

一解 説一

水の安定同位体比から水の動きを追う

杉本敦子

北海道大学大学院地球環境科学研究院

はじめに

水には3種類の主要な安定同位体 ($H_2^{16}O$, $HD^{16}O$, $H_2^{18}O$) が存在する。ここでDは質量数2の重水素(deuteriumと呼ばれる)である。質量数17の酸素や重水素が2つのものは、天然の環境中では微量であるため、水循環の解析では通常は利用しない。3つの水の安定同位体は水そのものであるため、重い同位体 ($HD^{16}O$, $H_2^{18}O$) も通常の水 ($H_2^{16}O$) と基本的にはともに動く。3種類の同位体が全く同じように動く場合は、同位体比 ($H_2^{18}O/H_2^{16}O$, $HD^{16}O/H_2^{16}O$) は変化しないので、起源となった水を同位体比から追いかけることが可能である。一方、凝結や蒸発、昇華といった水の相変化の過程では3種類の同位体で異なる動きをするため、同位体比に変化を生じる。ここではまず、水の同位体分別の基礎的な解説を行なったあと、グローバルスケール、大陸スケール、雲のスケールでの水の動きと同位体比の変化について、同位体比利用の有効性とまだ残る様々な不思議を紹介したい。

水の酸素と水素の同位体比は、それぞれ CO_2 と H_2 として質量分析計で測定を行う。極めて精度の高い分析であるため、絶対値を求めるのではなく、標準海水(SMOW: Standard Mean Ocean Water)の同位体比からの偏差で表す。 δ (デルタ)という表記を用い、千分率偏差として表され、単位は‰(パーミル)である。

$$\delta^{18}O \text{ (または } \delta D) = (R_{sa}/R_{SMOW} - 1) \times 1000 \text{ ‰}$$

ここで、 R_{sa} と R_{SMOW} は試料とSMOWの同位体比 ($H_2^{18}O/H_2^{16}O$ または $HD^{16}O/H_2^{16}O$) である。海水の同位体比は、 δ 値の定義からゼロ‰である。

降水の $\delta^{18}O$ と δD は地球上の多くの地点で図1に示すような傾き8の直線

($\delta D = 8\delta^{18}O + 10$) 上にプロットされることが知られ(Craig, 1961)、この直線は天水線(MWL: Meteoric Water Line)と呼ばれている。直線の切片はd値、d-excessなどと呼ばれ、天水線では10である。ここではd-excessと呼ぶ。

もともとd-excessは上に述べたように、 δD 軸の切片と定義されたものであるが、切片を正確に求めるにはある程度の広い範囲のデータが必要で、1つ1つのデータに対して切片を求ることはできない。後で述べるようにd-excessはそれが意味するところを考えると、1つ1つのデータに対して、 $d\text{-excess} = \delta D - 8\delta^{18}O$ 、すなわち $\delta D = 8\delta^{18}O + \text{d-excess}$ の直線からどれだけ離れているかを示す値として用いる方が実用的であり、ここでもそのように定義することとする。

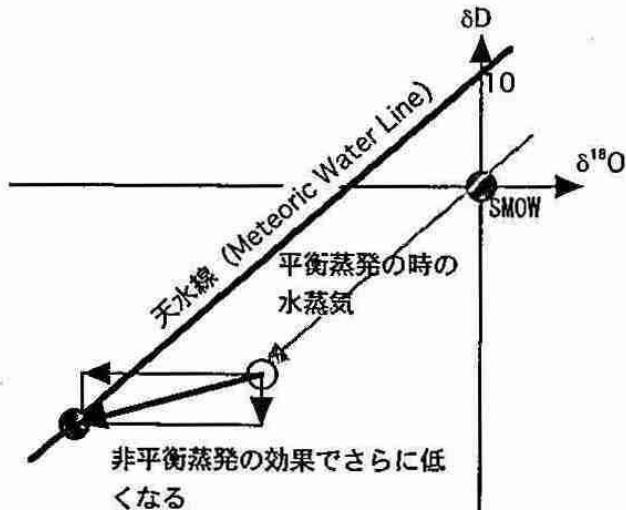


図1 天水線(Meteoric Water Line)と海水から蒸発する水蒸気の同位体比

天水線 $\delta D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$ の謎：非平衡蒸発とRayleigh process

何故、地球上の多くの地点で降水の δD と $\delta^{18}\text{O}$ は $\delta D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$ の直線に乗るのだろうか。しかも、そのデータを緯度や平均気温に対して並べると、高温の赤道域から低温の極域に向かって、 δD と $\delta^{18}\text{O}$ は順序よく並んで低下しているのである。Dansgaard(1964)はこれを緯度効果、温度効果と呼んだ。他にも、大陸スケールでデータを見ると、海岸部から内陸に向かって δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ が低下する傾向、高度が高くなるにつれて δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ が低下することも知られ、それぞれ内陸効果、高度効果と呼ばれている。ここまでは、月平均や年平均値の空間分布の話であるが、さらに不思議なことに、1地点のデータを見ても降水量、気温とそれぞれ負および正の相関がしばしば見られ、降水量の効果、温度効果と呼ばれている。この様々な○○効果という言葉は、とくに地球化学の分野では、さも当たり前のように使われるのだが、その理由は簡単に説明ができるわけではない。それらの現象は、非常に不思議で、それが意味するところはまた極めて興味深いとも言える。筆者にとっては非常に不思議な現象であるが、Dansgaard (1964)はこれらの現象の本質を次に述べるRayleigh Processで説明した。その説明があまりにもエレガントであったため、その現象が非常に不思議な現象であるにも関わらず、大きな疑問をもたれることなく長い年月が過ぎ去ったのではないだろうか。Dansgaard の説明は一言で言えば、天水線のd-excessが10となるのは同位体的に非平衡な蒸発がおこり、その水蒸気がRayleighの蒸留式で表されるように凝結がおこり降水が形成されるという説明である。同位体の研究ではこのRayleighの蒸留式に基づいて解析が行われるのが常である。このRayleighとは、皆さんもよくご存じのイギリスの物理学者、レーリーー散乱のLord Rayleighである。

凝結が起こるとき、 H_2^{16}O 、 HD^{16}O 、 H_2^{18}O はわずかに飽和蒸気圧が異なっているため、重い同位体(HD^{16}O 、 H_2^{18}O)が凝結した水に多く含まれる。水蒸気と水の同位体比はある割合で分かれ、水蒸気は同位体的に軽く、水は同位体的に重い。この割合は温度に依存し、分別係数(通常 α で表す)と呼ばれ、 $\alpha = R_c/R_v$ で定義される。水蒸気の同位体比(R_v)より水の同位体比(R_c)は大きいので α は1より大きい。

今、閉じられた空気塊のなかで水蒸気が凝結するプロセスを考えよう。この空気塊に含まれる水蒸気量(混合比)と液体の水およびそれらの同位体比をそれぞれ V 、 C 、 R_v 、 R_c とする。この空気塊が断熱的に冷却され、飽和に達するまで、液体の水は存在せず、水蒸気量とその同位体比は変わらない。この初期値を V_0 、 R_{v0} とする。飽和に達して凝結が始まると、はじめに生成する水の同位体比は、 $R_c = \alpha R_{v0}$ である。

重い同位体が濃縮した水の生成により、系内の残りの水蒸気はわずかに同位体比が小さくなる。生成した水が系内にとどまり、常に水蒸気と同位体平衡にあるとすれば、

$(V+C) R_{v0} = V R_v + C R_c$ 、および、 $R_c = \alpha R_v$ 、が常に成立している。水蒸気が水になった割合を $F_c = C/(V+C)$ で表すと、 F_c がゼロから1に変化する間の水蒸気と水の同位体比の変化は、図2のようによく水蒸気、水とも δ 値は凝結が進むにつれて低下し、はじめに系内に存在した水蒸気が全て水になると、その水の同位体比ははじめの水蒸気の同位体比と同じである。このときの $\delta^{18}\text{O}$ と δD の関係は、図2のようにおおよそ傾きが8の直線にのる。

上記の計算は、水が全て系内にとどまる仮定した

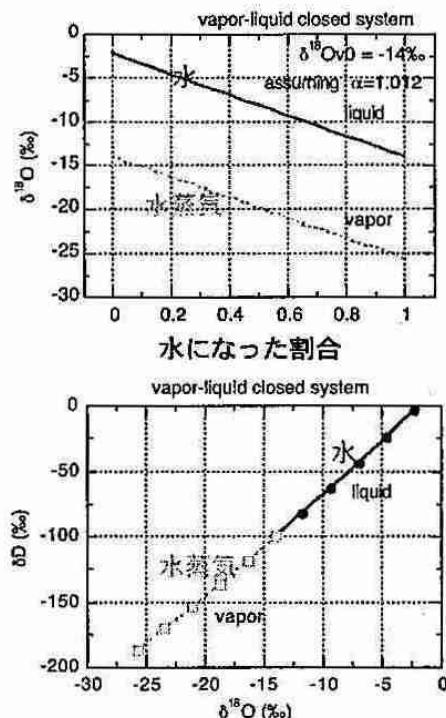


図2 水が系内に留まる場合の凝結過程における水蒸気と水の $\delta^{18}\text{O}$ の変化(上)と δD と $\delta^{18}\text{O}$ の関係(下)。はじめの水蒸気 δ_{v0} は $\delta D = -100$ 、 $\delta^{18}\text{O} = -14\text{‰}$ と仮定した。

が、凝結が起こると同時に水が全て系から取り除かれたと仮定すると、

$$V dRv + Rv dV = Rc dV,$$

と書くことができる。系内で生成する水は、その時点では系内に存在する水蒸気と同位体平衡と仮定すると、ある時点では生成する水の同位体比は $Rc = \alpha Rv$ である。 α が一定であれば微分方程式の解は、

$$Rc = \alpha (1-Fc)^{-1} Rv_0$$

である。これを δ 値で表現すると、ある時点では生成する水の δc 値は、

$$\delta c = \delta v_0 + (\alpha (1-Fc)^{-1} - 1) 1000 + \delta v_0 (\alpha (1-Fc)^{-1} - 1) (\%)$$

と書くことができ、この計算

がレイリーの蒸留式と呼ばれるものである。 δv_0 は、はじめの水蒸気の δ 値である。同位体比の変化（図 3）は図 2 の水が全て系内にとどまる場合よりも大きいが、酸素と水素の同位体比は図 2 と同様、傾きが 8 に近い直線となる。

さて、地球上の水循環を考えると、最も重要な水蒸気のソースとなる海水は、定義により δ 値はゼロである。そのため元の海水と水蒸気を比較すると、水蒸気には $H_2^{18}O$ がより多く含まれている。すなわち水蒸気の δD と $\delta^{18}O$ は海水のゼロ%よりも低く負の値となっている。もしも、この蒸発過程が閉じられた空間で熱力学的・同位体的に平衡に起こると、水蒸気はおよそ $\delta D = -80\%$ 、 $\delta^{18}O = -10\%$ である。

ところが実際に海上で起こる蒸発では、平衡という状態は実現せず、これよりも多少低い δ 値の水蒸気が大気中に運ばれている。非平衡蒸発と呼ばれ、これもまた非常に不思議なことに、海面で蒸発したものが上空に運ばれる過程のどこかで分子拡散により同位体分別が起こるのである。気体の拡散係数は、軽い分子ほど大きいことは直感的に理解できるだろう。水の 3 つの分子を比較すると、 $H_2^{16}O$ 、 $HD^{16}O$ 、 $H_2^{18}O$ の順に拡散係数は大きい。すなわち、分子拡散では軽い分子ほど速くそして遠くに運ばれ、その結果運ばれていく水蒸気の δ 値は低くなる。ここで水素同位体比と酸素同位体比を比較すると、水素同位体の質量数（18 と 19）の差は 1 であるのに対し、酸素同位体の質量数（18 と 20）の差は 2 である。分子拡散によって起こる同位体比が低くなる現象は、質量数の差が大きい酸素同位体比の方により顕著に現れるはずである。もしも平衡に蒸発が起こると $\delta D = -80\%$ 、 $\delta^{18}O = -10\%$ であるはずの水蒸気は、分子拡散で運ばれる過程を経ることにより、実際には δ 値はもっと低くなる。そして、その低くなる程度は、酸素の方がより低くなり、d-excess が 10 度程の水蒸気が大気中に存在していると考えられている。

大気中の気体の輸送は乱流による、と言い切ってもほぼ間違いないだろう。乱流輸送では質量数の違いはほとんど効かないで、同位体の分別は生じないはずである。にもかかわらず蒸発過程の分子拡散が d-excess の値を決めているというのも不思議に思えるのだが、これは素人考えなのだろうか。70 年代の Brutsaert の水の蒸発過程のモデルにはすでに分子拡散と乱流拡散の項が組み込まれており、Merivat and Jouzel (1979) がこれを用いて蒸発過程をモデル化し、でてくる水蒸気の d-excess は、表面海水温に加え、水面の状態、風速 (u^*)、相対湿度によっても変化すると説明してい

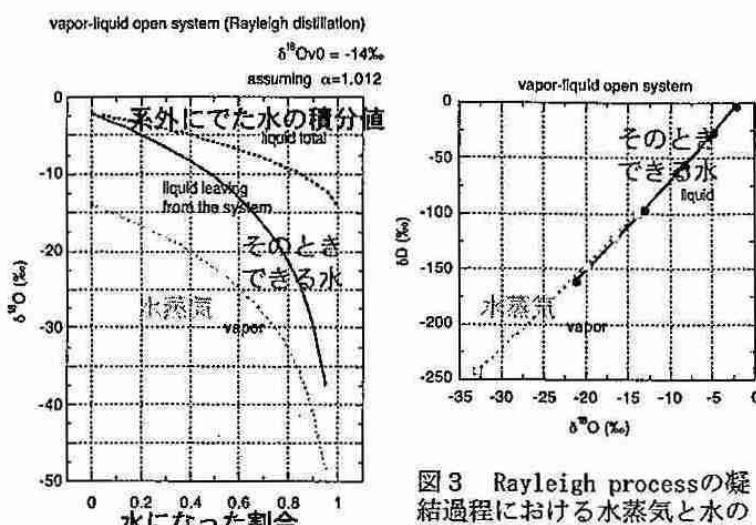


図 3 Rayleigh process の凝結過程における水蒸気と水の δD と $\delta^{18}O$ の関係（左）と δD と $\delta^{18}O$ の関係（右）。はじめの水蒸気 δv_0 は $\delta D = -100$ 、 $\delta^{18}O = -14$ と仮定した。

る。しかしながら、水面から蒸発する水蒸気の同位体比がどのように決まるのかという問題は完璧に解けているとはとても思えない。現状では水蒸気の同位体比の時間・空間変動を観測することは容易でないが、衛星から赤外の吸収を測定して水蒸気の同位体比を測定する方法が開発されつつあり、Zakharov et al (2004)により海上での水素同位体比の空間分布の推定を試みられている。少なくとも海上ではそのような観測から水蒸気同位体比の時空間変動の実体が明らかになる日も近いと思われる。そのような水蒸気同位体比と降水の同位体比の観測値を元に水循環解析がさらに進むと思われるが、定量的な解析の精度をあげるには、元になる水蒸気の同位体比がどのようなメカニズムで決まるか、分子拡散や海上での波碎、水滴の蒸発なども含めて解明していくことが必要であろう。

降水過程と水蒸気輸送

空気塊が上昇して断熱的に冷却される場合、水蒸気や雲粒の δ 値の鉛直プロファイルを計算した結

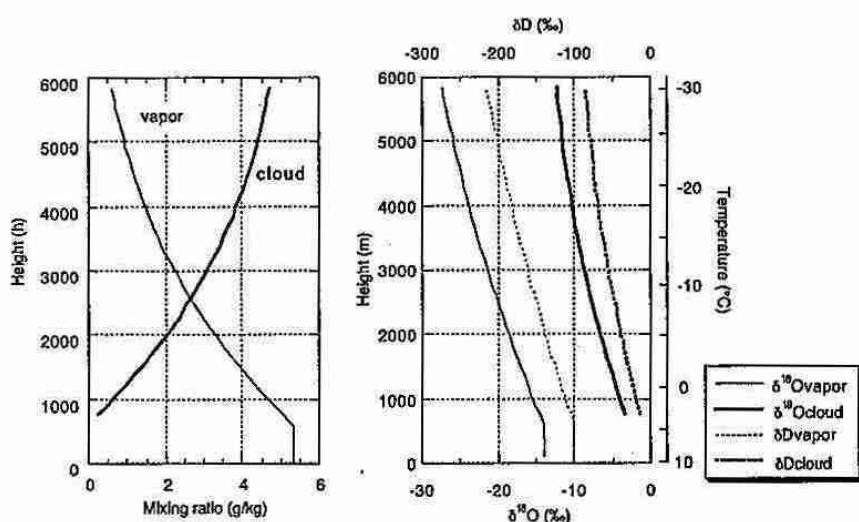


図4 凝結過程における水蒸気と水の混合比（左）、および δD と $\delta^{18}O$ の鉛直分布（右）Sugimoto (2002)より。地上の水蒸気 ($\delta D_0 = -100$, $\delta^{18}O_0 = -14\text{‰}$) が断熱上昇すると仮定した。

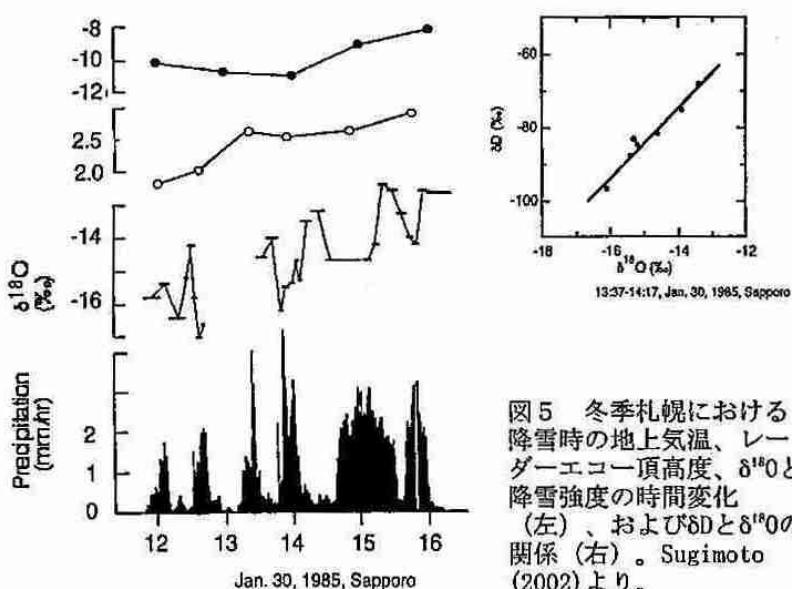


図5 冬季札幌における降雪時の地上気温、レーダーエコー頂高度、 $\delta^{18}O$ と降雪強度の時間変化（左）、および δD と $\delta^{18}O$ の関係（右）。Sugimoto (2002)より。

果を図4に示す。水滴（雲粒）は全て系内にとどまり、氷晶化は起こらず全て液体として存在すると仮定した。雲が形成されることにより、雲粒だけでなく、水蒸気の同位体比もこのように鉛直方向に大きな勾配を持つことになる。降水粒子もまた、上空の低い同位体比から形成されたものほど低いδ値を示す。

降水の同位体比は、短い時間で観測すると、非常に大きな変動を示すことがわかる。図5は札幌の降雪の同位体比の時間変動であるが、このような変動は、降水粒子の形成過程、つまり降水をもたらす雲にどのように水蒸気が補給され、降水粒子がどのように成長し落下してきたかを解析する貴重な手がかりとなる。

数年前に大阪教育大の小西博之氏と雨滴の大きさごとに同位体比を測定したところ、雨滴のδDとδ¹⁸Oは傾き8の直線にのり、サイズの大きい雨滴ほど低い同位体比を示すという結果が得られた。小さい雨滴よりも成長した大きな雨滴の方が雲のより高い位置で成長した雲粒の寄与が大きいという結果である。すなわち、降水粒子は雲底付近に長時間留まって成長したのではない。観測対象としたのは積乱雲のような対流性の雲ではなかったが、雲の上部で降水粒子が成長するメカニズムがあったのだろうか。降水の同位体比のこのような解析は降水過程の研究ツールとして非常に有効であるが、研究例は非常に少ない。

相変化にともなって分別が起こるという現象以外は、同位体も、通常、気象学で行われる水循環の解析と全く同様に取り扱うことができる。対流圏での水蒸気輸送では、相変化が起こらない限り同位体比は変わらないと考えられ、水蒸気の輸送ルートや範囲を特定したり、内陸部での再循環過程を調べるために極めて有効な手段である。

すでに述べたように、実際に観測される降水の同位体比は多くの地点でMWLにのる。このことは、降水を形成したもとの水蒸気がMWL上にプロットされる同位体比を持っていたことを示しているが、これは何を意味しているのだろうか。まず第一に、対流圏の水の重要なソースである熱帯海域で蒸発した水蒸気の同位体比がd-excessが10という値を持ち、これが高緯度へと輸送されMWLに乗る組成を持つ降水が観測されているということである。そして、第二に、リージョナルにあるいはローカルに付加される水蒸気の同位体比もまたMWL上に乗っている必要がある。実際のところ、そうでない場合もめずらしくない。そしてそのことを利用して、特定の地域からの水蒸気輸送を追跡することが可能である。

最後に再循環過程が同位体のシグナルにどのように現れるかをコメント

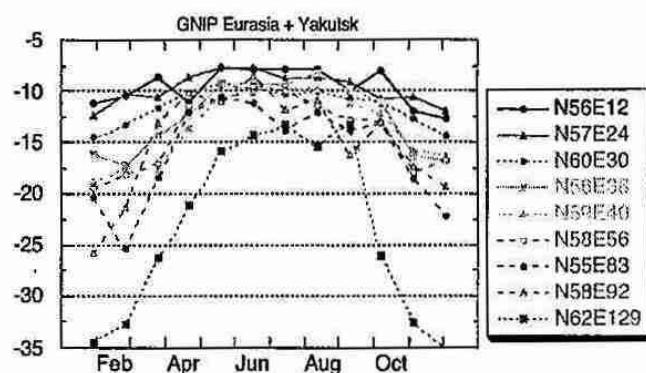


図6 ユーラシア大陸北緯55–62度の範囲にある観測地点における降水のδ¹⁸Oの季節変化。

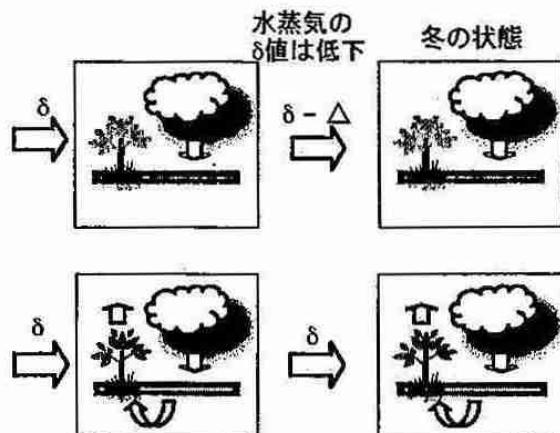


図7 降水の再循環がない場合（上）と100%再循環される場合（下）の模式図。再循環がない場合は、降水が起こるにつれて水蒸気の同位体比は低下する。

トしておこう。図6はユーラシア大陸の北緯55~62度に位置する観測地点の降水の $\delta^{18}\text{O}$ の月平均値を東西に比較したものである。最も西の地点は $\delta^{18}\text{O}$ 値の季節変動がほとんどない。これが東に行くほど大きな季節変化を示すようになる。最も東の地点は日本の真北に位置するヤクーツクで、ここでは、冬季は非常に低い δ 値を示すが、夏の雨は東経92度の地点とさほどかわらない。このような冬と夏の違いは、図7に模式的に示したように、再循環の違いを反映している。冬季の西から東への降雪の δ 値の低下は、まさしくRayleighの蒸留式に従う。大西洋側から偏西風で運ばれてくる水蒸気は内陸に進むに従い冷却され降雪となり系から除かれ、降雪の δ 値は西から東に向かって極めて大きな勾配で低下する。このとき、降雪の再循環（昇華して大気に戻り再び降雪になること）の寄与は極めて小さい。一方、夏季は、地上に落ちた雨が再循環されるため、水蒸気の δ 値の西から東への低下は非常に小さい。もしも再循環で落ちた雨が100%大気に戻ったとすれば、西から東への勾配はゼロになるはずである。もちろん、現実的には、そのようなことはあり得ない。実際にヤクーツクの夏の雨の同位体比はわずかに他の西側の地点よりも低くなっている。しかし、その割合はわずかであり、夏季の東シベリアでは再循環過程が極めて重要であることが見て取れる。この結果はKoster et al (1993) やNumaguti (1999) が行った色水トレーサーによるGCMの計算結果を降水の同位体比のデータは裏付けていると言える。

すでに述べたように、大規模上昇場で形成される降水は、水蒸気とそこから形成される降水の同位体比はRayleighの蒸留式で近似できるような分別を示すことが多い。Yoshimura et al (2004) は大気を鉛直方向に1層として水平方向の水蒸気輸送を同位体比を入れて計算した。これを降水の同位体比の月平均値の観測データと比較し、変動傾向が一致することを示している。つまり、月平均値ほどの時間を積分すれば、個々の雲の形成過程やそこで生じる様々な雲物理過程が支配する効果は見えなくなり、降水の同位体比を決めるのは第一義的には水蒸気の同位体比であると言える。しかしながら、雲物理過程が重要でないわけではない。陸上、特に再循環の寄与が大きい内陸部では、水蒸気の同位体比を決めているのは降水の同位体比である。そして、その降水にはローカルな水の循環、すなわち積乱雲のような対流性の降水雲が重要な役割を果たしていることはめずらしくない。そのような場合、同位体比を決めるのは降水過程である。グローバルおよび大陸スケールの水蒸気輸送に加え、地表面からの水蒸気の補給（再循環）も含めたローカルな水循環の解析にも有効なツールである。

文献

- Craig, H., Isotopic variation in meteoric waters, *Science*, 133, 1702-1703, 1961.
- Dansgaard, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436-468, 1964.
- Koster, R.D., D.P. Valpine, and J. Jouzel, Continental water recycling and H_2^{18}O concentrations, *Geophysical research letters*, 20 (20), 2215-2218, 1993.
- Merlivat, L., and J. Jouzel, Global climate interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *J. Geophys. Res.*, 84, 5029-5033, 1979.
- Numaguti, A., Origin and recycling processes of precipitating water over the Eurasian continent: Experiments using an atmospheric general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 104(D2), 17853-17874, 10.1029/2000JD900265, 1999.
- Sugimoto, A., Water circulation in regional scale. In Hydrogen and Oxygen isotopes in hydrology, in *The textbook for the eleventh IHP training course in 2001*, pp. 43-55, Nogoya University and UNESCO, 2002.
- Yoshimura, K., T. Oki, and K. Ichiiyanagi, Evaluation of two-dimensional atmospheric water circulation fields in reanalyses by using precipitation isotopes databases, *J. Geophys. Res.*, 109, D20109,, doi:10.1029/2004JD004764, 2004.
- Zakharov, V.I., R. Imasu, K.G. Gribanov, G. Hoffmann, and J. Jouzel, Latitudinal distribution of the deuterium to hydrogen ratio in the atmospheric water vapor retrieved from IMG/ADEOS data, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L12104, 10.1029/2004GL019433, 2004.