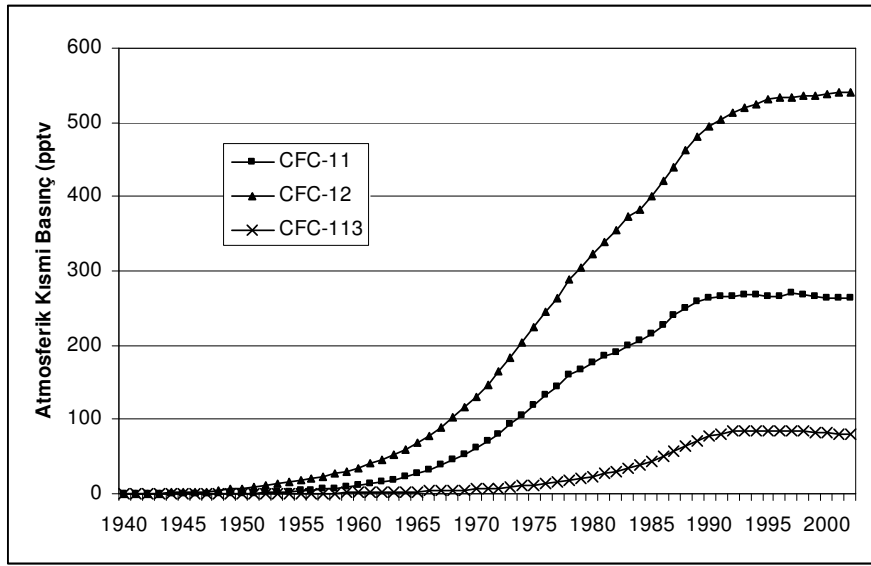


KLOROFLOROKARBON (CFC) GAZLARININ YERALTISUYU ÇALIŞMALARINDA KULLANIMI

Ozon tabakasında yarattığı inceltisi etkisi ile yakından bilinen Kloroflorokarbon (CFC) grubu gazlar yeraltısuyu geçiş süresi hesaplamasında kullanılabilir. CFC grubu gazlar 1940'lı yıllardan itibaren yaygın olarak soğutucu ve püskürtücü gaz olarak kullanılmaktadır. Atmosferik CFC ölçümleri 1978 sonrasında ABD Ulusal Okyanus ve Atmosfer Araştırmaları Ajansı (NOAA: National Oceanic and Atmospheric Agency) tarafından yürütülen uluslararası bir gözlem programı çerçevesinde yedi farklı gözlem istasyonunda düzenli olarak yapılmaktadır. 1978 öncesi atmosferik CFC derişimleri üretim verilerinden tahmin edilerek hesaplanmıştır. Kuzey yarı küre için CFC-11, CFC-12 ve CFC-113 gazlarının atmosferik bollukları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. CFC gazlarının 1940-2002 döneminde atmosferik kısmi basınçları.

1987 yılında Montreal'de imzalanan bir protokol ile CFC üretiminin sınırlandırılmasına karar verilmiştir. Bu protokol gereğince CFC üretimi, astım tedavisi için kullanılacak küçük miktarlar dışında 1996 Ocak ayında durdurulmuştur. Üretimi durdurulan CFC gazlarının yerine atmosferik ömrü daha kısa olan hidrokloroflorokarbon (HCFC) gazlarının kullanımı yaygınlaşmaktadır. HCFC gazlarının atmosferik ömürleri CFC'lara oranla daha kısa olduğunda ozon tabakasına verdikleri zarar daha azdır.

Atmosferde zaman içinde değişen bolluklarda bulunan CFC gazları yağış suları ile birlikte suda çözülmüş olarak yeraltısuyuna ulaşmaktadır. CFC gazlarının zaman içindeki atmosferik bollukları farklı olduğundan yeraltısuyunda ölçülen CFC derişimi beslenimin gerçekleştiği zamanı göstermektedir.

CFC gaz analizi için yeraltısuyu örnekleme ve analizi

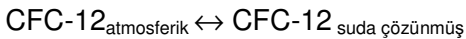
CFC gaz analizi için gerekli yalaşık 50cm³ hacmindeki su örneği, bakır borular yada cam şişeler ile alınmaktadır. Örnekleme sırasında örneğin atmosfer ile temas etmeden kapalı bir düzenek ile örnekleme için kullanılacak bakır boru yada cam şişeye doldurulması ve iyice izole edilmesi önemlidir. Örnekleme sırasında atmosferik kirlilik örneğin CFC gaz içeriğini değiştireceğinden özel bir hassasiyet gösterilmesi gereklidir. Herbir örnekleme noktasından en az 3 örnek alınarak; örnekleme ve saklama koşullarının etkisi belirlenmektedir. CFC gazlarının analizi özel bir tuzaklama düzeneğine bağlı gaz kromatografi cihazı ile yapılmaktadır.

CFC gazlarının yeraltısuyundaki çözünürlükleri

Atmosferik CFC gazlarının yeraltısuyuna geçişi doymamış zondaki gözenek suyunun aynı zondaki atmosferle temas etmesi sırasında olmaktadır. Doymamış zondaki hava boşlukları atmosferle bağlantılıdır. Atmosferle bağlantılı bu boşluklar bu bölgedeki gözenek suyunun gerçekte atmosferik hava ile temas etmesini sağlamaktadır. Sonuç olarak gözenek suyunun, su tablasına doğru hareketi sırasında su ve havayı oluşturan gazlar arasında kimyasal denge oluşmaktadır. Gazların sudaki çözünürlüğü (ya da gaz-su fazları arasındaki kimyasal denge) Henry yasasına göre gerçekleşmektedir.

Henry yasasına göre, gaz ve sıvı fazlar (burada atmosfer ve gözenek suyu) 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 (K) olarak adlandırılır. Denge sabiti, gazların suya difüzyonu (ya da tersi) söz konusu olduğunda Henry Sabiti (K_H) olarak da anılır. Kimyasal denge sıcaklıkla değişeceğinden, Henry sabitinin değeri ancak belirli bir sıcaklık için sabittir. Denge sabiti üzerinde etkili olan bir diğer etkende basınçtır. Beslenme anında etkili olan hidrostatik basınç değerleri aralığında (0-5/10 atm) basınç değişiminin Henry sabiti üzerindeki etkisi ihmal edilebilecek düzeyde olduğundan bu etken çoğunlukla dikkate alınmaz .

Örnek olarak, doymamış zon atmosferindeki CFC-12 kısmi basıncı ile gözenek suyunun CFC-12 derişimi arasındaki tepkime



şeklinde olup, su ve havanın CFC derişimleri arasındaki ilişki

$$K_{\text{CFC-12}} = [\text{CFC-12}] / P_{\text{CFC-12}}$$

eşitliği ile belirlenir.

Burada;

K_{CFC-12} : değeri sıcaklıkla değişen denge sabiti ($\text{mol l}^{-1} \text{atm}^{-1}$),

P_{CFC-12} : CFC-12 gaz derişimi ya da kısmi basıncı (atm) ve,

[CFC-12]: suda fiziksel olarak çözünmüş CFC-12 derişimidir (mol l^{-1}).

Dolayısıyla belirli bir atmosferik CFC kısmi basıncı için belirli bir sıcaklıkta bu atmosferle temasta (dengede) olan bir yeraltısuyunun CFC derişimi sabittir. Sıvı ve gaz fazlar arasındaki bu denge ilişkisi CFC gazlarına dayalı yaş belirleme hesaplamalarının temelini oluşturmaktadır.

K_H (ya da Henry sabiti) ortam sıcaklığı ve çözeltilinin tuzluluğuna bağlı olarak değişim göstermektedir. CFC gazları için çözünlük denge sabiti (K_H) aşağıda verilen ampirik eşitlik ile hesaplanabilmektedir (Busenberg ve Plummer, 1992).

$$\ln K_H = a_1 + a_2 (100/T) + a_3 \ln (T/100) + S [b_1 + b_2 (T/100) + b_3 (T/100)^2] \quad (2)$$

Burada;

$\ln K_H$: gaz (CFC) çözünlük denge sabitinin doğal logaritması,

T: mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{Kelvin}$, $1^{\circ}\text{C} = 273.15^{\circ}\text{K}$)

S: tuzluluk (salinity, ppt, ‰),

a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 ve b_3 : sabitlerdir.

Eşitlik (2)'de verilen sabitlerin değerleri Warner ve Weiss (1985) tarafından deneysel çalışmalar sonucunda hassas biçimde belirlenmiştir. İki farklı derişim birimi için belirlenen katsayılar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

CFC-11 ve CFC-12 çözünlük sabiti hesaplaması için gerekli sabitler (Warner and Weis, 1985).

	$K_H (\text{mol l}^{-1} \text{atm}^{-1})$		$K_H (\text{mol kg}^{-1} \text{atm}^{-1})$	
	CFC-11	CFC-12	CFC-11	CFC-12
a_1	-134.1536	-122.3246	-136.2685	-124.4395
a_2	203.2156	182.5306	206.1150	185.4299
a_3	56.2320	50.5898	57.2805	51.6383
b_1	-0.144449	-0.145633	-0.148598	-0.149779
b_2	0.092952	0.092509	0.095114	0.094668
b_3	-0.0159977	-0.0156627	-0.0163396	-0.0160043

Eşitlik 2'deki tuzluluk (S) parametresinin değeri çözeltilinin toplam iyon içeriğine ya da özgül elektriksel iletkenliğe bağlı olarak değişmektedir. Özgül elektriksel iletkenlik ile tuzluluk arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir;

$$S = 5.9950 \cdot 10^{-8} C_4 - 2.310 \cdot 10^{-5} C_3 + 3.4346 \cdot 10^{-3} C_2 + 5.3532 \cdot 10^{-1} C - 1.5494 \cdot 10^{-2} \quad (3)$$

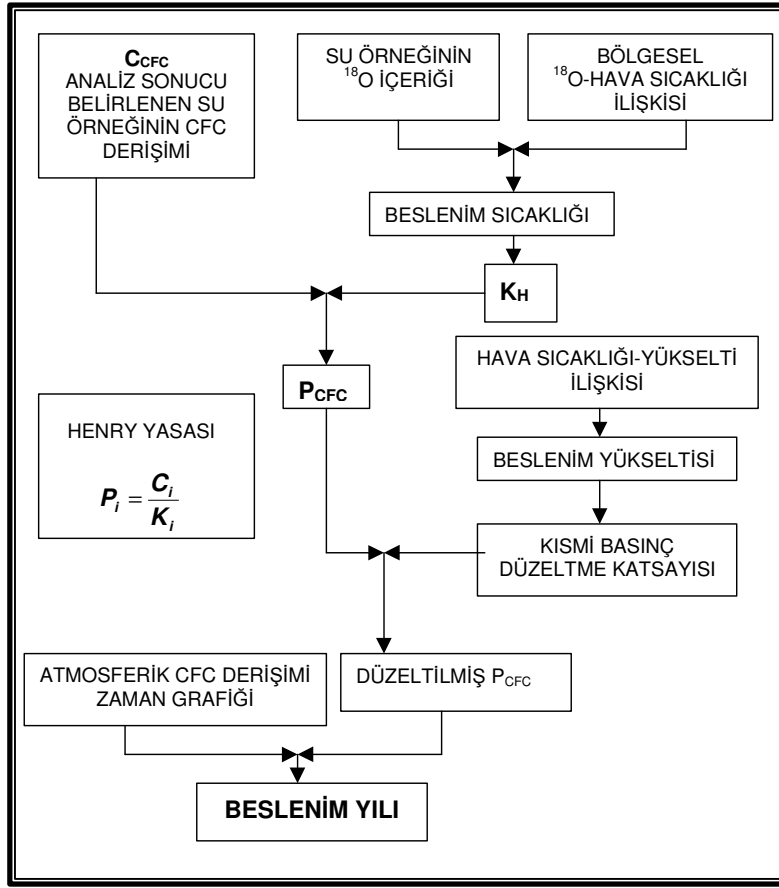
şeklinde verilmiş olup, S ppt biriminde tuzluluk ve C miliSiemens/cm biriminde özgül elektriksel iletkenliği (25°C'deki elektriksel iletkenlik) ifade etmektedir.

Beslenme suyu tuzluluk değerinin KH üzerindeki etkisinin analitik hassaslık sınırının çok altında kaldığı anlaşıldığından tuzluluğun çözünürlüğe etkisi ileriki hesaplamalarda dikkate alınmayacaktır. Bu durumda KH değerlerinin yalnızca ortam (beslenme) sıcaklığına bağlı olarak değişimi dikkate alınmıştır.

CFC analizlerinden itibaren geçiş süresi hesaplaması

Gazların sudaki çözünürlükleri sıcaklık, basınç ve suyun kimyasal içeriğine bağlıdır. Sıcaklık ve basınç sırası ile yeraltısuyunun beslenme sıcaklığı ve beslenme yükselteleridir. Yeraltısuyunun CFC içeriği, beslenme sıcaklığı ve beslenme yükseltisi bilindiğinde, bu yeraltısuyu ile dengede olan atmosferik CFC kısmi basıncı Henry Yasası ile hesaplanabilmektedir. Atmosferik CFC kısmi basınç değerlerinin yıllara göre gösterdikleri değişim bilindiğinden hesaplanan CFC kısmi basıncına karşılık gelen yıl 'yeraltısuyu beslenme yılı'nı vermektedir. Yeraltısuyu CFC yaşı beslenme ve örnekleme yılları arasındaki farktan hesaplanır. Yeraltısuyu CFC yaşı belirleme hesaplamalarında izlenen işlem basamakları Şekil 2'de verilmiştir.

Bu yaklaşım ile hesaplanan yeraltısuyu CFC yaşlarının hassasiyeti, gaz kromatografi sistemlerinin analitik hassasiyetleri ve atmosferik CFC derişimindeki olası salınım ve gözlem hataları dikkate alındığında, CFC yaş değerlerinin hassaslığı +/- 1-3 yıl olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2. CFC gazları kullanılarak yeraltısuyu beslenme yılının belirlenmesindeki işlem basamakları

Örnek Hesaplama

Yerköprü-I kaynağına ait iki ayrı örneğin CFC-12 derişimleri 0.996 pikomol/kgH₂O ve 0.903 pikomol/kgH₂O olarak ölçülmüştür. Yeraltısuyu CFC derişim değerlerinin kendi aralarındaki uyumu örnekleme sırasında atmosferik kirlenmenin oluşmadığının göstergesidir. Bu kaynaktan boşalan yeraltısuyunun beslenme sıcaklığının belirlenmesinde yeraltısuyunun $\delta^{18}\text{O}$ içeriğinden yararlanılmıştır. Yeraltısuyunun 1997 yılında belirlenen $\delta^{18}\text{O}$ içeriği -10.66 ‰ V-SMOW dur. Dansgaard (1964) tarafından verilen ^{18}O /ortalama yüzey hava sıcaklığı ilişkisine ($\delta^{18}\text{O}=0.7 \cdot \text{Sıcaklık}(\text{°C})-13.6$) göre belirtilen izotop içeriğine karşılık gelen ortalama yeraltısuyu beslenme sıcaklığı 3.92°C'dir. Aladağ akiferi ve dolayında yer alan DMİ (Devlet Meteoroloji İşleri) istasyonlarının uzun dönem ortalama hava sıcaklığı ve istasyon yükselteleri arasındaki ilişkiden (Yükselti (m)= Ortalama sıcaklık (°C)*(-108) + 2289) yararlanarak beslenme sıcaklığına karşılık gelen yükselti 1865 m olarak hesaplanmıştır.

Yerköprü-I kaynağı beslenme suyu sıcaklığına karşılık gelen CFC-12 denge sabiti değeri Bullister ve Weiss (1988) tarafından verilen katsayılar kullanılarak 3.92°C'lik beslenme sıcaklığı ve 0 ‰ tuzluluk değerleri için $K_{\text{CFC-12}}= 0.00752$ olarak belirlenmiştir. Bu değer ve Yerköprü-I kaynağı'na ait

örneklerin CFC-12 derişimlerinin (sırasıyla $C_{\text{CFC-12}} = 0.996$ pikomol/kgH₂O ve $C_{\text{CFC-12}} = 0.903$ pikomol/kgH₂O) ($K_{\text{CFC-12}} = [\text{CFC-12}] / P_{\text{CFC-12}}$) eşitliğinde yerine konulmasıyla, örneklerle dengede olan atmosferik CFC-12 kısmi basınçları belirlenmiştir. Henry yasasında genellikle derişim birimi mol/kgH₂O yerine picomol/ kgH₂O (10^{-12} mol) şeklinde kullanılmakta, buna karşılık hesaplanan kısmi basınç değerleri de atm yerine pptv (parts per trillion by volume, hacimca trilyonda 1 kısım: 10^{-12} atm) olarak ifade edilmektedir.

Bu aşamada, beslenme yılının saptanabilmesi için hesaplanan PCFC değerlerinin Şekil 1'de verilen atmosferik derişim-zaman grafiği ile karşılaştırılması gerekmektedir. Bununla birlikte, grafikteki değerler deniz seviyesi için verildiğinden, hesaplanan değerlerin önce deniz seviyesindeki atmosferik basınca göre düzeltilmesi gerekir. Hesaplanan $P_{\text{CFC-12}}$ değerlerinin deniz seviyesindeki eşdeğerlerinin belirlenmesi amacıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$P_{\text{CFC-12 (DS)}} = P_{\text{CFC-12 (BA)}} / Df$$

Burada;

$P_{\text{CFC-12 (DS)}}$ = Deniz seviyesindeki PCFC-12 (atm) değeri,

$P_{\text{CFC-12 (BA)}}$ = Beslenme alanının yükseltisinde PCFC-12 (atm) değeri ve

Df: Düzeltme faktörüdür (boyutsuz).

Yükselti ile atmosferik basınç arasındaki ilişki Manual of Barometry (1963) tarafından belirlenmiş olup; Df değeri -BA beslenme alanı yükseltisini (metre) belirtmek üzere- aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$Df = (1 - 0.0065 * BA \text{ (m)}) / 288.16) 5.2561$$

Yerköprü kaynağına ait beslenme alanı yükseltisine (1865 m) karşılık gelen Df değeri (0.79) kullanılarak yapılan düzeltmeden sonra örneklerin deniz seviyesindeki atmosferik CFC-12 kısmi basınçları sırasıyla, PCFC-12=165.9pptv ve PCFC-12= 150.4pptv olarak belirlenmiştir. Her iki örneğin düzeltilmiş CFC-12 kısmi basınç değerlerinin atmosferik CFC derişim grafiği (Şekil 1) ile karşılaştırılması sonucunda CFC-12 beslenme yıllarının **1972** ve **1971** olarak belirlenmiştir. Bu durumda, Yerköprü-I örneklerinin CFC-12 yaşları arasındaki farkın analitik hata sınırları içinde kabul edilebilir düzeyde olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar 1997 yılında ilgili kaynakta örneklenen CFC model yaşının 25-26 yıl olduğunu göstermektedir. Bu yaklaşım ile hesaplanan beslenme yılı ve/veya model yaşının sadece hesaplama koşulları olan akifer içinde karışımın gerçekleşmediği piston akım için gerçekçi olduğu unutulmamalıdır. CFC gazları kullanılarak yapılan yeraltısuyu geçiş süresi hesaplamalarının ölçülen CFC derişimlerini etkileyen atmosferik kirlenme, akifer malzemesi yüzeyinde tutulma, bozunma ve fazla hava etkisi süreçleri nedeni ile yanıltıcı olabileceği göz ardı edilmemelidir. Yapılan çalışmalarda bu süreçlerin olası etkileri değerlendirildikten sonra CFC model yaşları hesaplanmalıdır.

