

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12187

研究課題名（和文）陸水の三酸素同位体比の時空間変動：新指標で切り拓く新しい水循環像

研究課題名（英文）Triple oxygen isotope variations in terrestrial waters.

## 研究代表者

中川 書子（Nakagawa, Fumiko）

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：70360899

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、自然界で有意な変動を示すことが明らかになった水の三酸素同位体比を、水循環研究の新指標として活用することを最終目標としている。本研究では、国内外の観測地点で採取された降水試料、湖水試料、氷河試料の三酸素同位体比を定量した他、洋上大気中の水蒸気を捕集し、温度や湿度の違いによって水蒸気の三酸素同位体比がどのように変化するのかを確認した。また、火山ガス試料中の水蒸気や火山地帯の熱水の同位体比の定量を行い、火山活動に伴って地下から地上へ出てくる水の起源に関する知見を得ることを試みた。その結果、様々な環境における水試料中の三酸素同位体比より新たな情報を引き出せる可能性が大きいと考えられた。

研究成果の概要（英文）：In this study, stable hydrogen and triple oxygen isotopic compositions of water (H<sub>2</sub>O) in rainwater, lake water, glacier stream water, and water vapor samples were measured to gain more insight into water cycle on, above and below the surface of the Earth. We also collected the water vapor samples above the ocean waters in North Pacific Ocean and measure their stable isotopic compositions. The 17O-excess values of water vapor over the oceans were roughly correlated with temperature and humidity. Variations in the 17O-excess values were also found in the water samples collected from the fumaroles and hot springs. This result is giving new insights into water source and cycle of hydrothermal systems.

研究分野：同位体環境化学

キーワード：三酸素同位体組成 水素同位体組成 水 水蒸気 火山ガス 温泉水 降水 陸水

## 1. 研究開始当初の背景

水循環の理解は、気象学から水文学、農学、土木工学に至る幅広い分野にとって最も重要な課題の一つである。そのため、地球規模から国や地域レベルに至る多様なスケールで、多様なツールを用いた水循環研究が盛んに行われている。その中で、水の蒸発および凝縮過程で量的に変化する酸素・水素安定同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}$ ・ $\delta\text{D}$  値) が、水循環の有用な指標として活用されるようになって、半世紀以上が過ぎた。今では、安定同位体比は、水循環の解析に不可欠な指標となっている。しかし、安定同位体比も万能では無く、現在利用されている安定同位体比では解明できない事象も多い。そこで本研究では、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の三種の安定同位体 ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) の相対比である三酸素同位体組成 ( $^{17}\text{O}$ -excess 値; 定義は  $^{17}\text{O}\text{-excess} = \delta^{17}\text{O} - 0.528 \times \delta^{18}\text{O}$ ) を、水循環の新指標として活用することを提案する (図 1)。

近年の安定同位体比分析技術の進歩のおかげで、これまで定量できなかった微小な同位体比の変化が定量できるようになった。 $\text{H}_2\text{O}$  の場合、従来の低精度分析では  $\delta^{18}\text{O}$  値以上の情報を引き出せずに無視されてきた  $\delta^{17}\text{O}$  値が、10 per meg (= 0.01 per mil) 以下の高い精度で定量できるようになった。その結果、この  $^{17}\text{O}$ -excess 値が地球上の地表水間で 100 per meg 前後変化していることが明らかになっている。

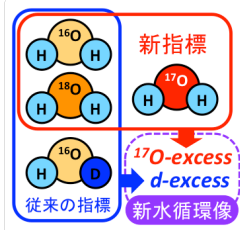


図 1 水の同位体指標

## 2. 研究の目的

大気中の水蒸気、降水、河川水、湖水、地下水、温泉水等といった地球表層環境に存在する水の起源や挙動を把握する上で、水の酸素・水素同位体組成 ( $\delta^{18}\text{O}$ ・ $\delta\text{D}$  値) は必要不可欠な指標となっている。しかし、水の起源 (水や水蒸気が形成された場所や、その湿度・温度・圧力環境など) や挙動 (降雨・降雪過程や再蒸発過程、起源の異なる水の混合など) といった多数の未知数に対し、水の同位体指標は  $\delta^{18}\text{O}$  値と  $\delta\text{D}$  値 (もしくは  $\text{d-excess}$  値 =  $\delta\text{D} - 8 \times \delta^{18}\text{O}$ ) の二つしかないため、安定同位体組成を指標に用いた水循環研究には限界があった。本研究が着目する水の  $^{17}\text{O}$ -excess 値は、他の同位体指標に比べて大きく変動する過程が少なく、より明確に水

(=水蒸気) の起源が反映される可能性が高い。具体的には、 $^{17}\text{O}$ -excess 値は、主に海洋で水蒸気が生成される際の湿度環境のみを反映して変化している可能性が高く (図 2)、水蒸気が生成される際の温度と湿度の両方に影響される  $\text{d-excess}$  値とは異なる情報を与えてくれることが期待される。従って、これまでの酸素・水素安定同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}$ ・ $\delta\text{D}$  値および  $\text{d-excess}$  値) だけでは区別できなかった様々な水の起源が、 $^{17}\text{O}$ -excess 値を測定することによって、より明確に区別できるようになることが見込まれ、詳細な水循環像が得られることが期待される。そこで本研究では、様々な環境における水試料の  $^{17}\text{O}$ -excess 値を高精度で定量することによって、それが水循環の新指標として活用できるかどうかを確認した。

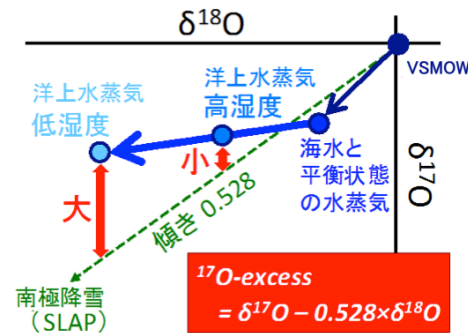


図 2 水の三酸素同位体組成

## 3. 研究の方法

本研究では、まず水の三酸素・水素安定同位体組成分析手法の確立を行った。水の安定同位体組成の測定には、吸収分光法に分類される気体物質の定量法であるキャビティリングダウン吸収分光法を用いた。水蒸気をはじめとする赤外放射活性気体は近赤外の波長領域にそれぞれ固有の吸収線をもっている。従って、各吸収線に波長調整されたレーザー光が気体中を通過する際の減衰の程度を測定することで、各種気体のモル濃度を知ることができる。これを  $\text{H}_2\text{O}$  の各同位体分子に適応することで水の三酸素・水素の安定同位体組成を測定できる。キャビティリングダウン吸収分光法では測定対象となる気体を導入した光学キャビティ内に 3 枚の反射鏡を配置することでレーザー光を繰り返し反射させ、光路長を拡大することによって、吸収・散乱のわずかな違いを拡大することができるため、各同位体分子のモル濃度の測定感度が向上し、水の三酸素・水素安定同位体

組成の定量が可能となっている。

水の同位体標準物質（一次標準 2 種類および二次標準 3 種類）を用いて、キャビティーリングダウン吸収分光法を用いた水の三酸素・水素安定同位体組成の測定条件および測定値の確度・精度の検証を行った。また、様々な環境水試料の三酸素同位体組成を高精度で定量できるようにするために、環境水試料の蒸留システムや水蒸気試料の濃縮システムの構築を行い、その性能評価を行った。新しく確立した水の三酸素・水素安定同位体組成分析手法を用いて、実際に大気中の水蒸気、降水、湖水、地下水、温泉水、氷河等といった様々な環境水試料中の三酸素・水素同位体組成の定量を進め、その有用性を検証した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 同位体分析条件の決定

キャビティーリングダウン吸収分光法を用いた水の三酸素・水素安定同位体組成を高精度で測定する条件の決定、および測定値の確度・精度の検証には、水の同位体標準物質（一次標準 2 種類および二次標準 3 種類）を用いて行った。キャビティーリングダウン式分光分析計（Picarro 社製 L2140-i）に、各同位体標準物質を 50 回ずつ導入して、3 日間連続測定した結果良好な再現性が得られた。

キャビティーリングダウン吸収分光法で最も懸念されることは、得られた水試料の三酸素・水素安定同位体組成が、直前に測定した水試料の一部が光学キャビティ内に残ることによってその三酸素・水素安定同位体組成の影響を受けるメモリー効果である。例えば、高い同位体組成をもつ水試料 a の後に低い同位体組成をもつ水試料 b を測定すると、メモリー効果によって水試料 b の測定値は高くなる。同位体標準物質を使ってメモリー効果を確認したところ、その影響は最大で 20 回分に及ぶことが分かった（図 3）。そこで、水の三酸素・水素安定同位体組成の分析には、各水試料 50 回の測定に対して後半 30 回のデータを採用することに決めた。また、メモリー効果を最小に抑えるために、できるだけ近い同位体組成をもつ水試料を前後に並べて測定することに決めた。

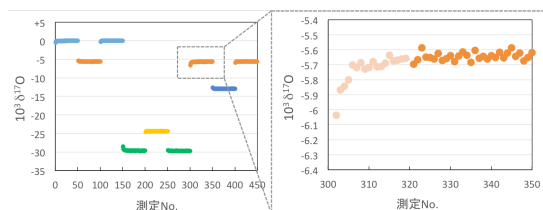


図 3 メモリー効果の確認

##### (2) 環境水試料の精製・真空蒸留

キャビティーリングダウン吸収分光法では、水を蒸発器に導入して水蒸気化し、それを光学キャビティ内に導入して、安定同位体組成を定量するが、蒸発器に水試料を導入する際に、海水や温泉水など多くの溶存成分を含む試料を直接導入すると、シリンジの詰まりや蒸発器の汚染により、測定に大きな支障が出てしまうことが明らかになった。そこで、真空蒸留システムを作成し（図 4）、水の安定同位体組成を変化させることなく溶存成分を取り除くことにした。まず、水試料を 3 ml 分取し、ドライアイスで凍結させた後に液体窒素を用いてさらに冷却した。その後、ロータリーポンプを用いて気相を真空にした。バルブを閉じて閉鎖系にした後、水試料を加熱して、蒸発してきた水蒸気をドライアイス温度のトラップに捕集した。3 ml の水試料の場合、真空蒸留作業は約一時間を要した。水試料を真空蒸留することにより、様々な環境水の安定同位体組成を測定することが可能となった。

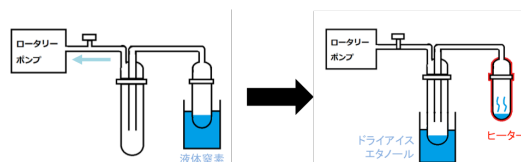


図 4 水試料の真空蒸留方法

##### (3) 水の蒸発実験

水の蒸発過程に伴う同位体分別効果の評価するために、異なる温度条件下で水試料を蒸発させ、残された水試料の  $^{17}\text{O}$ -excess 値がどのように変化していくのかを調べる実験を行った。その結果、残された水試料の同位体組成は、蒸発に伴う同位体分別効果の影響を受け、d-excess 値および  $^{17}\text{O}$ -excess 値とも低くなる傾向が見られた（図 5）。

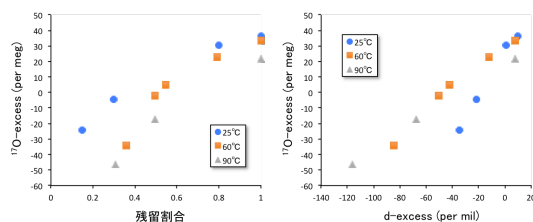


図 5 蒸発に伴う水試料の同位体組成の変化

##### (4) 環境水の三酸素・水素安定同位体組成

新しく確立した水の三酸素・水素安定同位体組成分析手法を用いて、実際に氷河、降水、湖水、地下水、火山ガス試料中の水蒸気や火山地帯の熱水等といった様々な環境水試料

中の三酸素・水素同位体組成の定量を進め、その有用性を検証した。

$^{17}\text{O}$ -excess 値および d-excess 値は、氷河（ポリビア）試料でそれぞれ平均 +5 per meg 程度および +11 per mil 程度、降水（南鳥島）試料でそれぞれ平均 +15 per meg 程度および +6 per mil 程度、降水（佐渡）試料でそれぞれ平均 +23 per meg 程度および +14 per mil 程度、湖水（琵琶湖）試料でそれぞれ平均 +30 per meg 程度および +11 per mil 程度であった。様々な環境における水試料中の  $^{17}\text{O}$ -excess 値は、d-excess 値とは相関していないことが確認できたことから、 $^{17}\text{O}$ -excess 値から新たな情報を引き出せる可能性が大きいと考えられた。また、火山ガス試料中の水蒸気や火山地帯の熱水の同位体組成は、著しい負の d-excess 値を示す試料はいずれも著しい負の  $^{17}\text{O}$ -excess 値を示した。これは地下の気液分離に伴う同位体分別を反映している可能性が考えられた。

#### (5) 水蒸気の三酸素・水素安定同位体組成

$^{17}\text{O}$ -excess 値を水循環のトレーサーとして活用する上で、水蒸気の主要供給源である海洋上の水蒸気がどのような  $^{17}\text{O}$ -excess 値を示すのか、またこれがどのような過程に支配されているのか、明らかにしておく必要がある。しかしながら、現状では実測例は限られていて、北太平洋上では実測例が無かった。

そこで本研究は、北太平洋の外洋上では初となる水蒸気の  $^{17}\text{O}$ -excess 値を実測して  $^{17}\text{O}$ -excess 値を水循環のトレーサーとして活用する際の基礎データとするともに、これを他海域の結果と比較してその制御因子を考察することを主目的として実施した。

洋上大気試料は、研究調査船のアップパーデッキからポンプのある船内研究室までテフロンチューブを伸ばし、大気を吸引した。ポンプの手前に冷却トラップ（エタノール+ドライアイス、 $-70^{\circ}\text{C}$ ）を取り付け、大気中の水蒸気をトラップ内に捕集した。大気の捕集は、昼（12時～14時）夜（0時～2時）1.5～2時間ずつ行った。洋上大気中の水蒸気の  $^{17}\text{O}$ -excess 値は、温度や湿度の違いによって変化することを確認した（図6）。

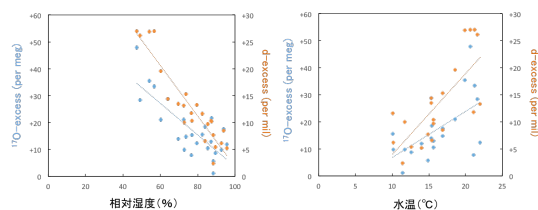


図6 北太平洋上大気中の水蒸気の  $^{17}\text{O}$ -excess 値および d-excess 値

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

(1) Tsunogai, U., L. Cheng, M. Ito, D. D. Komatsu, F. Nakagawa, and H. Shinoara (2016) Remote determinations on fumarole outlet temperatures in an eruptive volcano. *Geophysical Research Letters*, 43, 22, 11620-11627. [doi:10.1002/2016GL070838] 〈査読有〉

(2) 角皆潤, 中川書子 (2016) 安定同位体組成を指標に用いた窒素酸化物の起源解析と窒素循環定量への応用. *エアロゾル研究*, 第31巻, 第1号, pp.5-14, doi:10.11203/jar.31.5 〈査読有〉

[学会発表] (計14件)

(1) 倉和臣, 角皆潤, 中川書子 (2016) CRDS法による水の三酸素同位体組成測定. 2016年度質量分析学会同位体比部会, 秋田温泉さとみ, 2016年11月16-18日.

(2) 高橋幸士, 角皆潤, 中川書子 (2016) 噴煙中の気体成分の安定同位体比を指標に用いた火山噴気の遠隔温度測定. 2016年度質量分析学会同位体比部会, 秋田温泉さとみ, 2016年11月16-18日.

(3) 角皆潤, 程林, 小松大祐, 中川書子, 篠原宏志 (2016) 水素同位体交換平衡を利用した火山噴気温度の遠隔測定: 航空機を用いた噴煙観測の将来性. 2016年度質量分析学会同位体比部会, 秋田温泉さとみ, 2016年11月16-18日.

(4) 高橋幸士, 角皆潤, 栗田直幸, 中川書子 (2016) 火山噴気中の水蒸気の遠隔同位体比測定法の開発. 3P31, 2016年度日本地球化学会第63回年会, 大阪市立大学杉本キャンパス, 2016年9月14-16日.

(5) 中川書子 (2016) 自然同位体トレーサーを使って私達の身の回りにある物質の起源や挙動を調べる. 女子中高生理系進学推進セミナー, 名古屋大学豊田講堂, 2016年8月8日.

(6) Nakagawa, F., Itoh, M and Tsunogai, U. (2016) Ocean Excursion Course for Undergraduate Students Using Research Vessel. 19a/412/Th, 2016 Goldschmidt Conference, 26 June - 01 July 2016, Yokohama, Japan.

(7) Ito, M., Sakuma, H., Komatsu, D., Nakagawa, F., Tsunogai, U., and Ishimura, T. (2016) Development of a Noble Pretreatment System for the Determination on the Triple Oxygen Isotopes of Dissolved Oxygen. 19b/424/Th, 2016 Goldschmidt Conference, 26 June - 01 July 2016, Yokohama, Japan.

(8) 伊藤昌稚, 佐久間博基, 小松大祐, 中川書子, 角皆潤, 石村豊穂 (2016) 溶存酸素の三酸素同位体組成自動分析手法の開発. MIS06-P01, 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2016 年 5 月 22-26 日.

(9) 角皆潤, 南翔, 佐久間博基, 大山拓也, 小松大祐, 中川書子, 加藤憲二 (2015) 湧水系の溶存酸素の三酸素同位体組成: なぜ富士山湧水系は酸素に富んでいるのか?. 第 28 回柿田川生態系研究会, 静岡県清水町ホテル・エルムリージェンシー, 2015 年 11 月 8 日.

(10) 中川書子, 小幡祐介, 角皆潤, 小松大祐, 田中敦, 梅田信 (2015) 自然同位体トレーサーを用いた新生産・再生産速度の定量: 人工同位体トレーサー添加培養法との比較. 3P13, 2015 年度日本地球化学会第 62 回年会, 横浜国立大学, 2015 年 9 月 16-18 日.

(11) 角皆潤, 程林, 池谷康祐, 小松大祐, 中川書子, 篠原宏志 (2015) 噴煙の安定同位体組成を利用した桜島火山の遠隔噴気温度測定. IB10, 2015 年度日本地球化学会第 62 回年会, 横浜国立大学, 2015 年 9 月 16-18 日.

(12) F. Nakagawa, U. Tsunogai, D. D. Komatsu, T. Ohyama, T. Miyauchi, H. Sakuma, M. Umeda, and A. Tanaka (2015) In situ estimation of new and regenerated production rates in lakes using triple oxygen isotopes as tracers, AOGS 12<sup>th</sup> annual meeting, 2-7 August 2015, Suntec Convention Centre, Singapore

(13) 中川書子, 角皆潤, 小松大祐, 大山拓也, 宮内貴規, 佐久間博基, 南翔, 蓼沼雪衣, 梅田信, 田中敦 (2015) 三酸素同位体組成を用いた湖沼における新生産量および再生産量の定量. MIS26-P01, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2015 年 5 月 24-28 日.

(14) 角皆潤, 程林, 池谷康祐, 小松大祐, 中川書子, 篠原宏志 (2015) 噴煙中の水素の同位体組成を利用した桜島における遠隔噴気温度測定. SVC45-25, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2015 年 5 月 24-28 日.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://biogeochem.has.env.nagoya-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中川 書子 (NAKAGAWA FUMIKO)  
名古屋大学・環境学研究科・准教授  
研究者番号: 70360899

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし