

R009-21

B会場：9/27 AM2 (10:45-12:30)

11:00~11:15

## 欧州火星探査衛星 TGO/NOMAD で観測された CO・CO<sub>2</sub> の C および O 同位体比

#塩原 輝満<sup>1)</sup>, Janecke H. F.<sup>1,2)</sup>, 青木 翔平<sup>3,4)</sup>, 吉田 奈央<sup>5)</sup>, 吉田 辰哉<sup>1)</sup>, 中川 広務<sup>1)</sup>, 村田 功<sup>1)</sup>, 寺田 直樹<sup>1)</sup>, 笠羽 康正<sup>1)</sup>, Liuzzi G.<sup>6)</sup>, Vandaele A. C.<sup>4)</sup>, Trompet L.<sup>4)</sup>, Thomas I. R.<sup>4)</sup>, Villanueva G. L.<sup>7)</sup>, Lopez-Valverde M. A.<sup>8)</sup>, Brines A.<sup>8)</sup>, Patel M. R.<sup>9)</sup>, Faggi S.<sup>7,10)</sup>, Daerden F.<sup>4)</sup>, Erwin J. T.<sup>4)</sup>, Ristic B.<sup>4)</sup>, Bellucci G.<sup>11)</sup>, ロペズ ジョゼホワン<sup>8)</sup>, 上野 雄一郎<sup>12)</sup>, 黒川 宏之<sup>3)</sup>

(<sup>1</sup> 東北大学, (<sup>2</sup> Heidelberg University, (<sup>3</sup> 東京大学, (<sup>4</sup> Royal Belgian institute for space aeronomy, (<sup>5</sup> 国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 JAXA, (<sup>6</sup> Scuola di Ingegneria, Universita` degli Studi della Basilicata, (<sup>7</sup> NASA Goddard Space Flight Center, (<sup>8</sup> Instituto de Astrofísica de Andalucía, GI

## Isotope ratios of C and O in CO and CO<sub>2</sub> on Mars observed by ExoMars-TGO/NOMAD

#Kimiie Shiobara<sup>1)</sup>, H. F. Janecke<sup>1,2)</sup>, Shohei Aoki<sup>3,4)</sup>, Nao Yoshida<sup>5)</sup>, Tatsuya Yoshida<sup>1)</sup>, Hiromu Nakagawa<sup>1)</sup>, Isao Murata<sup>1)</sup>, Naoki Terada<sup>1)</sup>, Yasumasa Kasaba<sup>1)</sup>, G. Liuzzi<sup>6)</sup>, A. C. Vandaele<sup>4)</sup>, L. Trompet<sup>4)</sup>, I. R. Thomas<sup>4)</sup>, G. L. Villanueva<sup>7)</sup>, M. A. Lopez-Valverde<sup>8)</sup>, A. Brines<sup>8)</sup>, M. R. Patel<sup>9)</sup>, S. Faggi<sup>7,10)</sup>, F. Daerden<sup>4)</sup>, J. T. Erwin<sup>4)</sup>, B. Ristic<sup>4)</sup>, G. Bellucci<sup>11)</sup>, J. J. Lopez-Moreno<sup>8)</sup>, Yuichiro Ueno<sup>12)</sup>, Hiroyuki Kuwokawa<sup>3)</sup>

(<sup>1</sup> Tohoku University, (<sup>2</sup> Heidelberg University, (<sup>3</sup> The University of Tokyo, (<sup>4</sup> Royal Belgian institute for space aeronomy, (<sup>5</sup> Japan Aerospace Exploration Agency, (<sup>6</sup> School of Engineering, University of Basilicata, (<sup>7</sup> NASA Goddard Space Flight Center, (<sup>8</sup> Institute of Astrophysics of Andalusia, Glorieta de la Astronomia, (<sup>9</sup> School of Physical Sciences, The Open University, (<sup>10</sup> American University, (<sup>11</sup> National Institute of Astrophysics, (<sup>12</sup> Tokyo Institute of Technology

Carbon and oxygen isotope ratios in the Martian atmosphere are important tracers to constrain the atmospheric evolutionary history and origin of organics at the surface of Mars (Jakosky et al., 1994; House et al., 2021). The carbon isotopic ratio can be fractionated by degassing, atmospheric escape to space (e.g., Lammer et al, 2020), and recent photochemical research shows that it is also strongly affected by isotope fractionation effects via photodissociation of CO<sub>2</sub>. Theoretical calculations by Schmidt et al. (2013) suggest that the absorption cross-section via CO<sub>2</sub> photodissociation is 200 per mil smaller for CO. Our Mars atmospheric photochemical calculations, which are based on these results, also show that the  $\delta^{13}\text{C}$  of CO is significantly depleted by about -170 per mil compared to CO<sub>2</sub> (Yoshida et al., 2023). In addition, Schmidt et al. (2013) also showed that oxygen, as well as carbon, is fractionated -100 per mil during the photodissociation of CO<sub>2</sub>, and the derivation of oxygen isotope ratio is also expected to be an indicator of photodissociation. The previous observations of carbon isotope ratios are limited to CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C} = 46 \pm 4$  per mil,  $\delta^{18}\text{O} = 48 \pm 5$  per mil, at the surface; Webster et al., 2013;  $\delta^{13}\text{C} = -3 \pm 37$  per mil,  $\delta^{18}\text{O} = -29 \pm 38$  per mil, 70-90 km; Alday et al., 2021), and until recently, the observation of CO isotopic ratios had not been achieved. ExoMars Trace Gas Orbiter (TGO), which started science operations in 2018, has multiple high-spectral resolution spectrometers that carry out solar occultation measurements, which allows us to perform a sensitive measurement of isotopic ratios for CO as well as CO<sub>2</sub> on Mars.

The Atmospheric Chemistry Suite (ACS) on board the TGO observed  $\delta^{13}\text{C} = -160 \pm 90$  per mil and  $\delta^{18}\text{O} = -20 \pm 110$  per mil for Martian Year 34 Ls = 166-349° and Martian Year 35 Ls = 141-366°, and altitude range is 10-50 km, respectively (Alday et al., 2023). In Aoki et al. 2023, which is also an initial result of our study, the Nadir and Occultation for Mars Discovery (NOMAD) on board TGO observed a very strong negative carbon isotope fractionation with  $\delta^{13}\text{C} = -263 \pm 132$  per mil for Martian Year 36 Ls = 182-205° and altitudes 30-50 km. In this study, we extended the data period of Aoki et al., 2023 to 36 Martian years Ls = 182-359° (2022/3/1 ~ 2022/12/24), and also attempted to derive oxygen isotopes as well as carbon.

Furthermore, not only for CO, but we start to derive the oxygen isotope ratios ( $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) in CO<sub>2</sub>, which serves as a reference for discussion of the fractionation process via photodissociation, targeting the middle and lower atmosphere below 50km. The analysis of this altitude range is very important for the validation of isotope fractionation by CO<sub>2</sub> photodissociation, since,  $\delta^{18}\text{O}$  at the surface is not consistent with the values above 70 km according to previous studies, and the oxygen isotope ratios in the altitude range between them have not yet been determined. The altitude range and observable period for CO<sub>2</sub> analysis overlap with those for our CO analysis, and there are no examples in previous studies where simultaneous analyses for CO<sub>2</sub> and CO isotope ratio have been conducted at the same altitude. Therefore, the derivation of the CO<sub>2</sub> isotope ratio in this study and the comparison with CO isotope ratios are expected to provide the first observational evidence of CO isotope fractionation in CO<sub>2</sub> photodissociation in the middle and lower atmosphere.

To summarize above, in this study, by using infrared spectral data observed by NOMAD on board TGO, we attempt these two things; 1) to derive the carbon and oxygen isotopic ratios for CO in middle and lower atmosphere and to validate the CO isotope fractionation process suggested by the model, and 2) to derive oxygen isotope ratios for CO<sub>2</sub> in middle and lower atmosphere and to validate the fractionation process of photodissociation observationally by comparison with the CO observation. About 2), we plan to report the initial results in this presentation.

We perform the retrievals within the following spectral ranges: order183-186, full spectral range, (4112-4213  $\text{cm}^{-1}$ ) for CO, and order117 (2629-2650  $\text{cm}^{-1}$ ), order132 (2966-2990  $\text{cm}^{-1}$ ), and order141 (3168-3194  $\text{cm}^{-1}$ ) for CO<sub>2</sub>. For the retrieval, we use a radiative transfer and inversion code, ASIMUT (Vandaele et al., 2006), which uses Optimal Estimation Method (OEM) (Rodgers, 2000) to find the best parameters to fit the data. A-priori profiles of pressure and CO<sub>2</sub> volume mixing ratio in the Martian atmosphere for radiative transfer calculations are obtained from the theoretical predictions by GEM-Mars model (Daerden et al., 2019). For temperature profiles, we used observations from simultaneously obtained CO<sub>2</sub> absorption lines (Trompet et al., 2023) for CO, and the value of GEM-Mars model for CO<sub>2</sub>.

We consider the total amount of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O, <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O, <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O for CO, <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O, <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>17</sup>O, and <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O for CO<sub>2</sub> volume mixing ratio along the line of sight as the free parameters and perform the retrievals for each altitude independently.

The following are the data selection conditions and results for CO. For the retrieval value obtained at altitudes of 30-50 km, we did not use values for CO volume mixing ratios below 1000 ppm, whose reliability is under verification, and we only selected the results with a confidence level of at least 3-sigma. About the retrieved isotope ratios, when we take the weighted average from 30 to 50 km in all orbits, the averaged value and the standard derivation are  $\delta^{13}\text{C} = -286 \pm 175$  per mil,  $\delta^{18}\text{O} = -188 \pm 240$  per mil. In addition to the theoretical predictions, the NOMAD data also show strong negative isotope fractionation. Although the standard deviation is large because of uncertainties in the assumed atmospheric temperature, even if we take into account those errors, <sup>13</sup>C depletion is suggested, and for  $\delta^{18}\text{O}$ , the weighted mean over this altitude range is negative. For these reasons, we think that the results provide observational evidence that CO isotope fractionation is due to CO<sub>2</sub> photodissociation in this altitude range, as predicted by the model. This result is consistent with the trend observed by the ACS, the CO<sub>2</sub> photolysis is a more reliable process of isotope fractionation in isotope analysis with large uncertainties.

On the other hand, as for CO<sub>2</sub>, we are doing a test analysis on 1 orbit. It has been determined that the <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O retrievals are not accurate at this time, and we think this is because the temperature was not accurately defined. We plan to proceed with our analysis with a view to simultaneous temperature retrievals to minimize uncertainties caused by temperature in the future.

火星大気中の炭素・酸素同位体比は、火星における大気進化史や表層有機物の起源を制約するための重要なトレーサーとして知られている (Jakosky et al., 1994; House et al., 2021)。大気中の各炭素種の同位体変化は、脱ガスや大気散逸に加え、CO<sub>2</sub> の光解離時の同位体分別効果の影響も強く受けることが近年の光化学研究から明らかになってきた (Lammer et al., 2020 など)。Schmidt et al. (2013) で示された理論計算では CO<sub>2</sub> 光解離時の吸収断面積が CO の方が 200 % 小さいことが示唆された。その結果を元に我々が行った火星大気光化学計算では、CO の  $\delta^{13}\text{C}$  が CO<sub>2</sub> と比べおよそ -170 % 減少するという <sup>13</sup>C の著しい枯渇が示された (Yoshida et al., 2023)。また、CO<sub>2</sub> の光解離時には炭素のみならず酸素も -100 % の分別が示唆されていることから (Schmidt et al., 2013)、炭素に加えて CO 中の酸素同位体比も光解離の指標となることが期待される。従来の観測研究は CO<sub>2</sub> に限定され、地表面で  $\delta^{13}\text{C} = 46 \pm 4 \%$ 、 $\delta^{18}\text{O} = 48 \pm 5 \%$  (Webster et al., 2013) に対して高度 70-90 km で  $\delta^{13}\text{C} = -3 \pm 37 \%$ 、 $\delta^{18}\text{O} = -29 \pm 38 \%$  (Alday et al., 2021) が得られてきたのみであった。2018 年から稼働中の欧州火星探査衛星 ExoMars Trace Gas Orbiter (TGO) により高波長分解能を有する複数の赤外太陽掩蔽分光観測が実現し、CO<sub>2</sub> のみならず CO の同位体比を調べることが初めて可能になった。TGO に搭載される分光器 Atmospheric Chemistry Suite (ACS) では、火星年 34 年 Ls 166 – 349° と火星年 35 年 Ls = 141 – 366°、高度 10-50 km に対して、 $\delta^{13}\text{C} = -160 \pm 90 \%$ 、 $\delta^{18}\text{O} = -20 \pm 110 \%$  (Alday et al., 2023) という値が得られた。また、我々の研究の初期結果でもある Aoki et al., 2023 では、TGO に搭載された赤外分光器 Nadir and Occultation for Mars Discovery (NOMAD) で、火星年 36 年 Ls = 182-205°、高度 30-50 km に対して  $\delta^{13}\text{C} = -263 \pm 132 \%$  と非常に強い負の同位体分別が観測された。本研究では Aoki et al., 2023 のデータ期間を火星年 36 年 Ls = 182-359° (2022/3/1 ~ 2022/12/24) に拡張し、また、新たに酸素同位体を導出することも試みた。

また私たちは CO のみならず、光解離による分別過程の議論の基準となる CO<sub>2</sub> の同位体比についても 50 km 以下の中低層大気をターゲットに、酸素同位体比 ( $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) の導出を開始している。先行研究による地表面の  $\delta^{18}\text{O}$  と 70 km 以上の値は一致しておらず、その間の高度域での酸素同位体比は未だ明らかにされていないため、本高度域の解析は CO<sub>2</sub> 光解離による同位体分別の検証において非常に重要である。また、CO<sub>2</sub> 解析高度域は、我々の CO の解析高度をカバーしており、先行研究においても CO<sub>2</sub> および CO の同位体比解析を同高度で行った例は存在しない。したがって、本研究における CO<sub>2</sub> 同位体比の導出と CO の同位体比との比較は、中低層大気における CO<sub>2</sub> 光解離での CO 同位体分別の初めての観測的証拠となることを期待される。

以上をまとめると、本研究の目的は、TGO に搭載された赤外分光器 NOMAD で得られた太陽掩蔽分光データを用いて、1) 中低層大気 CO 中の炭素・酸素同位体比を導出し、モデル結果が示す CO 同位体分別過程の検証すること、そして、2) 中低層大気 CO<sub>2</sub> 中の酸素同位体比を導出し、CO の観測との比較から観測的に光解離の分別過程を検証することである。2) については、初期結果を本発表で報告する予定である。

解析には、CO には NOMAD の観測波長域 order183 から 186 (4112-4213  $\text{cm}^{-1}$ ) の全スペクトル領域を、CO<sub>2</sub> には、order117 (2629-2650  $\text{cm}^{-1}$ )、order132 (2966-2990  $\text{cm}^{-1}$ )、および order141 (3168-3194  $\text{cm}^{-1}$ ) を使用した。リトリーバルには、最尤推定法 OEM (Rodgers, 2000) を用いて観測データに合う最適な変数を調べる放射伝達・反転解析コード ASIMUT (Vandaele et al., 2006) を用いた。この計算では、大気圧と CO<sub>2</sub> 体積混合比の初期高度分布には GEM-Mars による予測値 (Daerden et al., 2019) を使用した。温度分布は、CO では同時取得された CO<sub>2</sub> 吸収線による観測値 (Trompet

et al., 2023) を使用し、CO<sub>2</sub> では GEM-Mars による予測値を使用した。CO については <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O と <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O、<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O、CO<sub>2</sub> については <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O、<sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>17</sup>O、<sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O の観測視線方向の積算量を変数とし、リトリーバルを各高度で取得されたスペクトルに対して独立に行った。

以下は、CO におけるデータ選定条件と結果である。高度 30~50 km で得られたリトリーバル結果について、信頼性が検証中である CO 体積混合比 <1000 ppm 以下のデータは使用せず、かつ 3-sigma 以上の信頼度がある値のみを選定した。全高度域を加重平均した結果、同位体比とその標準偏差は、 $\delta^{13}\text{C} = -286 \pm 175 \text{ ‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O} = -188 \pm 240 \text{ ‰}$  となり、モデル予測と同様に大きな負の同位体分別が確認された。仮定した大気温度の不確定性に起因する誤差は大きいですが、<sup>13</sup>C の枯渇は十分示唆される結果となり、 $\delta^{18}\text{O}$  でも全高度域の加重平均の値は負となっている。この結果はモデル予測で示された CO<sub>2</sub> 光解離による CO 同位体分別がこの本高度域で実際に起こりうることを観測的に証明するものである。また、この結果は ACS による観測とも傾向として一致しており、大きな不確定性を抱える同位体解析において、CO<sub>2</sub> 光解離による同位体分別の確証性を高めるものとなった。

一方、CO<sub>2</sub> については、1 軌道についてテスト解析を行っている。現時点で <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O のリトリーバルが正確に行えていないことが分かっており、私たちはその原因は温度を正確に定義できていないためであると考えている。温度による不確定性を最小限に抑えるため、今後は温度の同時リトリーバルも視野に入れながら解析を進めていく予定である。