

水循環において同位体トレーサーをつかって何が分かるか？

——水循環過程の解明に期待される同位体——

山崎祐介（京都大学大学院 農学研究科）

1 同位体とは？

同位体とは、中性子数が陽子数と異なる原子である。中性子数と陽子数の組み合わせによっては、相互の結合力が弱いため、放射線とエネルギーを放出して崩壊する放射性同位体も存在するが、それ以外で崩壊しない安定なものを安定同位体という。すべての元素の原子が同位体を持つわけではない。

1.1 水素と酸素の同位体の存在量

地球上に存在する水素と酸素には、それぞれ質量数の異なる安定同位体が存在する。（そもそも、なぜそのような同位体が存在し存続しているのか、というのは付録を参照されたい）。水循環の主役である水分子を構成する水素と酸素の同位体のうち、水素には ^2H (DeuteriumともよばれDと表記される)があり、酸素には ^{17}O と ^{18}O がある。水分子の99.94%は、 H_2^{16}O 、 H_2^{18}O と HD^{16}O の3種類の水分子で占められている。地球上に存在する水素と酸素の安定同位体の絶対量は、地球が誕生した時から変わっていない。ただし、水分子そのものが保存されているわけではない。地球上での水素と酸素の安定同位体の存在比は、

$$\begin{aligned} \text{酸素(O)} : \quad & ^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} & = 99.757 : 0.038 : 0.205 \quad (\%) \\ \text{水素(H)} : \quad & ^1\text{H} : \text{D} & = 99.9885 : 0.0115 \quad (\%) \\ \text{水分子} : \quad & \text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O} : \text{HD}^{16}\text{O} & = 99.73 : 0.20 : 0.01 \quad (\%) \end{aligned}$$

となっている。

1.2 同位体の表現方法

水素と酸素の同位体の存在比は上記の絶対比ではなく世界共通の標準平均海水(SMOW: Standard Mean Ocean Water)の同位体比からの千分偏差(‰)である δ 値が用いられる。試料xの δ 値(δ_x)は式(1)であらわされる。

$$\delta_x = \left(\frac{R_x}{R_{SMOW}} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (1)$$

ここで、 R_{SMOW} はSMOWの同位体比、 R_x は試料xの同位体比である。この δ 値が大きいほど、質量数の大きい同位体が多く含まれるため、相対的に重い水であり、 δ 値が小さいほど軽い水である。

2 水循環過程で同位体比が変わるとき

地表付近の水の水素と酸素の同位体比は主に以下の3つの項目によって変化する。

- 1). 気相と液相間の相変化
- 2). 気体の同位体分子の拡散
- 3). 異なる同位体比を有する水の混合

1) と 2) の相変化と分子拡散に伴う同位体比の変化は、凝結と蒸発に関わってくるので、ここでは、これらについて考えてみよう。3) の異なる同位体比の水の混合は、『異なる同位体比を有する水』を、『異なる食塩水濃度を有する水』と考えれば、明らかであろう。

水は液相と気相では分子状態が異なるため、それぞれの分子のエネルギーが異なる。そのため、相が異なると、エネルギーに隔たりが生じるために同位体比の分別が起きる。液相と気相が一定温度で平衡状態にある場合、液相と気相の間での同位体組成の隔たりの程度は一定である。これを同位体比で示したものを同位体分別係数(α)といい、(2)式であらわされる。

$$\alpha = \frac{R_l}{R_v} \quad (2)$$

R は重い同位体の軽い同位体に対する存在比、添え字の l , v はそれぞれ液相、気相を意味する。同位体分別係数(α)は、1 より少し大きい値をとることが知られていて、常に気相側が軽くなる。同位体分別係数(α)は温度が高いほど 1 に近い値となり、温度が低いほど 1 より大きくなる。つまり、液相と気相の平衡状態が低温ほど気相の同位体比は小さくなり、高温になるほど気相の同位体比は液層の同位体比に近い値となる。

2.1 凝結

いま、一定量の水蒸気が一定温度のもとに連続的に凝結して水滴になっていく場合を考える。水蒸気の初期の同位体組成を δ_0 、ある時点での同位体組成を δ_t 、水蒸気の残存比を f 、同位体分別係数を α とすると、レイリーの分別蒸留式とよばれている(3)式が成り立つ。

$$(\delta_t - \delta_0) = 10^3(\alpha - 1)\ln f \quad (3)$$

大気中の水蒸気はこれに従って、同位体比が高く重い水分子から凝結して降下し、同位体比が低く、軽い水分子ほど水蒸気のまま大気中に残存する。

2.2 蒸発

海面からの蒸発のように、蒸発面から大気へ同位体分子が拡散していく場合は、同位体分別係数は、水蒸気の拡散速度によって異なる値を持つようになる。拡散速度の違いによる分別係数(α_k)は平衡状態の分別係数 α を用いて(4)式であらわされる。

$$\alpha_k = \mu\alpha \quad (4)$$

ここで μ は質量数の小さい分子に対する大きい分子の拡散速度の比をあらわす。しかし、同位体分別係数 (α_k) がどのような値をもつかは、海面上の空気の温度や湿度、風速によって異なる。平衡状態で蒸発した水蒸気分子は、分子の拡散速度に伴って、移動し、それが分別係数に反映される。

3 降水の同位体比

3.1 地球の天水

地球上の天水(水蒸気を起源とする水:降水、河川水や湖沼水など)を水素と、酸素の同位体比を軸とした平面(図-1)にプロットすると、およそ次の(5)式の回帰式が得られる。

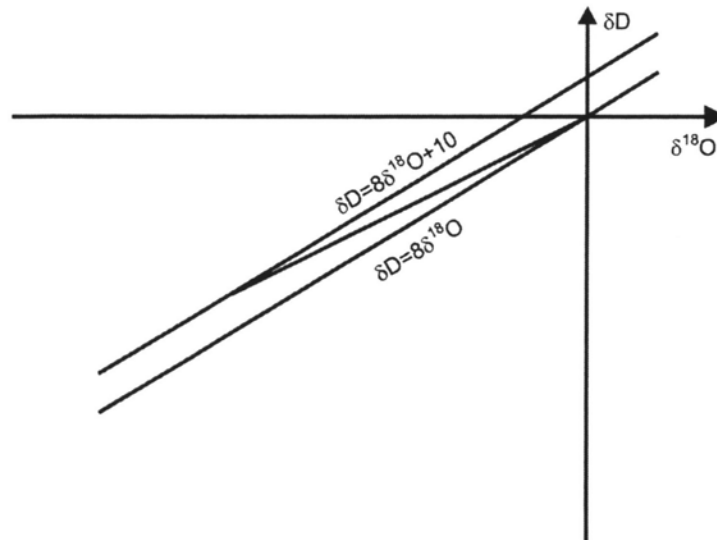


図-1 δダイヤグラム

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10 \quad (5)$$

この平面をδダイヤグラムといい、この経験的に求められた直線をMWL (Meteoric Water Line)とよぶ。近年の天水の起源は、大部分が海水であるにもかかわらず、この直線は基準となっている海水(δダイヤグラムの原点)をとおらず、10という定数項を持つ。これは、海水から蒸発した水が降水してくるまでに同位体比を保存していないことを示し、海水と天水の間には非平衡なプロセスが存在していることを示している。

このことを、δダイヤグラム上で($\delta^{18}O_0$, δD_0)から($\delta^{18}O_1$, δD_1)まで変化した場合で検討してみる。水素と酸素の同位体分別の(3)式が各々成立すると仮定し、辺々割ると次の(6)式が得られる。

$$\frac{(\delta D_t - \delta D_0)}{(\delta^{18}O_t - \delta^{18}O_0)} = \frac{(\alpha_D - 1)}{(\alpha_{18O} - 1)} \quad (6)$$

常温 (25℃) での水素と酸素の同位体分別係数は、水素は-1.076 ‰で酸素は-1.0093 ‰であり、これらの数値を右辺に代入すると、およそ8.2の傾きが得られる。しかし、海水と大気は、つねに平衡状態であるとは考えられにくく、蒸発するときには、平衡状態の分別に加え、水蒸気の拡散による分別がより大きく働くことが考えられる。

3.2 降水の同位体比の決定過程

降水の同位体比は海面又は陸面の水蒸気の発生源から蒸発するときと、大気中の水蒸気が凝結するときの同位体の分別係数により決まる。

例えば、乾燥したところで生じる水蒸気は速い速度で蒸発するため、水蒸気の拡散による分別効果が湿潤したところで生じる場合よりも大きい。そのため、乾燥したところで生じた水蒸気同位体比は小さくなり、湿潤したところで生じた水蒸気同位体比は大きくなる。また、低温状態にある水蒸気塊は、すでに同位体比の大きい水を失っているため、水蒸気塊そのものの同位体比は小さくなる。

ある一定量の水蒸気から、降雨が発生していく場合を考えよう。高緯度地域や標高の高い場所に水蒸気が移動していくと、同位体比の大きい水から順に凝結して降下していく。そのため、残存している水蒸気同位体比は小さくなっていくので、降水の同位体比は小さくなる(緯度効果、高度効果)。また、海岸から内陸に入るほど、重い水から順に凝結して降下していくため、軽い水が水蒸気中に残存するので、降水の同位体比は小さくなる(内陸効果)。

3.3 地域の降水の同位体比の特性

地域ごとに降水を δ ダイアグラムにプロットすると、その天水線の Y 切片が地域により結構異なることがわかる。この Y 切片は、 δ ダイアグラムの天水線の d 値と呼ばれている。この d 値は、海水 (SMOW) からどれだけ非平衡なプロセスを経ているかを示す。蒸発による非平衡プロセスが生じるほど、その地域の天水線は MWL から遠ざかる (d 値は大きくなる)。たとえば、陸上で生じた水蒸気の d 値は、海上で生じた水蒸気よりも高い。これは、海面から蒸発したときと、凝結して降下したあとに再び地表面から蒸発したときに非平衡なプロセスを経ているからである。このことから、地域の天水線の d 値は降水をもたらす水蒸気団の由来の指標となる。

地球上の天水の MWL が傾き 8 程度にバランスしているのは、異なる地域で異なる起源を持つ水蒸気から形成された降水を集めたため、水蒸気形成時の α_k の違いを含んでおり、その違いが水蒸気の凝結するときの同位体分別係数の温度による差違などと相まって見かけの傾きである 8 を作っているのではないかと考えられている。

3.4 d 値からみた日本の降水の起源

日本の降水の起源は夏と冬では異なり、それぞれ太平洋と日本海である。太平洋気団は、太平洋上を移動するため湿潤しているので、蒸発速度は遅い。一方、シベリア気団は大陸を移動するため乾燥しているので、蒸発速度は速い。このため夏の降水の d 値は小さく 10 程度まで低下し、冬には d 値は 20 以上にもなる。

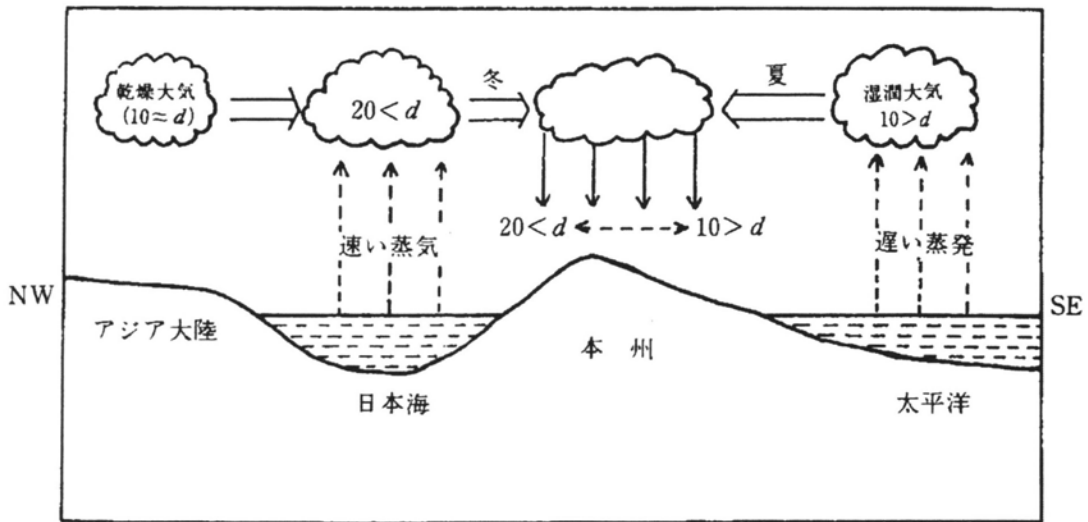


図-2 日本の降水の δ 値の季節変化(酒井ら 1998)

4 水循環のなかの同位体

4.1 トレーサーとしての同位体

さて、「行く河のながれは絶えずして、しかも、もとの水にあらず。」とは古来より知られてきたことであるが、その水が夏と冬とでは太平洋と日本海というまったく違うところからもたらされているとは、鴨長明もびっくりであろう。とはいっても海水も循環しており、太平洋や日本海の水ということの意味は必ずしも正しくないので言い換えれば、蒸発した場所が各々太平洋と日本海ということである。いま、賀茂川の水が日本海から蒸発してきた水なのか、太平洋から蒸発してきたのかを調べるには、太平洋と日本海から京都までの水の循環過程を逐次解析することが必要である。しかし、日本海と太平洋の水に固有の色が付いていて、もしそれが赤だったり青だったりすれば、川の色は、赤や青や紫になったりするに違いない。このようにある系に入力される水になんらかの目印をつけ、その役を担うものをトレーサーという。

トレーサーとは、水の流動方向、流速といった水の動きを追跡するもので、水循環系に人工的に投入された、あるいは天然に存在する物質である。その溶存物質濃度の時空間分布や、その変化は、移動速度や経路、混合、希釈といった過程を反映する。今流れている川の水が、最近の雨の水なのか、それ以前に流域に存在した水なのか、という流域スケールでの河川水の起源は、雨や土壌水、地下水の各々の溶存化学物質をトレーサーとして用いることによって、わかるようになった。また、移動が遅い地下水などでは、溶存物質濃度、放射性同位体の崩壊時間により、流動方向や、滞留時間などがわかるようになった。トレーサーの必要条件は、インプットがバックグラウンドと異なり、そのコントラストが大きいことである。ただし、たった一つのトレーサーだけでは、必要条件すら満たすことが難しく、いくつかのトレーサーを併用して解析することが多い。

水循環過程において、水素と酸素の同位体に期待されるのは、トレーサーとしての役割であろう。水素と酸素の同位体は一般のトレーサーであるための必要条件を備えることに加え、化学的に水そ

のものであり、溶存化学成分のように周囲の物質との化学反応によって、水と異なる挙動をとることはない。現在は、フィールドでの観測が困難なことが、唯一と言っていい弱点である。今後、同位体の分析が容易に行えるようになれば(自記記録ができるようになるなどすれば)、優秀なトレーサーとなるであろう。

4.2 同位体比の形成過程は水循環過程と表裏一体だ(従来の溶存物質トレーサーにはコレができない)

同位体比は、分別と異なる同位体比を持つ水同士の混合により変わる。さらに δ ダイヤグラムの d 値は、蒸発時に起こる同位体の分別を過程情報として保存し、水蒸気の起源の情報ももっている。同位体の特性は、トレーサーとしての役割の他にさまざまな水循環過程の積分値ともいべきものをもっていることである。水循環過程においてこれらの分別、混合を繰り返してきた履歴が、ある水の同位体比に反映されているといえる。ある場所にある、水の安定同位体比がある値を示すのには、その理由があるのだ。ある水の動きを追ったときに、同位体比の変化を追うことが重要である。同位体比の形成過程は水循環過程と表裏一体なのだ。

<参考文献>

酒井 均 松久幸敬 1999 安定同位体地球化学 東京大学出版会

付録のページ

- ◆ 地球上の水素と酸素の同位体(^2H と ^{18}O)の存在比はどのようにして決まったのか、そして、なぜ保存されているのか

^2H は宇宙の始めにヘリウムができる反応の途中で生成された。 ^{18}O は新星爆発時にできたものである。地球誕生時に、これらは現在の存在比をもって取り込まれた。それでは、安定同位体原子は地球上で、崩壊したりしないのだろうか。安定というからには、どの程度安定なのだろうか。

原子核から1つの陽子・中性子を取り除くにはおよそ eV(エレクトロンボルト、 $1\text{eV} = 1$ つの電子を1ボルト(V)の電圧で加速したときの電子のエネルギー)が必要である。1 カロリーはおよそ $2.6 \times 10^{19}\text{eV}$ なので、1 万度のエネルギー状態が必要である。地球上ではそのようなエネルギー状態はない。このため、水素と酸素の安定同位体を始め、いわゆる安定とよばれている原子核の地球上での存在比は地球創世時から一定である。

温度による原子状態を以下にまとめておく。

- 日常の状態では、物質は分子、イオン、金属などの状態で存在する。
 - 数千度(太陽の表面など)では、電子は原子核から分離されてバラバラに運動している。太陽の表面では ^1H 原子核、 ^2H 原子核(陽子1個と中性子1個)、He原子核(陽子2個と中性子2個)と電子がバラバラになっている。
 - 1万度から100億度では、陽子と中性子が分離して存在している。
- ◆ せっかくなので、もう少し踏み込んで宇宙の始まりから地球上に存在する物質の形成までを見てみよう。

宇宙は突如、無の状態から空間と時間、質量をもったものとして出現した。おおよそ200億年前。この頃は素粒子と反素粒子が光⇄粒子の反応を繰り返していた(対生成、対消滅)。ここから陽子・中性子が残り、反粒子は対消滅して光に戻った。100分の1秒を過ぎ、温度が10億度より下がると陽子と中性子の核反応が起こり始め、 ^2H 、 ^3H 、ヘリウム(^4He ^3He)、リチウム(Li)の原子核が生成された。宇宙の膨張に伴う冷却により、核反応はここでとまった。温度が3千度より下がると、電子は原子核にとらえられて、水素とヘリウムの原子が生成された。これ以後、誕生から30万年後から宇宙に広がる原子から銀河や星が形成される時代が続いている。この状態を例えると、さまざまな溶質を含んだ高温の溶液が冷却されるにつれ、次々と再結晶に溶質が現れてくるようなものだ。

それでは、これらより重い酸素などの原子はどのように形成されているのだろうか？ 元素が生成される過程には、質量数が鉄までの元素が生成されるものと、鉄よりも質量数が大きい元素が生成される過程がある。鉄までの元素は星の進化の過程で生成される。質量数が鉄より大きい元素は、超新星爆発に生じる中性子を他の原子が吸収することにより生成される。星が爆発を繰り返すことにより、たくさんの元素が宇宙に生み出される。

質量数が鉄までの元素ができるまで

質量数が鉄までの元素は、星の内部での核融合で水素とヘリウムの原子核から次々と重い原子が生成され、安定な鉄にいたる。その過程は、簡単にまとめると以下のようになる。

- 水素燃焼(ヘリウムを生成)
- ヘリウム燃焼(炭素と酸素を生成)
- 炭素燃焼(ネオンとマグネシウムを生成)
- ネオン燃焼(酸素とマグネシウムを生成)
- 酸素燃焼(マグネシウム、ケイ素、イオウ、アルゴンとカルシウムを生成)
- ケイ素燃焼(クロム、鉄とニッケルを生成)

これらの過程は温度(星の質量が大きいと温度は高くなる)に依存するため、すべての星で起こる訳ではない。

鉄よりも質量の大きい元素ができるまで

赤色巨星では星の中心から中性子が漏れてきて、原子核反応が起こる。この反応は数万年から十万年程度で起こる。そのため、不安定な核種が生じた場合にも、 β 崩壊して安定な核になる。この過程では、ビスマスまでの元素が生成される。

星の中心温度が100億度に近づくと、超新星爆発が起こる。この超新星爆発時には星の中心部から極短時間に大量の中性子が放出されるため、星の外縁部の原子核は崩壊する暇もないうちに次々と中性子を吸収し、中性子過剰の原子核になる。このような原子核は不安定であり、安定な原子核になるまで β 崩壊を繰り返す。ここでは、超ウラン元素まで生成される。

<参考文献>

- 磯辺琇三 1996 宇宙のしくみ 入門ビジュアルサイエンス 日本実業出版社
山中高光 1995 宇宙・地球:その構造と進化 学術図書出版社
日本化学会 1980 物質の進化 化学総説 No.30