

水素・酸素安定同位体を用いた流域水循環研究

鈴木 啓 助

信州大学・理学部・物質循環学科

Stable Isotopic Study in Hydrology

SUZUKI Keisuke

Department of Environmental Sciences, Shinshu University

Matsumoto, 390-8621 JAPAN

Key words: stable isotope, precipitation, stream runoff, snow melt

安定同位体、降水、河川流出、融雪

1. はじめに

原子番号（陽子数）は同一であるが、中性子数が異なるため質量数の違う同一元素を同位体と呼ぶ。同位体は化学的性質はほとんど同じである。放射能を持つ同位体を放射性同位体と呼び、放射壊変しない同位体を安定同位体と呼ぶ。水を構成する水素と酸素はそれぞれ同位体を持ち、水素には質量数が 1、2 の安定同位体 ^1H 、 ^2H (D) と質量数が 3 の放射性同位体 ^3H (T) がある。安定同位体の ^1H と ^2H の天然における存在比は 99.9844 : 0.0156 (標準平均海水) である。一方、酸素には ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O の 3 種の安定同位体があり、それぞれの天然における存在比は 99.763 : 0.0735 : 0.1995 (標準平均海水) である。よって、多くの水分子は $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ であるが、 $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ や $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ などの水分子もわずかに存在する。これら同位体分子の化学的性質は同じであり水そのものである。さらに、水中の溶存化学成分のように周囲との化学反応によって変化し、水と異なる挙動をすることもない。水循環の過程で、水の相変化を伴わなければ水素と酸素の安定同位体の存在比は変わらないので、水素・酸素の安定同位体比は水循環研究のトレーサーとして極めて有効である。また、水の相変化に伴う安定同位体比の変化から、相変化時の環境を知ることが

できる。

安定同位体の存在比は ^1H と ^2H の間でも ^{16}O と ^{18}O の間でも 10^3 のオーダーで異なり、さらにはその変動も極めて小さな量である。そのため、同位体組成を直接用いるよりも標準試料に対する偏差で表現した方がわかりやすい。水素と酸素の同位体比は次のように定義される。

$$\delta\text{D} = [(\text{RD}_{\text{SAMPLE}}/\text{RD}_{\text{SMOW}}) - 1] \times 1000 \text{ ‰}$$

ここで、 $\text{RD}_{\text{SAMPLE}}$ 、 RD_{SMOW} はそれぞれ試料と SMOW (Standard Mean Ocean Water : 標準平均海水) の D/ ^1H である。

$$\delta^{18}\text{O} = [(\text{RO}_{\text{SAMPLE}}/\text{RO}_{\text{SMOW}}) - 1] \times 1000 \text{ ‰}$$

ここで、 $\text{RO}_{\text{SAMPLE}}$ 、 RO_{SMOW} はそれぞれ試料と SMOW の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ である。

本稿では、水循環研究における水素・酸素安定同位体の有用性を紹介する。降水過程、積雪-融雪過程そして河川流出過程におけるこれまでの研究例を、天竜川流域に適用する際の課題とともに紹介する。

2. 降水過程

2-1. 降水をもたらす水蒸気の起源の同定

世界各地での河川水、湖水および降水などの水素・酸素安定同位体比の値は大きく変化するが、水素と酸素の同位体比相互には図 1 に示す

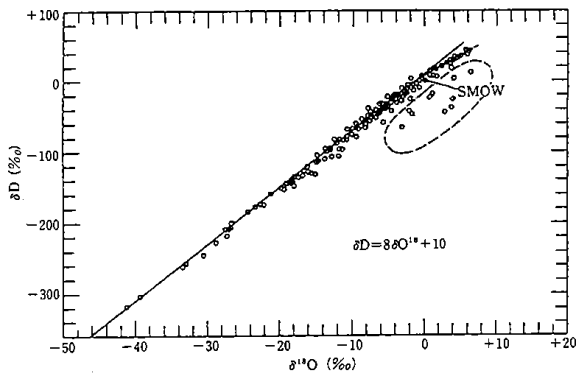


図1. 世界各地における河川水、湖水および降水などの水素・酸素同位体比 (Craig, 1961)

ようなある一定の関係が見いだされている。

図1に示すように、両者の関係は一部の試料を除くと

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$$

という直線で近似され、この直線は一般に天水線と呼ばれている。

大気中での水蒸気の凝結による、水素と酸素の同位体比の変化量の比率は、凝結温度が25℃の場合に8.2となつて天水線の傾きとほぼ一致する。しかし、水蒸気の凝結温度が世界中で一定であるはずはなく、また海洋からの蒸発による動的同位体効果も加味されているはずである。よつて、この天水線はいくつかの要素が絡み合つて、見かけ上直線で表現されると考えるべきである。

Dansgaard (1964) は世界各地の降水試料の分析から、天水線の式の定数項 (d-パラメータと呼ぶ) が変化することを明らかにした。これは水の蒸発の際の有効同位体分別係数の差異に起因している。これは以下のように考えることができる。

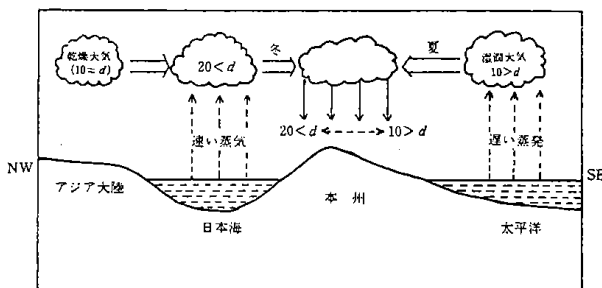


図2. 蒸発の仕方の違いによるd-パラメータ値の差異を示す模式図 (早稲田・中井, 1983)

地球上における水循環の出発点は、海洋からの水蒸気の蒸発であるが、蒸発の仕方はその時の気象条件によって異なる。例えば夏の太平洋上では、湿潤な小笠原高気圧に覆われているため、そこでの蒸発は穏やかに進行し、水蒸気の水分子クラスターも大きいと考えられる。一方、冬季の日本海では、寒冷で乾燥した季節風が暖かい日本海上を吹走する過程で急速な蒸発を引き起こし、水蒸気の水分子クラスターは小さくなる。クラスターが大きくなると有効同位体分別係数が小さくなり、クラスターの大きさの差異がd-パラメータに影響を及ぼす。蒸発の仕方の違いによる降水のd-パラメータ値の差異の模式図を図2に示す。

2-2. 降水粒子形成時の温度条件

水蒸気の昇華・凝結によって降水粒子が形成される過程で、同位体分別が生じるが、分別係数は温度の関数である。そのため、降水粒子の水素・酸素安定同位体比から逆に降水粒子形成時の温度条件を知ることができる。

図3は日本の南極観測隊によって採取された表面積雪の酸素同位体比と採取地点の年平均気温との関係である。

なお、年平均気温は実測値ではなく、10m 深の雪温である。10m 深の雪温がその地点の年平均気温とほぼ等しいことに基づく。図3によると、表面積雪の $\delta^{18}O$ と年平均気温との間には良好な相関が認められる。つまり、降水の $\delta^{18}O$ を調べることによりその地点の気温がわかること

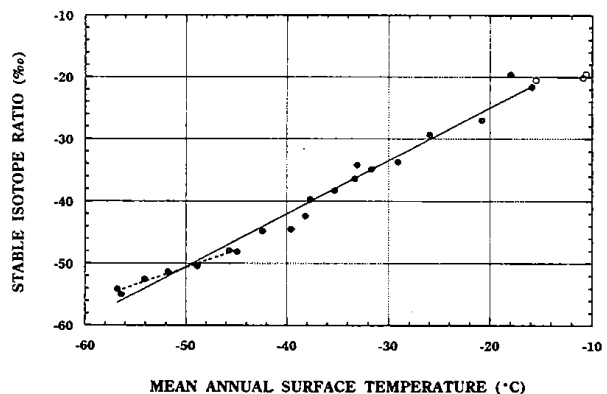


図3. 年平均気温と表面積雪の $\delta^{18}O$ の関係 (Satow et al., 1999)

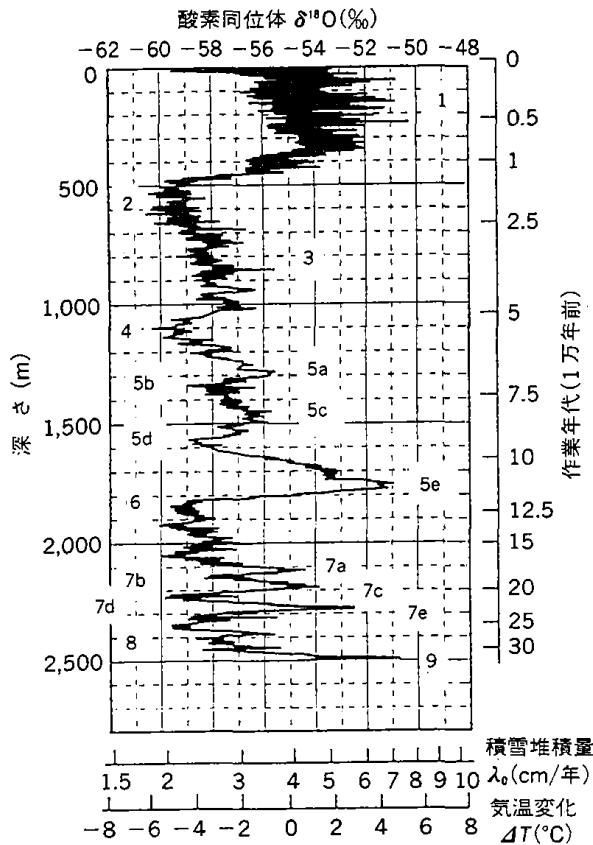


図4. ドームふじ深層コアの酸素同位体組成 ($\delta^{18}\text{O}$) プロファイル(渡辺, 1999)

気温を指標する酸素同位体組成のプロファイルは、過去 34 万年の間に 3 回の氷期-間氷期サイクルがあったことを明瞭に示している。図中の数字 (一部英字付) は深海底堆積物による気候区分 (Marine Isotope Stage) で、1 が完新世 (後氷期)、5e と 9 が間氷期、3, 5a, 5c, 7a, 7c, 7e が氷期における温暖期 (亜間氷期)、2, 4, 5b, 5d, 6, 7b, 7d, 8 が氷期における寒冷期 (亜氷期) である。右欄は基本解析研究グループによる 1999 年 3 月現在の作業年代軸、下段は現在の氷床内陸部で観測される気温-降水量-酸素同位体の関係から推定した過去の年積雪堆積量と気温を示す。

になる。南極のように、過去の降雪が氷として順番に堆積している所では、氷の $\delta^{18}\text{O}$ を測定することにより堆積時の気温を推定することができる (図 4)。

このように、酸素同位体比は過去の大気環境復元にも利用される。同位体分別は水分子の相変化に伴って生じるのであるから、酸素同位体比が示す気温は降水粒子形成時の温度である。水蒸気から氷晶への相変化は降水雲内でなされるのであるから、図 3 のように雪面上での気温

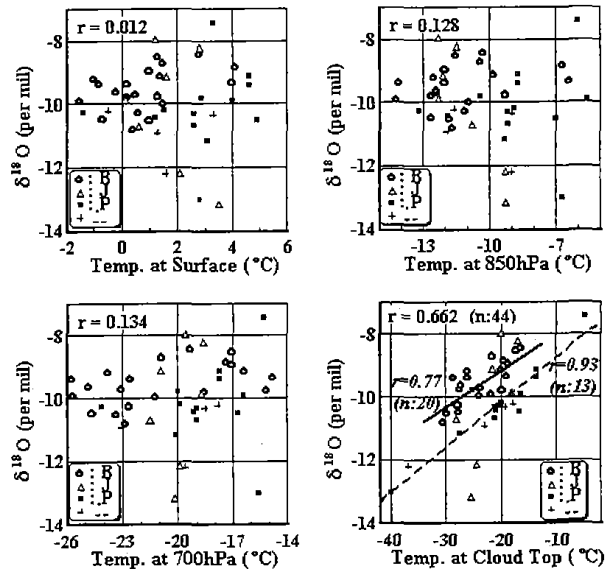


図5. 降水中の $\delta^{18}\text{O}$ と降水時の各高度での気温との関係(Suzuki and Endo, 2001)

と表面積雪の $\delta^{18}\text{O}$ 値との間に相関が認められるのは、降水をもたらす擾乱が比較的均一なことによると考えられる。つまり、降水粒子形成時の気温と雪面上の気温との間に良好な相関が介在しており、その結果として雪面上での気温と表面積雪の $\delta^{18}\text{O}$ 値との間に相関が認められるのである。ところが、わが国のように様々な気象条件によって降水がもたらされる場合には、降水の $\delta^{18}\text{O}$ が示すのはどこの温度情報なのか

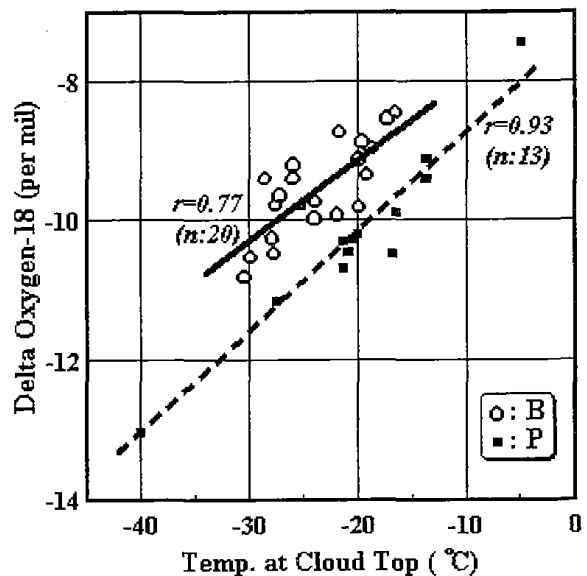


図6. 冬の気圧配置(B)と南岸低気圧(P)による降水の $\delta^{18}\text{O}$ と雲頂高度の気温との関係

れまで不明であった。Suzuki and Endo (1995)は、降水中の海塩起源物質濃度を規定する対流混合層に着目し、対流混合層頂部の気温と降水の $\delta^{18}\text{O}$ との間に比較的良好な関係を見いだした。しかし、冬型の気圧配置時の降水では、一部に関係式からはずれる場合があり、この点が課題として残された。その後、さらに詳細な降水試料採取を行い、降水の $\delta^{18}\text{O}$ 値が示す温度情報の解析を行った。そして、降水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、降水をもたらす気象条件ごとに雲頂の気温と相関が高いことを見いだした(Suzuki and Endo, 2001)。図5には、降水中の $\delta^{18}\text{O}$ 値と地上、850hPa、700hPaおよび雲頂高度、それぞれにおける気温との関係を示す。地上、850hPa、700hPaと高度が増加すると、わずかに相関係数は大きくなるが、十分ではない。それに対して雲頂高度での相関係数は全体の試料で0.662を示し良好である。また、図6に示すように降水をもたらす気象条件ごとに分類するとさらに相関係数が高くなり、冬型の気圧配置時には0.77、南岸低気圧による降水では0.93となる。

冬型の気圧配置時に比べて南岸低気圧による降水では、同じ雲頂高度の気温に対して $\delta^{18}\text{O}$ の値が小さく(軽く)なっている。これは、ふたつの総観場での降水雲の履歴の差異を反映した

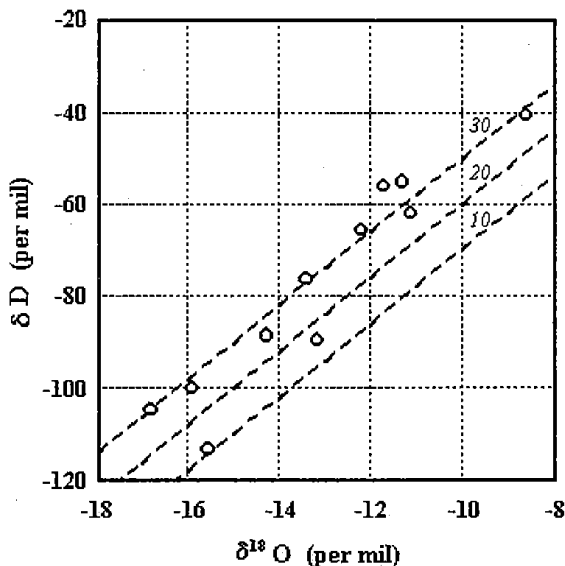


図7. 日本アルプスにおける新雪の δD と $\delta^{18}\text{O}$ の関係(鈴木、未発表)
図中の数字はd-パラメータを示す

ものである。つまり、冬型の気圧配置時には降水雲の寿命が短く、降水粒子の形成と地上への降下との間にあまり時間差はないが、南岸低気圧による降水では降水雲の寿命は比較長く、降水雲系の南西から北東への移動の過程で、 $\delta^{18}\text{O}$ 値のより大きな(重い)降水粒子から落下するために、残された降水粒子の $\delta^{18}\text{O}$ 値は相対的に軽くなるためである。

2-3. 日本アルプスにおける降雪の水素・酸素安定同位体比

日本アルプスの各地点において採取した新雪の水素および酸素の安定同位体比の関係を図7に示す。採取地点は、北、中央、南アルプスに及び、採取日時もそれぞれ異なる。詳細な解析はまだ行っていないが、図からは次のようなことが読みとれる。

δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ ともに比較の変動幅が大きく、いろいろな気象条件によって降雪がもたらされていることがわかる。また、d-パラメータが30前後を示す試料が多く、日本海からの急速な蒸発による水蒸気によって形成された降雪の多いことがわかる。d-パラメータが約10の試料は太平洋起源の水蒸気で形成され南岸低気圧によってもたらされていることが推察できる。

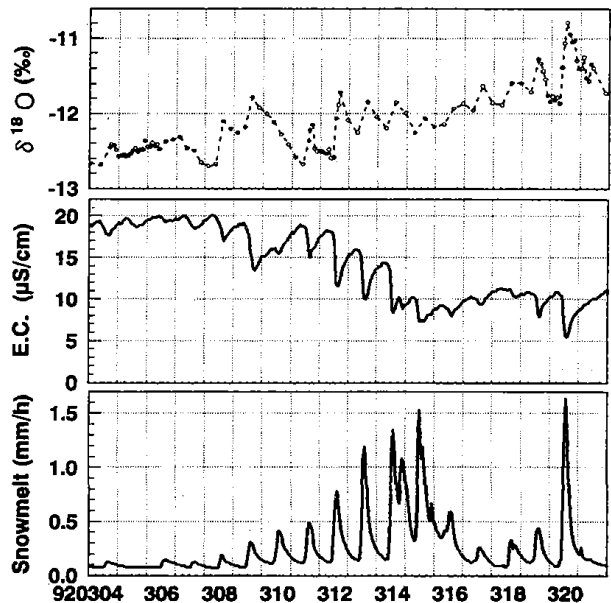


図8. 融雪水量と融雪水の電導度および $\delta^{18}\text{O}$ の変化(Suzuki, 1995)

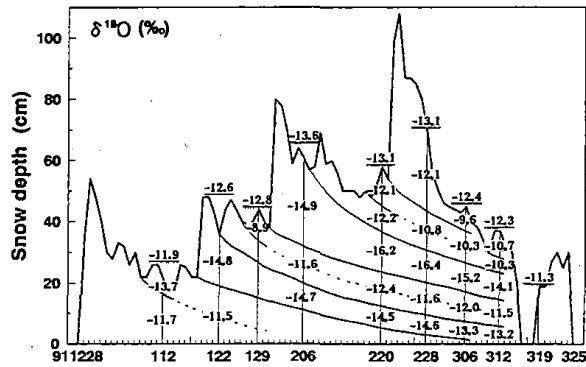


図9. 積雪全体と各層ごとの $\delta^{18}\text{O}$ の変化 (Suzuki, 1995)

3. 積雪—融雪過程

冬型の気圧配置や南岸低気圧通過などの総観場で、しかもそれぞれに降雪粒子形成時の気温が異なる条件下で、降雪の $\delta^{18}\text{O}$ は大きく変動する。さらに、それらが堆積し融解する過程で水分子の相変化があるため再び同位体分別が起こる。その積雪—融雪過程における積雪と融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ 変動について次に紹介する。

図 8 に融雪期の融雪水量と融雪水の電導度および $\delta^{18}\text{O}$ の変化の例を示す。3月14日と15日の夜間の水量の増加は降雨によるものではなく、気温と湿度の増加によるものである。それ以外の日には、融雪水量は明瞭な日変化を示し、呼応するように融雪水の電導度も日変化している。水量の増加する午後に電導度は小さくなり、水量が減少する夜間から未明にかけて電導度は大きくなる。さらに、融雪の進行に従い積雪底面融雪水の電導度は次第に小さくなる。

融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ は、融雪の進行に従い値が大きくなり、次第に重い酸素の多い水が流出する様子がわかる。水の相変化により同位体組成は変化するが、融雪現象を考えれば、雪粒子が融解しさらに再凍結する際に、液相の方が $\delta^{18}\text{O}$ がより小さくなる。そのために、積雪の $\delta^{18}\text{O}$ は次第に大きくなり、結果として融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ も融雪の進行に従い大きくなる。融雪水中の $\delta^{18}\text{O}$ の短期間の変動は、電導度の変動と鏡像関係にある。たとえば、3月9日、12日、20日のように、日中の電導度の低下量が大きい場合には、 $\delta^{18}\text{O}$ の増加

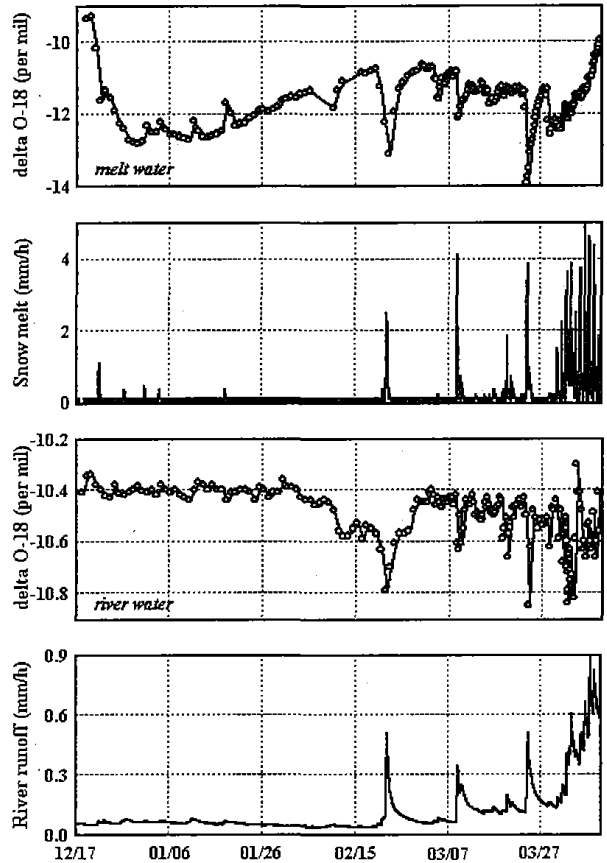


図10. 冬期間の融雪水量、融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ と河川流量、河川水の $\delta^{18}\text{O}$ の変化 (鈴木、未発表)

量が大きくなっている。それ以外の場合にも、融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ と電導度の変化は鏡像関係にあり、全体の変動も逆になっている。

図 9 には積雪全体と各層ごとの $\delta^{18}\text{O}$ の変化を示す。全層の $\delta^{18}\text{O}$ は融雪によって増大しており、融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ が融雪の進行によって増加することと調和的である。各層ごとの $\delta^{18}\text{O}$ の値は比較的保存性が良く、上下の値の大小関係を維持している。例えば、1月下旬と2月初めに形成された層の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、上下の層より大きく、融雪期を通して比較的安定している。

4. 河川流出過程

融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ は積雪全体の $\delta^{18}\text{O}$ よりも小さくなる。一時的な融雪時にはその変動が顕著に現れる。では、融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ の変動は河川水の $\delta^{18}\text{O}$ まで影響を及ぼすのであろうか。図 10 に冬期間の融雪水量、融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ と河川流量、河川水の $\delta^{18}\text{O}$ を示す。

積雪期初期には、一時的な融雪時に融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ がわずかに大きくなっているが、これは積雪の層構造に起因する (Suzuki, 1995)。2月下旬以降の融雪水量の増加時には、融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ が顕著に小さくなっている。融雪水量の増加に伴って河川流出量も増加しているが、同時に河川水の $\delta^{18}\text{O}$ も融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ の変動に対応している。

融雪期の河川流出に対する入力は融雪水であるが、図 10 に示すように、入力となる融雪水の水量と $\delta^{18}\text{O}$ の値が連続的に得られ、出力となる河川水の流出量と $\delta^{18}\text{O}$ の値も連続的に観測されている。これから、河川流出成分の分離を行うことができる。

流量増加時の河川水は、既に流域内に貯留されていた「ふるい水」と、新たに流域にもたらされた「あたらしい水」によって形成されていると考えることができる。すると、流量とトレーサーに次のような保存式が成立する。ここで、トレーサーは流出過程において周囲との化学反応によって変化しないことが必要である。なぜならば、化学反応する成分では「ふるい水」と「あたらしい水」の混合の際の保存式が成立しないからである。

$$Q_r = Q_o + Q_n \quad (1)$$

$$C_r \cdot Q_r = C_o \cdot Q_o + C_n \cdot Q_n \quad (2)$$

ここで、 Q : 流量、 C : トレーサー濃度、 r : 河川水、 o : ふるい水、 n : あたらしい水、である。

(1)、(2)式の連立方程式を解くと

$$Q_o = \frac{(C_r - C_n)}{(C_o - C_n)} \cdot Q_r \quad (3)$$

が得られる。そして、

$$Q_n = Q_r - Q_o \quad (4)$$

によって、「ふるい水」と「あたらしい水」の流出成分を求めることができる。

この場合「あたらしい水」は融雪水であるか

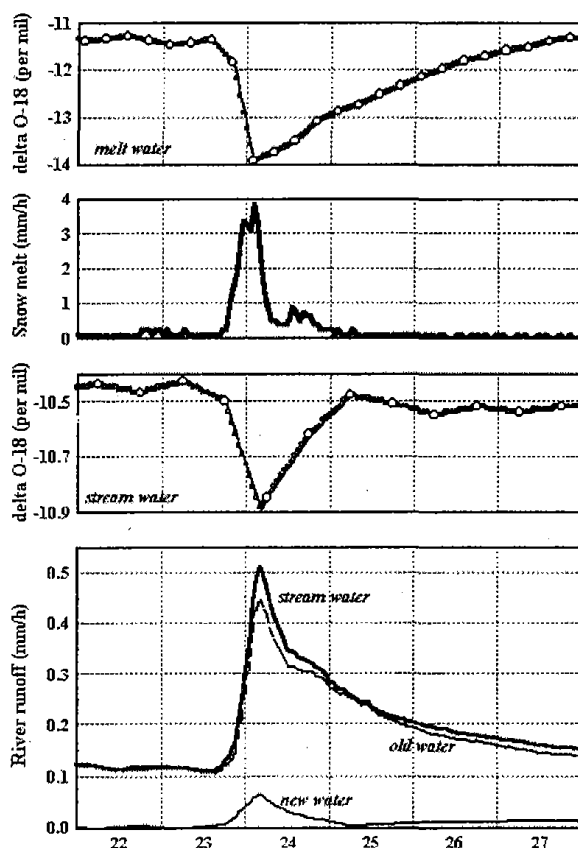


図11. 融雪水量と融雪水および河川水の $\delta^{18}\text{O}$ の変化と河川流出成分分離結果 (鈴木、未発表)

ら、 C_n として融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ の測定値を与え、 Q_r 、 C_r としては河川水の流出量と $\delta^{18}\text{O}$ の測定値を与える。 C_o がわかれば Q_o が求められる。「ふるい水」の $\delta^{18}\text{O}$ としては融雪水量の増加に伴う河川流出量の増大が始まる前の値を用いることにする。

図 11 には、3月22日から27日までの融雪水量、融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ および河川水の流出量と $\delta^{18}\text{O}$ の変化を示す。3月23日の午後までは積雪底面における融雪のみが観測され、その間は融雪水、河川水ともに $\delta^{18}\text{O}$ の値が変化していない。この間の河川水の $\delta^{18}\text{O}$ の平均値を C_o とする。3月23日夕方から24日未明にかけて、気温の上昇と降雨によって融雪水量の増加が観測されている。23日午後まで -11.4‰ 前後であった融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ が急激に減少し、 -14‰ まで低下している。その後、融雪水量は速やかに減少しているが、融雪水の $\delta^{18}\text{O}$ はゆっくりと増加している。

このことは、積雪表層からの $\delta^{18}\text{O}$ 値の小さな融雪水の流下の影響が比較的長期に及ぶことを示している。3 日間ほどで元の $\delta^{18}\text{O}$ 値に戻っている。

一方、河川水の流出量の増加と $\delta^{18}\text{O}$ の低下は、融雪水のそれらから 2 時間ほど遅れてピークを迎えている。最大流出量を示した後の河川流出量の減少は、融雪水量の減少に比べて緩やかであり、4 日間ほど影響が残っている。河川水の $\delta^{18}\text{O}$ はほぼ 1 日後には元の値に戻っており、河川水の流出機構を反映した変化を示している。

図 11 の下段には、前述の(3)、(4)式によって得られた「ふるい水」と「あたらしい水」の流出成分を図示する。「あたらしい水」は 3 月 23 日夕方からの融雪水に相当する。この時の融雪水量の最大値は 4mm/h に達するが、河川流出量に占める「あたらしい水」の量は最大で 0.07mm/h に過ぎない。ピーク流出時でも河川流出量の 87% が既に流域内に貯留されていた水によることがわかる。これは、当日の融雪水が実体として直接河川水を形成するのではなく、流域内に地下水として貯留されていた水を押し出すようにして河川流出量を増加させていることを示す。融雪水量の増加に伴い「あたらしい水」もわずかに増加しているが、これは、河川近傍での融雪水が直接流下したものである。25 日未明にほとんど無くなった「あたらしい水」が、26、27 日にかけて再び流出し始めるのは、23 日深夜の融雪水が地中を経由してようやく河川水となったものである。この現象は、降雨流出の際にも発現することが既に報告されている。

5. まとめおよび「天竜川プロジェクト」への展開

降水、積雪-融雪、河川流出の各過程での水循環解析における水素・酸素安定同位体研究について紹介した。

降水の δD と $\delta^{18}\text{O}$ の双方を測定することにより、降水をもたらす水蒸気の起源を知ることができる。つまり、降水が日本海起源か太平洋起源かがわかる。これは、天竜川流域に降水によ

ってもたらされる化学物質の起源を探る上で有用な情報を提供することになる。例えば、降水酸性化の要因となる NO_3^- や SO_4^{2-} には起源を示すラベルが貼られていないため、これらの測定から直接起源を同定することは不可能である。しかしながら、降水の δD と $\delta^{18}\text{O}$ も同時に測定することにより、酸性化寄与物質が日本海側、太平洋側のどちらからもたらされたものであるかがわかる。天竜川の上流には、日本海と太平洋の双方から降水系が進入するため、降水をもたらす水蒸気の起源を探るのに極めて都合の良い地域である。

中央アルプスおよび南アルプスを水源とする天竜川は、水資源の多くを冬季の降雪に依存している。積雪地の水循環は無積雪地の水循環とは異なり、ある期間固相の雪として地表面に滞留する。水資源としては、積雪は天然のダムとなり暖候季の農業活動を支えている。しかし、物質循環の視点では積雪はやっかいな問題を内包している。つまり「acid shock」の問題である。この機構は以下のように考えられる。

融雪初期には積雪表面でのみ融雪が起こり、融雪水は水路流下により移動する。雪粒子の表面から融け始めた化学物質を高濃度に含んだ融雪水は、流下しながら積雪内部の氷点下の層では純水部分から再凍結する(鈴木, 1991)。その結果、積雪から流去する融雪水は、水量は少なくとも化学物質濃度の値は極めて高くなる(Suzuki, 1982)。融雪水中の水素イオン濃度の値が高くなれば pH は低くなる。これが、いわゆる「acid shock」の形成機構である。融雪最盛期に融雪水が皮膜流下する際にも、雪粒子表面に析出した化学物質を溶かし込んで運搬するため、融雪水の化学物質濃度の値は高くなる。

これまで「acid shock」の研究は、 SO_4^{2-} や NO_3^- などの化学物質を中心に行われてきたが、今後は同位体を用いた水分子の移動機構まで踏み込んだ研究が不可欠である。つまり、水の動きをきちんと捉えた上でそれに伴う化学物質の移動機構を議論する必要がある。

文 献

- Craig, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Dansgaard, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436-468.
- Satow, K., Watanabe, O., Shoji, H. and Motoyama, H. (1999): The relationship among accumulation rate, stable isotope ratio and surface temperature on the plateau of East Dronning Maud Land, Antarctica. *Polar Meteorology and Glaciology*, 13, 43-52.
- Suzuki, K. (1982): Chemical changes of snow cover by melting. *Japanese Journal of Limnology*, 43, 102-112.
- 鈴木啓助 (1991) : 融雪水中の溶存成分濃度の日変化. 雪氷 (日本雪氷学会誌), 53, 21-31.
- 鈴木啓助 (1993) : 融雪水の酸素同位体組成変化と積雪の層構造. 雪氷 (日本雪氷学会誌), 55, 335-342.
- Suzuki, K. (1995): Hydrochemical study of snow meltwater and snow cover. *Publication of the International Association of Hydrological Sciences*, 228, 107-114.
- Suzuki, K. and Endo, Y. (1995): Relation of Na^+ concentration and $\delta^{18}\text{O}$ in winter precipitation with weather conditions. *Geophysical Research Letters*, 22, 591-594.
- Suzuki, K. and Endo, Y. (2001): Oxygen isotopic composition of winter precipitation in central Japan. *Journal of Geophysical Research*, 106, 7243-7249.
- 早稲田周・中井信之(1983) : 中部日本・東北日本における天然水の同位体組成. 地球化学, 17, 83-91.
- 渡辺興亜(1999) : 34 万年の地球環境変動を南極氷床コアに読む. 科学, 69, 608-618.