



TR0300073

YERALTISUYUNDA ATMOSFERİK GAZ İZLEYİCİLER: KURAM, ÖRNEKLEME, ÖLÇÜM VE YORUM*

ATMOSPHERIC GAS TRACERS IN GROUNDWATER: THEORY, SAMPLING, MEASUREMENT AND INTERPRETATION

C. Serdar BAYARI

Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Hidrojeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı,
Beytepe, 06523 Ankara (serdar@hacettepe.edu.tr)

ÖZET

Atmosferik gazların bir bölümü hidrojeolojik amaçlı bir çevresel izleyicide aranan özelliklere sahiptirler. Bunlar arasında, kloroflorokarbonlar, sülfür hegzaförür, karbon tetraklorür, metil kloroform ve kripton-85 gibi gazlar geçtiğimiz on yıl içerisinde hidrojeolojik problemlerin çözümüne yönelik çalışmalarada artan bir kullanım alanı bulmuşlardır. Bu makalede gazların izleyici olarak kullanılmasının ardındaki kuram açıklanmakta, örnekleme ve analize ilişkin temel bilgiler verilmektedir. Bu gazların uygulamada kullanılabilirliklerine etkiyen faktörler ve izleyici gaz verilerinin değerlendirilmesine ilişkin yaklaşımlar özetlenmektedir.

Anahtar Sözcükler: Atmosferik gaz, izleyici, CFC, yaş tayini

ABSTRACT

Some of the atmospheric gasses possess features that are sought in an environmental tracer of hydrogeologic interest. Among these, chlorofluorocarbons, sulfur hexafluoride, carbon tetrachloride, methyl chloroform, krypton-85 etc. have found increasing use in groundwater age dating studies during the last ten years. This paper explains the theory of their use as tracer and discusses the major concerns as related to their sampling and analyses. Factors affecting their applicability and the approach to interpret tracer gas data is briefly outlined.

Keywords: Atmospheric gas, tracer, CFC, age-dating

GİRİŞ

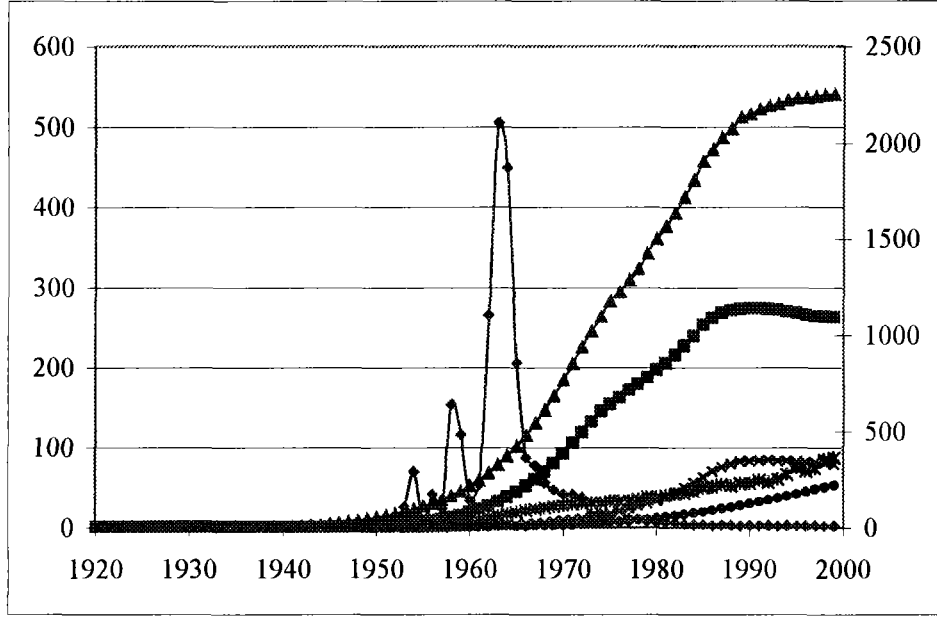
Katı, sıvı ya da gaz fazda olabilen izleyiciler bir sistemin davranışını izlemek üzere kullanılan unsurlardır. İzleyiciden beklenen sistemin doğal davranışını etkilememesi, sistemin bir parçası gibi davranması ve sistem içi süreçler hakkında bilgi vermesidir. Amaç bir sistemin davranışını izlemek olduğunda izleyiciler, bu gereksinimin olduğu her disiplinde kullanılırlar. Örneğin, uçan balonlar atmosferik hava akım yörüngelerinin belirlenmesinde, radyo-opak sıvılar anjiyo ve tomografi gibi

* Bu yazıda "Bayarı, C.S., Çakır, B., Tezcan, L., 1998, Kloroflorokarbonlar ile yeraltısuyu yaşının belirlenmesi: 1-Temel ilkeler, Yerbilimleri, Ankara, Sayı 20, 123-138." Başlıklı makaleden yararlanılmıştır.

tıbbi teşhis işlemlerinde, kimyasal katkıları kimyasal üretim süreçlerinin izlenmesinde kullanılırlar. İzleyicilerin hidrojeolojideki kullanımı ise yeraltısuyu sistemlerinde suyun akışı hakkında ayrıntılı bilgilere ulaşmaktır. Bu amaçla, akış sistemine yapay olarak izleyici verilebileceği gibi doğal kaynaklardan yeraltısuyu sistemine giren sıvı ve gazlar da izleyici olarak kullanılabilirler. Doğal nedenlerle ve yaygın olarak yeraltısuyuna karışma özelliğine sahip olan izleyiciler çevresel (environmental) izleyiciler olarak adlandırılırlar. Hidrojeolojik araştırmalarda en yaygın kullanım alanına sahip olan çevresel izleyici atmosferik nem kaynaklı trityumdur. Kaynağına atmosfere açık termo-nükleer denemelerden alan bu izotopun atmosferik derişimi, söz konusu denemelerin 1963 yılında gerçekleştirilen uluslararası bir antlaşma sonucu engellenmesi sonucunda azalmış ve günümüzde doğal fon (background) değerine yaklaşmıştır. Bu durum, hidrojeolojik araştırmalarda başka çevresel izleyicilerin kullanılmasına olan gereksinimi arttırmış ve son 10 yıl içinde atmosferik gazların izleyici olarak kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu çalışmada atmosferik gaz izleyicilerin hidrojeolojide izleyici olarak kullanılmasının kuramsal temeller ve uygulama ayrıntılarının açıklanması amaçlanmaktadır.

ATMOSFERİK GAZ İZLEYİCİLER

Doğal ya da yapay kökenli pek çok gaza evsahipliği yapan atmosfer yüksek hıza sahip dinamiğinden dolayı oldukça homojen yapıya sahiptir. Bu gazların bir kısmı izleyicilerde aranan temel özelliklere sahiptir. Bu özellikler zamanla değişen derişim değeri, belirli bir zaman için bu derişim değerinin bilinmesi, suda çözünebilme, su ve temasta bulunduğu diğer kaynaklar tarafında derişimin değişmemesi ya da bu değişimin bilinmesi olarak sayılabilir. İnsan faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan klorofluorokarbonlar, sülfür hegzahlorür, karbon tetraklorür, metil kloroform, kripton-85 vb gibi gazlar yukarıda belirtilen özelliklere sahip olmaları nedeniyle pek çok açıdan hidrojeolojik araştırmalarda kullanılmaya uygundur (Şekil 1). Bunlardan, kripton-85 asal bir gazın radyoaktif izotopu olup ölçümünün pahalı teknolojilere gereksinim duyması nedeniyle yaygın bir kullanıma sahip değildir. Diğer gazlar, kimyasal açıdan oldukça tepkisiz (inert) olduklarından gerek atmosferik, gerekse sucul ortamda uzun yıllar bozunmadan kalabilmektedirler. Bunlardan klorofluorokarbonlar (CFC-11, CFC-12, CFC-113 vd) atmosferik ozon moleküllerini zincirleme fotokimyasal tepkimeler sonucunda parçaladıklarından ozon-tüketen (ozon-depleting) sera gazları olarak da bilinmektedirler.



Şekil 1. Atmosferik CFC11, CFC12 kısmi basıncının, ^3H derişiminin ve ^{85}Kr aktivitesinin zamana bağlı değişimi (^3H derişimleri 1992 yılına göre düzeltilmiştir, Busenberg ve Plummer (1992)'dan.

Söz konusu gazların 1930'lu yıllarda laboratuvar sentezleri takiben endüstriyel üretimleri olağan üstü bir hızla artmıştır. Üretimlerinin ucuz ve kullanım alanlarının yaygın olması nedeniyle bu gazların atmosferik derişimleri günümüzde ölçülebilir değerlerin çok üzerine çıkmıştır. Yazının ileriki bölümlerinde bu gazlardan kloroflorokarbonlar (CFC) üzerinde durulacaktır. Bununla birlikte, birer çevresel izleyici olarak CFC gazları için açıklanan kuram ve uygulama bilgileri anahatları için diğer gazlar için de geçerlidir. Atmosferik CFC gazlarının hidrojeolojide izleyici olarak Türkiye'deki alanlara uygulanmasına ilişkin örnekler Çakır vd. (1998) ile Özyurt ve Bayarı'da (1998) verilmektedir.

KLOROFLOROKARBONLAR

CFC bileşiklerinin, 50 yıla kadar geçiş süresine sahip yeraltısularında yaş belirlemesi açısından kullanılabilir ilk kez Thompson vd. (1974) tarafından öne sürülmüş ve konuyla ilgili ilk çalışma da yine bu araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir (Thompson ve Hayes, 1979). CFC'ların analizinde kullanılan analitik ekipmanlarda ortaya çıkan teknolojik gelişmeler sonucunda bu gazların kullanıldığı yeraltısuyu yaş tayini çalışmaları 1990'lı yılların başından itibaren büyük bir artış göstermiştir (Busenberg ve Plummer, 1992; Busenberg vd., 1993; Dunkle vd., 1993; Ekwurzel vd., 1994; Reilly vd., 1994; Cook vd., 1997; Szabo vd., 1996, Oster vd., 1996) CFC'ların karstik akifere ilk uygulaması Katz vd. (1995) tarafından gerçekleştirilmiş, Dinar (ya da Toros tipi) dağlık karst akiferlerindeki ilk çalışmalar ise 1995 yılında Hacettepe Üniversitesi, Uluslararası Karst Su Kaynakları Uygulama ve Araştırma Merkezi (UKAM) tarafından Batı Toroslar'da yürütülmüştür (Tezcan vd., 1997). CFC'ların Türkiye'deki kullanımı daha sonra Aladağlar, Beydağları karst akiferleri ve Köyceğiz Gölü'nde gerçekleştirilen çalışmalar ile devam etmiştir.

Yeraltısularında yaş belirleme amacıyla kullanılan başlıca CFC'lar olan CFC11, CFC12 ve

CFC113'ün atmosferik derişimleri ABD Ulusal Okyanus ve Atmosfer Araştırmaları Ajansı (NOAA: National Oceanic and Atmospheric Agency) tarafından yürütölen uluslararası bir gözlem programı çerçevesinde 1978 yılından günümüze değin dünya üzerindeki çeşitli istasyonlarda gerçekleştirilen ölçümlerle izlenmektedir (Elkins vd., 1993). Bu izleme çalışmaları sonucunda CFC gazlarının oldukça homojen bir atmosferik derişime sahip oldukları, yoğun üretimden dolayı kuzey yarıküredeki derişimin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Atmosferik CFC gazlarının derişimlerinde zamana bağlı olarak gözlenen değişim, NOAA gözlem istasyonlarının verileri kullanılarak Türkiye'nin bulunduğu kuzey enlemi için hesaplanmıştır (bkz. Şekil 1; <http://cdiac.esd.ornl.gov/ndps/alegaga.html>). Montreal Protokolü'nde öngörölen kısıtlamalar nedeniyle atmosferik CFC11 derişimindeki artışın 1992 yılından itibaren zayıf bir azalma eğilimine girdiği, benzer şekilde, CFC12 derişimindeki artışın da azalma eğiliminde olduğu gözlenmektedir.

ATMOSFERİK CFC GAZLARIN YERALTISUYUNA GEÇİŞİ

Atmosferik gazların yeraltısuyuna geçişi doymamış zondaki gözenek suyunun bu zondaki atmosferle teması sırasında gerçekleşir. Gözenek suyunun su tablasına doğru hareketi sırasında su ve havayı oluşturan gazlar arasında kimyasal denge oluşmaktadır. Gazların sudaki çözünürlüğü (ya da gazsu fazları arasındaki kimyasal denge) Henry yasasına göre gerçekleşmektedir (Stumm ve Morgan, 1981). Henry yasasına göre, gaz ve sıvı fazlar (burada gözenek suyu ve gözenek atmosferi) arasında kimyasal denge oluşması durumunda, herhangi bir gazın gaz fazdaki derişimi (atmosferik kısmi basıncı) ile sıvı fazda (burada su) çözünen kısmının derişimi arasındaki oran belirli bir sıcaklık ve basınç için sabit olup, denge sabiti (Henry sabiti, K) olarak adlandırılır. Kimyasal denge sıcaklıkla değiştirdiğinden, Henry sabitinin değeri ancak belirli bir sıcaklık için sabittir. Hidrojeokimyasal uygulamalarda karşılaşılan hidrostatik basınç değerleri aralığında basınç değişiminin Henry sabiti üzerindeki etkisi ihmal edilebilecek düzeyde olduğundan bu etken çoğunlukla dikkate alınmaz (Hem, 1989).

Örnek olarak, doymamış zon atmosferindeki CFC11 kısmi basıncı ile gözenek suyunun CFC11 derişimi arasındaki tepkime

$$CFC11_{atmosferik} \rightleftharpoons CFC11_{suda \text{ çözünmüş}} \quad (1)$$

şeklinde olup, su ve havanın CFC derişimleri arasındaki ilişki

$$K_{CFC11} = [CFC11] / P_{CFC11} \quad (2)$$

eşitliği ile belirlenir.

Burada; K_{CFC11} : değeri sıcaklıkla değişen denge sabiti ($\text{mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$),

P_{CFC11} : CFC11 gaz derişimi ya da kısmi basıncı (atm) ve

$[CFC11]$: suda fiziksel olarak çözünmüş CFC11 derişimidir (mol l^{-1}).

Sonuç olarak, belirli bir atmosferik CFC kısmi basıncı için belirli bir sıcaklıkta bu atmosferle temasta (dengede) olan bir yeraltısuyunun CFC derişimi sabittir. Sıvı ve gaz fazları arasındaki bu denge ilişkisi CFC gazlarına dayalı yaş belirleme hesaplamalarının temelini oluşturmaktadır. Diğer bir deyişle, yeraltısuyunun CFC içeriğinin ve beslenme suyu sıcaklığının bilinmesi durumunda, bu yeraltısuyu ile dengede olan atmosferik CFC kısmi basıncı Henry Yasası (eşitlik 5) ile hesaplanabilmekte ve atmosferik CFC kısmi basıncı yıllara göre değişim gösterdiğinden, hesaplanan CFC kısmi basıncına karşılık gelen yıl (beslenme yılı) Şekil 1'den belirlenebilmektedir. Bununla birlikte bu kaba yaklaşım, farklı yıllara ait suların karışımından oluşan suların CFC derişimleri için uygulanamaz. Bu durumda, söz konusu karışım mekanizmalarını dikkate alan modeller aracılığı ile geçmiş yıllara ait beslenimlerin örneklenen suyun CFC derişimi üzerindeki

ağırlıklarının belirlenmesi gerekir.

Öte yandan, yeraltısuyunda çözünün CFC miktarının belirlenmesinde temasta olunan atmosferik derişimin yanısıra beslenme sıcaklığı ve beslenme anındaki suyun tuzluluğunun da bilinmesi gerekmektedir. Tatlı sularda tuzluluk derecesi düşük olduğundan, bu paramaterenin CFC derişimi üzerindeki etkisi pek çok durumda önemsizdir. Buna karşın, beslenme sıcaklığının gerçekçi biçimde belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Beslenme sıcaklığının belirlenmesi için yeraltısuyunun asal gaz derişimi (Mazor, 1991; Stute ve Schlosser, 1993) ya da oksijen-18 oranına dayalı yükselti-ortalama hava sıcaklığı ilişkileri (Özyurt ve Bayarı, 1998) kullanılabilir.

YERALTISUYU ATMOSFERİK CFC DERİŞİMİNİ ETKİLEYEN SÜREÇLER

Farklı kökenden gelen suların akifer içinde karışması, hidrodinamik ve makro dispersiyon gibi hidrolik süreçler beslenme anından itibaren yeraltısuyunun CFC derişimini değiştirmektedirler. Bu nedenler, CFC ve diğer gazlara dayalı izleme ya da yaş tayin çalışmalarında bu süreçlerin etkisi dikkate alınmalıdır. Öte yandan, yeraltısuyuna atmosfer dışındaki kaynaklardan CFC girişi de bu izleyicilerin kullanımını etkileyen olumsuz süreçlerden birisidir. Bu yolla, yeraltısuyuna CFC girişi yeraltısuyunun CFC içeriğini atmosferle dengede bulunan aynı yaştaki bir yeraltısuyunun CFC içeriğine oranla bir kaç kat yükseltebilir (Busenberg vd., 1993; Oster vd., 1996).

Doymun ve doymamış zonda yer alan jeolojik ve organik maddeler suyla birlikte taşınan CFC gazlarını yüzeylerinde tutarak (sorption) yeraltısuyundan ayrılabilirler ya da bunların hareketini geciktirebilirler (Ciccioli vd., 1980; Khalil ve Rasmussen, 1989). Tutulma sonucunda yeraltısuyu CFC içeriğinin azalması gerçektekenden daha büyük, artması ise daha küçük yeraltısuyu yaş değerlerinin elde edilmesine neden olmaktadır.

CFC molekülleri aerobik koşullarda bozunmaya (degradation) karşı oldukça dirençlidirler. Buna karşın anaerobik (oksijence fakir, indirgen) koşullarda özellikle CFC-11'in bozunduğu bilinmektedir (Lovley ve Woodward, 1992; Denovan ve Strand, 1992; Lesage vd., 1992). Bu etki CFC-12 üzerinde daha az görülmektedir. Örneğin, Aladağ karst akiferinde (YahyalıKayseri) yer alan, yıllık yağışlardan beslenen terkedilmiş bir sülfidik bakır madeninden sızan indirgen bir sudan (Acısu kaynağı, Acıman Yaylası, çözünmüş oksijen: 6.72mg/l, pH: 3.2, debi: 100ml/s, örnekleme tarihi Ağustos 1997) alınan iki örnekten hesaplanan CFC12 beslenme yılları 1996 iken; CFC11 beslenme yılları sırasıyla 1959 ve 1960 olarak belirlenmiştir.

Fazla hava (excess air) etkisi yeraltısuyu çözünmüş gaz derişimini değiştiren önemli bir süreçtir. Yeraltısuyunun gaz kompozisyonu, esas olarak, su tablasının hemen üzerinde yer alan doymamış zondaki gözenek suyunun bu zondaki atmosferle kimyasal dengeye ulaşması sonucunda belirlenmektedir. Bununla birlikte, özellikle hızlı beslenimin söz konusu olduğu karstik akiferlerde yeraltısuyunun düşey yöndeki türbülanslı hareketi sırasında bir miktar havayı (fazla hava) içine hapsetmesi durumunda, bu gaz kabarcıkları daha sonra artan hidrostatik basınç altında çözünmekte ve yeraltısuyunun genel gaz kompozisyonunun değişmesine neden olmaktadır (Mazor, 1972). Fazla hava etkisinin yeraltısuyunun beslenme anındaki gaz kompozisyonunun değiştirdiği ilk kez Heaton ve Vogel (1981) tarafından asal gazlara dayalı beslenme sıcaklığı belirleme çalışmaları sırasında fark edilmiştir. Fazla hava etkisi yeraltısuyunun CFC içeriğinin, gerçek beslenme anındaki CFC içeriğinden daha büyük olmasına neden olmaktadır (Busenberg vd., 1993). Bu durumun bir

sonucu olarak, yeraltısuyunun CFC yaşı gerçektekinden daha genç olarak belirlenmektedir. Yeraltısuyu gaz kompozisyonunun fazla hava etkisinden arındırılması mümkün olup, bu amaçla uygulanabilecek hesaplama yaklaşımları Busenberg vd. (1993) ve Stute ve Schlosser (1993) tarafından verilmiştir.

CFC ANALİZİ İÇİN YERALTISUYU ÖRNEKLEMESİ

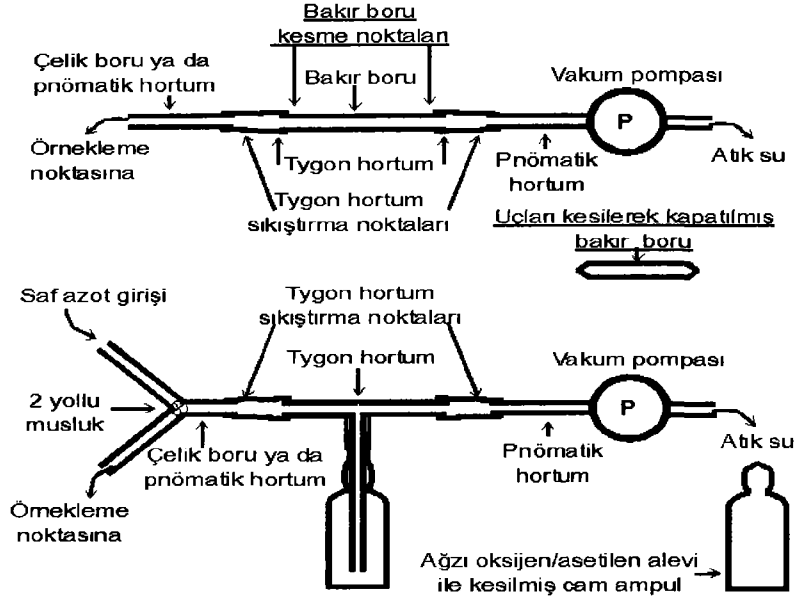
CFC içeriğinden hareketle yeraltısuyu yaşının doğru olarak belirlenmesinde en önemli aşamalardan birisi örneklemedir. Örnekleme sırasında suyun atmosferle temas etmesi CFC'a dayalı yeraltısuyu yaş belirleme çalışmalarında en yaygın hata kaynaklarından birisini oluşturmaktadır. Örnekleme sırasında suyun atmosferle temas etmesi durumunda yeraltısuyunun CFC içeriği artış göstermekte ve gerçektekinden daha genç yaşların elde edilmesine neden olmaktadır. Busenberg ve Plummer (1992)'e göre özellikle yaşlı yeraltısularının örnekleme sırasında örneğe 0.01 cm³'lük güncel hava karışması durumunda bile örnekte önemli düzeyde kirlenme oluşmaktadır.

Yeterli hassasiyette CFC analizi yapılabilmesi için 40cm³'lük bir örnek hacmi yeterli olup, örnekler tercihe bağlı olarak ya 1 cm çaplı ve 50 cm uzunlukta bakır borulara (JeanBaptiste vd., 1994), ya da 60cm³'lük cam ampüllere alınır. Örneğin bakır boruya alınması durumunda pnömatik hortum örnekleme noktasında su altında kalacak şekilde yerleştirilir ve hortumun diğer ucu bakır boruya bağlanır (Şekil 2). Bakır borunun diğer ucu başka bir pnömatik hortumla bir vakum pompasına, tercihen peristaltik bir pompaya bağlanır. Pompanın sağladığı vakumla yaklaşık 1 litrelik yeraltısuyu örneği örnekleme sisteminden geçirilerek pompanın basma ucundan dışarıya boşaltılır. Bu işlem tüm örnekleme hattının örnekleme sırasındaki yıkama işlemini sağladığı gibi, olasılıkla bakır boru iç yüzeyine yapışmış (tutulmuş, sorbed) atmosferik CFC moleküllerinin de yıkanarak sistemden atılmasını sağlar. Sistemin yıkanması sırasında pnömatik hortum ve bakır boru sert bir cisimle hafifçe dövülerek örnekleme hattı içinde hava kalması engellenir. Yeterli yıkanmanın sağlanmasından sonra, bakır borunun her iki ucundaki hortum katlanarak laboratuvar tipi bir kısıpçla kapatılır ve su örneği boru içine hapsedilmiş olur. Daha sonra, pompa durdurularak, bakır borunun uçları bu amaç için özel olarak tasarlanmış boru makası (crimper) ile kesilir. Bakır borunun makasla kesilmesi aslında bir tür soğuk kaynak (cold welding) işlemidir ve kesilen ucun karşılıklı yüzeyleri yüksek sıkışma basıncı altında moleküler düzeyde kaynatılmış olur.

Bakır borular iç yüzeylerine zamanla atmosferik CFC bileşiklerinin yapışması (adsorption) olasılığına karşı bir önlem olarak, örnekleme öncesinde 24 saat süreyle 150°C sıcaklıkta fırınlanarak desorbe edilirler (Solomon, 1997).

Yeraltısuyu örneğinin cam ampüle alınması durumunda da aynı örnekleme sistemi kullanılmaktadır. Cam ampulle örnekleme işlemi biraz daha karmaşık olup, bu yaklaşımda cam yüzeyine yapışmış olası CFC bileşiklerinin temizlenmesi için ampul yüksek saflıkta kuru azot (UHP: Ultra High Purity, %99.999N₂) ile yıkanır. Yıkama işleminde kullanılan kuru azot ayrıca MS13X (zeolit) CFC tuzlarından geçirilerek gaz içindeki CFC bileşiklerinin cama bulaşması engellenir (Plummer ve Busenberg, 1992). Azotla yapılan yıkama işleminden sonra tüm hat yaklaşık 1 litre kadar örneklenecek su ile yıkanır. Daha sonra cam ampul örnekleme dolur ve ampul pnömatik hortum bağlantısı sıkıştırılarak ampulün boynu asetilen oksijen alevi ile eritilerek kapatılır.

Özenli bir örnekleme yapılması durumunda cam ve bakır borulara alınan örneklerin kalitesi arasında önemli bir fark oluşmamaktadır (Solomon, 1997). Bununla birlikte, zorlu arazi koşullarında daha karmaşık ve ağır örnekleme düzeneğine gereksinim duyulmasından dolayı cam ampullere örnekleme lojistik güçlükler neden olmaktadır.



Şekil 2. CFC örnekleme hattı: (a) bakır boruya, (b) cam ampüle örnekleme.

YERALTISUYU CFC DERİŞİMİNİN ÖLÇÜLMESİ

Yeraltısuyu örneklerinin CFC derişimi pmol/kg (pikomol/kg ya da 10^{12} mol/kg) düzeyindedir. Su örneklerinin CFC içeriklerinin analizinde, PorasilC™ ve PorapakC™ kolonlara sahip elektron yakalama dedektörlü (electron capture detector) gaz kromatografi (GC) cihazları kullanılır. Yeraltısuyu örneklerinde rutin CFC analizi yurtdışında USGS (United States Geological Survey: Birleşik Devletler Jeolojik Etüd Dairesi) Reston laboratuvarı ile Utah Üniversitesi, Jeoloji Bölümü ve IAEA (International Atomic Energy Agency: Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı) CFC laboratuvarında yapılmaktadır. Ülkemizde de bu tür rutin analiz çalışmaları 2003 yılı başından itibaren Hacettepe Üniversitesi Hidrojeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yapılmaya başlanacaktır.

Yeraltısuyu örneklerinde rutin CFC analizinin yapıldığı laboratuvarlarda su örneğinden gazların ayrılması için Bullister ve Weiss (1988) tarafından geliştirilen "baskılama ve yakalama" (purge and trap) tekniği kullanılmaktadır. Bu tekniğe göre, örnek hazırlama sistemi önce CFC içermeyen UHP azot ile yıkanmakta, daha sonra su örneği gaz ayırma odasına (stripper) alınarak örnekten 10 dakika süreyle CFC'dan arındırılmış UHP azot geçirilmektedir. UHP azot aynı zamanda GC sisteminin taşıyıcı (carrier) gazı olup, bu yolla su örneğinden gaz ayırma (stripping) verimliliği %100'e yakındır. Su örneğinden ayrılan gaz karışımı daha sonra etil alkol banyosunda 25°C sıcaklığa kadar soğutulmuş PorasilC™ ve PorapakC™ CFC gibi tutuculardan oluşan bir tuzaktan (cold trap)

geçirilerek diğer gazlardan ayrılmaktadır. Yaklaşık 5 dakikalık bir soğuk tuzaklama süresi CFC gazlarının tümünün diğer gazlardan ayrılması için yeterli olmaktadır. Soğuk tuzaklama sonrasında tuzak, sıcak su banyosuna (yaklaşık 90°C) alınarak ısıtılmakta ve ısınma sonucu serbest kalan CFC gazları GC'ne enjekte edilerek CFC derişimleri belirlenmektedir. Yukarıda açıklanan şekilde yapılan CFC analizlerinin doğruluğu +/- %3 düzeyindedir (Cook ve Solomon, 1997). GC cihazının CFC gazları (CFC11, CFC12 ve CFC113) ile kalibrasyonu için Standart Oregon Havası (Standard Oregon Air) ya da Colorado Nivot Ridge atmosferinden yapılan NOAA standartları kullanılmaktadır.

YERALTISUYU CFC DERİŞİMLERİNİN YORUMLANMASI

Analiz sonucu belirlenen yeraltısuyu CFC derişimleri basit ya da ayrıntılı biçimde değerlendirilebilirler. Basit değerlendirme yaklaşımında farklı suların CFC derişimleri arasında farklılık dikkate alınır. Yakın geçmişteki atmosferik derişimin daha yüksek olmasından dolayı derişimleri birbirinden oldukça farklı olan sulara yüksek CFC derişimine sahip suların düşük derişimli sulara göre daha "genç" oldukları söylenebilir. Ayrıntılı değerlendirmeler için her bir örneğin ait olduğu akifer sisteminin hidrodinamik yapısı da dikkate alınmalıdır. Beslenme yükseltisindeki artış, atmosferik basıncın azalmasından dolayı CFC kısmi basıncının ve atmosferle temas halindeki suyun CFC derişiminin azalmasına, buna karşılık düşük beslenme sıcaklığı çözünürlüğün ve derişimin artmasına neden olacaktır. Akım sisteminin farklı beslenme yükseltisindeki suların karışımını içermesi durumunda ise durum daha da karmaşıklaşmaktadır. Her durumda ölçülen CFC derişimlerinden itibaren ayrıntılı sonuçlara ve geçiş süresi değerlerine ulaşabilmesi için değerlendirmede uygun matematiksel modellerin kullanılması en uygun araştırma tekniğini oluşturmaktadır.

YERALTISUYU TRİTYUM VE ÇÖZÜNMÜŞ GAZ YAŞLARI

Trityum gibi sıvı izleyiciler ile CFC gibi çözünmüş gaz izleyicilerin yeraltısuyuna geçiş mekanizmaları farklıdır. Trityum suyun doğal bir parçasını oluşturduğundan, bu izotopa dayalı yaş tayin çalışmalarında yaş tayin saati suyun toprağa sızması ile başlamaktadır. Buna karşın, gaz izleyicilerin yeraltısuyuna geçişi su tablasında gerçekleşmektedir. Özellikle su tablasının derin olduğu ve gazların advectif-difüzyon-dispersif taşınımının güçleştiği ince taneli doygun olmayan zon içeren sistemlerde atmosferik CFC derişiminin su tablasına ulaşması on yıllara varan süreler alabilmektedir (Cook and Solomon, 1997; Bayarı, 2001). Bu gibi durumlarda, uygulanan değerlendirme tekniğinden bağımsız olarak trityum ve çözünmüş gaz yaşlarının farklılık göstermesi kaçınılmazdır. İlk bakışta olumsuzluk gibi görünen bu durum doygun olmayan zona yönelik hidrojeolojik araştırmalar açısından büyük avantajlar sunmaktadır. Çözünmüş gaz ve trityum yaşları arasındaki farklılıktan yararlanarak, doygun olmayan zondaki taşınım karakteristiklerinin belirlenmesi mümkündür.

DEĞİNİLEN BELGELER

Bayarı, C.S, 2001, Doygun olmayan zonda kloroflorokarbon (CFC) taşınımının tek boyutlu analitik çözümle irdelenmesi, Yerbilimleri, 24, 43-52.

- Busenberg, E., and Plummer, L.N., 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl_3F) and (CCl_2F_2) as hydrologic tracers and agedating tools: The alluvium and terrace system of Central Oklahoma. *Water Resources Research*, 29, 22572283.
- Busenberg, E., Weeks, E.P., Plummer, L.N., and Bartholomay, R.C., 1993. Age dating ground water by use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) and distribution of chlorofluorocarbons in the unsaturated zone, Snake River Plain aquifer. Idaho National Engineering Laboratory, Idaho, U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 934054, US. Government Printing Office, Washington D.C., 47p.
- Bullister, J.L., and Weiss, R.F., 1988. Instruments and methods for determination of CCl_3F and CCl_2F_2 in sea water and air. *DeepSea Research*, 35, 5, 839853.
- Ciccioli, P., Cooper, W.T., Hammer, P.M., and Hayes, J.M., 1980. Organicsolutemineral surface interactions: a new method for the determination of groundwater velocities. *Water Resources Research*, 16, 217223.
- Cook, P.G., and Solomon D.K., 1997. Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{85}Kr . *Journal of Hydrology*, 191, 245265.
- Cook, P.G., Solomon, D.K., Plummer, L.N., Busenberg, E., and Schiff, S.L., 1995. Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resources Research*, 31, 3, 425434.
- Çakır, B., Bayarı, C.S., Tezcan, L., Özyurt, N.N., 1999. Kloroflorokarbonlar ile yeraltısuyu yaşının belirlenmesi: 3-Finike (Beydağları) karstik akiferi kaynakları, *Yerbilimleri*, Ankara, Sayı 21, 91-104.
- Denovan, B.A., and Strand, S.E., 1992. Biological degradation of chlorofluorocarbons in anaerobic environments. *Chemosphere*, 24, 935 940.
- Dunkle, S.A., Plummer, L.N., Busenberg, E., Phillips, P.J., Denver, J.M., Hamilton, P.A., Michel, R.L., and Coplen, T.B., 1993. Chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States. *Water Resources Research*, 29, 38373860.
- Ekwurzel, B., Schlosser, P., Smethie, W.M., Plummer, L.N., Busenberg, E., Michel, R.L. Wepering, R., and Stute, M., 1994. Dating of shallow groundwater: Comparison of the transient tracers $^3\text{H}/^3\text{He}$, chlorofluorocarbons, and ^{85}Kr . *Water Resources Research*, 30, 16931708.
- Elkins, J.W., Thompson, T.M., Swanson, T.H., Butler, J.H., Hall, B.D., Cummings, S.O., Fisher, D.A., and Raffo, A.G., 1993. Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12. *Nature*, 364, 780783.
- Gamlen, P.H., Lane, B.C., Midgley, P.M., and Steed, J.M., 1986. The production and release to the atmosphere of CCl_3F and CCl_2F_2 (Chlorofluorocarbons CFC11 and CFC12). *Atmospheric Environment*, 20, (6), 10771085.
- Heaton, T.H.E., and Vogel, J.C., 1981. "Excess air" in groundwater. *Journal of Hydrology*, 50., 201216.
- Hem, J.D., 1989. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Third Edition, USGS Water Supply Paper 2254, 293s.
- JeanBaptiste, P., Messias, M.J., Alba, C., Charlou, J.L., and Bougault, H., 1994. A simple coppertube sampler for collecting and storing seawater for postcruise CFC measurements. *Deepsea Research*, 41, 13611372.

- Katz, B.G., Plummer, L.N., Busenberg, E., Revesz, K.M., Jones, B.F., and Lee, T.M., 1995. Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, northern Florida, Chemical patterns, mass transfer modelling, and rates of mass transfer reactions. *Water Resources Research*, 31, 1565-1584.
- Khalil, M.A.K., and Rasmussen, R.A., 1986. Atmospheric trace gases: Trends and distributions over the last decade. *Science*, 232, 1623-1624.
- Khalil, M.A.K., and Rasmussen, R.A., 1989. The potential of the soils as a sink of chlorofluorocarbons and other manmade chlorocarbons. *Geophysical Research Letters*, 16, (7), 679-682.
- Lesage, S., Brown, S., and Hoster, K.R., 1992. Degradation of chlorofluorocarbon 113 under anaerobic conditions. *Chemosphere*, 24, 1225-1243.
- Lovley, D.R., and Woodward, J.C., 1992. Consumption of freons CFC11 and CFC12 by anaerobic sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 26, 925-929.
- Mazor, E., 1972. Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters, Jordan Rift Valley Israel. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 36, 1321-1336.
- Oster, H., Sonntag, C., and Münnich, K.O., 1996. Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resources Research*, 32, 2989-3001.
- Özyurt, N.N. ve Bayarı, C.S., 1998. Kloroflorokarbonlar ile yeraltısuyu yaşının belirlenmesi: 2 Aladağ karstik akiferi kaynakları. *Yerbilimleri, HÜ Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Yayını*, sayı 20, 139-154.
- Reilly, T.E., Plummer, L.N., Phillips, P.J., and Busenberg, E., 1994. The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer. *Water Resources Research*, 30, 421-433.
- Solomon, D.K., 1997. Kişisel görüşme. University of Utah, Dept. of Geology and Geophysics, Salt Lake City, 8411 Utah, USA.
- Stumm, W., and Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York, 780pp.
- Stute, M., and Schlosser, P., 1993. Principles and applications of the noble gas paleothermometer. *Climate Change and Continental Isotopic Records*, AGU Geophysical Monograph 78, 89-100.
- Szabo, Z., Rice, D.E., Plummer, L.N., Busenberg, E., Drenkard, S., and Schlosser, P., 1996. Age dating of shallow groundwater with fluorocarbons, tritium/helium 3, and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain. *Water Resources Research*, 32, 1023-1038.
- Tezcan, L., Günay, G., Hötzl, H., Reichert, B., Solomon, K., 1997, Hydrogeology of the Kırkgözler Springs, Antalya, Turkey, International Conference on Water Problems in the Mediterranean Countries, 17-21 November 1997, Near East Technical University, Nicosia, North Cyprus.
- Thompson, G.M., Hayes, J.M., and Davis, S.N., 1974. Fluorocarbon tracers in hydrology. *Geophysical Research Letters*, 1 (4), 177-180.
- Thompson, G.M., and Hayes, J.M., 1979. Trichloromethane in groundwater: A possible tracer and indicator of groundwater age. *Water Resources Research*, 15, 546-554.