

第1章 珪酸塩鉱物の化学風化速度：概論

Art F. White

米国地質調査所

Menlo Park, CA 94025 米国

Susan L. Brantley

地球科学科

ペンシルベニア州立大学

University Park, PA 16802 米国

『過去の世界の破壊の跡は、私達の惑星の現在の構造物に見て取れる…。 その同じ力は、化学的な分解や機械的な激しい作用によって、最も硬い岩石さえ砕きつづけ、そして砕いた破片を海まで運びつづけている。』 ジェームズ ハットン

はじめに

珪酸塩鉱物の化学風化は、それらの鉱物が形成された時と地表条件にある時とで、熱力学的条件が異なるために生じる。一般に高温または高圧の下で、珪酸塩鉱物が獲得した固体状態の特徴は、風化の間も、鉱物組成や結晶構造、および岩石ファブリックや組織に反映されつづける。珪酸塩鉱物の風化に最も影響を与える地表での過程は、水の流動と化学組成に関連している。『風化』という言葉は、水圏と気圏と生物圏とに関連した過程に、強く依存していることを示している。

化学風化はまた、非常に広い物理的なスケールの範囲にわたる。究極的に、風化反応は鉱物表面での原子の分離と結合からなっている。これらの反応速度は鉱物表面の固体反応層や水溶液境界層に依存し、これらの層はオングストロームのスケールで測定されなければならないし、これらの組成は一般にバルクの鉱物とも流体とも異なる。風化の間に、これらの界面の化学組成は、反応物が微小孔隙中や粒界に沿って拡散することとか、微生物体や近くの植物根の上で起こる生物地球化学的相互作用など、さまざまな過程によってコントロールされた周囲の微小な環境に影響される。天然での風化速度を研究する場合に、普通、対象とされる土壌とか流域とかのようなもっと大きな系を構成するのも、同じようにこれらの微小環境である。最終的に『スケールの拡大』をつきつめると、世界的な風化速度を考察することや、世界の気候の変遷ならびに地球上の生命の発展との関連を考えることになる。これらの化学的および物理的な過程の範囲とスケールの大きさは、風化メカニズムと速度を定量化するときに大きな障害となるが、同時に多分野にわたる研究を必要とする魅力的な機会を与えてくれる。

初期の研究史

化学風化の重要性は、長い間、科学的研究において検討されてきた。ハットンの時代のような初期の地質学文献では、風化は岩石を崩壊して土壌を形成するものとされていた。この時代には、化学風化を説明するために非常に多くの提案が出されている。Darwin(1876)により、ブラジルに広範囲に見られるラテライト化作用は海底での過程によるとされたし、一方 Brongniart(1839)により、花崗岩の長石の分解やカオリンの起源は不均質な岩石類の接触によって生じる電流のせいとされた。もっと初期に書かれた文献で、Fournet(1833)と Hartt(1853)は、化学風化を火成岩の分解を促進する『炭酸を含む水の効力』であると、かなり正確にとらえていた。

Hunt(1873)は、バージニアのブルーリッジ山脈での化学風化断面が、『大気の炭酸ガス濃度がもっと高く、現在とは非常に異なった気候であった時代に影響を受けたものである』ことを報告したが、これは現在の世界的な気候研究結果と一致する。Belt(1874)は、熱帯ニカラグアで最も強く風化している岩石は森林地域に限られることを観察し、『分解している植物からの多少の酸で満たされた雨水が岩石中を浸透する』ためであるとしたが、これは最近関心がもたれている化学風化に対する植生の役割についての研究の先例である。Chamberlin(1899)は、時々起こる大きな造山運動に関連して化学風化速度が助長されると、世界的な寒冷化をもたらすような大気 CO₂ レベルの低下を生じるであろうことを、提案した。海洋における塩類の集積を基にして地球の年齢を見積もる初期の試み (Jolly, 1898) においてもまた、流出水の化学組成と河川流量に対する風化の役割は認識されていた。

野外観察に加えて、観察した鉱物風化と溶液の化学組成の関係を決定するために、室内実験も早い時期から始まった。1848年に Rogers and Rogers は米国科学雑誌 (Am.J.Sci.) に純水および炭酸飽和水による鉱物と岩石の分解および部分溶解という題目で論文を発表した。複数の装置を並行して使った実験で、『細かく粉末にした鉱物 (長石、雲母、および方沸石を含む) の一定量 (40 グラム) を緑色ガラスびんの中の一定容量 (10 立方インチ) の液体中に入れ、あらかじめ定めた時間のあいだ攪拌を行った。ろ過により分離した液体は、蒸発させて乾燥し…、そして定量分析に供した』。Bischof(1863)はこれらの結果を解説して、『もし 40 グラムの粉末ではないホルンブレンド (普通角閃石) が、これは表面積が粉末の場合の 100 万分の 1 しかないが、同様に処理され、水は 2 日毎に入れ替えられたとすれば、完全に (すべて) 溶解するのに必要な時間は 600 万年以上にもなるだろう』と推定した。これはおそらく、室内実験研究を基にした地表における風化過程に伴う時間スケールについての、最初の現実的な見積もりであった。1897年に Merrill

が彼の画期的な著作である「岩石、岩石風化、および土壌 (Rocks, Rock Weathering and Soils)」を出版した時点で、地表における化学風化速度をコントロールする主要な過程は確定され、今日風化を研究するのに用いられる基本的なアプローチの多くは示されたと結論してもおかしくない。

最近の進展

それ以来、鉱物風化をコントロールする基本的な化学過程を理解すること、そして実験室と野外スケールの両方において風化速度を定量化する努力をすること、において主な進展がなされてきた。これらの進展は、化学と物理学の他の分野の発展と並行しており、克服できないほど複雑であるとしばしば思われてきた鉱物と水を含む化学反応に対して、洞察を可能とするような統計・量子力学に基づく基本理論の発展も含んでいる。この話題について、最初の主なレビューの一つが 1981 年に鉱物学レビュー (Reviews in Mineralogy) の第 8 巻「地球化学過程のカイネティクス (Kinetics of Geochemical Processes)」として出版された。さらに、金属酸化物表面でのイオン交換過程を説明するためにもともと開発された配位子交換理論を適用することで、鉱物表面での溶解と沈殿反応に対する特定の溶存化学種の影響を区別することが可能になった。この話題は、1990 年に体系的に出版された鉱物学レビューの第 23 巻「鉱物-水界面地球化学 (Mineral-Water Interface Geochemistry)」で検討されている。最後に、比較的最近に開発された新しい分析装置により、溶液-鉱物界面の直接観察がはじめて可能になった。鉱物風化に適用された有用な技術のいくつかの例として、オージェ電子および X 線光電子分光法、X 線吸収分光法、トンネルおよび原子間力顕微鏡がある。そのような技術の適用例は、鉱物学レビューの第 18 巻「鉱物学と地質学における分光法 (Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology)」に示された。コンピュータの能力とスピードの指数関数的な向上も認めなければならない、というのはこれ無しには分析やデータの換算や解釈も可能でなくなるからである。

風化反応を特徴づける基本的な技術の発展とともに、地球の生態系および生物や水文や気候との相互作用に関して、風化が基本的に重要であることが認められるようになってきた。水質、流域の酸性化、森林伐採のような問題に関係した栄養塩循環、そして化学風化と世界の CO₂ 収支および温室効果による温暖化の間のフィードバックに関連した環境の研究において、化学風化の認識が得られてきている。天然の化学風化の過程と速度についてもっと詳細な情報を与えてくれるような、長期的な水文化学的モニタリングを実施するために必要な科学的な動機づけと資金の両方を、これらの問題は提供してくれる。研究方法には、流域における溶質フラックスの長期的記録だけでなく、土壌水の化学的および水文学的性質に基づいて風化環境を特徴づけることも含まれている。また、風化研究は、非常に広い範囲の地球化学的環境と地理的場所にわたって行われてきている。また世界の風化フラックス速度をより正確に特徴づけ、世界の風化モデルを発展させるために努力がなされてきている。

化学風化の実際的な重要性

風化を直接応用した最も古い例の一つが鉱床学に対するもので、とりわけラテライトやボーキサイト鉱床や金属鉱床の浅成富化の形成に関してである (Brimhall and Dietrich, 1987)。土壌の発達において風化が重要であることが認められたのは鉱山開発への関心よりも前にさかのぼり、土壌の肥沃度と鉱物風化の間の相互作用に関する研究は今なお農業において非常に重要である。今世紀の最後の四半期に化学風化がさらに強調されだしたのは、社会が全体としての環境の重要性および産業の発達による生態系への歪みの増加を認めるようになってきてからである。珪酸塩の風化速度を、重要な社会的関心事に適用したいいくつかの例について、これから議論する。

土壌中の無機栄養塩の発生源

化学風化は、珪酸塩岩の上にある土壌に対して、Fe や Mn や B のような微量栄養物ばかりか、Mg や Ca や K や PO₄ のような多量の栄養物を供給する。最終的にこれらの元素は植物群集により利用され再循環される (植物の鉱物栄養作用の詳細なレビューは Marschner, 1995 参照)。同じような珪酸塩岩から発達した異なる時代の土壌よりなる土壌クロノシーケンスについての最近の研究は、土壌の肥沃度と化学風化度の間の関係に興味深い洞察を与えている。図 1a は 3 つのクロノシーケンス (Jennifer Hardin, 1995; 私信) を

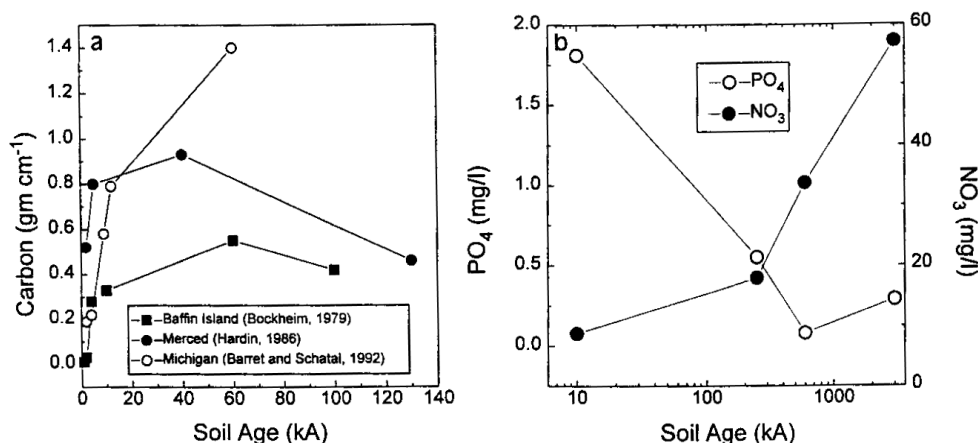


図 1. 土壌の年代に対する肥沃度の傾向 (a) 示されている土壌クロノシーケンスについての固体有機含有量の変化、および (b) カリフォルニアの Merced 土壌クロノシーケンスについての土壌水中に溶解した PO₄ と NO₃ 含有量の平均的な変化 (White et al., 1995 から)。

まとめたものを示しているが、有機炭素量 (g/cm^3) は土壤年代の関数として最初は増加するがその後減少する。このようなプロットでは、有機炭素は土壤生産力の指標として、また土壤年代は土壤風化度の指標として用いることができる。肥沃度の最初の増加は、珪酸塩風化からの無機栄養塩の放出と、水保持力を増やす粘土成分の増加の両方に関係している。しかし、古い土壤に見られるような風化が進んだ最終産物では、次第に土壤の透水性と排水性が悪化する上に、これらの無機栄養塩の供給源が最終的に枯渇してしまい、土壤肥沃度の減少を招く。

土壤水中の無機栄養塩の変動も、Merced クロノシーケンス (図 1b; White、本巻も参照) についての PO_4 および NO_3 に対して示されるように、土壤年代と意味のある傾向を示している。疑いもなく若い土壤は利用できる磷酸塩を余分に生産しており、一方古い土壤では明らかに磷酸塩は限られてくる。この傾向は硝酸塩と逆であり、植物および微生物の生産力の低下の結果として土壤年代とともに硝酸塩は増加する。結晶質岩石中の磷酸塩の主要な供給源は磷灰石であり、これは副成分相および珪酸塩鉱物中の包有物として生じている。25 万年前の Merced 土壤断面からの長石粒子中の磷灰石包有物の SEM 写真により示されるように (図 2)、結晶表面にはごく僅かの腐食が生じているだけである。取り囲んでいた長石粒子が徐々に溶解した結果、磷灰石は最近になって長石粒子表面に露出するようになったことが、この比較的新鮮な状態からわかる。Mg や Ca や K のような他の主要な栄養塩の場合では、生物群集への供給速度は、残留している珪酸塩鉱物の溶解速度に直接依存している。

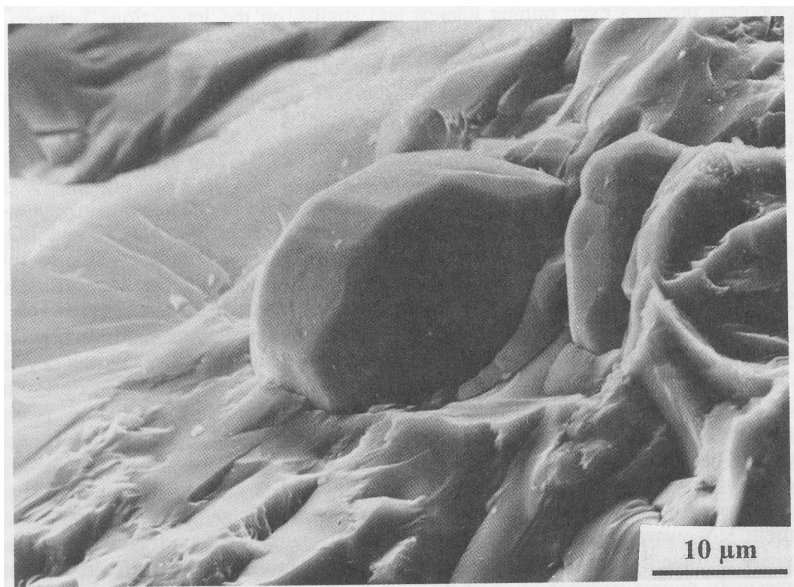
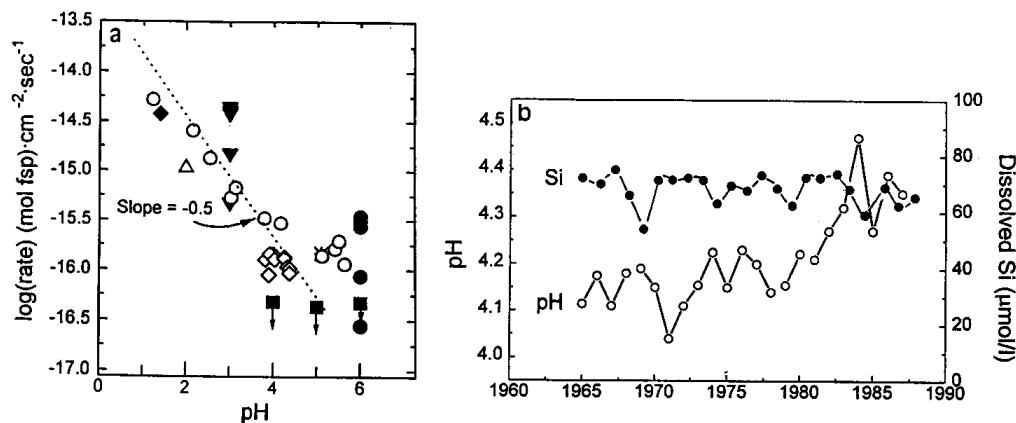


図 2. 25 万年前の Merced 土壤断面から得た長石粒子中の磷灰石包有物の SEM 写真。

流域の酸性化を減じる化学風化の役割

土壤や河川や湖の酸性化は、北アメリカおよび北西ヨーロッパの多くの場所において重大な環境上の関心事である。特に危険な地域は、花崗岩や片岩のような化学風化に抵抗力のある珪酸塩鉱物からなる基盤岩が、薄い有機層によって覆われている高地である。水素と硫黄の大気沈着物は流域の酸性化において最も認められている要因であるが、土地利用の実行も酸性化の原因となる。一つの例はウェールズとスコットランド地域での針葉樹の再植林の影響である (Farley and Werritty, 1989)。珪酸塩鉱物の化学風化は、その



ような環境において長い時間をかけて酸を中和することができる唯一の過程である。土壤帯での陽イオン交換は、塩基陽イオンが風化によって補給される場合にのみ中性化を引き起こせる。

図 3. 化学風化速度への

pH の影響。(a) 25°Cでのアルバイト溶解についての実験による速度 (Blum, 1994 から)。(b) ニューハンプシャーの Hubbard Brook からの年間平均 pH および Si 流出量の変動。

Drever (1988; 本巻も参照) により指摘されたように、酸の付加（インプット）と風化速度が実質上大きな重要性をもつ。理にかなった環境上の目標は、付加される酸の量が、酸に感受性のある流域での風化速度に等しいかあるいは小さいレベルになるように、大気への排出を減らすことである。主な未解明の問題は、この二つの過程の間のフィードバックについてである。例えば、酸の付加が減少するにつれ風化速度が減少するならば、風化とバランスをとるように酸の負荷を調整するためには、排出を大きく削減することが求められるだろう。そのような影響を評価するための最も直接的な方法の一つは、本巻で議論されているような珪酸塩鉱物溶解に対する pH の影響についての実験的研究結果に基づいたものである。異なる珪酸塩鉱物相の溶解速度は、pH の変動に異なった対応をとる。図 3a に示されるように、斜長石（アルバイト）の溶解速度は一般に中性近くの pH には感受性はないが、酸性溶液では pH の -0.5 乗で増加する (Blum, 1994) (本巻も参照)。この関係を外挿すると、流域の酸性化の始まりの臨界的な範囲である pH 5 から pH 4 へかけて、風化速度はほぼ 3 倍増加するであろうことが示される。

天然の風化速度に対する酸性化の影響について、決定的なデータはない。Hubbard Brook 実験林において全降水と表面水の化学組成について得られた 25 年間の連続記録は、おそらく酸性化に対するものの最長記録であろう (Driscoll et al., 1989)。ほぼ 4.1 から 4.4 への pH の増加 (図 3b) は、時間とともに大気からの硫酸塩の負荷が減少していることに相関している。しかし、同じ期間でのシリカ濃度は本質的に一定のままであり、流域の酸性化が減衰しても風化速度の眼に見える減少は起こっていないことを示している。対照的に、酸性化した Adirondack 流域において、土壌断面での鉱物および元素の減少をインプット／アウトプット収支と比較することによって、April et al. (1986) は現在の風化速度は過去の長期間での速度よりも 3 倍ほど加速されているであろうことを示した。Sverdrup (1990; 本巻も参照) により示されたように、測定した溶解速度を天然の酸性化問題に適用する場合、pH の影響だけでこの問題を考察することはできない。例えば、pH が減少すると、土壌と表面水中の水溶性 Al 濃度も増加させるだろうし、それは溶解を遅くするだろう。明らかに、酸性化に伴う問題は、流域での風化速度を特徴づけるという全体的な問題への取組みの中の一部である。

長期的な気候変化に対する化学風化の強い影響

過去および現在の世界の気候変化に対する強い関心は、気候と化学風化の間のフィードバック・メカニズムを定量的に理解するための努力をよみがえらせた。100 万年よりも長い時間スケールでは、地球内部からの火山によるインプット速度と地表での珪酸塩鉱物の化学風化によるアウトプット速度との間のバランスにより、大気中の CO_2 レベルは本質的にコントロールされる。珪酸塩鉱物の加水分解反応によるそのような化学風化は大気 CO_2 を緩衝することができ、したがって温室効果による世界の温度と降水量の大きな増加や減少を和らげることができる。このバランスは化石燃料の大量燃焼によりかなり攪乱されてきている。気候モデルにおける大きな不確かさの原因は、これらの気候に関する変数に対する風化速度の感度にある。もし気候における小さな変化が風化において大きな変化を引き起こすならば、フィードバックは強力であり、モデルにおける結合は強く、予想される気候の変動性は制限される。もし風化が温度と降水量の変化に比較的応答しないならば、フィードバックは弱く、世界の気候は大きな振幅で変動することが予想される。

新生代の間の気候変化（温度）と化学風化の最も詳しい記録は、海洋堆積物の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ および $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ のそれぞれの比に基づいている (図 4a,b)。大陸氷床中の ^{18}O 濃度および温度に依存した方解石への ^{18}O の濃縮の両方に起因する ^{18}O の全体的な増加は、過去 7000 万年にわたる地表温度の全体的な下降を意味している。海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は、大陸の珪酸塩岩の化学風化からの放射性 Sr のインプットと海洋底拡大に伴う熱水活動からの非放射性 Sr のインプット間のバランスを反映している。まず得られた一応の結果によれば、海洋底拡大の速度の変化は過去 3000~4000 万年間におそらく小さくなっており、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の増加は陸上の結晶質珪酸塩岩の風化能力が増加したことに関連することを、このことは意味している。

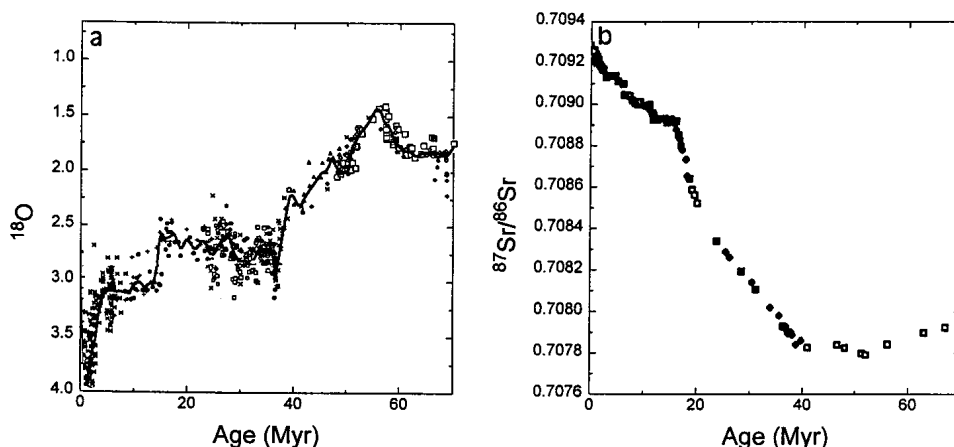


図 4. 過去 7000 万年にわたる海洋炭酸塩における同位体の傾向。(a) ^{18}O (Raymond and Ruddiman, 1992 から)、および (b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Edmond, 1992 から)。

もし海洋の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の増加が大陸岩石の風化フラックスの増加を反映しているならば、海洋の ^{18}O の記録により示される、それと対応した温度の低下は、新生代の間の風化に対して温度は影響しなかったことを示している。Raymo and Ruddiman(1992)や Edmond(1992)等は、化学風化速度は構造運動によりコントロールされ、急速な風化は、大きな降水量と流出量をもたらす氷河と山岳の影響による寒冷な山地環境で起こりやすいということを提案している(本巻の Stallard を参照)。珪酸塩鉱物の加水分解の増加による CO_2 の取り込みによって起こる可能性がある新生代の『氷室』効果は、有機炭素の埋没速度の減少、および海底玄武岩に伴う二次鉱物の風化と沈殿からの負のフィードバックにより避けられると、この説は主張している。

対照的に、Berner et al. (1983, 1994; 本巻も参照) は、大気 CO_2 の増加に伴う温度上昇と化学風化の促進との間には世界的に強いフィードバックがあることを喚起している。この温度との関係は、もっと小さな規模の流域で測定された化学フラックスがより温暖な気候で増加することにより支持されているように思われる (Velbel, 1993; White and Blum, 1995)。気候主導のシナリオにおいて、海洋の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の記録は、絶対的な風化速度の変化ではなく、風化されやすい岩石の供給源の変化により、少なくとも部分的には説明できる。例えば、放射性 Sr が増えた徴候は、ヒマラヤの源流で現在見られるように (Edmond, 1992)、異常に高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比をもつ珪酸塩岩の隆起と風化によって与えられる可能性がある。

風化速度に関連した多くの重要な問題が、この論争を解決するために取り組みられる必要がある。特定の鉱物相からの Sr の放出をコントロールするメカニズムは決定されなければならない。風化過程に対する地形の役割として、氷河作用に起因する物理浸食堆積物に対応した基盤岩の化学風化速度も重要である。

本巻の目的と内容

この本は、珪酸塩の化学風化をコントロールする基本的な過程についての現在の考え方をレビューしており、鉱物表面での反応の物理化学、これらの反応を区別して定量化するための実験計画の役割、そして水質化学・水文学・生物学・気候学が天然の系の風化において演じる複雑な役割を含んでいる。本巻の章立ては、理論的な考察から実験的研究へ、そして天然の系の特徴づけへと発展する順序で配置されている。次に、この本は、詳細にコントロールされた実験における特定の鉱物に対する、あるいは天然の風化条件に対する、定量的な風化速度データを、研究者がたやすく取り出せるような参考資料として役立つようにしたものである。この目的のために、著者にはそれぞれ特定の主題について役立つ風化速度データを表にまとめてもらうようにした。最後に、本巻は、将来の風化研究の方向についての提案や考察が議論されるようなフォーラムとして役に立つであろう。

本巻は広範な内容をもつので、化学風化の特定の側面について研究している研究者達の仕事や考え方をしばしば隔てている、重要な時間的および空間的問題に注意を向ける機会を提供している。本巻を編集している間に明らかになってきたのは、化学風化に関連した多くの問題が未解決なままであることである。これらの問題について、合意に達するような努力はなされなかった。意見の違いが様々な著者間で受け入れられており、それは本巻の各章を見てもらえばわかる。以下の節で、各章の内容を簡単に述べ、本巻の全体のテーマに対してこれらが貢献している内容をまとめてみることにする。

鉱物の溶解速度および沈殿速度を記述する場合の基本的アプローチ

化学反応を支配する化学および物理法則の基本的な知識が、地球化学的過程のカイネティクスを理解するために必要である。第2章、**鉱物の溶解速度および沈殿速度を記述する場合の基本的アプローチ**、は化学風化を理解するために、多くの異なる時空間スケールから科学知識を統合するというアプローチについてのレビューである。不均質な鉱物表面反応の溶解あるいは沈殿に対する速度則の一般形は3つの項からなり、それは pH、温度、そして親和力の効果に分けられることが提案されている。多くの場合、親和力の項が最もわかっていない。

カイネティック研究の最終目標は、反応をコントロールする原子のメカニズムを理解することである。一般的な速度式を現実のメカニズムに関連づけるために、鉱物構造を単純化し、簡単な表面種形成モデルないしはキंकサイトのような特定のサイトの表面密度を仮定することがしばしば必要である。鉱物溶解に対する現在の地球化学的データベースのほとんどは鉱物粉末を用いたフロースルー型反応器から得られたものである一方、新しい現位置での光学技術により溶解の途中で鉱物表面の像を観察できるようになった。どちらの場合も、室内実験で測定された速度を野外に外挿するために、鉱物-水境界面の面積の値を見積る必要がある。注意深い実験が行われ、そして速度式の関係するパラメータがすべて測定されれば、単位面積当りで観察されたフラックスと予想されたフラックスの比として表面積は計算できる。

地球化学カイネティクスの研究で最も新しく最も興奮する分野の一つは、アプイニシオ法を使用するものである。コンピュータの能力の指数関数的な増大で、第一原理から研究できる地球化学系の大きさは、鉱物風化の複雑な問題に関係づけられるようになるまでに拡大してきた。鉱物表面における化学結合についての研究の多くは、沸石と粘土鉱物に集中しており、その場合はその鉱物相の化学的特徴を模倣するように分子クラスターが選ばれている。もっと大型のコンピュータでは、もっと大きなクラスターが今

ではモデル化されており、より長い距離に働く力の研究を可能にしている。クラスターの計算は、ギブサイト、カオリナイト、石英、および長石については完了している。例えば、アプイニシオ法によるモデル化の結果は、テクト珪酸塩における橋かけ酸素へのプロトンの吸着は結合距離の伸長を招き、それは今度は溶解に対する活性化エネルギーを低下させることを示している。長石の低い pH での溶解に対して計算された活性化エネルギーは、実験の測定結果と一致している。塩基性の条件下では、吸着 5 座配位 Si 化学種の形成が石英の活性化エネルギーと溶解速度をコントロールすることを、アプイニシオ計算は示している。新しいコンピュータの速度は、溶解に対してもっと洗練されたモンテカルロ・モデルを発展させるのにも役立っており、この方法はアプイニシオ・モデルと表面錯形成反応モデルと観察された全体の速度の間のギャップを橋わたしするのに役立つ。

配位子交換反応としての珪酸塩鉱物の溶解

第 3 章、**配位子交換反応としての珪酸塩鉱物の溶解**は、溶解中の鉱物表面から金属が放出される反応性の傾向とメカニズムは、溶解した金属錯体の周囲での配位子交換の傾向とメカニズムに類似することに注目している。鉱物溶解速度と金属イオンに対する配位子交換定数の間の相関関係は、とりわけ金属酸化物およびオルソ珪酸塩鉱物については強いられる。しかし、もっと重合した珪酸塩鉱物については、反応性の傾向は簡単には識別できない。反応性を決定する最も重要な要因は金属-酸素結合強度である。プロトンあるいは配位子の吸着は反応性に影響するが、異なる金属結合に関連した溶解速度の変化に比べればその影響は小さい。

鉱物溶解と配位子交換の類似性は、いくつかの要因に注目することで説明できる。鉱物中の金属-酸素結合の結合距離は、溶液中での結合距離と似ている。配位数も固体と溶液間で似ている。それゆえに、鉱物の溶解速度と、その表面の酸-塩基特性および金属溶質イオンの酸-塩基特性とを相関させることは有益である。さらに、溶液中の金属と水と水間の結合の反応性を増加させる同じ配位子が、金属酸化物の溶解も増加させるに違いないことを、示すことができる。もちろん、溶液の pH は複雑さを増す要因であり、そのために表面錯体は溶液錯体とは異なってプロトン化するかもしれない。配位子交換反応のような珪酸塩鉱物溶解の一般的モデルは、反応性の傾向とメカニズムを予想する際、とくに広範囲に重合した構造をもたない珪酸塩の場合（例えばオルソ珪酸塩）には非常に役立つであろう。ある場合には、速度定数と平衡定数の間に直線的な自由エネルギー関係を導くことができるかもしれない。

輝石と角閃石の化学風化速度

イノ珪酸塩鉱物の天然および実験室での溶解速度は第 4 章、**輝石と角閃石の化学風化速度**に要約されている。実験反応器で測定された速度の解釈は、実験時間の関数としての、溶液と表面の化学組成の変化、二次相の沈殿、輸送限界、表面積変化、非化学量論的溶解、そしてカイネティックスの変化のような問題のためにはっきりしない。土壌中のホルンブレンド（普通角閃石）に対して測定された天然の腐食（エッチング）速度の比較からは、マスバランスの研究で観察されたように、実験室での速度よりも数桁遅い鉱物溶解速度が与えられる（本巻の White 参照）：いく人かの研究者は、野外と実験反応器での風化メカニズムは明らかに異なっていると述べている（本巻の Hochella and Banfield 参照）。Ca や Mg を含むイノ珪酸塩鉱物の風化速度を理解することは、長期間にわたる温度と二酸化炭素の間のフィードバックにおいて、これらの鉱物の風化が演じる重大な役割を考察する際にとくに重要である。これらの風化反応の活性化エネルギーはおそらく 80~120 kJ/mol の間である。

イノ珪酸塩鉱物に対する初期の実験は、酸素が存在しない条件で、放物線型（パラボリック）の溶解速度を示すことを実証した；しかし、その後の研究は、最初の一時的な期間の後、速度は時間に関係しなくなる（線形のカイネティックス）ことを示した。pH 3 以上の酸素が存在する条件で、Fe を含むイノ珪酸塩鉱物が線形の溶解カイネティックスを示すことを報告している研究者はいない。数千年経っても、天然系でのホルンブレンドの溶解は、表面反応に関して線形の定常状態には達しないだろう。対となった酸化と還元反応が、いくつかの Fe を含むイノ珪酸塩鉱物の表面で進行することも実証されている。

溶解速度については文献によって重大な食い違いがあり、一般に受け入れられている速度モデルはない。pH 5 での速度の測定値は 10^{-8} ~ 10^{-14} mol/m²/秒の範囲である。イノ珪酸塩鉱物の溶解カイネティックスに関する研究は十分でなく、溶液成分の相対的な影響は他の珪酸塩相に比べてあまり理解されていない（本巻の Nagy, Dove, Blum and Stillings を参照）。溶解データが利用できない時は、端成分組成の溶解速度は、速度の対数と連結度（すなわち、四面体単位当りの橋かけ酸素の数）間に観察される比例関係、ならびに一定の連結度をもつ任意の珪酸塩について、金属-溶媒交換の増加とともに増加する溶解速度に対して観察される傾向を用いて予想されるだろう。

角閃石と輝石に対する速度の対数-pH のプロットは他の珪酸塩とは異なる（本巻の Nagy, Dove, Blum and Stillings を参照）。溶解速度は中性以上で pH の増加とともに減少する傾向がある。アルカリ性領域における溶解の促進は二酸化炭素が存在しない系で観察されるだろうと、ある研究者は述べている。アプイニシオ計算によって予想されるように（本巻の Lasaga 参照）、珪酸塩鉱物の溶解速度はより高い pH で増加することが期待される。実験による実証がないことは、したがって、理論計算を否定している。一般に、大部分の Fe を含まないイノ珪酸塩鉱物に対する速度の対数-pH 曲線の傾きは小さい、ところが一方 Fe および（または）Al を含む相に対しては傾きはもっと大きいだろう。

層状（フィロ）珪酸塩の風化

大部分の他の珪酸塩鉱物とは違って、風化の間に層状珪酸塩鉱物は、特徴的に溶解もし沈殿もする。天然の系で、層状珪酸塩鉱物の核形成作用は自然に均質のみならず不均質にも起こり、成長はエピタキシー的のみならずトポタキシー的にも生じる。第5章、**層状珪酸塩の溶解と沈殿のカイネティックス**で、層状珪酸塩鉱物の反応速度についての実験的研究に関する知識の状況が要約されている。一般には、沈殿速度よりも溶解速度についてより多くのことが知られているが、その理由の大部分は沈殿実験に伴う固有の難しさのためである。実験室において、閉鎖系で純水とアルミノ珪酸塩粘土間に平衡が達成される時間スケールは2~4年程度であるのに対して、ほとんどどのような粘土も実験室でオキシ水酸化物ゲルから低温で合成することができる。しかし、希薄な溶液からの沈殿はもっと難しい。

層状珪酸塩鉱物の溶解と成長は、主に基底面とエッジ（稜）で起こる。層状珪酸塩鉱物で最も活性なサイトはエッジにおけるプロトン化または脱プロトン化した金属基であり、平衡から離れた条件下で粘土鉱物のpHに依存した溶解を主としてコントロールすると考えられているのは、エッジにおける正味のプロトン表面電荷である。この表面電荷は沈殿もコントロールするかもしれないが、この仮説を支持するデータはほとんど集められていない。反応速度をコントロールする表面化学種の正確な同定に関して、かなりの論争が続いている。エッジサイトの反応性のため、層状珪酸塩鉱物は優先的にエッジから中心へと内側に向かって溶解する。

層状珪酸塩鉱物とギブサイトに対して、 10^{-13} mol/m²/秒の桁の溶解速度が、実験室においてpH5および25℃で観察されている。滑石やクリソタイルのようなアルミニウムを含まない層状珪酸塩鉱物はわずかに速く溶解するが、ブルーサイトは数桁速く溶解する。一般に、オルソ珪酸塩鉱物および長石のように、速度は中性近くのpHに関してほぼ一定であり、高いpHおよび低いpHの両方で増加する。ほとんどの層状珪酸塩鉱物およびアルミニウムとマグネシウムの酸化物に対しては酸性条件下で速度の対数-pH曲線の傾き（しばしばH⁺に関する反応次数と呼ばれる）の絶対値は、小さな値から1.6のように大きな値まで変動する。塩基性条件下では、利用できるデータはほとんどないが、反応次数の絶対値は1に近いであろう。いくつかの実験からの証拠は、反応次数の絶対値は温度とともに増加することを示している；しかし、本当の温度依存性はよくわかっていない（本巻のLasaga参照）。層状珪酸塩鉱物について報告された活性化エネルギーは、様々な条件下で7.1~88 kJ/molの範囲にある。

層状珪酸塩鉱物の溶解に対するpHの影響は最も広範囲に研究されているが、溶解についていくつかの抑制剤（アルミニウムのような）および触媒（促進剤）（有機配位子のような）も確認されている。表面水酸基との配位子交換（本巻のCasey参照）はプロトン促進溶解と平行して生じる配位子促進溶解をもたらすと考えられている。溶解した塩濃度が増加すること、石英のような鉱物に対する観察結果と同じように（本巻のDove参照）、ある種の層状珪酸塩鉱物の溶解速度を促進させる。いくつかの研究者達は、Alの抑制と親和力の両方に関係している単純線形モデルおよび複雑モデルの両方を用いて、反応に対する親和力の影響をパラメーターとして表わしている。

風化環境におけるシリカの反応性に対するコントロール

露出した地殻の体積の20%を構成する石英はほとんどあらゆる地表環境で見られる。重合した珪酸塩鉱物の様々な種類に対する端成分酸化物として、様々な温度と圧力条件下で、詳しく研究されている。第6章、**風化環境におけるシリカの反応性に対するカイネティック的および熱力学的コントロール**では、シリカの反応性への熱力学とカイネティックの両方からのコントロールの複雑さが、とくに地表付近の条件において、検討されている。

シリカの化学的性質の複雑さは、多数の多形が形成されることから例証される。風化環境において、石英は主に碎屑性の構成物質として存在する；しかし、オパール（蛋白石）質シリカは土壤中に普通に見られ、あるイネ科植物における植物オパールの形成のように、典型的な生物活動による過程の結果であると考えられている。土壤中の石英の粒子表面構造を解釈すると、分解、破碎、溶解、そして沈殿の過程に関する情報が与えられる。しかし、多くの粒子はシリカの被膜をもち、それは典型的な非晶質であり、その下にある構造を不明瞭にしている。

シリカ多形の溶解度は、その構造の秩序度と密度の低下に伴い一般に増加する。溶解度はpH 8.5まではpHの関数としてほぼ一定であり、この範囲ではケイ酸分子が溶液中に解離して溶解度が増加している。水中で、石英表面は、プロトン化および脱プロトン化を行える表面水酸（シラノール）基に支配されている。石英表面の電荷は、これらの表面酸・塩基反応によりコントロールされ、そこでは特に吸着しているイオンは溶液中に存在しない。三重層表面モデルを用いた石英-水界面のモデル化により、水素イオンは最も内側の層（内圏錯体として）で配位結合しており、ナトリウムおよび他の類似イオンは外側の2つの層の1つに吸着することが示されている。

石英の溶解速度はケイ酸では次数が0である速度則に従うことが示されているのに対して、沈殿速度は溶液中のケイ酸に依存した次数1の速度にしたがう。したがって、このような条件に対して、石英の正味の溶解速度は、石英に関して飽和状態である溶液ではその差(1-)によって単純に決まる。この依存性は、水のみを熱水条件下で観察されているが、溶液にPbまたはNaが加えられると、この単純なふるまいからのずれが生じる。アルカリ陽イオンとシリカ界面での相互作用も、周囲の条件下で、石英と非晶質シリカの溶解速度の増加をもたらす。塩による溶解速度への影響の大きさは、pHが高くなると小さくなり、温度が高くなると大きくなる。石英の溶解に対する温度の影響は、60~76 kJ/molの範囲の活性化エネルギーで

特徴づけられる。非晶質シリカと石英の溶解速度は、正味のプロトン電荷が0の点である pH 2 で最小を示す。

風化溶液中に有機酸が存在すると、石英の溶解を促進するであろうが、アルミニウムまたは第二鉄が溶存していると溶解を抑制するだろう。鉄の被膜が存在しても、石英表面へのバクテリアの付着を助けるだろうが、もっともそのような付着による正味の影響はわかっていない。石英の溶解は、広い範囲の温度、pH、塩濃度にわたり、表面錯形成モデルを用いてうまくモデル化されている。将来には、このモデルは Al、Fe、有機成分を含んだものに拡張されるであろう。このモデルは、石英の臨界値以下の破壊カイネティックスを予想するためにも拡張されており、したがって石英でセメントされた岩石の水促進分解を理解するのに役に立つ。

長石の溶解速度

このレビューの最初で議論したように、化石燃料の燃焼からの S と CO₂ により発生した酸を中和することができる風化反応の速度に関して、大きな関心が存在する；この関心は、地殻中に最も普通にある鉱物である、長石の溶解速度とメカニズムの研究へと特に向けられている。最も研究された珪酸塩鉱物である長石およびそれらの反応速度は第 7 章、**長石溶解カイネティックス**にまとめられている。しかし、長石で実験が続けられてきたにもかかわらず、室内実験での風化速度を野外に外挿して適用すると、しばしば天然の風化を過大に予想することになる。この不一致は、反応時間、表面積と被膜、欠陥密度、不飽和流対飽和流、飽和状態、そして生物のような要因が変動することと関係するであろう。

中性 pH より大きい小さい領域では、長石の溶解速度は増加するというので、研究者の観察は一致しており、これはふつうは混合酸化物表面のプロトン化と脱プロトン化が原因である。速度の対数-pH 曲線に示される谷の形は、オルソ珪酸塩鉱物（本巻の Brantley 参照）、層状珪酸塩鉱物（本巻の Nagy 参照）、および石英（本巻の Dove 参照）に対しても観察されているが、イノ珪酸塩鉱物（本巻の Brantley 参照）についてははっきりとは立証されていない。長石の表面プロトン化の解釈は、長石表面のプロトン-陽イオン交換および溶脱が速いために困難になっている。大部分の研究者達は、溶解速度はアルミノールまたはシラノール基のプロトン化の関数であると推定しているが、最近の研究およびアプイニシオ計算の結果は、橋かけ酸素のプロトン化が、とくに酸性条件下で溶解速度をコントロールしている可能性を示している。長石溶解に対するたくさんのモデルは、原子論によるものから、溶脱層への表面種形成／拡散、そしてマクロ的な表面形態モデルにわたる。

1 とか 2 という極端な pH 値で、溶脱された長石表面はさまざまに重合したケイ素に富む非晶質層からなる。高い pH 条件下で数十万年かけて風化された天然の長石表面は、Na・Ca・K の浅い溶脱を示す。一般に、Si に富む層が形成するはずのこのような pH 領域で、長石の溶解速度は非晶質シリカよりも速く、溶脱層を通る拡散が律速であるとは考えられない。

アルバイトとカリ長石に対する溶解速度の測定値の大部分は、pH 5~8 の範囲で 10^{-12} ~ 10^{-13} mol/m²/秒の桁の速度で、約 50 kJ/mol という溶解に対する見かけの活性化エネルギーをもつことを示す。アノーサイトの溶解速度はもっと速く、見かけの活性化エネルギーは 80 kJ/mol に近い。層状珪酸塩鉱物および石英のように、平衡から離れた条件下で溶存 Al はアルカリ長石の溶解を抑制することを、いく人かの研究者達は実証している。しかし、アルミニウムへの依存性はアノーサイトの溶解に対しては実証されていない。有機キレートも長石の溶解速度を強く増加させることが観察されており、他の珪酸塩鉱物に対して観察される結果と一致している。大部分の研究者達は、アルミニウムと錯体を作る配位子の能力と、溶解を促進し得る能力との間に相関があると信じている。研究者達は、長石の溶解は、ふたたび層状珪酸塩鉱物の溶解と同じように、反応の絶対的な自由エネルギーが減少するにつれて減少することも実証している。しかし、層状珪酸塩鉱物および石英と違って、塩溶液は酸性条件下で長石の溶解カイネティックスを減少させる。

風化に対するミクロ的アプローチ

本巻の後半は、天然の風化過程の観察に基づいて珪酸塩鉱物の風化速度を説明している。はじめに述べたように、空間的スケールの範囲は、天然系での風化速度を定量化する際の最重要問題であり、章立てはスケールの増加の順にしてある。第 8 章、**風化を研究するためのミクロ的アプローチ**は天然環境でのミクロ的スケールの風化に関して重要であるがしばしばよく理解されていない問題について議論している。特定の表面に関係する問題は、反応速度への表面形態の役割、表面自由エネルギー、物理的な表面積と反応する表面積との相関、および反応速度を決定する際のステップや転位構造のような特定の反応サイトの役割を含んでいる。

この章は、内部表面と外部表面が風化反応において演じる役割を区別することを、とくに強調している。短時間での平衡から離れた反応を考慮するような実験的研究とは異なり、一次鉱物を伴う多くの天然の風化反応は、透過型電子顕微鏡（TEM）観察から実証されるように、内部反応フロントに沿って起こっており、これらの場所の近くに二次相の生成を伴っている。そのような場合、化学反応がどのように起こり、化学的輸送の速度はどうであり、そのようなサイトからどのように移るかを決める際に最も重要で基本的な要因は、溶解している鉱物の微細組織の特徴である。固体状態の違いの上に、そのような条件下での水およびそれに伴う溶存化学種の特性は、限られた空間の物理的大きさと基質（反応物）の特性しだいで異なる。

1 つのモデルが提示され、化学風化に対するミクロ的環境の役割を調べるために用いられている。この

アプローチにおいて、内部風化は、一次／二次界面への物質フラックスおよびそこから物質フラックスが、拡散過程によってコントロールされる空間として定義されている。拡散は、また、非常に小さい孔隙空間のなかの水の粘性と化学的性質の違いに影響される。生成した化学種がそのような空間から外に移動するのが遅いため、一次鉱物の溶解は飽和に近い条件で起こるのに対して、二次鉱物生成速度は孔隙空間への必要な反応物（もしあれば）の拡散により制限される。二次相の核形成は、二次鉱物が一次鉱物から直接に構成成分を受け継げる半-固有の（コヒーレントの）境界によって、増大するであろう。そのような過程は、風化反応における核形成の障害を乗り越える際に重要である。

土壌における風化速度

土壌は地球の陸地表面の大部分を覆っており、岩石が分解して土壌を形成するということは早くから知られていたため、土壌における風化の特徴を記述した膨大な研究結果が生み出されてきた。しかし、現代の土壌科学の分野では、生物圏と粘土のような風化産物との相互作用を主に問題にできており、最終的に土壌の発達に到達するような一次鉱物の風化速度についての研究は十分になされてきてはいない。第9章、**土壌中の珪酸塩鉱物の風化速度**、で議論されているように、土壌環境は化学風化に関していくつかの独特の特徴を示す。風化過程の研究において、土壌断面は物理的に近づくことが可能であり、しばしばその垂直方向における空間的な特徴づけを行うことができる。

土壌シーケンス（順序）の概念は、一つの従属ないし変動土壌特性および多数の独立ないし固定土壌特性に関して定義されるが、風化過程についてのわれわれの理解を単純化するためにも大きな重要性をもっている。変動土壌特性は、母材、気候、地形、時間、そして生物を含む。土壌シーケンスの例として、時間の長さが変わること以外は同じ条件で風化している河岸段丘および海岸段丘に発達したクロノシーケンス、および降水量と温度の違いに主に影響された土壌を定義するクライモシーケンスを含む。土壌の特長な点は、土壌において観察される化学組成と鉱物組成の変化に基づいた長期的速度および土壌における溶質の移動を反映する短期的速度の2つの予想値によって、風化速度を議論できることである。もし他の土壌特性が一定のままならば、短期的速度を時間で積分すると、長期的速度を定義する固体状態マスバランスに帰着するはずである。一致しないときは、他の土壌特性が時間とともに変化していることを示すだろう。

第9章は、定量的な風化速度を決定する多くの方法と例を示している。サプロライト断面の風化速度を計算し、土壌発達速度に対する気候の影響を証拠立てるためのアプローチが示されている。鉱物風化速度を計算するために土壌溶質フラックスを使用することは、特定の鉱物相の溶解と沈殿に対して溶質化学種を順番に関連づけるマスバランス式を解くことを含んでいる。溶質マスフラックスを得るには、透水率の見積りまたは、塩化物のような保存性のトレーサーに対するインプット／アウトプットバランスに基づいて、土壌を通る流体フラックスを決定する必要がある。

風化速度の計算には、特定の鉱物表面積に対してマスバランスをノーマライズする必要がある。表面積の特徴づけのためのアプローチは、マクロ的な幾何学的見積りとミクロ的な BET 測定を含む。これらのアプローチによって決定される表面積は、風化強度とともに土壌鉱物表面が粗くなり、そして孔隙が増えるにつれ、だんだんと食い違いが大きくなる。速度定数の変動に対する他の理由は、鉱物表面の反応性への土壌年代の影響、流体滞留時間と反応性鉱物表面に対する水文的不均一性の役割、土壌溶液 pH の影響、種形成作用と反応親和力、そして最後に植生と気候の影響を含む。

流域での風化速度

集水域あるいは流域は、一般に測定可能な表面水流量を提供する水文学的単位について定義されている。一般に、地質・水文・地形・気候について流域で均質性が大きければ大きいほど、風化過程を特徴づけるために役に立つ。近年における流域研究での大きな進展は、Coweeta および Hubbard Brook の研究のような例で示され、そこでは化学風化、栄養塩循環、嵐による流水イベントのような水文過程、および気候を含んだ、統合された生態系アプローチが用いられている。そのような研究のほとんどは、植生のある温和な気候での中～高程度の起伏のある地域を含んでいる。これらの研究の多くは、酸性沈着、農業形態の変化、そして森林伐採のような特定の環境への関心に答えを出すためにも始められてきている。影響を受けた流域が、化学風化に強い影響を与える可能性のある過程において、もとのままの状態であるとは考えられない。

第10章、**流域での風化速度**で議論されているように、流域研究での主要な地球化学的目標の一つは、元素のインプットとアウトプットフラックスを定義することである。年間の単位流域面積当りのマスフラックスにノーマライズされた化学風化速度は、降水、乾性沈着、吸着、および生物体（バイオマス）分解からのインプットフラックスと、河川流出、脱着、および生物体分解からのアウトプットフラックス間の正味の差である。これらの項目のそれぞれが個々の流域でどの程度正確に測定または見積られるかも、異なる流域での化学風化速度の違いを生む要因として議論されている。そのような違いは、温度と降水量に主に依存する気候、異なる鉱物相の相対的な溶解速度をコントロールする岩石相、および化学的風化と物理的風化の相対的な重要性をコントロールする地形の起伏に起因すると考えられる。他の重要な要因は、一般に定量化がもっと困難であるが、植生の型と密度および流域土壌の分布と深さの影響である。

議論される中心的問題の一つは、流域のフラックスを特定の鉱物相に対する定量的な溶解速度へ変換する方法である。土壌の場合におけるように、この問題は、特定の鉱物の表面積および鉱物表面と浸透して

いる天水との間の接触の大きさと時間に直接関係している。これらの問題は、少なくとも一部は、実験による溶解速度と流域フラックスに基づく鉱物に対して計算された風化速度との間に観察される見かけの食い違いの原因であることを、本章は指摘している。他の問題は、鉱物表面の老化 (aging)、二次保護層の形成、溶解を抑制する溶質の存在、および野外溶液が熱力学的飽和に近いことに関係している。

実験による風化速度と土壌および流域の風化速度を調和させる方法

前に示したように、化学風化速度は多くの環境問題を考慮する時に重要である。第 11 章、**実験によるカイネティックスを使った野外風化速度の見積り**で議論されているように、これらの関心は、現在観察される（静的）水文化学条件を説明するため、あるいは将来の環境条件に基づいた可能性のある変化（動的）を予想するために使える、特に土壌と流域スケールでの、地球化学モデルを開発しようとする努力を促している。そのような流域モデルが風化のカイネティックスと速度をどの位広くかつ詳しく一体化できるかは、モデルの最終目標、公式化、そして複雑さに応じて非常に変わる。開発の 3 つのレベルは次のようである：（1）特定の研究地におけるインプットフラックスとアウトプットフラックス間の正味の差に基づいて一定の風化速度を割当てること、（2）任意に、あるいは土壌特性の関数として決定され、そして溶液 pH により修正された、標準速度を割当てること、そして（3）実験データから決定された鉱物速度定数を一体化するような地球化学風化モデルを開発すること。

第 11 章には、風化反応のモデル化に適用できる実験カイネティックスのデータベースのために必要な規準についての詳しい議論がされている。遷移状態理論を、反応速度に対する塩基、Al、CO₂、および pH のような個々の化学的要因の影響を分離するために使えるようにする方法、ならびに化学風化を陽イオン交換、栄養塩の取り込み、土壌の化学的性質、および水文の性質に関係したフラックスに結びつけるように、どのようにしてマスバランス式がつけられるかも議論されている。これらの過程は統合されたコンピュータモデルに一体化されるが、それは天然の土壌と流域条件に対して補正されると、実験によるデータベースから予想される速度を比較したり評価したりするための道具として役立つ。これらの予想された風化速度は、流域収支、Sr 同位体、および土壌鉱物損失（ロス）から決定された速度と比較される。このモデルから導かれる重要な結論は、別々に化学的要因を考察すると、風化に対するこれらの相対的な影響の見積りをしばしば不正確にすることである。例えば、pH を減少させる流域の酸性化は、風化を増加させることが期待されるかもしれない。しかし、そのような酸性化はまた重大な Al を移動させ、それは同時に溶解速度を遅らせ、したがって反応速度を減じる傾向がある。統合モデルを考察すると、実験による溶解速度と天然の風化速度の間により良い一致をもたらすことになる。

化学風化と物理風化

天然系での削剥と浸食の速度を定量化する際の重大な問題の一つは、物理風化と化学風化の間の結びつきの複雑さである。第 12 章、**関連する化学浸食と物理浸食**は 2 種類の物質：風化による固体生成物および溶解した溶質負荷、が流域を通り移動することをまさに強調している。ほとんどの地球化学の研究者は物理風化と化学風化の間の相互作用に注目しないけれども、景観を変える固体運搬の重要性は地質学においてはもっとよく研究されていて、数多くの文献がある。

化学風化は、岩石を分解することにより物質の物理的移動を促進し、そして物理風化は、岩石物質に対する水の接触を増加させて鉱物表面積を増やすことにより化学風化を促進する。2 つの型の浸食が定義される：風化制限浸食では、運搬過程の速度は化学風化（およびゆるんだ物質の同時生成）速度を超える；運搬制限浸食では、化学風化速度は運搬速度を超え、新鮮な基盤岩への水の接触が制限されるまで土壌は発達しつつける。ある種の岩石相あるいは環境はどちらの型にも該当しない：例えば、未固結堆積物は岩石物質を分解するために化学風化を必要としない。そのような堆積物は、特に植生に保護されていない所では、流域面積当りの堆積物の流出が最大となることがしばしばある。同様に、氷河浸食は大規模な堆積物の流出を生じ、そこでは岩石の化学的分解は重要でない役割しか果たさないように思われる。

地表面は定常状態に達していないかもしれないが、定常状態浸食の概念により、化学風化と物理風化に関係する単純なモデルが発展してきた。このような単純なモデルでは、流域から出て行く固体フラックスと溶存フラックスの合計は、流域内で分解された基盤岩の質量に等しくなければならない。これらのフラックスの定量化は、フラックスをどのように測定できるかということに大きく依存し、それは代表的な溶質と固体の負荷フラックスを長期間にわたり採取することによってのみ達成できる。溶存負荷は測定しやすいが、溶存負荷と懸濁負荷を正確に分離することは困難であるし時間もかかるので、しばしば単純に操作上の定義によらねばならない。懸濁物の採取法の進歩で、今では研究者はフラックスを見積るために速度重みつき平均試料を採取することもできるようになっている。しかし、河床物質の運搬の見積りは依然として河川流量研究における誤差の大きな原因である。

河川の固体フラックスと溶質フラックスに関係するモデルは、珪酸塩鉱物と炭酸塩鉱物の風化の相対的重要性、流出量の影響、および景観発達への適用、において予想をするのに用いることができる。流出量が小さいと、珪酸塩風化はより効果的であり、一方流出量が大さいと炭酸塩風化がより速い。このモデルはまた、珪酸塩フラックス（固体と溶質）は流出量に比較的感受性がなく、一方炭酸塩フラックスはこの変数の強い関数であることを予想している。そのようなモデルの結果は、乾燥地域において浸食に強い炭酸塩岩からなる景観が観察され、熱帯地域ではそのような景観は一般に無いことと矛盾しない。これらの定常状態物理・化学浸食モデルの将来的な用途は、土地利用と景観の発達の研究への直接の適用であろう。

化学風化およびその大気 CO₂ と気候への影響

前に議論したように、珪酸塩風化、世界的な CO₂ 変化、および地球気候への長期的影響の間のフィードバック過程について、重大な研究がなされてきている。第 13 章はこれらのつながりの基礎をなす基本的な概念をレビューしている。もし大気 CO₂ が増加すれば、温室効果による世界的な温暖化がおこる。しかしもし珪酸塩風化による CO₂ の取り込み速度も温度上昇とともに増加するならば、負のフィードバックが与えられる。逆に、もし CO₂ が減少すれば、世界的な寒冷化がおこり、風化による CO₂ の取り込み速度は減少する。地質時代にわたって風化速度に影響を与える他の要因も考慮されている。数百メートルに及ぶ世界的海水準の上昇と下降は、大陸の陸地量に重大な変動を生じさせ、それは珪酸塩岩と非珪酸塩（炭酸塩）岩の風化の比に影響を与える。活動的な構造運動は物理浸食を促進し、一次珪酸塩鉱物の露出を増大させる。山脈の隆起も、氷河作用による岩石細粒化を増進させ、降水量を増加させるような山岳地形効果を生む。

風化に影響する最後の要因は、植生の広がりや種類における長期的な変動の役割である。維管束植物は、過去 4 億年にわたり進化してきたが、様々な方法で長期の世界的な風化に影響を与えているだろう。高等植物はその根から有機酸を分泌して、岩石から栄養塩を得るために風化を促進する。対照的に、初期の結果は、地衣類のような始原的な植物に関連して風化が促進されたというような事実をほとんど示していない。植物からの有機物リターは分解して CO₂ と有機酸になり、これらは風化のための新たな成分を提供する。植物はまた浸食に抵抗して土壌を固定する役割を行い、水を保持できるようにする。そして広域的なスケールで、植物は蒸発散を通じて水を再循環して、降水量を増加させる。

太陽放射のような他の要因の見積りとともに、従来研究されてきた風化過程は定量化され、過去 6 億年にわたる地球大気 CO₂ レベルの予想に使えるモデルへと一体化されている。維管束陸上植物の出現の重要性を論証する感度分析が示されている。また、世界気候モデル（GCM）における CO₂ の感度は、温度のフィードバックを予想しているが、用いられた正確なモデルに関係なく、その相互関係はかなり強いことを示す結果が議論されている。

異なるスケールにおける風化

カイネティックモデルの考え方

Lasaga（本巻）により指摘されたように、鉱物風化—原子、反応器、基盤岩、流域、あるいは世界的なスケールのどれであろうと—を表現するための速度式を決める場合、実験による観察と化学カイネティックスの基本概念の両方に調和していなければならない。十分理解され注意深くコントロールされた系に対して正しくパラメーターづけされた速度式は、他の系に外挿する際にも役立つであろうことが期待される。反応が記述どおりに正確に分子間で生じるような素反応を基にした速度式に対して、予想された速度は、反応のメカニズムが Laidler（1987）が示したものと同じであるような新しい系に外挿できるだろう。したがって、十分コントロールされた系で化学カイネティックスを測定することと、鉱物反応の速度とメカニズムを表現する理論モデルを開発することに大きな努力が注ぎ込まれている。この巻で議論されるような速度式に対しては、速度定数、活性化エネルギーと前指数因子、親和力項、表面錯形成項、そして表面積項を含んだ、いくつかの項目がパラメーターとして決められねばならない。

ある系から別の系へと次々に速度を測定して外挿するという、この一般的な努力に関して、いくつかの哲学的アプローチが現れてきている。一方で、『楽観的カイネティック家』は、実験室での溶解カイネティックス、表面錯形成反応、および鉱物表面積の注意深い測定が、原子表面から世界までの様々なスケールで鉱物風化に対する予知的モデルを生み出すであろうと信じている。他方でためらっているのが、これらの要因の正確なパラメーター決定が、有効に予想できるやり方にいずれ到達できるかどうか疑問しいと思っている『悲観的カイネティックス家』である。これら後者の地球化学者は、天然の風化カイネティックスは十分に定量化されないか、たやすく予想できないであろうと信じているが、定量化の試みは理解を進める有効な過程であることは知っている。

実際に、どの地球化学モデルの研究者も、風化問題を議論するスケールに基づいて、彼らが提案するモデルに合った複雑さのレベルを厳密に選択している（本巻の Sverdrup）。複雑さのレベルとは、それらの系について測定されねばならないパラメーターをさしている。モデルがより大きなスケールの系をシミュレートしようとするにつれ、モデルは関心のあるスケールで測定可能なパラメーターを代表的にとりこもうとし、もっと小さなスケールで測定される他のパラメーターは無視するか捨て去ることになる。例えば、流域のマスバランスモデルは陸地の単位面積当たり（すなわち、ヘクタール当たり）に典型的にノーマライズされ、一方化学反応器での溶解のマスバランスモデルは鉱物の表面積当たり典型的にノーマライズされる。

モデルが世界の風化あるいは大陸の風化のスケールに到達するまで（本巻の Berner）、風化は、主要なリザーバー間の、地表陸地面積でノーマライズされた、フラックスを記述する式よりなる系として解析される。この系のアプローチは、正確な速度を再現したり、基本的メカニズムを解明することはできないが、重大な変数の変化に対する世界的な系の反応性についての見通しを与える。したがって、Berner（本巻）のモデル化は、原子スケールでの風化反応の複雑さのすべてをパラメーターとして決めないで、長時間スケールにわたって地球の地圏、水圏、および気圏を通る二酸化炭素の流れについて研究者に理解させることに成功している。しかし、そのようなモデルは、基礎をなす化学と物理の原理に合わせて、フラックスを特

微づける数学的表現を用いるという制約に直面している。一つの例は、世界的なスケールでの風化速度は、実験スケールでの反応速度における温度の影響を記述するアレニウスの式に従うという仮定であろう。さらに、他の変数またはフラックスまたはリザーバーが、風化過程に明らかに寄与しているものよりもっと重要であるかどうかについて、研究者は常に検討を続けなければならない。

異なるスケールでの関連するモデル

本巻の中で示された意見の不一致がある領域の多くは、異なるスケールで開発された風化モデルに関する理念的な問題にかかわっている。アプイニシオ計算は、原子スケールで起こる基本的な反応について我々に教えることはできるが、そのような計算は、溶解が実際に起こっていると思われる鉱物表面のキンクでの溶解をシミュレートするのに十分な原子について行うことはできない。同様に、我々は新しい顕微鏡技術を用いてキンクの密度測定を始めることはできるが、BET 表面積の測定をキンク密度あるいは反応性表面積に関係づけられるモデルを持つに到っていない。したがって溶解についての表面錯形成モデル（本巻の Casey and Ludwig 参照）は BET 表面積に対してノーマライズされるのが普通であるが、それは現在まだ測定できない状態にある反応性表面積に比べて測定が可能であることが理由である。化学反応器から流域ヘスケールを変えるために、モデルでは普通、風化は土壌粒子表面で主に起こると仮定し、それは陸地の面積、土壌孔隙率、および粒子の形状を基にした幾何学的表面積から典型的に見積られている（本巻の White）。

しかし、Hochella and Banfield（本巻）は、天然試料において基盤岩の微小割れ目や粒子の内部孔隙に沿って風化が生じている多くの事実を指摘し、これらが BET 表面積のための窒素吸着の測定中に検出されたりされなかったりすることや、幾何学的表面積の評価においては確実に無視されていることなどを示している。したがって、実験室から流域ヘスケールを変える問題は、全体のマスバランスに関与する成分の主要なフラックスを提供する流路を決定し、そのような流路で優勢なメカニズムによる溶解速度を実験室でどのように測るかを決定し、そしてその通路に沿った鉱物表面積がどのようにモデル化できるかを決定する問題になる。

鉱物表面積

流路が定義されている系では、鉱物表面積のパラメータは、それゆえに、原子表面から化学反応器へそして野外へ外挿するのに使われるようなスケール決めのパラメータを表わす。不運にも、最も普通に使われる速度式で、このパラメータはたぶん最もよく理解されていない。たいていの実験家は溶解カイネティックスをノーマライズするために BET 表面積を用いるけれども、Brantley and Chen（本巻）は、多くの相について、速度と表面積間には非線形関係があることを指摘している。したがって、ほとんどあらゆる速度式は BET 表面積への直接的な速度依存を仮定しているけれども、この仮定を支持する事実はほとんど集められておらず、反応性と全表面積の間の差を調べた研究さえほとんどない。同様に、流域マスバランス研究（本巻の Drever）と世界モデル（本巻の Berner）は典型的に陸地面積によりノーマライズされるが、フラックスと陸地面積間の比例関係は単純でも直に結びついたものでもないだろう。繰り返すと、流域のマスバランス研究に対して、系を通る水の流路、およびその流路に沿う鉱物表面積／水容量比は、溶存成分の全フラックスを決定するであろう。

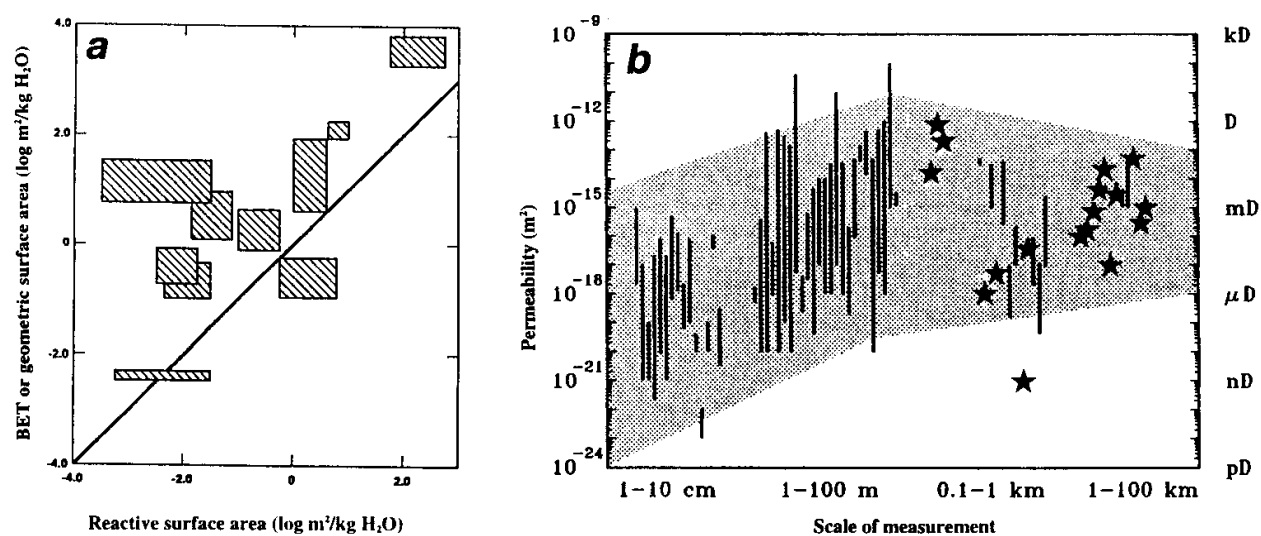


図 5. (a) 野外で観察されたフラックスを実験室で仮定された反応速度定数で割ることにより計算された反応性表面積に対してプロットされた、10 の野外実験において溶解または沈殿反応の起こっている土壌および帯水層物質について見積られた幾何学的または BET 表面積の比較（White and Peterson, 1990 から）。各四角枠は、研究に伴う誤差とともに、それぞれの研究地域を示す。すべてのデータの出典は White and Peterson (1990) にまとめられている。反応性表面積 > BET/幾何学的表面積にプロットされている一つの研究は、低い反応速度および低く見積られた表面積によって特徴づけられる玄武岩質ガラスに対してなされたものである；反応性表面積 =

BET/幾何学的表面積を示す直線上に直接プロットされている一つの研究は、(溶解よりも)沈殿がモデル化された唯一の研究と珪酸塩よりも炭酸塩が調べられた唯一の研究をまとめたものである。(b) 特徴的な測定のスケールに対してプロットされた、透水性の単一分析値(星印)と分析値範囲(縦線)(Clauser, 1992 から)。1~10 cm スケールでなされた測定は一般に実験室でのものであり、一方現場の試錐孔でなされた測定や広域で決定されたものは、それぞれ 20m~1km および 1~100km のスケールにプロットされている。すべての測定について、地理的な位置や参考文献は Clauser (1992) にまとめてある。影をつけた領域はデータの一般的な傾向を強調している。

鉱物表面積は熱力学的に定義されるが (Lewis and Randall, 1961)、パラメータとしては操作上において定義されなければならない。我々が White and Peterson(1990)に従って、実験室で仮定された反応カイネティックスに基づいて『反応性の』表面積を計算するために、ある野外系で測定された溶解フラックスを用いるならば、ある野外系に対して我々が計算した反応性の面積は、幾何学的または BET 表面積よりもほとんど例外なく小さい(図 5a)。したがって、スケール決めパラメータである表面積は、センチメートルの空間寸法をもつ実験室に比べて、キロメートルの空間寸法をもつ野外系で測られた時に低い値をもつ。

類似の現象がダルシー透水性で観察されており、それはまた測定のスケールの関数として変動する(図 5b)：典型的にダルシー透水性は、実験室での手のひらサイズの小さな試料について測定された時よりも、大きな野外系のスケールで測定された時に大きい (Clauser, 1992)。透水性における不一致についての一般的な説明は、測定のスケールが大きくなればなるほど、流れ系の測定により到達できる流路の不均質性が大きくなり、そして特にマクロな孔隙や割れ目が流れに対して『バイパス』としてますます作用しうることである。この点で、透水性はより大きなスケールで測定されると一般に増加するということから、カイネティックな見積りにおいて大きなスケールでは反応性の表面積の減少が観察されるということ、部分的に説明できる：実験室から野外へ移ると、流路の不均質性は増加し、溶解に対して効果的な表面積は『バイパス』通路に沿う水の流れが増すにつれ減少するだろう。

しかし、溶解反応において複雑さを増すもう一つの重要なことは、親和力の項が固有に示す化学反応の非線形的性質である：反応は溶液の飽和状態が増加するにつれて抑制される。したがって、鉱物表面積/水容積が最も高い流路にちょうど沿って、反応速度は親和力の影響のためにおそらく最も遅くなるだろう。この親和力の影響の研究は、したがって最も重要なものである (本巻の Blum and Stollings 参照)。

輸送と反応の結合

輸送と反応を結合させるためには、野外系での鉱物風化速度の正確な定量化は、流体の移流、拡散、および化学反応を結びつけるような、将来開発される数値モデルによらなければならないだろう。そのような体系は、内部孔隙、ミクロとマクロな孔隙、そして割れ目に沿う、溶解からの相対的なフラックスの寄与を評価しうるのであろう。そのような体系でのみ、我々は流路、鉱物表面積/水容積、流体滞留時間、そして反応の進行を同時に計算できるであろう—しかしながら、これらのパラメータのうち最も簡単なものでさえ、適当な方法で野外で同時にうまく測定することはできない(例えば、Konikow, 1986)。流体の流れと反応を結びつけようとする体系は、限られた時間と空間スケールに使われるだけだが、だんだんと利用できるようになってきている(例えば、Steeffel and Van Cappellen, 1990 参照)。

そのような体系のすべてのパラメータを決めることは、空間的に広いスケールでは不可能なままに終わるかもしれないが、いま関心のある系での基礎的な物理的および化学的変数に『最高の』入力を与えるために、我々は野外と室内の両方で測定データを集め続けることが必要であろう。パラメータに最高の入力値があっても、そのような体系の正当性を実証することはできない (Bredehoeft and Konikow, 1993)、けれども、注意深く一度に一つの変数を分けて取りだし、そして結合した数値モデルと比較するような、野外実験のたゆまぬ工夫と改良により、我々の理解を進歩させ続けることはできよう。このような意味での野外実験には、標高の影響を解析した Drever and Zobrist(1992)、および風化に対する排水の影響を分離した Brantley et al.(1993)の実験、そして土壌クロノシーケンスにおける風化速度の詳細な計算 (White et al., 1995) がある。

一時的状態に対する定常状態

前の議論で固有な仮定は、定常状態の溶解速度は、管理できる時間枠で実験室あるいは野外において測定できるというものである。多くの実験家は、ゆっくり溶解する珪酸塩相に対して定常状態での溶解カイネティックスを測定したと主張している。しかし、これらの実験結果の解析からは、溶解速度は最初は速く始まり、実験の間に遅くなり、定常状態には達しないことがしばしば示されている。Brantley and Chen (本巻) および White (本巻) によりまとめられているように、野外でのいくつかの珪酸塩鉱物の風化速度もまた定常状態に達しない可能性を示す事実があることもまとめられている。例えば、Mogk and Locke(1988)は、10 万年経っても土壌中で風化したホルンブレンド粒子表面は定常状態の組成に達しておらず、粒子の風化は時間とともに遅くなり続けていることを示していると主張している。

同様に、流域からの溶解フラックスを調べている研究者は、環境が攪乱された後に、溶質フラックスの長く続く一時的変化が起こることに気が付いている：実際に、風化景観が定常状態に達するのにどれ位の時間が必要なのか知られていない (本巻の Stallard 参照)。Stallard が指摘するように、定常状態の概念は、あらゆる地表の物理と化学の両方の風化の理解を必要とし、そしてある状況は定常状態に達するかもしれ

ないし、他の場合は気候のような外因関数に応じて一時的な状態を常に示すかもしれない。これに関して、生物過程と風化の結びつきがどのような時間スケールで起こるのかもよく理解されていない。したがって、室内と野外との食い違いのもう一つの理由は、大きな時間スケールにわたるスケール決めから起こるだろう：もし定常状態が一般に珪酸塩風化に対して達成されないならば、溶解実験が長ければ長いほど（あるいは土壌年代が）、ある鉱物表面の風化速度は遅くなるだろう。そのような現象は、多くの珪酸塩鉱物で観察される天然での溶解速度の遅さを部分的に説明するだろう。

結 論

化学風化カインेटックスの文献の要約と案内を本巻で提供することにより、我々は、理論、実験測定、そして天然観察のスケールの橋渡しを試みた。各章あるいはアプローチ間の不一致は、したがって、すべてのスケールで化学風化を理解する際の固有の問題を示している。現在行われている鉱物風化の研究に対する多くの新しいアプローチが、次代において我々の理解をよりよく前進させてくれるのに役立つと、我々は感じている。

引用文献

- April, R.R., Newton, R. and Coles, L.T. (1986): Chemical weathering in two Adirondack watersheds: Past and present-day rates. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **97**, 1232-1238.
- Barrett, L.R. and Schatal, R.J. (1992): An examination of podzolization near Lake Michigan using Chronofunctions. *Canad. J. Soil Sci.*, **72**, 527-541.
- Belt, T. (1874): *The Naturalist in Nicaragua*. Chicago, University of Chicago Press, 326p.
- Berner, R.A. (1994): 3GEOCARBII: A revised model of atmospheric CO₂ over phanerozoic time. *Am. J. Sci.*, **294**, 56-91.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C. and Garrels, R.M. (1983): The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci.*, **283**, 641-683.
- Bischof, G. (1863): *Lehrbuch der Chemischen und Physikalischen Geologi*. Bonn, Adolph Marus, 232p.
- Blum, A.E. (1994): Feldspars in weathering. In: Parsons, I. (ed.), *Feldspars and Their Reactions*. Netherlands, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 595-629.
- Bockheim, J.G. (1979): Properties and relative ages of soils of SW Cumberland peninsula, Baffin Island. *Arctic and Alpine Re.*, **11**, 289-306.
- Brantley, S.L., Blai, A.C., Cremeens, D.L., MacInnis, I. and Darmody, R.G. (1993): Natural etching rates of feldspar and hornblende. **55**, 262-272.
- Brimhall, G.H. and Dietrich, W.E. (1987): Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 567-587.
- Bredehoeft, J.D. and Konikow, L.F. (1992): Ground-water models cannot be validated. *Adv. Water Res.*, **15**, 75-83.
- Brongniart, A. (1839): Observations sur la structure intérieure du *Sigillaria elegans* comparée à celle des *Lepidodendron* et des *Stigmaria* et à celle des végétaux vivants. *Archives du Muséum d'Histoire Naturelle, Paris, Tome I*, 405-461.
- Chamberlin, T.C. (1899): An attempt to frame a working hypothesis of the cause of glacial periods on an atmospheric basis. *J. Geology*, **7**, 545-584.
- Clauser, C. (1992): Permeability of crystalline rocks. *EOS Trans. Amer. Geophys. Union*, **73**, 233, 237-238.
- Darwin, C. (1876): *Geological Observations on the Volcanic Islands and Parts of South America Visited during the Voyage of the HMS 'Beagle'*. London, Smith and Elders, 239p.
- Drever, J.I. (1988): *The Geochemistry of Natural Waters*. New Jersey, Prentice Hall, 359p.
- Drever, J.I. and Zobrist, J. (1992): Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3209-3216.
- Driscoll, C.T., Likens, G.E., Hedin, L.O., Eaton, J.S. and Bormann, F.H. (1989): Changes in the chemistry of surface waters. *Envir. Sci. Technol.*, **23**, 137-142.
- Edmond, J.M. (1992): Himalayan tectonics, weathering processes and the strontium isotope record in marine carbonates. *Science*, **258**, 594-597.
- Farley, D.A. and Werritty, A. (1989): Hydrochemical budgets for the Loch Dee experimental catchments, southwest Scotland (1981-1985). *J. Hydrology*, **109**, 351-368.
- Fournet, M.J. (1833): *Memoire sur la Decomposition des Minerais d'origine ignee et leur conversion en Kaolin*. *Ann. de Chimie et Physique*, **LV**, 240-256.
- Harden, J.W. (1987): Soils Developed in Granitic Alluvium near Merced, California. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1590-A**, 68p.
- Hartt, C.F. (1853): *Geologia e geografia fisica do Brasil*. Sao Paulo, Companhia Editoria Nacional, 329p.
- Hunt, T.S. (1874): *Proceedings Boston Society Natural History*, **16**, 115-117.
- Konikow, L.F. (1986): Predictive accuracy of a ground-water model: Lessons from a post audit. *Ground Water*, **24**, 173-184.
- Jolly, J. (1898): An estimate of the geological age of the earth. *Sci. Reans Royal Dublin Soc.*, **7** (ser.2), 23-66.
- Laidler, K.J. (1987): *Chemical Kinetics*. New York, Harper and Row, 531p.
- Lewis, G.N. and Randall, M. (1961): *Thermodynamics* (Revised by Pitzer, K.S. and Brewer, L.). New York, McGraw-Hill, p.482.
- Marschner, H. (1995): *Mineral Nutrition of Higher Plants*. London, Academic Press, 529p.
- Merrill, G.P. (1906): *A Treatise on Rocks, Rock Weathering and Soils*. New York, MacMillan.

- Meybeck, M. (1987): Global chemical weathering of surficial rocks estimated from dissolved river loads. *Am. J. Sci.*, **287**, 401-428.
- Mogk, D.W. and Locke, W.W., III (1988): Application of auger electron spectroscopy (AES) to naturally weathered hornblende. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2537-2542.
- Raymo, M.E. and Ruddiman, W.F. (1992): Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature*, **359**, 117-122.
- Rodgers, W.B. and Rodgers, R.E. (1848): On the decomposition and partial solution of minerals and rocks by pure water and water charged with carbonic acid. *Am. J. Sci.*, **5**, 401-405.
- Steeffel, C.I. and Van Cappellen, P. (1990): A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2657-2677.
- Sverdrup, H.U. (1990): *The Kinetics of Base Cation Release Due to Chemical Weathering*. Lund, Sweden, Lund University Press.
- Velbel, M.A. (1993): Temperature dependence of silicate weathering in nature: how strong a feedback on long-term accumulation of atmospheric CO₂ and global green house warming? *Geology*, **21**, 1059-1062.
- White, A.F. and Peterson, M.L. (1990): Role of reactive-surface area characterization in geochemical kinetic models. In: D.C. Melchior and R.L. Bassett (eds.), *ACS Symp.*, Ser. 416, 461-475, Am. Chem. Soc., Washington, DC.
- White, A.F. and Blum, A.E. (1995): Effects of climate on chemical weathering rates in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1729-1747.
- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., Bullen, T.D., Harden, J.W. and Peterson, M.L. (1995): Chemical weathering of a soil chronosequence on granitic alluvium a: Reaction rates based on changes in soil mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta* (in press).