

# International Workshop on Isotopic Effects in Evaporation

---Revisiting the Craig-Gordon Model Four Decades after its Formulation---

参加報告

芳村圭（東京大学生産技術研究所）・藤田耕史（名古屋大学大学院環境学研究科）・  
栗田直幸（地球環境観測研究センター）・阿部理（名古屋大学大学院環境学研究科）

## I 会合の背景

水の安定同位体を使用する分野において、水面からの蒸発時の動的分別（水面での同位体的非平衡状態での分別）を表現した Craig and Gordon (1965)の式（以降 C&G 式）は、非常に重要でかつ有用な式として成り立ちから今日まで頻繁に使用されている。このたび、C&G 式に実際に携わった一人である R. Gonfiantini（イタリア・国立研究所）の呼びかけの下、ツールや測定手法の開発等も含めた水安定同位体研究の最前線に位置する研究者約 80 名が集まり、イタリアの古都ピサにおいて 2006 年 5 月 3 日（水）-5 日（金）の 3 日間のワークショップを開催した。40 年以上たった今、C&G 式に再考察を加え、可能であれば修正を行う、というのがこのワークショップの大目標である。本稿では、その議論の様子を報告する。

ちなみに C&G 式は、“Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures (E.Tongiorgi Eds, 1965)” というプロシーディングスの一部に “Deuterium and Oxygen 18 Variations in the Ocean and Marine Atmosphere” というタイトルで初めて発表された。これは、著者の Harman 20 Craig がサバティカルでピサ CNR (National Research Center) に滞在した際に行った仕事だそうであり、ワークショップ開催地がピサとなったのはその縁である。

## II 会合内容

### 1. 蒸発時の同位体分別理論に関する議論

今回のワークショップは、C&Gモデルの再考察ということで、蒸発時に起こる同位体分別過程に関する講演から始まった。まず最初に、J.R.Gat（イスラエル・ワイズマン科学研究所）が、安定同位体の発見から始まり、C&Gモデルを含む、同位体研究のオーバービューをおこなった。続く J. Tanny & S. Cohen（イスラエル・農業研究機構）は、境界層における渦フラックスという微気象的視点からみた同位体分別と、これまでのC&Gモデルの結果の比較に関して議論を行ない、C&Gモデルにおける動的同位体分別係数の取り得る範囲は、理論値よりも狭いことを示した。次に J. Horita（米・オークリッジ国立研究所）は、高濃度の塩分が引き起こす平衡同位体分別係数からのずれに関して室内実験の結果をレビューするとともに、実際のフィールド（死海）でも、この効果によって天水線から大きくずれることを示した。また、どれだけの方がオリジナルの Craig & Gordon (1965)の論文を読み、理解した上で使っているか？という大変厳しい問いかけをしていた。水の安定同位体というキーワードだけで国際ワークショップが開催されるほど、広く利用されているにもかかわらず、その基本中の基本である係数決定の研究報告は意外なほど少なく、実験的な研究としては、後述の<sup>17</sup>O以外に、溶存イオンと蒸発の関係についての M. Dulinski（ポーランド・AGH理工大学）の発表と K. Fujita（日・名古屋大学）による雪の昇華実験の報告のみであった。最終日のラウンドテーブルディスカッションでも指摘があったが、まだ測られていない条件（気温や湿度）での係数決定実験や理論的考察は今後いっそう重要になる。

40 (藤田耕史)

### 2. モデルに関する議論

C&G 式自体もまさにモデルであるが、今回のワークショップでは、

- 同位体大循環モデル (J. Jouzel・M. Kelly (仏・気候環境研究所 LSCE), N. Kurita (日・JAMSTEC))

- レイリー型同位体モデル (H. Sodemann (スイス・ETH))
- 同位体陸面モデル (K. McGuffie (豪・シドニー工科大学)、K. Yoshimura (日・東京大学生産研))
- 同位体湖沼・河川モデル (T.A. Stadnyk (カナダ・Waterloo 大学、K. Yoshimura))
- 植生内同位体モデル (J. Ogée (仏・国立農学研究所 INRA))

といった様々な現象を取り扱ったモデルが紹介された。以下に、それらのモデルを含みつつ、大気降水過程・湖沼蒸発過程・陸面過程・植生生理過程の4つに分類して発表の様子を紹介する。

### 1) 大気降水過程

- 2 日目に J. Jouzel による招待講演があった。古気候研究の第一人者である彼の興味は一貫しており、
- 10 1980 年代の後半から開発されてきた同位体大循環モデル (GCM) は、Vostok や Dome C または GRIP (Greenland Ice Core Project) のアイスコアプロキシを解読するためにある、という姿勢がうかがえた。同位体大循環モデルには、LMD (仏・気象力学研究所) GCM を用いて開発された世界初の同位体 GCM をはじめ、NASA ゴダード研究所 (GISS)、ヨーロッパ・ハンブルグモデル (ECHAM)、GISS 発展版 (GISS-E)、メルボルン大 (MUGCM) があり、相当程度の精度が確認されており、故沼口敦博士が開発を始め最近更新された CCSR/NIES/FRCGC の同位体 GCM も近々これに加わると見られる。一方で Jouzel は、古くから使用され一面では「単純過ぎる」と揶揄されるレイリー型のモデルも、同位体 GCM では説明のつかない現象 (例えば空間解像できない現象) の理解や、様々な過程の影響を簡素化したり取り除いたりして支配要因を抽出するといった手法では非常に効果を発揮するというこ
- 20 ことで、並行して研究されていかなければいけない、との意見を示した。直後に登場した H. Sodemann は、輸送モデルにレイリー型一次元同位体スキームを組み込んだモデルを使ってグリーンランドの降水同位体比を良く再現し、その有用性を示した。その他それぞれ熱帯域とアルプス地域において観測降水同位体比を解析した P. Aggarwal (オーストリア・IAEA) と U.Schotterer (スイス・Bern 大学) の発表があった。

### 2) 湖沼蒸発過程

- C&G 式は元々水面蒸発の同位体効果を表現したものであるということもあり、今回のワークショップでは多くの Isotope Lake Hydrology (同位体湖沼水文学) に関する発表が見られた。特にカナダの Waterloo 大学のグループ (P. Flitz が祖。現在は T.W.D. Edwards が率いる) から参加している大学院生が目立って多かった。セッションではまず、K. Rozanski (ポーランド・AGH 理工大学) が招待講演を行い、
- 30 カルデラ湖のような閉鎖湖、流入や流出の寄与が大きい湖といった環境に応じて湖を分類し、それぞれの湖から蒸発する同位体比の推定法について、詳細なレビューを行なった。続いて C. Vallet-Coulomb (仏・Paul Cézanne 大学)、S. Kebede (オーストリア・IAEA)、M. Delalande (仏・Paris-Sud 大学)、J-P.H.B. Ometto (ブラジル・原子力農学センター)、B.E. Brock, N.A. St. Amour, Y. Yi., S.J. Birks (いずれもカナダ・Waterloo 大学) の口頭発表では、同位体のみならず湖水中の化学成分濃度 (例えば塩素濃度) を使い、それぞれの特徴を活かしながら湖沼における水・物質循環の詳細理解を試みる、といったものが見られた。

### 3) 陸面過程

- 陸面での同位体挙動に関しては、まず招待講演の G.B. Allison が土壌浸透と蒸発時の同位体効果の観
- 40 測結果を紹介した。K. McGuffie が現在進行中の同位体陸面モデル相互比較プロジェクト (iPILPS) の第一フェーズの報告を行い、その参加モデルの一つである Iso-MATSIRO の紹介を K. Yoshimura が行った。Iso-MATSIRO は、蒸発散過程と凝結凍結過程、及び流出過程に同位体挙動を組み込んだ陸面モデルであり、発表ではチベットを例に取った検証結果と、大気モデルと河川モデルと結合させた全球シミュレーションの結果を示した。N. Kurita は地面からの蒸発散水蒸気を全量回収することにより直接蒸発散フラックスの同位体比を測定するという手法を紹介した上で、モデルによる蒸発散水の同位体比

の再現性について議論した。その他、T.A. Stadnyk が湖沼湿地と河川での同位体分別の効果を組み込んだ Iso-WATFLOOD というモデルを紹介した。

#### 4) 植生生理過程

J. Ogéeは葉での水同位体分別について招待講演を行った。葉中の水の酸素同位体比は、植生から排出されるCO<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>の酸素同位体比を決定するため非常に重要である。葉中の水の同位体効果とその空間時間分布及びメカニズムを解明するには、C&G式だけではなく非定常状態と3次元的な葉内での水の動き及び濃度拡散を考慮していく必要があると指摘した。その他、J. Twining (豪・ANSTO)、U. Seibt (米・カーネギー研究所)、M.S. Sheshshayee (印・農科学研究所) がそれぞれの葉中水同位体比の観測データと解析を紹介した。

(芳村圭)

### 3. 水蒸気同位体・新たな観測手法 (TDLAS)

今後の水の同位体研究が発展するかどうかの鍵は同位体計測の改善にある。特に、モデルの検証や気象要素との比較を行う場合には、大気中の水蒸気同位体比の連続データの取得が望まれるが、水蒸気同位体計測が煩雑であるためにこれまであまり観測が行われていない。今回の講演では、水蒸気を冷媒で冷やしたトラップ (-80°C程度) に捕集し、その回収した水蒸気試料を質量分析装置で分析するという、煩雑ではあるが一般的な手法で得られた結果について、J.W.C. White (米・Colorado 大学) と W. Sticher (独・地下水生態研究所) らが講演し、半導体レーザーを用いた分光法による水蒸気同位体分析について E.Kerstel (オランダ・Groningen 大学) らが講演した。

J.W.C. Whiteは、過去にアメリカ中西部の夏期に観測した水蒸気同位体データについて紹介し、地表面で観測された水蒸気同位体比は、地表面FLUX水同位体比とバックグラウンド大気の水蒸気の混合で説明でき、いくつかの仮定を伴うが、水蒸気同位体比を使って地表面における大気中水蒸気に寄与する蒸散と蒸発に分けることができることを示した。次にW.Sticherが、ドイツニュルンブルグで1999年から毎日観測している水蒸気同位体比を示し、降水同位体比よりも地上気温と高い相関があることを見出した。さらに、降水と水蒸気同位体比の季節変化は大きく異なっており、この差が地表面からの水蒸気の寄与によるものであることを強調し、大気-陸面間の相互作用の指標になると述べた。水蒸気量の少なくなる冬期でも分析に必要な水蒸気量を捕集できるよう、1日に回収する空気の吸引量を2m<sup>3</sup>程度と通常よりも増やす半面 (筆者の経験では、一日1m<sup>3</sup>程度)、吸引速度を速めても100%の水蒸気が捕集できるよう水蒸気捕集トラップを3連にしているのが特徴的だった。

これまでのレーザー分光法は、吸収セルに水蒸気を導入し赤外域の波長をもつレーザーを照射してその吸光値から同位体比を計測するものであったが、E.Kerstel らは、光源を赤外域から、取り扱いが容易な近赤外域のDFBレーザー (1.5μm) に変更し、航空機に搭載できるよう軽量化・省電力化するとともに、空気を直接吸収セルに導入 (40 mbar) するだけで、水蒸気同位体比を現場で観測できるよう改良を行った。計測時間は数 Hz と従来の測定法よりも非常に短く、データの飛躍的な増加が期待される。現在は、吸収セル内に導入した空気が完全に入れ替わるのに20秒程度かかるので、これ以上短い時間間隔では計測できないが、将来の同位体フラックス観測実現に向けて希望を抱かせるものである。計測精度は、個々の計測値のばらつきは大きいですが、時間平均値でみると質量分析装置の結果とほぼ同等である。また、吸収セルの中に入れた水滴からの蒸発を連続観測することによって、これまでに報告されている同位体分別係数の確認が行われており、過去の実験室で行われた結果とよく一致していた。このように、レーザー分光法は、現場での観測だけでなく、室内実験においても非常に有益な手法であることを示していた。

(栗田直幸)

### 4. <sup>17</sup>O～新たな水同位体解析ツールと成りえるか～

5 日最終セッション (6<sup>th</sup> Session) 及びPoster session で計四件 (口頭三件、ポスター一件) の<sup>17</sup>Oに関する研究発表がなされた。水に限らず環境物質 (水、二酸化炭素、酸素など) の<sup>17</sup>O組成は質量依存同位体分別則 (<sup>17</sup>O/<sup>16</sup>Oの変化は<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O変化の約半分である; Craig, 1957 など:  $\Delta(^{17}\text{O}/^{16}\text{O}) \sim \Delta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})^{0.5}$ ) に従うとの常識及び、分析上の困難さ (<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>がC<sup>17</sup>OOとほぼ同質量であるため) から、40年近くにわたりほぼ手付かずの状態であったが、本ワークショップの参加者の一人であるB. Luz博士らが1999年に、対流圏大気中のO<sub>2</sub>に、成層圏におけるオゾンの光分解・生成反応にともなう質量非依存同位体分別の痕跡を見出したことにより (B. Luz, E. Barkan and A. Landais; A. Landais, E. Barkan, D. Yakir, J. Lathiere and B. Luzらの研究発表にてレビュー)、近年急速に注目を集めている。本ワークショップにおいても<sup>17</sup>Oに寄せられる期待の高さからか、最終セッションは大きな注目を集めていたように感じられた。セッションではB. Luz (イスラエル・Hebrew大学) らにより<sup>17</sup>O研究のこれまでのレビューと水の<sup>17</sup>O研究に関する展望についての発表、Y. Lin (米・Chicago大学)による、世界数地点の地表水の<sup>17</sup>O分析結果の紹介、A. Landais (イスラエル・Hebrew大学) らによる、葉内水の<sup>17</sup>O分析結果及び拡散同位体分別係数比の決定、その係数比を用いた全球のO<sub>2</sub>収支解析結果 (口頭及びポスター発表) の紹介があった。

特筆すべき事項を一つ挙げるとするならば、拡散同位体分別係数比として0.518が報告されたことであり、これは始めて実験的に求められた数値である。従来はMatsuhisa et al.(1978)による理論計算値0.520、及びAngert et al.(2004)による全球O<sub>2</sub>収支解析からの推定値である0.511が報告されていたが、今回の実験結果はMatsuhisa et al.(1978)の計算値にきわめて近いものであった。ただし、今回の結果は、葉内水の分析に基づくものであり、今後、水の蒸発実験などで検証する必要がある。また、すでに論文として報告のある平衡同位体分別係数比0.529と今回得られた分子拡散に伴う同位体分別係数比の差を利用した新たな<sup>17</sup>Oの利用法が提唱された。すなわち、水素-酸素同位体比のdeuterium excess ( $\delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$ )のanalogyである、<sup>17</sup>O excess ( $\ln(\delta^{17}\text{O}+1) - 0.519\ln(\delta^{18}\text{O}+1)$ )を新たなインデックスとすることである。deuterium excessとこの<sup>17</sup>O excessの最も大きな違いは、平衡同位体分別係数比について前者は温度依存性があり、後者にはないことである。したがって、後者は水蒸気発生時の初期値をよりよく保存していることが期待される。

水の<sup>17</sup>O研究は、まだまだ始まったばかりの分野であるにもかかわらず望外の期待の大きさを感じることができた。しかし、現実には水の<sup>17</sup>O同位体比を上述した議論ができる精度で分析できる研究室は国内外数箇所にとどまっており、イスラエルのグループのみが傑出している状況である。今後、deuterium excessのような汎用性を有するためには、分析法の簡略化、ルーティン化、標準物質の確立、などが必要であろう。

以下蛇足だが、Workshop会場において、Craig and Gordon (1965)の別刷り及び、冒頭に紹介されたプロシーディングス本体が配布され、この古くて新しい文献を手に入れられたことは大きな喜びであった。

(阿部理)

### III まとめ・感想など

栗田が Science Committee のメンバーに選ばれたことから分るとおり、分野として日本及びアジアからの貢献を大いに期待しているようであり、実に様々なところでそのような発言がなされていた。例えば、アジアでの降水同位体比観測ネットワークの樹立や日本発の同位体 GCM の開発、中低緯度アイスコア観測に期待が寄せられている。その他、観測の空白域を埋めることや教育の重要性にも多くの時間が割かれ議論された。余談であるが、栗田が J. Jouzel に自身の同位体 GCM を使った研究結果を説明しているとき、J.W.C White が笑顔で「フレンチシャークに気をつける」と耳打ちしていった。アイスコアはいわば伏魔殿で、役立ちそうなことは何でも食い尽くされてしまうぞ、という冗談だが、そこまで食欲に研究する姿勢はおおいに見習うところがある、とも感じた。

また、レーザー分光による水蒸気同位体比測定が、かなり現実のものに近づいていることが特徴的で

あった。実現すれば、水蒸気の同位体データが格段に蓄積され、近い将来蒸発の同位体フラックスの短時間変動が直接計測されるであろう。これは、これまでの同位体分別に関する知見をさらに発展させる。特に C&G 式の検証・修正には非常に有効である。また、対流雲内水蒸気同位体比の偏りなども詳細に測れるようになることで、大気中の微物理現象及び同位体挙動について劇的に理解が進むと考えられる。そのようなブレイクスルーを念頭において研究を構想すると夢は広がる一方である。

#### 参考文献

- Angert, A., Cappa, C.D., DePaolo, D.J., 2004. Kinetic  $^{17}\text{O}$  effects in the hydrological cycle: Indirect evidence and implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, p.3487-3495.
- 10 Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, p.133-149.
- Craig, H. and Gordon, L.I., 1965. Deuterium and Oxygen 18 Variations in the Ocean and the Marine Atmosphere. In: *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures* (E.Tongiorgi Eds), Spoleto, 1965, pp.9-130.
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J.R., Clayton, R.N., 1978. Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250-degree-C and 15 Kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, p.173-182.