

論 文

融解時における積雪固相の塩化物イオン濃度変化の定式化

飯田 俊 彰^{1)*}, 石井 周 作²⁾, 梶 原 晶 彦³⁾

要 旨

積雪が部分的に凍結融解を繰り返す過程で固相の水から液相の水への溶存イオンの移動が起こり、融雪初期にイオン濃度の高い融雪水が流出する現象が知られている。この現象のモデル化に応用するため、本研究では、融解時の積雪固相の塩化物イオン濃度の減少率を無次元化し、固相の積雪水量の減少率の関数として定式化することを試みた。制御された条件下で一定時間融解させた自然積雪および人工の模擬積雪の試料を遠心分離し、分離された液相および残った試料の溶存塩化物イオン濃度を測定した。その結果、固相の塩化物イオン濃度はいずれの実験ケースでも融解時間とともに減少し、融解開始後 6 時間までの間にほとんどの固相の塩化物イオンは液相へ溶出した。一方、液相の塩化物イオン濃度は、融解時間に伴う明瞭な傾向を示さなかった。固相の積雪水量の減少率と固相の塩化物イオン濃度の減少率との間の関係が明らかにされ、前者が小さい場合でも後者は大きく増大することが示された。得られたデータを用い、融解時の固相の塩化物イオン濃度の減少率が、固相の積雪水量の減少率の簡単な関数として表わされた。

キーワード：選択的溶出，積雪，溶存イオン，積雪水量

Key words: preferential elution, snowpack, dissolved ion, water equivalent

1. はじめに

野外の積雪が日射や気温の変動に伴い部分的な凍結融解を繰り返す過程で、固相の水から液相の水へ溶存イオンが移り、積雪内に含まれる融雪水中へ溶存イオンが濃縮されるため、融雪初期にイオン濃度の高い融雪水が流出する現象が知られている (Johannessen and Henriksen, 1978; Davies *et al.*, 1982)。融雪初期の高イオン濃度の融雪水は積雪流域の渓流水質や生態系へも影響を及ぼすことが報告されている (Leivestad and Muniz, 1976; Marsh and Pomeroy, 1999; Molotch *et al.*, 2008)。

日本においては、生態系への直接的被害はまだ

顕在化していないものの、融雪初期の渓流水のイオン濃度の短期的かつ急激な上昇が観測されている (飯田・上木, 1993; Suzuki, 2003)。将来、降雪中の酸性降下物量の増加や (赤田ら, 2009)、局地的な大気降下物量の増加 (Suzuki and Shirohada, 2006) が起こると、日本でも高イオン濃度融雪水が積雪下の土壌や水圏生態系へ影響を及ぼすことが懸念されている。

このような被害の対策を考えるためには、融雪初期の高イオン濃度融雪水が流出するタイミングとその濃度を予測することが必要である。そのために部分的凍結融解時の積雪内での現象をモデル化する研究が多く行われてきた。積雪内での水とエネルギーの動きと、積雪内各点での固相、液相の状態の変化については、融雪水の動態解析や (Colbeck, 1972; Blöschl and Kirnbauer, 1991; Hirashima *et al.*, 2010)、雪崩予測 (Bartelt and Lehning, 2002) 等を目的としてこれまでに精緻なモデルが開発されている。さらに、野外の積雪

1) 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

2) 南房総市役所

〒299-2492 千葉県南房総市富浦町青木 28

3) 山形大学農学部

〒997-8555 山形県鶴岡市若葉町 1-23

内における溶存イオンの動態の鉛直 1 次元モデルや (Harrington and Bales, 1998; Iida *et al.*, 2000), 溶存イオンの土中への浸透モデル (Lilbaek and Pomeroy, 2007) が提案されている。これらのモデルでは、積雪は薄い水平な (あるいはある程度の傾斜角を持った) 微小積雪層に分割して表現される。全ての微小積雪層で同じ基礎方程式群が適用され、各微小積雪層における様々な物理量の時間変動がシミュレートされる。

しかし、実際の野外の積雪を対象として、積雪内でのイオン動態を精度よく表現することは現状では難しい。これまでに提案されたモデルでは、水とエネルギーの動きに加えて、溶存イオンの移流、拡散、分散や、凍結融解による溶存イオンの液相中への濃縮が同時にシミュレートされるが、溶存イオンの液相への濃縮現象を記述する基礎方程式にはパラメータフィッティングを必要とする未定係数が用いられている場合が多く、不確定要素が残されている。例えば、Iida *et al.* (2000) では、凍結融解時の溶存イオンの液相への濃縮が、固相濃度、液相濃度、積雪ぬれ密度の関数としての積雪粒子の比表面積と、複数の未定係数とで表わされている。また、多孔質体中を濃度勾配を持った流体が浸透する時の溶質移動を記述する際の溶質分散係数の決め方にも不確定要素が残されている。これらの不確定な未定係数をなるべくモデル構成式から排除してモデルの汎用性を向上させることが課題となっている。

これまでの野外観測や室内実験により、積雪が凍結融解を繰り返す過程で、積雪固相のイオン濃度が減少することが明らかになっており、この現象をパラメータ化して、積雪内での溶存イオン動態のシミュレーションモデルに利用できることが想定される。積雪固相のイオン濃度の減少の度合いは、雪結晶内での溶存イオンのミクロな存在状態によっても大きく影響されると思われるが、本研究では、シミュレーションモデルへの簡便な適用を想定して、積雪の固相、液相それぞれに存在する溶存物質量をそれぞれの平均濃度で表現し、積雪固相のイオン濃度の減少をより一般的なパラメータで簡便に定式化することを目的とした。

土井 (2004) は、室内実験により環境を制御した条件下で、不攪乱積雪試料に凍結融解サイクル

を繰り返し、各サイクル経過後の積雪試料の固相と液相との Cl^- 濃度の測定を行い、固相の Cl^- 濃度が融解開始直後に急激に減少することを明らかにした。また、積雪固相のイオン濃度の減少率という無次元量を導入し、これを固相の積雪水量の減少率の関数として定式化することを試みた。しかし、実測データの数が少ないため、固相の積雪水量の減少率と積雪固相のイオン濃度の減少率との関係にはばらつきが大きかった。

そこで、本研究では、さらにデータを蓄積することにより、融解時の固相の積雪水量と積雪固相の Cl^- 濃度との関係の定式化を行うことを目的として実験を行った。

2. 方 法

2.1 実験の概略

溶存イオンの積雪からの選択的溶出の傾向はイオン種によって異なることが知られているが (Davies *et al.*, 1982; Kuhn, 2001), 本研究では、まず研究の手始めとして、自然条件下で降雪中の濃度が他のイオンと比べて高いために傾向を読み取りやすく、検出限界以下になる可能性が少ない Cl^- を対象とした。

本研究では自然積雪と人工の模擬積雪の 2 種類の材料を用いた。内径 6 cm, 高さ 7 cm の硬質ポリ塩化ビニル製の有底円筒容器に自然積雪または模擬積雪を詰めたものを試料として用いた。自然積雪については、野外で 15 個の試料を採取した。模擬積雪については、実験室で 15 個の試料を作成した。

試料をまず冷凍庫内で凍結させ、その後、次節に示す恒温槽で融解させた。一定時間経過後に恒温槽から試料を取り出し、遠心分離機によって液相と液相分離後の試料とに分離し、それぞれの Cl^- 濃度を測定した。

2.2 実験器具

実験を行う際には、自然積雪または模擬積雪を詰めた試料容器と図 1 に示す恒温槽を用いた。恒温槽は約 30 cm × 50 cm × 25 cm の発泡スチロールの箱にすのこを敷き、底に水抜き用の穴を開けたものである。また恒温槽内部の試料表面から約 0.5 cm の高さに熱電対 (TYPE-T) を水平に取り付け、試料表面近傍の気温を 5 分間隔でモニタリ

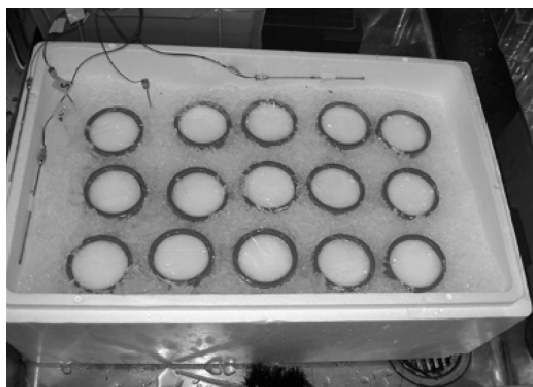


図 1 恒温槽にセットされた試料容器。

Fig. 1 Sample bottles set in a heat insulating box.

ングした。

試料容器をセットする際には、まず、恒温槽の底に水を敷き、その上に冷凍庫から取り出した試料容器を並べ、試料容器同士の間に試料容器の肩の辺りまで水を詰めて側面からの融解がないように保温した。

まず、試料容器を -16°C の冷凍庫に入れ約 24 時間冷却して完全に凍結させ、試料間の含水率のばらつきがなくなるようにした。その後、恒温槽に試料容器をセットし試料表面近傍の気温が約 4°C になるように室温を設定して融解を行った。

試料から液相を分離する際には特製の遠心分離機を用いた。図 2 (a) に示す遠心分離機の回転部分の外周部分は、内径 35.0 cm, 高さ 14.4 cm の鉄製の底面付きの中空円柱である。図 2 (b) に示すように、遠心分離機の回転部分に、格納容器を 2 個設置した。格納容器は試料容器が格納される 2 層式コアと水受けから成る。試料容器をセットした状態の格納容器の縦断面図を図 3 に示す。2 層式のコアを、内径 7.1 cm と内径 8.3 cm の塩ビ管とアクリル板で作成し、底部に多数の小孔をあけた、その下に内径 8.3 cm の塩ビ管とアクリル板で作成した水受けをビニールテープで固定し、遠心分離された液相がたまるようにした。2 層式コアの外側の隙間には保温用の水を詰めて遠心分離中の融解を防いだ。

2.3 試料作成

2005 年 12 月 9 日と 2005 年 12 月 15 日に山形県の湯殿山山腹（北緯 $38^{\circ}31'57''$ ，東経 $139^{\circ}57'$

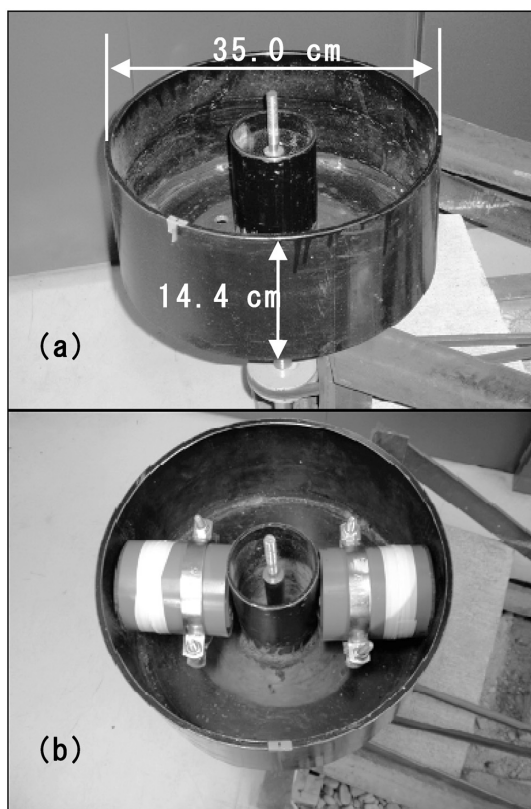


図 2 遠心分離機。(a)回転部分、(b)格納容器の設置状況。

Fig. 2 Centrifugal machine. (a)Rotor, (b)Setting of sample containers.

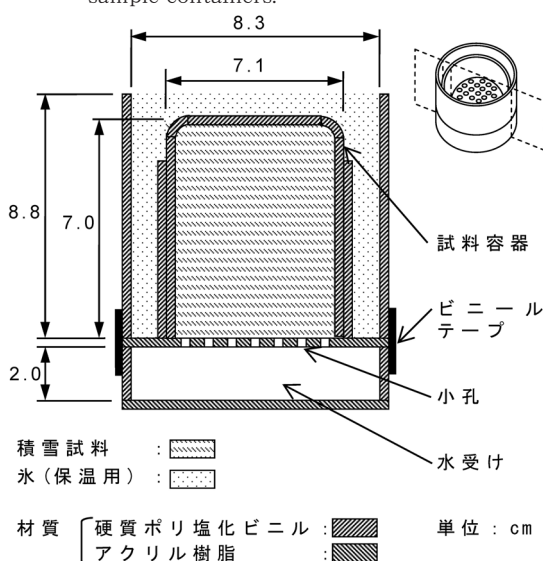


図 3 遠心分離機用の格納容器の縦断面図。

Fig. 3 Vertical section of the sample container for the centrifugal machine.

26", 標高 750 m) で積雪試料を採取した。試料採取地点周辺の植生はブナ・チシマザサ群落である。試料採取地点近くの道路は冬季間には通行止めで除雪されておらず、人為的に攪乱されていない積雪層が存在していた。試料採取地点での積雪深は 12 月 9 日には 100 cm 以上, 12 月 15 日には 200 cm 以上であった。

まず, 積雪を積雪試料を採取する深さよりも深いところまで掘り下げ, 積雪の鉛直断面を作成して観察し, 各層の粒度を粒度ゲージ板で測定した。積雪試料を採取する際には, 採取する層の上にある積雪を取り除き, 採取する層の積雪ぬれ密度, 粒度を測定した。初期値の Cl^- 濃度測定用の積雪をポリエチレン製の袋に採取した。その後, 積雪試料の密度が均一になるようにデジタルばかり (エー・アンド・デイ, SL-1000wp) で試料容器の質量を測定しながら, 積雪を試料容器へ充填した。試料容器をポリ塩化ビニリデン製のラップフィルムで覆い, 試料容器の周囲に雪を詰めてクーラーボックスに入れ, 山形大学農学部の実験室に持ち帰った。

12 月 9 日の積雪試料採取時の積雪の層構造は, 積雪表面から深さ約 2 cm までが粒度 a の新雪, 深さ約 2 cm から 65 cm までが粒度 a のしまり雪, 深さ 65 cm から 68 cm までが粒度 b のざらめ雪, 深さ 68 cm から 70 cm までが粒度 a のしまり雪, 深さ 70 cm 以下は粒度 c のざらめ雪であった。積雪試料として, 積雪表面から約 25 cm から 35 cm の均質なしまり雪を採取した。この 12 月 9 日に採取した積雪試料を用いた実験を実験 1 とした。

12 月 15 日には, 積雪表面から深さ約 6 cm までが粒度 a の新雪, 深さ約 6 cm から 175 cm までが粒度 a のしまり雪であった。積雪試料として, 積雪表面から約 80 cm から 90 cm の均質なしまり雪を採取した。この 12 月 15 日に採取した積雪試料を用いた実験を実験 2 とした。

一方, 模擬積雪作成に使う水の Cl^- 濃度を, 東北地方の日本海側地域の冬季の降水の Cl^- 濃度の実測データを参考に, 6 mg L^{-1} と設定した (飯田ら, 1995)。 Cl^- 濃度 6 mg L^{-1} の NaCl 溶液をポリエチレン製の製氷カップに入れ冷凍庫で凍らせ, 模擬積雪の元となる氷を作成した。作成した氷を, アイススライサー (中部工機, HF-300) で細

粒に破碎し, ステンレス製のへらでよく攪拌して模擬積雪の Cl^- 濃度が均一になるようにした。その後, ステンレス製のアイスディッシャーとへらを使い, すべての模擬積雪試料が均一な密度になるように試料容器の質量を測定しながら, 試料容器に模擬積雪を充填した。充填した模擬積雪試料の上部にポリ塩化ビニリデン製のラップフィルムをかけ, 上部からの汚染が起らないようにした。この模擬積雪試料を用いた実験を実験 3 とした。

自然積雪, 模擬積雪のいずれの場合であっても, 積雪粒子の Cl^- 濃度は個々の雪粒子ごとにばらついていると考えられるが, 本研究ではそのような雪粒子の集合体としての積雪試料を扱うという立場で検討を行った。

2.4 試料の分析

実験手順の概略を図 4 に示す。2 時間ごとに恒温槽から取り出した 3 本の試料のうち 1 本を用いて遠心分離前の積雪ぬれ密度, 粒度, 積雪含水率

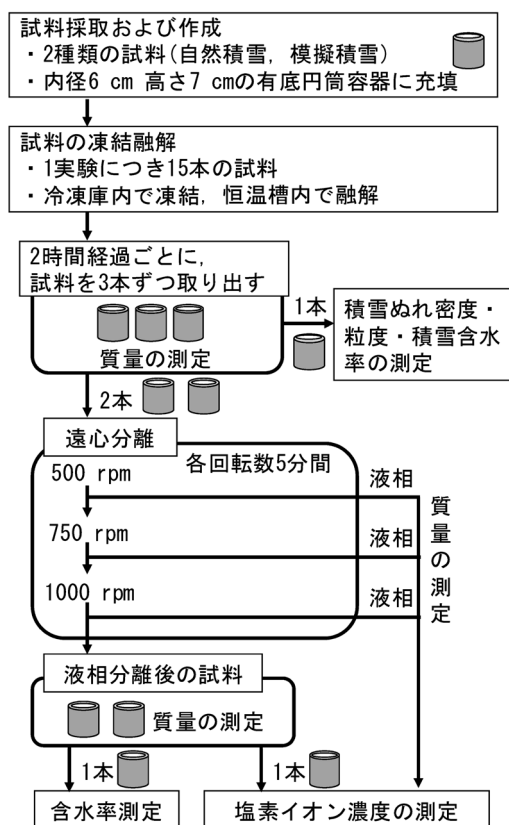


図 4 実験手順の概略。

Fig. 4 Outline of the experimental procedure.

を測定した。残りの 2 本を 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm の各回転数で段階的に遠心分離することにより、液相と液相分離後の試料とに分離した。その後、各回転数で分離されたそれぞれの液相の重量と Cl^- 濃度、そして液相分離後の試料の重量と積雪含水率と Cl^- 濃度を測定した。

本実験で用いた 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm の回転数で試料から遠心分離される液相が、それぞれどれくらいの pF の液相であるかを、式(1)を用いて算出した (土壤物理性測定法委員会, 1972)。

$$\text{pF} = 2\log n + \log h + \log\left(r - \frac{h}{2}\right) - 4.95 \quad (1)$$

ここで、 n は回転速度 (rpm), h は試料の高さ (cm), r は試料底面の回転半径 (cm) であり、本実験では、 $h = 7.0$ cm, $r = 13.85$ cm である。式(1)より、500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm で分離される液相の pF はそれぞれ 2.31, 2.66, 2.91 であった。Yamaguchi *et al.* (2010) によると積雪内を不飽和流動する水の pF 値は 2 以下であり、本実験では比較的微細な隙間に存在している水まで分離されているものと考えられた。なお、本実験では、pF 値の測定ではなく、液相を試料から分離することを目的として遠心分離を行ったため、液相の水が積雪試料から出る試料下端面は飽和した素焼板のような多孔質体に接してはおらず、上記の pF 値は試料中の液相の水の正確な pF 値ではない。

積雪ぬれ密度は、5 cm × 5 cm × 4 cm のステンレス製の直方体の枠で採取した 100 cm³ の試料の質量を測定して求めた。積雪含水率は、秋田谷式積雪含水率計 (岩崎) と小型デジタル温度計 (テクノ・セブン, D616) を用いて測定した。

ポリエチレン製の袋に入れてただちに室温で融解させた液相分離後の試料と分離された液相を、日本ミリポア製フィルタータイプ HA メンブランフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過し、これらの Cl^- 濃度をイオンクロマトグラフ (Dionex, DX-100) を用いて測定した。

なお、本実験では、用いた実験装置の制約により同じ試料に対して複数回の遠心分離操作を行う

ことができず、遠心分離操作に起因する誤差は検証されていない。

3. 結果と考察

3.1 試料表面近傍の気温変化

実験 1 では融解開始後 10 分まで、実験 2 では融解開始後 50 分まで、実験 3 では融解開始後 45 分までの試料表面近傍の気温が、設定した室温である 4℃ よりもかなり低かった。これは凍結時の試料の温度が -16℃ と低かったため試料表面近傍の気温が下がったためであると考えられた。この時間帯以降は、試料表面近傍の気温は約 4℃ であり、安定して融解を行うことができたと考えられた。

3.2 積雪試料の融解状況と水収支

図 5 に試料の積雪ぬれ密度の変化を示す。積雪ぬれ密度はすべての実験で融解時間の経過とともに増加した。実験 1 では、積雪ぬれ密度は時間経過とともに 0.15 g cm⁻³ から 0.22 g cm⁻³ まで増加した。粒度は実験中を通して a のままであった。実験 2 では、積雪ぬれ密度は 0.21 g cm⁻³ から 0.33 g cm⁻³ まで増加し、粒度は実験中を通して a のままであった。実験 3 では、積雪ぬれ密度は 0.30 g cm⁻³ から 0.36 g cm⁻³ まで増加し、粒度は実験中を通して e のままであった。このような積雪ぬれ密度の変化は、本実験で、しまり雪またはざらめ雪が融解する過程での積雪の変態が再現されたことを示している。

表 1 に、遠心分離前後の試料の水収支を、遠心分離にかけた 2 個の試料の水量の和で示した。遠心分離操作中に器具に付着した水滴が完全に回収されない等の原因で水量が損失する可能性がある

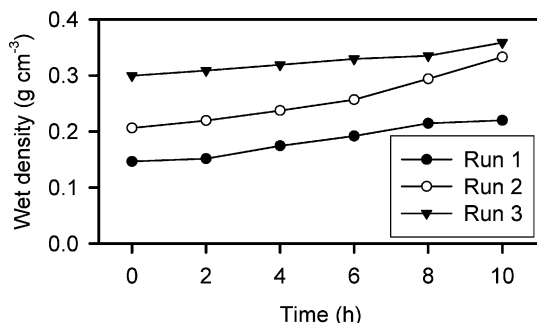


図 5 融解時間の経過に伴う積雪ぬれ密度の変化。

Fig. 5 Changes in wet density of the snowpack samples along with melting time.

表 1 遠心分離前後の試料の水収支.

Table 1 Water balance before and after the centrifugation.

	融 解 時 間 (h)	遠心分離された 液相の量 (g)				遠心 分離後の 試料量 (g)	損 失 率 (%)
		遠心分 離前の 試料量 (g)	500 rpm	750 rpm	1000 rpm		
		<i>a</i>	<i>b</i> ₁	<i>b</i> ₂	<i>b</i> ₃	<i>c</i>	
実験 1	2	74.56	2.49	3.34	2.79	65.12	1.1
	4	72.47	7.06	3.10	2.46	59.12	1.0
	6	75.07	9.77	1.98	1.98	59.49	2.5
	8	75.28	11.76	2.34	2.48	57.50	1.6
	10	75.35	14.42	2.06	1.53	56.05	1.7
実験 2	2	103.49	4.93	5.10	3.66	88.92	0.9
	4	102.13	10.31	5.39	4.26	82.16	0.0
	6	106.19	11.05	4.75	3.90	86.10	0.4
	8	106.53	18.31	5.55	4.98	76.76	0.9
	10	101.08	24.11	3.78	3.82	68.46	0.9
実験 3	2	149.71	1.16	1.35	1.52	144.74	0.6
	4	149.57	4.76	2.19	2.54	139.42	0.4
	6	150.94	6.88	3.47	2.83	136.82	0.6
	8	153.40	8.62	2.96	3.02	138.02	0.5
	10	154.22	11.61	3.79	3.26	134.30	0.8

注) 損失率 (%) = $[(a - (b_1 + b_2 + b_3 + c)) / a] \times 100$

表中の各値は, 遠心分離した 2 個の試料の水量の和を表わす.

たが, 損失水量の遠心分離前の試料量に対する比 (損失率) は実験 1 では 1.0~2.5% で, 実験 2, 実験 3 では 0.9% 以下であり, 積雪試料からの液相の水の分離操作は適正に行われたものと思われた. 融解時間が長くなるにつれて, 融解が進んで試料中の液相の量が増加するが, その大部分は最初の 500 rpm での遠心分離で分離されていた.

3.3 液相の Cl⁻ 濃度の変化

図 6 に液相の回転数ごとの Cl⁻ 濃度の変化を示す. 実験 1 の 500 rpm では, Cl⁻ 濃度が融解開始後 6 時間までは 7.09 mg L⁻¹ から 1.78 mg L⁻¹ まで減少したが, その後, 実験終了までは Cl⁻ 濃度は横ばいであった. 実験 1 の 750 rpm, 1000 rpm では, Cl⁻ 濃度が実験中通してほぼ横ばいであった. 実験 2 の 500 rpm では, Cl⁻ 濃度が時間の経過とともに 8.56 mg L⁻¹ から 2.05 mg L⁻¹ まで一定の低下速度で低下した. 実験 2 の 750 rpm では, Cl⁻ 濃度が融解開始後 2 時間のとき 19.68

mg L⁻¹ であったが, その後は約 5 mg L⁻¹ でほぼ横ばいであった. 実験 2 の 1000 rpm では Cl⁻ 濃度は実験中通してほぼ横ばいであった. 実験 3 では融解開始後 2 時間のときに各回転数による Cl⁻ 濃度の違いが少し見られたが, その後, 融解開始後 4 時間以降には回転数による Cl⁻ 濃度の違いが見られなかった. 実験 3 の場合のみ, 液相の Cl⁻ 濃度が融解開始後の時間の経過とともに約 30 mg L⁻¹ から約 50 mg L⁻¹ まで上昇した.

以上のように, 液相の Cl⁻ 濃度は, 融解開始から 4 時間までではやや低下する傾向が認められるものの, 融解時間の経過による明瞭な傾向は読み取れなかった. 遠心分離の回転数, 即ち積雪内での液相の pF の違いによる, 分離された液相の Cl⁻ 濃度の違いにも, 明瞭な傾向は読み取れなかった. 液相の Cl⁻ 濃度変動は, 氷結晶内での Cl⁻ の存在状態等の因子に左右されて, 一定の傾向を示さないものと考えられた.

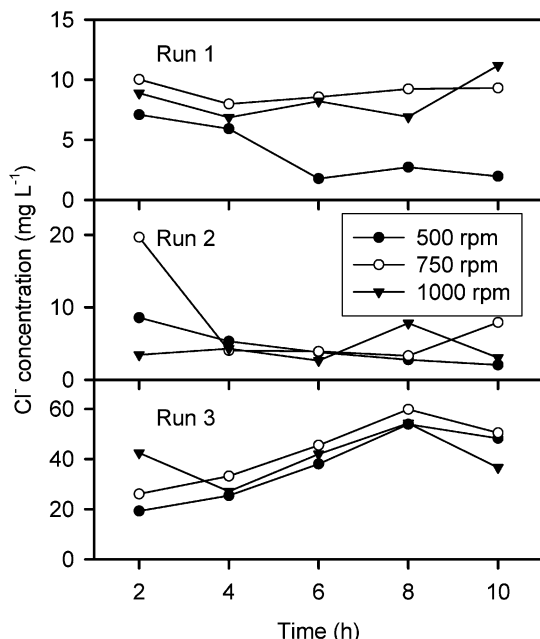


図 6 融解時間の経過に伴う液相の塩化物イオン濃度の変化。

Fig. 6 Changes in Cl^- concentration in the liquid water in the snowpack samples along with melting time.

3.4 固相の Cl^- 濃度の変化

遠心分離後の試料内に残存している液相の Cl^- 濃度と分離されて出た液相の Cl^- 濃度とを等しいと仮定し、式 (2) を用いて固相の Cl^- 濃度を算出した。

$$C_s = \frac{100C - C_l\theta}{100 - \theta} \quad (2)$$

ここで、 C_s は固相の、 C は液相分離後の試料の、 C_l は液相の、それぞれの Cl^- 濃度 (mg L^{-1}) で、 θ は液相分離後の積雪含水率 (%) である。

図 7 に固相の Cl^- 濃度の変化を示す。固相の Cl^- 濃度は、どの実験でも融解開始直後からほぼ単調に低下した。固相の Cl^- 濃度は、融解開始から融解開始後 6 時間までの間に、実験 1 では 1.89 mg L^{-1} から 0.11 mg L^{-1} まで、実験 2 では 1.51 mg L^{-1} から 0.32 mg L^{-1} まで、実験 3 では 6.00 mg L^{-1} から 0.59 mg L^{-1} まで低下した。その後、固相の Cl^- 濃度は融解開始後 6 時間から実験終了まで 1 mg L^{-1} 以下でほぼ横ばいであった。また、固相の初期 Cl^-

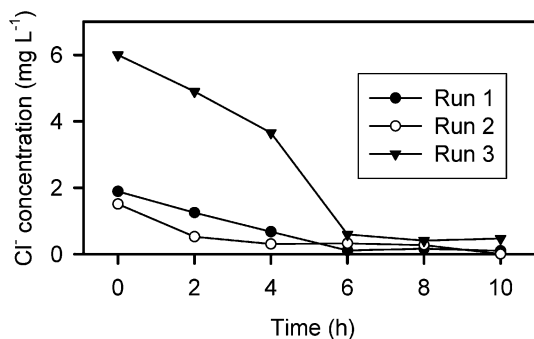


図 7 融解時間の経過に伴う固相の塩化物イオン濃度の変化。

Fig. 7 Changes in Cl^- concentration in the solid ice in the snowpack samples along with melting time.

濃度に比べて、液相の Cl^- 濃度は極めて高く、数時間で発生した少量の融雪水の中に多量の Cl^- が存在していたことが示された。

これは、どの実験でも融解開始後 6 時間までの間に、固相中のほとんどの Cl^- が液相中へ濃縮されて溶出し、その後、残った固相の Cl^- 濃度がほぼ一定で変化しない状況を表わしていると考えられた。融解開始後 6 時間までの間には、模擬積雪試料の固相の Cl^- 濃度と自然積雪試料の固相の Cl^- 濃度とに違いがあった。しかし、融解開始後 6 時間までで Cl^- 濃度が低下し、融解開始後 6 時間以降では Cl^- 濃度が横ばいであったという点は、模擬積雪試料と自然積雪試料とで共通していた。

以上のように、固相の Cl^- 濃度は、いずれの試料にも共通する比較的明瞭な変動特性を持っており、選択的溶出をシミュレーションモデル内で表現するために利用し易いものと考えられた。

3.5 固相の積雪水量の減少率と固相の Cl^- 濃度の減少率との関係

試料の初期値を基準として無次元化し、各経過時間後の固相の Cl^- 濃度の減少率を式 (3) を用いて、各経過時間後の固相の積雪水量の減少率を式 (4) を用いて算出した。

$$R_{Cn} = \frac{C_{s0} - C_{sn}}{C_{s0}} \quad (3)$$

$$R_{Wn} = \frac{W_{s0} - W_{sn}}{W_{s0}} \quad (4)$$

ここで, R_{Cn} は固相の Cl^- 濃度の減少率, C_{s0} は固相の初期 Cl^- 濃度 (mg L^{-1}), C_{sn} は融解開始後 n 時間の固相の Cl^- 濃度 (mg L^{-1}), R_{wn} は固相の積雪水量の減少率, W_{s0} は固相の初期積雪水量 (mm), W_{sn} は融解開始後 n 時間の固相の積雪水量 (mm) である.

固相の積雪水量の減少率と固相の Cl^- 濃度の減少率との関係を図 8 に示す. 固相の積雪水量の減少率が低い場合は固相の Cl^- 濃度の減少率は急激に大きくなり, 固相の積雪水量の減少率が大きくなるにつれて固相の Cl^- 濃度の減少率は緩やかに大きくなっていく.

図 8 中には, 土井 (2004) により, 2004 年 3 月 9 日および同年 4 月 8 日に野外で採取されたしまり雪の不攪乱試料を用いて得られたデータを, それぞれ Doi (2004) Run 1, Doi (2004) Run 2 として, 合わせて示す. 土井 (2004) では, サンプル数が少ないため明瞭な傾向が読み取れず, 定式化には至らなかったが, 本研究で得られた結果は, 土井 (2004) の結果を支持しつつ, かつ固相の積雪水量の減少率と固相の Cl^- 濃度の減少率との関係がより明瞭となった.

固相の積雪水量の減少率を x , 固相の Cl^- 濃度の減少率を y とし, y を x で定式化することを試みた. $x=0$ のとき $y=0$ であり, x の値に対して y の値が単調増加することを踏まえて累乗関数を採用し, 最小二乗法を用いて係数を同定すると,

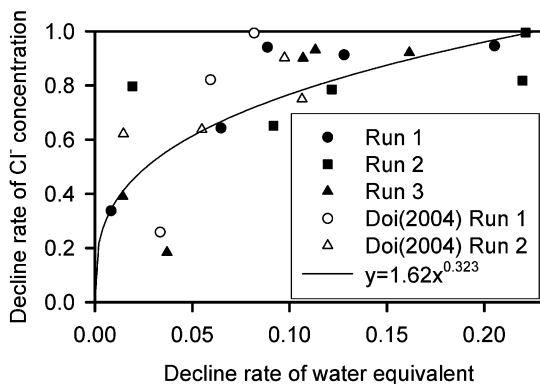


図 8 固相の積雪水量の減少率と固相の塩化物イオン濃度の減少率との関係.

Fig. 8 Relationship between the decline rate of water equivalent and the decline rate of Cl^- concentration in the solid ice in the snowpack samples.

$y = 1.62x^{0.323}$ ($R^2 = 0.420$) という結果が得られた. 得られた定式によると, たとえば, 固相の積雪水量が初期値から 10% 減少すると固相の Cl^- 濃度は, 約 77% 減少すると算出される.

Johannessen and Henriksen (1978) は, 実験室内のカラムおよび屋外ライシメータの積雪底面から滴下する融雪水を分画採取して分析し, 全積雪水量に対して, 最初の 30% の水量の融雪水中に 52~61% の Cl^- が溶存していたことを示した. また, Bales *et al.* (1989) は, 攪乱積雪試料にトレーサーを付加した試料を用いた室内融雪実験により, 最初の 20% の水量の融雪水中に 70~81% のトレーサーイオンが溶存していたことを示した. 本研究ではこれらの結果よりも高い濃縮率が示されたが, 遠心分離により強制的に積雪内に含まれる液相を分離したことが, 高い濃縮率の要因となっていると考えられる.

4. 結 論

積雪内での固相から液相への溶存 Cl^- の濃縮現象を, 制御された条件下で融解させた積雪試料を遠心分離して固相から液相を分離して分析する手法により解析した. 得られた結果に基づき, 固相の Cl^- 濃度の減少率を, 固相の積雪水量の減少率で定式化した. 固相の Cl^- 濃度の減少率 y と固相の積雪水量の減少率 x との関係は $y = 1.62x^{0.323}$ と定式化され, たとえば, 固相の積雪水量が初期値から 10% 減少すると固相の Cl^- 濃度は, 約 77% 減少することが算出された. このような定式化により, 自然積雪での固相から液相への溶存 Cl^- の濃縮現象を簡略に表現することができ, 得られた関数をこの現象をシミュレートするモデルに有用に利用してモデルの簡略化をはかることができるものと思われる.

また, 本研究で用いた模擬積雪試料の固相の Cl^- 濃度の変化は, 積雪試料のそれとほぼ同様の動きを示した. 固相の溶存 Cl^- の動態を観察する際に, 模擬積雪試料を積雪試料の代用として使用することが一定の範囲で可能であると考えられ, 積雪のない時期にも積雪試料と同様の実験データを得られる可能性が示された.

本研究では, 積雪からの溶存イオンの選択的溶出をシミュレートするモデルのための有用な室内

実験データの蓄積が行われたが、積雪からの溶存イオンの選択的溶出現象のメカニズムが解明された訳ではない。今後は、まず同じ試料に対して複数回の遠心分離操作を行って測定結果の統計的有意性を議論するとともに、別のイオン種についての同様の検討が必要と思われる。また、選択的溶出現象は溶存物質の雪結晶内での存在状態に大きく影響されると思われる、積雪固相での溶存物質のよりミクロな存在状態の分析が必要だと思われる。さらに、本研究で提案された定式をシミュレーションモデルに応用し、実測データと比較することによってその有効性を評価することが必要だと思われる。

文 献

- 赤田尚史・柳澤文孝・奥村信貴・鈴木伸一朗・阿部修・佐藤 威・小杉健二・望月重人・佐藤篤司, 2009: 山形県新庄市における降雪の化学組成の特徴および酸性雪の経年変化 (1991/92 年~2002/03 年). 雪氷, **71**, 253-262.
- Bales, R.C., Davis, R.E. and Stanley, D.A., 1989: Ion elution through shallow homogeneous snow. *Water Resour. Res.*, **25**, 1869-1877.
- Bartelt, P. and Lehning, M., 2002: A physical SNOWPACK model for the Swiss avalanche warning Part I: numerical model. *Cold Regions Science and Technology*, **35**, 123-145.
- Bloschl, G. and Kirnbauer, R., 1991: Point snowmelt models with different degrees of complexity-internal processes. *J. Hydrol.*, **129**, 127-147.
- Colbeck, S.C., 1972: Theory of water percolation in snow. *J. Glaciol.*, **11**, 369-385.
- Davies, T.D., Vincent, C.E. and Brimblecombe, P., 1982: Preferential elution of strong acids from a Norwegian ice cap. *Nature*, **300**, 161-163, doi: 10.1038/300161a0.
- 土井政人, 2004: 積雪内での高イオン濃度融雪水の発生現象に関する研究. 山形大学大学院農学研究科修士論文, 1-38.
- 土壤物理性測定法委員会, 1972: 遠心法. 土壤物理性測定法. 東京, 養賢堂, 150-154.
- Harrington, R. and Bales, R.C., 1998: Modeling ionic solute transport in melting snow. *Water Resour. Res.*, **34**, 1727-1736.
- Hisashima, H., Yamaguchi, S., Sato, A. and Lehning, M., 2010: Numerical modeling of liquid water movement through layered snow based on new measurements of the water retention curve. *Cold Regions Science and Technology*, **64**, 94-103, doi: 10.1016/j.coldregions.2010.09.003.
- 飯田俊彰・上木勝司, 1993: 融雪初期における酸性汚染物質を高濃度に含む融雪水の流出現象. 農業土木学会論文集, **166**, 55-61.
- 飯田俊彰・上木勝司・塚原初男・上木厚子, 1995: 東北地方日本海沿岸地域における湿性酸性降下物の特性. 農業土木学会論文集, **175**, 47-56.
- Iida, T., Ueki, K., Tsukahara, H. and Kajihara, A., 2000: Point physical model of movement of ions through natural snow cover. *J. Hydrol.*, **235**, 170-182.
- Johannessen, M. and Henriksen, A., 1978: Chemistry of snow meltwater: changes in concentration during melting. *Water Resour. Res.*, **14**, 615-619.
- Kuhn, M., 2001: The nutrient cycle through snow and ice, a review. *Aquatic Sciences*, **63**, 150-167.
- Leivestad, H. and Muniz, I.P., 1976: Fish kill at low pH in a Norwegian river. *Nature*, **259**, 391-392.
- Lilbaek, G. and Pomeroy, J.W., 2007: Modelling enhanced infiltration of snowmelt ions into frozen soil. *Hydrol. Processes*, **21**, 2641-2649, doi: 10.1002/hyp.6788.
- Marsh, P. and Pomeroy, W., 1999: Spatial and temporal variations in snowmelt runoff chemistry, Northwest Territories, Canada. *Water Resour. Res.*, **35**, 1559-1567.
- Molotch, N.P., Meixner, T. and Williams, M.W., 2008: Estimating stream chemistry during the snowmelt pulse using a spatially distributed, coupled snowmelt and hydrochemical modeling approach. *Water Resour. Res.*, **44**, W11429, doi: 10.1029/2007WR006587.
- Suzuki, K., 2003: Chemistry of stream water in a snowy temperate catchment. *Hydrol. Processes*, **17**, 2795-2810, doi: 10.1002/hyp.1434.
- Suzuki, K. and Shirohada, M., 2006: Seasonal and temporal changes in the fluxes of major inorganic ions via wet and dry depositions, observed in Matsumoto, central Japan. *Geochemical Journal*, **40**, 609-623.
- Yamaguchi, S., Katsushima, T., Sato, A. and Kumakura, T., 2010: Water retention curve of snow with different grain sizes. *Cold Regions Science and Technology*, **64**, 87-93, doi: 10.1016/j.coldregions.2010.05.008.

Formulation of changes in chloride concentration of solid ice in snowpack during partial melting

Toshiaki IIDA^{1)*}, Shusaku ISHII²⁾ and Akihiko KAJIHARA³⁾

1) Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

1-1-1 Yayoi, Bunkyo, Tokyo 113-8657

** corresponding author*

2) Minamiboso city office

28 Tomiurachoaoki, Minamiboso, Chiba 299-2492

3) Faculty of Agriculture, Yamagata University

1-23 Wakaba-machi, Tsuruoka, Yamagata 997-8555

Abstract: It has been observed that meltwater with extremely high ion concentration flows out during the early melting period due to ion movement from solid ice to liquid water in snowpack during the partial thaw-freeze cycle. For the sake of modeling of this phenomenon, this study attempted to formulate the non-dimensional decline rate of the chloride concentration in the solid ice during melting as a function of the decline rate of the water equivalent of the solid ice. Samples of natural snow and artificial snow melted under controlled condition for specific time were centrifuged to analyze liquid water and remained snowpack for the dissolved chloride concentration. The chloride concentration in solids continuously decreased with melting time in all the experimental cases and most of the chloride ion eluted from solid ice to liquid water in the first six hours of the melting process. On the other hand, the changes in the chloride concentration in the liquid water did not show any notable tendency. The relationship between the decline rate of the water equivalent of the solid ice and the decline rate of the chloride concentration in the solid ice was revealed to show that the latter greatly enhanced even in the case which the former was relatively small. Based on the obtained data, the decline rate of the chloride concentration in the solid ice during melting could be expressed in a simple function of the decline rate of the water equivalent of the solid ice.

(2011 年 3 月 31 日受付, 2011 年 5 月 31 日改稿受付, 2011 年 8 月 4 日最終改稿受付,
2011 年 8 月 4 日受理, 討論期限 2012 年 3 月 15 日)