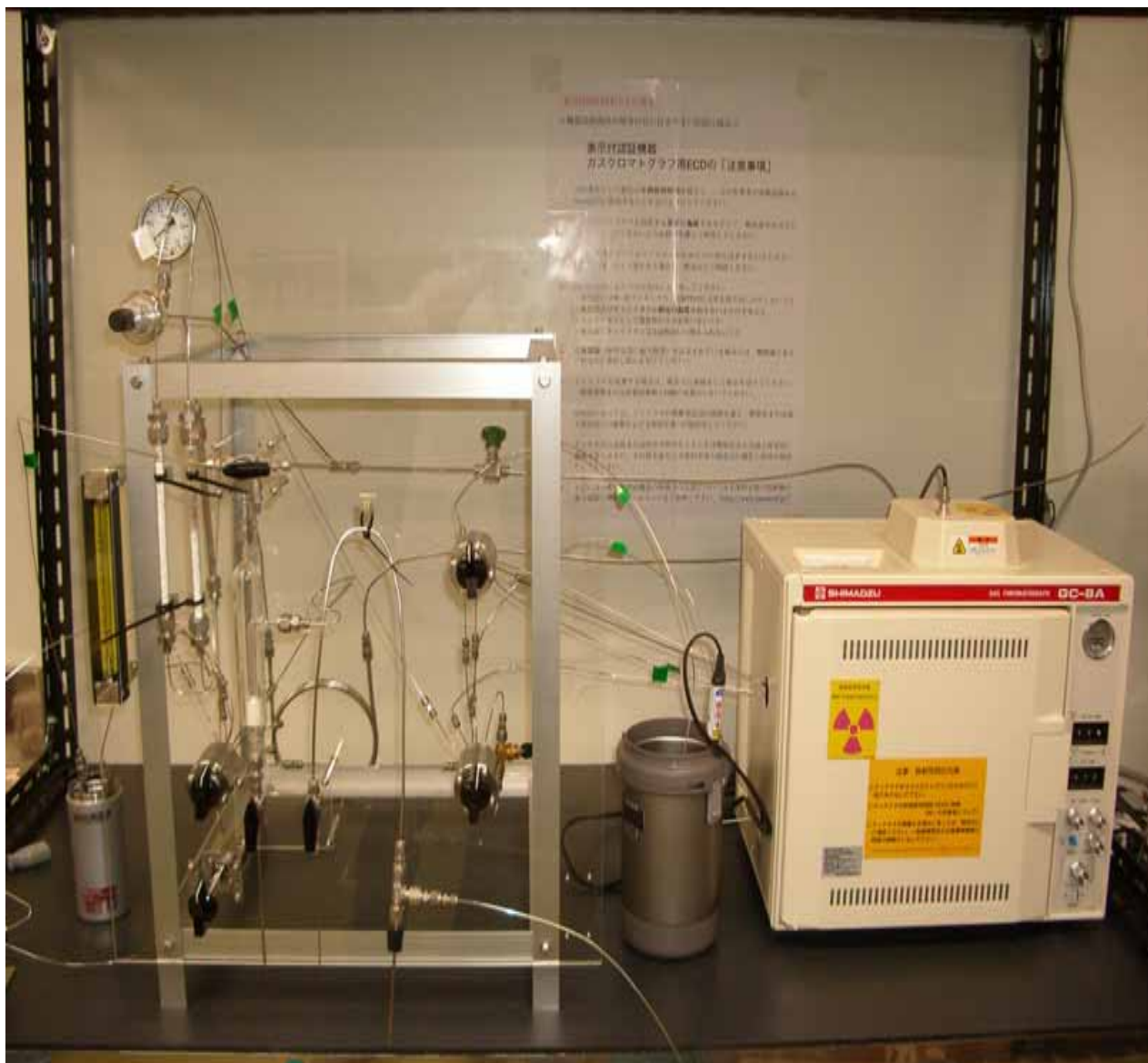


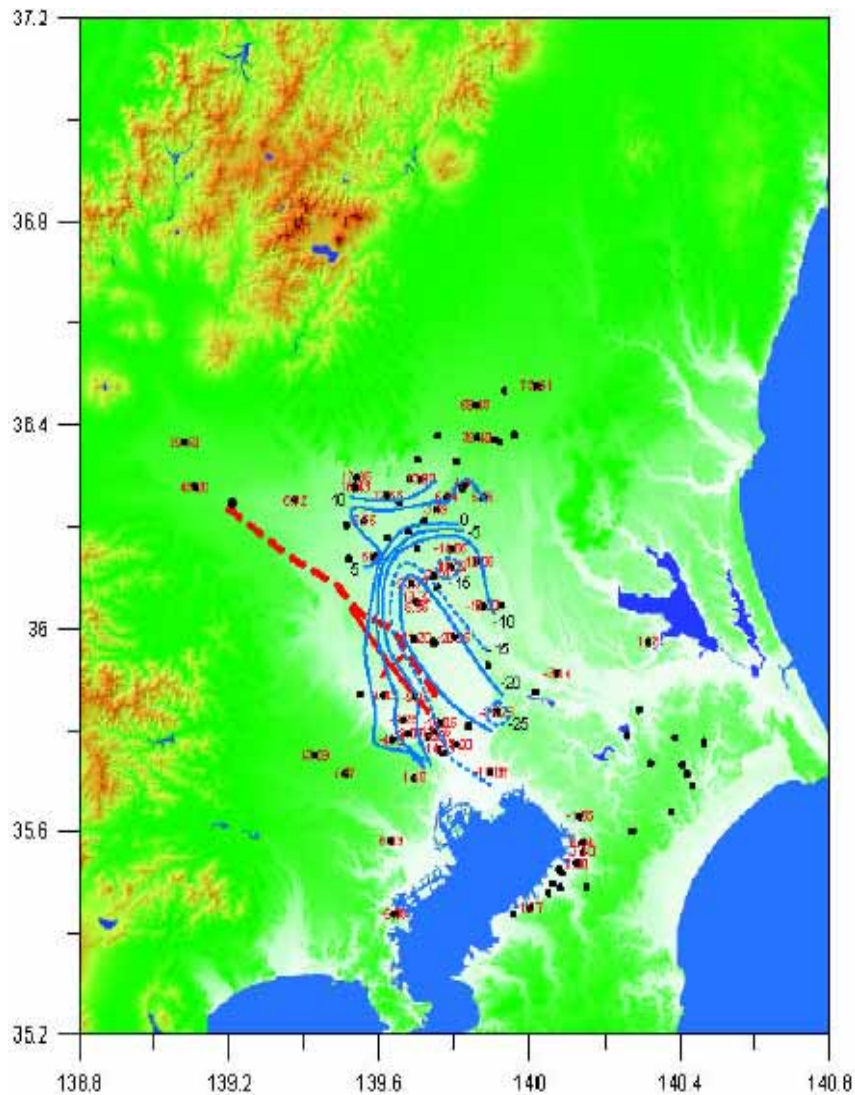
地下水G中間報告

07.05.22

CFC分析システム

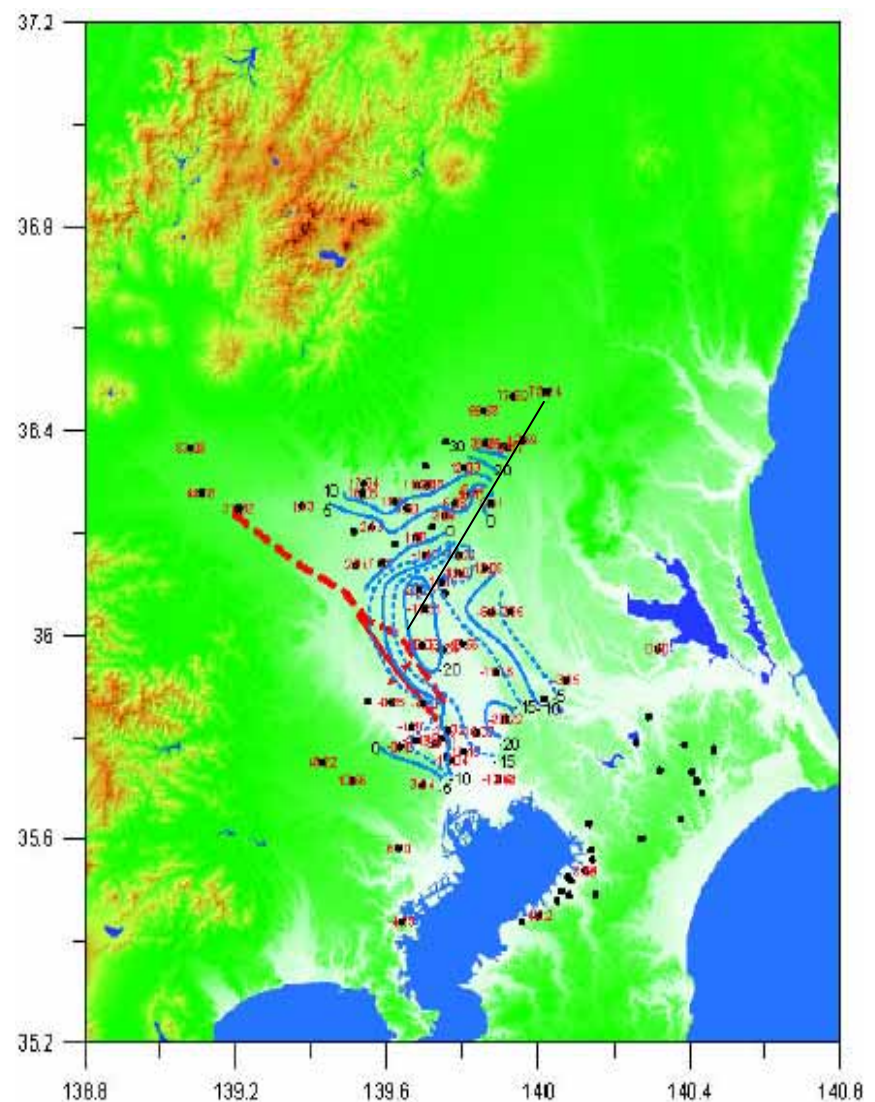


関東平野の地下水ポテンシャル変化



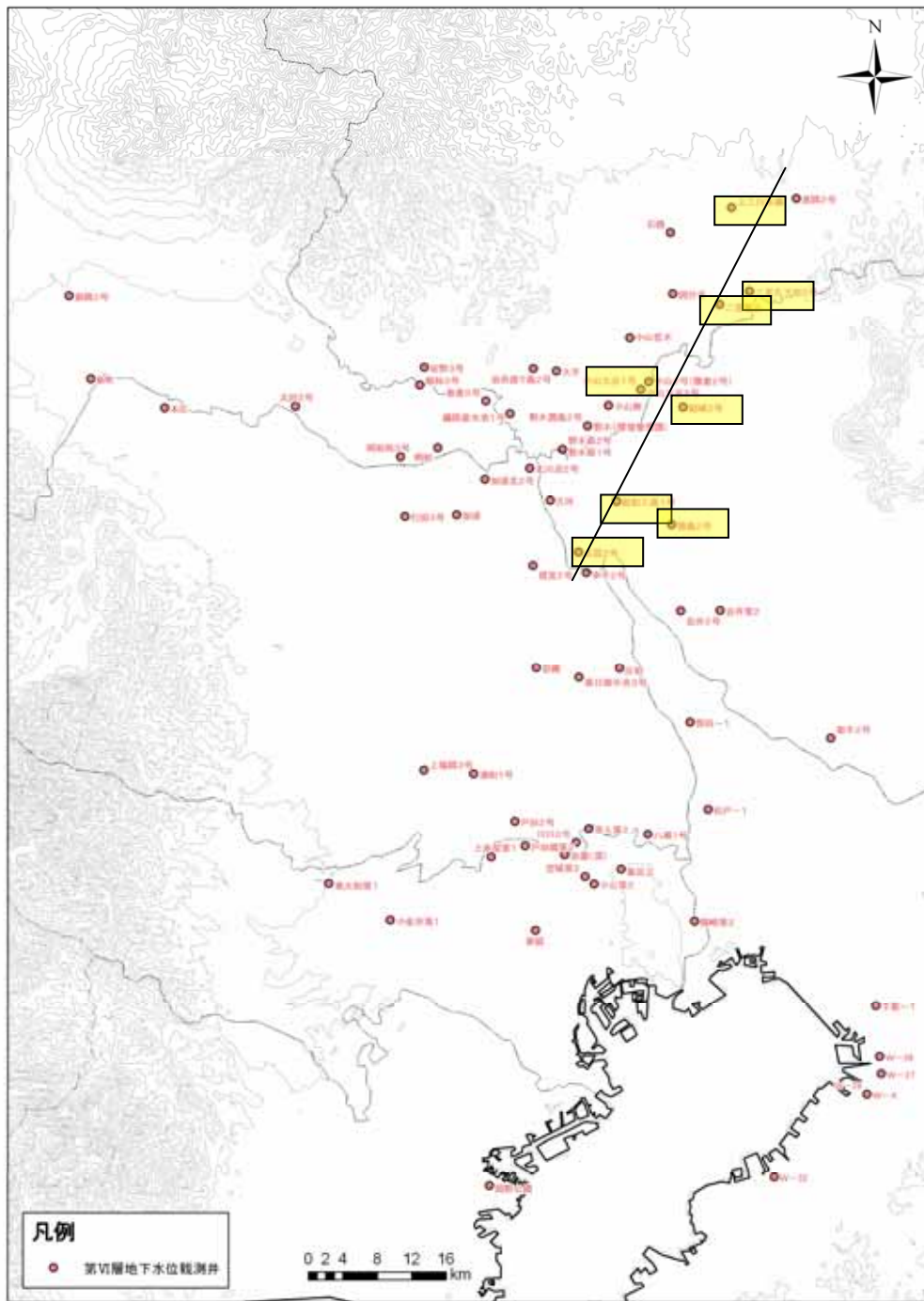
VI層

1985



VI層

1995



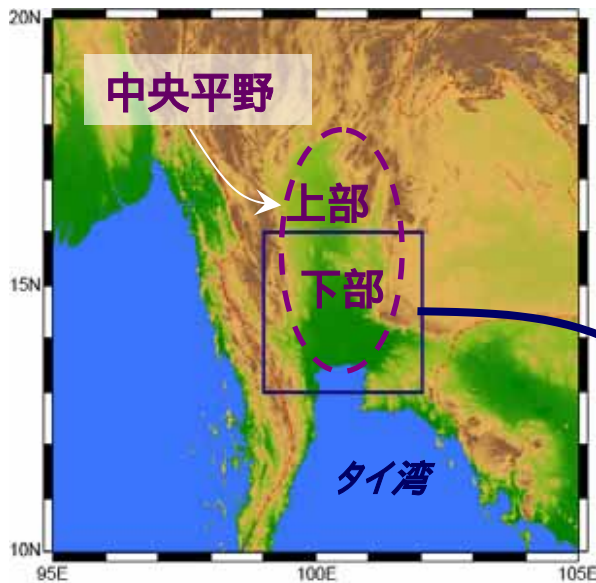
関東平野地下水頭の 経時变化(層)と CFC採水調査 (07.03.12 - 15)

CFC採水調査状況(07.03)

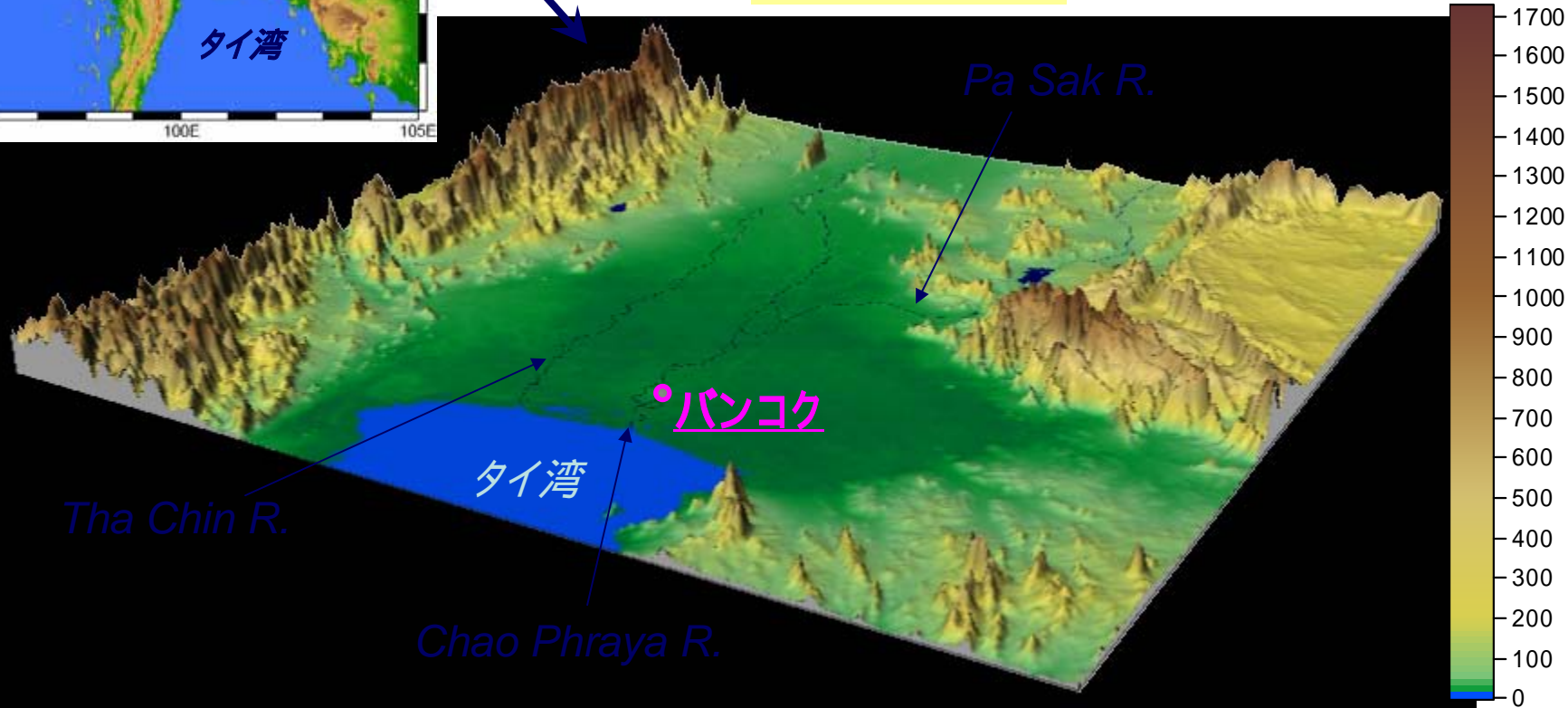


2007年バンコク地下水調査計画
(2007.08.06 - 10)

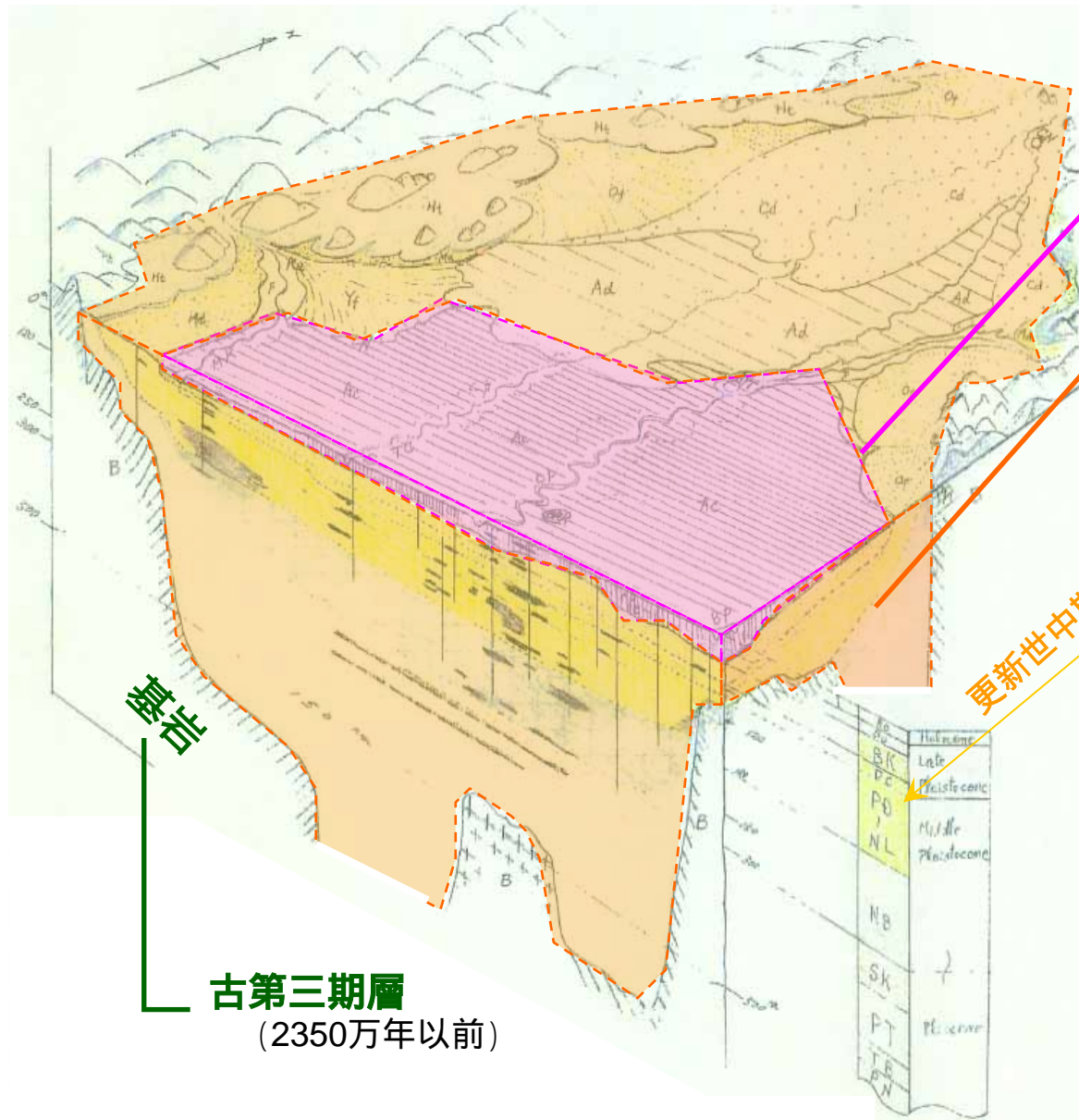
調査対象地域：(1)地形



下部中央平野



調査対象地域：(4) 水文地質



沖積層

完新世(0~1万年前)

洪積層

更新世(1~165万年前)

新第三期層

鮮新世(165~530万年前)

中新世(530~2350万年前)

帯水層区分

深度はバンコクでの値

バンコク帯水層(BK)

50mゾーン

プラパダン帯水層(PD)

100mゾーン

ナコンルアン帯水層(NL)

150mゾーン

ンタプリ帯水層(NB)

200 mゾーン

サムコク帯水層(SK)

300mゾーン

パヤタイ帯水層(PT)

350mゾーン

トンプリ帯水層(TB)

450mゾーン

パクナム帯水層(PN)

550mゾーン

更新世中期

帯水層

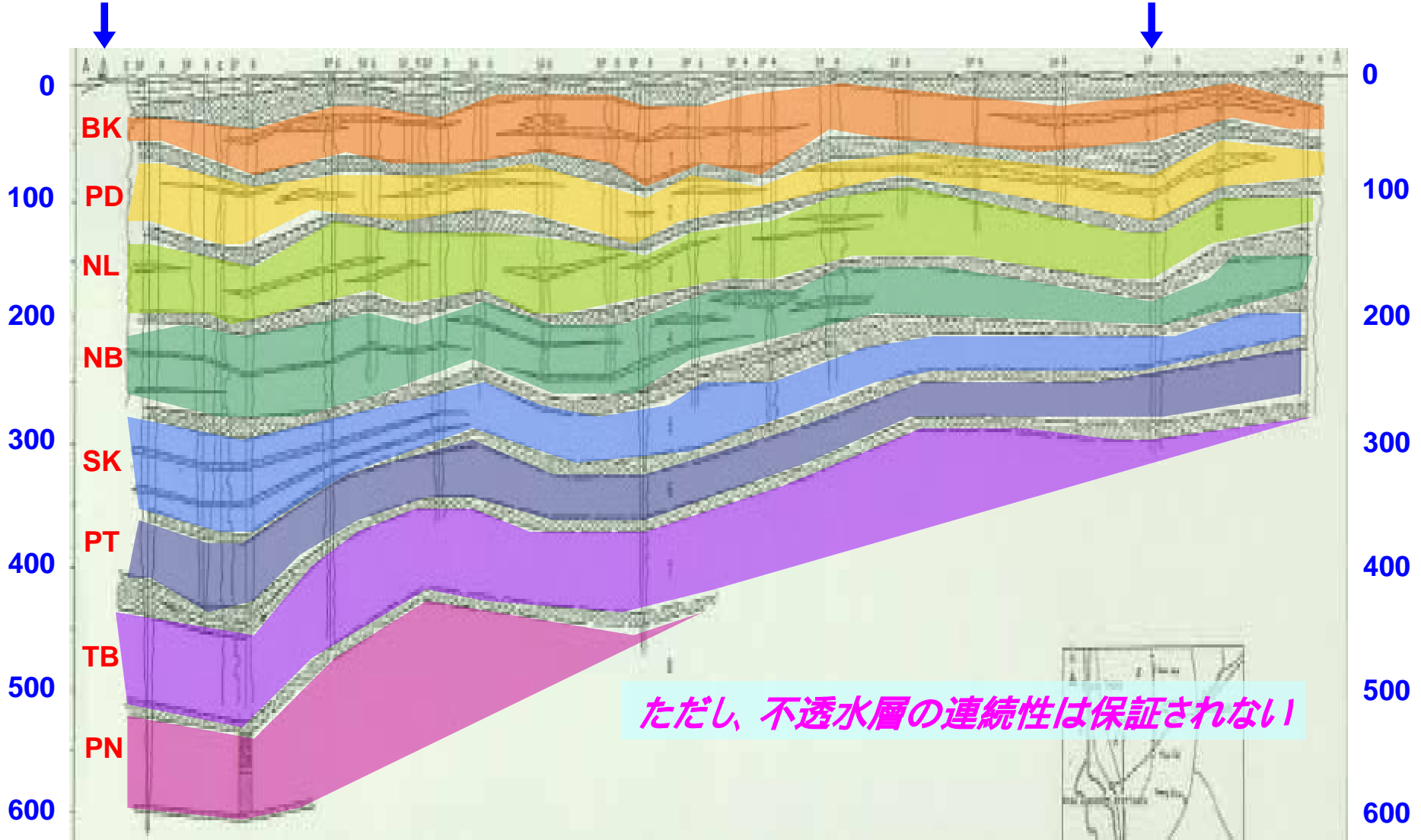
古第三期層

(2350万年以前)

水文地質断面図

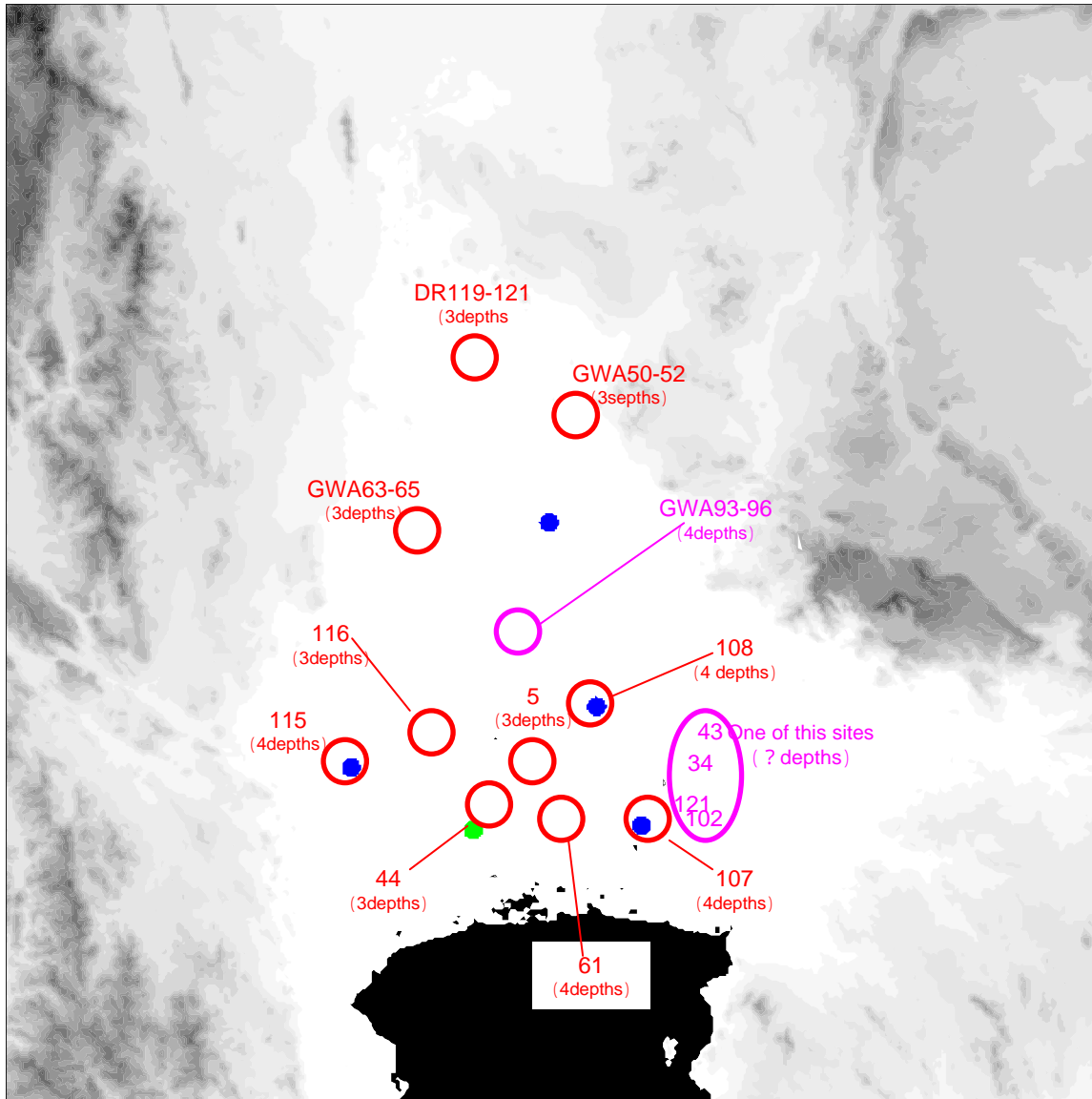
タイ湾

アユタヤ



ただし、不透水層の連続性は保証されない!

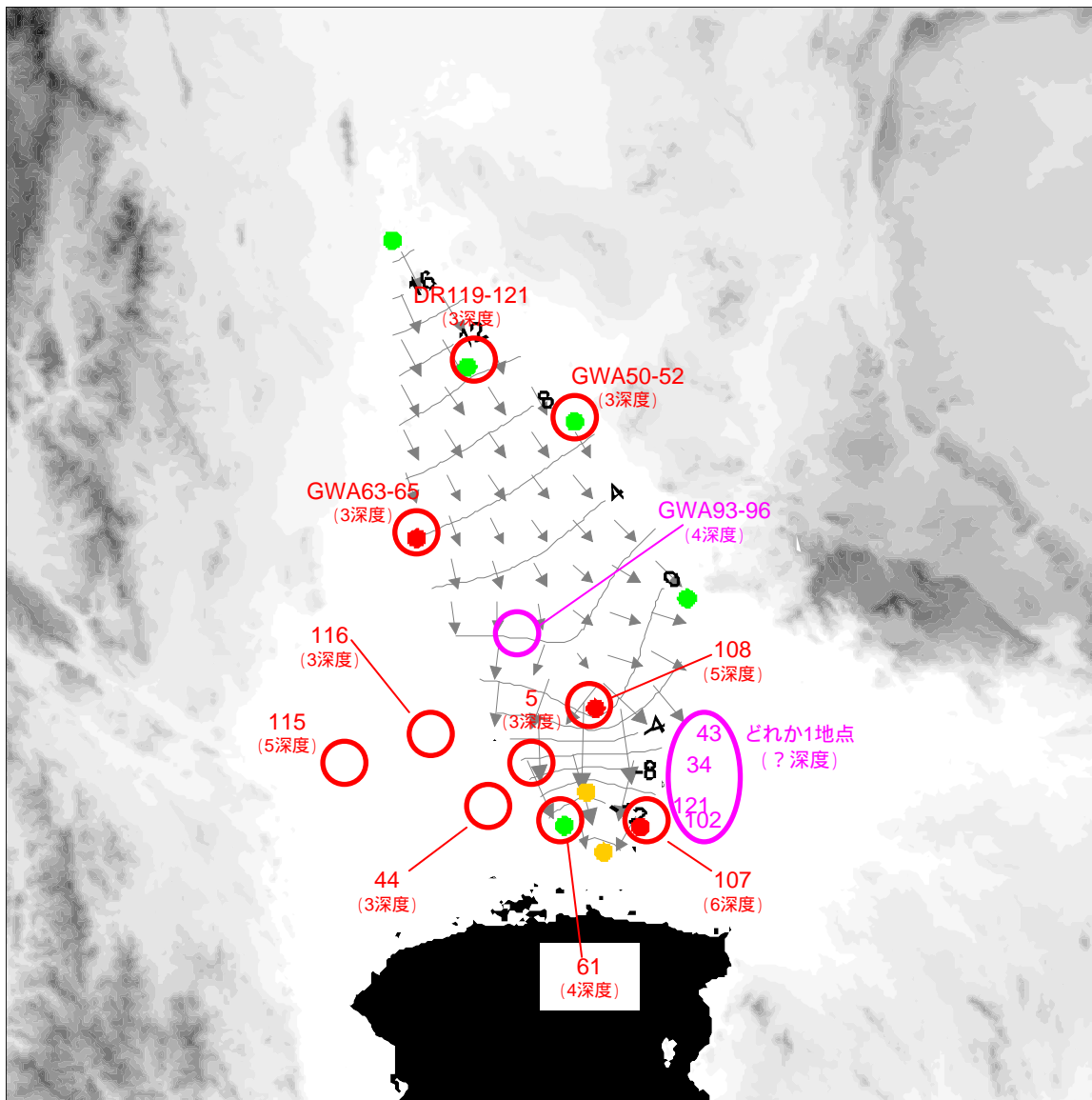
GW sampling plan for 2007.08



12 sites
BK,PD,NL,NB aquifers

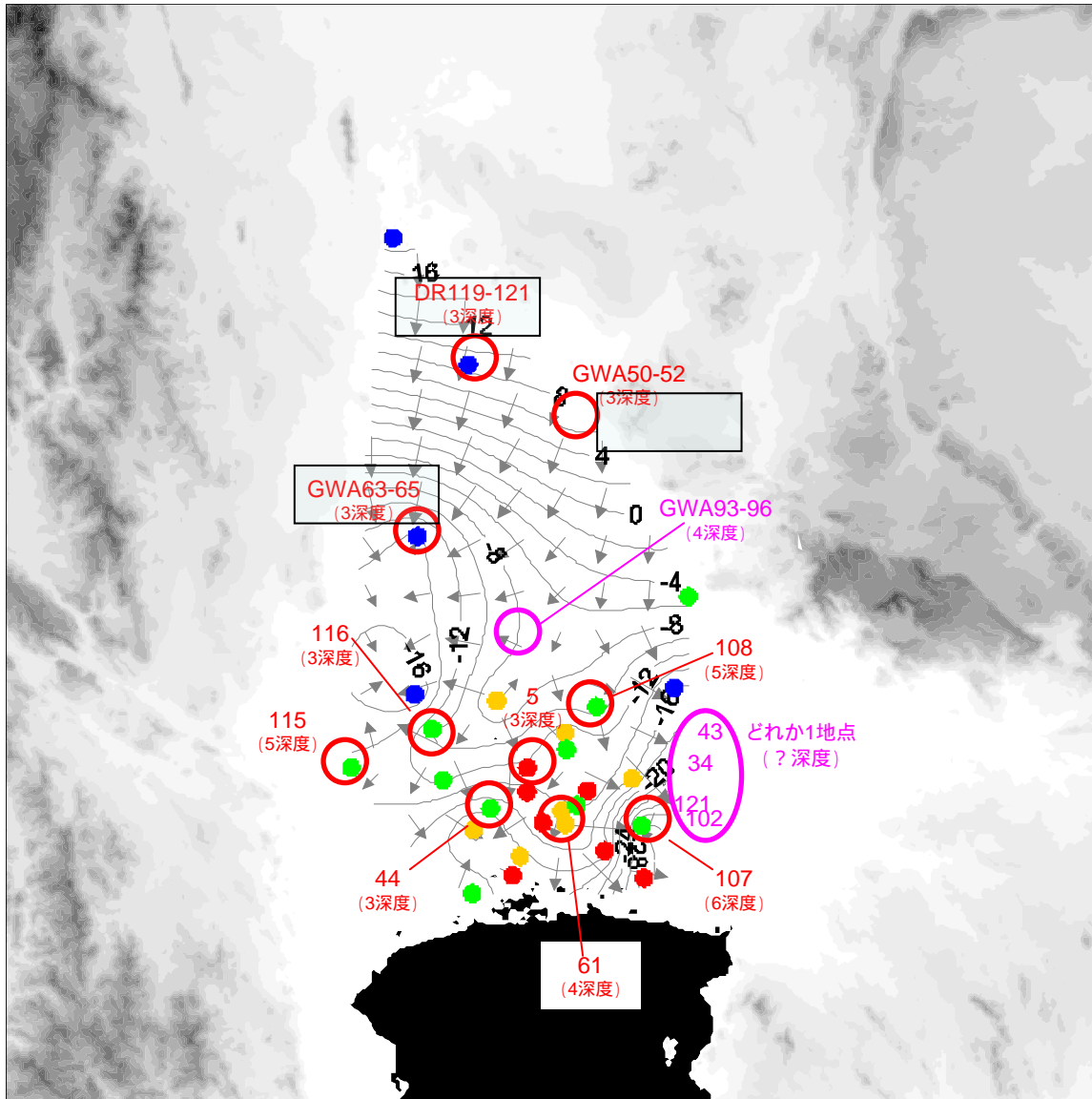
Water chemistry,
3H, 14C, CFC,D,18O

地下水同位体の空間分布 -BK-



- 北部では降水の長期平均値 (-45‰) と同程度か、やや高い。
- 極めて高い値 (> -35‰) を示す地点が存在する。

地下水同位体の空間分布 -PD-



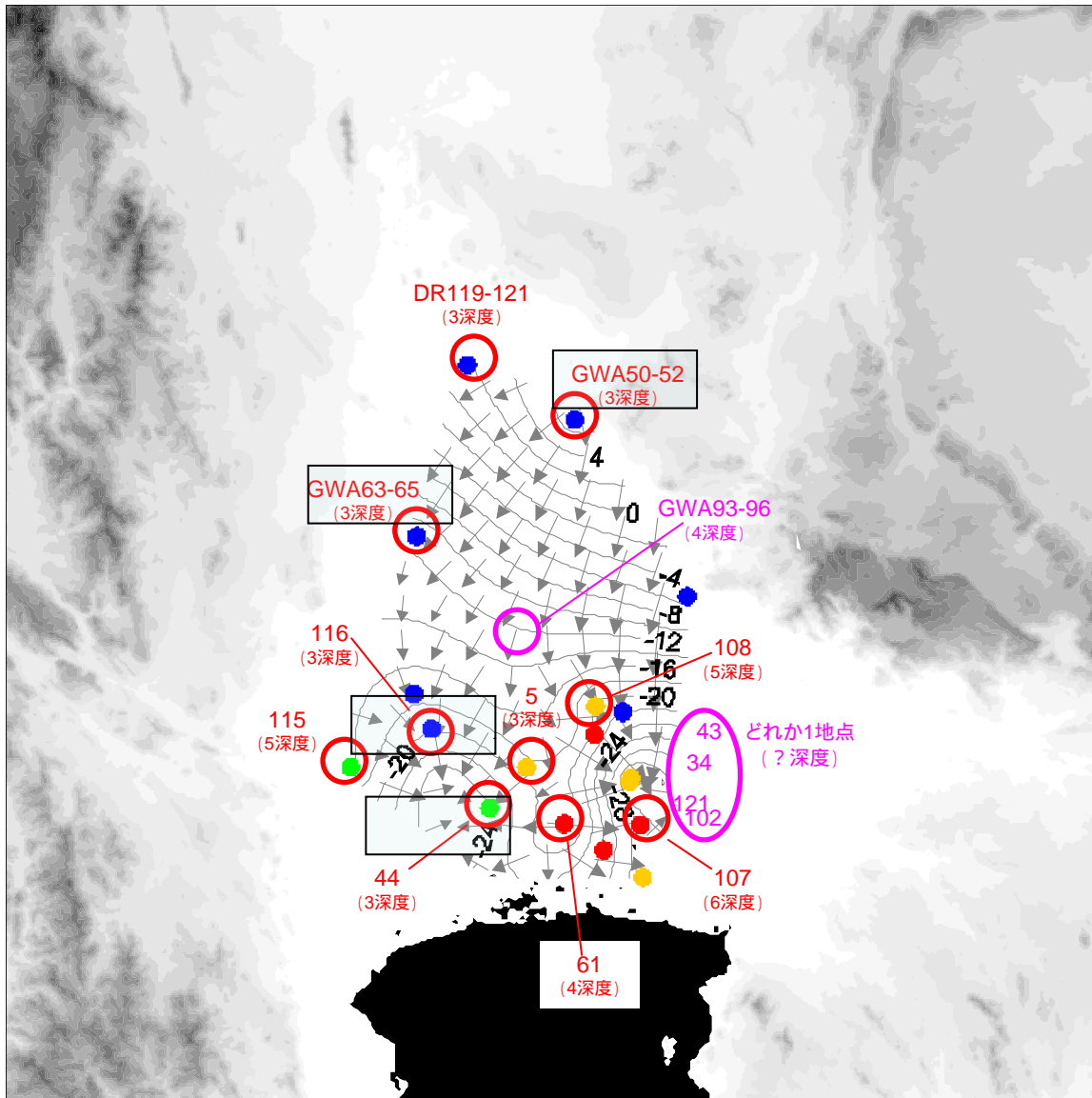
delta_D (permil)

- -16 ~ -35
- -35 ~ -40
- -40 ~ -46
- -46 ~ -56

CFC

- 北部では降水の長期平均値よりも低く、またBKよりも5%以上低い。
- 南部は全体的に降水の長期平均値以上の値を示し、特に都市部で高い

地下水同位体の空間分布 -NL-



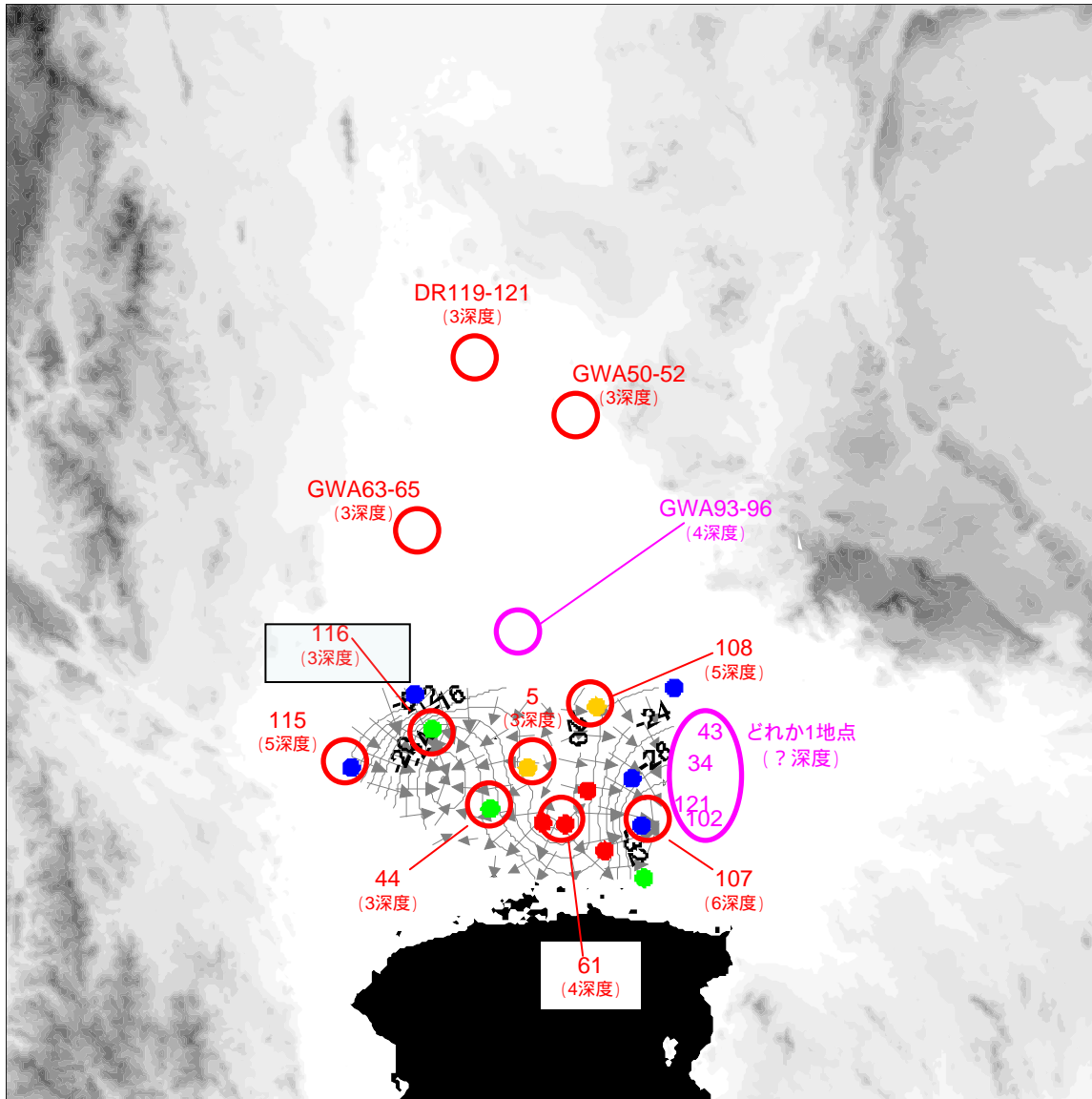
delta_D (permil)

- Red circle: -16 ~ -35
- Yellow circle: -35 ~ -40
- Green circle: -40 ~ -46
- Blue circle: -46 ~ -56

CFC

- 概ねPDと同様の傾向。

地下水同位体の空間分布 -NB-

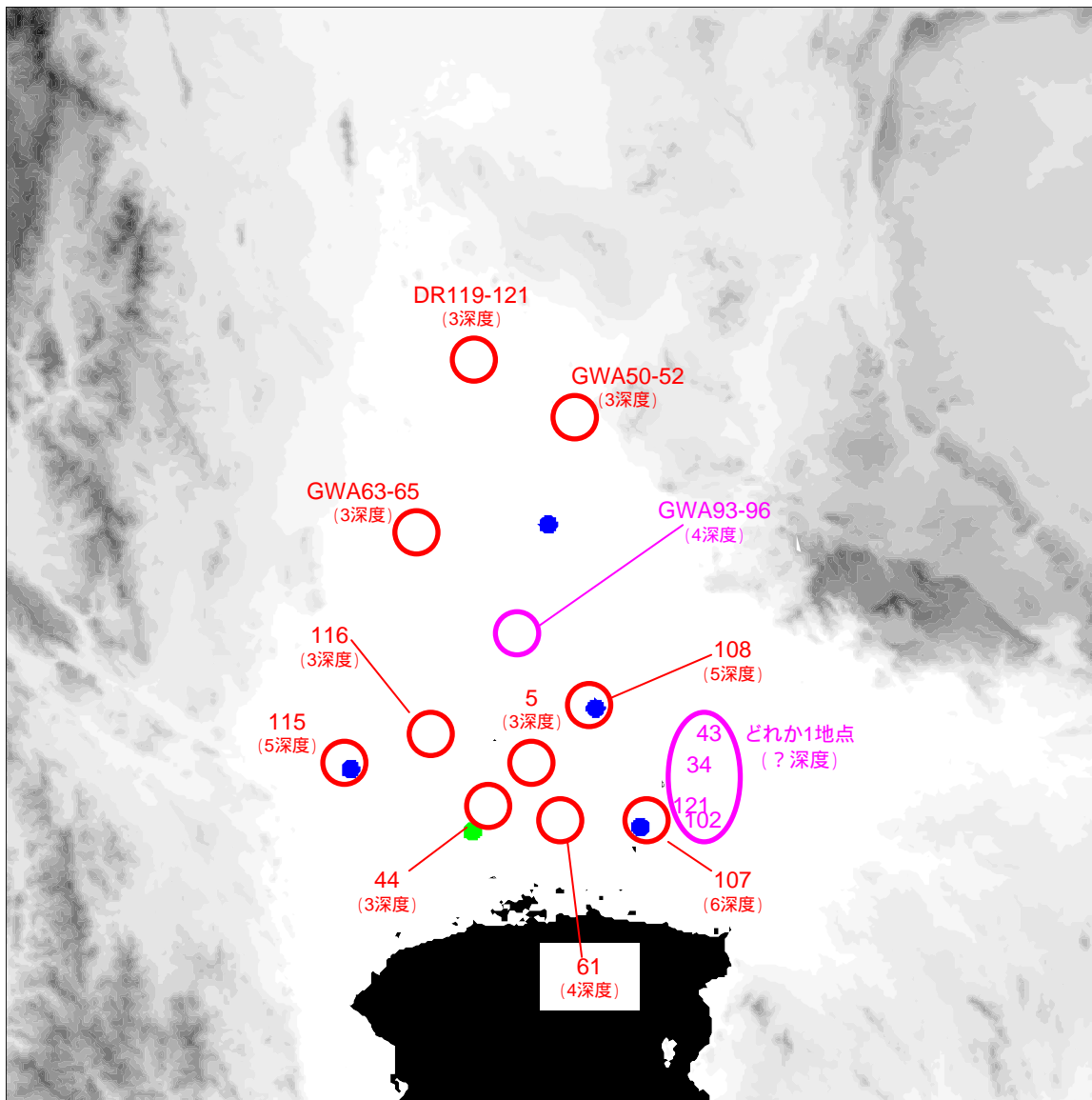


delta_D (permil)



- 水理水頭のリッジ部で高く、凹部の郊外側で低い。

地下水同位体の空間分布 -SK-



delta_D (per mil)

● -16 ~ -35

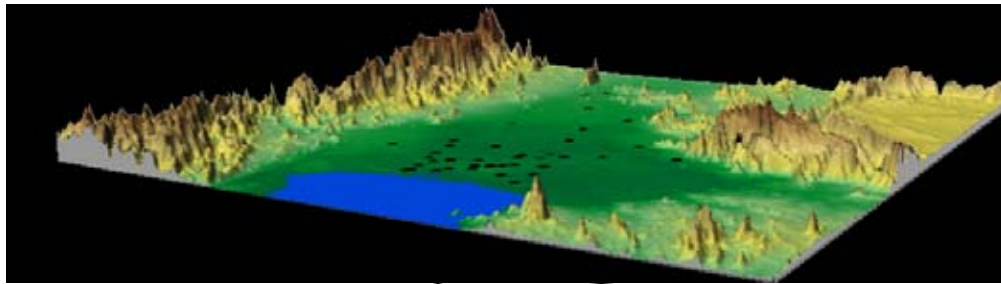
● -35 ~ -40

● -40 ~ -46

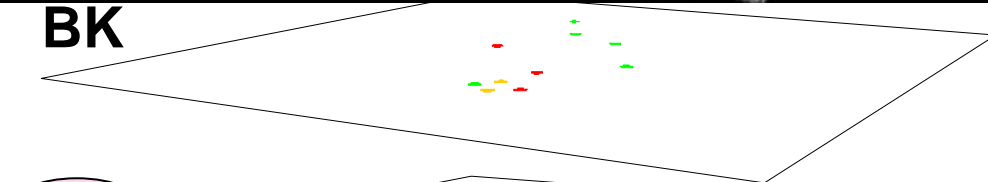
● -46 ~ -56

- 上位帯水層群と比較して全体に低く、概ね降水の長期平均値以下の値を示す。

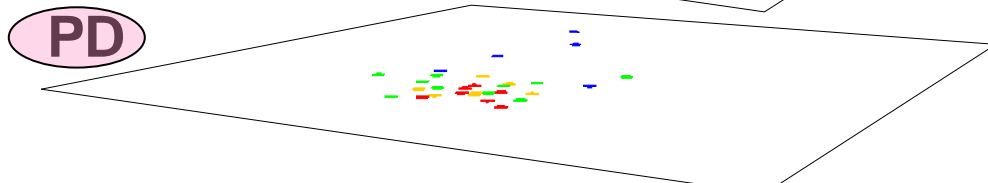
地下水同位体空間分布の形成要因



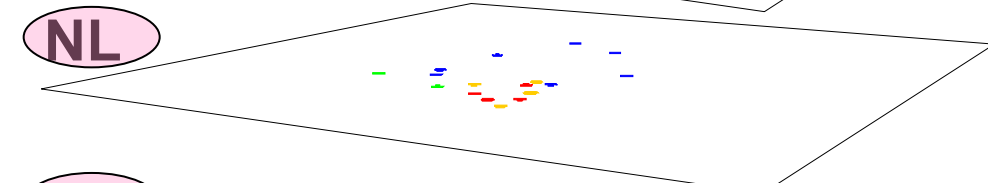
BK



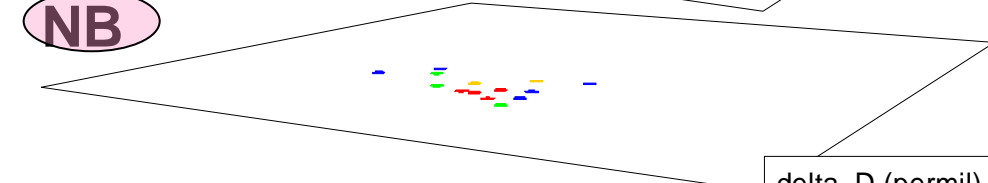
PD



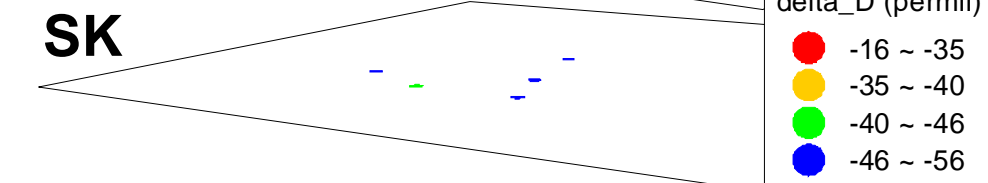
NL



NB



SK



delta_D (permil)



BK

- ・全体 高
 - 蒸発濃縮の影響を受けた不圧地下水との混合
 - バンコク粘土層に残存すると思われる海進時の海水との混合

PT・NL

- ・都市部 高
 - BKからの誘発涵養(?)
- ・郊外 低
 - 周辺山岳・丘陵での涵養

SK

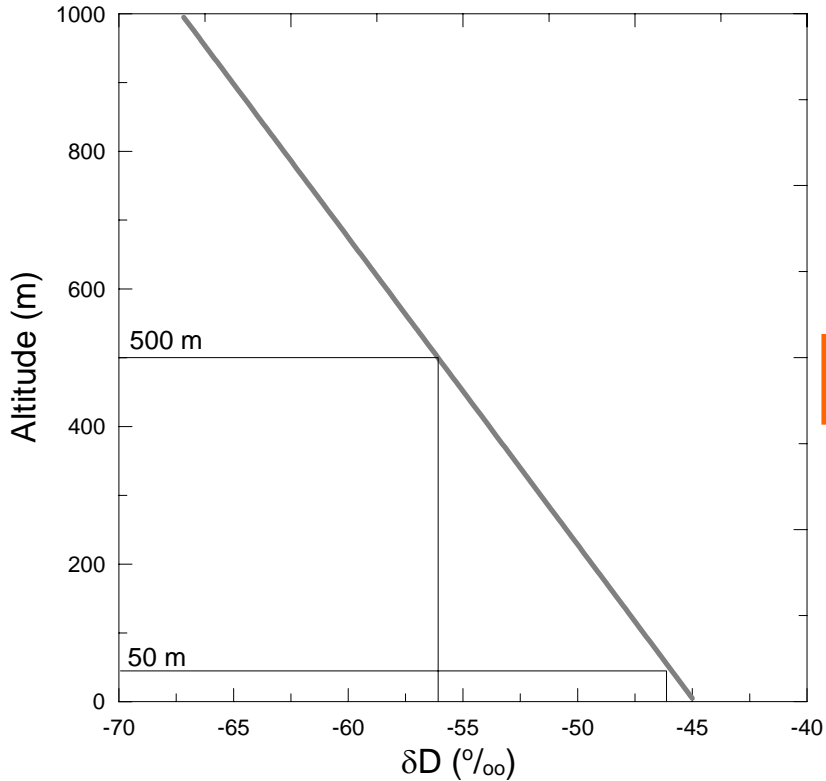
- ・全体 低
 - 周辺山岳・丘陵での涵養

NB

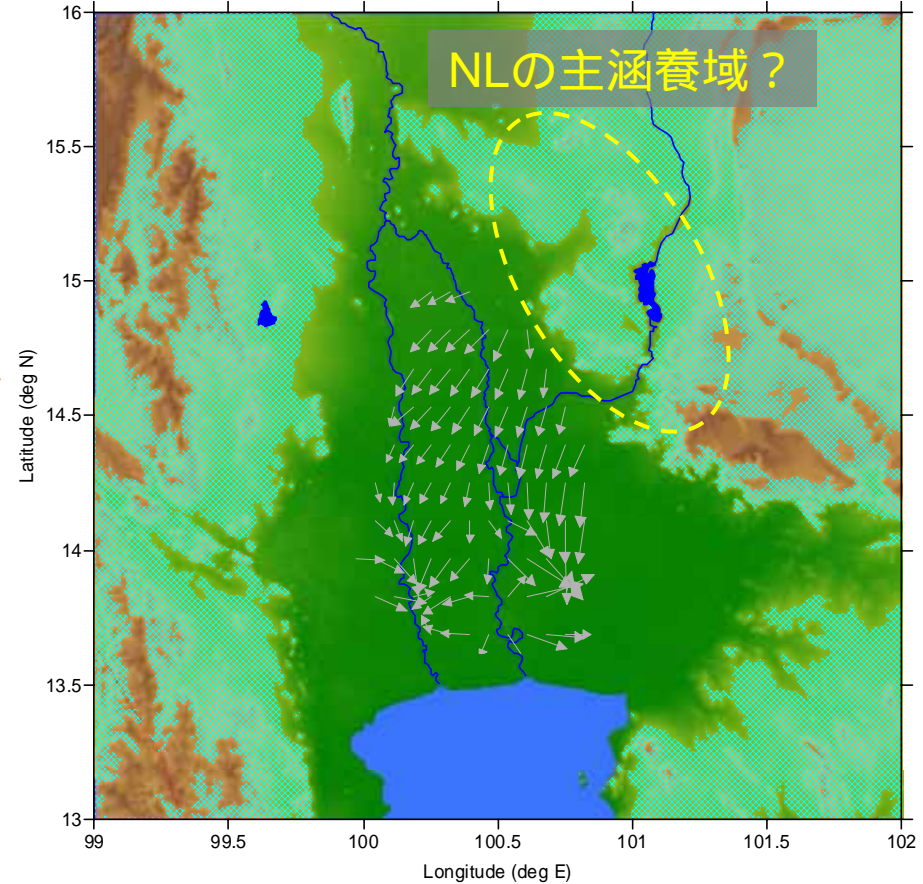
- ・水頭リッジ部 高
 - 上方(NL)から涵養
- ・水頭凹部郊外側 低
 - 周辺山岳・丘陵での涵養
 - 下方(SK)から上昇?

低 地下水の涵養域

世界平均の高度効果を仮定すると・・・



推定涵養域 (網掛け部分)



Dが - 46 ~ - 56‰ の地下水の
涵養高度はおよそ50 ~ 500 m。

矢印はNLにおける動水勾配

(3) 中間評価(2008年3月1日)までの目標とそれ以降の研究計画

CFC法 (2006年度立上げ) 筑波大辻村研

3月末でほぼ手法として確立

関東地域で予備調査実施(2006.後期)

バンコック地域での予備調査(2007.前期)

Kr85法 (2006年度立上げ) ガス分離と液シンによる

放射性クリプトン測定(九州大 百島研)

大気による測定法検討(2007前期)

地下水からの溶存ガス抽出法の開発

(京大 馬原研)

抽出システムの設計と発注(2006)

水道水からのクリプトンガスの抽出(2007前期)

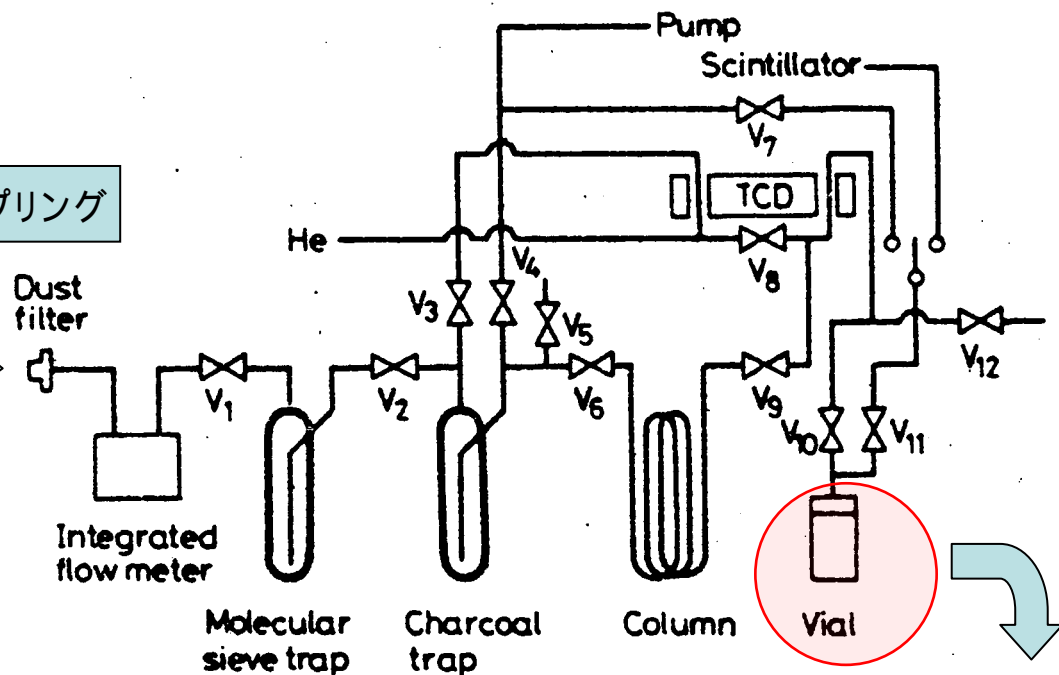
双方のシステムの統合化(2007後期)と現地予備調査(200712-03月)

Kr-85分離系

分離系の構成

- ・活性炭トラップ
- ・分離カラム
- ・熱伝導度検出器 (TCD)
- ・Kr回収バイアル

フィールドサンプリング



地下水中のKrはパージガス (N₂、He等) で取り出す

パージガス (Kr) をKr-85分離系に導入

活性炭トラップでパージガスを粗分離

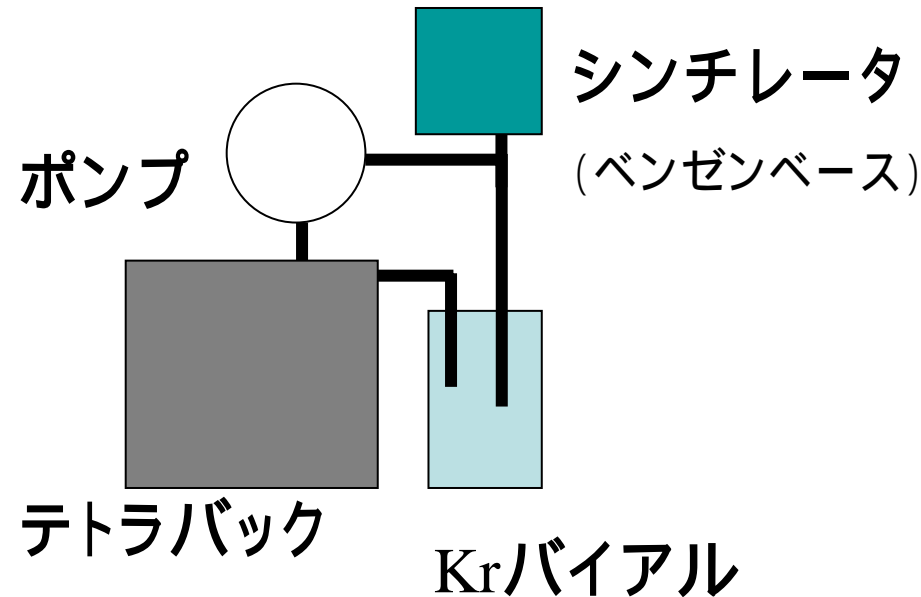
分離カラムでKrと他ガスを精密分離

ガスクロ (TCD) でKrのピークを確認し、Kr回収系へ導入

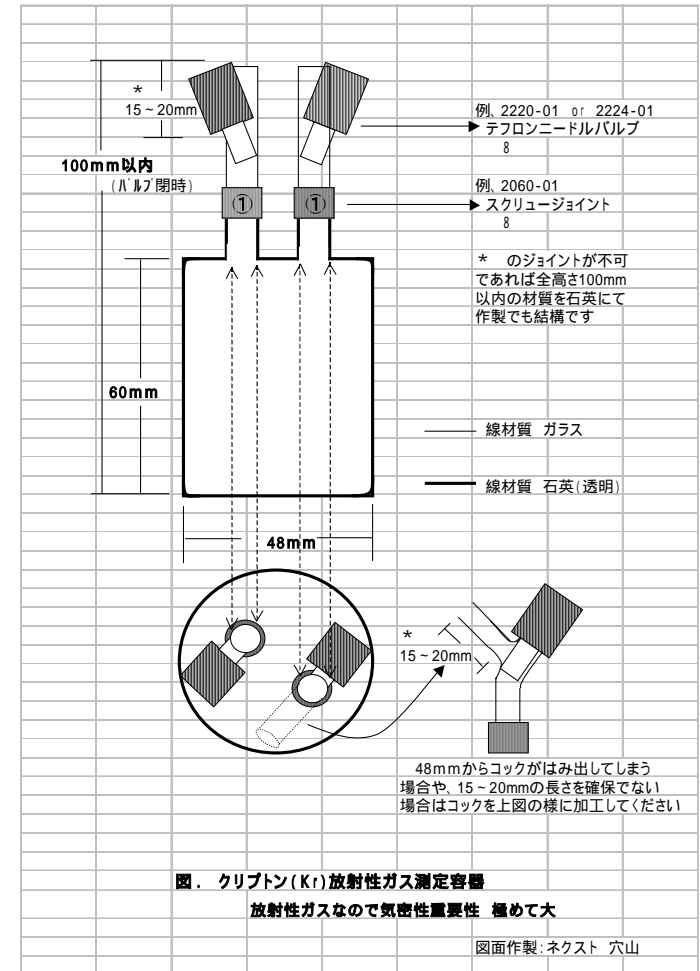
LL液シンへ

Kr回収系

- ・精密分離カラムからKrをテトラバッグへ移す
- ・KrバイアルにKrを回収 (Heキャリアー、液体窒素)
- ・シンチレータをKrバイアルへ入れ密閉する



テフロン製Krバイアル(100ml)



マイクロバルブで機密性を確保、
大容量を確保

進捗状況

1. ガスクロによる分離条件の確立

MS-5Aカラム(内径3mm、長さ3m)による空気との分離確認

2. 液シによるKr-85測定条件の確立

バイアル材質の検討:テフロンバイアル(Kr透過あり:不适当)

石英・ガラスバイアル(Kr透過なし:長期漏洩なし、使用可)

Kr-85計数効率の決定:石英バイアル(全スペクトル領域:89%)

今年度の予定

1. Kr精製系の検討(活性炭カラムによる大量の空気成分の粗分離条件の決定)

2. 石英・ガラスバイアルへのKr導入の検討(特注金属キャップによる導入系の製作)

3. 液シ測定における最適なKr-85スペクトル領域の決定

4. 大気中のKr-85の測定

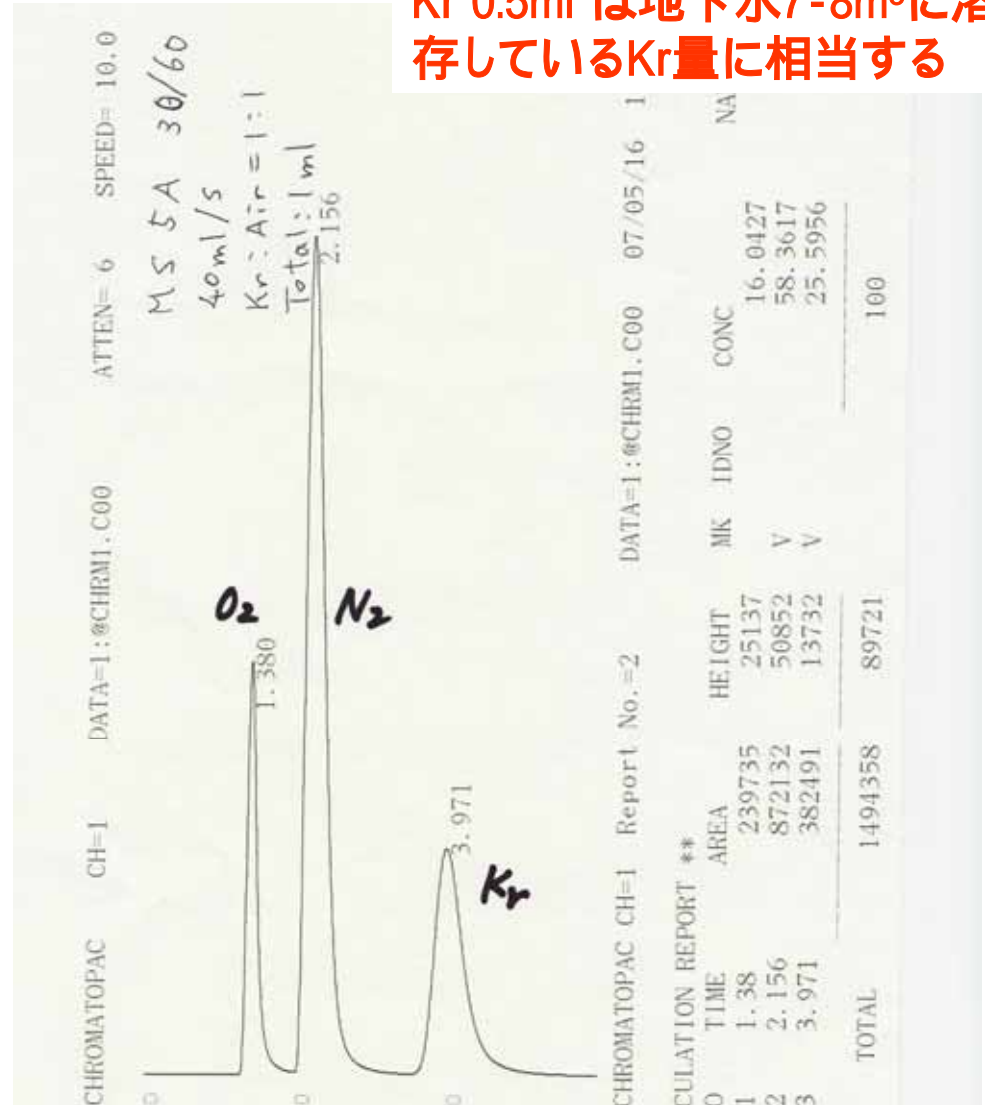
ガスクロ装置によるKr(0.5ml)と空気(0.5ml)の分離

Simazu GC-8A, TCD

カラム: ステンレス製、内径3mm、長さ3m、MS-5A(30-60mesh)

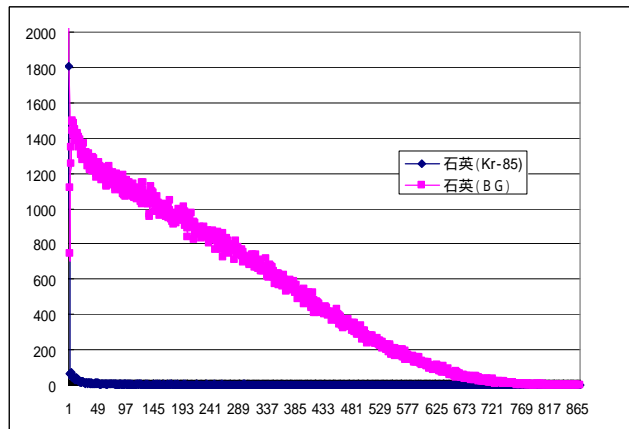
キャリアー: He 40ml/min、室温

Kr 0.5ml は地下水7-8m³に溶存しているKr量に相当する



液体シンチレーションカウンター (Aloka LB5)によるKr-85測定条件の検討

Kr-85スペクトル(石英バイアル) 計数効率 89.0%



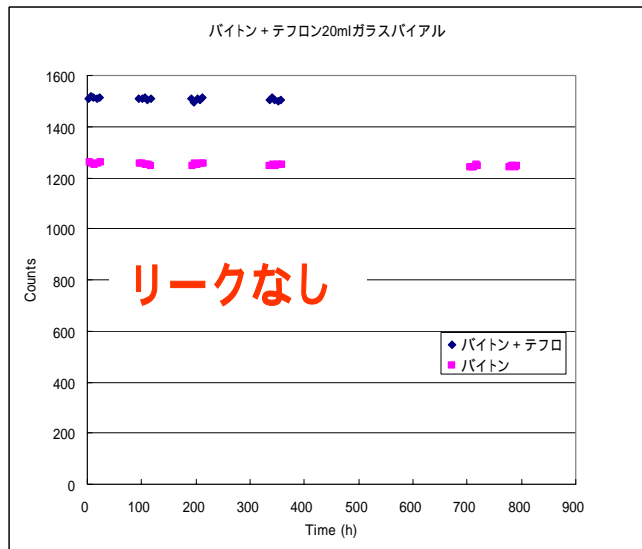
テフロンバイアル



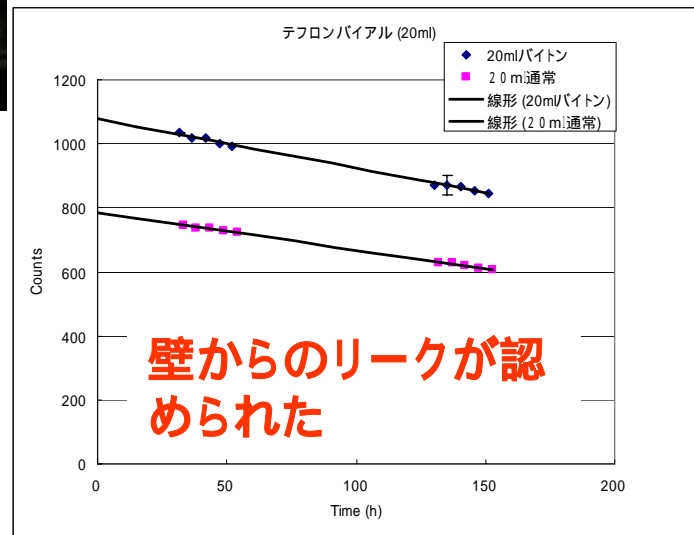
Aloka LB5

テフロンバイアルによる測定

石英・ガラスバイアルによる測定



石英とガラスバイアル (特注金属キャップ)



(Kr gas 抽出法(馬原))

- 溶存Kr抽出の件、本日水道水を使って溶存している酸素をIndicatorとして2時間ほど抽出実験を行いました。Krが抽出できているかは、直接確認できませんが、溶存酸素は、抽出できることを確認。
- 脱気真空度：9 Torr
- 実験条件：20～25 L/min
- 入口溶存酸素濃度：8.9 mg/L
- 出口溶存酸素濃度：0.03 mg/L
- 溶存酸素計測定限界：0.01 mg/L
- と言う結果でした。0.03 mg/Lまでの到達時間は、約15分程度、それ以降は出口溶存酸素濃度は、0.03 mg/Lで推移。溶存酸素はほぼ99.7%は脱気されている。
- 脱気ガスは、現在使用しているガス容器が、1L用なので、0.5MPまでは封入できている。連休以降に20L容器(2個)が届くので、最大で、200L分(処理水量は10000L)は回収できるのではと予測。
- 但し、かなり水分(Moisture)も一緒に回収される。Krの分離の際には、水分の除去が課題として残る。また、回収装置全体の真空の確認。10時間の連続運転での安定性の確認。Kr抽出の確認など、など。



Method for Extraction of Dissolved Gases From Groundwater for Radiokrypton Analysis

H41B-0414



Peter C. Probst, Reika Yokochi and Neil C. Sturchio
University of Illinois at Chicago, Earth and Environmental Sciences (MC-186), 645 W. Taylor St., Chicago, IL 60607 USA

Introduction

Two radiocative isotopes of krypton (⁸¹Kr and ⁸⁵Kr) suitable environmental tracers having practical applications (such as determining groundwater residence times, urban circulation and mixing rates, and ages of ground ice. ⁸¹Kr $t_{1/2} = 223,000$ yr) is an ideal tracer for the 100 to 1000 year time scale. ⁸⁵Kr $t_{1/2} = 10.8$ yr) is ideal for tracing processes in the 100 yr range. The radiocative analysis uses the Atom Trap Trace Analysis (ATTA) apparatus developed by Z.-T. Lu and colleagues at Argonne National Laboratory. This apparatus uses filtered photo lasers to hold and count individual Kr atoms of with complete isotopic selectivity in a magneto-optical trap (Chen et al. 1998; Du et al. 2000). ATTA analysis currently requires ~50 μ l of Kr, which is the amount contained in ~100 L of air-saturated water. The object of this ⁸¹Kr analysis has recently dated groundwater from a Italian aquifer in the Western Desert of Egypt to be as old as 107 years. The results of the ATTA analysis showed agreement to ³⁶Ar data and marked the first use ATTA was used to determine groundwater residence time (Sturchio et al. 2004). We developed a new, high-volume, gas-extraction system, EDGAR (Extraction of Dissolved Gases for Analysis of Radiokrypton) that provides a simple and robust method for obtaining high-volume samples suitable for delivery of micromolar amounts of radioactive trace gases for isotopic analysis.



Figure 1. Picture of extraction unit being deployed in the field.



Figure 2. Schematic diagram of EDGAR.

Gas	C_{gas} (ppm)	C_{water} (ppm)	C_{atm} (ppm)	Total gas volume per sample (L)
N_2	0.30	0.0000	0.0000	0.0
CH_4	0.005	0.0000	0.0000	0.0
CO_2	1.000	0.0000	0.0000	0.0
O_2	0.200	0.0000	0.0000	0.0
Ar	0.000	0.0000	0.0000	0.0
Kr	0.000	0.0000	0.0000	0.0
Xe	0.000	0.0000	0.0000	0.0

Table 1. Estimated gas sample composition for quantitative extraction from 100 L of air-saturated water at 37°C. C_{gas} is gas partial pressure in atmosphere at 1 atm. C_{water} is gas in water at 37°C. C_{atm} is mole concentration of gas in 1 L of air-saturated water. Targeted amount of Kr is 100 molecules.

Method

The key component of EDGAR is a hydrophobic semi-permeable membrane interface (Membrane Cap). This extracts dissolved gases from water with efficiency approaching 90%. Water flows through the inner surface of the membrane and a vacuum is applied to the outer surface of the membrane. Vacuum is provided with the compressor that compresses the extracted gas into a standard gas cylinder. The extraction apparatus is contained in a light frame (Fig. 1). EDGAR weighs about 180 kg and is powered by a 120VAC, 20-amp power source. Electronic pressure monitors the membrane vacuum, sample tank pressure, water temperature and total water flow. A 288 kg bagger records the entire lights. A schematic of EDGAR is shown in Fig. 2.

Testing

Initial testing of membrane extraction efficiency was conducted using Chicago tap water. Dissolved O_2 (DO) was measured in water before and after O_2 passed through the membrane (Fig. 3) at flow rates ranging from 4 to 34 L/min. DO dropped from 12 to 18 mg/L (before) to 1.6 to 3.7 mg/L (after), indicating DO extraction efficiency of 67 to 88% at a flow rate of 4 to 5 L/min. The DO extraction efficiency decreased with membrane vacuum pressure and with flow rate (Fig. 4), but was insensitive to water pressure in the range 1,000 to 3,000 torr.

Field testing of EDGAR was performed on a groundwater well in Oswego, IL. The compositions of dissolved and extracted gases were measured using a quadrupole mass spectrometer. The concentration of O_2 was at blank level in these samples, indicating negligible atmospheric contamination. Nitrogen in extracted gas was enriched by ~18%, and Kr was depleted by ~21% relative to Ar (Fig. 5). The correlation between DO extraction efficiency (E_{DO}) and membrane vacuum pressure suggests that water and gas phases across the membrane are in solubility equilibrium. Consequently, extraction efficiencies of other gas species (E_i) can be estimated as a function of their activities (a_i) from:

$$\frac{E_i}{(1-E_i)} = \frac{S_i E_{DO}}{(1-E_{DO})}$$

According to this model, E_i values for N_2 , CH_4 , Ar , and Kr are expected to be 0.89, 0.78, 0.79 and 0.69 respectively for $E_{DO} = 0.8$ at ambient temperature (0 to 20°C). Nitrogen and Kr should then be fractionated relative to Ar by +14% and -17%, respectively, which is roughly in agreement with the observation.



Figure 3. EDGAR membrane extraction unit.

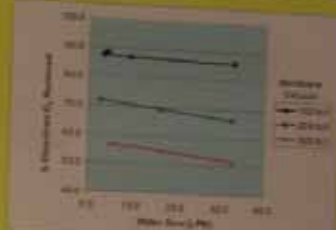


Figure 3. Lab testing with Chicago tap water. Extraction efficiency for DO increases significantly with increasing membrane vacuum pressure and with water flow rate.

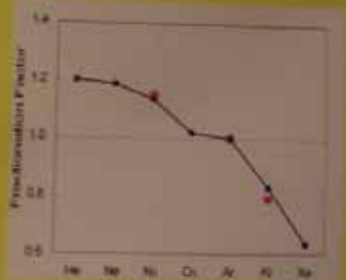


Figure 4. Approximation of extracted gases relative to O_2 . Extraction efficiencies are higher for less-soluble gases (e.g., N_2 and Ar) and Kr .

References

Chen C.-Y., Lu Y.M., Bailey K., O'Connor T.P., Young L., Lu Z.-T. 1998. Ultra-sensitive photo-trace analysis with a magneto-optical trap. Science 280, 1139-1141.
 Du X., Purtschert R., Bailey K., Lehmann B.E., Lorenz R., Lu Z.-T., Mueller P., O'Connor T.P., Sturchio N.C., Young L. 2000. A new method for measuring ⁸¹Kr and ⁸⁵Kr abundances in environmental samples. Geophysical Research Letters 27, No. 20, pp. 2008.
 Sturchio N.C., Du X., Purtschert R., Lehmann B.E., Sultan M., Patterson L.J., Lu Z.-T., Müller P., Siger T., Bailey K., O'Connor T.P., Young L., Lorenz R., Becker N., El Aily C., El Kalfouty B., Dawood T., and Abdallah A.M.A. 2004. One million year old groundwater in the Sahara revealed by ⁸¹Kr and ¹⁴¹Ce. Geophysical Research Letters 31, L05303.

Acknowledgements

This work was supported by the National Science Foundation - Hydrological Sciences, the Candice and Henry Dreyfus Postdoctoral Program in Environmental Chemistry, and a Geological Society of America Student Research Grant. We thank Kevin Lynch of the IAC Physics Shop for assistance in the design and fabrication of apparatus used in this work.

シカゴ大の Kr 85 抽出システム (AGU2006)

(1) H19年度研究計画(調査日程・人数・観測項目などを含む)

現地調査 BKK 7-8月(10-14日程度)

嶋田・辻村・山中・筑波大院生2名 (計5名 **4名**)

- ・同位体項目補足(含14C)
- ・地下水ポテンシャルデータ収集
- ・CFC予備調査

現地調査 JAK 9月(10日程度) **H20.2-3月**

嶋田・山中・熊大院生 1名 (計3名)

- ・同位体項目補足(含14C)
- ・地下水ポテンシャルデータ収集(**利部現地滞在50d?**
熊大院生経費)

現地調査 関東地区 K85 予備調査あるいはCFC2次調査

大阪平野?

12-03月(1週間程度)

嶋田・馬原・林・辻村・筑波大院生2名 (計6名)