雨水の安定同位体組成*

大 隅 多 加 志

1. はじめに

わが国には安定同位体を用いた水文学研究の数が乏しい。ある調査によると水素および酸素の安定同位体水文学に関する論文数は、世界中で1960年代後半以降毎年70～80編あるそうである。本稿では、雨の安定同位体比組成についてこれまでに判明している事実を紹介し、あわせて水文学ないし水質汚濁の研究にこれを結びつけてゆく視点を提供しようと思う。

水分子を構成するのは水素と酸素であるが、安定同位体として水素には質量数2の重水素 ^2H (Dとも書く)が存在する。酸素の安定同位体は ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O の3種であり、この結果水分子の同位体種としては、次の9種が存在することとなる。すなわち、 H_2^{16}O , HD^{16}O , D_2^{16}O , H_2^{17}O , HD^{17}O , D_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{18}O , D_2^{18}O である。核種の存在比(表1)を考慮すると、重要な分子種は、このうち H_2^{16}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , そして H_2^{17}O であることがわかる。地球上の物質については ^{17}O の同位体地球化学挙動は、これの約5.5倍の存在比をもつ ^{18}O の同位体挙動をなぞることになるので、通常は ^{17}O には考慮が払われない。結局、同位体の組として $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の比およびD/Hの比が注目され、測定されることになるのである。

同位体比の測定法については、のちに具体的に触れることにして、ここでは同位体比の表し方として通常採用されている δ -表記について説明しておこう。原子数比である $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ やD/Hの値のそのものが実際に天然水などの試料について測定されることはない。試料についてのこれらの比は、ある標準試料のもって

いる比からの相対的な偏差として測定されている。ここで「ある標準試料」といったのは、測定者ごとに一定の物質が決めてあればよいのであって、たとえば研究室内標準水がストックされていることを考えていただければよい。実際、ある地域のある期間における水文学研究の場合、こうした勝手に選んだある水を基準として同位体比の変動を議論すればすむのである。ただこれを、他の人が測定したデータと比較しようとする場合には不都合が生ずるので、世界的に同位体比測定値を発表する時の共通の基準水ともいうべき「標準」が定められている。これがSMOW (Standard Mean Ocean Water)である。結局、 δ 値の定義は、

$$\delta = \frac{(\text{試料水の同位体比} - \text{標準水の同位体比})}{\text{標準水の同位体比}}$$

として与えられ、通常はこの値を1000倍して、パーミル(‰)の単位の千分偏差値として示される。先に述べたように水の同位体比の場合には、次の2つが注目されるわけである。

$$\delta\text{D}(\text{vs SMOW}) = \frac{(\text{D/H})_{\text{sample}} - (\text{D/H})_{\text{SMOW}}}{(\text{D/H})_{\text{SMOW}}} \times 1000$$

$$\delta^{18}\text{O}(\text{vs SMOW}) = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \times 1000$$

表1 水素および酸素の核種の存在比

核 種	存在比(%)
^1H	99.985
^2H	0.015
^{16}O	99.759
^{17}O	0.037
^{18}O	0.204

2. 降水の平均同位体組成

国連の専門機関の1つである国際原子力機関(IAEA)では、1961年から世界規模での降水の水素および酸素同位体調査を実施している。これは、水文学への同位体の応用のための基礎データ収集がその目的となっている。世界中に分布している各測点では、毎日の降水を密栓のできる大きな容器につぎつぎと1カ

Takashi Ohsumi
昭和53年 東京大学大学院博士課程中退
同年 東京工業大学理学部助手
〔趣 味〕 散歩 歌舞伎鑑賞

* Isotopic Composition of Rain Water, 昭和60年6月15日受理

月分審える。これが、月別試料として送付され、現在では主にオーストリアのウィーンにある IAEA の同位体水文学研究室で分析される。各測点での月ごとの降水量・平均気温・平均湿度のデータとともに、 ^{18}O 、重水素、トリチウム含量は定期的に IAEA から公表・出版されている。

Y. Yurtsever と J.R. Gat¹⁾によるこれら世界中にばらまかれた測点でのデータの平均値(最小で40カ月分)のまとめによると、降水の同位体組成を規制していると従来からいわれてきた要因がここでもはっきりと確認される。

1) δD と $\delta^{18}\text{O}$ との相関

図1に示すように世界各地の降水のそれぞれ平均組成は、 $\delta^{18}\text{O}$ — δD 図上にプロットすると、きれいな直線上にのる。最小自乗あてはめの直線は、

$$\overline{\delta D}_w(\text{‰}) = (8.17 \pm 0.08) \times (\overline{\delta^{18}\text{O}})_w + (10.56 \pm 0.64)$$

と与えられており、Craig²⁾が世界中の淡水の同位体組成について、このプロットを行って導き、「天水線」(meteoric water line)と名づけた $\delta D = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$ の線にほとんど等しい。この傾き8の線のもっている意味については、十分に理解されているわけではないが、重要なことはある観測点に降る雨の同位体比を測定してみると、1回ごとの降雨現象によって、また一雨のうちでの降り始めから降り終わりの経過の中でも、同位体比は変動するが、 δD と $\delta^{18}\text{O}$ の上の関係はほとんどの場合いつでも成り立っているということである。

2) 緯度効果

地球規模で眺めると、一般に緯度の高い地点ほど降水の平均的な同位体比は低い。

3) 海岸からの距離

大洋中の島・海岸部・大陸内部と、この順に降る雨の同位体比は低くなっていく。

図1 IAEA 観測網の降水の平均 δD と平均 $\delta^{18}\text{O}$ の関係¹⁾

4) 高度効果

ある地域をとるとより標高の高い地点に降る雨はその δ 値は小さい値(より負の値)をもつ。

5) 気温効果

平均気温の高い地方に降る雨ほど高い同位体比を有している。

以上2)~5)の観察された事実は、暖かな海、赤道地帯で供給された水蒸気が、より低い気温の極地方、大陸内部、高い標高のところへと移動していく過程で、順次同位体比の高い雨を降らせていき、その度ごとに自身の同位体比は低い値へと変化していくので、その過程を通じて、降る雨の同位体比も低い値へと移行していく、といったモデルを考えると納得のいくものである。さらに興味深いのは、次のような効果も見出されていることである。

6) 雨量効果

図2は赤道域の島の観測点における降水の平均同位体組成と、月雨量との関係を示したものである。雨量の多い方が低い同位体比を示している。これも大気中に含まれる水蒸気の一部が凝結して高い同位体比をもつ雨になるのが、大量の降雨のある時には、ほとんどすべての水蒸気がそのまま凝結することになって、相対的に同位体比は低い値を示すのだと考えればよい。

これまで降水の同位体比を規制していると思われる要因について見てきたわけであるが、実際の降水現象の1つ1つは、上述のような平均的な割り切り方ができるわけではなく複雑なものである。ただ、水文学の対象となるような地下水、河川水などは、ある広がりをもった地域に、ある期間にもたらされた降水の平均の同位体組成を反映していると考えられるので、その観点から降水現象を取り扱う限り、以上のような月別降水試料の平均値から導かれた枠組は十分受け入れられるものといえる。降水現象のメカニズム自身の解明のために、同位体組成を用いることや、気象学的な検証に耐え得るような降水の同位体組成決定要因についての議論をすることは難しい。データも研究例も非常に乏しいといわざるを得ない。

3. 流出解析への応用

同位体水文学の基本的な原理は、水の安定同位体比である δD ないし $\delta^{18}\text{O}$ がある水系の水塊を特徴づける保存量として扱えるという点にある。いいかえると、水分子自身に印がついていると考えることができるというわけである。降水現象は、1回ごとには異なった印の水を地表にもたらす。そこで降雨時流出の解析には、同位体指標が大きな役割を果たすことが期待でき

図2 赤道帯の島の平均月別降水量と平均月別 $\delta^{18}\text{O}$ の値との関係¹⁾

る。

前節で述べたようにある流域にもたらされる降水は平均としてはその流域の降雨を生ずる平均気象的な要因（平年値的なものととらえてよいだろう）で決まっている。そこで、地下水や平時の河川の同位体組成は、ほぼ平均化された値をもっていて、その変動幅は小さいと考えられる。降雨により河川が増水したとき、もしその降雨の同位体比が、平常時河川水のそれと異なっていたとすれば、河川水の同位体比変化を追跡することによって、ハイドログラフ上で、降水の直接の流出への寄与分と、地下水流出（＝平時の同位体組成をもった水が流出してくると仮定する）の増加分とを分離することが可能である。そうした研究例³⁾を図3に示す。

この例では50mmの降水によって、1.8km²の流域で増水が起こり、河川水の同位体組成にも変動が認められている。このときの雨水の同位体比の観測値、 $\delta^{18}\text{O} = -8.7\text{‰}$ を用いると、簡単な混合方程式を解くことでハイドログラフ上で、降水以前に存在した水（＝地下水）が増加した分と、雨水が直接に河川へ流入した分とを算出することができる。

水質汚濁の研究手段として考えてみると、降水時のある水系への汚濁負荷を解析するにあたって、地表面の汚濁の流入（＝非点源の汚濁発生）を推定しようと

図3 1973年7月7日の降雨後のKenora流域における $\delta^{18}\text{O}$ 変動³⁾

する場合、こうした水そのものをトレーサーとした手法は十分に活用され得るのではないと思われる。

4. 同位体比測定手法の問題点

降雨そして降雨に関連した地表の水系の変化を同位体水文学的手法を用いて研究しようとする、扱う対

象の動的な性格のために、多数の試水を扱うことが要求される。現在のところ国内で水の安定同位体分析をルーチンで行っている機関で、多数の試料をこなせる態勢となっているところはほとんどないに等しい。このことが、同位体水文学手法の展開を妨げていることは明らかである。

現在採用されている水の安定同位体比測定の原理と手法は、既に30年以上も利用されてきた確立された方式といえる。ただ日本でも最近、精度の向上、操作の簡素化、自動化などの多様な試みが行われつつあるので、その一端を紹介することとしたい。

同位体比測定は、そのために特別に設計された質量分析計を必要とする。試料は気体の形で導入する。この時複式ガス導入系とよばれる部分を備えていることが、この質量分析計の特長であって、切替バルブによって試料ガスと標準ガスを交互に分析計に導入できる設計となっている。この方式の利点は、標準ガスについての同位体測定をできる限り多く、試料ガスの同位体比との比較の上で頻繁に行えるので、2つのガスの同位体比の相対的な差を精度よく測定できるところにある。導入ガス圧はバルブ切替時にも変動がないよう工夫されているので、イオン化室内の条件の変動を最小限におさえることが可能である。2つのガスの同位体比は、イオン化室の条件がほぼ等しいという前提の下に測定されていることが期待できる。ただそうはいっても、イオン化室内のガスの交換にかかる時間だけは、試料ガスと標準ガスの測定に待ち時間をとらないといけな。測定するガスは、 δD 測定には水素、 $\delta^{18}O$ 測定には二酸化炭素を用いる。水素ガスは分子量が小さいので短い時間でイオン化室内を通過していく。ところが従来、通常の質量分析計では、ガスの切り替え後、新しいガスの計測に入る前の待ち時間を長くとっていた。それは新しいガスの同位体イオン電流値を増幅器が示すために必要な時間待つためである。1つの試料ガスを測定し終わるまでに、標準ガスは5～10回も間にはさみこむので、この待ち時間は、大きなウェイトを占める。測定に寄与しない無駄な時間なのである。筆者のところでは最近、測定回路の改良・自動化の一環としてこの無駄な待ち時間を追放することができた。自動化のために導入したコンピュータはガスの交換の結果イオン電流がどう変化するかを、予想できるので、その予想（すなわちイオン化室内のガス交換を計算機内でシミュレーションして）に従って増幅器への前段でこれに対処できる回路を付加したのである。

この改良は、他の改良点の効果とあいまって、水素同位体用質量分析計の性能を大幅に向上させた。すなわち、従来の半分の測定時間で測定は終了し（1測定に要する時間は6分間）、しかも、精度の2～3倍の向上（ δ 値の推定誤差は2 σ で0.3～0.5%）が達成できたのである。

またこれも水素についてであるが、試料水から水素ガスを得る前処理法に関して、従来の熱したウラン金属もしくは亜鉛金属の入った炉に試料を通して反応させる方式にかわって、このような試水1つ1つを順次処理するのでなく、各試水ごとに1つの封管を用意しこの中で亜鉛と反応させる並列処理の方式も、筆者の属する研究室では、実用化している。

酸素同位体測定用の試料ガスは二酸化炭素である。岡山大学地球内部研究センターでは、試料水と二酸化炭素を同位体交換平衡にいたらせ、その二酸化炭素を順次、質量分析計に導入する自動化を達成しているし、また、富山大学地球科学教室では、真空ラインを用いない、すなわち熟練を要しない二酸化炭素試料ガスの調整法を案出している。

5. 結 語

安定同位体水文学は学問としては安定成長期にはいったといえる。それは引用文献1)のIAEAのテクニカル・レポートが、同位体手法について知りたい水文学研究者向けのモノグラフとして企画されたことにも表れている。ただ、その中でも水質汚濁との結びつきを強く意識した研究は多くない。取得データの空間的・時間的密度を大きくして、同位体水文学手法の限界がみえてくるような研究がなされてもいいように思える。そうした研究への条件が整いつつあることを示そうとして、あえて最後の節で、測定法に触れた次第である。

引 用 文 献

- 1) Y. Yurtsever and J.R. Gat: Atmospheric Waters Chapter 6, in "Stable Isotope Hydrology—Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle" Technical Report Series No.210, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1981.
- 2) H. Craig (1961): Isotopic variations in meteoric waters, *Science* **133**, 1702.
- 3) P. Fritz, J.A. Cherry, K.U. Weyer, and M. Sklash: Storm Runoff Analyses Using Environmental Isotopes and Major Ions, in "Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology" International Atomic Energy Agency, Vienna, 1976.