

学 位 論 文 題 名

Mechanisms of interaction between silica and organic materials in surface environment

（地球表層環境におけるシリカと有機物の相互作用）

学位論文内容の要旨

地球表層には多種多様な有機無機相互作用があり、環境問題を含む様々な物質循環に重要な役割を担っている。例えば、湖沼水、海水、地下水等の表層水圏には、プランクトンの他、岩石や土壌粒子が流入し、さらに様々な人間活動からの有害汚染物質が流入している。その中でもここでは特に、地球表層環境におけるシリカと有機物の相互作用に着目した。それは、地球化学と環境問題の二つの面において重要だからである。シリカは地球表層無機物の代表であり、水圏には多種多様な有機物が普遍的に存在する。このような、環境中に豊富に存在する物質同士がなんらかの相互作用を起こす可能性は十分にあるが、その実体は殆ど明らかにされていない。また、放射性廃棄物の処分においても、ガラス固化体から溶出するシリカが地下水中の溶存有機物とどのような相互作用をするかを調べることは重要である。

まず、このようなシリカと有機物の相互作用の天然環境における例として、1) 有機物に富んだ褐色温泉中（札幌近郊、十勝川温泉）のシリカ、2) 珪藻（生物源シリカ）の埋没・続成過程における脱水・結晶化とそれに対する有機物の役割という事例に着目し、それぞれ分析を行った。その結果、上記の温泉水中のシリカ濃度は高く、有機物の種類によっては有機物量とシリカ濃度が比例していることが示された。また、異なる年代の珪藻（中新世の珪藻土、海底堆積物中の珪藻、海水中の現生の珪藻）一個体について顕微赤外分光法を用いて状態分析を行い、赤外スペクトルから、全ての珪藻に O-H, Si-O, Si-O-Si, Si-OH の存在が認められ、さらに、現生、表層堆積物中の珪藻中には C=O, N-H などのタンパク質様物質の存在が確認された。また、C=O や C-H などの有機物は全ての珪藻に見られ、これらの有機物は続成過程においても残されていることが示された。さらに、Si-OH/Si-O-Si 比は続成度が上がるにつれて減少するという結果を得た。この結果は埋没・続成によるシリカの脱水を示唆している。このように、従来定量できなかった初期続成過程の非晶質状態においても、Si-OH/Si-O-Si 比を用いれば珪藻の相対進化度の定量表現ができると考えられる。以上の結果は、シリカと有機物（フミン酸やたんぱく質あるいはその分解生成物）の相互作用を示唆するものである。そこで、水溶液中でのシリカの挙動（存在状態、溶解、結晶化）について、それらに対する有機物の影響を確かめるための様々な実験を行った。

実験に先立ち、天然環境における有機物の中で最も代表的な腐植物質に着目し、特にフミン酸のさまざまな状態分析を行った。本研究で用いたフミン酸試薬（Aldrich）は、動的光散乱法などから溶液状態では主に 1.3nm から 25nm の大きさで存在しており、また特徴的な紫外可視スペクトルはイオン強度などによって変化することが示された。しかし、固体状態に比べて溶液の状態分析は困難であり、さらにさまざまな方法で溶液の分析を試みることが望まれた。

このフミン酸とシリカ（シリカゲル粉末・シリカコロイド）を用いて、シリカとフミン酸の相互作用を確かめるための予備的な反応実験を行った。その結果、フミン酸は 10mg/L、イオン強度 $I=0.1M$ で約 40-50%程度粉末シリカゲルには吸着するものの、シリカコロイドには吸着しなかった。また吸着の程度はシリカ表面積よりもイオン強度に依存していた。一方、シリカゲル・シリカコロイドからの Si の溶解については、モリブデンブルー法と ICP 発光

分析法の両方で測定した。その結果、イオン強度、フミン酸濃度に関わらずオルトケイ酸量と全シリカ量はほぼ同じであることが確認された。すなわち、このシリカゲル-フミン酸実験系における溶液中のシリカはオルソケイ酸 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) として存在していることが確認された。また、溶解度・溶解速度ともにフミン酸濃度による一定の変化を示さなかった。フミン酸のシリカへの吸着とシリカからの Si 溶解は独立して起こっている可能性が示された。

さらに上記の実験を発展させて、さまざまな溶存有機物存在下でのシリカゲルの溶解実験を系統的に行った。その結果、クエン酸溶液でシリカゲルからの Si 溶解速度がかなり速く、また従来の溶解モデルにはあてはまらないことが示された。その他にも、アミノ酸溶液も初期過程における Si 溶解速度が速かった。また、フミン酸溶液も初期過程においてはシリカゲルの溶解を速める傾向を示し、また濃度に比例して溶解速度は高くなっていた。また、溶存有機物の種類によっては逆にシリカの溶解速度を下げるものも存在した。このように、シリカの溶解を速める有機物もあれば、逆に遅くする有機物も存在することが示された。

一方、シリカの結晶化に対する有機物の影響を調べるための実験も行った。まず有機物が存在しない状態で、結晶化を速めるために 180℃、アルカリ溶液中でのシリカの結晶化実験を行った。およそ 7 日で Silica-X が生成し、その後 11 日目に石英に変化した。また、有機物(アミノ酸、糖、脂肪酸)の存在下でのシリカゲルの脱水実験を行ったが、14 日でも結晶は生成しなかった。そこで、このようなシリカの結晶化の初期過程を表す指標に赤外測定による Si-OH/Si-O-Si 比を用いたところ、有機物存在下での実験生成物についてもアルカリ溶液中と同じく Si-OH/Si-O-Si 比が時間と共に減少した。さらに、この指標は天然の珪藻(土)の続成度を示すのにも使っていたもので、実験と天然試料で同じ指標を用いてシリカの“結晶度”が示されることがわかった。この Si-OH/Si-O-Si 比からは、シリカの“結晶化”は pH の影響を強く受けるものの、OH 基を持つ有機物やアミノ酸存在下で“結晶化”が若干促進される傾向があり、逆に結晶化を抑制するものも存在した。さらに、pH の影響をなくすため、pH 緩衝溶液(pH12)で実験を行ったところ、ブランク溶液では 11 日で石英が晶出するのに対し、アミノ酸溶液ではクリストバライトが存在した。クリストバライトは石英の結晶化の前段階にあたると一般的に考えられているので、アミノ酸は高い pH では逆にシリカの結晶化を阻害する傾向があると考えられた。

以上のように、地球表層環境におけるシリカと有機物の相互作用という観点から、まず天然環境中の試料についてキャラクターゼーションを行い、さらにそれを模擬したさまざまな実験を行った。その結果から、天然中にシリカと有機物が共存し、相互作用をしていると考えられる系も存在すること、さらにいくつかの実験から、有機物の種類によって影響は異なるものの、シリカの溶解や結晶化に対して有機物が何らかの作用をしていることが示された。

学位論文審査の要旨

主査	教授	中嶋	悟
副査	教授	小泉	格
副査	助教授	鈴木	徳行
副査	研究室長	Valerie MOULIN	(フランス原子力庁地球化学研究室)
副査	研究所長	Jean-Claude PETIT	(フランス原子力庁分子化学研究所)

学位論文題名

Mechanisms of interaction between silica and organic materials in surface environment

(地球表層環境におけるシリカと有機物の相互作用)

近年、地球表層の物質循環における有機無機相互作用の重要性については、多くの研究者が指摘しているにもかかわらず、その詳細は未だに明らかにされていない。それは、無機地球化学と有機地球化学という2つの異なる手法や体系が独立しており、複雑多岐にわたる有機無機相互作用に単独では取り組み得なかったことによる。

本論文は、地球表層の無機物の代表としてシリカを取り上げ、それと多種多様な有機物との相互作用を、天然現象の分析と実験室での実証的研究との両面から、様々な状態分析手法を駆使して調べた。その結果、天然の温泉水のうちフミン酸という有機高分子に富むものでは、無機的な水溶液中でのシリカの溶解度を越えたシリカが溶存しており、溶存有機物がシリカの溶解を促進していることが示唆された。そこで、様々な溶存有機物存在下でのシリカの溶解実験を行ったところ、ある種のカルボン酸やアミノ酸がシリカの溶解速度を著しく増加させることが明らかになった。

一方、含水シリカゲルの結晶化に対する有機物の影響を調べる実験を行ってみると、OH基を持つアミノ酸がシリカゲルの脱水結晶化を促進することが明らかになった。この際、赤外分光法によって測定されるSi-OH/Si-O-Si比が、シリカの脱水結晶化過程の定量的指標となることがわかった。このようなシリカの脱水結晶化過程は、珪藻等の珪質プランクトンが海底下で埋没続成により石英へ結晶化していく際、珪藻自身に含まれる蛋白質あるいはその分解生成物によって結晶化が促進され得るという重要な意義がある。以上の結果は、シリカと有機物（フミン酸やたんぱく質あるいはその分解生成物）の相互作用と、その地球表層での物質循環あるいは環境汚染問題における重要性を示唆するものである。

このようにして、シリカと有機物の相互作用を、多角的に総合的に研究した例は従来なく、この新しい研究分野の開拓と発展に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。