



Doygun olmayan zonda kloroflorokarbon (CFC) taşınımının tek boyutlu analitik çözümle irdelenmesi

Analysis of chlorofluorocarbon (CFC) transport through unsaturated zone by one-dimensional analytical solution

C. Serdar BAYARI

Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06532 Beytepe, ANKARA

ÖZ

Yeraltısuyu yaş tayin çalışmalarında kloroflorokarbon (CFC) saatinin su tablasından itibaren başlaması nedeniyle bu gazların doymun olmayan zondaki geçiş sürelerinin bilinmesi önem taşımaktadır. Gaz ve sıvı fazlardaki advectif ve difüzyif akı miktarları, su ve hava dolu porozite, tutulma ve tüm fazlardaki bozunma miktarı CFC'ların doymun olmayan zonda gecikme süresini belirleyen başlıca faktörlerdir. Bu çalışmada çeşitli doymun olmayan zon koşullarının CFC gecikme süresi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla advectif-dispersif, gaz-sıvı taşınım eşitliğinin yarı-sonsuz ortamlar için değiştirilen tek boyutlu analitik çözümünden yararlanılmıştır. Uyarlanan analitik çözüm ile çeşitli ortam ve taşınım koşullarının irdelenmesi sonucunda CFC gecikme süresinin büyük oranda difüzyif veya advectif taşınımın baskınlığına bağlı olduğu belirlenmiştir. Hava ve gaz dolu porozite bileşenlerinin büyüklüğü gecikme süresinde etkili diğer faktörlerdir. Elde edilen sonuçlar, difüzyif ağırlıklı taşınımında CFC'ların yeraltısuyu yaş tayininde kullanılmasının birkaç metre derinlikteki su tablası koşulları ile sınırlı kalacağını göstermektedir. Taşınımın advectif ağırlıklı olması durumunda, onlarca metre derinlikteki su tablası koşullarında da CFC'ların yeraltısuyu yaş belirteci olarak kullanılabilirliği mümkündür.

Anahtar kelimeler: Adveksiyon, CFC, dispersiyon, taşınım.

ABSTRACT

Because CFCs clock is set at the water table their time of transport (time lag) through unsaturated zone must be known reliably. Advective and diffusive flux rates of gas and liquid phases, water and air-filled porosity, rate of sorption in solid phase and degradation in all phases determine the CFCs time lag in the unsaturated zone. A modified one-dimensional analytical solution of the advective-dispersive gas-liquid transport equation was used to determine the effect of various unsaturated zone conditions on the time lag of CFCs. The results of analytical solution for various unsaturated zone cases revealed that the CFCs time lag is determined primarily by the dominance of advective or diffusive transport. The magnitude of air and gas filled porosities were also found to affect the time lag. The results imply that the use of CFCs in groundwater age-dating would be limited to water tables up to a few meters depth, if the transport is dominated by diffusion. Under advection-dominated conditions, CFCs may still be used reliably in unsaturated zones up to several tens of meters deep.

Key words: Advection, CFC, dispersion, transport.

GİRİŞ

Kloroflorokarbonlar (CFC : CFC-11, CFC-12 ve CFC-113), antropojenik kökenli atmosferik gazlar olup, okyanus sularında karışım dinamiğinin incelenmesi (Hammer ve Hayes, 1978) ve yeraltısuyunda yaş tayini (Busenberg ve Plummer, 1992) amacıyla kullanılmaktadırlar. Atmosferde

oldukça homojen bir dağılıma sahip olan bu gazların kuzey ve güney yarıküredeki derişimleri oldukça güvenilir biçimde belirlenmektedir (OCMIP, 2000). Okyanuslarda izleyici olarak kullanıldıklarında, CFC gazları okyanus yüzey suyu ile atmosfer arasında hızla kimyasal dengeye ulaşmaktadırlar. Bununla birlikte, bu var sayım CFC gazlarının doymun olmayan zon

(DOZ) boyunca gecikmeleri (retardation) durumunda yeraltısuyu (YAS) yaş tayini çalışmalarında her zaman geçerli değildir (Cook ve Solomon, 1995). YAS yaş tayin çalışmalarında CFC saatinin su tablasından itibaren çalışmaya başladığı varsayılmaktadır (Busenberg ve Plummer, 1992). CFC gazlarının DOZ'da gecikmesinden dolayı, YAS'nda ölçülen çözünmüş gaz derişimlerinin doğrudan atmosferik derişimler ile kıyaslanması yoluyla belirlenen "yaş" değerleri "gerçek yaş" değerlerinden büyük olacaktır. Gaz izleyicilerin DOZ'da tutulmaya bağlı olarak gecikmesi laboratuvar kolon deneyleri ile de saptanmıştır (Perry vd., 1999). YAS yaş tayinine yönelik bazı saha çalışmalarında CFC yaşları ile trityum/helyum-3 ve kripton-85 yaşları arasında gözlenen belirgin farklılık bu gazların DOZ'da taşınımları sırasında gecikmelerine bağlanmıştır (Busenberg vd., 1993; Ekwurzel vd., 1994). Buna karşın, DOZ'da taşınımın fazla etkili olmadığı sığ YAS tablasına sahip akiferlerde söz konusu izleyici yaşları arasındaki farkın ihmal edilebilecek düzeyde küçük olduğu ve hidrolik yaşlar ile uyumlu sonuçlar verdikleri gözlenmiştir (Cook vd., 1995; Dunkle vd., 1993; Ekwurzel vd., 1994). CFC'ların DOZ'daki gecikme süresinin belirlenebilmesi durumunda YAS yaş tayini çalışmalarında güvenilir olarak kullanılabilirliği mümkün olabilmektedir (Johnston vd., 1998).

CFC'ların YAS tablasına ulaşma süresinin belirlenmesinde başlıca belirleyici süreçler adveksiyon, hidrodinamik dispersiyon, tutulma ve bozunmadır. CFC'ların DOZ'nda taşınımları sırasında gecikebilecekleri, ilk kez Cook ve Solomon (1995) tarafından öne sürülmüştür. Bu araştırmacılar CFC'ların DOZ'da taşınımını advektif-difüzyon (ve dispersif) bir modelle tanımlamışlar ve anılan modeli tanımlayan ikinci dereceden diferansiyel denklemi açık (explicit) sonlu farklar yöntemiyle sayısal olarak çözerek, farklı DOZ koşullarında CFC taşınımını incelemişlerdir. Cook ve Solomon (CS) modeli gaz ve sıvı fazlardaki difüzyon ve advektif taşınımı kapsamakla birlikte, hesaplamalarda advektif gaz taşınımı değerlendirilmeye alınmamıştır. CS modelinde CFC'ların taşınımı genel olarak farklı DOZ koşulları dikkate alınarak 1992 yılı için gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, CS modelinde önerilen CFC DOZ taşınımının modelinin tek boyutlu bir analitik çözümle incelenmesi ve 1980 – 2000 yılları arasındaki dönemde tipik DOZ koşulları için

CFC DOZ gecikme zamanı değerlerinin belirlenmesidir. Bu amaçla Bear (1979) tarafından uygun zon (DZ) ve DOZ'da yarı-sonsuz (semi-infinite) ortamlar için uygulanabilecek bir analitik çözüm CS modeline uyarlanmıştır. Superpozisyon ile çözümün farklı zaman adımlarını kapsayacak biçimde genişletilmesi, uzaysal ve zamansal bölümlenme ile taşınım ortamındaki heterojenitenin dikkate alınması mümkündür. Uyarlanan analitik çözüm, farklı koşullara sahip DOZ ortamlarına uygulanarak DOZ boyunca gaz derişim profilleri hesaplanmış ve zaman gecikmesi (ZG) değerleri belirlenmiştir. Aşağıda ayrıca, ZG'nin önemli ve önemsiz olduğu durumlar sunulmuş ve uyarlanan analitik çözümün geçerliliği tartışılmıştır.

ANALİTİK ÇÖZÜM

Aşağıdaki bölümlerde 1'den 9'a kadar olan eşitlikler Cook ve Solomon (1995)'un DOZ'da CFC taşınımını tanımlayan model çalışması esas alınarak sunulmuştur. CFC'lar DOZ'da advektif, ya da difüzyon (ve dispersif) olarak taşınabilirler. Bu gazların taşınımını ayrıca katı faz üzerinde tutulma ve bozunma gibi süreçlerden de etkilenebilir. DOZ'da taşınım sırasında toplam kütle akısı aşağıdaki CS modeli ile tanımlanabilir.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_a c_g + \theta \rho_s c_s + (1 + \theta - \varepsilon_a) \rho_k c_k] \\ = \left[D_g \frac{\partial^2 c_g}{\partial z^2} - q_g \frac{\partial c_g}{\partial z} - \lambda \varepsilon_a c_g \right] \\ + \left[D_s \frac{\partial^2 c_s}{\partial z^2} - q_s \frac{\partial c_s}{\partial z} - \lambda \varepsilon_a c_s \right] \\ - \left[\lambda (1 - \theta - \varepsilon_a) \rho_k c_k \right] \end{aligned} \quad (1)$$

Burada; θ hacimsel su içeriğini; ε_a hava ile dolu poroziteyi; ρ_k ve ρ_s katı ve sıvı faz yoğunluklarını (g/cm^3); λ bozunma sabitini (yıl^{-1}); c_k ve c_s katı ve sıvı faz CFC gaz derişimlerini (mol/g); c_g gaz faz derişimini (mol/cm^3); D_g etkin gaz faz difüzyon katsayısını ($\text{m}^2/\text{yıl}$); D_s sıvı faz dispersiyon katsayısını ($\text{m}^2/\text{yıl}$); q_g ve q_s gaz ve sıvı fazlardaki akıyı (m/yıl); z DOZ derinliğini (m) ve t zamanı (yıl) göstermektedir. Eşitliğin sağ tarafındaki birinci ve ikinci terimler gaz ve sıvı fazlardaki advektif ve difüzyon (+dispersif) taşınımı be-

lırtmekte, üçüncü terim ise katı fazda bozulan CFC miktarını tanımlamaktadır. Etkili gaz ve sıvı faz difüzyon katsayıları aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$D_g = D_g^o \varepsilon_a \tau_g, \quad (2)$$

$$D_l = D_l^o \theta \tau_l + \alpha (q_s / \theta), \quad (3)$$

Burada, D_g^o ve D_l^o CFC türlerinin hava ve su içindeki kendiliğinden (self) difüzyon katsayılarını, τ_g ve τ_l gaz ve sıvı faz tortusite değerlerini ($0 < \tau_g, \tau_l < 1$) ve α dispersiviteyi (m) göstermektedir.

DOZ'daki taşınım sırasında sıvı-gaz ve katı-sıvı fazlar arasındaki takasın (exchange) kendiliğinden ve hızlı bir biçimde gerçekleştiği varsayıldığında, sıvı-gaz (K_w) ve katı-sıvı (K_d) denge paylaşım katsayıları (K_w) aşağıdaki eşitlikler ile tanımlanır.

$$K_w = c_l / c_g \quad (4)$$

$$K_d = c_s / c_l \quad (5)$$

Eşitlik 1'de z ve t dışında kalan ve yukarıda 2-5 numaralı eşitliklerde tanımlanan parametreler aşağıdaki eşitliklerde toplanabilir.

$$\theta^* = \varepsilon_a + \theta \rho_l K_w + (1 - \theta - \varepsilon_a) \rho_s K_w K_d \quad (6)$$

$$D^* = D_g + D_l \rho_l K_w \quad (7)$$

$$q^* = D_l \rho_l K_w + q_g \quad (8)$$

Bu durumda, tüm fazlardaki CFC derişimleri DOZ gaz derişimi (c_g) olarak ifade edilebilir ve Eşitlik 1 aşağıdaki basit biçime dönüştürülür.

$$\theta^* \frac{\partial c_g}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c_g}{\partial z^2} - q^* \frac{\partial c_g}{\partial z} - \theta^* \lambda c_g \quad (9)$$

Eşitlik 9, Bear (1979) tarafından tanımlanan ve aşağıda belirtilen tek boyutlu advectif-dispersif taşınım eşitliği ile benzerdir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_l}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C \quad (10)$$

Bu eşitlikte, D_l boyuna dispersiyon katsayısı ($m^2/yıl$); R gecikme faktörü, v ortalama sıvı akısı ($m/yıl$); C çözünmüş tür derişimi ($mol/litre$); λ ise ekspanansiyel bozunma ($yıl^{-1}$) oranıdır. Eşitlik 9'un her iki tarafı θ^* ile bölündüğünde ve eşitlik 10'daki D_l , v ve R parametreleri sırasıyla D^* , q^* ve θ^* parametreleri ile yer değiştirdiğinde, 6 ve 10 numaralı eşitlikler aşağıdaki biçime dönüştürülür.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D^*}{\theta^*} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q^*}{\theta^*} \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C \quad (11a)$$

Yüzeyden atmosferle sınırlanmış yarı-sonsuz bir DOZ ortamında 11a eşitliğinin özel çözümüne yönelik başlangıç ve sınır koşulları akı ortalama derişimler olarak (flux-averaged concentrations) aşağıdaki gibi ifade edilirler (bkz. Dillon, 1989, s. 1212)

$$0 < t < t_0 \text{ için } C(0, t) = C_0 \quad (11b)$$

$$t > t_0 \text{ için } C(0, t) = Ci[t] \quad (11c)$$

$$C(z, 0) = 0 \quad (11d)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} (\infty, t) = 0 \quad (11e)$$

Yukarıda tanımlanan 11a'dan 11e'ye kadar olan analitik eşitlikleri içeren problem için Bear (1979) tarafından bulunan kesin çözüm aşağıda verilmiştir. Süperpozisyon ilkesi ile yüzeydeki kaynak sınırda ($z = 0$) oluşan istenilen sayıda adimsal derişim derişimine ($C_i[t]$) bağlı olarak DOZ'da istenilen derinlik ve zamandaki derişim ($C[z,t]$) hesaplanabilir.

$$C[z,t] = C_0 \frac{1}{2} \left[e^{\left[\frac{q^* z}{2D^*} - \sqrt{\left(\frac{q^*}{2D^*} \right)^2 + \frac{\lambda \theta^*}{D^*} z} \right]} \text{Erfc} \left[\frac{\theta^* z - (q^* + 4\lambda \theta^* D^*)^{\frac{1}{2}} t}{\sqrt{4\theta^* D^* t}} \right] + e^{\left[\frac{q^* z}{2D^*} + \sqrt{\left(\frac{q^*}{2D^*} \right)^2 + \frac{\lambda \theta^*}{D^*} z} \right]} \text{Erfc} \left[\frac{\theta^* z + (q^* + 4\lambda \theta^* D^*)^{\frac{1}{2}} t}{\sqrt{4\theta^* D^* t}} \right] \right] + (Ci[t] - C_0) \frac{1}{2} \left[e^{\left[\frac{q^* z}{2D^*} - \sqrt{\left(\frac{q^*}{2D^*} \right)^2 + \frac{\lambda \theta^*}{D^*} z} \right]} \text{Erfc} \left[\frac{\theta^* z - (q^* + 4\lambda \theta^* D^*)^{\frac{1}{2}} (t - t_0)}{\sqrt{4\theta^* D^* t}} \right] + e^{\left[\frac{q^* z}{2D^*} + \sqrt{\left(\frac{q^*}{2D^*} \right)^2 + \frac{\lambda \theta^*}{D^*} z} \right]} \text{Erfc} \left[\frac{\theta^* z + (q^* + 4\lambda \theta^* D^*)^{\frac{1}{2}} (t - t_0)}{\sqrt{4\theta^* D^* t}} \right] \right] \quad (12)$$

Burada $C[z,t]$ ve $C_i[t]$, $t > t_0$ olmak koşuluyla, herhangi bir t zamanında, z derinliğinde ve atmosferle olan sınırdaki (yüzeyde, $z = 0$) CFC gaz derişimlerini belirtmektedir. Eşitlik 12 ikinci dereceden sabit katsayılı kısmi diferansiyel bir denklemin analitik çözümü olduğundan, eşitliğin kullanımı sabit değerli D^* , θ^* ve q^* parametreleri ile sınırlıdır. Bununla birlikte, ardışık çözüm sonuçlarının yerine konması yoluyla DOZ'da düşey yönde ilgili parametre değerlerinde derişimler çözüme katılabilir. Eşitlik 12 ile gerçekleştirilen hesaplamalar sonuçları ile Cook ve Solomon (1995) tarafından yapılan hesaplama sonuçları kullanılan $C_i[t]$ değerlerinin küçük farklılıklar içermesine karşın, oldukça yakın değerler vermiştir.

DOYGUN OLMAYAN ZONDA CFC TAŞINIMI VE ZAMAN GECİKMESİ

CFC gazlarının DOZ'daki taşınımı eşitlik 12 kullanılarak farklı ortam koşulları (D^* , θ^* ve q^*) için incelenmiştir. Aşağıdaki değerlendirmelerde her iki çalışmanın aynı temele dayanması düşüncesi ile Cook ve Solomon (1995) tarafından kullanılan $D_{g\text{CFC-11}}^o = 260 \text{ m}^2/\text{yıl}$, $D_{g\text{CFC-12}}^o = 285 \text{ m}^2/\text{yıl}$, ve $D_f^o = 0.03 \text{ m}^2/\text{yıl}$, $\alpha = 0.02 \text{ m}$ değerleri uygulanmıştır. Cook ve Solomon (1995), çalışmalarında makul sıvı akısı (q_s , $D_g \gg D_f \rho_f K_w$) değerleri açısından DOZ CFC gaz profil değişimlerinin D_f ve α değerlerine karşı fazla duyarlı olmadığını göstermişlerdir. Hesaplamalarda 10°C 'lik denge sıcaklığı için hava-su ayrışma katsayısı değerleri ($K_{w\text{CFC-11}} = 0.51$) kullanılmıştır. Öte yandan, 0°C ve 40°C sıcaklıklar arasında gereksinilen katsayı değerleri de Warner ve Weiss (1985) tarafından verilmektedir. Silt ve ince çakıl arasındaki jeolojik malzemeyi temsil eden su içeriği (θ) ve havayla dolu porozite (ε_a) değerleri Johnson (1967)'dan alınmıştır. Sıvı faz tortusite değerinin su içeriğine eşit olduğu varsayılmış ve gaz faz tortusite değerleri Millington (1959) eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\tau_g = \varepsilon_a^{0.333} (\varepsilon_a / (\varepsilon_a + \theta))^2 \quad (13)$$

CFC-11 atmosferik değişim değerleri OCMIP (2000)'ten alınmıştır. Eşitlik 12'nin sonuçları yukarıda belirtilen değerler kullanılarak Mathematica 4.0 yazılımı ile hesaplanmıştır. Excel türü yazılımlar, Eşitlik 12'de içerilen destekleyici hata fonksiyonunu (erfc) her durumda gereksinilen değer aralığında çözememektedir.

CFC'ların ZG yüzey ile DOZ derinliklerindeki değişim farklılığından kaynaklandığından, aşağıdaki bölümlerde öncelikle bu farklılığa etkiyen taşınım süreçleri irdelenmiş, daha sonra hesaplanan değişim değerlerinden itibaren ZG'nin DOZ derinliği boyunca farklı koşullar altında ulaşabileceği büyüklükler incelenmiştir. Eşitlik 11e ile tanımlanan su tablası sınır koşulunun geçerliliği, Tartışma ve Sonuçlar bölümünde irdelenmiştir.

Taşınımında Dispersiyonun veya Adveksiyonun Baskınlığı

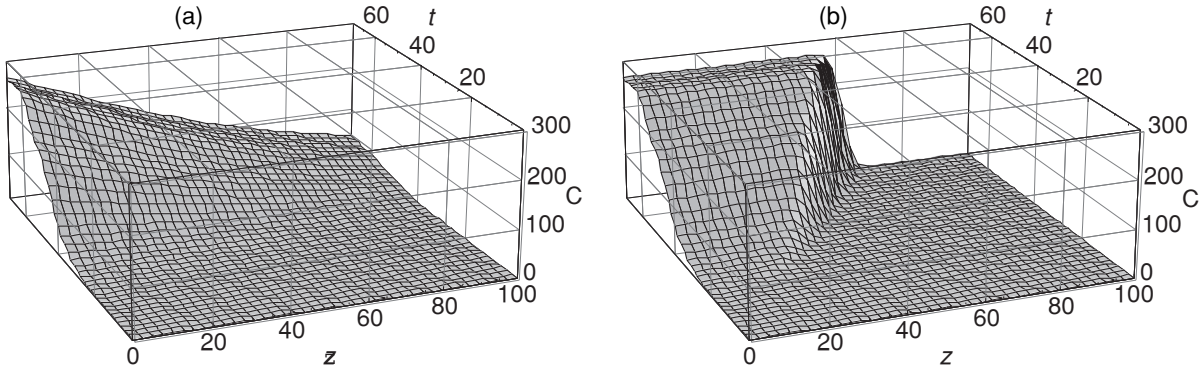
Hesaplamalar 100 m kalınlığındaki bir su tablası derinliği için yapılmıştır. Bu derinlik aralığında Eşitlik 12'nin sonuçları 1931 ($t=0$) ve 2000 ($t=70$) yılları arasındaki zaman diliminde her 1 m'lik derinlik için hesaplanmıştır. Sonuçlar,

uzay-zaman ortamında gaz değişim değerleri ($C(z, t)$) olarak verilmiştir. Eşitlik 9'dan CFC'ların DOZ'daki taşınımı üzerinde yıllık atmosferik değişimin ($C_i(t)$) yanısıra, tümsel dispersiyon (D^*), tümsel su içeriği (θ^*) ve tümsel sıvı akısının (q^*) etkili olacağı anlaşılmaktadır.

Dolayısıyla taşınım etkiyen jeohidrolojik parametrelerin sabit olduğu varsayılan bir DOZ ortamında, taşınımın difüzyif, ya da advektif ağırlıklı olması D^* ve q^* parametrelerinin alacağı değerlere bağlı olacaktır. Bu durumda taşınımın adveksiyon ağırlıklı olması halinde (piston akım) DOZ boyunca CFC değişimi büyük oranda korunacak, buna karşın difüzyif (ya da dispersif) ağırlıklı akımda ise, DOZ'a yeni giren değişim DOZ'da mevcut olan değişimle karışacağından seyrelmeye uğrayacaktır. Atmosferik CFC değişimlerinin 1930'lu yıllardan itibaren sürekli artması, söz konusu seyrelmenin başlıca nedenidir. Yukarıdaki saptama ile uyumlu olarak çeşitli DOZ parametreleri (örğ: q_s , q_g , θ , ε_a) ile yapılan hesaplamalar sonucunda derinlik boyunca CFC değişim profillerinin iki ayrı karakteristik şekle sahip oldukları belirlenmiştir. CFC gazlarının DOZ taşınımı benzer özellikler gösterdiğinden, aşağıdaki değerlendirmeler yalnızca CFC-11 için yapılmıştır.

Difüzyon-dispersiyon ağırlıklı taşınım koşullarında ($\theta < \varepsilon_a$, $q_s = q_g = 0$) gaz profilleri yüzeyden derinlere doğru doğrusal olmayan bir azalma göstermektedir (Şekil 1a). Buna karşın, adveksiyon ağırlıklı taşınımında ise ($\theta \gg \varepsilon_a$, $q_s = 0$, $q_g \gg 0$), gaz değişimleri değişim kırılma bölgesi (değişim cephesi: breakthrough) ile birbirinden ayrılan yüksek ve düşük değişim bölgelerinden oluşan basamaklı görünüm sunmaktadır (Şekil 1b).

Ortamda $\theta < \varepsilon_a$ olması durumunda taşınım, büyük oranda hava dolu boşluklarda gerçekleşmektedir. Bu durumda, sıvı faz hızında kabul edilebilir düzeydeki artışın (örğ: $q_s = 0.5 \text{ m/yıl}$ 'a kadar) suya dolu boşluk hacminin küçük olması nedeniyle gaz değişimi profilleri üzerindeki etkisi oldukça sınırlı kalmaktadır. Ortamda θ/ε_a oranının sabit olması durumunda ise, değişim gradyanındaki değişim toplam porozite ($\theta + \varepsilon_a$) değişimi ile ters orantılı olmaktadır. Bununla birlikte, tüm kabul edilebilir toplam porozite değerleri için gaz profilinin doğrusal olmayan azalma şekli korunmaktadır. Bu durum, doygunluğun azalmasına bağlı olarak, difüzyon ve dispersiyonun daha etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Gaz değişim profillerinde ilgi çekici bir durum ise, geçmiş yıllardaki



Şekil 1. CFC-11 gaz derişiminin DOZ'da ($z=100\text{m}$) 1931 ($t = 0$) ve 2000 ($t = 70$) yılları arasında değişimi: a) difü- zif ağırlıklı taşınım ($K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.00$ m/yıl, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.20$, $\lambda = 0$), b) adveksiyon ağırlıklı ta- şınım ($K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.15$ m/yıl, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.01$, $\lambda = 0$).

Figure 1. Variation of unsaturated zone ($z=100$ m) CFC-11 gas concentration between 1931 ($t = 0$) and 2000 ($t = 70$): a) diffusion dominated transport ($K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.00$ m/year, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.20$, $\lambda = 0$), b) advection dominated transport ($K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.15$ m/year, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.01$, $\lambda = 0$).

gecikmenin birikimli etkisinden dolayı son yıllara doğru derişim gradyanının artış göstermesidir.

DOZ'da $\theta \gg \varepsilon_a$ durumunda gaz faz difüzyonu kısıtlanmakta ve taşınım büyük oranda sıvı faz adveksiyonu ile gerçekleşmektedir ($q_g = 0$ varsayılmıştır). Bu durumda ise toplam porozitenin önemli bir bölümü doygun olduğundan, advektif taşınımın büyüklüğü DOZ'a olan sıvı akısının büyüklüğü (beslenim miktarı) tarafından belirlenecektir. Şekil 1b'de $q_s = 0.15$ m/yıl olması durumunda gaz derişim profilinin aldığı şekil gösterilmektedir. Artan beslenim (q_s) miktarına bağlı olarak derişim cephesi daha derinlere itilmektedir.

Öte yandan, katı faz üzerinde tutulma (örę: Khalil ve Rasmussen, 1989) ve bozunma (Rowland ve Molina, 1975; Denovan ve Strand, 1992; Lovley ve Woodward, 1992; Bullister ve Lee, 1995) gibi süreçlerde DOZ'da gaz derişim profillerinin şekli üzerinde önemli etkiye sahip olmaktadır. Yükseltgen ortamda oldukça duraylı olan CFC gazları (özellikle CFC-11) indirgen ortamda mikrobiyal katalizlemenin de katkısıyla hızla bozunabilmektedirler. Konuyla ilgili araştırmaların sınırlı olmasına karşın, tüm CFC gazlarının (özellikle organik maddece zengin) katı faz üzerinde tutulmasının mümkün olduğu anlaşılmaktadır (Ciccioli vd., 1980). Tutulma ve bozunma, gaz derişim profilleri üzerinde doğrusal ve doğrusal olmayan değişime neden olurlar (Şekil 2a ve b). Küçük miktarlardaki ($\lambda = 0.01$ yıl⁻¹) bir bozunma dahi advektif akımı karakterize eden basamaklı derişim profilinin (bkz. Şekil 1b), difü zif taşınımına

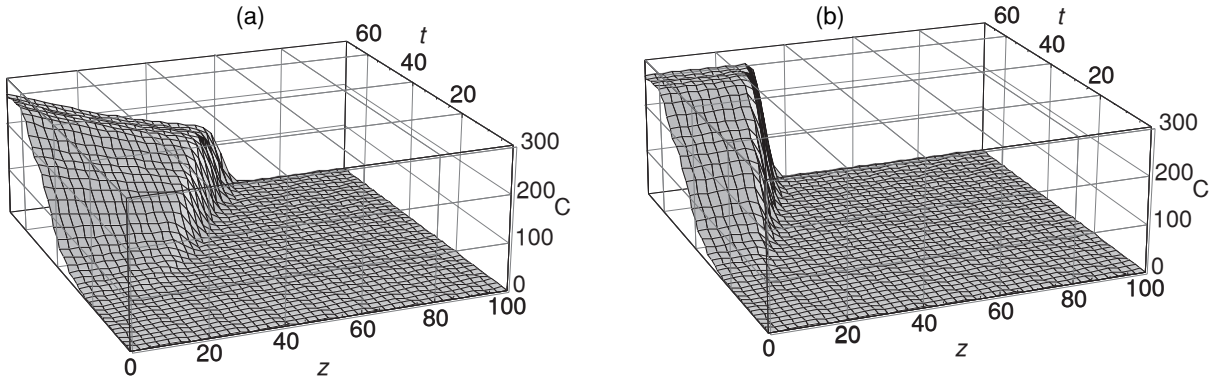
özgü düzenli olarak azalan derişim profiline dönüşmesi için yeterli olmaktadır (bkz. Şekil 2a). Bununla birlikte, düşük bozunma hızlarında advektif akıma özgü derişim cephesinin kısmen korunması da mümkündür.

Tutulma, derişim profillerinin genel şeklini etkilememekte ancak gaz nüfuz derinliğinin azalmasına neden olmaktadır. Şekil 1b ve 2b karşılaştırıldığında, diğer parametrelerin sabit tutulduğu koşullarda tutulmanın gerçekleşmesi durumunda ($K_d = 0.1$) 2000 yılı için derişim cephesi derinliğinin 45 m'den 20 m'ye çekildiği görülmektedir.

Yukarıdaki hesaplamalar gaz fazdaki advektif taşınımı içermemektedir. Bununla birlikte, atmosferik basınçtaki günlük, ya da ani salınımlar ve su tablasındaki hızlı alçalma gibi süreçler önemli miktarlarda advektif gaz taşınımına neden olabilirler. Taneli DOZ'larda bir kaç metrelik derinlikle sınırlı olan advektif gaz taşınımı (Massman ve Farrier, 1992) çatlaklı, ya da karstik DOZ'larda önemli boyutlara ulaşabilir. DOZ'da tortusitenin değişimi özellikle gaz fazdaki taşınım açısından önem taşımaktadır (Weeks vd., 1982). Sıvı adveksiyonun etkili olduğu taşınım koşullarında α ve D_0 değerlerinde 100 kata varan artışın gaz profilleri üzerinde fazla etkisi olmadığı görülmüştür.

Difü zif ve Advektif Ağırlıklı Taşınımında Zaman Gecikmesi

CFC gazlarının DOZ'da taşınım sırasında gecikmesi su tablasının derinliklerinde önemli zaman



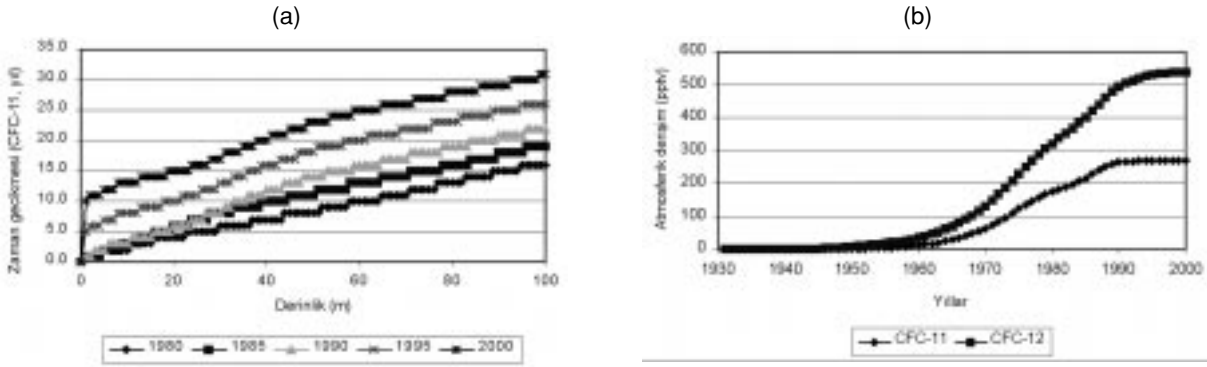
Şekil 2. Bozunma ve tutulmanın gaz derişim profilleri üzerindeki etkisi: a) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.15$ m/yıl, $\theta = 0.15$, $\epsilon_a = 0.01$, $\lambda = 0.01$, b) $K_d = 0.1$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.15$ m/yıl, $\theta = 0.15$, $\epsilon_a = 0.01$, $\lambda = 0$.
 Figure 2. Effect of degradation and sorption on gas concentration profiles: a) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.15$ m/year, $\theta = 0.15$, $\epsilon_a = 0.01$, $\lambda = 0.01$, b) $K_d = 0.1$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.15$ m/year, $\theta = 0.15$, $\epsilon_a = 0.01$, $\lambda = 0$.

gecikmesine neden olabilir (Şekil 3a). Örneğin, 20 m derinlikteki bir su tablasına ($q_s = 0.5$ m/yıl, $\theta = 0.25$) beslenim 10 yılda ulaşırken ($t = 20 \text{ m} * q_s / \theta$), 1990 yılında su tablasında gözlenen CFC-11 derişiminin ($C(20 \text{ m}, 1990)$) 1975 yılındaki atmosferik derişime (Şekil 3b) eşit olması durumunda bu derinlik için zaman gecikmesi 15 yıl düzeyinde olacaktır. Bu durumda su tablası için hidrolik yaş 10 yıl iken CFC model yaşı 15 yıl ve zaman gecikmesi ise 5 yıl olmaktadır.

DOZ gaz derişim profillerine yönelik yukarıdaki değerlendirmeler özellikle difüzyon ağırlıklı gaz taşınımının söz konusu olduğu DOZ'la temasta bulunan su tablasında zaman gecikmesinin daha büyük olacağını göstermektedir. Şekil 4a'da difüzyon ağırlıklı taşınımına bağlı olarak, CFC-11 için hesaplanan ZG'nin hem derinlik boyunca, hem de günümüze doğru artış gösterdiği gözlenmektedir. Atmosferik CFC derişimlerinde 1990 yılından sonra ortaya çıkan azalmadan dolayı (bkz. Şekil 3b) bu yıldan sonraki dönem için DOZ gaz derişimlerinden hareketle ZG değerinin güvenilir bir biçimde belirlenmesi mümkün değildir. Diğer bir deyişle, bu zaman aralığında belirli bir derinlik için hesaplanan gaz derişimleri $C(z,t)$ birden fazla yıla ait atmosferik derişim değerine ($C_i[t]$) yakınlık göstermektedir. Şekil 3a'da belirtilen ZG değerleri hesaplanan $C(z,t)$ değerlerinin 1995 öncesi ($C_i[t]$) değerleri ile karşılaştırılması sonucunda belirlenmiştir. Difüzyon ağırlıklı taşınımında ZG'nin derinlikle değişimi (ZG gradyanı) DOZ boyunca genellikle sabit olup, yıllar arasında atmosferik derişim artışına bağlı kısmi farklılıkların oluştuğu gözlenmektedir.

Difüzyon ağırlıklı taşınım koşullarında maksimum gaz nüfuz etme derinliği, toplam poroziteden bağımsız olarak, büyük oranda θ/ϵ_a oranı tarafından belirlenmektedir. Ortamda $\theta > \epsilon_a$ olduğunda, derinlere doğru gaz girişi hava dolu porozitenin küçük olması ve gaz fazdaki difüzyon akınının küçük olması ve gaz fazındaki advectif akıdan daha düşük olması nedeniyle azalmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak anılan koşullarda ZG gradyanı oldukça yüksek değerler almakta, sıfır derinliklerde bile yüksek ZG değerleri ile karşılaşılabilir (bkz. Şekil 4a). Diğer bir deyişle, bu koşullarda sıfır su tablasının varlığı halinde bile CFC'ların yeraltısuyunda yaş tayini amacıyla kullanılması oldukça kısıtlanmaktadır. Ortamda θ/ϵ_a oranının azalması difüzyon gaz taşınımını arttırmakta, buna bağlı olarak da hem ZG gradyanı, hem de ZG değerleri azalmaktadır (Şekil 4b). Pratikte sıklıkla karşılaşılan θ ve ϵ_a değerlerine sahip bir ortamda taşınımın hem difüzyon, hem de advectif ağırlıklı olarak gerçekleşmesi durumunda ZG'nin zamana bağlı değişimi Şekil 3a'dakine benzer olmaktadır. Bununla birlikte, toplam akı içinde advectif bileşenin artmasından dolayı ZG değerleri genel olarak kısmi bir azalma göstermektedir (örğ. $t=1990$, $z=100$ m derinlik, $q_s=0.45$ m/yıl, $\theta=0.15$ ve $\epsilon_a=0.20$ için 7 yıl).

Zaman gecikmesi, ancak advectif ağırlıklı taşınımın etkili olduğu ortamlarda, θ/ϵ_a oranının yeterince yüksek olması durumunda küçük değerler almaktadır (Şekil 5a, b, c ve d). Bu tür durumlar, DOZ'nun oldukça yüksek su içeriğine sahip olduğu koşullara karşılık gelmektedir. Örneğin, Şekil 5b, c ve d'de belirtilen koşullarda 50–70



Şekil 3. a): Difüzyif ağırlıklı taşınımında zaman gecikmesinin yıllara ve derinliğe bağlı olarak değişimi ($K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.00$ m/yıl, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.20$, $\lambda = 0$), b) CFC-11 ve CFC-12 için atmosferik derişim değerlerinin zamana bağlı değişimi.

Figure 3. a): Spatial and temporal variation of time lag under diffusion dominated transport conditions ($K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.00$ m/year, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.20$, $\lambda = 0$), b) Temporal variation of atmospheric CFC-11 and CFC-12 concentrations.

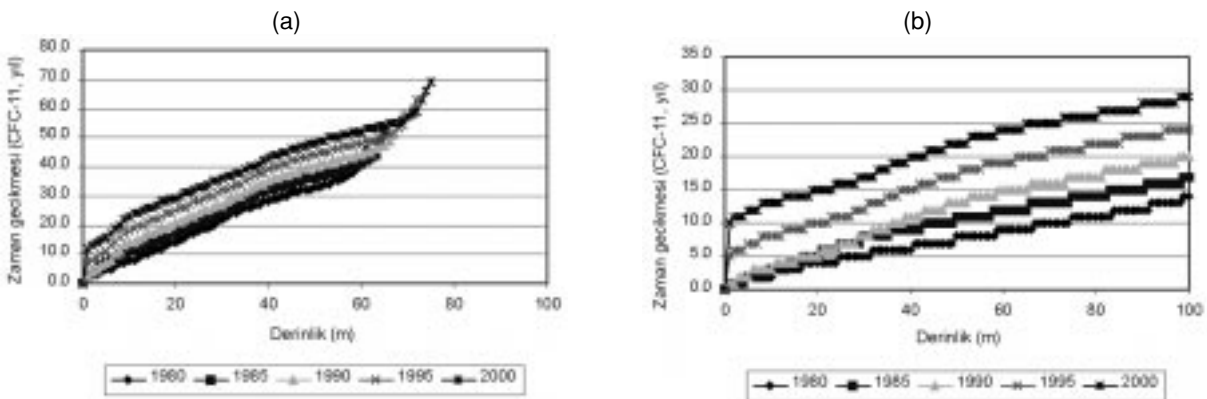
m'ye kadar olan DOZ derinliklerinde ZG değeri 1-3 yıl kadar küçük değerler alabilmekte olup, bu değerler CFC gazları için analitik hata sınırı düzeyindedir. Adveksiyon ağırlıklı taşınım koşullarında DOZ'un derişim cephesine karşılık gelen bölümlerinde ZG değerleri kısa derinlik aralığında önemli değişimler göstermektedir. Bu durum, su tablası derinliğinin kesin olarak belirlenemediği durumlarda ZG'nin güvenilir biçimde belirlenmesini engelleyecektir.

Derişim üzerindeki doğrusal ve doğrusal olmayan etkilerinden dolayı tutulma ve bozunmanın ZG üzerindeki etkileri farklı olmaktadır. Tutulma, tüm derinlik profili boyunca ZG gradyanını de-

ğiştirmemekle birlikte, gecikmenin daha sığ derinliklerde oluşmasına neden olmaktadır. Buna karşın, küçük miktardaki bozunma genel olarak ZG gradyanının tüm profil boyunca değişmesine neden olmaktadır. Örneğin, $\lambda = 0.01$ yıl⁻¹ olması durumunda Şekil 5b'de verilen ZG profilleri Şekil 5a'dakilere dönüşmektedir. Dolayısıyla, DOZ'da ZG değişiminin güvenilir biçimde belirlenebilmesi için diğer parametrelerin yanısıra, tutulma ve bozunmanın da dikkate alınması gerekmektedir.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Matematiksel olarak kesin çözümler üretmekle birlikte, yukarıdaki değerlendirmelerde kullanı-

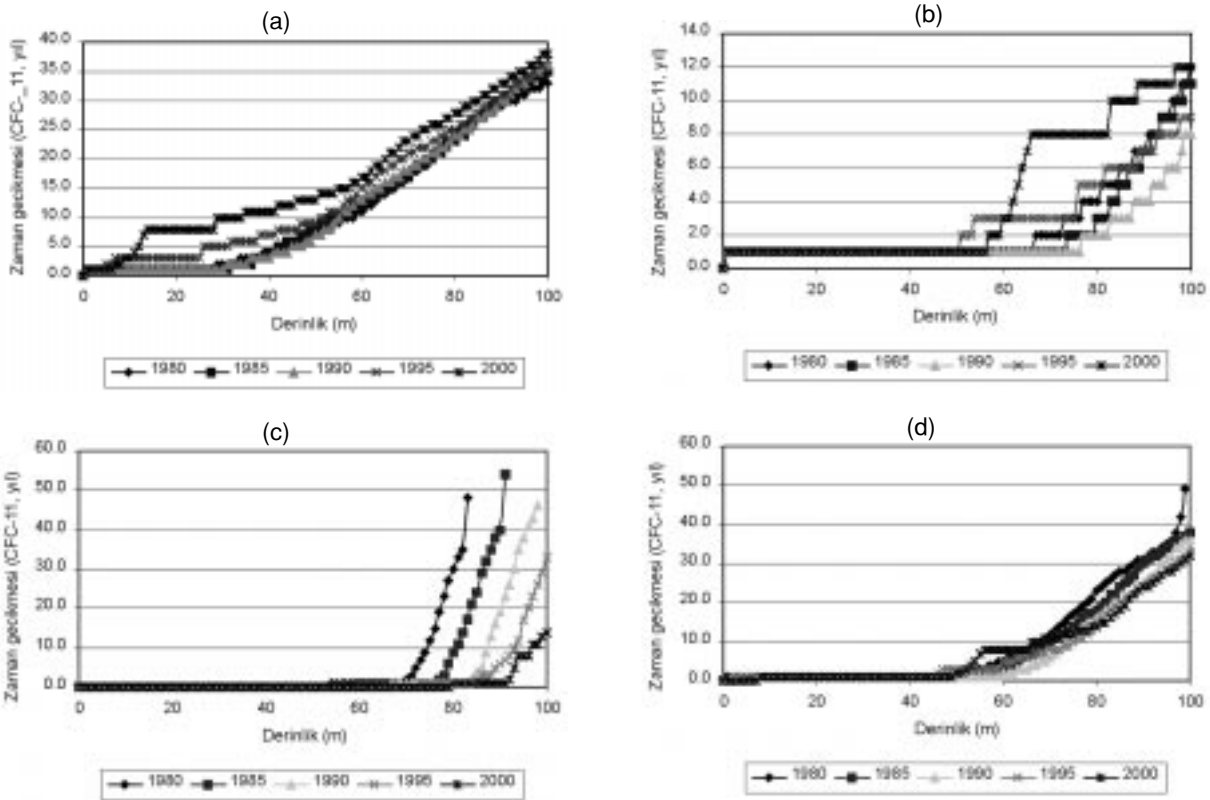


Şekil 4. Difüzyif ağırlıklı taşınımında zaman gecikmesi değerlerinin farklı θ/ε_a oranlarına bağlı olarak değişimi: (a) $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.05$, (b) $\theta = 0.05$, $\varepsilon_a = 0.15$ (heriki durum için $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.00$ m/yıl, $\lambda = 0$).

Figure 4. Variation of time lag depending on various q/ea ratios under diffusion dominated transport conditions: (a) $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.05$, (b) $\theta = 0.05$, $\varepsilon_a = 0.15$ (for both case $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.00$ m/year, $\lambda = 0$).

lan tek boyutlu analitik çözümün her türden DOZ ortamında kullanılması mümkün olmayabilir. Eşitlik 11a'nın çözümü yarı-sonsuz sınır koşulu için geliştirilmiş olup, çözüm su tablasının sonsuz derinlikte olduğu varsayımına dayanmaktadır. Taşınımın ağırlıklı olarak difüzyif karakterde olduğu ortamlarda sığ derinlikte yer alan su tablası akım olmayan sınır koşulunu oluşturacaktır. Bu durumda, en azından, kuramsal olarak 12 numaralı eşitliğin söz konusu durumlara uygun olmadığı düşünülebilir. Öte yandan, taşınımında sıvı adveksiyonunun ağırlıklı olması durumunda ise, su tablası akı önünde önemli bir engel oluşturmayacağından 12 numaralı eşitliğin gerçekçi sonuçlar üretmesi beklenebilir. Konuyla ilgili ilgi çekici başka bir durum ise, sonlu uzunluktaki kolonlar üzerinde yapılan laboratuvar deneylerinde ortaya çıkmıştır. Bu çalışmalarda, deneysel gözlemlerin 11a numaralı eşitliğin sonlu sınır koşul-

ları için elde edilen sonuçlarından çok, yarı-sonsuz sınır koşulu için elde edilen çözümlere uyum gösterdiği belirlenmiştir (Schwartz vd., 1999). Ayrıca, Bear (1979) tarafından advectif-dispersif taşınım eşitliğinin sonlu, sonsuz ve yarı-sonsuz sınır koşulları için üretilen çözümleri arasında önemli bir fark olmadığı, deneysel gözlemler ile yarı-sonsuz koşul çözümlerinin oldukça iyi yakınsadıkları belirtilmektedir. Bu durumda, Eşitlik 12 ile verilen çözümün pek çok pratik koşul için uygun olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan, 11a numaralı eşitliğin bozunma sürecini içermiyen şekli ile sonlu sınır koşulları için çözümü Schwartz vd. (1999) ve Liej ve Toride (1998) tarafından verilmiştir. Bununla birlikte, derinlik ve sıvı akısına bağlı değişken parametreler içermesinden dolayı söz konusu çözüm ile her su tablası derinliği için genel hesaplamalar yapılması mümkün değildir. Ayrıca, Eşitlik 12 ile verilen çö-



Şekil 5. Adveksiyon ağırlıklı taşınımında CFC-11 zaman gecikmesi değerlerinin değişimi: a) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.250$ m/yıl, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.05$, $\lambda = 0$, b) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.450$ m/yıl, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.05$, $\lambda = 0$, c) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.250$ m/yıl, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.01$, $\lambda = 0$, d) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.450$ m/yıl, $\theta = 0.25$, $\varepsilon_a = 0.05$, $\lambda = 0$.

Figure 5. Variation of CFC-11 time lags under advection dominated transport: a) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.250$ m/year, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.05$, $\lambda = 0$, b) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.450$ m/year, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.05$, $\lambda = 0$, c) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.250$ m/year, $\theta = 0.15$, $\varepsilon_a = 0.01$, $\lambda = 0$, d) $K_d = 0$, $K_w = 0.51$, $q_s = 0.450$ m/year, $\theta = 0.25$, $\varepsilon_a = 0.05$, $\lambda = 0$.

zümün pek çok DOZ ortamında kullanılabilceği varsayılrsa bile, eşitliğin dayandığı advektif-difü- zif/dispersif taşınım (ADT) modeli her litolojik or- tamda geçerli olmayabilir. ADT modeli adveksi- yonun basit bir doğrusal ilişki ile birbirine eklene- bildiği, difüzyonun gözenekli ortamın tortusite ve gaz doygunluğu çarpanı ile Fick yasası kullanı- larak ifade edilebildiği varsayımına dayanmakta- dır. Bununla birlikte, Thorstenson ve Pollock (1989) Fick yasasının özellikle düşük permeabi- liteli ortamda yetersiz olduğunu belirterek, bu gi- bi ortamlarda gazların kinetik teorisine dayalı tozlu-gaz (dusty-gas) modelinin kullanılması ge- rektiğini öne sürmüşlerdir. Bu önerme, yakın geçmişteki uygulamalı çalışmalarla da destek- lenmiştir (Webb ve Pruess,1999). Tüm bunlara karşın, CFC yaş belirleme yönteminin düşük permeabiliteli ortamlarda geniş bir uygulama alanı bulması mümkün olmamakla birlikte, anı- lan gelişmeler gerektiğinde dikkate alınmalıdır.

Taneli DOZ'larda önemli bir etkisi olmayan baro- metrik pompalama ile advektif gaz taşınımının (Masmann ve Farrier, 1992) çatlaklı sistemlerde önemli miktarda gaz taşınımı sağlayabileceği bi- linmektedir (Nilson vd., 1991). Benzer şekilde, farklı kotlarda yer alan çatlaklar, ya da karstik erime kanalları aracılığı ile atmosferik havanın DOZ içinde dolaşması da mümkün olan bir sü- reçtir (Nilson vd., 1991). Örneğin, Orta Toros- lar'da yer alan Pınargözü mağarasının 1500 m kotunda yer alan, 0.5 m² genişlikteki ağzından 166 km/sa'lik hızla dışa doğru hava akımı oluş- tuğu gözlenmiştir (Bakalowicz, 1972; Bayarı ve Özbek, 1995). Speleolojik araştırmalar, mağara- daki karstik kanalların 3000 m kotuna kadar uzandığını göstermiştir. Bu durumda, çatlaklı ve karstik DOZ'larda ZG değerlerinin düşük değer- lere sahip olabilecekleri anlaşılmaktadır.

CFC'ların doygun ve doygun olmayan zondaki derişimleri arasında ilginç bir çelişki Central Ida- ho'da Busenberg vd. (1993) tarafından saptan- mıştır. Söz konusu alanda, 90 m derinlikte bulu- nan su tablasında ölçülen CFC derişimlerinin DOZ'daki değerlerden daha yüksek olduğu göz- lenmiştir. Bu durum, su tablasının DOZ'daki makro gözenekler ve çatlaklar boyunca atmosferle temasta olması, ya da yeraltısuyunun daha uzak lokasyonlarda, DOZ'nun çok daha ince ol- duğu bölgelerden besleniyor olabileceği varsay- ımları ile açıklanmaya çalışılmıştır. Doğal ola- rak bu çalışmada kullanılan ADT eşitliği ile mak- ro gözenekler, ya da çatlaklar boyunca taşını- mın temsil edilmesi mümkün değildir.

Doygun olmayan zonda CFC taşınımı hakkında yapılan değerlendirmeler, zaman gecikmesinin yalnızca önemli düzeyde advektif ağırlıklı taşı- nım koşullarında küçük değerler alacağını gös- termektedir. Difüzif taşınım koşullarının ağırlığı- nın artması ile birlikte zaman gecikmesi CFC yaş tayin yönteminin uygulanmasını engelleyecek düzeyde büyük değerlere ulaşabilir. Zaman ge- cikmesinin büyüklüğü, önemli oranda taşınım tü- rünü belirleyen toplam porozite, su ve havayla dolu porozite, gaz ve sıvı faz tortusitesi ile doy- gun olmayan zon kalınlığı tarafından belirlen- mektedir. Ortam koşullarına bağlı olarak; tutul- ma, bozunma, barometrik pompalama, ya da to- poğrafyaya bağlı hava dolaşımı gibi etkenler de zaman gecikmesi değeri üzerinde önemli etkiye sahip olabilirler. Bu çalışmada sunulan tek bo- yutlu analitik çözüm, yerel ölçekte taşınımın in- celenmesi açısından pratik olarak kullanılabilirse de, geniş ölçekli akifer sistemlerine yönelik çalış- malarda advektif-difüzif taşınım eşitliğinin sayı- sal modeller aracılığı ile çözülmesi gerekecektir.

KAYNAKLAR

- Bakalowicz, M., 1972. La riviere souterraine de Pinar- gözü (Taurus, Turquie), Spelunca, 27(1), 93-103.
- Bayarı, C.S., and Özbek, O., 1995. An inventory of karstic caves in the Taurus Mountain Ran- ge (Southern Turkey); Preliminary evaluati- on of geographic and hydrologic features, Caves and Karst Science, 21(3), 81-92.
- Bear, J., 1979. Hydraulics of Groundwater. McGraw- Hill Inc., New York, 569 pp.
- Bullister, J.L., and Lee, B., 1995. Chlorofluorocarbon- 11 removal in anoxic marine waters. Ge- ophysical Research Letters, 22, 1893- 1896.
- Busenberg, E., and Plummer, L.N., 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl₃F) and (CCl₂F₂) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of Cent- ral Oklahoma. Water Resources Rese- arch, 28 (9), 2257-2283.
- Busenberg, E., Weeks, E.P., Plummer, N.L., and Bartholomay, R.C., 1993. Age dating gro- undwater by using chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂), and distribution of chlorofluorocarbons in the unsaturated zone, Snake River Plain Aquifer. Idaho Nat- ional Engineering Laboratory, Idaho, U.S. Geological Survey, Water Resources In- vestigation Report No. 93-4054, 47 pp.
- Ciccioli, P., Cooper, W.T., Hammer, P.M., and Hayes, J.M., 1980. Organic solute-mineral surface

- interactions: A new method for determination of groundwater velocities. *Water Resources Research*, 16 (1), 217-233.
- Cook, P.G., and Solomon, D.K., 1995. Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and Krypton-85. *Water Resources Research*, 31 (2), 263-270.
- 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), 425-434.
- Denovan, B.A., and Strand, S.E., 1992. Biological degradation of chlorofluorocarbons in anaerobic environments. *Chemosphere*, 24, 935-940.
- Dillon, P.J., 1989. An analytical model of contaminant transport from diffuse sources in saturated porous media. *Water Resources Research*, 25 (6), 1208-1218.
- Dunkle, S.E.A., Plummer, L.N., Busenberg, E., Phillips, A.P.P., 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 (12), 3837-3860.
- Ekwurzel, B., Schlosser, P., Smethie, W.M., Plummer, L.N., Busenberg, E., Michel, R.L., Weppernig, 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 (6), 1693-1708.
- Hammer, P.M., and Hayes, J.M., 1978. Exploratory analyses of trichlorofluoromethane (F-11) in North Atlantic water columns. *Geophysical Research Letters*, 5, 645-648.
- Johnson, A.I., 1967. Specific Yield – Compilation of specific yield for various materials. *Geological Survey Water-Supply Paper 1662-D*, 74 pp.
- Johnston, C.T., Cook, P.G., Frappe, S.K., Plummer, L.N., Busenberg, E., and Blackport, R.J., 1998. Groundwater age and nitrate distribution within a glacial aquifer beneath a thick unsaturated zone. *Ground Water*, 36, 171-180.
- Khalil, M.A.K., and Rasmussen, R.A., 1989. The potential of the soils as a sink of chlorofluorocarbons and other man-made chlorofluorocarbons. *Geophysical Research Letters*, 16 (7), 679-682.
- Liej, F.J., and Toride, N., 1998. Analytical solutions for solute transport in finite soil columns with arbitrary initial distributions. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 855-864.
- Lovley, D.R., and Woodward, J.C. 1992. Consumption of freons CFC-11 and CFC-12 by anaerobic sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 26, 925-929.
- Massmann, J., and Farrier, D.F., 1992. Effects of atmospheric pressure on gas transport in the vadose zone. *Water Resources Research*, 28 (3), 777-791.
- Millington, R.J., 1959. Gas diffusion in porous media. *Science*, 130, 100-102.
- Nilson, R.H., Peterson, E.W., Lie, K.H., Burkhard, N.R., and Hearst, J.R., 1991. Atmospheric pumping: A mechanism causing vertical transport of contaminated gases through fractured permeable media. *Journal of Geophysical Research*, 96 (B13), 21933-21948.
- OCMIP, 2000. Ocean carbon-cycle model intercomparison project. IGBP, Global, Analysis, Interpretation And Modeling Task Force, <http://www.lpsl.jussieu.fr/OCMIP> (November 15, 2001).
- Perry, E.B., Vulava, V.M., Romanek, C.S., and Seaman, J.C., 1999. Multiple inert dissolved gases as hydrogeologic tracers in laboratory column studies. AGU 1999 Fall Meeting, San Francisco, CA. American Geophysical Union, Washington DC, 253 pp.
- Rowland, F.S., and Molina, M.J., 1975. Chlorofluoromethanes in the environment. *Reviews of Geophysics*, 13, 1-35.
- Schwartz, R.C., McInnes, K.J., Juo, A.S.R., and Wilding, L.P., 1999. Boundary effects on solute transport in finite soil columns. *Water Resources Research*, 35 (3), 671-681.
- Thorstenson, D.C., and Pollock, D.W., 1989. Gas transport in unsaturated zones: multicomponent systems and the adequacy of Fick's Laws. *Water Resources Research*, 25 (3), 477-507.
- Warner, M.J., and Weiss, R.F., 1985. Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep Sea Research*, 32 (12), 1485-1497.
- Webb, S.W., and Pruess, K., 1999. Evaluation of Fick's law for trace gas diffusion in porous media. AGU 1994 Fall Meeting, San Francisco, CA. American Geophysical Union, Washington DC, 253 pp.
- Weeks, E.P., Earp, D.E., and Thompson, G.M., 1982. Use of atmospheric fluorocarbons to determine the diffusion parameters of the unsaturated zone in the Southern High Plains of Texas. *Water Resources Research*, 18 (5), 1365-1378.