

研究論文

田沢湖湖底に堆積する珪藻被殻の形態及び化学構造に関する検討

布田潔**, 高見夏基**, 小笠原正剛**, 成田修司***

Investigation of the Morphology and Chemical Structure of the Diatoms Frustule Found in the Bottom Sediments in Tazawa-ko Lake

Kiyoshi Fuda **, Natsuki Takami **, Masataka Ogasawara ** and Shuji Narita ***

Abstract

We analyzed the morphology and chemical structure of diatoms frustule for two annual sediment samples taken at the bottom of Tazawa-ko Lake (Lake center), and the change of diatom distribution along the depth direction was examined. As a result, we got the following conclusion. (1) SEM observation revealed that diatoms frustule deposited in the surface of the boom sediment in 2003, whereas it was found in a part deeper than 7 cm in 2011. (2) The shape of the frustule was found to be mostly “Taiko”-type (Cyclotella). (3) The existence of the diatoms frustule was commonly supported by the halo appearing in XRD, the shift of Si-O stretching vibration in FT-IR toward the higher wavenumber side, and the analysis of the profile of ^{29}Si NMR.

1. はじめに

秋田県仙北市にある田沢湖は、我が国において最も深い湖（最大深度 423.4m）であり、その全域が田沢湖抱返り県立自然公園に指定されている景勝地としても知られている。その形状は、直径約 6 kmの円形をしており、沿岸部から急激に切れ込み、全体として大きなシャレーの様な概形をしている。流入河川は小規模な沢しかないが、人工水路として玉川と先達川から導水路が入り込み、生保内発電所を経て玉川に流出している。これらの人工的な導水は、1940年から始められたが、玉川温泉に源を持つ酸性水の影響を受け、田沢湖の水質は酸性化が進行し、それまで生息していた生物、特に淡水魚のほとんどが死滅した。田沢湖の固有種であったクニマスの「絶滅」も、これが原因とされている。

その後、いくつかの経緯を経て、平成元年より国土交通省管轄の石灰石中和処理施設が完成、操業を開始した。この施設は、玉川温泉湧水のうち温泉施設で利用される部分を除きその約 8 割を源泉から直接導入し、pH が 3.5 以上になるように石灰石で中和

した後、玉川支流の渋黒川へと放流している。この効果は田沢湖の水質にも現れ、当初 4 台まで低下していた pH も 5 を超え、目標値の 6 に近づきつつあった。ところが平成 14 年頃から源泉の酸度が急激に上昇し、中和処理施設では、この変化に対処すべく石灰石使用量の増加などの対策を講じたが、田沢湖を含む下流域で pH が低下する現象が見られるようになった。中和処理施設稼働後の田沢湖（湖心）における pH、および、潜在的酸性成分である Fe^{3+} と Al^{3+} イオン濃度の経年変化を図 1 に示した。平成 14 年を境に pH の低下と Al^{3+} イオン濃度の上昇の様子が分かる。

秋田県ではその原因の究明と田沢湖の水質改善を

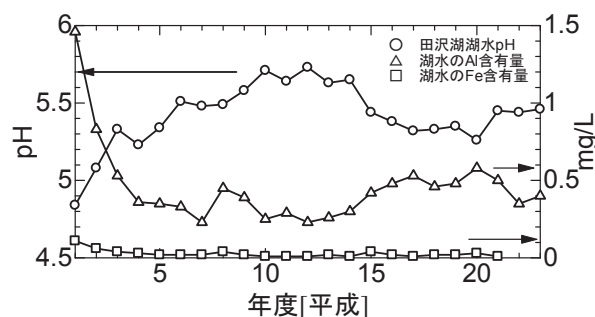


図 1. 田沢湖（湖心）における pH, Al^{3+} , Fe^{3+} イオン濃度の経年変化

2017 年 8 月 2 日受理

**秋田大学大学院理工学研究科物質科学専攻応用化学コース, Applied Chemistry Course, Department of Materials Science, Graduate School of Engineering Science, Akita University

***秋田県健康環境センター, Akita Research Center for Public Health and Environment (機能物質工学専攻 2001 年修了, 現在秋田県由利地域振興局)

めざし、平成 24 年 6 月に「田沢湖水質改善検討会」を設置した⁽¹⁾。またこれに先立ち、秋田県健康環境センターと秋田大学のグループはこの問題での共同研究を開始した。我々は、前報告において、平成 23 年 8 月に採取された湖底の底質ボーリングコア試料を分析し、表面から 7 cm より深い部位に珪藻の被殻が比較的高密度に存在していることを示した⁽²⁾。この知見を上記検討会で紹介したところ、同検討会委員であった秋田県立大学の片野登先生から、平成 15 年に採取され、未開封の状態で保管されている同種のコアサンプルをご提供するご提案を頂いた。この試料を前述の試料と比較することで平成 15 年～平成 23 年にいたる田沢湖湖底の底質の変化、特に珪藻の被殻の堆積状態の経時変化に関する知見を得る新しい可能性が生まれた。

本報告の目的は、平成 15 年～平成 23 年の間に時を隔てて採取された田沢湖（湖心）湖底の底質ボーリングコア 2 試料について、主に珪藻被殻の形態、化学構造、底質の分布状態を明らかにすることである。そのために、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察に加え、化学的構造解明のため、X 線回折（XRD）、赤外分光（IR）および ^{29}Si 、 ^{27}Al 固体高分解能核磁気共鳴分光（NMR）による解析を行った。これらの結果について田沢湖の表面で採取された水質の経時変化と比較対照し、関連性を検討した。

2. 実験

2.1 コアサンプル

本研究では、2 種類の底質コア試料を用意した。それぞれの採取日、採取地点、採取者（保管者）は以下のとおりである。（1）平成 15 年（西暦 2003 年）9 月 16 日、田沢湖湖心底部、片野登秋田県立大学教授（以後“H15CORE”と略記）、（2）平成 23 年 8 月 23 日、田沢湖湖心底部、秋田県環境センター（同上“H23CORE”）。これらの底質コアは内径 5 cm のアクリル筒を底質に挿して採取し、その後冷蔵保存された。これを筒から取りだし、乾燥後、色調の変化及び自然なひび割れを手掛かりに、H15CORE では 8 つに、H23CORE では 4 つに分画した。分画の位置を図 2 に示した。分画した各層の湿潤状態での色調は H15CORE では上部から下部になるに従い、灰（第 1 層）、灰白（第 2 層）、灰（第 3 層）、暗灰（第 4 層）、暗褐（第 5 層）、褐（第 6 層）、暗褐（第 7 層）、黒褐（第 8 層）と変化した。また、H23CORE では、褐（第 1 層）、暗褐（第 2 層）、灰（第 3 層）、暗褐（第 4 層）と変化した。

2.2 分析

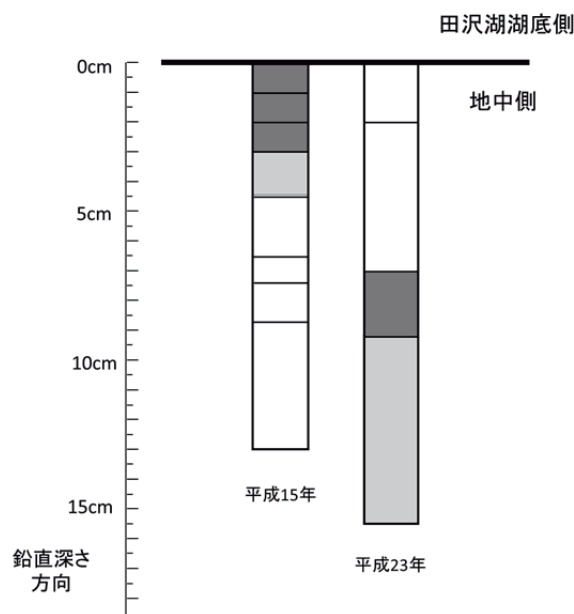


図 2. 底質コアサンプルの分画位置および珪藻被殻検出層（図中でハッチされた部分）

分割された各層の試料は実験室において 70℃、24 時間で乾燥させた後にメノウ乳鉢を用いて粉砕し分析用試料とした。

2.2.1. 走査型電子顕微鏡（SEM）

試料の微細形状及び表面状態について、走査型電子顕微鏡（日立社製 S-4500, 秋田県産業技術センター所有）を用いて SEM 像観察を行った。試料粉末は試料テーブル上にカーボンテープを用い固定し、金蒸着した後観察した。

2.2.2 粉末 X 線回折法（XRD）

作製した試料について、X 線回折装置（H15CORE: 株式会社リガク製 Ultima 秋田大学所有；H23CORE: 同社製 RINT 2500, 秋田県産業技術センター所有）を用いて粉末 X 線回折の測定及び定性分析を行った。測定には対陰極に Cu を使用し、スキャンスピードは $2^\circ/\text{min}$ 、走査範囲は $2\theta = 3 \sim 70^\circ$ ないしは 100° として測定した。

2.2.3. フーリエ変換赤外線吸収スペクトル法（FT-IR）

FT-IR スペクトルは、H15CORE については、反射法を用い、フーリエ変換赤外分光光度計（JASCO 社製、FT-IR6300 モデル、秋田県産業技術センター所有）、H23CORE については KBr タブレット透過法を用い、同種光度計（パーキンエルマー社製 S2000 型、同秋田大学）を用いて $370 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の

波数範囲で測定した．解析において，試料の化学結合とりわけて Si-O の伸縮振動に着目した．

2.2.4 固体高分解能核磁気共鳴スペクトル法 (NMR)

各試料の Si, Al 周りの局所構造を解析するために日本電子(株)製 JNM-ECA500 (磁場強度 11.7 T) を用いて NMR スペクトルを測定した．粉末状態の試料を，外径／内径：3.2／2.2 mm のジルコニア製試料管に充填し， ^{29}Si については MAS/DD 法および CP/MAS 法で， ^{27}Al では MAS (シングルパルス) 法で測定した．主な測定条件は次の通りである．共鳴周波数 ^{29}Si ：99.3 MHz； ^{27}Al ：130.3 MHz，観測幅 ^{29}Si ：40 kHz； ^{27}Al ：100 kHz，化学シフトの基準物質 ^{29}Si ：テトラメチルシラン (TMS)； ^{27}Al ： $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，試料回転速度 ^{29}Si -CP/MAS：6 kHz； ^{29}Si -MAS/DD：15 kHz； ^{27}Al -MAS：15 kHz， ^{29}Si ：パルス角 $\pi/2$ ； ^{27}Al ： $\pi/12$ ． ^{29}Si -CP/MAS での ^1H 接触時間は 5 ms である．

3. 結果と考察

3.1 SEM 像

H23CORE について，前報で第 3 層と第 4 層に珪

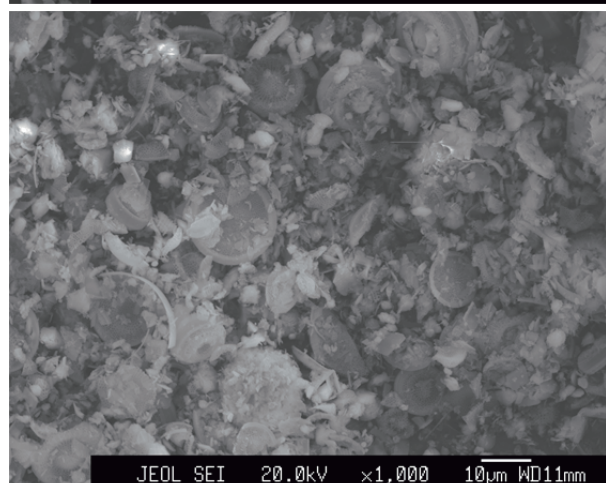


図 3. H15CORE (上), H23CORE (下) 中の珪藻被殻の写真

藻の被殻が観測され，特に第 3 層には密度高く存在していることを報告した．今回これに加え，H15CORE について SEM 観察を行ったところ，このコアでは，第 2 層を中心に第 1 層から第 4 層の分画において珪藻被殻が観測され，それより深部にあたる第 5 層から第 8 層ではほとんど観測されなかった．珪藻被殻の出現の様子を図 2 の各コアの図中にハッチングで表示した．これを見ると平成 15 年の湖底底質においては極表層付近に珪藻被殻が堆積していたが，平成 23 年では珪藻被殻はより深部に移動し，この 8 年の間に新たに堆積した底質には珪藻被殻は含まれていないことがわかる．

この 2 つのコア中で最も珪藻被殻密度が高い H15CORE 第 2 層と H23CORE 第 3 層の SEM 写真を図 3 に示す．両者を比較してわかることは，いずれもいわゆるタイコ型珪藻 (Cycrostephanos⁽³⁾) の被殻を多く含んでいることがわかる．また，その形状を比較すると，平成 15 年の方が各被殻の輪郭がよ

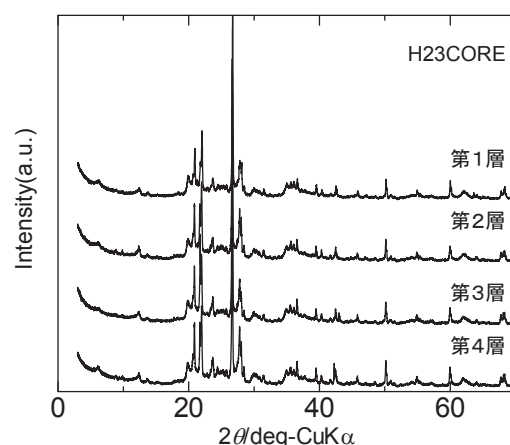
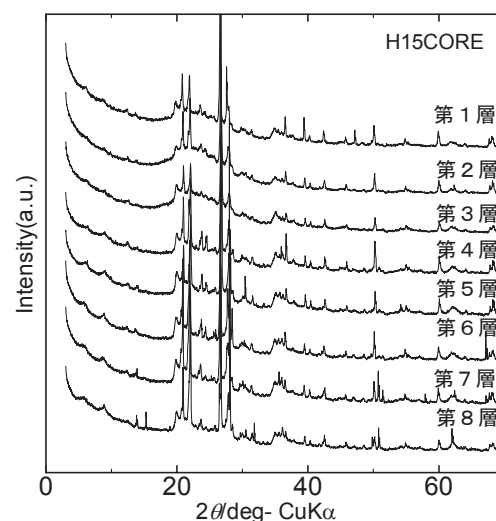


図 4. H15CORE (上), H23CORE (下) の XRD パターン

り明瞭に見え、23 年ではこれが崩れているように見える。このことは、8 年の経年により、湖底における流動により珪藻被殻が部分的に磨滅した結果とみることができる。

3.2 XRD パターン

H15CORE 及び H23CORE の XRD 測定結果を図 4 に示す。いずれの試料にも石英、長石類の比較的強いピークが共通して見られ、また天然ゼオライトであるモルデナイトおよびクリノプリロナイトに帰属しうる回折が観測された。また層状粘土鉱物に特有の $2\theta = 20^\circ$ および 35° 付近から始まる広角側に尾を引く非対称な反射が見られた。底面反射 (001) に相当する回折から緑泥石、モンモリロナイト、雲母類の存在が示唆された。これら観測された鉱物は玉川流域に比較的多く分布している鉱物であり^③、小和瀬川、湯淵沢、大深川をはじめ玉川ダムに流入する大小の沢を経由して流下したものと考えられる。

これら 2 組の XRD パターンの中で、注目されるのは、 $2\theta = 25^\circ$ 付近にブロードなハローが見られることである。このハローは H15CORE では上方に位置する第 1 から第 3 層、深度にして 0 から 3 cm の範囲の分画試料で観測され、特に第 2 層で強く表れている。一方 H23CORE では、下方に位置する第 3、第 4 層でみられ、深度では 7 から 15.5 cm の範囲で観測される。このブロードな反射は非晶質のケイ酸類によく見られるものであり、珪藻の被殻を構成するシリカ質に帰属しうるものと考えられた。

3.3 FT-IR スペクトル

田沢湖底質の FT-IR スペクトルの特徴を見ると、測定法の及び分光器の違いにより、波数に若干のずれがあるが、 $1000\text{ cm}^{-1} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ にケイ酸塩化合物中の Si-O の伸縮振動、 3450 cm^{-1} 付近に水及び水酸基の O-H の伸縮振動に帰属しうる吸収が確認された。また、 1640 cm^{-1} 付近には粘土層間やゼオライト細孔内の水分子の変角振動に帰属される吸収が確認された。ここで Si-O の伸縮振動のプロファイルに注目すると、図 5 に見られるように、いずれの分画試料でも少なくとも 2 本の成分を含み、最大ピーク的位置が H15CORE では上層 (1~4 層) において高波数側に、下層 (5~8 層) では低波数側にシフトする傾向が見られる。一方、H23CORE では、高波数側へのシフトは下層 (3, 4 層) で見られている。Si-O 伸縮振動のダブルットは、低波数側は層状の粘土鉱物、高波数側は非晶質のケイ酸塩にそれぞれ帰属が可能であり、H15CORE では上層、すなわち湖底の表面付近に、また、H23CORE では表面から 7 cm よ

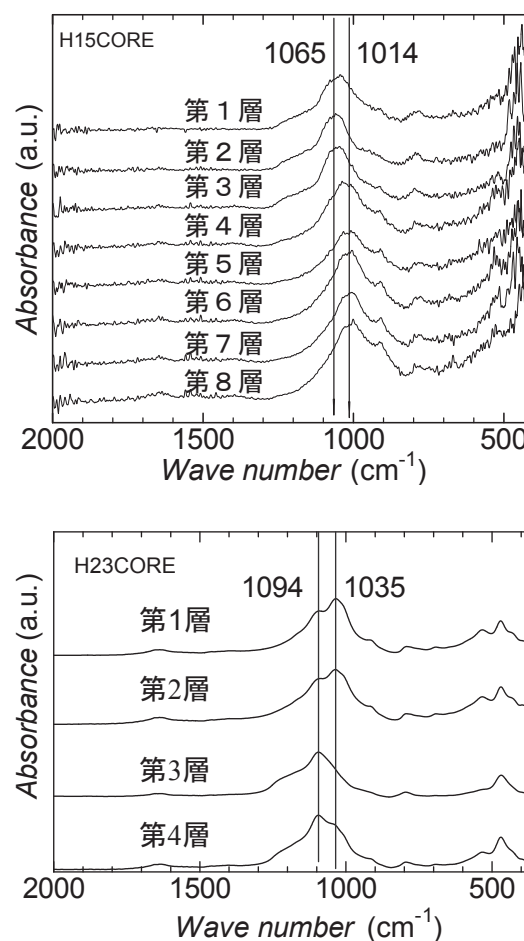


図 5. H15CORE (上), H23CORE (下) の FT-IR スペクトル

り深い層に Si-O の 3 次元的ネットワーク構造の成分が増加することを示している。

3.4 NMR スペクトル

H15CORE については第 1 層、第 4 層、第 8 層の 3 試料、H23CORE については第 1 層から第 4 層の 4 試料について NMR を測定した。結果は珪藻被殻の含有部位の違いに対応した差異が見られるものの基本的に類似の傾向が見られた。ここでは H23CORE について以下に述べる。

図 6 上に第 1~4 層試料 (図中上から下) の ^{29}Si -MAS/DD NMR スペクトルを示す。第 1 層試料では、 -93 ppm と -108 ppm にピークが見られ、第 2 層試料もこれに類似した。 ^{29}Si -MAS/DD NMR スペクトルのケミカルシフトは、 SiO_4 四面体の結合 (角度、Si-O 距離、ヘテロ原子の存在) により変化する。例えば、縮合度の差異では 3 次元のネットワーク構造 Q^4 が形成されヘテロ原子を含まないときは、 $-114 \sim -102\text{ ppm}$ 付近にピークが見られ、層状構造 Q^3 、鎖状

あるいは環状 Q^2 ではそれぞれ 10 ppm 程度低磁場にシフトすることが知られている⁽⁴⁾。また、Si 近傍に Al などのヘテロ原子が酸素を介して存在する場合も低磁場シフトする。このことから、複雑な天然由来混合物である本試料では単純な帰属は難しいが、第 1, 2 層試料には、 SiO_4 四面体ネットワークが 3 次元に結合した化合物と、粘土鉱物のように 2 次元 (層状) に結合した構造を持つ化合物が存在していると推測される。一方、第 3, 4 層試料では第 1, 2 層試料とは異なるスペクトルとなり、-111 ppm が極大となりその低磁場側に幾つかのピークが見られた。これは、第 3, 4 層試料は、 SiO_4 四面体ネットワークが 3 次元に連結している構造が主であることを示している。

図 6 下に、水素原子に隣接した Si を検出する ^{29}Si -CP/MAS NMR スペクトルを示す。交差分極 (CP: Cross Polarization) 法では、 1H 核から ^{29}Si 核へ分極移動させることにより感度が向上するが、 1H 付近の情報を選択的に得るため、 1H 含有量が少ない局所構造では逆に信号が得られない。このことを利用して構造解析を行った。第 1, 2 層試料の ^{29}Si -CP/MAS NMR スペクトルは S/N が悪いものの、-91 ppm にピークが見られた。これは SiO_4 四面体ネットワークが 2 次元 (層状) に結合した構造の近傍に 1H が存在し、一方で、 ^{29}Si -MAS/DD NMR スペクトルに見られた 3 次元の SiO_4 四面体ネットワーク近傍にはこれらの 1H が含まれないことを示している。第 2 層試料も同じ傾向であることから、これらに含まれるケイ酸塩化合物は、水 (H_2O) やヒドロキシル基 ($-OH$) が含まれにくい結晶性の高い化合物であると考えられる。これに対して、第 3, 4 層試料では -92, -102, -111 ppm 付近にピークが見られた。これらは、 ^{29}Si -MAS/DD NMR スペクトルに見られたピークがエンハンスされたものと見受けられ、-102, -111 ppm 付近のピーク強度比が逆転しているのは、-102 ppm のピークをもたらし構造付近に 1H が多く存在しているためと考えられる。すなわち、第 3, 4 層試料に含まれるケイ酸塩化合物は、3 次元の SiO_4 四面体ネットワーク近傍に水やヒドロキシル基を配することが可能な構造であり、そのひとつとして非晶質シリカ (SiO_2) があげられ、珪藻由来であることが示唆される。

図 7 に第 1~4 層試料(上から下)の ^{27}Al -MAS NMR スペクトルを示す。いずれの ^{27}Al -MAS NMR スペクトルでも 60 ppm と 4 ppm 付近にピークが見られ、これはそれぞれ 4 配位 (60 ppm) と 6 配位 (4 ppm) の Al に帰属される。また、 ^{27}Al は四極子核のため定量には注意が必要ではあるが、ピーク面積は、第 3 層<

第 4 層<第 2 層=第 1 層となり ICP-AES により求めた Al 含有量⁽²⁾と傾向が一致した。第 3, 4 層で Al が少

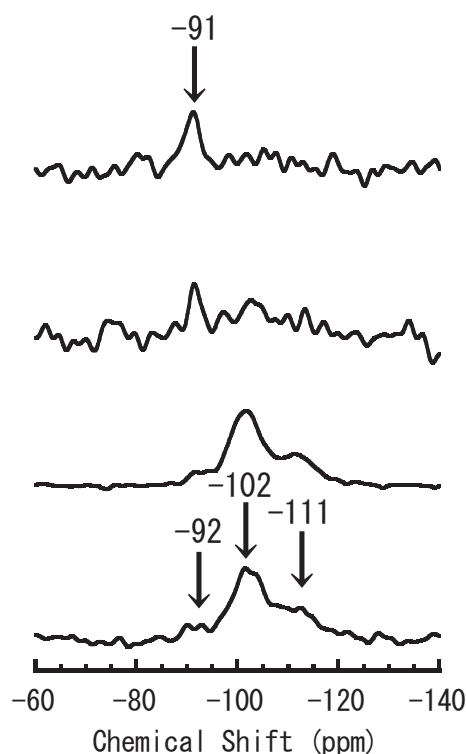
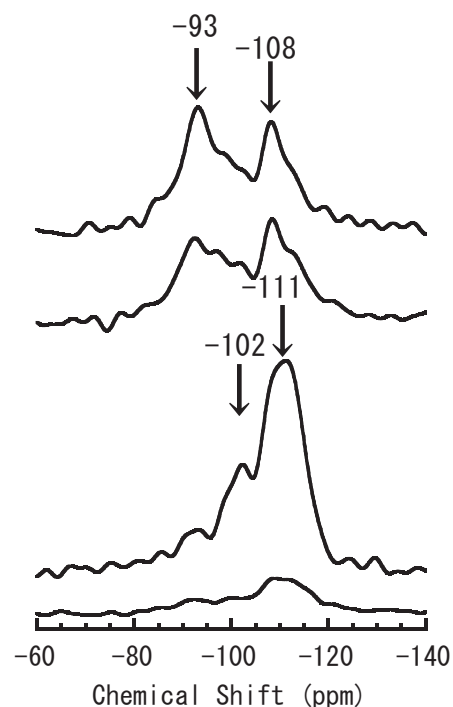


図 6. H23CORE 第 1~4 層試料の ^{29}Si -MAS/DD NMR スペクトル(上)および ^{29}Si -CP/MAS NMR スペクトル(下)

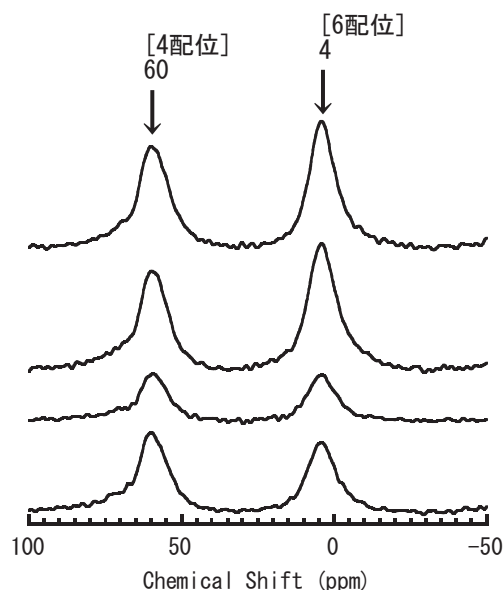


図 7. H23CORE 第 1～4 層試料の ^{27}Al -MAS スペクトル

なくなったのは、図 6 の ^{29}Si -MAS/DD NMR スペクトルから、 SiO_4 四面体ネットワークが 3 次元に連結しているシリカ系化合物が増大したためと推測される。

3.5 湖水中のクロロフィル a および COD 濃度との対応

秋田県は、田沢湖(湖心)の水質中のクロロフィル a (Chl-a) と COD 濃度の値を公表している。平成元年以降の年次平均値を図 8 に示す。精度の関係で、 $0.5 \mu\text{g/L}$ (Chl-a) ないし 0.5 mg/L (COD) が下限値になっているが、この図から、平成 5 年から 14 年にかけて Chl-a と COD が有意な値を示していることがわかる。この時期は図 1 に示したように pH が 5.3 を超え、6.0 に近づく兆候が見られた時期にあたる。その後湖水の pH は再び低下し、Al 濃度も上昇している。ここで観測された Chl-a の由来は現時点でそれを明らかにする資料はないが、H15CORE の湖底表面から深さ 4.5 cm に堆積した珪藻被殻の存在は、Chl-a および COD が珪藻の生息に由来することを強く示唆している。

4. 結言

本研究では、田沢湖(湖心)湖底で採取した年次のことなる 2 つの底質コア試料について、主に珪藻被殻の形態と化学構造の分析を行い、深さ方向での珪藻分布の変化を検討した。その結果以下のような結論を得ることができた。

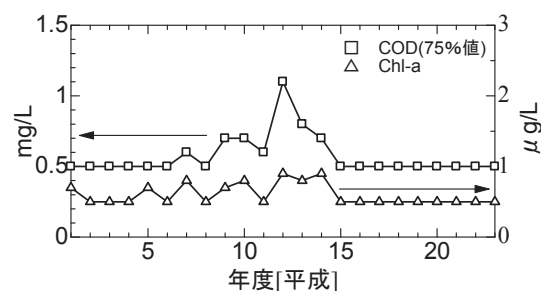


図 8. 田沢湖(湖心)におけるクロロフィル a (Chl-a) と COD 濃度の年次平均値の経年変化(文献(1)のデータより作製)

(1) SEM 観察により平成 15 年では湖底の極表面に珪藻被殻の堆積があり、平成 23 年ではこれが 7 cm より深い部位に移動している。

(2) 珪藻被殻の形態から湖底に堆積した被殻はタイコ型珪藻 (cyclostephanos) が多い。

(3) 珪藻被殻の存在は XRD に現れたハロー、FT-IR における Si-O 伸縮振動の挙動、 ^{29}Si NMR のプロファイルの解析から共通して支持された。

(4) 平成 23 年の底質コアの上層、表面から 7 cm の層には珪藻被殻は見られず、水質における Chl-a がほぼ観測されなくなる変化に対応した。

謝辞

本研究の遂行に当たり、秋田県立大学片野登名誉教授には試料の提供にとどまらず、有益なご議論を頂いた。また、秋田県健康環境センターには共同研究の遂行において多大なご協力を頂いた。記して感謝の意を表したい。

参考文献

- (1) 「田沢湖水質改善検討会」第一回資料, (2012): 秋田県
- (2) 布田潔, 生魚利治, 鈴木純恵, 成田修司 (2014): 秋田大学大学院工学資源学研究科研究報告第 36 号 pp. 49-53
- (3) 金原啓司, 大久保太治, 角清愛, 千葉義明, (1982): 岩石鉱物鉱床学会誌, 77, 86,
- (4) 田中宏之 (2014): 田沢湖, 底泥コア試料分析報告書 pp. 2-3 (未公表)
- (5) 渡部 徳子, 清水 洋 (1986): 鉱物学雑誌, 17 pp. 123-136