

# 硫黄同位体比による立山室堂平積雪中の硫酸イオンの起源推定

遠山 和大<sup>1)</sup>、松田 隆弘<sup>2)</sup>、佐竹 洋<sup>2)</sup>、川田 邦夫<sup>3)</sup>、飯田 肇<sup>4)</sup>

## I. はじめに

立山室堂平（海拔 2450m）には冬季に大量の降雪があり、融雪期までの間、低温の環境下で解けることなく積雪として保存される（中川ら, 1976）。この積雪は地面から表面に向かって、初冬から晩冬にかけての降水の時系列試料として用いることができる。

このような積雪試料について、そこに「どんな化学成分が含まれているのか？」を知ることは重要である。室堂平のような高山地帯の環境には未知の部分が多いが、降水中の化学成分を知ること、その環境に対してどのような負荷があるのかを推定することができるからである。このため、日下部・佐竹（1983）によって初めて行われた室堂平積雪の化学分析は、その後さまざまな人の手により、長年にわたって続けられ、近年では、木戸ら（1997）、長田ら（2000）、Kido et al.（2002）によって詳細な分析が行われるなどの成果をあげている。

一方で、室堂平は標高が高く、また周囲には大規模な人為的汚染源が存在しないため、室堂平の積雪の化学的組成は、冬季日本上空のバックグラウンド大気の状態をより良く反映すると考えられる（長田ら, 2000）。冬季にはアジア大陸からの様々な化学物質の長距離輸送が増加することが知られているが、その中には硫酸のような酸性物質も多く含まれている（Satake and Yamane, 1992）。このような越境汚染物質が原因となった酸性降水が、立山など北アルプス山岳地帯にも、もたらされている（Toyama et al., 2003）。

本研究では、室堂平積雪に含まれていた硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）が、アジア大陸のどの地域から輸送されてきたのかを調べるため、2001-2002・2002-2003・2003-2004年の3冬季について、 $\text{SO}_4^{2-}$ の硫黄同位体比（ $\delta^{34}\text{S}$ ）を測定した。 $\text{SO}_4^{2-}$ を構成している硫黄（S）は、その起源によって特有の $\delta^{34}\text{S}$ 値を有するので、 $\text{SO}_4^{2-}$ の発生源を知る上での有効なトレーサとなる。

しかし、平地での降水の $\delta^{34}\text{S}$ を測定した例は多いが（例えば：北村ら, 1993；本山ら, 2000；赤田ら, 2002）、測定に要する試料が大量であるため、山岳地の積雪について測定した例はきわめて少ない（例えば：高島, 2004）。本研究では、3冬季にわたって立山室堂平積雪の $\delta^{34}\text{S}$ を測定したが、山岳地の積雪において、このような長期間にわたり $\delta^{34}\text{S}$ の計測を行ったのは、これが初めての例である。

## II. 方法

2002年4月20～22日・2003年4月21～23日・2004年4月22～25日、立山室堂平（図1）において、積雪層に地面に達する穴を掘り、雪面から地面付近まで連続的に積雪を採取した。採取地点は、室堂平という地域の積雪深を代表すると思われる平坦な所で、かつ周囲の樹木や建造物・人の侵入による攪乱の無いと判断される場所を選定して行った。

本研究で用いた方法で $\delta^{34}\text{S}$ を測定するためには、積雪中に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ を抽出し、二酸化硫黄（ $\text{SO}_2$ ）の気体を精製する必要がある。室堂平の積雪中に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度は、おおよそ1 mg/L程度（長田ら, 2000）であり、測定に要する $\text{SO}_2$ 量が最低約1 mgであることから計算すると、1つの試料を測定するためには、最低でも約2 kg程度の積雪試料が必要になる。したがって、積雪を採取する際には、1つの試料が可能な限り2 kg以上になるように採取を行った。採取した試料数は2004年17試料・2003年9試料・2002年10試料である。

採取した試料は密閉した容器内に保存して持ち帰り、室温で解かした後に濾過し、ロータリーエバポレータで濃縮を行った。濃縮した試料から硫酸バリウム（ $\text{BaSO}_4$ ）を沈殿させ、これを真空ライン中で加熱分解することにより $\text{SO}_2$ ガスを発生させた（Yanagisawa and Sakai, 1983）。

<sup>1)</sup>富山大学理工学研究科、<sup>2)</sup>富山大学理学部、<sup>3)</sup>富山大学極東地域研究センター、<sup>4)</sup>立山カルデラ砂防博物館



図1 試料採取地点

発生させたSO<sub>2</sub>ガスを富山大学の質量分析計 (Micromass社製 PRISM モデル) に導入して、 $\delta^{34}\text{S}$  を測定した。 $\delta$  値はCDT (Canyon Diablo Troilite) を標準物質として以下の式で表される。

$$\delta^{34}\text{S} = \left\{ \frac{\left[ \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right]_{\text{sample}}}{\left[ \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right]_{\text{CDT}} - 1} \right\} \times 10^3$$

また、各試料についてNa<sup>+</sup>・Cl<sup>-</sup>・SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度を測定した。これらの濃度と海水中の各イオンの存在比から非海塩由来の (nss: Non Sea Salt) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を計算し、nss- $\delta^{34}\text{S}$ 値を以下の式により計算した。ここで、海水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の $\delta^{34}\text{S}$ 値 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{sea}}$ ) として、+20.3‰ (中井, 1984) を用いた。

$$\text{nss-}\delta^{34}\text{S} = \frac{\{\delta^{34}\text{S}_{\text{sample}} \times \text{SO}_4^{2-} \text{ sample} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sea}} \times (\text{SO}_4^{2-} \text{ sample} - \text{nss-SO}_4^{2-})\}}{\text{nss-SO}_4^{2-}}$$

### Ⅲ. 結果と考察

#### i 積雪の断面観測と試料採取

図2に各地点の積雪断面構造を概略で示した。細かい層の境界は省略した。積雪層は全体的にしまりゆき・こしもざらめゆきの層が多く、融解水の影響はほとんど見られなかった。したがって、これらの層では降雪時の同位体比を保存していると考えられ、試料としては有効であるといえる。表面付近 (2004年の452~555cm、2003年の660~672cm、2002年の427~

642cm) および底層付近 (2004年の127cm以下、2003年の31cm以下) には、融解水が浸透したことを示すざらめゆき層が見られた。しかし、観測を行った時季は、融解水が積雪層中を盛んに流れ下る程の強い融雪は起こっていない。このような強い融雪によって、全層にわたって $\delta^{34}\text{S}$ が一様に均されていなければ、これらのざらめゆき層も、 $\delta^{34}\text{S}$ の変動パターンを見るための試料としては有効であろう。

$\delta^{34}\text{S}$ を測定するための試料は、上下方向に同じような雪質が続く範囲を1つの層と判断して、その部分を長方形のブロック状に採取した。これらの層は図2中に丸数字 (2004年の①~⑰、2003年の①~⑨、2002年の①~⑩) で示した。 $\delta^{34}\text{S}$ の測定には大量の試料が必要であるため、他の化学成分を測定する場合 (例えば: 長田ほか, 2000) に較べて分解能は粗くなる。しかし、一冬の間の $\delta^{34}\text{S}$ の大まかな変動傾向を知る上では、このように粗い分解能であっても充分であると考えられる。

#### ii 試料の $\delta^{34}\text{S}$ 値

各年の積雪のnss- $\delta^{34}\text{S}$ 値の測定結果を表1に示す。また、図3に積雪中の $\delta^{34}\text{S}$ 値の鉛直分布を示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が低く、BaSO<sub>4</sub>の回収量が少なく $\delta^{34}\text{S}$ 測定が不可能な場合は、隣接する試料を足し合わせて1つの試料とした (例えば: 2004年の①+②など)。また、2002年の⑦と2004年の⑦はBaSO<sub>4</sub>の沈殿回収に失

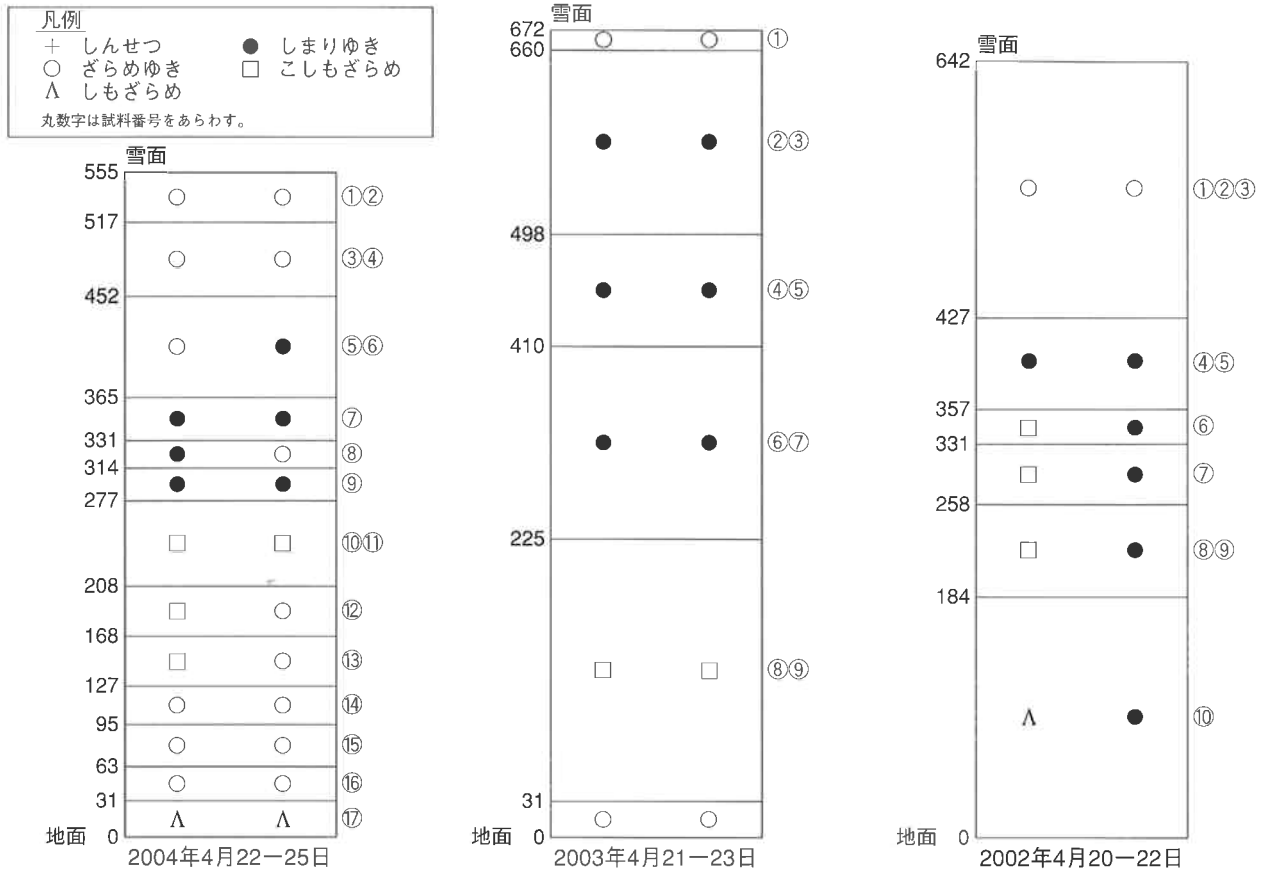


図2 各年の室堂平積雪構造図（概略）及び試料番号

2004年													
試料番号	①+②	③+④	⑤+⑥	⑦	⑧	⑨	⑩+⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰
高さ,cm	555-517	517-452	452-365	365-331	331-314	314-277	277-208	208-168	168-127	127-95	95-63	63-31	31-0
nss- $\delta^{34}\text{S},\%$	5.2	5.8	3.5	4.1	5.7	5.9	4.5	2.5	5.2	3.4	5.6	4.9	欠測

2003年					
試料番号	①	②+③	④+⑤	⑥+⑦	⑧+⑨
高さ,cm	672-660	660-498	498-410	410-225	225-31
nss- $\delta^{34}\text{S},\%$	6.1	4.3	7.0	3.8	4.3

2002年						
試料番号	①+②+③	④+⑤	⑥	⑦	⑧	⑨+⑩
高さ,cm	642-427	427-357	357-331	331-258	258-184	184-0
nss- $\delta^{34}\text{S},\%$	4.4	1.3	5.5	欠測	4.2	3.1

表1 各年のnss- $\delta^{34}\text{S}$ 測定結果

敗したため、測定ができなかった。

$\delta^{34}\text{S}$ 値の変動範囲は、2002年： $+1.3\sim+5.5\%$ 、2003年： $+3.8\sim+7.0\%$ 、2004年： $+2.5\sim+5.9\%$ の範囲で変動し、各年の加重平均値は2002年： $+3.5\%$ 、2003年： $+4.5\%$ 、2004年： $+4.6\%$ であった。このように、冬季の立山室堂平にもたらされる降水に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ は、3冬季にわたりおおよそ $+4.2\pm 0.6\%$ 程度の $\delta^{34}\text{S}$ 値を持つことがわかった。高島（2004）は2002-2003年冬季に、北アルプス南端に位置する西穂高岳積雪の $\delta^{34}\text{S}$ 値を測定し、最小値： $+3.1\%$ ・最大値： $+6.8\%$ ・平均値： $+5.0\%$ を得たが、北アルプス北部に位置する立山室堂平の積雪について計測した本

研究の値は、高島の得た値と良い一致を示している。

また、積雪層中の $\delta^{34}\text{S}$ は、高い値を取るときは $+5\sim+7\%$ （例えば：2004年の①+②・③+④・⑧・⑨；2003年の①・④+⑤；2002年の⑥）、低い値を取るときは $+2\sim+4\%$ （例えば：2004年の⑤+⑥・⑦・⑫・⑭；2003年の②+③・⑥+⑦・⑧・⑨；2002年の①+②+③・⑧・⑨+⑩）という範囲にある場合が多かった（図3）。

### iii 立山室堂平積雪中の $\delta^{34}\text{S}$ の起源

本山ら（2002）は、東アジア地域で産出される石炭の $\delta^{34}\text{S}$ 値を測定し、表2に示すような値を得た。一

方、丸山ら(2000)によれば、日本国内で使用されている石油の $\delta^{34}\text{S}$ 値は $-1\%$ 程度である。これらの値と、本研究で得られた $\delta^{34}\text{S}$ 値( $+4.2\pm 0.6\%$ )とを比較すると、日本国内起源を示す値( $-1\%$ )よりも高く、室堂平の積雪に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ は、大陸からの寄与が大きい可能性が高い。

本研究で積雪を採取した立山室堂平は、冬季に北西季節風の影響を強く受ける地域である。そのため、季節風の経路上にある中国北部・ロシア極東部からの $\text{SO}_4^{2-}$ の寄与が特に大きいことが予想される。これらの地域から産出される石炭の $\delta^{34}\text{S}$ 値は $+7.4\pm 8.8\%$ (中国北部)、 $+3.4\pm 5.9\%$ (ロシア極東部)という値を取り、図3の高い値を持つ層の $\delta^{34}\text{S}$ 値( $+5\sim +7\%$ )と良い一致を示す。このことから、これらの層に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ は、中国北部・ロシア極東部から輸送されたものを多く含み、より高い $\delta^{34}\text{S}$ 値を持つ層(例えば:2002年の⑥・2003年の④+⑤・2004年の⑨など)ほど、中国北部から輸送された $\text{SO}_4^{2-}$ の寄与が大きいことがわかる。一方、マイナス方向のピーク( $+2\sim +4\%$ )を持つ層は、大陸からの寄与だけでなく、日本国内( $\delta^{34}\text{S} = -1\%$ )からの寄与もあると考えられる。

	範囲, %	平均値, %
中国東北部	0~+15	+7.4±8.8
北京付近	+15~+30	+9.6±10.8
中国南部	-15~0	+3.8±6.3
ロシア極東部	-6~+9	+3.4±5.9

表2 石炭の産地別の $\delta^{34}\text{S}$ 値(本山ら, 2002を元に作成)

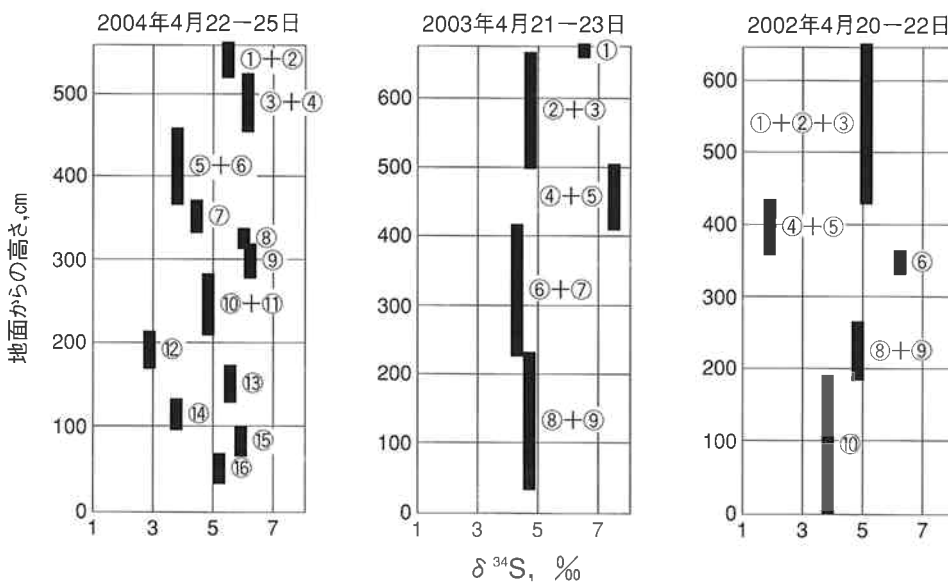


図3 各年の室堂平積雪の $\delta^{34}\text{S}$

また、3冬季の $\delta^{34}\text{S}$ 値はいずれも $+4.2\pm 0.6\%$ と、大きな変動が見られなかった。このことは、 $\text{SO}_4^{2-}$ の起源が3冬季の間にあまり変わらなかったことを示している。すなわち、毎冬季に室堂平にもたらされる $\text{SO}_4^{2-}$ は、常に中国北部・ロシア極東部からの寄与が大きいという可能性を示している。しかし、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の平均値は2003・2004年が $4.5\%$ 程度であるのに対し、2002年は $3.5\%$ と、 $1\%$ の差が見られた。化学物質の長距離輸送状況は気象の影響を強く受けるが、その気象状況は年によって異なる。この $\delta^{34}\text{S}$ 値の測定結果は、2002年の気象状況下では、より高い $\delta^{34}\text{S}$ 値を持つ中国北部の $\text{SO}_4^{2-}$ が2003・2004年に較べるとあまり輸送されてこなかった事を示唆している。

今後、気象状況の解析、あるいは積雪に含まれる各種イオン濃度の解析結果と $\delta^{34}\text{S}$ 値の解析とを併せて議論することにより、より精度良く起源の推定を行うことができ、冬季日本上空の、大陸からの化学物質輸送状況をいっそう明らかにすることができるだろう。

#### IV. 結論

立山室堂平において2002~2004年の3冬季分の積雪に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ の $\delta^{34}\text{S}$ 値を測定した。各年の $\delta^{34}\text{S}$ 値の範囲と平均値は、2001-2002年冬季: $+1.3\sim +5.5\%$ (平均 $+3.5\%$ )、2002-2003年冬季: $+3.8\sim +7.0\%$ (平均 $+4.5\%$ )、2003-2004年冬季: $+2.5\sim +5.9\%$ (平均 $+4.6\%$ )であり、3冬季にわたっておよそ $4.0\pm 0.5\%$ 程度の値を取ることがわかった。

室堂平での $\delta^{34}\text{S}$ 値は、総じて日本国内で使われる

石油の $\delta^{34}\text{S}$ ( $-1\%$ )よりも高く、この地域で冬季に卓越する、北西季節風の経路上にある地域から産出する石炭の $\delta^{34}\text{S}$ 値(中国北部: $+7.4\pm 8.8\%$ ・ロシア極東部: $+3.4\pm 5.9\%$ )に近かった。したがって、室堂平にもたらされる $\text{SO}_4^{2-}$ の起源は中国北部・ロシア極東部であると推定された。しかし、 $\delta^{34}\text{S}$ 値が $+2\sim +4\%$ 程度の低い値を取る場合は、

日本国内からの寄与も考えられる。

さらに、2002年の $\delta^{34}\text{S}$ 値 (+3.5%) は2003年 (+4.5%)・2004年 (+4.6%) と較べて低く、2002年冬季の気象状況下では、中国北部に起源を持つ $\text{SO}_4^{2-}$ があまり輸送されてこなかったことが示唆された。

今後、気象状況・化学組成の解析などの結果と対応させることで、より詳細に $\text{SO}_4^{2-}$ の起源推定・物質輸送状況の解明を行うことができるだろう。

#### [文献]

- 赤田尚史・柳澤文孝・本山玲美・川端明子・上田晃, 2002: 日本の湿性降水物に含まれる非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比. 雪氷, 64巻2号, 173-184.
- 木戸瑞佳・長田和雄・矢吹裕伯・飯田肇・瀬古勝基・幸島司郎・對馬勝年, 1997: 立山・室堂平における積雪層の堆積時期の推定. 雪氷, 59巻3号, 181-188.
- Kido, M., Osada, K., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., 2001: Temporal change in ammonium/sulfate ratios for free tropospheric aerosols from early winter to spring at high elevation site in the Japanese Alps. *Journal of Environmental Chemistry*, Vol.11, No. 1, 33-41.
- 北村守次・杉山実・大橋哲二・中井信之, 1993: 硫黄同位体比から見た石川県の降水中硫酸イオンの起源の推定. *地球化学*, 27, 109-118.
- 日下部実・佐竹洋, 1983: 北アルプス内蔵助沢万年雪の安定同位体比とトリチウム濃度. 1983年度日本地球化学会年会講演要旨集, 55.
- 丸山隆雄・大泉毅・種岡直樹・福崎紀夫・向井人史・村野健太郎・日下部実, 2000: 中国および日本で使用される石炭と石油の硫黄同位体比. *日本化学会誌*, 1, 45-51.
- 本山玲美・柳澤文孝・小谷卓・川端明子・上田晃, 2000: 山形のエアロゾルと湿性降水物に含まれる非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比. 雪氷, 62巻3号, 215-224.
- 本山玲美・柳澤文孝・赤田尚史・鈴木祐一郎・金井豊・小島武・川端明子・上田晃, 2002: 東アジアで使用されている石炭に含まれる硫黄の同位体比. 雪氷, 64巻1号, 49-58.
- 中川正之・川田邦夫・岡部敏夫・清水弘・秋田谷英次, 1976: 立山の積雪の研究. 雪氷, 38巻4号, 1-8.
- 中井信之, 1984: 硫黄の循環と人間生活. *現代化学*, 165, 39-44.
- 長田和雄・木戸瑞佳・飯田肇・矢吹裕伯・幸島司郎・川田邦夫・中尾正義, 2000: 立山・室堂平の春季積雪に含まれる化学成分の深度分布. 雪氷, 62巻1号, 3-14.
- Satake, H., and Yamane, T., 1992: Deposition of non-sea salt sulfate observed at Toyama facing the Sea of Japan for the period of 1981-1991. *Geochemical Journal*, 26, 299-305.
- 高島栄, 2004: 硫黄同位体比から見た西穂高積雪中の硫酸イオンの起源. 富山大学生物圏環境科学科平成15年度卒業論文.
- Toyama, K., Tsuruta, M., Satake, H., Takai, G., Kawada, K., 2003: Long-distance transportation of contaminants from the Asian Continent in snow cover of central Japan high mountain region. *Geochemica et Cosmochemica Acta, Special Supplement, Abstracts of the 13th V.M. Goldschmidt Conference*, 488.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H., 1983: Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentaoxide-silica glass mixture for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurement. *Analytical Chemistry*, 55, 985-987.

#### [要旨]

立山室堂平に飛来する硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の起源を調べるため、2002～2004年の3冬季分の積雪に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ の硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) 値を測定した。 $\delta^{34}\text{S}$ 値は+1.3～+7.0%の範囲で変動し、その平均値は3冬季にわたっておおよそ+4.2±0.6%程度の値を取ることがわかった。この値は、日本国内で使われる石油の $\delta^{34}\text{S}$  (-1%) よりも高く、中国北部・ロシア極東に産出する石炭の $\delta^{34}\text{S}$ 値 (それぞれ+7.4±8.8%, +3.4±5.9%) に近かった。したがって、室堂平にもたらされる $\text{SO}_4^{2-}$ の起源は中国北部・ロシア極東部であると推定された。しかし、 $\delta^{34}\text{S}$ 値が+2～+4%程度の低い値を取る場合は、日本国内からの寄与も考えられる。今後、より詳細な $\text{SO}_4^{2-}$ の起源推定・物質輸送状況の解明を行う上で、気象状況・化学組成の解析などの結果と対応させることが必要だ。