケイ酸に含まれる不純物が溶解に及ぼす影響

非晶質ケイ酸の溶解度は, その構造に加えて, 試料内部に含まれる Fe, Al, Mg といった不純物によっても影響を受けることが知られている (Alexander, 1957)。このことから, 生物ケイ酸それ自体に取り込まれている微量金属元素も, 溶解度あるいは続成作用及び aging に影響を及ぼしていることは十分に考えられる (「生物ケイ酸の特徴」の項参照)。

ケイ藻の殻に取り込まれる Al の濃度と培養液中の

Al 濃度との間には、高い正の相関が認められ、しかも Al を多く取り込んだ殻の溶解度は、Al を添加しなかった試料に比べて $150\sim 300\ \mu\text{mol L}^{-1}$ の低下を示すことが報告されている (van Bennekom *et al.*, 1991)。さらに van Beusekom and Weber (1995) は、ケイ藻の種によって Al の取り込みに違いが見られることも報告している。そこで、今日までに報告されているケイ藻の殻の Al/Si 比を調べた結果をまとめてみると次のようである。

Kamatani (1974) は、不純物や有機物の分離・除去を行った培養ケイ藻、ネット採集したケイ藻、海綿の骨針及びケイ藻土に含まれる Si, Al, Fe を Na_2CO_3 溶融法により測定している。その分析結果を見ると、Al/Si 比は、海綿の骨針で 0.15×10^{-3} 、培養ケイ藻 (*Thalassiosira decipiens*, *Cyclotella nana*) では $0.1\times 10^{-3}\sim 0.25\times 10^{-3}$ 、東京湾でネット採取した試料 (卓越種 *Rhizosolenia hebetata*) でも 0.46×10^{-3} と低い値であるが、ベーリング海で採取したケイ藻 (*Coscinodiscus gigas*) では 1.2×10^{-3} と高くなっている。ケイ藻土 (大分産、岡山産) の Al/Si 比は $1.2\times 10^{-3}\sim 1.9\times 10^{-3}$ と高いが、これは共存する粘土鉱物などの不純物の十分な分離・除去ができていなかったためであることが顕微鏡観察で確認されている。Hurd (1973) は、中部太平洋の堆積物から分離精製した放射虫の Al/Si 比が、 7.7×10^{-3} であったと報告している。

Gehlen *et al.* (2002) 及び Beck *et al.* (2002) も、培養したケイ藻 (*Porosira glacialis*, *Thalassiosira nordenskiöldii*, *Lauderia annulata*) とネット採集したケイ藻 (*Biddulphia sinensis*) の Al/Si 比を報告している。ネット採集した試料については、完全に不純物 (粘土鉱物) が除去できなかったとしながらも、いずれの試料でも Al/Si 比は $1.70\times 10^{-3}\sim 8.3\times 10^{-3}$ の範囲に収まっている。Van Cappellen *et al.* (2002) は、培養液中の Al 濃度が高くなるとケイ酸殻に取り込まれる Al 濃度も増加する現象を確認しているが、Al/Si 比は $0.6\times 10^{-3}\sim 7.5\times 10^{-3}$ の範囲に収まっている。Rickert *et al.* (2002) は、南極海から採取した堆積物のケイ藻試料中の Al/Si 比を EDXA スペクトルから求めている。未処理のサンプルでは 0.03–0.08 であったが、精製・分離することによって 0.02 程度まで低下させることができたと報告し

ている。しかし、これらの Al/Si 比は、他の研究者の値に比べて一桁高い。また Rickert *et al.* (2002) の報告によれば、ケイ藻軟泥の溶解度は、酸処理 (10% $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) に伴い $900\ \mu\text{mol L}^{-1}$ から $1,800\ \mu\text{mol L}^{-1}$ (25°C) へと高まっている。

ケイ藻の殻に含まれる Al, Fe などの微量元素が溶解度や溶解速度に影響を及ぼす可能性が指摘されてきているが、もしその妥当性が支持されるならば、堆積物中に保存されているケイ藻遺骸に微量元素が多く含まれることが期待される。しかし、培養ケイ藻に比べて、ケイ藻軟泥やケイ藻土として残っているケイ藻遺骸に含まれる Al, Fe 等の微量元素含量が際だって高くなることもなく (「生物ケイ酸の特徴」の項参照)、また上述したように Al/Si 比においても有意な差は認められない。一方、堆積物から精製分離されたケイ藻遺骸に含まれている Al (Fe) と Si の濃度の間には、高い正の相関が認められることから (Gehlen and van Raaphorst, 1993; Michalopoulos and Aller, 2004; Shemesh *et al.*, 1988)、これらの元素は、精製分離されたとする試料中に不純物として共存している粘土鉱物、あるいは生物ケイ酸の表面に沈着しているアルミノケイ酸塩化合物に由来している可能性も否定できない。このような現況を考慮すると、生物ケイ酸内部に取り込まれている微量元素が溶解度や続成作用に及ぼす影響の強さやメカニズムについては、さらなる検討が求められる。

4. 生物ケイ酸の溶解速度

ケイ藻のケイ酸殻について溶解の難易性を海洋の場において指摘した最初の人物は、Karsten (1907) のようである。彼は、海洋の表層で生産された薄いケイ藻の殻は温度躍層以浅において溶解・消失するが、厚い殻は溶け難く、深層まで沈降してゆく現象を報告している。また、ケイ酸殻の溶解の難易性は、英国海峡において溶存ケイ酸の季節変化や循環過程の調査・研究に従事していた研究者達によっても論議されてきた (例えば Atkins, 1923, 1926; Cooper, 1933, 1938, 1952)。

海洋におけるケイ藻のケイ酸殻の溶解度や溶解速度は、温度への依存性が極めて大きい (Hurd and Bird-

whistell, 1983; Kamatani, 1982), 他の要素によっても影響を受ける。例えば, 溶解速度は種によっても違いがみられる (Kamatani, 1982; Kamatani and Riley, 1979)。また, 殻表面の有機膜はケイ酸殻を溶解から保護しているが, 付着バクテリアの作用によって有機膜は分解を受け, 溶解速度は促進される (Bidle and Azam, 1999, 2001; Bidle *et al.*, 2003; Patrick and Holding, 1985)。一方, Al などの吸着は溶解速度を遅らせる (例えば Lewin, 1961; van Bennekom *et al.*, 1989, 1991; van Beusekom *et al.*, 1997)。従って, 海洋におけるケイ素の分布や循環機構を解明してゆくためには, これらの要素がケイ酸殻の溶解速度に及ぼす効果を考慮に入れなければならない。

海洋の現場において生物ケイ酸の溶解現象を定量的に調べることは理想的といえるが, それに要する装置や解析手法の困難さなどから, 現場で生物ケイ酸の溶解を調べた報告例は少ない (Berger, 1968; Brzezinski and Nelson, 1989, 1995; Eretz *et al.*, 1982; Hurd and Takahashi, 1982/83)。しかし, 溶存ケイ酸プールのケイ素安定同位体存在比の変化に基づく方法 (Nelson and Goering, 1977) が開発されて以降, 海洋表層における生物ケイ酸の溶解速度についての研究は, 質量分析計の進歩とともに徐々に進展してきている (Corvasier *et al.*, 2005; Brzezinski *et al.*, 2001, 2003)。その結果, 海洋表層における溶解速度は, 生物ケイ酸の性状や組成といった物理化学的要因だけでなく, ケイ藻の生理状態やバクテリア作用のような生物要因によっても大きく変化することが分かってきている (Beucher *et al.*, 2004a, b; Bidle *et al.*, 2003; Brzezinski and Nelson, 1989; Nelson *et al.*, 1991)。

培養で得られたケイ藻からのケイ酸の溶解を室内実験で調べた先駆的な研究者としては, King and Davidson (1933) を挙げることができよう。室内におけるケイ藻のケイ酸殻の溶解実験は, Jørgensen (1955), Lewin (1961), Grill and Richards (1964), Kamatani (1969) 等によって継承されてきた。そして, Grill and Richards (1964) は, ケイ酸殻の溶解過程を単純な一次反応式で近似し, 溶解速度定数を求める実験を試みている。また, Nelson *et al.* (1976) は, ケイ素安定同位体を用いて増殖中のケイ藻細胞からの溶解速度を求めている。

生物ケイ酸の溶解についての速度論的な取り扱いが本格的に行われるようになったのは, 1970年以降のことである (例えば Greenwood *et al.*, 2005; Hubbard and Riley, 1984; Hurd, 1972, 1973; Hurd and Birdwhistell, 1983; Kamatani and Riley, 1979; Kamatani *et al.*, 1980; Lawson *et al.*, 1978; Tréguer *et al.*, 1989; Truesdale *et al.*, 2005a, b; van Bennekom *et al.*, 1989, 1991)。

4.1. 室内実験手法 (実験装置)

室内での溶解速度を調べる実験に用いられてきた装置は, バッチ法が主体であったが, 最近は鉍物の溶解実験に開発されてきたフローシステム (例えば Chou and Wollast, 1984; Knauss and Wolery, 1986, 1988) も, ケイ藻軟泥などの溶解実験に応用されるようになってきている (Van Cappellen and Qiu, 1997a, b; Rickert *et al.*, 2002)。これらの装置の利便性と特徴は次のようである。

4.1.1. バッチ法 (閉鎖系)

これは, 溶液 (海水) を入れた反応容器に, 既知量の生物ケイ酸殻 (固体) を懸濁させ, 適当な時間間隔で溶液中のケイ酸濃度の変化を追跡する方法である。固体の溶解反応は溶液と固体が接触する境界面で起こる現象であるから, 固相から溶け出したケイ酸を速やかに除去しないと, 境界層付近に形成される濃度勾配が溶解反応の律速段階となる。従って, 固体表面から溶け出してきたケイ酸を速やかに遠くへ運び去るための工夫が必要となる。溶解した物質の移動速度が固相の溶解速度よりも十分大きい条件が満たされておれば, 境界面での反応速度は境界面の面積に比例することになる。

閉鎖系においては, 固体の溶解に伴って溶液中のケイ酸濃度が増加してくると溶存ケイ酸が固体表面に吸着・沈殿する現象が顕著となり, 終局においては溶解速度と吸着速度が釣り合い, 平衡状態に達する。

適時, 反応容器から固体試料を取りだし, 電子顕微鏡観察などの手法で溶解に伴う固体の形状変化や部位の変形・消長の特徴を追跡することも可能である。

閉鎖系の実験装置は簡便なために多くの研究者に利用されている (Greenwood *et al.*, 2005; Hubbard and Riley, 1984; Hurd, 1972, 1973; Hurd and Birdwhistell, 1983; Kamatani and Riley, 1979; Kamatani *et al.*, 1980; Lawson *et al.*, 1978; Kamatani *et al.*, 1988; Tréguer *et al.*, 1989; Truesdale *et al.*, 2005a, b; van Callellen *et al.*, 2002)。

4.1.2. フローシステム (開放系)

この装置では、生物ケイ酸殻 (固体) を反応装置内に固定し、溶液を一定の速度で通過させる。この間に生物ケイ酸から溶け出してきたケイ酸の量は、装置から流出してきた溶液中の濃度から計算によって求められる。使用する溶液の流速は、容器に対するサンプルの使用量ならびにその溶解速度に応じて、自由に変えることができる。さらに溶液を攪拌することによって、固体と溶液の境界面で溶け出してきたケイ酸を速やかに除去できるので、境界面近くにおける濃度勾配を小さくすることが可能である。しかもバッチ法とは異なり、実験期間を通して溶液中のケイ酸濃度をほぼ一定の状態に保てる利点がある。

このシステムは水柱を沈降してゆく生物ケイ酸粒子の溶解過程を解析するに相応しい方法といえる。反応容器内に試料を固定するのにフィルターが使用されるが、有機物を多く含む試料を用いると、バクテリアの繁殖によって目詰まりを起こし、実験の継続が困難となる場合もある。

生物ケイ酸 (固体) の変化量は、容器に固定された反応物質中を通過する溶液量によって決まる。容器内に固定される反応物質の量が一定であっても、容器の形状・大きさによって反応物質の層の厚みは違ってくる。即ち、反応物質を通過する溶液の速度に違いが生じてくる訳であるから、変化量も異なってくる。

この場合の溶解速度 (D_R) は、次のようにして求められるのが一般的である (Knauss and Wolery, 1986) :

$$D_R = \Delta m \times \frac{V_R}{S} \quad (4.1)$$

但し、 Δm は反応容器を通過する前後の溶液の濃度差、 V_R は単位時間に通過する溶液の量、 S は固相の表面積である。

溶解速度の計算は、溶液が定常状態に達した後のデータを使って行なわれる。この場合、反応容器を通過する溶液の濃度差を測定している点に注意しなければならない。即ち、容器に流入させるケイ酸濃度が、飽和濃度もしくはそれ以上になれば、固相からの溶け出しはゼロとなるか、あるいは吸着により溶液中のケイ酸濃度は減少することになる。このような実験装置は van Cappellen and Qui (1997a, b) 及び Rickert *et al.* (2002) によって紹介され、利用されるようになってきている。

しかし、生物ケイ酸の溶解速度や溶解機構を研究してゆく上で、バッチ法とフローシステムのいずれが有利かは検討の余地を残している。

4.2. 溶解速度の数学的解析手法

地球化学や海洋学の分野における固体の溶解現象に関する速度論的な取り扱いには拡散モデル (Nernst, 1904) や界面化学反応モデル (O'Connor and Greenberg, 1958)、そして最近では、絶対反応速度論に基づく活性錯合理論 (Eyring, 1935; Aagaard and Helgeson, 1982) を参考にしながら種々のモデルが提唱されてきている。その代表的なモデルを以下に紹介する。

4.2.1. 拡散モデル

固体の溶解速度は、固体の境界面の形状や攪拌方法によって異なる。固体が溶液に溶け出す場合の溶解速度は、飽和濃度 (C_e) と溶液内部の濃度 (C) の差に比例し、同時に固体と溶液の境界の面積 (S) にも比例する。即ち、単位時間 (dt) 内に溶出する固体の量 (dw) は次式で表される :

$$\frac{dw}{dt} = kS(C_e - C) \quad (4.2)$$

ここで、 k は溶解の速度定数である。十分な攪拌が行われていないと、生成物が境界面近くに蓄積し、生成物の溶液内部への拡散が律速過程となる (Nernst, 1904)。そこで、厚さ δ の拡散層を境として濃度差ができると仮定すれば、(4-2) 式は次のように書き換えられる :

$$\frac{dw}{dt} = \frac{DS}{\delta}(C_e - C) \quad (4.3)$$

ここで、 D は溶液中におけるケイ酸の拡散定数である。

一定体積 (V) の溶媒 (水) に w 量の溶質が溶け出した場合の溶質濃度 C は w/V であるから, $dw = VdC$ を代入すると次式が得られる:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{V\delta}(C_e - C) \quad (4.4)$$

溶解反応が進行している間, D 及び δ が一定であるとすれば,

$$\frac{dC}{dt} = k(C_e - C) \quad (4.5)$$

で表される。但し, ここでの k は $DS/V\delta$ である。

溶解に伴い固体の質量は減少するが, 表面積の減少は無視することができるような場合を仮定し, (4.5) 式を積分すると,

$$\ln \left[\frac{(C_e - C_t)}{C_e} \right] = kt \quad (4.6)$$

但し, ここでの C_t は時間 (t) における濃度を示す。上の式は見掛け上, 均一反応系における 1 次反応式と類似している。このモデルの妥当性は, 時間 (t) に対して左辺の濃度変化の対数項をプロットすることによって検証される。直線の勾配が反応速度定数 (k) であり, また $DS/V\delta$ に対応している。Hurd and Birdwhistell (1983) は, この式を生物ケイ酸の溶解速度の研究に应用している。ここで注意すべき点は, 表面積は固体のごく一部を形成しているにすぎないことである。固体の表面積が重量に比例する場合, 固体の溶解速度はその重量に比例する。しかし, 生物ケイ酸を取り扱う場合には, この仮説が正しいかどうか問題となる。なぜならば, 表面積と重量の関係は, ケイ藻の種間で必ずしも一定していないからである (「考察」の項参照)。また同一種であっても, 増殖段階, 環境条件によっても違いが生じる (「生物ケイ酸の特徴」の項参照)。

4.2.2. 境界面での化学反応モデル

拡散モデルは, 固相から溶け出してきた溶存ケイ酸の拡散・移動現象を重視した式の展開であるが, 化学反応モデルは, 固体表面での溶解の化学反応とその役割を重視している。O'Connor and Greenberg (1958) は, 固体表面で溶解反応が進む一方で, 溶け出したケイ酸

の一部が固体表面に吸着する反応も同時進行するとの概念に基づいた溶解速度式を設定している。即ち, 固体の溶解速度 (V_f) は, 固体の表面積 (S) に比例する:

$$V_f = \left(\frac{dC}{dt} \right)_f = k_1 S \quad (4.7)$$

一方, 固体表面への吸着速度 (V_b) は, 溶液中のケイ酸濃度 (C) と固体の表面積 (S) の積に比例する:

$$V_b = \left(\frac{dC}{dt} \right)_b = -k_2 SC \quad (4.8)$$

但し, k_1 及び k_2 は溶解と吸着の速度定数である。溶解反応の進行に伴い溶存物質の濃度は次第に高くなっていくので, 溶存物質の固体表面への吸着もまた活発になってくる。

全体の反応は (4.7) 式と (4.8) 式の和として表される:

$$\left(\frac{dC}{dt} \right)_f + \left(\frac{dC}{dt} \right)_b = k_1 S - k_2 SC \quad (4.9)$$

溶液が平衡濃度 (C_e) に達すると, 見かけ上の反応は停止する。

平衡状態では, $\left(\frac{dC}{dt} \right)_f + \left(\frac{dC}{dt} \right)_b = 0$ となる。

従って, 全体の溶解速度は,

$$\left(\frac{dC}{dt} \right)_{net} = k_2 S (C_e - C) \quad (4.10)$$

表面積が一定と仮定できるような場合, (4.10) 式を積分し, $t=0$ で $C=0$ とすれば, 次式が得られる:

$$\ln \left[\frac{(C_e - C_t)}{C_e} \right] = -k_2 S t \quad (4.11)$$

但し, ここでの C_t は時間 (t) における濃度を示す。この関係式は, (4.6) 式と見掛け上はよく類似している。しかし, それぞれの式の係数は次元を異にしている点に注意しなければならない。(4.11) 式では正・負の反応が釣り合った時点で反応は停止するが, (4.6) 式では溶液中の濃度勾配がなくなることによって反応は停止する。いずれにしても, 時間 (t) に対して, 左辺の濃度変化の項をプロットすることによって, このモデルを検証することができる。このモデルも生物ケイ酸の溶解実験研究に広く用されてきている (Greenwood *et al.*, 2005; Hurd, 1972; Kamatani, 1982; Kamatani and Riley, 1979; Kamatani *et al.*, 1980; Tréguer *et al.*, 1989; Truesdale *et al.*, 2005a, b)。

4.2.3. 表面積の減少を考慮したモデル

このモデルでは、固体の溶解が進むにつれて表面積が減少することを想定している (Hubbard and Riley, 1984; Kamatani *et al.*, 1980)。即ち、固体の表面積を、溶けずに残っている固体の質量の関数として表している点が、表面積を一定と仮定した拡散モデルや化学反応モデルと異なっている。このモデルにおいても、他のモデルと同様にいくつかの前提が必要であるが、特に、ここでの重要な仮定は、粒子を理想的な球形として取り扱っている点である。このような仮定には限界があるにしても、表面積を終始一定としたモデルよりも、実際の状況に即した取り扱いへと発展させてゆく上でのステップとして評価されよう。このモデルでは、溶液に加える固体の量が飽和濃度に比べて多いか少ないかによって、その解は異なってくる。そこで、上述してきた化学反応モデル式を、さらに次のように展開する。

ある時間における粒子の全表面積 (S) は、

$$S = 4n\pi r^2 \quad (4.12)$$

n は半径 r の粒子の数。これらの全体積 v は次式で与えられる；

$$v = \frac{4}{3}n\pi r^3 = \frac{zM}{\rho} = \frac{M}{\rho}(z_0 - CV) \quad (4.13)$$

但し、 z_0 及び z はそれぞれ系内に含まれる全ケイ酸のモル数と粒状ケイ酸のモル数、 ρ は分子量 M のケイ酸の密度、そして V は溶液の体積である。

(4.12) 式及び (4.13) 式を (4.10) 式に代入することによって、次式が得られる：

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{net} = \frac{k_2}{V} 4\pi n \left[\frac{3MV}{4n\pi\rho} \left(\frac{z_0}{V} - C\right)\right]^{2/3} [C_e - C] \quad (4.14)$$

これを積分すると、

$$\int_0^C \frac{dC}{(b - C_t)^{2/3}(C_e - C_t)} = a \int_0^t dt \quad (4.15)$$

ここで、 $a = k_2 \left[\frac{6M}{\rho} \left\{\frac{n\pi}{V}\right\}^{1/2}\right]^{2/3}$ 、 $b = \frac{z_0}{V}$ である。

溶液中に (平衡濃度より) 過剰のケイ酸殻を懸濁させた場合の解は、

$$\begin{aligned} at = & -\frac{1}{(b - C_e)^{2/3}} \left[\ln \frac{(b - C_t)^{1/3} - (b - C_e)^{1/3}}{b^{1/3} - (b - C_e)^{1/3}} \right. \\ & + \frac{1}{2} \ln \frac{b^{2/3} + b^{1/3}(b - C_e)^{1/3} + (b - C_e)^{2/3}}{(b - C_t)^{2/3} + (b - C_t)^{1/3}(b - C_e)^{1/3} + (b - C_e)^{2/3}} \\ & - \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2(b - C_t)^{1/3} + (b - C_e)^{1/3}}{(b - C_e)^{1/3} \sqrt{3}} \\ & \left. + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2b^{1/3} + (b - C_e)^{1/3}}{(b - C_e)^{1/3} \sqrt{3}} \right] \quad (4.16) \end{aligned}$$

平衡濃度より少量のケイ酸殻を懸濁させた場合の解は、

$$\begin{aligned} at = & -\frac{1}{(C_e - b)^{2/3}} \left[\ln \frac{(b - C_t)^{1/3} + (C_e - b)^{1/3}}{b^{1/3} + (C_e - b)^{1/3}} \right. \\ & + \frac{1}{2} \ln \frac{b^{2/3} - b^{1/3}(C_e - b)^{1/3} + (C_e - b)^{2/3}}{(b - C_t)^{2/3} - (b - C_t)^{1/3}(C_e - b)^{1/3} + (C_e - b)^{2/3}} \\ & + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2(b - C_t)^{1/3} - (C_e - b)^{1/3}}{(C_e - b)^{1/3} \sqrt{3}} \\ & \left. - \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2b^{1/3} - (C_e - b)^{1/3}}{(C_e - b)^{1/3} \sqrt{3}} \right] \quad (4.17) \end{aligned}$$

海洋に浮遊・懸濁しているケイ酸殻の濃度は、非晶質ケイ酸の溶解度よりも遥かに低い。このモデルは、海洋の表層部で増殖したケイ藻が水柱を沈降して行く過程で溶解・消失する場合を想定した解析に相応しいものと考えられる。

4.2.4. 沈着モデル (放物線則)

反応生成物あるいは溶液中に存在するある種の成分が固体表面に吸着・沈殿するような場合には、溶存物質が沈着層 (膜) の中を移動する速度が、溶解反応速度の律速過程となる。このような膜を通しての溶解物質の移動現象は、鉱物や岩石の溶解機構の研究に用いられている (例えば Helgeson, 1971; Luce *et al.*, 1972; Wollast, 1967)。膜を通しての溶解反応式は、一般に次のように表される：

$$C_t = C_0 + K_p t^{1/2} \quad (4.18)$$

但し、 C_t はケイ酸の殻の単位表面積から溶け出すケイ酸の濃度、 C_0 は $t \rightarrow 0$ に外装した時の濃度、そして

K_p は速度定数を示す。この法則に従って溶解が進行している場合には、濃度 (C_t) と $t^{1/2}$ の関係を図示すれば直線関係が得られ、その勾配から K_p が求まる。

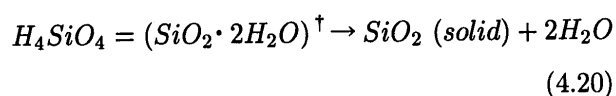
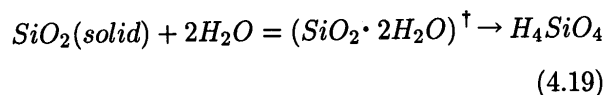
堆積物中での生物ケイ酸の溶解を取り扱う場合には、ケイ酸殻の表面に沈着していると考えられる物質 (例えば Al, アルミノケイ酸化合物) の存在は無視できない。このような訳で Kamatani *et al.* (1988) は、南極ケイ藻軟泥の溶解実験に、このモデルの適用を試みている。

4.2.5. 活性錯合体モデル

化学反応の速度論の研究分野で広く利用されている活性錯合体理論 (絶対反応速度論) が、ケイ酸化合物の風化作用の機構解析に応用されてきている (例えば Aagaard and Helgeson, 1982; Rimstidt and Barnes, 1980; Knauss and Wolery, 1988; Dove and Crerar, 1990)。

絶対反応速度論によれば、反応系が生成系になりつつある状態が遷移状態であり、反応物質が生成物に変化 (移行) するには、遷移状態にある活性錯合体と呼ばれる配置を通過しなければならない。この配置は反応系及び生成系よりも大きいエネルギーをもち、このエネルギー障壁によって両系は分かち合わされている。反応は、この障壁を超えなければ進行しない。このエネルギー障壁の高さが、活性化エネルギー (E_a) に相当する。遷移状態の生成は通常平衡とまったく同様に扱うことができるが、この状態に関する関数には添え字 † をつけて区別する。

活性錯合体理論の一般的な内容については化学反応の速度論的研究の成書に譲るとして、中性近くの水溶液中での二酸化ケイ素の溶解と沈殿 (重合) 反応は、活性錯合体モデルの概念に従えば、次のように表される:



しかし、溶解と沈殿の反応を一つの式にまとめると、遷移状態に置かれている活性錯合体の存在は消去される

ので、(3.1) 式に還元される。従って、最終的には、上述してきた拡散モデル及び化学反応モデルの場の溶解反応式と見かけ上は類型したものとなる。

4.2.6. その他の手法

炭酸カルシウムの溶解・沈殿機構の解明は、地球化学分野において重要な研究課題の一つである。炭酸カルシウムの溶解・沈殿速度について多くのモデルが提唱されてきているが、その一つに、溶解・沈殿速度が平衡濃度からのずれの大きさによって決まるという経験則から発展してきたモデルがある (例えば Berner and Morse, 1974; Keir, 1980; Morse, 1983; Walter and Morse, 1985):

$$R_f = Sk_f(1 - \Omega)^n \quad (4.21)$$

$$R_p = Sk_p(\Omega - 1)^n \quad (4.22)$$

ここで R_f 及び R_p は溶解速度と沈着速度であり、 k_f と k_p はそれぞれ溶解及び沈着速度定数、 S は表面積、 Ω は飽和度を示す。Van Cappellen and Qiu (1997b) や Rickert *et al.* (2002) は、このようなモデルを生物ケイ酸の溶解に応用しようとしている。 $n = 1$ の場合、これまでに述べてきた一連の疑一次反応式と、見かけ上は同じになる。

4.3. 同位体を用いた海洋表層における溶解速度の測定手法

生物ケイ酸の室内溶解実験では、溶存ケイ酸濃度の増加から溶解速度を見積もることが一般的であるが、海洋の現場、特に有光層内における溶解速度の測定では、対象となる海水試料中に生物ケイ酸を生産するケイ藻などの生物が共存しているため、溶解による溶存ケイ酸濃度の増加が生物的な取り込みによってマスクされてしまうという問題を抱えていた。そこで Nelson and Goering (1977) は、生物による溶存ケイ酸の取り込みがケイ素安定同位体の存在比に大きな影響を及ぼさないことに着目して、海洋表層における生物ケイ酸の溶解速度の測定法を開発した。天然の同位体比は $^{28}\text{Si}=92.23\%$ 、 $^{29}\text{Si}=4.67\%$ 、 $^{30}\text{Si}=3.10\%$ であるが、この方法では ^{30}Si

もしくは ^{29}Si でラベルした $\text{Si}(\text{OH})_4$ を海水に添加することで溶存ケイ酸プールの ^{28}Si 存在比を一旦減少させる。そこで一定の培養期間中に天然の同位体比をもつ生物ケイ酸が溶解すると、溶存ケイ酸の ^{28}Si 存在比の増加として検出され、以下の式から溶解速度 ρ_D ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{d}^{-1}$) が求められる：

$$\rho_D = [\text{Si}(\text{OH})_4]_0 \cdot \frac{^{28}\text{A}_t - ^{28}\text{A}_0}{\Delta t (^{28}\text{A}_n - ^{28}\text{A}_0)} \quad (4.23)$$

ここで、 $[\text{Si}(\text{OH})_4]_0$ は培養開始時の溶存ケイ酸濃度 (現場濃度と添加濃度の合計, $\mu\text{mol L}^{-1}$)、 Δt は培養時間で通常 24 時間、 $^{28}\text{A}_n$ は天然の ^{28}Si 存在比 (92.23 atom%), $^{28}\text{A}_0$ と $^{28}\text{A}_t$ はそれぞれ培養開始時と終了時の ^{28}Si 存在比 (atom%) である。この溶解速度を海水中の生物ケイ酸濃度で割ることにより、比溶解速度 V_D (d^{-1}) が得られる。しかし、この方法は培養海水のろ過操作から同位体比測定までの 15 ステップに及ぶ非常に複雑な試料の前処理を要することと、高精度の同位体比測定の困難さから、世界的にみてもデータの報告例は非常に限られている (Brzezinski and Nelson, 1989; Brzezinski *et al.*, 2001, 2003; DeMaster *et al.*, 1991; Nelson and Goering, 1977; Nelson and Gordon, 1982; Nelson *et al.*, 1991)。

従来の質量分析ではケイ素を SiF_3^+ イオンとして検出していたが、Corvaisier *et al.* (2005) は SiO_2^- イオンとして検出する負イオン表面電離型質量分析法を適用して試料の前処理操作を一部簡略化している。また彼らは、ケイ素濃度のマスバランスと同位体比変化量のバランスの両方を考慮した 2 コンパートメントモデルを導入し、生物ケイ素の生産と溶解速度を同時に計算する新たな手法を開発した。このモデルでは、溶存ケイ酸濃度 ($[\text{Si}(\text{OH})_4]$) 及び生物ケイ酸濃度 ($[\text{BSiO}_2]$) と、それぞれのプールに含まれる同位体トレーサー (^{30}Si) の天然の存在比に対する過剰量 (α_D, α_P) の時間変化は次のように表される：

$$\begin{aligned} \frac{\partial [\text{Si}(\text{OH})_4]}{\partial t} &= \rho_D - \rho_P \\ \frac{\partial \alpha_D}{\partial t} &= -\rho_D \frac{\alpha_D}{[\text{Si}(\text{OH})_4]} \\ \frac{\partial [\text{BSiO}_2]}{\partial t} &= \rho_P - \rho_D \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \alpha_P}{\partial t} = \rho_D \frac{\alpha_P}{[\text{BSiO}_2]} + \rho_P \frac{\alpha_D - \alpha_P}{[\text{BSiO}_2]} \quad (4.24)$$

ここで、 ρ_D と ρ_P はそれぞれ生物ケイ酸の溶解速度と生産速度である。また同位体の過剰量 α_D, α_P (atom%) は、各プールの ^{30}Si 存在比 (^{30}A) から天然の ^{30}Si 存在比 ($^{30}\text{A}_n = 3.10$ atom%) を差し引いた値である。なお、培養開始時には、現場溶存ケイ酸濃度の 10% 以下の濃度で $^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$ を添加する。

(4.24) 式を積分して得られる以下の 4 つの式を同時に満たす生産速度と溶解速度を重み付き最小二乗法により求める。

$$[\text{Si}(\text{OH})_4]_t = [\text{Si}(\text{OH})_4]_0 + (\rho_D - \rho_P)\Delta t$$

$$\alpha_{D_t} = \alpha_{D_0} \left(1 + \frac{\rho_D - \rho_P}{[\text{Si}(\text{OH})_4]_0} \Delta t \right)^{\rho_D / (\rho_P - \rho_D)}$$

$$[\text{BSiO}_2]_t = [\text{BSiO}_2]_0 + (\rho_P - \rho_D)\Delta t$$

$$\alpha_{P_t} = \frac{\alpha_{D_0} [\text{Si}(\text{OH})_4]_0}{[\text{BSiO}_2]_0 + (\rho_P - \rho_D)\Delta t} \left(1 - \left(1 + \frac{\rho_D - \rho_P}{[\text{Si}(\text{OH})_4]_0} \Delta t \right)^{\rho_D / (\rho_P - \rho_D)} \right) \quad (4.25)$$

ここで、 Δt は培養時間であり、下付きの 0 と t は、それぞれ培養開始時と終了時の値を意味する。このモデルでは、溶存ケイ酸の減少分はすべて生物ケイ酸に変化し、生物ケイ酸の溶解分はすべて溶存ケイ酸プールに移行すること、生産と溶解過程での同位体分別は無視できること、溶解のソースとなる生物ケイ酸から溶解してくるケイ素の同位体比は天然の同位体比と等しいこと ($\alpha_{P_0} = 0$)、培養期間中の生産と溶解の速度は一定であることを仮定している。この方法は南極海やフランス沿岸での観測に適用されており、溶解の季節的な変動を示すデータが得られている (Beucher *et al.*, 2004a, b)。

海洋の現場における生物ケイ酸の生産速度の測定は、放射性同位体 ^{32}Si を用いる高感度で実用的な方法 (Brzezinski and Philips, 1997; Tréguer *et al.*, 1991) が開発されて以来、飛躍的な進展を遂げているが、 ^{32}Si を用いた生物ケイ酸の溶解速度の測定は、ケイ藻の培

養株を用いた室内実験で試みられているのみで (Bidle and Azam, 2001; Milligan *et al.*, 2004), 現場においては未だ信頼に値する成果が得られていない。

5. 考察

ケイ酸殻の溶解速度についての物理化学的ならびに生物化学的な側面からの研究の経緯と現状について述べてきた。まず、物理化学的側面からの研究の経緯を振り返ると、有機物を除去したケイ藻のケイ酸殻の溶け易さ・溶け難さを評価する見掛けの速度定数は、数学的モデルを介して求められている。これらの溶解実験は、主にバッチ法 (Greenwood *et al.*, 2005; Hurd, 1972; Hurd and Birdwhistell, 1983; Kamatani and Riley, 1979; Kamatani *et al.*, 1988; Truesdale *et al.*, 2005a, b) で行われているが、今後、解決しなければならない多くの問題を残している。一方、鉱物の溶解実験に開発されてきたフローシステムが、ケイ藻軟泥などの溶解実験に応用されるようになってきているが (Rickert *et al.*, 2002; van Cappellen and Qui, 1997a, b), この手法が生物ケイ酸の溶解の解析に相応しいかどうかについても検討の余地がある。

数式的な取り扱い方についての未解決の部分を克服しようとする一つの新しい試みが, Truesdale *et al.* (2005a, b) 及び Greenwood *et al.* (2005) によって提起されてきており, 今後の進展に期待するところが大きい。

ケイ藻のケイ酸殻を覆っている有機物に対する生物化学的作用が、ケイ酸殻の溶解に際してどのような役割を果たしているかについても古くから関心が寄せられてきた (Cooper, 1952)。このため、酸処理などによる細胞表面の有機物の除去が、ケイ酸殻の溶解速度に及ぼす影響について検討されてきた (Kamatani, 1982; Lewin, 1961)。ケイ酸殻の溶解に及ぼすバクテリアの影響については、Patrick and Holding (1985) による報告の後、Bidle and Azam (1999) が、付着バクテリアの生産する細胞外酵素プロテアーゼの作用により有機膜の分解が進み、生物ケイ酸の化学的な溶解速度を促進することを明らかにした。ケイ藻の殻を覆っている有機物に対する生物化学的作用 (分解速度) は、ケイ酸

殻の溶解速度の律速段階となりうる可能性を持っていると言えよう。

室内での溶解実験に比べると、海洋における生物ケイ酸の溶解速度に関する知見は非常に限られている。ケイ素安定同位体を用いる方法 (Corvasier *et al.*, 2005; Nelson and Goering, 1977) の開発によって、海洋表層での生物ケイ酸の生産と溶解の実態が把握されつつあるが、同位体比測定の高難さから、溶解速度の変動のメカニズムを解析するに足るデータは得られておらず、方法論自体の妥当性についても検討すべき事項を残している。

海洋の現場における生物ケイ酸の溶解は、動物プランクトンによる摂食 (Jacobson and Anderson, 1986; Tande and Slagstad, 1985)、ケイ藻の凝集 (Brzezinski *et al.*, 1997; Nelson *et al.*, 1995) などの影響も受けている可能性が指摘されてきている。これらの生物・物理的作用は、海洋表層のケイ素循環を説明する鍵となる過程であるが、これまで十分な検討は行われていない。

そこでまず、生物ケイ酸の速度論的な取り扱いの問題点について議論し、次いで溶解速度に及ぼす生物化学的な話題に触れ、最後に溶解度や溶解速度の解析に必要なパラメーターである溶液の物理化学的諸性質について考察する。

5.1. 溶解速度式の取り扱いにおける問題

生物ケイ酸の溶解速度に関する扱いは、既に述べてきたように、拡散モデル (Hurd, 1972, 1973) と表面の化学反応を基本としたモデル (Kamatani and Riley, 1979; Kamatani, *et al.*, 1980) が出発点となっている。この両者の生物ケイ酸 (固相) の溶解は、多くの論議の余地を残しているにしても、(4.6) 及び (4.11) 式で代表される疑一次反応式で取り扱われてきた。絶対反応速度論 (遷移状態理論) では、溶解反応の中間に活性錯合体の存在を仮定しながらも、最終的な溶解モデルの反応式は、拡散モデルあるいは化学反応モデルから導かれた疑一次反応式と見かけ上は変わりがなかった。

生物ケイ酸の溶解は固体/液体の境界面での反応であるから、溶解速度は両者の接触面積と固相から溶け出したケイ酸の境界面における濃度差によって決まる。従って、どのような実験装置を用いるにしても、ケイ酸殻

から溶け出すケイ酸が境界面から拡散・除去される速さ(拡散速度)が、溶解速度よりも遥かに大きくなるような条件が必要となる。

いずれにしても溶解反応過程の諸条件の総てが速度定数(k)に押し込められた形になっているので、それぞれのモデルがもつ速度定数の内容・意義(次元などを含む)は大きく異なっている。さしずめ速度定数は複雑な要素を含んだブラック・ホールの存在である。

5.1.1. 基本的な実験データの取り扱い：時間(t)に対する $\ln [(C_e - C_t)/C_e]$ のプロット

バッチ法を用いた生物ケイ酸の溶解モデルの研究は、先ず時間(t)に対して濃度変化($\ln [(C_e - C_t)/C_e]$)をグラフ上にプロットし、そのパターンの解析から始まっている(Hubbard and Riley, 1984; Hurd, 1972; Hurd and Birdwhistell, 1983; Kamatani, 1982; Kamatani and Riley, 1979; Kamatani *et al.*, 1980; Tréguer *et al.*, 1989)。 C_e 及び C_t はケイ酸の飽和濃度と任意の時間 t における溶存ケイ酸濃度を表している。但し、実験に用いる生物ケイ酸の量が飽和濃度よりも少ない場合には、 C_e は実験系に最初に加えられた量(C_0)で置き換える。この場合の $[1 - (C_t/C_0)]$ は未反応の割合を表しており、未飽和の $[1 - (C_t/C_e)]$ とは意味合いを異にしている点に注意しなければならない。従って、Truesdale *et al.* (2005b) が指摘しているように、 t に対する $\ln [(C_0 - C_t)/C_0]$ のプロットは、真の化学速度論的な表現ではなく、実験データの解析手段の一つにしか過ぎないということである。

ケイ酸殻の溶解実験例は多くはないが、溶解実験で得られたデータに基づいて t と $\ln [(C_e - C_t)/C_e]$ あるいは $\ln [(C_0 - C_t)/C_0]$ の関係を調べた結果を整理してみると、直線タイプと非直線タイプに大別できる。非直線タイプは、更にいくつかのサブタイプに分けることが可能である。

直線タイプの代表的な例が Fig. 4 に示してある。これは前もって有機物を除去しておいた新鮮なケイ酸殻を海水に飽和濃度よりも多量(1.0 g L^{-1})に懸濁させた場合の実験例である。時間と濃度変化の関係は直線で回帰できることから、溶解が疑一次反応式に従って進

行していると判断される。直線の勾配は溶解速度定数に対応する。この定数は、ケイ藻の種によって異なることと、温度に強く依存していることが読み取れる。種による溶解速度の違いは、比表面積(例えば Kamatani and Riley, 1979; Lawson *et al.*, 1978; Lewin, 1961)もしくは殻の形態及び構造(Kamatani *et al.*, 1980)の違いを反映している。堆積物から分離精製した放散虫遺骸を海水に高濃度で懸濁させた溶解実験においても類似した結果が得られており、その勾配から溶解速度定数を求めている(Hurd, 1972)。しかし、このような条件の実験では、使用した生物ケイ酸の一部が溶け出した段階で見掛け上の溶解は停止しているため、種に特徴的な表面及び内部構造に関する溶解特性の全貌を把握することができない。一方、溶解度よりも少量のケイ酸殻を溶液に懸濁させた場合には、実験期間中にケイ酸殻は溶解に伴ってほぼ完全に消失するので、種の持つ溶解特性の全貌を把握することが可能となる。

いくつかの非直線タイプの例が Fig. 5 に示してある。ここには、前もって有機物を除去したケイ酸殻と、処理しない生のケイ藻細胞を用いた溶解実験結果が併記されている。ここでは、時間と濃度変化の関係が一つの直線でなく、むしろ凹状の曲線で表示するほうが、より妥当のようである。このことは、溶解の進行に伴って溶解速度が次第に減少してゆくためであると思われる。さらに、溶解に伴う殻の形状変化が顕微鏡観察によって捉えられている。溶解が進むにつれ薄い構造部分は、厚い部分よりも早く消失している。また表面の細孔部分の凹凸は滑らかな状態へと変化している。このような形状の変化は、表面積の減少は勿論のこと、表面の反応サイトの多少にも影響を及ぼすことが予想されるが、これらの点について詳細な検討を行った報告は見当たらない。

ともあれ、 t に対する $\ln [(C_0 - C_t)/C_0]$ のプロットが直線でなく曲線で近似される妥当性は、表面の状況変化が連続的に進行している点にあるといえよう。しかし、この Fig. 5 では、溶解過程を便宜的に2段階に区分し、それぞれの区間を直線で近似している。このような分割方法は恣意的なものであるにしても、分割した第1段階から第2段階へと変遷してゆく時期は、種の違い、有機物の存在の有無、更には温度条件によっ

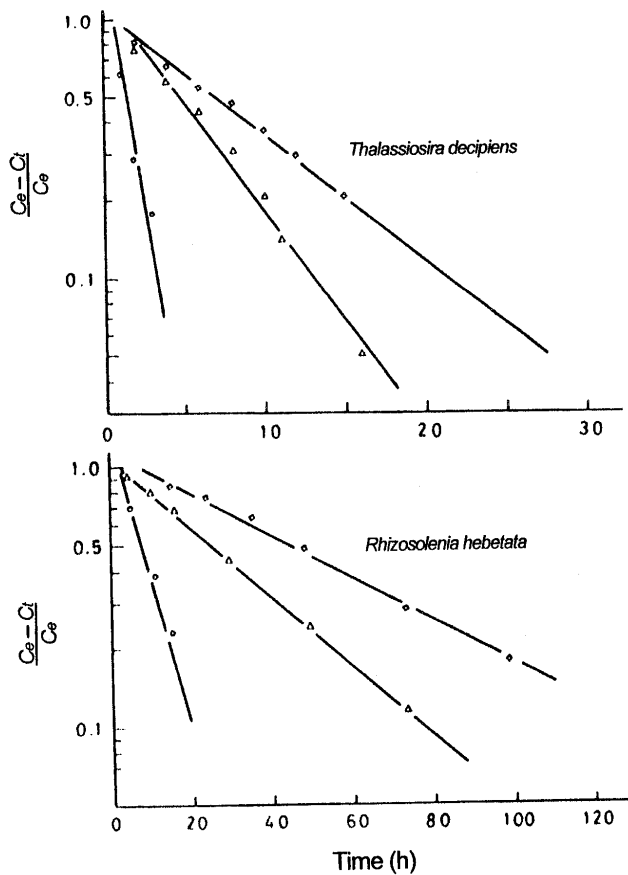


Fig. 4. Dissolution rates of biogenic silica prepared from *Thalassiosira decipiens* and *Rhizosolenia hebetata* in seawater at various temperatures. Circles, $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$; triangles, $10.4 \pm 0.4^\circ\text{C}$; diamonds, $4.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$. From Kamatani and Riley (1979).

て異なっている点が注目される。

次に、溶解が進行するにつれて表面積が変化すると仮定した取り扱い、即ち (4.14) 式に従った解析 (Hubbard and Riley, 1984; Kamatani *et al.*, 1980) について考える。それらの結果はここに図示していないが、その様子は次のように要約される。1) 使用するケイ酸殻の量が飽和濃度を遥かに超えているような条件で得られたデータでは、 t に対する $\ln [C_e / (C_e - C_t)]$ の関係と、 t に対する $a \cdot t \cdot b^{2/3}$ との関係が、よく一致している。このことは溶解に伴う表面積の変化が小さいためである。2) 飽和濃度に満たない条件の場合、この両者の間で隔たりが生じ始める時間には、ケイ藻の種、並びに温度

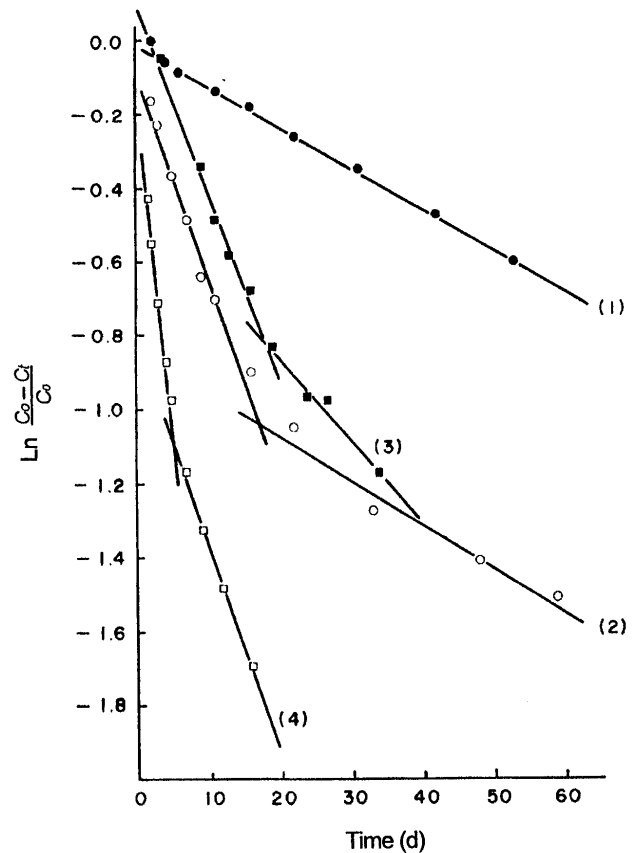


Fig. 5. Dissolution of silica from acid-cleaned siliceous skeletons and diatoms decomposing as a function of time. (1) untreated *Coscinodiscus gigas*, (2) acid-cleaned skeletons of *C. gigas*, (3) untreated *Eucampia zodiacus*, and (4) acid-cleaned skeletons of *E. zodiacus*. From Kamatani (1982).

条件によって違いが生じている。3) 溶解速度を表面積の関数として取り扱う妥当性を示唆しているが、殻の形状を理想的な球体にまで簡略化した取り扱いなので、満足すべき結果が得られていない。今後は、殻の表面積や形状・構造、更には活性(反応)サイトが、溶解過程においてどのように変化していくかを考慮に入れたモデルの構築が望まれる。

最後に、南極から採取したケイ藻軟泥の溶解について調べた結果 (Kamatani *et al.*, 1988) について考察する。この試料は新鮮なケイ酸殻とは異なり、初期続成作用を受けており、しかも粘土鉱物などの不純物を含んでいる。実験結果は次のように総括される。1) 多量 (1.0 g L^{-1}) の軟泥を海水に懸濁させた場合におい

でも、 t と $\ln [(C_e - C_t)/C_e]$ の関係は一つの直線で回帰できない。新鮮なケイ酸殻の溶解パターン(直線タイプ)と大きく異なっている。2) 使用に先立ち、試料に酸処理を施すことによって溶解速度は大きくなる。しかし、その増加の程度は前処理に用いる酸の種類や濃度によって異なっている。3) 酸処理によって比表面積が増加していたことから、表面の活性サイトの回復を強く示唆している。しかし、この比表面積の増加割合と溶解速度の増加割合との関係は単純でない。4) (4.18)式に従って $t^{1/2}$ に対する $[C_t]$ の関係を調べると、両者の間にはよい直線関係が認められる。このようにケイ藻軟泥の溶解現象が放物線則で説明できる理由は、実験過程においてアルミノケイ酸化合物などが固相表面の活性サイトに吸着・沈殿現象を起こし、溶解反応を阻止しているのではないかと推測される。しかし、これを説明するに必要な固体表面の状態変化を経時的に追跡したデータが欠落している。また、Greenwood *et al.* (2001) が指摘しているように、このような放物線則は、疑一次反応式の場合と異なり、時間に対する濃度変化は収斂せず、発散することになるので、解析手段としての妥当性が疑問視される。

Hurd (1972) は、堆積物から分離精製した放散虫軟泥を海水に多量 (0.01–0.08%) に懸濁させた場合の溶解実験を試み、その結果を (4.6) 式に従って解析している。いずれの実験においても直線タイプとなっている。南極ケイ藻軟泥と放散虫軟泥のこのような違いの原因は、現段階では説明できない。

ケイ酸殻の表面に存在する反応サイトのブロック現象についても、検討すべき課題を残している。ケイ酸殻の表面に沈着あるいは吸着している物質は、膜としてではなく、むしろスポット状態で存在していることが、顕微鏡観察や EDXA 分析によって確認されている (Hurd, 1973; Rickert *et al.*, 2002)。沈着・吸着物質が表面に存在することによって、本来のケイ酸殻の溶解反応を抑制する潜在的可能性を秘めていることは確からしいが、それらが溶解に及ぼす影響の範囲や程度について詳細に調べた報告は見当たらない。

5.1.2. 溶解モデルの新しい方向性

Truedale *et al.* (2005a, b) は、溶解モデルの解析に、より一般化した数式で取り扱える手法を模索し、提起してきている。それは、O'Connor and Greenberg (1958) の (4.7) 式を基本とした、次のような展開である。ケイ酸殻の溶解を受けやすい部分 (S_0^f) と受け難い部分 (S_0^s) とに区別し、それぞれに関係している部分の表面積は、溶解に伴って指数関数的に減少する ($S_t = S_0 \exp[-kt]$) との仮定に立って進められている。しかし、その根拠は明記していない。この関係式を (4.7) 式に代入し、積分すれば以下のようになる。

$$C_t = \frac{k_1}{k} S_0 (1 - e^{-kt}) \quad (5.1)$$

但し、 $S_t = S_t^f + S_t^s$ である。従って、 S^f 及び S^s の部分が C_t に寄与する割合は、

$$C_t = A_0(1 - e^{-k_f t}) + B_0(1 - e^{-k_s t}) \quad (5.2)$$

ここでの、 k_f と k_s は速度定数であり、 A_0 及び B_0 は S^f 及び S^s に対応する初期濃度である。従って、上の関係式を $\ln [(C_0 - C_t)/C_0]$ に代入して、時間 (t) との関係を図示すれば、実験に用いる試料の S_0^f と S_0^s の割合の違いによって、さまざまなタイプの図形を描くことが可能である。例えば、多量のサンプルを使用し ($C_0 \gg C_e$)、しかも $S_0^f \gg S_0^s$ である場合には、直線タイプの典型的な図形を示すことになるであろう。また、 $C_0 \ll C_e$ の場合の第 1 段階から第 2 段階へ変遷してゆく時期は、試料の S_0^f と S_0^s の存在割合によって異なってくる。このことは種に固有の溶解パターンの特徴としてあらわれる。

しかし、溶解を受けやすい、受け難い部分をどのように分轄するか? いくら分轄するか? 分轄の基準は何か? といった多くの疑問が残る。

さらに、Truedale *et al.* (2005a, b) は、O'Connor and Greenberg (1958) の溶解モデルの吸着項に、Langmuir の吸着理論、あるいは吸着過程における中間錯合体の存在を仮定することによって、溶解モデルの改善を目指している。しかし、彼らが実験に使用している材料は培養した生のケイ藻であるので、ケイ酸殻は有機膜で覆われている。表面積が溶解に伴って指数関数的に

減少すると仮定しているが、この場合の「表面」をどのように定義するかについての説明は見当たらない。また、これらの溶解実験は高い温度条件 (> 40°C) で実施しながらも、微生物の活動を認めているが、この条件に耐えうる微生物は自然界では稀な種であると推論している (Greenwood *et al.*, 2005)。たとえ特殊な微生物であれ、微生物活動に伴う有機膜の消失は否定できないであろう。有機物の分解・消失と表面積あるいは反応サイト (溶解サイト) がどのような関係にあるかについては、大変興味を引くところである。

溶解速度に関する数式的な取り扱いのモデルは、多くの仮定の上に成り立っている。前提となっている仮定が成立しないような事実があれば、例えその解析結果が実験結果を満足に整理できたとしても、その取り扱いの妥当性が問われよう。

5.2. 表面の問題

溶解速度の研究は、溶液と固体間の接触面積に比例するとの仮定で進められてきている訳であるから、ケイ酸殻の表面の物理化学的特徴、ならびに溶解に伴うそれらの変化の過程を正しく理解することは、溶解速度を論議してゆく上での重要な要件の一つである。さらに、表面の反応サイト (活性サイト) が BET 法で測定される表面積に比例するものとして、溶解速度のモデルは組み立てられている。それゆえ、溶解速度定数は BET 法で測定される表面積に標準化することが一般的である。しかし、BET 法で測定されるケイ酸殻の表面積と溶解速度定数の間には、単純な比例関係がみられていない (例えば、Kamatani and Riley, 1979; Kamatani *et al.*, 1980, 1988)。

Hurd and Birdwhistell (1983) は、太平洋の堆積物から精製・分離した放射虫遺骸の少量 ($\sim 7 \text{ mg L}^{-1}$) を 0.7 M NaCl 溶液に懸濁させた溶解実験で、溶解に伴う表面積の経時的変化を BET 法で追跡している。この報告によれば、使用した重量の 50% 程度が消失するまでの期間の表面積は増加 ($\sim 50\%$) するが、その後は減少傾向に転じている。Kamatani *et al.* (1988) は異なる酸で前処理した多量の南極ケイ藻軟泥 (1.0 g L^{-1}) を用いて溶解実験を行い、実験開始時と終了時に BET 法で表面積の測定を行なっている。前処理に伴い表面積は増

加しているが、その増加の割合は使用する酸濃度によって相当の違いが生じている ($13.0\text{--}23.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。実験終了時の表面積は、前処理の違いにもかかわらず、いずれも $9.0\text{--}9.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に収まっている。つまり、実験期間中の表面積の減少割合は、試料間で大きく異なっている (18–60%)。酸処理に伴う表面積の増加は、表面ならびに細孔部を覆っていたアルミノケイ酸化合物が除去されることに起因するであろう。酸処理を施すことによって、それまで表面下に埋没していた反応性に富んでいた活性サイトが再び表面に露出することとなり、溶解速度を大きくしたのではないかと考えられる。Van Cappellen (1996) は、生物ケイ酸 (ケイ藻軟泥) の表面の反応サイト (活性サイト) をコバルトの吸着から求める方法を試みているが、この方法で求められた活性サイトと BET 法で測定される表面積との間において良い対応がなかったと報告している。類似した現象はシリカゲルや石英においても知られている (例えば、Anbeek *et al.*, 1994; Dove and Elston, 1992; Gautier *et al.*, 2001; Greenberg, 1957; Wirth and Gieskes, 1979)。溶解は固体表面の反応性の高い部位 (活性サイト) で活発に進行すると考えられるので、溶解速度が単純に BET 法で測定される表面積に比例するとはいえないことになる。

BET 法で測定される表面積は、測定に使用するガスの種類 (N_2 , Kr, Ar) によって異なってくる (例えば、Brantley and Mellott, 2000)。また、この方法で測定される表面積には、内表面 (internal surfaces) と外表面 (external surfaces) が含まれている。前者は微細な網目構造をしている部分 (micro-cracks, -fractures, -vesicles, -voids) が主体であり、特に屈曲した複雑な網目構造内部での溶液の移動速度は、外部の平坦な表面での溶液の接触・交換速度と比べて非常に遅い。それは、細孔内部への溶液の出入りが、拡散に強く支配されるためでもある。このような部位での溶解速度は、固体表面での化学反応速度ではなく、むしろ細孔内部への溶液の拡散速度によって規定されることになる。即ち、BET 法で測定される全表面積 (BETS) に占める微細構造部分の表面積が大きければ、溶解速度に及ぼす表面積の効果は小さくなる。そこで、BETS に対して、溶解に密接に関係する表面を有効表面積 (Reactive

surface area, RSA) として区別して論議することがより合理的といえる。しかし、これを定義付けることは困難であるので、走査電子顕微鏡 (SEM) などで固体表面の凹凸を調べ、その状況から計算で求められる幾何学的表面積 (Geometric surface areas, GSA) を使用する方が、より有効であるとの見解もみられる (例えば, Anbeek *et al.*, 1994; Gautier *et al.*, 2001; Walter and Morse, 1985; Wolff-Boenisch *et al.*, 2004)。このような訳で、BET 法で求められる表面積は、活性な表面積の尺度としてはあまり有効とはいえないように見受けられる。また RSA は、BETS よりも遥かに小さいとされている (White and Peterson, 1990)。

Gebeshuber *et al.* (2003) は、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope, AFM) を用いて、生きた状態での付着ケイ藻の殻の文様をナノメーターのオーダーで観察している。また、本法がケイ酸殻の形成機構の研究に応用できる可能性を指摘している。実際、SEM に加えて AFM あるいは Optical interferometry (OI) といった光学的な手法 (例えば, Dove and Platt, 1996; Graz *et al.*, 1991; Lutge *et al.*, 1999, 2003; Shiraki *et al.*, 2000) が、鉱物の溶解に伴う表面構造の変化と溶解速度の解析に応用されるようになってきている。このような手法を生物ケイ酸の溶解機構の解析に利用するならば、飛躍的な進歩が期待されよう。

いみじくも Barker *et al.* (1994) は、ケイ藻の表面積と容積を形態学的手法で測定し、表面積：容積比が種間で異なり、しかもこの比の小さい種は溶解速度も小さく、保存されやすいこと、並びに溶解の進行に伴って表面積：容積比が次第に減少してゆく現象を報告している。

5.3. バッチ法とフローシステムの問題

フローシステム (開放系) は、本来、不一致反応 (Incongruent reaction) 系を主体とした岩石・鉱物の溶解速度や溶解機構の研究を目的に開発されてきた手法である (例えば, Chou and Wollast, 1984; Dove and Crerar, 1990; Knauss and Wolery, 1986)。その利点は、以下の通りである。1) 定常状態において、溶解速度が直接測定できる。2) バッチ法では、岩石・鉱物が溶解 (風化) を受ける過程で、溶液中に溶け出した複数の元

素が新たに複雑な化合物となって固体表面に吸着・沈殿し、鉱物が持つ本来の特性が溶解に反映されなくなる危険性が大きい。フローシステムは開放系であるので、吸着・沈殿物質の影響を受け難い状況で固相のもつ本来の溶解特性を追跡することができる。3) 岩石・鉱物は、微粒子に粉碎してから溶解実験に使用されるが、粉碎することによって粒子の表面の一部は無定形物質に変化する。このように人為的に生産された物質は、溶解の初期過程において除去される。従って、その後における溶解は、鉱物がもつ本来の特性をよく反映することになる。4) 溶液の性質 (pH, 濃度等) あるいは流速を変化させながら、一連の溶解現象を追跡することが可能である。

しかし、実験に適した理想的な反応容器を設計する上で、容器内での溶液の流動に対して粒子を均一に分散させる技術的な課題がある。そこで、生物ケイ酸の溶解速度や溶解機構を研究する上で、フローシステムがバッチ法よりも有利な手法であるかどうかを検討してみる必要がある。1) フローシステムを用いた場合、固相への沈着物が生じないとの保証はない。Tole *et al.* (1986) は、鉱物表面への非晶質のアルミノケイ酸化合物や水酸化アルミニウムの沈着現象を報告している。但し、生物ケイ酸は二酸化ケイ素の無定形のポリマーであるので、鉱物・岩石の場合と異なり、沈着物質は単純な非晶質の二酸化ケイ素にすぎない。2) 岩石・鉱物の破碎によって生じる粒子の不揃いは、篩い分け、デカンテーションといった物理的手法によって解決される。また、表面に形成される非晶質の産物は、化学的な前処理 (NaOH, HF) を施すことによっても取り除かれる。3) しかし、生物ケイ酸の構造や形状は種に特異的であり、この特異性が溶解にどのように反映されてくるかが研究の主題であるから、鉱物・岩石のように試料を破碎し、粒子の大きさを揃える必要はない。破碎行為は、生物ケイ酸の特質を破壊することになり、実験材料としての価値は失われる。4) Icenhower and Dove (2000) は、純水と NaCl 溶液に対する非晶質ケイ酸の溶解速度をバッチ法とフローシステムを用いて調べ、そこで得られた結果を比較し、両者に有意な差が認められなかったと報告している。Greenwood *et al.* (2005) 及び Truesdale *et al.* (2005a, b) はバッチ法の有用性を支持

しながら、ケイ藻の溶解速度ならびに溶解機構の研究を進展させる方向にある。これらの知見から判断すると、フローシステムがバッチ法よりも優れているとはいえない。次のような見解も、これを支持するであろう。

フローシステムを用いた場合の溶解速度は次のような式で取り扱われている (Dixit *et al.*, 2001; Rickert *et al.*, 2002; van Cappellen and Qiu, 1997a, b) :

$$\frac{dC}{dt} = k \left[1 - \left(\frac{C_t}{C_e} \right) \right] \quad (5.3)$$

この式は、O'Conner and Greenberg (1958) が取り扱っている溶解速度式 (4.10) と、見かけ上は同じ表現である。このことは、固相への溶存ケイ酸の吸着反応が、溶液中のケイ酸濃度に対して非直線的な関係にあることを示している。

堆積物に含まれるケイ酸殻の溶解速度の研究にフローシステムを応用しようとした試みは評価されるにしても、従来の研究では、反応容器に流し込む溶液のケイ酸濃度を 0 から飽和に近い値にまで変化させながら、容器内に固定している生物ケイ酸の溶解量を測定しているに過ぎない。この場合の溶解速度は、定常状態での、反応容器に送り込まれている溶液のケイ酸濃度と流出してくる溶液のケイ酸濃度の差である。言い換えれば、ある濃度状態における固相からのケイ酸の溶解と固相への吸着の差であり、さしずめバッチ法を用いた場合のある時間帯 (ある濃度域) における溶解速度に対応した値といえる。

Rickert *et al.* (2002) は、ケイ藻軟泥とプランクトンネットやセジメントトラップで採取したケイ藻の未処理及び前処理を行った試料を用いて、フローシステムでの溶解速度を測定している。前処理を施した試料では、飽和度が 75% 以下であれば比較的よい直線関係が成り立つが、未処理の試料では、いずれも広い範囲で非直線的な関係を示したと報告している。このような関係は、van Cappellen and Qiu (1997b) の南極ケイ藻軟泥の実験においても認められている。この原因は、ケイ藻軟泥に含まれる粘土鉱物などからの溶解物質とケイ酸殻の表面の活性サイトとの反応 (溶解-吸着・沈殿現象) に因る所が大きいと思われる。種々の粘土鉱物などが混在しているケイ藻軟泥を用いた溶解実験系は複雑であり、定常状態がどのような内容のものかは判

断できない。従って、純度の高いケイ酸殻の溶解実験と粘土鉱物などが混在する複雑な系からなる試料から得られた結果を対比させて、バッチ法とフローシステムの利便性を議論することは早計であり、問題を残している。

5.4. 海洋の現場における溶解速度測定に関わる問題

海洋における生物ケイ酸の溶解については、表層付近で最も速度が大きくなる可能性が古くから指摘されてきた (Hurd, 1972; Kozlova, 1964; Wollast, 1974)。安定同位体を用いた海洋表層における溶解速度の測定結果は、有光層内で生産された生物ケイ酸の 55-60% が 50-100 m 以浅で溶解していることを示しているが (Nelson *et al.*, 1995)、生物ケイ酸の溶解によるケイ素の再生循環の制御機構についてはほとんど明らかにされていない。その主な理由は、海洋表層における生物ケイ酸溶解速度の直接測定データが非常に限られていることと、有光層以深における溶解速度に関する知見が乏しいことにある。

5.4.1. 安定同位体を用いた溶解速度の測定

これまでに報告されている海洋表層の生物ケイ酸の溶解速度は $0-2.6 \mu\text{mol L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 、溶解速度を試料中の生物ケイ酸濃度で割って得られる比溶解速度は $0-2.4 \text{d}^{-1}$ と海域や季節によって大きく変動している (Beucher *et al.*, 2004a, b; Brzezinski and Nelson, 1989; Brzezinski *et al.*, 2001, 2003; DeMaster *et al.*, 1991; Nelson and Goering, 1977; Nelson and Gordon, 1982; Nelson *et al.*, 1991)。特に、水温の低い南極海では、 0.05d^{-1} 以下の低い比溶解速度が報告されている (Brzezinski *et al.*, 2001; Nelson and Gordon, 1982; Nelson *et al.*, 1991)。また、小型のケイ藻が卓越した場合に比溶解速度が大きくなる傾向も認められているが (Beucher *et al.*, 2004a)、これはおそらく殻の特性 (表面積 : 体積比) の問題であろう。一方、対数増殖期のケイ藻生細胞について得られている比溶解速度 ($0.048-0.20 \text{d}^{-1}$, 20°C , Nelson *et al.*, 1976) や凍結処理で作成したケイ藻遺骸の無菌条件下における比溶解速度 ($0.002-0.009 \text{d}^{-1}$, $16-18^\circ\text{C}$, Bidle and Azam, 1999, 2001) は、現場

水温の影響を考慮する必要はあるものの、海洋における溶解速度の下限値の目安になると考えられる。ケイ素安定同位体を用いる手法は、生物ケイ酸の生産が同時に起こる海洋表層での測定に適用されてきたため、中深層における溶解速度の実測データは無い。

海洋表層における生物ケイ酸の溶解速度は一般に遅く、溶存ケイ酸プールの ^{28}Si 存在比の変化量は極めて小さいので、安定同位体を用いる方法で得られる溶解速度の誤差は、主に同位体比の測定精度に依存する。初期の質量分析計による ^{28}Si 存在比の測定精度はせいぜい ± 0.1 atom%であったため、これを北西アフリカ沿岸の湧昇域の実測データに当てはめると溶解速度の誤差は約 $0.08 \mu\text{mol L}^{-1} \text{d}^{-1}$ となり、誤差が現場溶解速度の2倍近くに及ぶケースもあった(Nelson and Goering, 1977)。その後、質量分析計の進歩により ^{28}Si 存在比の測定精度は ± 0.01 atom%にまで改善されているが(Brzezinski *et al.*, 2001, 2003)、外洋貧栄養域のように、海中の生物ケイ酸の絶対量が少なく、かつ溶存ケイ酸濃度が生物ケイ酸濃度に比べて相対的に高い場合には有意な値が得られていない(Brzezinski and Nelson, 1989; Nelson and Brzezinski, 1997)。最新のCorvaisier *et al.* (2005)の方法でも、 ^{30}Si 存在比の測定精度は ± 0.02 atom%、溶解速度の誤差は $\pm 0.01 \mu\text{mol L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 程度となっている(Beucher *et al.*, 2004a, b)。また、同位体比測定精度の向上に伴い、試料処理過程における環境中からの様々なケイ酸化合物の混入(コンタミネーション)も大きな問題になっている(Corvaisier *et al.*, 2005; Nelson and Brzezinski, 1997)。

各海域における生物ケイ酸の溶解性の比較には、溶解の絶対速度($\mu\text{mol L}^{-1} \text{d}^{-1}$)よりも比溶解速度(d^{-1})の方が適している。この場合、生物ケイ酸の測定精度も重要になるが、その測定精度は一般に $\pm 10\%$ 程度と低い(Beucher *et al.*, 2004a; Brzezinski *et al.*, 2003)。また比溶解速度は、現場の生物ケイ酸に含まれるケイ藻の生細胞と、有機物の一部が除去されているデトリタスとの相対的な割合によって左右される。特にケイ藻ブルームの後には、細胞死や摂食によりデトリタス状の生物ケイ酸の割合が増加し、溶解し易い生物ケイ酸が増えると考えられている(Brzezinski *et al.*, 2003)。さらに、沿岸域や陸棚域では、強い鉛直混合に伴う堆

積物中のケイ藻デトリタスの舞い上がりやダストの降下などにより、表層以外に起源をもつ生物ケイ酸や鉱物ケイ酸が溶解のソースとなる場合がある(Beucher *et al.*, 2004a; Nelson and Goering, 1977)。このように生物ケイ酸を構成するケイ藻の生細胞とデトリタスの変動を支配する要因と時間スケールがそれぞれ異なる点も、溶解速度の解析の障害となっている。

同位体比変化に基づく溶解速度の測定は、方法論としていくつかの問題をかかえている。まず、生物ケイ酸の溶解で生じる溶存ケイ酸と、ケイ藻細胞内の溶存ケイ素プールから細胞膜を介して流出する溶存ケイ酸(Hildebrand, 2000; Martin-Jezequel *et al.*, 2000; Sullivan and Volcani, 1981)を区別できない。また、生物ケイ酸の取り込みと溶解の過程で、同位体分別は無視できると仮定しているが、ケイ藻は軽い同位体を好んで取り込むことから、ケイ藻の生産する生物ケイ酸は、溶存ケイ酸よりも $\delta^{30}\text{Si}$ が1.1%程度マイナス側に変化することが知られている(De La Roche *et al.*, 1997)。ケイ藻の細胞膜表面にあるケイ素取り込みの輸送体(Hildebrand *et al.*, 1997)はケイ素取り込み時に同位体分別が起こる場所であるが(Milligan *et al.*, 2004)、この輸送体は細胞内溶存ケイ素プールからのケイ酸の流出にも関与していると考えられ、流出過程でも同位体分別が生じ得る(Cardinal *et al.*, 2007)。いずれにしても、ケイ素同位体の分別係数に及ぼす取り込みと溶解速度の影響はほとんど分かっていない。

5.4.2. 有光層以深における溶解速度の測定

海洋の現場における生物ケイ酸の溶解速度の測定は、Berger (1968)が放散虫の殻を中部太平洋の現場海水中に4か月間係留して行った実験が最初である。有光層以深では生物学的な溶存ケイ酸の取り込みがほとんど起こらないと考えられるので、海水中に十分量の生物ケイ酸が存在していれば、生物ケイ酸もしくは溶存ケイ酸の変化量から溶解速度を見積もることができる。例えばBrzezinski and Nelson (1989)は、メキシコ湾流の暖水渦の100–700 mから採取した海水2.8 Lを 15°C の暗条件下で24時間培養し、現場海水に含まれていた生物ケイ酸の減少量を測定して、溶解速度を10–70 nmol

$L^{-1} d^{-1}$ と見積もっている。このような方法は、生物ケイ酸の測定精度を確保し、十分量の海水試料を用いれば、他の海域にも適用できると思われる。但し、ケイ藻による生物ケイ酸の取り込みは暗条件下でも起こるので (Volcani, 1978), 表面混合層が有光層以深に及ぶ場合や、取り込み活性を維持しているケイ藻が深層に沈降しつつあるブルーム直後のような場合は、ケイ素安定同位体による方法を用いなければならない。

中深層では、懸濁粒子だけでなく、マリンスノーのような沈降粒子に含まれる生物ケイ酸からの溶解も、ケイ素循環を考える上で重要になる。Brzezinski and Nelson (1995) は、サルガッソー海の深度 150 m, 200 m, 300 m 層にセジメントトラップを設置し、捕捉された生物ケイ酸の量と捕集容器内の溶存ケイ酸濃度の増加から溶解速度を求めている。得られた比溶解速度は $<0.001-0.20 d^{-1}$ の範囲でばらついているが、平均的には $0.07 d^{-1}$ で、沈降粒子中の生物ケイ酸は 1 日あたり数%の割合で溶解していることになる。しかし、この溶解速度の測定法には、トラップの設置回収時に外部から捕集容器に流入する海水の量と、流入海水に含まれる溶存ケイ酸濃度の推定法の問題や、捕集容器に入り込むスイマーの影響など、不確定な部分が多い。また、溶解速度の計算に際しては、トラップ設置期間中の沈降フラックスが一定であることを仮定せざるを得ず、トラップ内に捕捉される鉱物ケイ酸からの溶解は無視している。さらに、捕集容器内に防腐剤 (2%ホルマリン) を入れた場合と入れない場合とで、得られた溶解速度に有意差を認めているが、防腐剤の存在が、生物ケイ酸の溶解を促進するのか、あるいは抑制するのかについては不明である。

以上のように、有光層以深における溶解度測定にはいくつかの問題が残されているが、海洋における溶存ケイ酸の鉛直分布は中深層における生物ケイ酸の溶解の重要性を物語っており、さらなるデータの蓄積が求められる。

5.5. 生物ケイ酸の溶解に関わる生物化学作用

ケイ藻の殻を覆っている有機物は、ケイ酸殻の溶解を保護する役目があると古くから考えられてきた (Cooper,

1952)。この現象を最初に検証しようとしたのは Lewin (1961) であり、彼女は酸処理などで細胞表面の有機物を除去するとケイ酸殻の溶解が速くなることを明らかにした。Kamatani (1982) も、天然のケイ藻群集から得た生物ケイ酸に酸処理を施すと、未処理試料に比べて溶解速度が 4-5 倍になることを報告している。これらのことから、海洋の現場においてケイ藻表面の有機膜を除去し、ケイ酸殻の海水への暴露をもたらす全ての過程は、溶解速度を増加させることになると考えられる。従って、ケイ酸殻表面の有機物がもつ生物化学的分解作用に対する難易性もまた、生物ケイ酸の溶解速度を左右する重要な問題である。

5.5.1. ケイ藻の殻表面の有機膜に対する付着バクテリアの生物化学作用

海洋表層においてケイ藻の殻表面に存在する有機膜の除去に深く関わっているのは、ケイ藻表面に付着するバクテリアが放出する細胞外酵素 (プロテアーゼ) の加水分解作用である (Bidle and Azam, 1999, 2001)。Bidle *et al.* (2003) は、カリフォルニア沿岸の表層水に付着バクテリアの活性阻害剤を添加することで、現場の生物ケイ酸の溶解速度が半分近くに低下することも報告している。ケイ藻に付着したバクテリアによるケイ酸殻の溶解促進作用は凍結処理で作成したケイ藻遺骸でも認められることから、ケイ酸殻表面の有機膜は細胞が生きている時だけでなく、死んだ後も殻の溶解を防いでいると考えられる (Bidle and Azam, 1999)。

ケイ藻細胞の表面にバクテリアが付着してからコロニー形成が進みプロテアーゼの影響が明瞭に現れるまで、ある程度の時間を要するが (Bidle *et al.*, 2002), この間にケイ藻は水柱を沈降してゆくので、結果として海面近くよりも亜表層における生物ケイ酸の比溶解速度を大きくする方向に作用する (Beucher *et al.*, 2004b; Bidle *et al.*, 2003)。また、温度 (Bidle *et al.*, 2002) や圧力 (Tamburini *et al.*, 2006) も付着バクテリアによる溶解促進作用に影響を及ぼすことから、鉛直的な溶解速度の違いを生み出す要因になっていると考えられる。実験室における生物ケイ酸の溶解実験において、プランクトンネットで採取されたケイ藻生細胞を使った場合

など、バクテリアを含む系で調べられている溶解速度と温度の関係には、付着バクテリアのプロテアーゼ活性の温度依存性が反映されている可能性がある (Bidle *et al.*, 2002)。

ケイ藻に付着して高いプロテアーゼ活性を示すバクテリアの中には、ケイ藻の凝集を促し、凝集物の周囲に細胞外ポリマーによる膜を形成するものが存在する (Bidle and Azam 2001)。これは、ケイ藻のデトリタスが凝集・沈降する過程において、付着バクテリアの生産するプロテアーゼがケイ酸殻表面の有機物を除去して生物ケイ酸の溶解を促進する一方で、凝集物を包む有機膜が溶解したケイ酸が周囲の海水へ拡散するのを妨げている可能性を示唆している。実際、マリンスノーのような大型沈降粒子の内部には、300 μM に及ぶ高濃度の溶存ケイ酸が存在することが報告されている (Brzezinski *et al.*, 1997)。従って、付着バクテリアは、ケイ藻デトリタスの凝集を促進して沈降速度を増大させるとともに、凝集物から海水中へのケイ酸の拡散を妨げ、海洋表層での生物ケイ酸の再生を抑制する場合もある。

現場のケイ藻群集の生理状態は、ケイ酸殻の溶解の難易性や、付着バクテリアの溶解促進作用に対する感受性に影響を与えると思われる。例えば、Milligan *et al.* (2004) は、ケイ藻を培養する際の CO_2 分圧を高めると、ケイ酸殻の比溶解速度が6倍以上増加したという興味深い結果を報告している。また、ケイ素欠乏条件下で培養したケイ藻は殻の厚みが薄くなり、同じプロテアーゼ活性下でも早く溶解することが報告されている (Bidle and Azam, 1999)。さらに、栄養塩の枯渇によりブルームが衰退する過程で形成される休眠孢子 (Oku and Kamatani, 1995) や有性生殖過程などで残される空のケイ酸殻 (Crawford, 1995) が、生物化学的な溶解促進作用の影響をどの程度受けるのかも興味深い課題である。休眠孢子形成過程でも空のケイ藻殻が生じるが、これは速やかに溶解するといわれている。このような溶解性の違いを明らかにしてゆくためには、ケイ藻の生活史や環境条件による生物ケイ酸の構造上の差異と、有光層内ならびにそれ以深における分解過程やその程度の違いによる差異を考慮した上で、様々なタイプのケイ藻のケイ酸殻について溶解の難易性を調べ

ることが必要である。また、放散虫の生物ケイ酸はケイ藻のそれよりも溶解し難いことが知られており (Rance, 1997)、ケイ藻以外の生物が生産する生物ケイ酸の溶解に関する研究も忘れてはならない。

5.5.2. 動物プランクトンの摂食活動が溶解に及ぼす影響

動物プランクトンによるケイ藻の摂食過程には、生物ケイ酸の溶解を進行させる働きと、遅延させる働きの両方が含まれる。

カイアシ類の *Calanus hyperboreus* は摂食したケイ藻の殻の約85%を糞粒として排泄するが、残りの15%は細かく砕かれて表面積が大きくなった状態で食べこぼしにより海水中に放出されるか、消化管の中でケイ酸殻表面の有機物が一部取り除かれて溶解することになる (Tande and Slagstad, 1985)。オキアミ、カイアシ類、その他の甲殻類が排泄する糞粒の多くは有機膜でカプセル状に包まれており (Turner and Ferrante, 1979)、有機膜の内側に隔離されたケイ藻の殻は、海水から隔離された状態で表層での溶解を免れて速やかに海洋深層へと沈降する (Dagg *et al.*, 2003; Nelson *et al.*, 1995; Schrader, 1971)。このような集合状態におかれているケイ酸殻の溶解の取り扱い、個別のケイ藻のケイ酸殻の溶解と別の次元の問題であり、糞粒内部で溶解したケイ酸は有機膜を介した溶存ケイ酸の拡散速度に強く支配されることになる。一方、メキシコ湾流の暖水渦では動物プランクトンの糞粒の大部分が110 m以浅の比較的浅い層で分解再生するとの観測結果もある (Bishop *et al.*, 1986)。沈降の途中で糞粒が壊れると、細かく破碎されたり、殻表面の有機物が取り除かれたりした溶解し易くなったケイ酸殻が海水中に放出され、水中に漂うことになる (Dagg *et al.*, 2003; Ragueneau *et al.*, 2002)。

従属栄養性の渦鞭毛藻や底生性の懸濁物ろ過捕食者によるケイ藻の摂食は、ケイ酸殻表面の有機膜の除去につながる (Chauvaud *et al.*, 2000; Jacobson and Anderson, 1986)。例えば、従属栄養性の渦鞭毛藻は、細胞外に大きく伸ばした仮足でケイ藻細胞を群体ごと包み込み、その中の有機物を溶解・吸

イ酸殻を放出する (Jacobson and Anderson, 1986)。残されたケイ酸殻は、ほぼ原型を保っているが、有機物はほぼ完全に除かれており、殻の内部にごく僅かな微小残渣粒子が残すのみとなる。また、渦鞭毛藻のいくつかの種は、マリンスノーのような大型粒子も摂食可能であり (Jacobson and Anderson, 1986)、その結果、マリンスノー内部での生物ケイ酸の溶解によって蓄積された高濃度の溶存ケイ酸 (Brzezinski *et al.*, 1997) の海水中への放出にも寄与することになる。

このように、ケイ酸殻の溶解はそれを保護している有機膜の分解と同時進行であるから、関係する海洋生態系の多様な生物活動と切り離して考えられない。しかし、海洋の現場における生物化学的なケイ酸殻表面の有機膜除去の程度は様々であり、個々の生物作用の評価は非常に難しい。従って、これらの溶解については有機膜を化学的に除去したケイ酸殻を用いる実験室での溶解とは異なった観点からの取り扱いが求められる。

5.6. 溶液の性質が溶解速度に及ぼす影響

溶解反応速度は、温度や圧力に加えて溶液の化学組成や pH によっても影響を受ける。天然水 (海水、河川水など) に溶けているイオンの濃度には違いが見られるが、主要な陽イオンは Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} である (Berner and Berner, 1987)。これらの陽イオンが、石英をはじめとするケイ酸鉱物の溶解を促進する効果は、イオンの種類や濃度、温度、pH 等によって異なるが、その影響の度合いを定量的に、また統一的な見地から検討され始めてきたのは、最近のことである (Bennett, 1991; Dove, 1994, 1999; Dove and Crerar, 1990; Dove and Elston, 1992; Dove and Nix, 1997; Gratz and Bird, 1993; Icenhower and Dove, 2000)。これらの研究成果を総合してみると、次のように要約される。

5.6.1. 溶液の pH の影響

ケイ酸化合物の溶解速度は、pH (または H^+) の関数として表される (例えば、Aagaard and Helgeson, 1982; Knauss and Wolery, 1988)。そして、平衡濃度から非常にかけ離れた、未飽和状態でのケイ酸化合物の溶解速度 (R_{H} , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) は、次のような実験式で

表されている (Aagaard and Helgeson, 1982; Helgeson *et al.*, 1984) :

$$R_{\text{H}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+]^n \quad (5.4)$$

ここでの k_{H} は溶解速度定数、 $[\text{H}^+]$ は水素イオン濃度、そして n は次数である。

石英の溶解速度と pH の関係について調べた報告 (Knauss and Wolery, 1988; Brady and Walther, 1989) によれば、溶液の pH が 4 以下では、溶解速度はほぼ一定している、即ち $n = 0$ である。しかし、pH が 6 よりも大きくなると、 n は $+0.3 \sim +0.5$ の値となる。Wirth and Gieskes (1979) が 0.7 M NaCl 溶液 (pH 5–11) へのシリカゲルの溶解実験で求めている n の値は、この範囲に収まっている。Dove and Elston (1992) は、石英の溶解速度を調べた過去の実験データを整理し、pH と $\log R_{\text{H}}$ の関係を図示している。これによると、 $\text{pH} > 6$ では、溶解速度の対数值 ($\log R_{\text{H}}$) は、pH の増加に伴いほぼ直線的に増加する傾向を示している。しかし、 $\text{pH} < 5$ の領域での溶解速度は、pH に無関係、もしくは pH の低下に伴い多少増加するような傾向にある。Carroll *et al.* (2002) は、石英を溶融したシリカを用いて、NaCl 及び CsCl 溶液 (0.01 M–0.1 M, 22°C, 70°C) に対する溶解速度と pH の関係を調べ、石英と類似した傾向のあることを認めている。このように、石英及び非晶質ケイ酸の溶解速度は、溶液の pH やイオン濃度の影響を受ける。石英、非晶質ケイ酸を問わず、溶液の pH が 4 から 10 程度まで変化すると、溶解速度は 10^2 – 10^3 程度大きくなる (Bennett, 1991; Bennett *et al.*, 1988; Berger *et al.*, 1994; Carroll *et al.*, 2002; Dove, 1994; Dove and Elston, 1992)。

溶解速度と溶液の pH の関係を示す実験データには多少のばらつきが見られるが、このようなばらつきは、pH の調整に使用したイオンの種類と濃度が影響しているものと考えられる。いずれにしても、溶解速度は、pH に強く依存する。Greenwood *et al.* (2005) は 1 M NaCl と 1 M NaOH 溶液を用いて調整した pH の異なる溶液に対する培養ケイ藻 (*C. cryptica*) の溶解特性を調べ、 $\text{pH} \sim 8.0$ 以上の領域になると、溶解速度は pH の増加に伴って大きくなるが、その時の $[\text{H}^+]$ への依存度は $n = 0.38 \pm 0.01$ であると報告している。この値は、実験に用いた溶液のイオンの種類やイオン強度を考慮

するならば、石英や他のケイ酸化合物について報告されている値とよい一致を示しているといえる。

5.6.2. 溶液中の陽イオンの影響

化学分析に用いられる試料水は、しばしば凍結保存される。凍結保存を行なうと、溶存していたケイ酸(モノケイ酸)は重合してポリケイ酸となる。解凍を行い、すぐにケイ酸濃度の測定を行なうと正確な値を示さない。正確な値を得るためにはある一定の放置時間が必要であるが、海水よりも河川水のほうが長い放置時間を要する(Burton *et al.*, 1970)。このような放置時間の違いは、ポリケイ酸の加水分解(解重合反応)に、溶液中の電解質の種類や濃度が関係しているためとされている。

有機酸(シュウ酸, クエン酸)も石英の溶解速度を高める効果をもつが、その効果の程度はたかだか数倍であり(Bennett, 1991), 上に述べてきたような無機イオンの効果(20–40倍)に比べると小さい。

Doveとその共同研究者の一連の報告(Carroll *et al.*, 2002; Dove, 1999; Dove and Crerar, 1990; Dove and Nix, 1997; Icenhower and Dove, 2000)によれば、溶液中の陽イオンが石英や非晶質ケイ酸の溶解速度(中性付近)を高める効果の大きさの順序は、 $\text{H}_2\text{O} \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} \approx \text{Li}^+ \approx \text{Na}^+ \approx \text{K}^+ < \text{Ba}^{2+}$ となっている。また、陽イオン濃度を0から0.015 Mへと上昇させてゆくと、溶解速度は急激に増加するが、更に濃度を上昇させても速度の増加に及ぼす効果は小さい。

Barker *et al.*(1994)は、6種類の異なる塩類(Na_2CO_3 , KNO_3 , CaCl_2 , LiNO_3 , MgCl_2)の溶液(3M, pH無調整)を用いて、湖沼堆積物に含まれるケイ藻の殻の溶解を調べている。これらの溶液中の陽イオンが溶解速度に及ぼす効果の順位は、上に述べた石英やシリカゲルの溶解速度に及ぼす効果の報告結果と良く一致している。

自然界の水に含まれる陽イオンの濃度やそれらの存在割合は複雑である。従って、複数の陽イオンが共存する場合の、それぞれの陽イオンが溶解速度にどのように影響を及ぼしあっているかは興味を引く。

複数の陽イオンが共存する場合の石英の溶解速度を

調べた例を挙げると、次のようである。0.009 M KOHに0.005 M MgCl_2 もしくは CaCl_2 を加えると、溶解速度は25–37%低下する(Gratz and Bird, 1993), また0.7 M NaClに0.055 M MgCl_2 を混ぜ合わせることによって溶解速度は30%低下する(Wirth and Gieskes, 1979)。これらの現象は、あたかも Mg^{2+} や Ca^{2+} が共存することによって溶解を阻止しているかのように見受けられる。しかし、上に述べたように、これらの陽イオンはいずれも溶解速度を促進させる作用を示している。従って、溶解速度を高める効果の小さい Mg^{2+} が、溶解速度を高める効果のより大きい陽イオン(Ca^{2+} , Na^+ , K^+)と共存すると、前者は後者の促進効果を“抑止”するような働きをしているのではないかと考えられる。そこでDove(1999)は、複数の陽イオンを混合した溶液(pH中性付近, 200°Cに対する石英の溶解速度を詳細に検討し、溶液中の最も影響力の小さい陽イオンが速度の制限因子として強く働いていることを明らかにしている。即ち、混合溶液中の Mg^{2+} の影響を最も強く受けるということである。この現象は、2+:2+混合系(例えば、 Mg^{2+} と Ba^{2+} もしくは Ca^{2+})よりも、2+:1+混合系(例えば、 Mg^{2+} と Na^+)で顕著に現れている。

海水の陽イオン濃度は、0.475 M Na^+ , 0.054 M Mg^{2+} , 0.010 M K^+ , 0.010 M Ca^{2+} である(Millero, 2006)。従って、石英の溶解速度に及ぼす陽イオンの影響から判断すれば、海水中の Mg^{2+} は、生物ケイ酸の溶解速度を多少低くする方向に作用するものと思われる。一方、陸水(河川・湖沼水)では、一般に2価陽イオン(Ca^{2+} , Mg^{2+})の濃度が1価陽イオン(Na^+ , K^+)の濃度よりも高いので(Berner and Berner, 1987), Ca^{2+} や Mg^{2+} が溶解速度を強く支配しているといえる。外洋域では、塩分の変化は小さいので、陽イオン濃度の変化が生物ケイ酸の溶解速度に及ぼす影響は無視できる程度で、むしろ温度やpHの影響が大きいと判断される。一方、淡水と海水が混合している沿岸・河口域では、陽イオンの濃度・組成に加えてpHの変化も大きい。このような複雑な環境での生物ケイ酸の溶解速度についての詳細な検討は、将来に残された課題である。

溶解の反応機構における律速段階として反応物質と生成物質の間に存在すると仮定されている活性錯合体は、純水と電解質溶液においても同じ形態のものと考え

られるので、電解質溶液中で反応頻度が高められる理由は、固体表面への水分子の接近を容易にし、固体と溶液の近傍の構造を乱す頻度を高めることになる (Dove and Crerar, 1990)。このような観点から、アルカリ及びアルカリ土類金属元素が石英とシリカゲルの溶解速度に及ぼす影響についての一連の実験が行われ (Dove, 1999; Dove and Nix, 1997; Icenhower and Dove, 2000)、陽イオンの役割について次のように解釈している。

陽イオンが溶解速度を促進させる作用は、溶液に添加する陽イオンの特性と濃度に依存しているが、その現象の一部は Langmuir の吸着式で説明できるとしている (Dove, 1999; Dove and Crerar, 1990)。促進効果は、陽イオンが固体表面に配位することによって境界面上の構造に変化を及ぼし、Si-O-Si (シロキサン) の活性化を促進させる度合いを高め、水分子の固体表面への接近を容易にし、さらに加水分解反応の頻度を高めるといった相乗効果による。このような解釈は、遷移状態理論とも矛盾しないとしている。しかし、 Na^+ と Li^+ を比較してみると、前者よりも後者の方が、固体表面に及ぼす作用 (結合間距離の伸長、結合殻の拡大) は大きいにもかかわらず、溶解速度に及ぼす効果は小さくなっている。この現象は次のように説明されている。

溶解反応は、一種の加水分解反応であるので、水分子の活動度が関係する。電解質溶液中での水分子の振る舞い (自由度) は、イオンの水和特性 (溶媒和) によって著しく制限されるが、イオンに結合している自由度の低い水 (水和圏内) と外部の水 (バルク) は交換を繰り返している。そこで Dove and Nix (1997) は、陽イオンに水和している水分子の交換速度定数 ($\log K_{ex}$) と溶解速度定数 ($\log K_v$) の関係を調べ、2 価陽イオンにおいては両者の間に高い正の相関関係が認められるのに対して、1 価陽イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) ではほとんど相関が見られないとしている。このことは、1 価陽イオン間の K_{ex} の差が、2 価陽イオン間に見られるほど大きくないためであると指摘している。さらに、陽イオンの K_{ex} の上限が 10^9 s^{-1} 程度であることから推定して、 K_{ex} の溶解に及ぼす増大効果は、純水の場合の 40 倍程度より大きくなることはあり得ないと予測している。しかし、 K_{ex} が非常に小さい Al^{3+} ($K_{ex} = 10 \text{ s}^{-1}$) は、ケイ酸殻への吸着力が強く、溶解を阻止する働きがある

ことはよく知られている (Lewin, 1961; van Bennekom *et al.*, 1991)。

5.6.3. 活性化エネルギー

活性化エネルギーは、生物ケイ酸 (非晶質ケイ酸) の溶解速度の温度依存性を知る上で重要である。しかし、生物ケイ酸を用いた溶解実験から活性化エネルギーを求めた報告 (Greenwood *et al.*, 2005; Hurd and Theyer, 1975; Kamatani, 1982; Kamatani and Riley, 1979; Kamatani *et al.*, 1988; Lawson *et al.*, 1978; van Cappellen and Qiu, 1997b) をみると、それらの値には相当の開き ($42\text{--}84 \text{ kJ mol}^{-1}$) がある。実験に用いられているケイ藻の種をはじめ、実験条件などにも違いがあるので、今後の検討が必要である。

Icenhower and Dove (2000) は、熔融石英と SiCl_4 の加水分解で調整した非晶質ケイ酸の純水と 0.5 M NaCl 溶液に対する溶解速度を $40\text{--}250^\circ\text{C}$ の範囲にわたって調べ、速度論的考察を行なっている。実験から得られたデータに基づくアレニウス プロットは、純水と 0.5 M NaCl 溶液のいずれも良い直線関係を示している。そして、純水に対する溶解速度 k_t の絶対温度 T (K) への依存性を次式で表している：

$$\log k_t = 0.82191 - 3892.3/T \quad (5.5)$$

この直線の勾配から求められる“見かけの活性化エネルギー”は $74.5 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

これらの非晶質シリカの溶解速度は、NaCl 濃度が 0 から 0.03 mol L^{-1} へと変化する間では急激に大きくなるが、その後の NaCl 濃度の増加が溶解速度に及ぼす効果は非常に小さい。pH 5.7 での 0.05 M NaCl 溶液に対する溶解速度は、純水での値に比べて約 21 倍大きくなっている。

既に述べたように、石英の溶解速度も陽イオンの存在によって高められるが、それと比較して非晶質シリカの溶解速度は約 10 倍大きい。しかし、活性化エネルギーの値を石英 ($66\text{--}90 \text{ kJ mol}^{-1}$) と非晶質ケイ酸 ($61\text{--}94 \text{ kJ mol}^{-1}$) で比較してみると、両者の間には際立った隔たりは見られない (Icenhower and Dove, 2000; Dove, 1999; Bennett, 1991; Dove and Crerar, 1990)。しかも

これらの値は、純水に対する活性化エネルギーとも一致していることから、石英もシリカゲルも溶液中ではまったく類似した溶解反応過程を辿っていることを示唆している。

このように、陽イオンの存在にもかかわらず、活性化エネルギーの低下もなく溶解速度定数を大きくしている現象は、アレニウス式の頻度因子に含まれる要素が、溶解速度を促進する方向に働いていることを示している。

ケイ酸の溶解の難易性は、ケイ酸の網目構造ならびに表面の反応サイトがもつ物理化学的特性と、それを取り巻く水分子やイオンの濃度と、これらの反応性の相互作用によるものといえよう。非晶質ケイ酸と石英の溶解機構は類似している点もあるが、また一方では計り知れない相違点も見られ、今後に残された研究課題は少なくない。

6. 結語

本論文では、ケイ藻のケイ酸殻の溶解に関する研究の足跡を辿りながら、問題点を整理してみた。その結果を踏まえ、今後の研究課題を挙げると以下のようになる。

生物ケイ酸は結晶構造を持たない非晶質化合物である。加えて、生物ケイ酸の形状や細部の構造は種によって大きく異なっている。また、たとえ一個の細胞のケイ酸殻を取り上げても、その部位によって形態や構造に微妙な違いが見られる。ケイ藻の殻は、大小さまざまな形状の異なった粒子の集合体に例えられる。これらの形状や構造は成長段階、環境や栄養条件などによっても多少の違いが生じてくる。このような違いが、溶解反応に深く関与していると考えられる表面積や反応サイトの多少にも関係してくるので、種に固有の溶解速度はこれらの影響によって決定づけられる。

実際のケイ藻細胞に含まれる生物ケイ酸の取り扱いにはさらに煩雑である。ケイ酸殻を保護している有機物の生物分解をケイ酸殻の化学的溶解過程に加味した取り扱いが必要となってくるからである。

溶解速度はBET法で測定される表面積と単純な関係を示さなかったが、それは生物ケイ酸の複雑な形状と

構造に由来していた。近年、溶解反応に深く関係する有効表面積の概念が登場してきている。生物ケイ酸の固体表面でおこる溶解反応の様子が原子レベルで観察される技術も開発されてきている。例えば、AFMのような手法を導入することによって、溶液中の濃度変化を中心に論議されてきた従来の溶解速度論の取り扱いに新しい方向性を与えるものと期待される。

我々が、先ず知りたい事柄は、種に固有とされるケイ酸の集合体の各部位における溶解過程とその全体像を捉えることである。しかし、この点に配慮した報告例は少ない。

今日までの実験に用いられてきたケイ藻の種は多くない。特にネットあるいはセジメントトラップで採集された試料には複数の種が混在していると同時に、それらの分解・溶解ステージもまちまちである。研究者によって、試料の処理・保存方法が異なっているに留まらず、溶解実験に用いている実験装置・条件、並びにデータの解析手法においても統一性に欠けている。そのために、実験結果を相互に比較することが難しい状況にある。例え同じ手法を用いた溶解実験であったとしても、使用する試料に違いがあれば、得られたデータの整合性を論議することが難しくなってくる。

このような訳で、実験で得られたデータは整合性に欠ける。研究者間の実験結果を直接相互に比較し、論議してゆくためには、先ず、同一の試料を用いて複数の研究機関が溶解速度や平衡濃度を個々に調べ、それらの結果を持ち寄り、論議を積み重ねながら、より合理的な実験装置と方法論を確立して行くことの大切さが痛感される。

そこで、当面の課題として、ケイ藻を殻の形状からいくつかのタイプに分類し、それらの代表種を用い、統一した手法で溶解の進行に伴う形状の変化を加味した溶解速度の取り扱いを行ったデータの蓄積(いわゆる形態から見た溶解のランキング付け)が望まれよう。

単純化した室内実験で得られる生物ケイ酸の溶解速度のデータは、海洋の現場における生物ケイ酸の溶解速度を支配している諸要因の解析に不可欠である。海水中の生物ケイ酸は複雑な集合体的存在でもあり、しかもその生物化学的な溶解経路も多岐に亘っているので、それらの状況を総合的に考慮に入れた解析手法の

構築もまた必要である。

まだ多くの不確定要素や論議の余地を残しているにしても、海洋の場におけるケイ藻を中心とした生物ケイ酸の生産と溶解、ならびに深層への物質輸送に係わる研究も着実に成果を収めてきている。自然界の複雑な系で得られるデータと制御された室内実験で得られた結果のギャップは大きい。しかし、どのようにしてこのギャップを埋めながら、海洋におけるケイ酸の循環モデルに融合させてゆくかは、本論を越えた今後に残された大きな課題である。

海洋におけるケイ酸の循環やマスバランスについては20世紀初頭より注目されてきていたが、これらの研究分野の進歩は、他の研究分野と比べて大きいとはいえない。近年に至って、ケイ藻が海洋の表層から深層への物質輸送、さらには地球温暖化や地球環境の決定的存在でもあり、これらの自然現象を解析する上で多くの鍵を握っていると言われながらも、ケイ藻の生産及び分解・溶解速度に関する研究は遅れている。この総説が、生物ケイ酸に関する研究の多少の手助けとなれば、著者の望外の喜びである。

謝辞

奥修博士には、終始、専門的な立場から数々の有益なコメントを頂いた。また、査読者からは詳細で有益な指摘を頂いた。ここに深く謝意を表す。本研究は、科学研究費補助金(17310005)の助成を受けたものである。

References

- Aagaard, P. and H. C. Helgeson (1982): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. 1. Theoretical considerations. *Amer. J. Sci.*, **282**, 237-285.
- Abdullahi, A. S., G. J. C. Underwood, and M.R. Gretz (2006): Extracellular matrix assembly in diatoms (bacillariophyceae). V. Environmental effects on polysaccharide synthesis in the model diatom, *Phaeodactylum tricornutum*. *J. Phycol.*, **42**, 363-378.
- Alexander, G. B. (1957): The effect of particle size on the solubility of amorphous silica in water. *J. Phy. Chem.*, **61**, 1,563-1,564.
- Anbeek, C., N. van Breemen, E. L. Meijer, and L. van der Plas (1994): The dissolution of naturally weathered feldspar and quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4,601-4,614.
- Archer D., M. Lyle, M. K. Rodgers, and P. Froelich (1993): What controls opal preservation in tropical deep-sea sediments? *Paleoceanogr.*, **8**, 7-21.
- Atkins, W. R. G. (1923): Silica content of natural waters. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, **13**, 151-157.
- Atkins, W. R. G. (1926): Seasonal changes in the silica content of natural waters in relation to the phytoplankton. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, **14**, 89-100.
- Barker, P., J. C. Fontes, F. Gasse, and J. C. Durart (1994): Experimental dissolution of diatom silica in concentrated salt solutions and implications for paleoenvironmental reconstruction. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 99-110.
- Barron, J. A., L. Heusser, T. Herbert, and M. Lyle (2003): High-resolution climatic evolution of coastal northern California during the past 16,000 years. *Paleoceanogr.*, **18**, 1,020, doi:10.1029/2002PA000768.
- Beck, L., M. Gehlen, A. M. Flank, A. J. van Bennekom, and J. E. E. van Beusekom (2002): The relationship between Al and Si in biogenic silica as determined by PIXE and XAS. *Nucl. Instr. Meth. Physics Res. B*, **189**, 180-184.
- Bennett, P. C. (1991): Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1,781-1,797.
- Bennett, P. C., M. E. Melcer, D. I. Siegel, and J. P. Hassett (1988): The dissolution of quartz in dilute aqueous-solutions of organic-acids at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **52**, 1,521-1,530.
- Berger, W. H. (1968): Radiolarian skeletons: solution at depths. *Science*, **159**, 1,237-1,238.
- Berger, G., E. Cadore, J. Schott, and P. M. Dove (1994): Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C: Effect of nature of surface complexes and reaction affinity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 541-552.
- Berger, W. H. and H. Herguera (1992): Reading the sedimentary record of the ocean's productivity, p. 455-486. In *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea*, edited by P. G. Falkowski and A. Woodhead, Plenum Press, New York.
- Berner, E. K. and R. A. Berner (1987): *The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 397 pp.
- Berner, R. A. and J. W. Morse (1974): Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water IV. Theory of calcite dissolution. *Amer. J. Sci.*, **274**, 108-134.
- Beucher, C., P. Tréguer, R. Corvaisier, A. M. Hapette, and M. Elskens (2004a): Production and dissolution of biosilica, and changing microphytoplankton dominance in the Bay of Brest (France). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **267**, 57-69.

- Beucher, C., P. Tréguer, A.-M. Hapette, R. Corvaisier, N. Metzl, and J.-J. Pichon (2004b): Intense summer Si-recycling in the surface Southern Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L09305, doi:10.1029/2003GL018998.
- Bidle, K. D. and F. Azam (1999): Accelerated dissolution of diatom silica by natural marine bacterial assemblages. *Nature*, **397**, 508–512.
- Bidle, K. D. and F. Azam (2001): Bacterial control of silicon regeneration from diatom detritus: Significance of bacterial ectohydrolases and species identity. *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 1,606–1,623.
- Bidle, K. D., M. A. Brzezinski, R. A. Long, J. L. Jones, and F. Azam (2003): Diminished efficiency in the oceanic silica pump caused by bacteria-mediated silica dissolution. *Limnol. Oceanogr.*, **48**, 1,855–1,868.
- Bidle, K. D., M. Manganelli, and F. Azam (2002): Regulation of oceanic silicon and carbon preservation by temperature control on bacteria. *Science*, **298**, 1,980–1,984.
- Bishop, J. K. B., M. Conte, P. H. Wiebe, M. R. Roman, and C. Langdon (1986): Particulate matter production and consumption in deep mixed layers: observations in a warm-core ring. *Deep-Sea Res.*, **33**, 1,813–1,841.
- Blank, G. S. and C. W. Sullivan (1983): Diatom mineralization of silicic acid. VI. The effects of microtubule inhibitors on silicic acid metabolism in *Navicula saprophila*. *J. Phycol.*, **19**, 39–44.
- Brady, P. V. and J. V. Walther (1989): Controls of silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2,823–2,830.
- Brantley, S. L. and N. P. Mellott (2000): Surface area and porosity of primary silicates. *Am. Mineral.*, **85**, 1,767–1,783.
- Brzezinski, M. A. (1985): The Si:C:N ratio of marine diatoms. Interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol.*, **21**, 347–357.
- Brzezinski, M. A., A. L. Alldredge, and L. M. O'Bryan (1997): Silica cycling within marine snow. *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 1,706–1,713.
- Brzezinski, M. A., J. L. Jones, K. D. Bidle, and F. Azam (2003): The balance between silica production and silica dissolution in the sea: Insights from Monterey Bay, California, applied to the global data set. *Limnol. Oceanogr.*, **48**, 1,846–1,854.
- Brzezinski, M. A. and D. M. Nelson (1989): Seasonal changes in the silicon cycle within a Gulf Stream warm-core ring. *Deep-Sea Res.*, **36**, 1,009–1,030.
- Brzezinski, M. A. and D. M. Nelson (1995): The annual silica cycle in the Sargasso Sea near Bermuda. *Deep-Sea Res. I*, **42**, 1,215–1,237.
- Brzezinski, M. A., D. M. Nelson, V. M. Franck, and D. E. Sigmon (2001): Silicon dynamics within an intense open-ocean diatom bloom in the Pacific sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **48**, 3,997–4,018.
- Brzezinski, M. A. and D. R. Phillips (1997): Evaluation of ^{32}Si as a tracer for measuring silica production rates in marine waters. *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 856–865.
- Burton, J. D., T. M. Leatherland, and P. S. Liss (1970): The Reactivity of dissolved silicon in some natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, **15**, 473–476.
- Cardinal, D., N. Savoye, T. W. Trull, F. Dehairs, E. E. Kopczynska, F. Fripiat, J.-L. Tison, and L. André (2007): Silicon isotopes in spring Southern Ocean diatoms: Large zonal changes despite homogeneity among size fractions. *Mar. Chem.*, **106**, 46–62.
- Carlisle, E. M. (1988): Silicon as a trace nutrient. *Sci. Total Environ.*, **41**, 95–106.
- Carroll, S. A., S. M. Robert, W. Bourcier, S. Martin, and S. Hulsey (2002): Evaluation of silica-water surface chemistry using NMR spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 913–925.
- Chauvaud, L., F. Jean, O. Ragueneau, and G. Thouzeau (2000): Long-term variation of the Bay of Brest ecosystem: benthic-pelagic coupling revisited. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **200**, 35–48.
- Chou, L. and R. Wollast (1984): Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized-bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2,205–2,217.
- Conley, D. J., C. L. Schelske, and E. F. Stoermer (1993): Modification of silica biogeochemistry with eutrophication in aquatic systems. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **101**, 179–192.
- Cooper, L. H. N. (1933): Chemical constituents of biological importance in the English Channel, November, 1930, to January, 1932. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **18**, 677–753.
- Cooper, L. H. N. (1938): Phosphate in English Channel, 1933–38, with a comparison with earlier years, 1916 and 1923–32. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **23**, 181–195.
- Cooper, L. H. N. (1952): Factors affecting the distribution of silica in the North Atlantic Ocean and the formation of North Atlantic deep-water. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **30**, 511–526.
- Coradin, T. and P. J. Lopez (2003): Biogenic silica patterning: Simple chemistry or subtle biology. *Chem. Bio. Chem.*, **4**, 251–259.
- Corvaisier, R., P. Tréguer, C. Beucher, and M. Elskens (2005): Determination of the rate of production and dissolution of biosilica in marine waters by thermal ionisation mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **534**, 149–155.

- Crawford, R. M. (1995): The role of sex in the sedimentation of a marine diatom bloom. *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 200–204.
- Dagg, M. J., J. Urban-Rich, and J. O. Peterson (2003): The potential contribution of fecal pellets from large copepods to the flux of biogenic silica and particulate organic carbon in the Antarctic Polar Front region near 170°W. *Deep-Sea Res. II*, **50**, 675–691.
- Davis, C. O. (1976): Continuous culture of marine diatoms under silicate limitation. II. Effect of light intensity on growth and nutrient uptake of *Skeletonema costatum*. *J. Phycol.*, **12**, 291–300.
- Del Amo, Y. and M. A. Brzezinski (1999): The chemical form of dissolved Si taken up by marine diatoms. *J. Phycol.*, **35**, 1,162–1,170.
- De La Rocha, C. L., M. A. Brzezinski, and M. J. DeNiro (1997): Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 5,051–5,056.
- De La Rocha, C. L., M. A. Brzezinski, M. J. DeNiro, and A. Shemesh (1998): Silicon-isotope composition of diatoms as an indicator of past oceanic change. *Nature*, **395**, 680–683.
- De La Rocha, C. L., D. A. Hutchins, M. A. Brzezinski, and Y. Zhang (2000): Effects of iron and zinc deficiency on elemental composition and silica production by diatoms. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **195**, 71–79.
- DeMaster, D. J. (1981): The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1,715–1,732.
- DeMaster, D. J., B. A. McKee, W. S. Moore, D. M. Nelson, W. J. Showers, and W. O. Smith, Jr. (1991): Geochemical processes occurring in the waters at the Amazon River/ocean boundary. *Oceanography*, **4**, 15–20.
- Dixit S. and P. van Cappellen (2002): Surface chemistry and reactivity of biogenic silica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 2,559–2,568.
- Dixit, S., P. van Cappellen, and A. J. van Bennekom (2001): Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Mar. Chem.*, **73**, 333–352.
- Dove, P. M. (1994): The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25°C to 300°C. *Am. J. Sci.*, **94**, 665–712.
- Dove, P. M. (1999): The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3,715–3,727.
- Dove, P. M. and D. V. Crerar (1990): Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 955–969.
- Dove, P. M. and S. F. Elston (1992): Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 4,147–4,156.
- Dove, P. M. and C. J. Nix (1997): The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3,329–3,340.
- Dove, P. A. and F. M. Platt (1996): Compatible real-time rates of mineral dissolution by atomic force microscopy (AFM). *Chem. Geol.*, **127**, 331–338.
- Dugdale, R. C. and F. P. Wilkerson (1998): Understanding the eastern equatorial Pacific as a continuous new production system regulating on silicate. *Nature*, **391**, 270–273.
- Einsele, W. and J. Grim (1938): Über den Kieselsäuregehalt planktischer Diatomeen und dessen Beutung für einige Fragen ihrer Ökologie. *Z. Bot.*, **32**, 545–590.
- Eretz, J., K. Takahashi, and S. Honjo (1982): In-situ dissolution experiment of radiolaria in the central North Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **59**, 245–254.
- Eyring, H. (1935): The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, **3**, 107–115.
- Fritz, S. C., S. Juggins, R. W. Battarbee, and D. R. Engstrom (1991): Reconstruction of past changes in salinity and climate using a diatom-based transfer-function. *Nature*, **352**, 706–708.
- Gasse, F., S. Juggins, and L. B. Khelifa (1995): Diatom-based transfer-functions for inferring past hydrochemical characteristics of African lakes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **117**, 31–54.
- Gautier, J. M., E. H. Oelkers, and J. Schott (2001): Are quartz dissolution rates proportional to BET surface areas? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1,059–1,070.
- Gebeshuber, I. C., J. H. Kindert, J. B. Thompson, Y. Del Amo, H. Stachelberger, M. A. Brzezinski, G. D. Stucky, D. E. Morse, and P. K. Hansma (2003): Atomic force microscopy study of living diatoms in ambient conditions. *J. Microsc.*, **212**, 292–299.
- Gehlen, M., L. Beck, G. Calas, A. M. Flank, A. J. van Bennekom, and J. E. E. van Beusekom (2002): Unraveling the atomic structure of biogenic silica: Evidence of the structural association of Al and Si in diatom frustules. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **66**, 1,601–1,609.
- Gehlen, M. and W. van Raaphorst (1993): Early diagenesis of silica in sandy North Sea sediments: quantification of the solid phase. *Mar. Chem.*, **42**, 71–83.
- Gendron-Badou, A., T. Coradin, J. Maquet, F. Frohlich, and J. Livage (2003): Spectroscopic characterization of biogenic silica. *J. Non-Crystalline Solids*, **316**, 331–337.

- Gilbert, J. Y. and W. E. Allen (1943): The phytoplankton of the Gulf of California obtained by the E. W. Scripps in 1939 and 1940. *J. Mar. Res.*, **5**, 89–110.
- Goldman, J. C. and E. J. Carpenter (1974): A kinetic approach to the effect of temperature on algal growth. *Limnol. Oceanogr.* **19**, 756–766.
- Gratz, A. J. and P. Bird (1993): Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 965–976.
- Graz, A. J., S. Manne, and P. K. Hansma (1991): Atomic force microscopy of atomic-scale ledges and etch pits formed during dissolution of quartz. *Science*, **251**, 1,343–1,346.
- Greenberg, S. A. (1957): Thermodynamic functions for the solution of silica in water. *J. Phy. Chem.*, **61**, 196–197.
- Greenwood, J. E., V. W. Truesdale, and A. R. Rendell (2001): Biogenic silica dissolution in seawater - in vitro chemical kinetics. *Progr. Oceanogr.*, **48**, 1–23.
- Greenwood, J. E., V. W. Truesdale, and A. R. Rendell (2005): Toward an understanding of biogenic silica dissolution in seawater - an initial rate approach applied between 40 and 90°C. *Aquatic Geochem.*, **11**, 1–20.
- Grill, E. V. and F. A. Richards (1964): Nutrient regeneration from phytoplankton decomposing in seawater. *J. Mar. Res.*, **22**, 51–69.
- Harrison, P. J., H. L. Conway, and R. C. Dugdale (1976): Marine diatoms grown in chemostats under silicate or ammonium limitation. I. Cellular composition and steady-state growth kinetics of *Skeletonema costatum*. *Mar. Biol.*, **35**, 177–186.
- Hecky, R. E., K. Mopper, P. Kilham, and E. T. Degens (1973): The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. *Mar. Biol.*, **19**, 323–331.
- Helgeson, H. C. (1971): Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 421–469.
- Helgeson, H. C., W. M. Murphy, and P. Aagaard (1984): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. 11. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2,405–2,432.
- Hildebrand, M. (2000): Silicic acid transport and its control during cell wall silicification in diatoms, p. 171–188. In *Biomineralization: From biology to biotechnology and medical application*, edited by E. Baeuerlein, Wiley.
- Hildebrand, M., B. E. Volcani, W. Gassmann, and J. I. Schroeder (1997): A gene family of silicon transporters. *Nature*, **385**, 688–689.
- Hoagland K. D., J. R. Rosowski, M. R., Gretz, and S. C. Roemer (1993): Diatom extracellular polymeric substances - function, fine-structure, chemistry, and physiology. *J. Phycol.*, **29**, 537–566.
- Hubbard, M. L. and J. P. Riley (1984): Kinetic studies of the rate of dissolution of silica and diatom tests in seawater. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **40**, 148–154.
- Humborg, C., D. J. Conley, L. Rahm, E. Wulff, A. Cociasu, and V. Ittekkot (2000): Silicon retention in river basins: Far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. *Ambio*, **29**, 45–50.
- Humborg, C., V., Ittekkot, A., Cociasu, and B. VonBodungen (1997): Effect of Danube river dam on black sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, **386**, 386–388.
- Hurd, D. C. (1972): Factors affecting the solution rate of biogenic opal in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **15**, 411–417.
- Hurd, D. C. (1973): Interactions of biogenic opal, sediment and seawater in the central equatorial Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2,257–2,282.
- Hurd, D. C. (1983): Physical and chemical properties of the siliceous skeletons, p. 187–244. In *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*, edited by S. R. Aston, Academic Press.
- Hurd, D. C. and S. Birdwhistell (1983): On producing a more general model for biogenic silica dissolution. *Amer. J. Sci.*, **283**, 1–28.
- Hurd, D. C. and K. Takahashi (1982/83): On the estimation of minimum mechanical loss during an in situ biogenic silica dissolution experiment. *Mar. Micropaleontol.*, **7**, 441–447.
- Hurd, D. C. and F. Theyer (1975): Changes in the physical and chemical properties of BSi from the Central Equatorial Pacific. Part 1. Solubility, specific surface area, and solution rate constants of cleaned samples, p. 211–230. In *Analytical Methods in Chemical Oceanography, Advances in Chemistry 147*, edited by T. R. P. Gibbs Jr., American Chemical Society.
- Hurd, D. C. and F. Theyer (1977): Changes in the physical and chemical properties of biogenic silica from the central equatorial Pacific: Part II. Refractivity index, density, and water content of acid-cleaned samples. *Amer. J. Sci.*, **277**, 1,168–1,202.
- Hutchins, D. A. and K. W. Bruland (1998): Iron limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime. *Nature*, **393**, 561–564.
- Icenhower J. P. and P. M. Dove (2000): The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **64**, 4,193–4,203.

- Iler, R. K. (1979): *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. John Wiley & Sons, 866 pp.
- Jacobson, D. M. and D. M. Anderson (1986): Thecate heterotrophic dinoflagellates: Feeding behavior and mechanism. *J. Phycol.*, **22**, 249–258.
- Jørgensen, E. G. (1953): Silicate assimilation by diatoms. *Physiol. Plant.*, **6**, 301–315.
- Jørgensen, E. G. (1955): Solubility of the silica in diatoms. *Physiol. Plant.*, **8**, 846–851.
- Jørgensen, S. S. (1968): Solubility and dissolution kinetics of precipitated amorphous silica in 1 M NaClO₄ at 25°C. *Acta Chem. Scand.*, **22**, 335–341.
- Kamatani, A. (1969): Regeneration of inorganic nutrients from diatom decomposition. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **25**, 63–74.
- Kamatani, A. (1971): Physical and chemical characteristics of biogenous silica. *Mar. Biol.*, **8**, 89–95.
- Kamatani, A. (1974): Studies on the dissolution of diatomaceous silica as a function of heating. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **31**, 157–162.
- Kamatani, A. (1982): Dissolution rates of silica from diatom decomposing at various temperatures. *Mar. Biol.*, **68**, 91–96.
- Kamatani, A., N. Ejiri, and P. Tréguer (1988): The dissolution kinetics of diatom ooze from the Antarctic area. *Deep-Sea Res.*, **35**, 1,195–1,203.
- Kamatani, A. and J. P. Riley (1979): Rate of dissolution of diatom silica walls in seawater. *Mar. Biol.*, **55**, 29–35.
- Kamatani, A., J. P. Riley, and G. Skirrow (1980): The dissolution of opaline silica of diatom tests in sea water. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **36**, 201–208.
- Karsten, G. (1907): Das Phytoplankton des Antarktischen Meers Nach Material der Deutschen Tiefsee-Expedition 1898–1899. *Wiss. Ergeben. "Valdivia"* bd., 2, 136 pp.
- Kato, K. and Y. Kitano (1968): Solubility and dissolution rate of amorphous silica in distilled water and sea water at 20°C. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **24**, 147–152.
- Keir, R. S. (1980): The dissolution kinetics of biogenic calcium carbonates in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 241–252.
- King, E. J. and V. Davidson (1933): The biochemistry of silicic acid. IV. Relation of silica to the growth of phytoplankton. *Biochem. J.*, **27**, 1,015–1,021.
- Knauss, K. G. and T. J. Wolery (1986): Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2,481–2,497.
- Knauss, K. G. and T. J. Wolery (1988): The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 43–53.
- Kozlova, O. G. (1964): *Diatoms of the Indian and Pacific Sectors of the Antarctic*, Moscow Publishing House Akademii Nauk. U.S.S.R., translated by the Crail Program for Scientific Translations, U.S. Department of Commerce Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, 191 pp.
- Kozlova, O. G. and V. V. Mukhina (1967): Diatoms and silicoflagellates in suspension and floor sediments of the Pacific Ocean. *Int. Geol. Rev.*, **9**, 1,322–1,342.
- Kröger, N., C. Bergsdorf, and M. Sumper (1994): A new calcium-binding glycoprotein family constitutes a major diatom cell-wall component. *Embo J.*, **13**, 4,676–4,683.
- Kröger, N., C. Bergsdorf, and M. Sumper (1996): Frustulins: Domain conservation in a protein family associated with diatom cell walls. *Eur. J. Biochem.*, **239**, 259–264.
- Kröger, N., R. Deutzmann, C. Bergsdorf, and M. Sumper (2000): Species-specific polyamines from diatoms control silica morphology. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **97**, 14,133–14,138.
- Kröger, N., R. Deutzmann, and M. Sumper (1999): Polycationic peptides from diatom biosilica that direct silica nanosphere formation. *Science*, **286**, 1,129–1,132.
- Kröger, N., G. Lehmann, R. Rachel, and M. Sumper (1997): Characterization of a 200-kDa diatom protein that is specifically associated with a silica-based substructure of the cell wall. *Eur. J. Biochem.*, **250**, 99–105.
- Ku, T. L., S. Luo, M. Kusakabe, and J. K. B. Bishop (1995): ²³⁸Ra-derived nutrient budgets in the upper equatorial Pacific and the role of "new" silicate in limiting productivity. *Deep-Sea Res. II*, **42**, 479–497.
- Kumar, N., R. F. Anderson, R. A. Mortlock, P. N. Froelich, P. Kubik, B. Dittrich-Hannen, and M. Suter (1995): Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean. *Nature*, **378**, 675–680.
- Lawson, D. S., D. C. Hurd, and H. S. Pankratz (1978): Silica dissolution rates of decomposing phytoplankton assemblages at various temperatures. *Amer. J. Sci.*, **278**, 1,373–1,393.
- Lewin, J. M. (1961): The dissolution of silica from diatom walls. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**, 182–198.
- Lindsay, W. L. (1979): *Chemical Equilibria in Soils*, John Wiley & Sons, Inc., 449 pp.
- Lisitzin, A. P. (1966): Main regularities in the distribution of recent siliceous sediments and their relations with climatic zonality, p. 90–191. In *Geochemistry of Silica*, edited By N. M. Strakhov, Academy of Science of the USSR.

- Luce, R.W., R. W. Bartlett, and G. A. Parks (1972): Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 35–50.
- Luttge, A., E. W. Bolton, and A. C. Lasaga (1999): An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite: The role of reactive surface area. *Amer. J. Sci.*, **299**, 652–678.
- Luttge, A., U. Winkler, and A. C. Lasaga (2003): Interferometric study of the dolomite dissolution: A new conceptual model for mineral dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **67**, 1,099–1,116.
- Mann, D. G. (1999): The species concept in diatoms. *Phycologia*, **38**, 437–495.
- Marshall, W. L. (1980a): Amorphous silica solubilities-I. Behavior in aqueous sodium nitrate solutions: 25–300°C, 0–6 molal. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **44**, 907–913.
- Marshall, W. L. (1980b): Amorphous silica solubilities-II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **44**, 915–917.
- Marshall, W. L. (1980c): Amorphous silica solubilities-III. Activity coefficient relations and predictions of solubility behavior in salt solutions, 0–350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **44**, 925–931.
- Martin-Jézéquel, V., M. Hildebrand, and M. A. Brzezinski (2000): Silicon metabolism in diatoms: Implications for growth. *J. Phycol.*, **36**, 821–840.
- Michalopoulos, P. and R. C. Aller (2004): Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: alteration, authigenic clay formation, and storage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1,061–1,085.
- Millero, F. J. (2006): *Chemical Oceanography*, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL., 496 pp.
- Milligan, W. O. and H. H. Hachford Jr. (1947): The effect of heat treatment on the sorption-desorption hysteresis characteristics of silica gel. *J. Phys. Colloid. Chem.*, **51**, 333–359.
- Milligan, A. J., D. E. Varela, M. A. Brzezinski, and F. M. M. Morel (2004): Dynamics of silicon metabolism and silicon isotopic discrimination in a marine diatom as a function of pCO₂. *Limnol. Oceanogr.*, **49**, 322–329.
- Morse, J. W. (1983): The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation, p. 227–264. In *Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Reviews in Mineralogy*, Vol. 11, edited by R. J. Reeder, Mineralogical Soc. America, Washington D.C.
- Müller, W. E. G. (2003): *Silicon Biomineralization: Biology - Biochemistry - Molecular Biology - Biotechnology*. Springer-Verlag, Berlin, 340 pp.
- Nelson, D. M., J. A. Ahern, and L. J. Herlihy (1991): Cycling of biogenic silica within the upper water column of the Ross Sea. *Mar. Chem.*, **35**, 461–476.
- Nelson, D. M. and M. A. Brzezinski (1997): Diatom growth and productivity in an oligotrophic midocean gyre: A 3-yr record from the Sargasso Sea near Bermuda. *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 473–486.
- Nelson, D. M. and J. J. Goering (1977): Near-surface silica dissolution in upwelling region off northwest Africa. *Deep-Sea Res.*, **24**, 65–73.
- Nelson, D. M., J. J. Goering, S. S. Kilham and R. R. L. Guillard (1976): Kinetics of silicic acid uptake and rates of silica dissolution in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *J. Phycol.*, **12**, 246–252.
- Nelson, D. M. and L. I. Gordon (1982): Production and pelagic dissolution of biogenic silica in the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **46**, 491–501.
- Nelson, D. M., P. Tréguer, M. A. Brzezinski, A. Leynaert, and B. Quéguiner (1995): Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **9**, 359–372.
- Nernst, W. (1904): Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. *Zeitschrift Physikal Chem.*, **47**, 52.
- Nriagu, J. O. (1978): Dissolved silica in pore waters of Lakes Ontario, Erie, and Superior sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 53–67.
- O'Connor, T. L. and S. A. Greenberg (1958): The kinetics for the solution of silica in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1,195–1,198.
- Officer, C. B. and J. H. Ryther (1980): The possible importance of silicon in marine eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **3**, 83–91.
- Oku, O. and A. Kamatani (1995): Resting spore formation and phosphorus composition of the marine diatom *Chaetoceros pseudocurvisetus* under various nutrient conditions. *Mar. Biol.*, **123**, 393–399.
- Paasche, E. (1973): The influence of cell size on growth rate, silica content and some other properties of four marine diatom species. *Norw. J. Bot.*, **20**, 197–204.
- Patrick, S. and A. J. Holding (1985): The effect of bacteria on the solubilization of silica in diatom frustules. *J. Appl. Bacteriol.*, **59**, 7–16.
- Pickett-Heaps, J., A. M. M. Schmid, L. A. Edgar (1990): The cell biology of diatom valve formation. *Prog. Phycol. Res.*, **7**, 1–168.
- Pollock, D. E. (1997): The role of the diatoms, dissolved silicate and Antarctic glaciation in glacial/interglacial climatic change: A hypothesis. *Glob. Planet. Change*, **14**, 113–125.
- Pugh, P. R. (1975): Variations in biochemical composition of diatom *Coscinodiscus eccentricus* with culture age and salinity. *Mar. Biol.*, **33**, 195–205

- Ragueneau, O., N. Dittert, P. Pondaven, P. Tréguer, and L. Corrin (2002): Si/C decoupling in the Southern Ocean different? *Deep-Sea Res. II*, **49**, 3,127-3,154.
- Ragueneau, O., P. Tréguer, A. Leynaert, R. F. Anderson, M. A. Brzezinski, D. J. DeMaster, R. C. Dugdale, J. Dymond, G. Fischer, R. Francois, C. Heinze, E. Maier-Reimer, V. Martin-Jézéquel, D. M. Nelson, and B. Quéguiner (2000): A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Glob. Planet. Change*, **26**, 317-365.
- Rance, S. J. (1997): Neogene biogenic silica fluxes in the eastern equatorial Pacific. PhD Thesis, University of Southampton, Department of Oceanography, 272 pp.
- Reimann, B. E. F., J. C. Lewin, and B. E. Volcani (1965): Studies on the biochemistry and fine structure of silica shell formation in diatoms. 1. The structure of the cell wall of *Cylindrotheca fusiformis* Reimann and Lewin. *J. Cell Biol.*, **24**, 39-55.
- Reimann, B. E. F., J. C. Lewin, and B. E. Volcani (1966): Studies on the biochemistry and fine structure of silica shell formation in diatoms. II. The structure of the cell wall of *Navicula pelliculosa* (Breb.) Hilse. *J. Phycol.*, **2**, 74-84.
- Rickert, D., M. Schlüter, and K. Wallmann (2002): Dissolution kinetics of biogenic silica from the water column to the sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 439-455.
- Rimstidt, J. D. and H. L. Barnes (1980): The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1,683-1,699.
- Rueter, J. G. and F. M. M. Morel (1981): The interaction between zinc deficiency and copper toxicity as it affects the silicic acid uptake mechanisms in *Thalassiosira pseudonana*. *Limnol. Oceanogr.*, **26**, 67-73
- Sarmiento, J. L., T. M. C. Hughes, R. J. Stouffer, and S. Manabe (1998): Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming. *Nature*, **393**, 245-249.
- Sarthou, G., K. R. Timmermans, S. Blain, and P. Tréguer (2005): Growth physiology and fate diatoms in the ocean: A review. *J. Sea Res.*, **53**, 25-42.
- Schelske, C. L., E. F. Stoermer, D. J. Conley, J. A. Robbins, and R. Glover (1983): Early eutrophication in the lower Great Lakes: New evidence from biogenic silica in sediments. *Science*, **222**, 320-322.
- Schlüter, M., M. M. R. van der Loeff, O. Holby, and G. Kuhn (1998): Silica cycle in surface sediments of the Southern Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, **45**, 1,085-1,109.
- Schmid, A. M. M. (1979): Wall morphogenesis in diatoms - role of microtubules during pattern formation. *Eur. J. Cell Biol.*, **20**, 125-125.
- Schmid, A. M. M. (1980): Valve morphogenesis in diatoms: A pattern-related filamentous system in pennates and the effect of APM, colchicines and osmotic pressure. *Nova Hedw.*, **33**, 811-847.
- Schmidt, M., R. Botz, D. Rickert, G. Bohmann, S. R. Hall, and S. Mann (2001): Oxygen isotopes of marine diatoms and relations to opal-A maturation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 201-211.
- Schrader, H. J. (1971): Fecal pellets: Role in sedimentation of pelagic diatoms. *Science*, **174**, 55-57.
- Schwab, D. W. and R. E. Shore (1971): Fine structure and composition of a siliceous sponge spicule. *Biol. Bull.*, **140**, 125-136.
- Shackleton, N. J. (1982): The deep-sea sediment record of climate variability. *Progr. Oceanogr.*, **11**, 199-218.
- Shapiro, I. and I. M. Kolthoff (1950): Studies of aging of precipitates and coprecipitation. XLIII. Thermal aging of precipitated silica (silica gel). *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 776-782.
- Shemesh, A., L. H. Burckle, and P. N. Froelich (1989): Dissolution and preservation of Antarctic diatoms and the effect on sediment thanatocoenoses. *Quaternary Res.*, **31**, 288-308.
- Shemesh, A., L. H. Burckle, and J. D. Hays (1995): Late Pleistocene oxygen isotope records of biogenic silica from the Antarctic sector of the Southern Ocean. *Paleoceanogr.*, **10**, 179-196.
- Shemesh, A., R. A. Mortlock, R. J. Smith, and P. N. Froelich (1988): Determination of Ge/Si in marine sediments microfossiles: Separation, cleaning and dissolution of diatoms and radiolaria. *Mar. Chem.*, **25**, 305-323.
- Shiraki, R., P. A. Rock, and W. H. Casey (2000): Dissolution kinetics of calcite in 0.1 M NaCl solution at room temperature: An atomic force microscopic (AFM) study. *Aquat. Geochem.*, **6**, 87-108.
- Smetacek, V. S. (1985): Role of sinking in diatom life-history cycle: Ecological, evolutionary and geological significance. *Mar. Biol.*, **84**, 239-251.
- Sripanyakorn, S., R. Jugdaohsing, R. P. H. Thompson, and J. J. Dietray (2005): Silicon and bone health. *Nutr. Bull.*, **30**, 222-230.
- Sullivan, C. W. (1980): Diatom mineralization of silicic acid: V. Energetic and macromolecular requirements for Si(OH)₄ mineralization events during the cell cycle of *Navicula pelliculosa*. *J. Phycol.*, **16**, 321-328.
- Sullivan, C. W. and B. E. Volcani (1981): Silicon in the cellular metabolism of diatoms, p.15-42. In *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems*, edited by T. L. Simpson and B. E. Volcani, Springer, New York.

- Sumper, M. and N. Kröger (2004): Silica formation in diatoms: the function of long-chain polyamines and silaffins. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2,059–2,065.
- Sverdrup, H. A., M. W. Johnson, and R. H. Fleming (1942): *The Oceans, Their Physics, Chemistry and General Biology*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1,087 pp.
- Swift, D. M. and P. A. Wheeler (1992): Evidence of organic matrix from diatom biosilica. *J. Phycol.*, **28**, 202–209.
- Takeda, S. (1998): Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters. *Nature*, **393**, 774–777.
- Tamburini, C., J. Garcin, G. Grégori, K. Leblanc, P. Rimelin, and D. L. Kirchman (2006): Pressure effects on surface Mediterranean prokaryotes and biogenic silica dissolution during a diatom sinking experiment. *Aquat. Microb. Ecol.*, **43**, 267–276.
- Tande, K. S. and D. Slagstad (1985): Assimilation efficiency in herbivorous aquatic organisms - the potential of the ratio methods using ^{14}C and biogenic silica as markers. *Limnol. Oceanogr.*, **30**, 1,093–1,099.
- Tole, M. P., A. C. Lasaga, C. Pantano, and W. B. White (1986): The kinetics of dissolution of nepheline (NAALSIO₄). *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **50**, 379–392.
- Tréguer, P., A. Kamatani, S. Gueneley, and B. Quéguiner (1989): Kinetics of dissolution of Antarctic diatom frustules and the biogeochemical cycle of silicon in the Southern Ocean. *Polar Biol.*, **9**, 397–403.
- Tréguer, P., L. Lindner, A. J. van Bennekom, A. Leynaert, M. Panouse, and G. Jacques (1991): Production of biogenic silica in the Weddell-Scotia Seas measured with ^{32}Si . *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1,217–1,227.
- Tréguer, P., D. M. Nelson, A. J. van Bennekom, D. J. Demaster, A. Leynaert, and B. Quéguiner (1995): The silica balance in the world ocean: A reestimate. *Science*, **268**, 375–379.
- Truesdale, V. W., J. M. Greenwood, and A. R. Rendell (2005a): In vitro, batch-dissolution of biogenic silica in seawater - the application of recent modeling to real data. *Progr. Oceanogr.*, **66**, 1–24.
- Truesdale, V. W., J. M. Greenwood, and A. R. Rendell (2005b): The rate-equation for biogenic silica dissolution in seawater - new hypotheses. *Aquatic Geochem.*, **11**, 319–343.
- Turner, J. T. and J. G. Ferrante (1979): Zooplankton fecal pellets in aquatic systems. *BioScience*, **29**, 670–677.
- Turner, R. E. and N. N. Rabalais (1994): Coastal eutrophication near the Mississippi River delta. *Nature*, **368**, 619–621.
- Turner, R. E., N. N. Rabalais, D. Justic, and Q. Dortch (2003): Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers. *Biogeochem.*, **64**, 293–317.
- Van Bennekom, A. J. (1981): On the role of aluminum in the dissolution kinetics of diatom frustules, p. 445–455. In *Proceeding of the 6th Symposium of Recent and Fossil Diatoms*, edited by R. Ross, Ottokoeltz Science Publ.
- Van Bennekom, A. J., A. G. J. Buma, and R. F. Nolt-ing (1991): Dissolved aluminum in the Weddel-Scotia Confluence and effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. *Mar. Chem.*, **35**, 423–434.
- Van Bennekom, A. J., J. H. F. Jansen, S. J. van der Gaast, J. M. van Iperen, and J. Pieters (1989): Aluminum-rich opal: An intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan. *Deep-Sea Res.*, **36**, 173–190.
- Van Bennekom, A. J. and S. I. van der Gaast (1976): Possible clay structure in the frustules of living diatoms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1,149–1,152.
- Van Beusekom, J. E. E., A. J. van Bennekom, P. Tréguer, and J. Morvan (1997): Aluminum and silicic acid in water and sediments of the Enderby and Crozet Basins. *Deep-Sea Res. II*, **44**, 987–1,003.
- Van Beusekom, J. E. E. and A. Weber (1995): Der Einfluss von Aluminium auf das Wachstum und die Entwicklung von kieselalgen in der Nordsee. *Germ. J. Hydrogr.*, **5**, 213–220.
- Van Cappellen, P. (1996): Reactive surface area control of the dissolution kinetics of biogenic silica in deep-sea sediments. *Chem. Geol.*, **132**, 125–130.
- Van Cappellen, P., S. Dixit, and J. van Beusekom (2002): Biogenic silica dissolution in the oceans: Reconciling experimental and field-based dissolution rates. *Glob. Biogeochem. Cycl.*, **16**, 1075, doi:10.1029/2001GB001431.
- Van Cappellen, P. and L. Qiu (1997a): Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. 1. Solubility. *Deep-Sea Res. II*, **44**, 1,109–1,128.
- Van Cappellen, P. and L. Qiu. (1997b): Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. 2. Kinetics. *Deep-Sea Res. II*, **44**, 1,129–1,149.
- Van de Poll, W. H., E. G. Vrieling, and W. W. C. Gieskes (1999): Location and expression of frustulins in the pennate diatoms *Cylindrotheca fusiformis*, *Navicula pelliculosa*, and *Navicula salinarum* (Bacillariophyceae). *J. Phycol.*, **35**, 1,044–1,053.
- Volcani, B. E. (1978): The role of silicon in diatom metabolism and silicification, p. 117–204. In *Biochemistry of Silicon and Related Problems*, edited by G. Bendz and I. Lindqvist, Plenum, New York.

- Walter, L. M. and J. W. Morse (1985): The dissolution kinetics of shallow marine carbonates in seawater: A laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1,503-1,513.
- Werner, D. and A. Prison (1967): Uber reversible Speicherung von Kieselsaure in Cyclotella. *Arch. Mikrobiol.*, **57**, 43-50.
- White, A. P. and M. L. Peterson (1990): Role of reactive surface area characterization in geochemical kinetic models. *ACS Symp. Ser.*, **416**, 416-475.
- Willey, J. D. (1974): The effect of pressure on the solubility of amorphous silica in sea water at 0°C. *Mar. Chem.*, **2**, 239-250.
- Willey, J. D. (1980): Effects of aging on silica solubility: A laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 573-578.
- Williams, K. M., J. T. Andrews, N. Weiner, and P. J. Mudie (1995): Late Quaternary paleoceanography of the mid-continental shelf. *Arctic Alpine Res.*, **27**, 325-363.
- Wirth, G. and J. M. Gieskes (1979): The initial kinetics of dissolution of vitreous silica in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 492-500.
- Wolff-Boenisch, D., S. R. Gislason, E. H. Oelkers, and C.V. Putnis (2004): The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 75°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 4,843-4,858.
- Wollast, R. (1967): Kinetics of the alternation of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 635-648.
- Wollast, R. (1974): The silica problem, p. 359-392. In *The Sea*, vol.5, edited by E. D. Goldberg, Wiley.
- Young, G. J. (1958): Interaction of water vapor with silica surfaces. *J. Coll. Sci.*, **13**, 67-85.

A review of solubility and dissolution rates of biogenic silica: Present and future direction

Akiyoshi Kamatani[†] and Shigenobu Takeda[‡]

Abstract

In the marine ecosystem, diatoms, which utilize silicon essentially to construct their cell walls, are the most important primary producer and play a major role in the downward export of organic carbon from the euphotic zone. Finally their debris buried in the sediments contributes to the disclosure of they past environment and climate change. An understanding of the factors that control the dissolution rates and mechanisms is important for reconstructing the modeling of the biogeochemical cycle of silicon and also for modeling the impact of carbon on global climate change.

From these aspects, we summarize and discuss the solubility and the dissolution kinetics of biogenic silica in seawater. Several factors reviewed herein that control biogenic silica dissolution are specific surface area, Al content, hydration state, aging, and the rate of degradation of organic matter encasing silica walls. Furthermore, the rate-limiting step in the dissolution processes is still poorly understood: the greatest ambiguity would seem to arise from uncertainties regarding the nature of the surface active site on the reactant and the extent to which the effective surface area changes with reaction progress. Approaches that incorporate the surface reduction appear promising, but extensive parameterization will require substantially more verification. To overcome this point, a technique such as atomic force microscopy, which makes possible the direct observation of processes occurring in the solid/solution interface, seems to promise a better understanding of the reaction mechanisms on the surface of the silica skeleton.

Concurrent measures of the kinetic dissolution of the siliceous skeleton are available for only a limited number of marine diatom species. Solubility and dissolution rates of biogenic silica should be examined by a standardized method using various and representative diatom species selected on the basis of their morphological characteristics.

Our review extends further to the biological effects on the silica dissolution in the ocean interior, such as bacterial activity, that have been shown to enhance the dissolution of biogenic silica by cleaning the frustule surfaces from the protective organic coating. Kinetic data on the biologically mediated acceleration of biogenic silica dissolution under *in situ* conditions as well as the fate of silica frustules in fecal pellets produced by mesozooplankton are lacking. An understanding of how these biological processes interact with other physicochemical factors regulating the dissolution of biogenic silica in seawater, provides a substantial future challenge.

Key words: Biogenic silica, solubility, dissolution rate, diatom

(Corresponding author's e-mail address: atakeda@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp)

(Received 26 January 2007; accepted 26 July 2007)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2007)

[†] Faculty of Marine Science, Tokyo University of Marine Science and Technology, Konan 4-5-7, Minato-ku, Tokyo, 108-8477, Japan

[‡] Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, Yayoi 1-1-1, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8657, Japan