

温室効果気体の同位体比観測と 同位体標準ガス

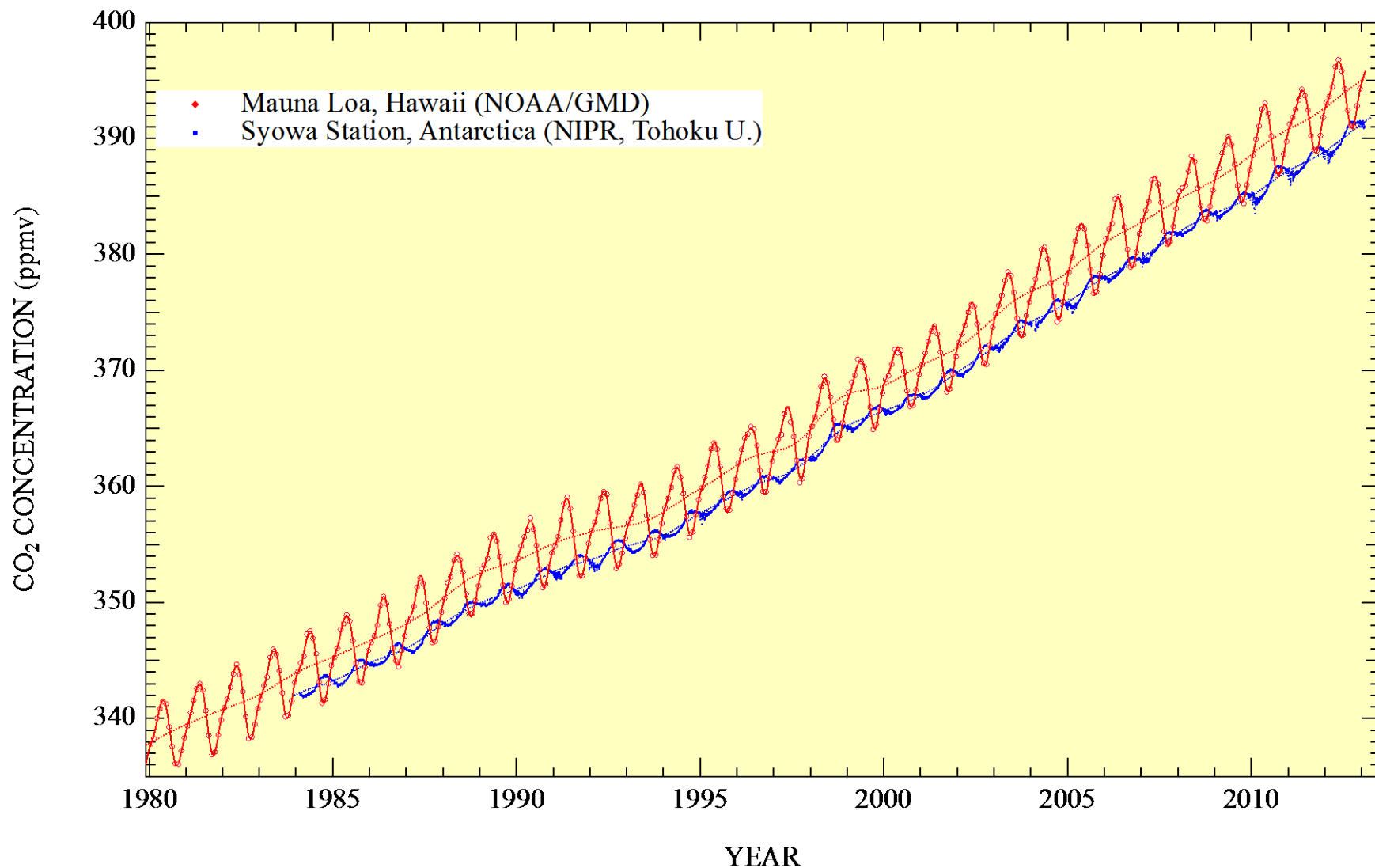
森本真司

東北大学理学研究科
大気海洋変動観測研究センター

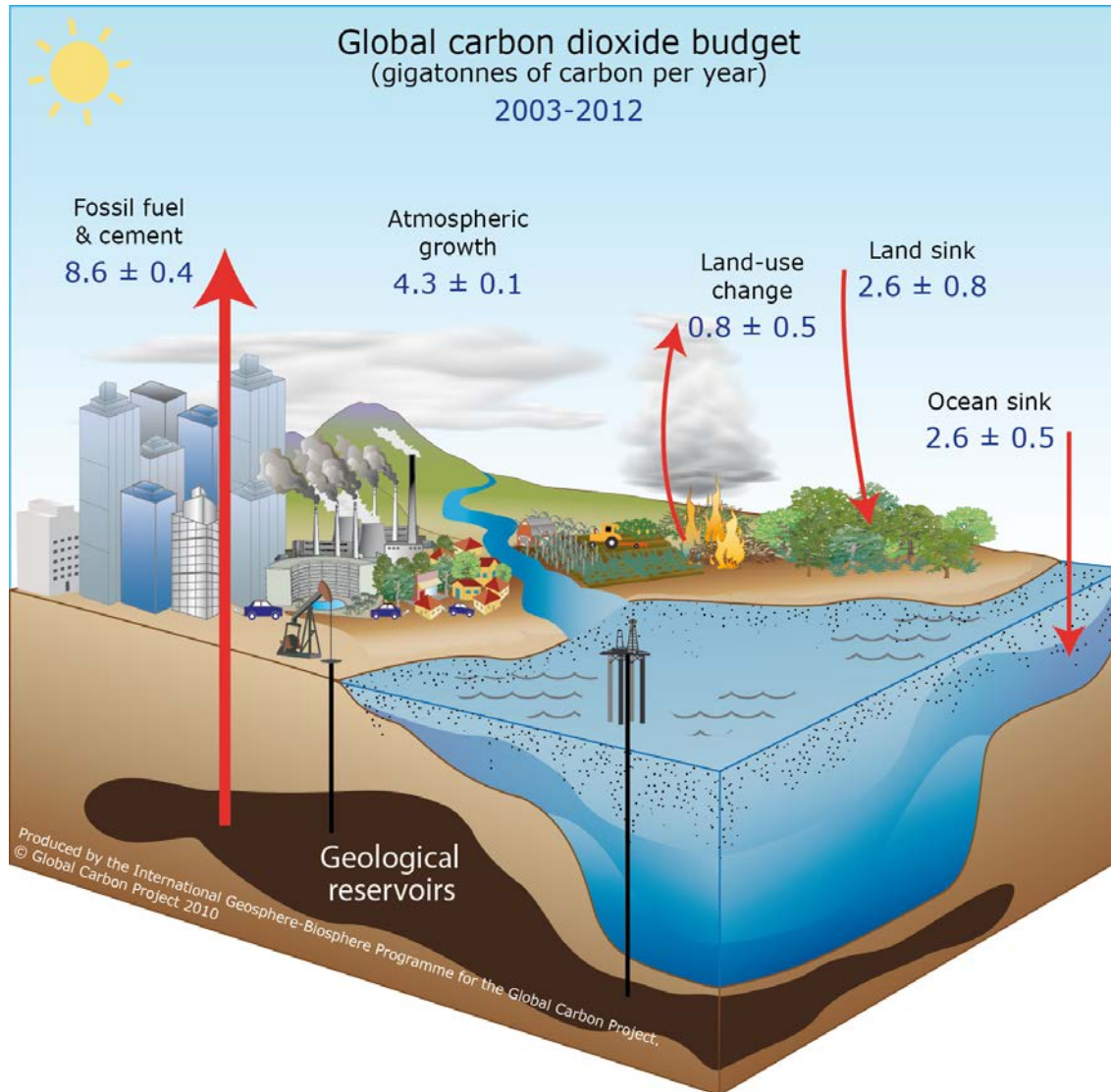
目次

- ・温室効果気体の同位体比観測から何が分かるか
地球表層でのCO₂循環
CO₂の炭素（C）安定同位体比
CO₂同位体比の観測結果の紹介
- ・CO₂の炭素（C）安定同位体比と分析方法
同位体比分析用標準ガス
製造、安定性、国際比較実験

マウナロア・昭和基地におけるCO₂濃度の変動



地球表層での炭素循環



大気中CO₂の収支

$$\Delta\text{CO}_2 = F + O + B \quad (1)$$

ΔCO_2 : 大気中のCO₂増加

F: 化石燃料

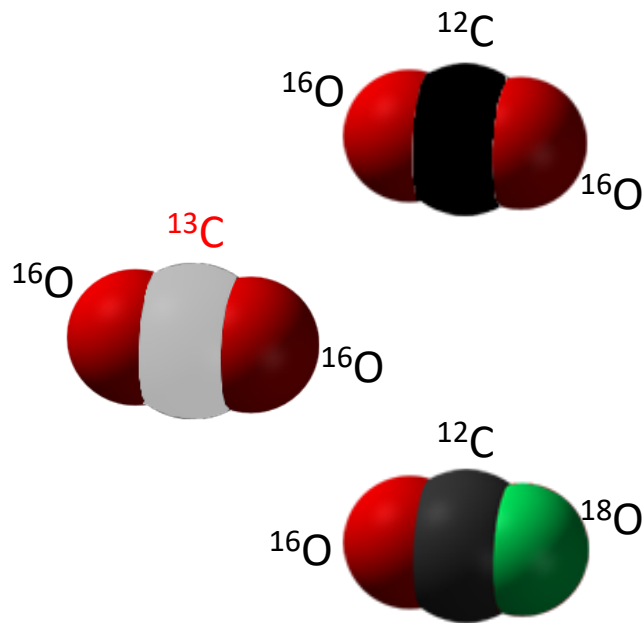
O: 表層海洋

B: 陸上生物圏

人為起源CO₂が、

- ・どこにどれだけ吸収されたか
- ・吸収量は今後どのように変化するのか

CO₂の安定同位体比



質量数	CO ₂ 分子	平均存在比
44	¹² C ¹⁶ O ₂	98.4 %
45	¹³ C ¹⁶ O ₂	1.19%
	¹² C ¹⁶ O ¹⁷ O	0.0748%
46	¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	0.41 %
	▪	
	▪	

¹²CO₂と¹³CO₂の量比の表記: δ¹³C

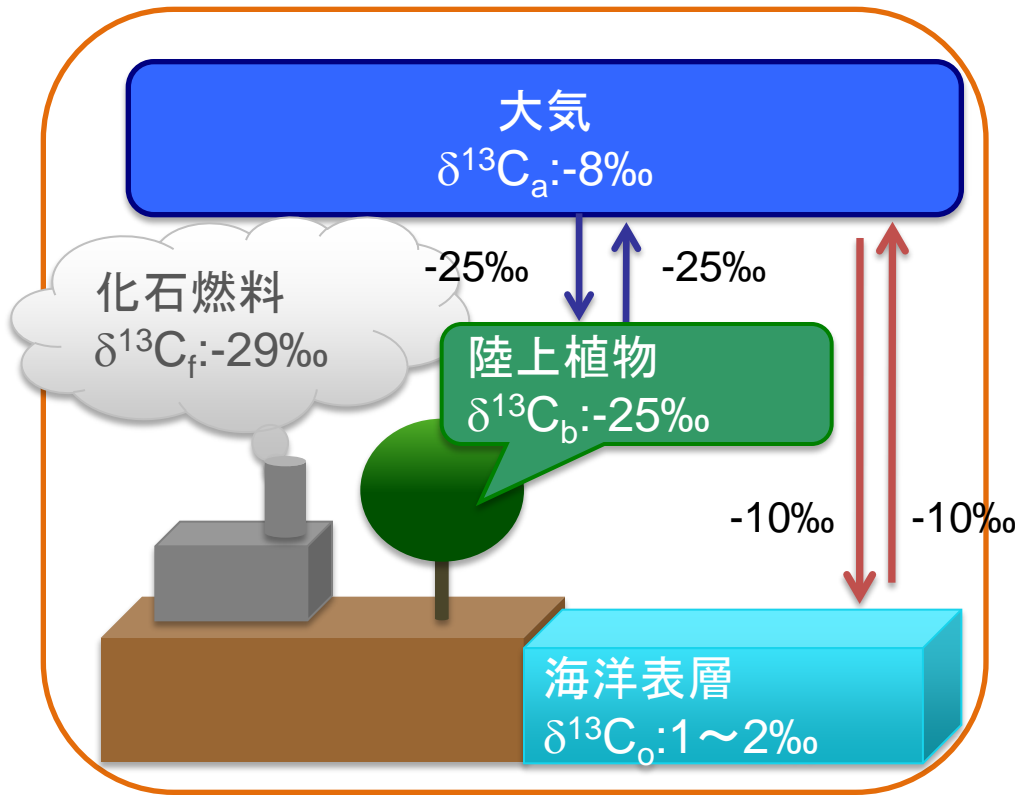
$$\delta^{13}C = \left(\frac{[^{13}CO_2]/[^{12}CO_2]}{R_{st}} - 1 \right) \cdot 10^3 \text{ (‰)}$$

(2)

ここで

$$R_{st} = [^{13}CO_2]/[^{12}CO_2]_{V-PDB} \\ = 0.0112372 \text{ (定義)}$$

CO₂の炭素同位体比： $\delta^{13}\text{C}$



地球表層で交換されるCO₂の炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$

化石燃料の燃焼

$\delta^{13}\text{C} = -29\text{‰}$ のCO₂が大気に

大気—陸上植物

$\delta^{13}\text{C} \sim -25\text{‰}$ のCO₂が大気と交換される

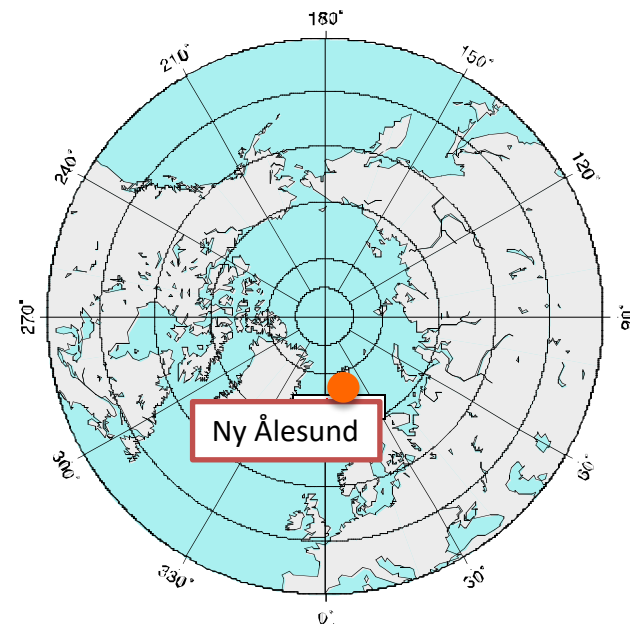
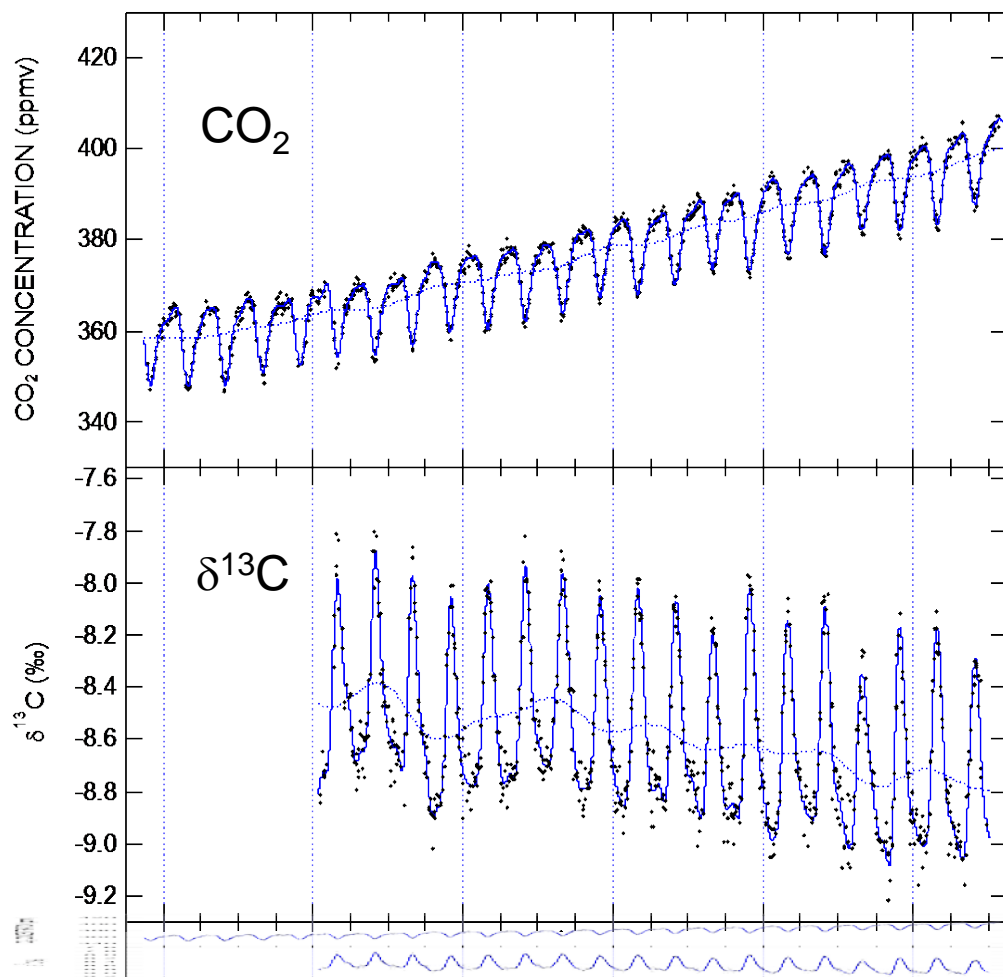
大気—表層海洋

$\delta^{13}\text{C} \sim -10\text{‰}$ のCO₂が大気と交換される

大気中のCO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の同時高精度観測から、CO₂濃度の変動原因についての情報が得られる

CO₂の炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ 観測結果

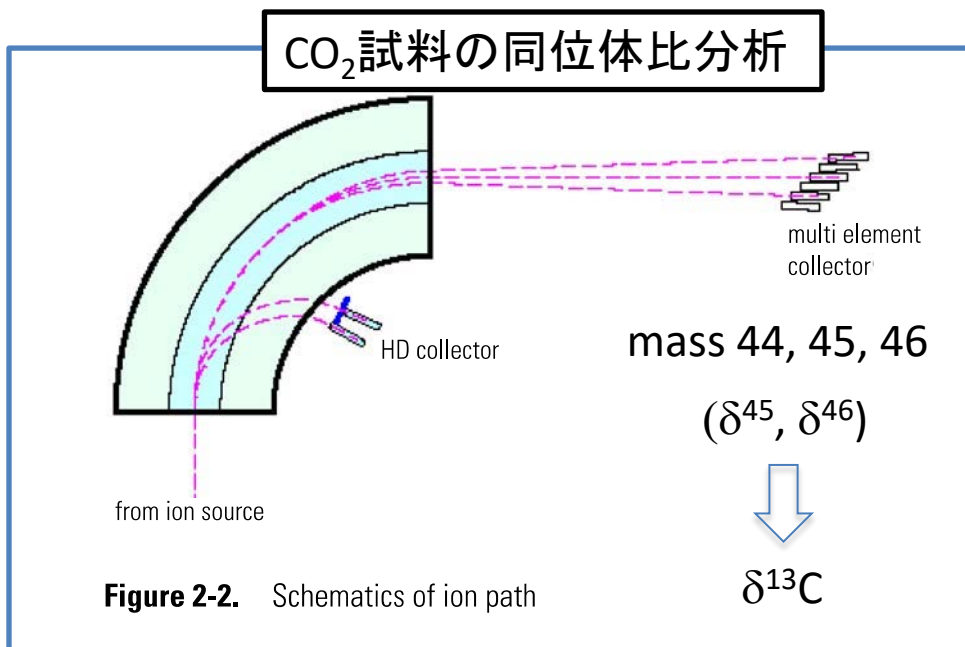
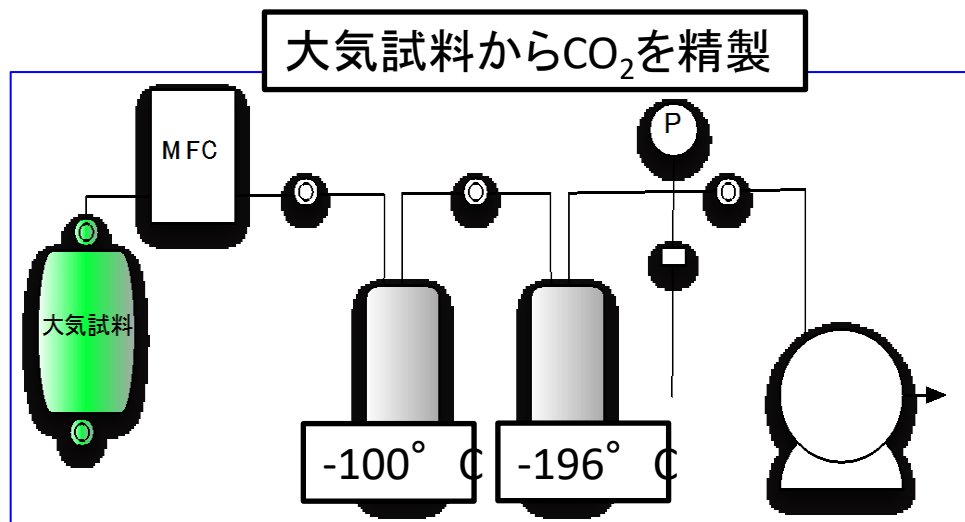
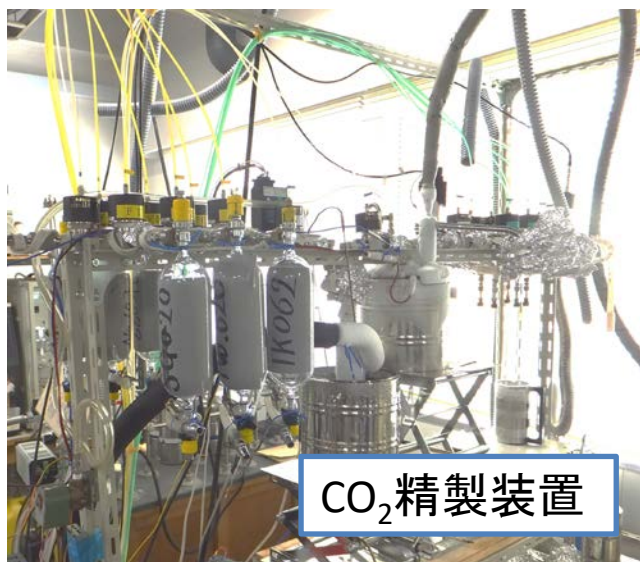
Ny AlesundにおけるCO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の変動



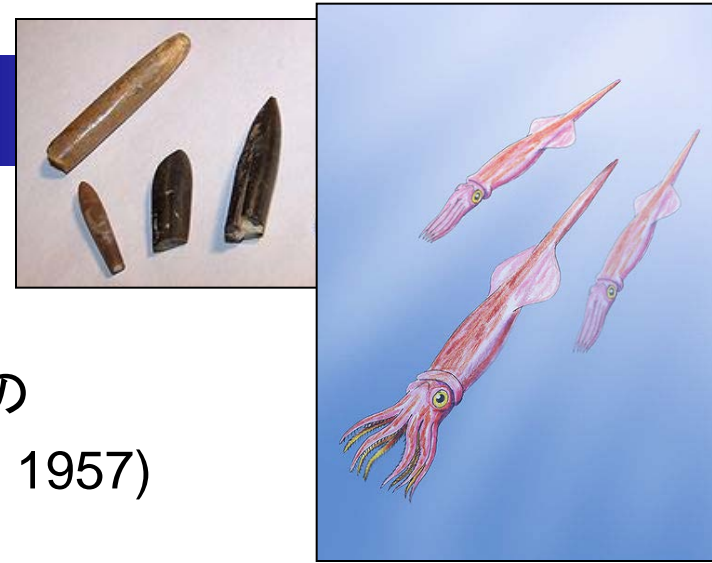
Goto et al. submitted (2017)

国立極地研究所・Ny Alesund観測基地

CO₂の炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ の分析



$\delta^{13}\text{C}$ の標準物質・標準ガス



$\delta^{13}\text{C}$ の標準(特に CO_2 や CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$)

Pee Dee Belemnite (PDB; サウスカロライナ州の Pee Dee層から採取された矢石化石)(H. Graig, 1957)

を、 25°C で100%リン酸と反応させた時に発生する CO_2 の
 $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{ ‰}$

$$\left. \begin{aligned} (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} &= 0.0112372 \\ (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{PDB}} &= 0.002079^{\star} \end{aligned} \right\}$$

実際の測定では、IAEAがVPDB (Vienna PDB = VPDB) に対して値付けし、配布する炭酸塩を使用

NBS-19 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.95 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -2.20 \text{ ‰}$): 定義

NBS-18 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -5.014 \pm 0.035 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -23.2 \pm 0.1 \text{ ‰}$: IAEA)
(-5.04 -23.05 : NIST)

☆IAEA(国際原子力機関)が再決定した($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)は0.00206716068、($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)は上と同 (Allison et al., 1995)



Reference Products
About IAEA Reference Materials
Reference Material Online Catalog
Radionuclides
Trace Elements & Methyl Mercury
Organic Contaminants
Stable Isotopes
Ordering Information
Miscellaneous Documents
How to contact us
News and Announcements
Publications
Links
Events
ALMERA
Nuclear Instrumentation
Analytical Methods
40+ Years Delivering Quality to Labs Worldwide
Interlaboratory Studies

Title	Category	Description	Release Date
IAEA-603	Mineral	Calcite new!	2016-08-28
NBS 18	Mineral	Calcite	1995-09-01
NBS 19	Mineral	TS-Limestone !Out of stock!	1995-09-01
LSVEC	Mineral	Lithium Carbonate temporarily unavailable!	-
IAEA-CO-1	Mineral	Marble !Out of stock!	1995-09-01
IAEA-CO-8	Mineral	Calcite	1995-09-01
IAEA-CO-9	Mineral	Barium Carbonate !Out of stock!	-
RM8562	Gas	CO ₂ gas !Out of stock!	-
RM8563	Gas	CO ₂ gas !Out of stock!	-
RM8564	Gas	CO ₂ Gas	-

My Shopping Cart

Total €0

[Go to Shopping Cart](#)

Your Account

- [Edit My Profile](#)
- [View My Orders](#)

Help and Service

- [Terms of Service](#)
- [Contact Us](#)



Reference Products
About IAEA Reference Materials
Reference Material Online Catalog
Radionuclides
Trace Elements & Methyl Mercury
Organic Contaminants
Stable Isotopes
Ordering Information
Miscellaneous Documents
How to contact us
News and Announcements
Publications
Links
Events
ALMERA
Nuclear Instrumentation
Analytical Methods
40+ Years Delivering Quality to Labs Worldwide
Interlaboratory Studies

Title	Category	Description	Release Date
IAEA-603	Mineral	Calcite new!	2016-08-28
NBS 18	Mineral	Calcite	1995-09-01
NBS 19	Mineral	TS-Limestone !Out of stock!	1995-09-01
LSVEC	Mineral	Lithium Carbonate temporarily unavailable!	-
IAEA-CO-1	Mineral	Marble !Out of stock!	1995-09-01
IAEA-CO-8	Mineral	Calcite	1995-09-01
IAEA-CO-9	Mineral	Barium Carbonate !Out of stock!	-
RM8562	Gas	CO ₂ gas !Out of stock!	-
RM8563	Gas	CO ₂ gas !Out of stock!	-
RM8564	Gas	CO ₂ Gas	-

My Shopping Cart

Total €0

[Go to Shopping Cart](#)

Your Account

- [Edit My Profile](#)
- [View My Orders](#)

Help and Service

- [Terms of Service](#)
- [Contact Us](#)

NBS-19 → IAEA-603

$$\delta^{13}C_{V-PDB} \equiv +2.46 \pm 0.01 \text{ (‰)}$$

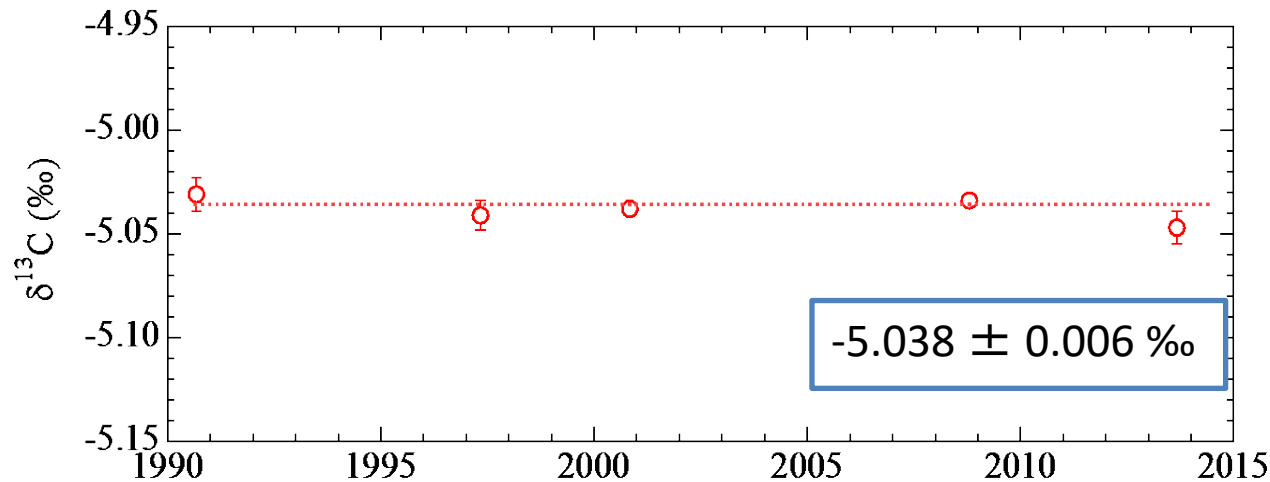
$$\delta^{18}O_{V-PDB} \equiv -2.37 \pm 0.04 \text{ (‰)}$$

$\delta^{13}\text{C}$ 標準ガスの維持 (東北大学)

1. NBS-18、NBS-19それぞれから CO_2 を製造(数年おき)



2. NBS-19- CO_2 を基準にして、NBS-18- CO_2 の $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 値を決定 (Cross Check)



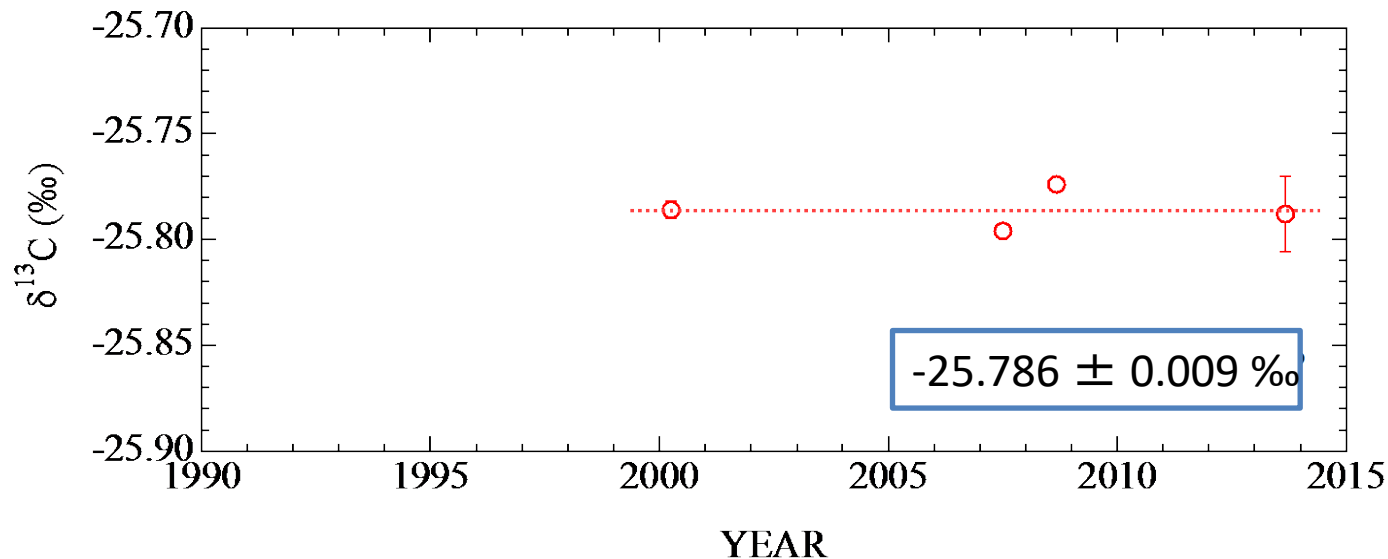
NBS-18 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -5.014 \pm 0.035$ ‰: IAEA)
(-5.04 ‰: NIST)

$\delta^{13}\text{C}$ 標準ガスの維持（東北大学）

2. CO_2 -in-Air標準ガス (test gas) の $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 値を NBS-19- CO_2 で検定・維持

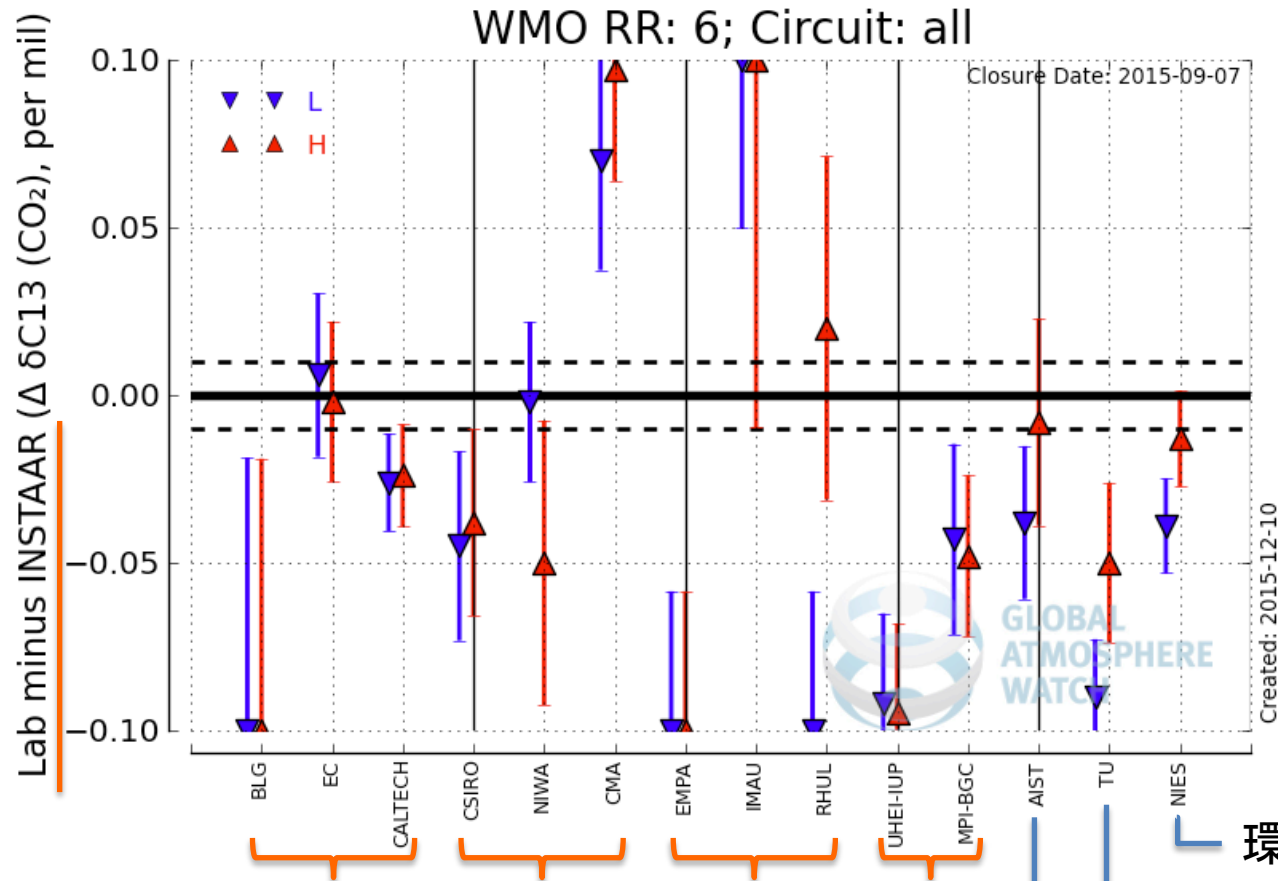
日常の CO_2 試料分析前後にtest gasを分析して、質量分析計出力のドリフトを補正、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 値に変換

test gas #7の安定性: NBS-19- CO_2 での検定結果



$\delta^{13}\text{C}$ 分析値の国際比較 (WMO/NOAA)

大気を充填した高圧容器2本(L、H)を巡回し、各国研究機関で分析

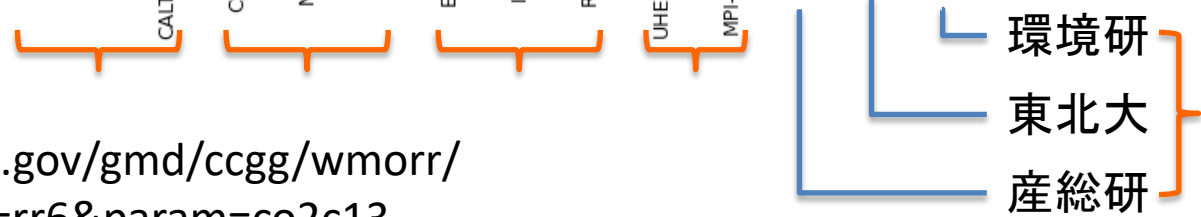
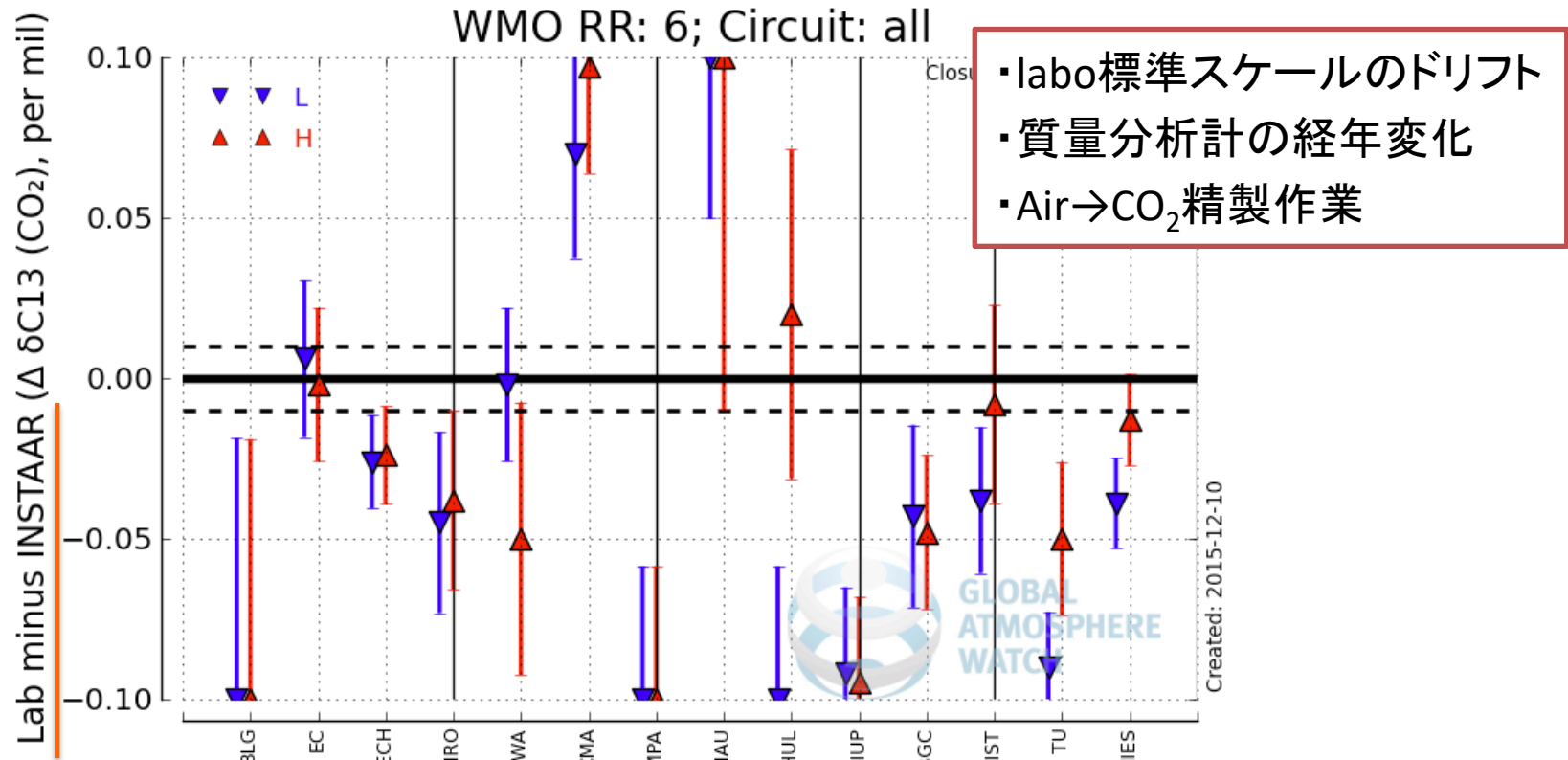


環境研
東北大
産総研

https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/wmorr/wmorr_results.php?rr=rr6¶m=co2c13

$\delta^{13}\text{C}$ 分析値の国際比較 (WMO/NOAA)

大気を充填した高圧容器2本(L、H)を巡回し、各国研究機関で分析



https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/wmorr/wmorr_results.php?rr=rr6¶m=co2c13

まとめ

- ・大気中CO₂、CH₄の炭素(・水素)同位体比の精密観測により、それらの放出・吸収源に関する情報を得ることができる。
- ・同位体比の経年変化を議論するためには、同位体比標準スケールの長期的な維持が必要
- ・各研究機関間の同位体比スケールの比較実験を、長期にわたって継続する必要がある。