

## 五色沼湖沼群の青色色彩とナノコロイド粒子との関わり

高貝慶隆（福島大学共生システム理工学類・研究科／環境放射能研究所）

五色沼湖沼群は、湖面が様々な色調を呈し、風光明媚な場所であることから福島県を代表する景勝地として知られている。五色沼湖沼群は湖沼ごとに、青色、赤色、緑色など独特の色彩が観察されている。独特の美しい色調に呈する要因は、長年、観光客だけでなく多くの人々の興味の対象であった。そのなかでも、毘沙門沼、青沼、弁天沼、るり沼で見られる鮮やかな青色に呈色する要因について、様々な指摘がなされてきた。吉村ら（1936）は、その要因として最も可能性が高いのは微粒子の存在であることを早くから指摘した。後年、千葉ら（1986）は、太陽光が出ているときに湖面が最も鮮やかな色彩を呈すること、また、水中に銅イオン（II）、ならびに、青色色素を主たる成分として溶解していないことから、青色色彩の要因は微粒子による光の散乱と考察した。さらに、千葉（1989）は、複数の分析機器を用いた科学的データから、この微小な粒子がアロフェンであろうと推察した（千葉, 1989）。1980年代に報告されたデータに基づき、五色沼湖沼群の青色色彩の要因は、アロフェンの存在であることが広く普及し、一般にも定着した。しかしながら、アロフェンやイモゴライトなどのケイ酸アルミニウム系の火山性粘土鉱物の研究は、その後の1990年代に格段の進展を見せ、ようやく、アロフェンやイモゴライトの構造、ならびに、その同定法が定義されてきた。現在、アロフェンを同定するためには、透過型電子顕微鏡（TEM）などの装置が不可欠とされている。千葉らの研究ではそのデータを示すに至らず、いくつかのデータでは、アロフェンを同定できる分解能を有していなかったものと考えられる。以上のことから、今回のプロジェクト調査を通して、これまでの研究結果が、アロフェン以外の結晶についての考察や実験を除外している点に気付いた。

本研究では光散乱によって湖面の色彩変化を生じさせるナノレベルの大きさの微粒子に着目し、その粒径分布、粒子形状、さらには、その元素組成や結晶構造について調査した。本研究では、五色沼湖沼群の比較対象として、類似点の多い北海道美瑛町の青い池をはじめとする全国の青い池を採水し、ナノメートルオーダーの微粒子に関する粒子径と粒子数、形状、および、その化学的組成等を測定して比較検討した。

各湖沼のナノメートルサイズの粒子の数を光散乱式粒子計数機（NPC）によって計測した結果、弁天沼以外の湖沼において、200～600 nmの無機粒子は1 mL当たり10～100万個存在し、青づいて見える湖沼との間に相関性は見られなかった。その一方で、五色沼湖沼群の青づいて見える湖沼は共通して、1  $\mu\text{m}$  以上の無機粒子ならびに生物粒子の数が、無色または緑色の湖沼に比べて10倍から100倍少ないことが分かった。また、青づいて見える湖沼では、pHが他の湖沼と比較して低く（毘沙門沼以外）、同様に、生物由来の粒子、具体的には、珪藻類の粒子濃度が著しく低かった。そこで、青色色彩に見えることで景勝地となっている全国の7湖沼と、緑色色彩に見える一般的な池2湖沼、計9湖沼について比較した結果、青づいて見える湖沼の全てにおいて共通する点は、0.2～0.6  $\mu\text{m}$ の粒子数（無機粒子および生物粒子の総数）に対して、1～5  $\mu\text{m}$ の粒子数（無機粒子および生物粒子の総数）が圧倒的に少ないということである。緑に見える湖沼では、0.2～0.6  $\mu\text{m}$ の粒子が1～5  $\mu\text{m}$ の粒子数に対して、ほぼ同数～10倍程度の数量で存在した。しかし、青色に見える湖沼は、0.2～0.6  $\mu\text{m}$ の粒子が大きいサイズの粒子に対して、約100～100万倍以上の数量で存在する。す

なわち、緑に見える湖沼の方が、青く見える湖沼よりマイクロメートルレベルの粒子数が非常に多いことがわかった。例えば、深泥沼の 1.2 万個/mL、福島大学貯水池の 5.6 万個/mL に対して、忍野八海の御釜池は 517 個/mL、十二湖の青池は 255 個/mL、美瑛の青い池は 2583 個/mL であった。また、青づいて見える湖沼は、1~5  $\mu\text{m}$  の生物粒子が 1 mL 当たりの粒子数が 100 個以内であり、その中でも忍野八海の御釜池の 10 個/mL、十二湖の青池の 13 個/mL、同じく沸壺池の 6 個/mL、美瑛の青い池の 17 個/mL と非常に低い値を示した(参考:五色沼湖沼群り沼:32 個/mL, 青沼:91 個/mL)。調査した全湖沼に共通して 0.2~0.6  $\mu\text{m}$  の生物粒子数は、同粒径の無機粒子数に対してほぼ同程度の存在量であることがわかった。また、そのナノメートルレベルの生物粒子数の多寡により、湖面色彩が緑色に変化するような特徴を有していないことがわかる。したがって、0.2~0.6  $\mu\text{m}$  の生物粒子は、同じ粒径の無機粒子と同様にレイリー散乱粒子としてふるまうことができると予想できる。景勝地によって青く見える色調が異なる事が知られている。例えば、透明度が極めて高く青色色彩に見える湖沼(忍野八海、十二湖)と乳白色微粒子が湖水全体に浮遊して、青色の中に乳白色に見える湖沼(五色沼、美瑛)とがある。これを比較した結果、粒子数の点からは大きな差異は見出されなかった。

今回の調査で、この湖水に含まれる微粒子は、形状が円筒状で、外径が約 40 nm、長さ約 70 nm、円筒の中心に孔径 30 nm の細孔を有する微粒子であることがわかった。粉末 X 線回折装置(XRD)により、五色沼湖沼群の青づいて見える湖沼から採取した微粒子を計測した結果、五色沼湖沼群の青づいて見える湖沼では、非結晶性の XRD パターン(3.40, 2.27, 1.43Å)が観察され、どの湖沼でも同様であった。この非結晶性のブロードな XRD パターンは、青みが強く見られるり沼や青沼で強く観察され、毘沙門沼などではそれと比較して弱く観察された。この XRD パターンについて、他のケイ酸アルミニウム化合物であるアロフェン、イモゴライト、ハロイサイトと比較した。イモゴライトとアロフェンは非結晶性の XRD パターンを与えることが知られている。五色沼湖沼群から採取された試料は、むしろアロフェンの XRD パターンの一部(3.4, 2.25 Å)と類似している。また、湖沼によって異なるが、毘沙門沼などは石英由来の結晶性の XRD パターンが 3.40Å に重なって観察された。この結果を電子顕微鏡(SEM, TEM)画像と併せて考えると、湖沼の底に沈着している乳白色の底質試料は、浮遊するコロイド粒子だけでなく、鉱物由来の鉱石(石英など)も混ざりあっていることを示すものと考えられる。

非結晶性を示すケイ酸アルミニウムで構成される微粒子で、アルミニウムとケイ素の比が 2:1 であった。ケイ酸アルミニウム微粒子では、イモゴライトやアロフェン、ハロイサイトなどの化合物が知られているが、それらとは異なる形状や pH 依存分散特性、赤外線吸収スペクトルを有し、新しい微粒子である可能性であることが分かった。