

《原著》

환경 추적자의 흡착 특성을 이용한 수리지화학적 활용 가능성 고찰

정성욱^{1*} · 장세은¹ · 김민경¹ · 김성표² · 엄우용¹

¹포항공과대학교 첨단원자력공학부

²고려대학교 환경시스템공학과

Potential Application of Environmental Tracer in Hydrogeochemistry Using Sorption Properties

Sungwook Choung^{1*} · Seeun Chang¹ · Minkyung Kim¹ · Sungpyo Kim² · Wooyong Um¹

¹Division of Advanced Nuclear Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

²Department of Environmental Engineering, Korea University

ABSTRACT

This study provided sorption properties of chlorofluorocarbons (CFCs), and elucidated potential application of CFC sorption data in hydrogeochemistry. Prior sorption studies were reviewed for hydrophobic organic compounds similar to the CFCs, because there were only few CFC sorption studies. The CFCs are regarded as relatively conservative chemicals in groundwater environments based on their moderate hydrophobicity. However, thermally altered carbonaceous matter (TACM) can significantly increase sorption capacity and nonlinearity for hydrophobic organic compounds such as CFCs, compared to general soil organic matter. CFC sorption behavior are close to the sorption for reviewed organic chemicals. Therefore, the CFC sorption data can be used for determining hydrogeochemical properties and predicting transport of organic contaminants in TACM-containing aquifer environments.

Key words : Chlorofluorocarbons, Sorption, Carbonaceous matter, Groundwater age, Hydrophobic organic compounds

1. 서 론

환경 추적자(environmental tracer)는 지하수의 연대(groundwater age)를 추정함으로써 지하수 환경에서 지하수의 유속, 유동 방향, 함양률 및 대수층의 연결성 등 다양한 수리 지질학적 정보를 제공하는 중요한 도구로 널리 사용되고 있다. 지하수 연대는 특정 물 분자가 지하 환경으로 함양된 이후, 지하수가 채취되는 지역까지 이동하는데 소요되는 시간을 의미한다 (Kazemi et al., 2006). 환경 추적자를 이용한 지하수 연대 추정은 크게 방사성 동위원소의 반감기 또는 비율을 이용하거나 지하수 내 환경 추적자의 측정 농도를 이용하는 방법으로 나눌 수 있다 (Lee et al., 2008). 이러한 환경 추적자의 종류는 매우 다양해서, 지하수 연대가 약 60년 미만인 현생 지하수에는 ³H, ³H/³He, ⁴He, ⁸⁵Kr, CFCs (chlorofluorocarbons),

SF₆, ³⁶Cl/Cl 등이 사용되며, 약 60-50,000년 사이의 고기 지하수 연대 추정에는 ³²Si, ³⁹Ar, ¹⁸O, ¹⁴C 등이 이용되고, 50,000년 이상의 초고기 지하수 연대 추정은 ⁸¹Kr, ³⁶Cl, ⁴He, ⁴⁰Ar, ¹²⁹I, ²³⁴U/²³⁸U 등이 활용된다(Kazemi et al., 2006).

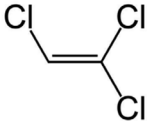
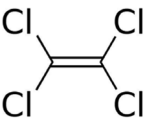
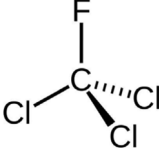
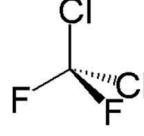
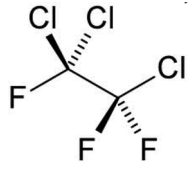
환경 추적자들 중 CFC는 천부 대수층에서 1945년 이후 함양된 지하수의 연대를 추정하거나, 서로 다른 연령대의 지하수 혼합 및 지하수 모델 보정 등에 있어서 효과적으로 활용할 수 있는 우수한 환경 추적자로 알려져 있다(Busenbergs and Plummer, 1992; Plummer and Busenberg, 2000; IAEA, 2006; Kazemi et al., 2006). CFC 중 환경 추적자로 활용되는 종류는 CFC-11, CFC-12, CFC-113의 세 종류(Table 1)로, 1930년대 이후 개발된 인공 유기화합물들이다. CFC는 주로 산업계에서 광범위하게 활용되어 대기 농도가 점차 증가하게 되었다. 이

*Corresponding author : schoung@postech.ac.kr

원고접수일 : 2012. 11. 8 심사일 : 2012. 11. 27 게재승인일 : 2012. 11. 27

질의 및 토의 : 2013. 2. 28 까지

Table 1. Physical properties of chlorinated volatile organic compounds (Mackay et al., 2006)

	TCE	PCE	CFC-11 ^a	CFC-12 ^a	CFC-113 ^a
Molecular Structure					
Formula	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	CCl ₃ F	CCl ₂ F ₂	CClF ₂ CCl ₂ F
Molecular Weight (g mol ⁻¹)	131.4	165.8	137.4	120.9	187.4
Density (g cm ⁻³)	1.46	1.62	1.49	1.33	1.57
Solubility (mg L ⁻¹)	1400 ^b	240 ^b	1500	2400 ^d	280
log <i>K</i> _{ow}	2.51 ^c	3.48 ^c	2.53	2.16	3.16

^amore information for the CFCs in (Choung and Allen-King, 2010)

^bsolubilities of TCE and PCE from (Broholm and Feenstra, 1995)

^clog*K*_{ow} of TCE and PCE from (Ferris, 1999)

^dsuperheated liquid solubility

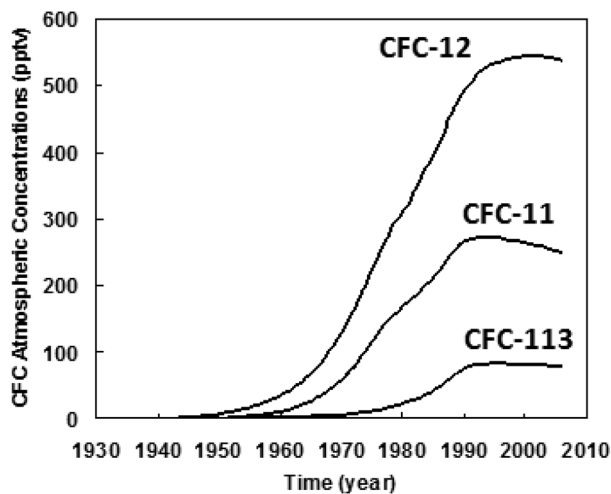


Fig. 1. Historical concentrations of the CFCs in the North American atmosphere (atmospheric concentration data from IAEA, 2006).

들의 대기 농도는 1960년대부터 북미 지역에서 주기적으로 측정되었으며, 이전의 농도 자료는 생산량을 근거로 추정되어 연도별 대기 농도 이력곡선이 작성되었다(Fig. 1). CFC를 이용한 지하수 연대 추정 기법은 지하수 내 CFC의 농도를 측정 후, 헨리 상수 (Henry's constant)를 이용해 대기 농도로 변환시키고, 이를 대기 농도 이력곡선에 대입함으로써 추정하는 것을 기본 원리로 한다(IAEA, 2006). CFC 지하수 연대 추정 기법은 지하수계에서 CFC가 거동하는 동안 CFC 질량(mass)의 손실이 없어야만 비교적 정확한 지하수 연대 추정을 가능케 한다.

지하수계에서 CFC의 질량을 제거하는 대표적인 지화학

적 기작은 흡착(sorption)이 있다. CFC는 소수성 유기 화합물(hydrophobic organic chemical: HOC)로서, HOC의 흡착은 대수층을 구성하는 퇴적물에 존재하는 탄소질 물질(carbonaceous matter: CM; 지구화학 분야에서는 유기물로 통칭함)에 의해 영향을 받을 수 있다(Chiou et al., 1979; Karickhoff et al., 1979). 하지만, 기존 연구들에서 CFC의 흡착이 중요하게 고려되어지지 않은 이유는 다음과 같다: 1) CFC를 이용한 지하수 연대 추정 연구들에서 비흡착(non-sorbing) 추적자로 활용되는 ³H, ³H/³He 등과 CFC를 비교해본 결과, 흡착의 영향이 크게 나타나진 않았다는 점과, 2) 선형 흡착을 가정할 경우, 일반적으로 대수층 퇴적물의 낮은 유기 탄소 함량 (*f_{oc}*)과 비교적 낮은 CFC의 소수성 성질(옥타놀-물 분배계수 [*K_{ow}*] 참조, Table 1)로 인해 지하수계에서 CFC의 흡착이 매우 낮게 예상된다는 점이다.

본 연구는 '낮은 *f_{oc}* 지하수 환경에서 소수성 유기 화합물인 CFC를 이용한 지하수 연대 추정 기법이 흡착의 영향에서 자유로운가?'라는 질문에서 출발한다. 만약 흡착의 영향이 있다면, 기존의 연구에서 왜 흡착의 영향이 중요하게 다루어지지 않았는지 고찰하고, 나아가서 CFC 흡착 자료들의 활용성에 대해 제시해보고자 한다. 이에 본 연구에서는 기존의 HOC 흡착 이론을 중심으로 대수층 환경에서 HOC 흡착에 영향을 끼칠 수 있는 유기물에 대해 알아보고, 과거 CFC 지하수 연대 추정 연구들을 정리하여 최종적으로 위의 질문에 대한 제언을 하고자 한다. 하지만, CFC에 대한 흡착 연구는 거의 수행되지 않았으므로, CFC와 비슷한 성질을 지닌 HOC(예: trichloroethylene

[TCE], tetrachloroethylene [PCE])의 흡착 특성을 중심으로 흡착 이론을 전개하였다.

2. 소수성 유기 화합물 흡착 이론

흡착은 기체 혹은 액체상의 화합물이 고체상으로 존재하는 흡착제(sorbent)로 전이(transfer)되는 반응을 일컫는다. 수리지질학에서는 지하수 환경을 구성하고 있는 토양이나 대수층 퇴적물 등이 흡착 반응을 일으키는 흡착제에 해당한다. HOC 흡착 반응은 크게 partitioning(adsorption)과 adsorption의 두 가지 흡착 기작으로 나뉘어진다. 전자는 유기 분자들이 3차원 구조의 고체 매트릭스(matrix)로 침투하는 현상을 나타내며, 후자는 고체 표면에 분자들이 달라붙는 2차원적인 흡착 기작을 지칭한다(Schwarzenbach et al., 2003). 대상이 되는 HOC가 토양/퇴적물 유기물과의 흡착을 나타내는 전통적인 선형 흡착식은 다음과 같다(Chiou et al., 1979; Karickhoff et al., 1979):

$$q = K_d C_w \quad (1)$$

여기서 $q(\mu\text{g}/\text{kg})$ 와 $C_w(\mu\text{g}/\text{L})$ 는 각각 흡착제에 존재하는 흡착 농도와 수용액 상의 용해 농도를 지시하고, $K_d(\text{L}/\text{kg})$ 는 흡착 분배 계수를 지시한다. HOC의 흡착은 토양/퇴적물 유기물과 강한 상관관계가 있으므로, 토양/퇴적물 내 f_{oc} 으로 흡착 분배 계수를 정규화(normalization)할 수 있다 ($K_{oc} = K_d / f_{oc}$). 하지만, 선형 흡착 패러다임은 대상 HOC의 용해도 (S , $\mu\text{g}/\text{L}$)와 비교했을 때, 비교적 높은 용해 농도에서 신뢰도가 높다는 제약이 있다. HOC의 비선형 흡착은 주로 낮은 농도에서 관찰되는데(Grathwohl et al., 1990; Ball and Roberts, 1991; Weber et al., 1992; Huang et al., 1997; Kleineidam et al., 1999; Allen-King et al., 2002; Jeong et al., 2008), 대표적인 비선형 흡착식은 Freundlich와 Langmuir 흡착 등온선(isotherm)이다:

$$q = K_f C_w^n : \text{Freundlich} \quad q = \frac{Q_0 b C_w}{1 + b C_w} : \text{Langmuir} \quad (2)$$

(2) 식에서, $K_f([\mu\text{g}/\text{kg}]/[\mu\text{g}/\text{L}]^n)$ 와 n 은 각각 Freundlich 계수와 지수이다. Freundlich 흡착식은 흡착제의 표면에 다양한 흡착 에너지를 가지는 흡착 지점이 불균일하게 분포한다는 가정을 한다. 따라서, 표면에 흡착물의 농도가 증가할수록 높은 흡착 에너지를 가지는 흡착 지점이 선택적으로 먼저 포화되므로, 여분의 흡착 에너지는 상대적으로 감소하게 되어 비선형 흡착으로 나타나게 된다(Farrell

and Reinhard, 1994). 최근에는 대상 화합물의 용해도로 정규화된 Freundlich 흡착 등온선이 비균질 흡착제의 흡착 특성을 비교하기 위하여 많이 사용되는 추세이다(Carmo et al., 2000; Allen-King et al., 2002; Kleineidam et al., 2002): $q = K_f^* (C_w/S)^n$. 반면, Langmuir 흡착 등온선의 경우 균일한 흡착 에너지 포텐셜을 가지는 단일 표면에 HOC가 흡착되는 것을 가정한다. 이에 따라, Langmuir 흡착식은 최대 흡착 용량(Q_0 , $\mu\text{g}/\text{kg}$), 흡착 친화력(b , $\text{L}/\mu\text{g}$)으로 나타낼 수 있다. Langmuir 모델은 낮은 용해 농도에서는 선형 흡착의 특성을 보이며, 흡착 지점들이 포화되면서 점점 비선형 흡착으로 변화한다(Farrell and Reinhard, 1994).

Weber et al. (1992)는 비균질 토양이나 퇴적물에서 다양한 광물이나 유기물 성분들과 HOC의 비선형 흡착을 정량화하기 위하여, 복합적인 Distributed Reactivity Model (DRM)의 개념을 도입했다:

$$q = x_l K_{d,l} C_w + \sum_{i=1}^m x_{nl} K_f^i C_w^{n_i} \quad (3)$$

(3) 식에서, x_l 과 x_{nl} 은 각각 선형과 비선형 흡착을 나타내는 흡착된 고체상의 질량 분율(mass fraction)을 지시한다. $K_{d,l}$ 은 선형 흡착에서 질량 평균 흡착 계수(mass-averaged sorption coeff.)를 나타내며, m 은 비선형 흡착의 구성 성분 개수로서 전형적으로 1 또는 2를 사용한다. 이러한 DRM 흡착 모델은 두 종류의 다른 흡착 도메인이 작용할 수 있는 탄소질 물질(예: 비정형의 soft carbon과 응축된 hard carbon)로 구성된 비균질 흡착 물질에 적용할 수 있다(Leboeuf and Weber, 1997; Huang et al., 1997).

Soft와 hard carbon의 서로 다른 흡착 메커니즘은 고분자 과학에서 차용된 개념이다. 고분자 중합체(polymer)의 내부 구조는 glassy 혹은 rubbery 상태로 특성화될 수 있다. 유기 화합물이 rubbery 상태로 흡착될 때 dissolution 기작에 의해 설명될 수 있는 반면, glassy 상태로의 흡착은 dissolution과 hole-filling 메커니즘이 동시에 나타난다(Xing and Pignatello, 1997). 여기서 'hole'이란 고분자 중합체가 가지고 있는 미세기공(microvoid)을 의미한다. HOC와 비정형 토양 유기물의 흡착은 주로 선형 partitioning으로 나타나는데 고분자 과학에서의 dissolution 기작과 유사하며, 응축된 유기물과의 흡착은 비선형 흡착으로서 hole-filling 메커니즘과 유사하다(Pignatello and Xing, 1996; Xing and Pignatello, 1997). 이 외에도, 토양이나 퇴적물에서 HOC의 비선형 흡착과 높은 흡착량을

설명하기 위해 표면적이 큰 탄소질 물질의 개념을 도입한 연구 사례들도 다수 있다(Chiou and Kile, 1998; Xia and Ball, 1999 등).

최근 많이 이용되고 있는 dual-mode 흡착 모델은 선형 partitioning과 비선형 Langmuir 타입의 흡착 모델을 결합하여 개발된 모델로, 다양한 종류의 유기물들과 HOC의 partitioning과 adsorption의 합으로 나타낸다(Huang et al., 1997; Leboeuf and Weber, 1997):

$$q = q_l + q_{nl} = K_{d,l}C_w + \left(\frac{Q_0 b C_w}{1 + b C_w} \right) \quad (4)$$

식 (4)에서 q_l 과 q_{nl} 은 각각 dual-mode 흡착 모델의 전체 흡착 농도에 기여하는 선형 및 비선형 흡착 농도를 의미한다.

Polanyi-Manes 흡착 이론(Manes, 1998)은 흡착제의 비극성 미세 공극을 채우는 비선형 흡착을 설명하기 위하여 수용액 상의 유기 화합물 시스템에 적용된 흡착 모델이다(Xia and Ball, 1999; Allen-King et al., 2002; Ran et al., 2004; Nguyen et al., 2007). Polanyi-Manes 흡착 이론에서 주요 개념은 흡착 포텐셜(ϵ , cal/mol)로서, 이는 흡착되는 유기 화합물과 비극성 공극 표면 사이에 공유 결합을 유도하는 London force에 의해 형성된다:

$$\epsilon = RT \ln(C_w/S) \quad (5)$$

여기서 R (cal/K·mol)은 이상기체상수이고, T (K)는 온도이다. ϵ 은 주어진 유기 화합물의 성질과 흡착제 표면으로의 접근성에 따라서 달라진다. Crittenden et al. (1987)은 흡착 포텐셜과 화합물의 흡착 부피(q_v , cm³/kg) 사이의 경험식을 제시했다:

$$\log(q_v) = \log Q_{0,v} + a(\epsilon/V_s)^b \quad (6)$$

식 (6)에서 $Q_{0,v}$ (cm³/kg)은 최대 흡착 부피량, V_s (cm³/mol)는 정규화 인자로서 유기 화합물의 몰부피, 그리고 a 와 b 는 경험상수들이다. 정규화 인자는 다양한 유기 화합물과의 흡착에 있어서 모든 결합력을 나타내기 위한 몰부피, 극성, 전자 주개/받개 등을 포함하는 linear solvation energy relationship(LSER)으로 확장될 수 있다(Crittenden et al., 1999). LSER을 접목시킨 Polanyi-Manes 이론은 활성탄이나 합성 고분자의 흡착량을 잘 예측한 바 있다. HOC 흡착 모델로서 Polanyi-Manes을 이용하여 개발된 dual-mode 흡착식은 다음과 같다(Xia and Ball, 1999):

$$q = Q_{0,v} 10^{a(\epsilon/V_s)^b} + K_{d,l}C_w \quad (7)$$

Dual-mode 흡착 모델은 모두 partitioning과 adsorption의 서로 다른 2개의 흡착 도메인을 대표한다. 하지만, adsorption 도메인 흡착과 관련해서 Langmuir 흡착식을 도입한 dual-mode 모델은 균일한 흡착 에너지 포텐셜을 가지는 단일 표면 흡착을 가정하고, Polanyi-Manes 모델을 활용한 dual-mode 흡착 모델의 경우 고정된 미세 공극을 채우는 메커니즘 (pore-filling)을 가정한다.

기존 흡착 연구들에서는 준대수층 퇴적물, 대수층 퇴적물로부터 분리된 케로진, wood char, soot, 갈탄, 아역청탄, 활성탄 등 다양한 흡착제와 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons) 혹은 염화 유기 용매(예: chlorobenzene, TCE 등) 등을 이용하여 주된 흡착 메커니즘이 pore-filling 기작임을 보고한 바 있다(Xia and Ball, 1999; Karapanagioti et al., 2001; Kleineidam et al., 2002; Ran et al., 2004; Nguyen et al., 2006; Nguyen et al., 2007). 이들 연구에서 보고된 흡착 데이터들은 Polanyi-Manes 흡착 모델과 매우 일치하는 경향을 나타냈다. 일부 연구들은 유기 화합물들이 흡착제에 존재하는 미세 공극들로 접근하는데 있어서, 큰 분자 직경을 가진 화합물들이 작은 분자 구조 화합물에 비해 제약을 받을 수 있음을 보여주었다(Ran et al., 2004; Nguyen et al., 2007). Allen-King et al.(2002) 등은 Polanyi-Manes 모델과 partitioning을 나타내는 선형 모델의 결합 흡착 모델(dual-mode)이, HOC와 다양한 토양/퇴적물 내 존재하는 불균질 유기물 간의 흡착 현상을 모사하는데 있어서 가장 적합하다고 제안하였다. 이러한 제안은 HOC의 낮은 용해 농도 조건에서는 열에 의해 변형된 유기물들의 표면 흡착 기작이 주로 작용하고, 농도가 증가할수록 partitioning의 선형 흡착의 영향이 증가하는 기존 데이터에 근거하고 있다.

3. 토양 및 퇴적물에 존재하는 Carbonaceous Matter (CM)

토양이나 퇴적물에서 나타나는 유기물들 중 휴믹산(humic acid), 풀빅산(fulvic acid) 등이 전형적인 비정형 유기물로 분류할 수 있고, 케로진(kerogen)이나 블랙 카본(black carbon) 등과 같은 유기물들이 지질학적으로 응축된 CM이다(Luthy et al., 1997; Huang et al., 2003; Cornelissen et al., 2005). 이들 응축된 CM은 열에 의한 변성 작용에 의해 형성되며, 비극성의 표면과 미세 공극을 포함하고 있다.

열에 의해 변성 작용을 받은 CM은 일반적인 토양 유

기물에 비해 낮은 용해 농도에서 HOC 흡착을 약 1000 배 증가시키며 비선형 흡착 특성을 보인다는 점이 지난 20년 동안 꾸준히 보고되었다(Grathwohl, 1990; Luthy et al., 1997; Allen-King et al., 2002; Cornelissen et al., 2005; Koelmans et al., 2006). 이러한 CM은 환경계에 매우 다양한 형태로 존재하며, 블랙 카본, 케로진, 석탄, 코크스(coke) 등이 포함된다.

Char, soot, charcoal 등의 블랙 카본은 생물질(biomass)의 불완전 연소에 의해 형성되며, 대기 순환이나 표면 유출(surface run-off) 등을 통해 이동하여 퇴적 환경에 퇴적된다(Goldberg, 1985; Huang et al., 2003). 케로진은 산, 염기, 혹은 유기 용매에도 용해되지 않는 퇴적 CM으로 정의된다(Killops and Killops, 2005; Vandembroucke and Largeau, 2007). 이들 케로진은 퇴적암의 주요 CM이다. 이와는 대조적으로, 석탄은 거의 완벽히 CM으로만 구성된 암석으로 간주될 수 있다(Allen-King et al., 2002). 케로진과 석탄은 생체 고분자 물질들이 수 백~수 천 미터 깊이에 매몰되어 높은 온도와 압력 조건 하에서 지질학적인 속성 작용(diagenesis 혹은 catagenesis 초기)을 받아 형성된다(Killops and Killops, 2005).

4. CFC와 유사한 유기 화합물의 흡착 연구

CFC와 유사한 물리적 성질을 지닌 다른 소수성 유기

화합물들 중 TCE와 PCE에 관한 연구가 활발히 진행되어왔다. TCE와 PCE는 지하수계에서 가장 흔하게 접할 수 있는 오염 물질 중의 하나이기 때문이다. 신생대 제4기 이후 지표 퇴적물 중 유기 탄소 함량이 0.5 %gC/g 이하의 낮은 퇴적물을 대상으로 TCE/PCE 흡착 연구가 수행된 북미 지역은 다음과 같다. 캘리포니아 주 Santa Clara(Grathwohl and Reinhard, 1993)와 Livermore Valley(Farrell and Reinhard, 1994), 오클라호마 주 Lula 지역(Lee et al., 1988; Piwoni and Banerjee, 1989), 캐나다 온타리오 주 Sarnia(Allen-King et al., 1996)와 Borden 지역(Ball and Roberts, 1991), 오하이오 주 Columbus 지역(Ong and Lion, 1991), 일리노이 주 Rantoul 지역(Jeong et al., 2008)과 뉴욕 주(Pavlostathis and Jaglal, 1991; Wang et al., 2012) 등이 있다. 이들 연구들이 낮은 용해 농도($C_w/S \sim 10^{-6}$)에서 측정된 TCE나 PCE의 K_{oc} 값은 미국 환경청(US Environmental Protection Agency[US EPA], 1996)에서 일반적인 토양 유기물을 위해 제시하는 값(TCE K_{oc} ~약 100 L/kg, PCE K_{oc} ~약 300 L/kg)보다 10-1,000배 이상 높은 값을 보여주었다. 흥미롭게도, 이들 연구 지역들은 모두 퇴적 분지에 분포하였으며 대부분은 셰일 가스를 생산하는 셰일층들이 존재하는 지역이었다(Fig. 2).

최근 활발히 개발 중인 셰일 가스(shale gas)를 생산하는 셰일 층은 미국 전역에 걸쳐서 광범위한 지역에 존재

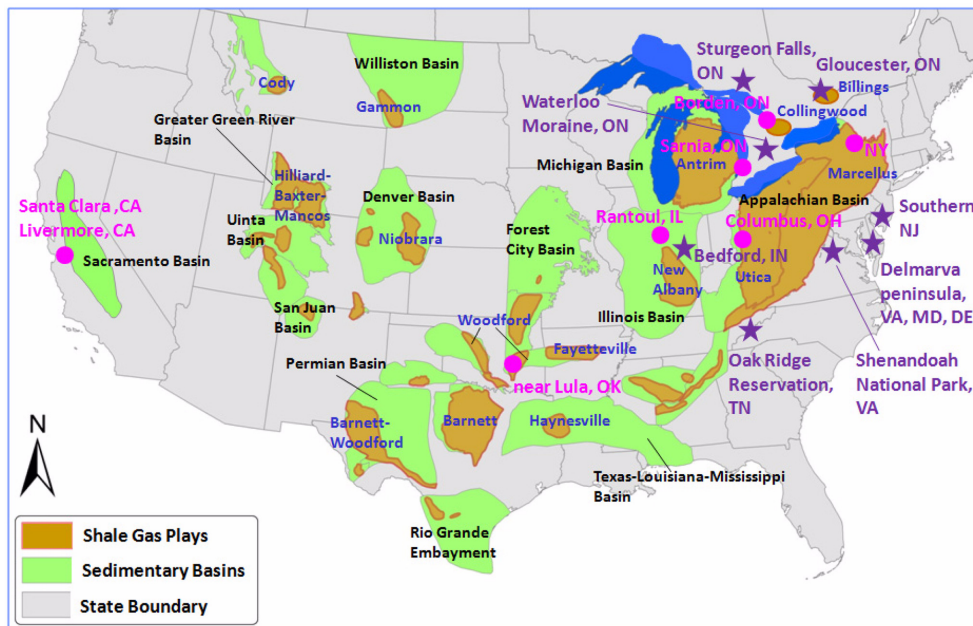


Fig. 2. Locations of prior TCE/PCE sorption (●) and CFC (★) studies with the locations of sedimentary basins and shale gas plays on US and southern Canada map (The map was modified from http://www.eia.doe.gov/pub/oil_gas/natural_gas/analysis_publications/maps/maps.htm).

하는데, 이들 세일 층들은 선캄브리아 후기부터 신생대 제 3기까지의 퇴적 환경에서 형성된 다량의 케로진을 함유하고 있다(Tissot and Welte, 1984). 케로진과 같이 지하 심부에 존재하는 성숙한 유기물들은 이들을 함유한 지질 단위들의 지구조적인 용기 등을 통해 지표 환경에 노출될 수 있으며, 다른 퇴적 환경으로 이동하여 퇴적될 수 있다. 위에서 언급된 연구 지역들에서 예상보다 높은 TCE나 PCE의 흡착 결과는 퇴적물에 존재하는 열에 의해 성숙된 CM에 의해서 이루어졌다고 사료된다. 실제로 최근 연구들은 캐나다 온타리오 주 Samia, Borden 지역과 일리노

이 주 Rantoul 지역의 퇴적물에 케로진과 같은 CM이 함유되어 있음을 제시한 바 있다(Binger et al., 1999; Ran et al., 2004; Jeong et al., 2008).

5. 환경 추적자로서의 CFC 관련 연구 및 흡착 연구

CFC를 환경 추적자로 이용한 기존 연구 및 실내 흡착 연구 중 자주 인용되는 연구(Table 2)를 중심으로 연구가 수행된 지역 혹은 시료 채취 지역을 북미 지역의 퇴적

Table 2. Summary for previous CFC studies in field and laboratory

Location	Geology	CFC Age-Dating Results	Other Tracers
Delmarva Peninsula (Dunkle et al., 1993; Reilly et al., 1994; Bohlke and Denver, 1995; Busenberg and Plummer, 2000) Kirkwood-Cohansey aquifer system in southern New Jersey (Szabo et al., 1996)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Coastal plain area enclosed by igneous/metamorphic terrains such as the Piedmont Province and the Blue Ridge Mountains ▶ Unconfined sandy aquifers (<~50 m depth) under largely aerobic conditions ▶ Tertiary-Quaternary aged aquifer sediments (quartz sand) with negligible f_{oc} 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Apparently conservative CFC-modeled ages with other non-sorbing tracers ▶ Local contamination effects 	^3H $^3\text{H}/^3\text{He}$
Shenandoah National Park, Virginia (Plummer et al., 2001)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Located in the Blue Ridge Mountains ▶ Precambrian granitic and metamorphic bedrocks with early Cambrian clastic rocks ▶ Supplied groundwater through thin late Tertiary-Quaternary age residuum and colluvium 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Consistent CFC-modeled ages with SF_6 ▶ Post-1955 leveling off effects of CFC atmospheric growth curve 	^3H $^3\text{H}/^3\text{He}$ SF_6
Oak Ridge Reservation, Tennessee (Cook et al., 1996)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Fractured rock aquifers in the Appalachian Valley and Ridge Province ▶ Highly weathered rock (i.e., saprolite) up to ~10 m from ground surface ▶ Bedrock of sedimentary rocks- limestone and shale 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Consistent vertical flow velocity determined by CFC-12, ^3H, and $^3\text{H}/^3\text{He}$ 	^3H $^3\text{H}/^3\text{He}$
Sturgeon Falls, Ontario, Canada (Cook et al., 1995)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Located in post-glacial Sturgeon river delta ▶ Surficial aquifer consisting of silty sand (~20 m depth) with low f_{oc} (mean $f_{oc} = 0.03$ %gC/g) 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Most conservative behavior of CFC-12 among three CFCs ▶ Slightly retarded CFC-113 ($R_f^a = 1.7$), and biodegraded CFC-11 	^3H
Waterloo Moraine, Ontario, Canada (Johnston et al., 1998)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Glacial aquifer up to ~60 m depth beneath a thick unsaturated zone (~25 m) ▶ Aquifer sediments consisting of glacial-deposited sand, silt, and gravel during the Pleistocene 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Consistent groundwater ages using CFC-11 ▶ Nonequilibrium effects by thick unsaturated zone ▶ Local contamination effects 	^3H $^3\text{H}/^3\text{He}$
Bedford, Indiana- Laboratory Study (Ciccioli et al., 1980)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Limestone deposited in the Mississippian (carboniferous) Period 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Slight retardation for CFC-11 ($R_f^a = 1.1$) and CFC-113 ($R_f^a = 1.5$) ▶ No retardation for CFC-12 	Cl ⁻
Gloucester, Ontario, Canada- Laboratory Study (Jackson et al., 1992)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Located near Ottawa in large basin centered in Michigan known as reservoir of petroleum and shale gas ▶ Shallow glacial aquifer (fine sand) with $f_{oc} = 0.06$ %gC/g ▶ Bedrock of the Ordovician aged limestone with shale 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Significant retardation for CFC-113 ($R_f^a = 12$) 	I ⁻

^aRetardation factor, $R_f = 1 + (\rho_b / \eta)K_d$, where ρ_b and η is bulk density and porosity of aquifer sediments

분지와 셰일 가스 생산 지역과 함께 도시하였다(Fig. 2). 대부분의 CFC를 이용한 지하수 연대 추정 연구들은 TCE/PCE 흡착 연구 지역과는 달리 퇴적 분지 바깥쪽으로 분포하고 있다. 일부 연구들이 퇴적 분지 지역에서 수행되었는데, 미국 테네시 주의 Oak Ridge Reservation, 인디애나 주의 Bedford 지역과 캐나다 온타리오 주의 Gloucester 지역이 여기에 해당한다.

Oak Ridge Reservation의 경우 Appalachian 퇴적분지 내에 위치하지만, CFC를 이용해 추정한 지하수 연대가 비흡착 물질인 삼중수소 (^3H)로부터 추정된 지하수 연대와 일치하였다(Cook et al., 1996). 이 지역의 대수층은 심하게 풍화된 암석(saprolite)으로 구성되어 있다. Saprolite는 긴 수 백 만년의 지질학적 시간동안 지표면으로부터 화학적 풍화 작용에 의해 형성된 암석들이다. 이러한 오랜 풍화 작용은 암석뿐만 아니라 암석이나 퇴적물 내 유기물들 역시 풍화시킨다. 따라서 Oak Ridge Reservation 지역에서 CFC의 거동은 퇴적물에 존재하는 유기물에 의한 흡착 영향이 나타나지 않았다고 사료된다.

인디애나 주의 Bedford 지역에서 수행된 연구는 이 지역에서 채취된 석회암 (limestone)과 CFC를 이용하여 수행한 흡착 연구이다(Ciccioli et al., 1980). Bedford 지역의 석회암은 석탄기 전기에 해당되는 미시시피기 (Mississippian Period)에 퇴적되어 CM이 함유되어 있을 것으로 판단되지만, CFC와의 흡착은 제한적이었다. 하지만, 이 연구에서는 칼럼 실험(column experiment)에서 비교적 빠른 지하수 유속(21 cm/min)을 사용하여 CFC가 흡착 평형 상태에 도달하기까지의 시간이 부족하였다.

캐나다 온타리오 주의 Gloucester 지역에서 채취한 대수층 퇴적물과 CFC-113을 이용한 실내 흡착 실험은 퇴적물의 유기 탄소 함량이 매우 낮음에도 불구하고, CFC-113 K_{oc} 값이 기준값에 비해 10배 이상 증가되는 경향을 보여주었다(Jackson et al., 1992). Gloucester 지역은 Ottawa 근처의 셰일 가스를 다량 함유하고 있는 미시간 분지와 연결된 큰 퇴적 분지에 위치한다. 데본기-미시시피 전기의 셰일층은 미국 동부로부터 캐나다 온타리오와 퀘벡으로 연장되어 분포한다(Chapman and Putnam, 1984). Gloucester 지역의 기반암은 오르도비스기의 석회암에 기반하고 있으며, 케로진을 함유한 Billings 셰일층이 분포하고 있다(Marshall et al., 1979). 이러한 지질학적 조건을 고려했을 때, CFC-113의 높은 흡착은 Gloucester 지역 대수층 퇴적물에 존재하는 케로진과 같은 CM에 의한 것으로 사료된다. 최근 CFC 흡착 연구에 의하면 CFC 역시 케로진, 블랙 카본과 같이 열에 의해 변

형된 유기물에 의한 흡착 영향을 크게 받는 것으로 보고되었다(Choung and Allen-King, 2010).

6. 고찰 및 제언

CFC를 이용한 지하수 연대 추정 기법은 정확한 연대 추정을 위해서 대수층 매질에 대한 흡착 기작을 포함하여 많은 변수를 고려해야만 한다. 이에 대해 많은 연구가 활발히 진행되었으며, 대표적인 고려 사항은 다음과 같다:

- 서로 다른 연대의 지하수가 혼합되어 있을 경우 CFC를 이용한 지하수 연대 추정 기법은 적용에 제한을 받는다(Weissmann et al., 2002; Cook, 2003).
- 지하수가 함양되는 시점의 함양 온도 및 포획된 공기 (excess air)에 대한 잘못된 예측은 CFC의 용해도에 영향을 미치거나 지하수 내 CFC 농도를 증가시킬 수 있다(Busenbergs and Plummer, 1992; Plummer and Busenbergs, 2000).
- 비포화대의 두께가 두꺼운 환경에서는 CFC가 지하수에 용해되기 이전에 토양 공극수에 의해 영향을 받을 수 있다(Cook and Solomon, 1995; Johnston et al., 1998).
- 지하수계 혐기성 환경에서 CFC는 생분해의 영향으로 질량이 손실될 수 있다(Cook et al., 1995; Oster, 1996; Bohlke and Krantz, 2003).
- 현장에서 시료 채취 혹은 분석 시 CFC의 농도가 대기 오염의 영향으로 증가될 수 있다(Dunkle et al., 1993; Johnston et al., 1998).

CFC 지하수 연대 추정 기법을 활용한 기존 연구에서 흡착의 영향은 일부 유기물의 함량이 높은 지역에서 고려되었고, CFC 데이터를 이용한 시뮬레이션의 경우 일반적인 유기물에 대한 선형 흡착식이 주로 이용되었다. 하지만, CFC는 소수성 유기 화합물로서 TCE, PCE와 매우 유사한 흡착 특성을 보여주며, 대수층 퇴적물에 휴믹 물질과 같은 일반적인 유기물 외에 열에 의해 성숙된 CM이 존재하는 환경에서는 유기탄소 함량이 낮을지라도 흡착의 영향이 크게 나타날 수 있다. 열에 의해 변형된 CM은 천부 대수층을 구성하는 퇴적물에서 다량 분포하지는 않지만, 이들 CM은 일반적인 유기물에 비하여 풍화에 강해 데본기 이후 지층에서 비교적 흔하게 발견될 수 있다(Goldberg, 1985). 따라서 CFC를 이용한 지하수 연대 추정 기법은 주의 깊게 적용될 필요가 있으며, CFC 흡착 데이터 및 최적화된 흡착 등온선을 활용한 보다 정확한

연대 추정 방안에 대한 고찰이 요구된다.

기존 HOC 흡착 연구에서 용해도의 범위가 유사한 소수성 유기 화합물들(예: TCE, PCE, benzene, naphthalene, *t*-dichloroethylene)과 캐나다 Sarnia 지역 준대수층 퇴적물(케로진 함유)을 이용하여 얻은 흡착 등온선을 비교한 결과, 각각의 용해도로 정규화 시킨 Freundlich 흡착 등온선은 비교적 하나의 선으로 도시되었다(Allen-King et al., 2002). 이는 TCE의 흡착 자료를 이용하여 PCE나 다른 HOC의 흡착 특성을 예측할 수 있는 가능성을 제시한다. 나아가, TCE, PCE와 유사한 용해도를 지닌 CFC의 흡착 자료를 활용할 수 있는 가능성 역시 제시한다. 따라서 CFC를 이용하여 특정 지하수 환경에서 다른 유기 오염물들의 수리 지화학적 특성 규명에 대한 연구가 수행될 필요가 있다.

사 사

본 논문의 초고를 심사하여 주신 익명의 심사자들 3명에게 감사드립니다. 본 연구 논문은 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계수준의 연구 중심 대학 육성 사업(WCU)으로부터 일부 지원받아 작성되었습니다 (R31 - 30005). 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Allen-King, R.M., Grathwohl, P., and Ball, W.P., 2002, New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks, *Adv. Water Resour.*, **25**(8-12), 985-1016.

Allen-King, R.M., Groenevelt, H., Warren, C.J., and Mackay, D.M., 1996, Non-linear chlorinated-solvent sorption in four aquitards, *J. Contam. Hydrol.*, **22**(3-4), 203-221.

Ball, W.P. and Roberts, P.V., 1991, Long-term sorption of halogenated organic-chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium, *Environ. Sci. Technol.*, **25**(7), 1223-1237.

Binger, C.A., Martin, J.P., Allen-King, R.M., and Fowler, M., 1999, Variability of chlorinated-solvent sorption associated with oxidative weathering of kerogen, *J. Contam. Hydrol.*, **40**(2), 137-158.

Bohlke, J.K. and Krantz, D.E., 2003, Isotope geochemistry and chronology of offshore ground water beneath indian river bay, Delaware, Water-Resources Investigations Rep. 03-4192, US Geological Survey, Reston, VA.

Bohlke, J.K. and Denver, J.M., 1995, Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the his-

tory and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland, *Water Resour. Res.*, **31**(9), 2319-2339.

Broholm, K. and Feenstra, S., 1995, Laboratory measurements of the aqueous solubility of mixtures of chlorinated solvents, *Environ. Toxicol. Chem.*, **14**(1), 9-15.

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 Central Oklahoma, *Water Resour. Res.*, **28**(9), 2257-2283.

Busenberg, E. and Plummer, L.N., 2000, Dating young groundwater with sulphurhexafluoride - Natural and anthropogenic sources of sulphurhexafluoride, *Water Resour. Res.*, **36**(10), 3011-3030.

Carmo, A.M., Hundal, L.S., and Thompson, M.L., 2000, Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: Application of unit equivalent Freundlich coefficients, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(20), 4363-4369.

Chapman, L.J. and Putnam, D.F., 1984, The Physiography of Southern Ontario. Special Volume 2, 3rd ed., Ontario Geological Survey, Toronto, 270 p.

Chiou, C.T. and Kile, D.E., 1998, Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(3), 338-343.

Chiou, C.T., Peters, L.J., and Freed, V.H., 1979, A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds, *Science*, **206**(4420), 831-832.

Choung, S. and Allen-King, R.M., 2010, Can chlorofluorocarbons sorption to black carbon (char) affect groundwater age determinations?, *Environ. Sci. Technol.*, **44**(12), 4459-4464.

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 Resour. Res.*, **16**(1), 217-223.

Cook, P.G., 2003, Groundwater ages in fractured rock aquifers, In: Krasny-Hrkal-Bruthans (eds.), *Proce. International Conf. Groundwater in Fractured Rocks*, IHP-VI series on groundwater no. 7, Prague, p. 139-140.

Cook, P.G. and Solomon, D.K., 1995, The transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and Krypton-85, *Water Resour. Res.*, **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 Resour. Res.*, **31**(3), 425-434.

Cook, P.G., Solomon, D.K., Sanford, W.E., Busenberg, E.,

- Plummer, L.N., and Poreda, R.J., 1996, Inferring shallow groundwater flow in saprolite and fractured rock using environmental tracers, *Water Resour. Res.*, **32**(6), 1501-1509.
- Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., and Van Noort, P.C.M., 2005, Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(18), 6881-6895.
- Crittenden, J.C., Hand, D.W., Arora, H., and Lykins, B.W.J., 1987, Design considerations for GAC treatment of organic chemicals, *J. Am. Water Works Assoc.*, **79**(1), 74-82.
- Crittenden, J.C., Sanonraj, S., Bulloch, J.L., Hand, D.W., Rogers, T.N., Speth, T.F., and Ulmer, M., 1999, Correlation of aqueous-phase adsorption isotherms, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(17), 2926-2933.
- Dunkle, S.A., Plummer, L.N., Busenberg, E., Phillips, P.J., Denver, J., Hamilton, P.A., Michel, R.L., and Coplen, T.B., 1993, Chlorofluorocarbons (CCL₃F and CCL₂F₂) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic coastal plain, United States, *Water Resour. Res.*, **29**(12), 3837-3860.
- Farrell, J. and Reinhard, M., 1994, Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(1), 53-62.
- Ferris, J.R., 1999, Singe and Co-solute Sorption of Chlorinated Solvents and Aromatic Hydrocarbons in Kerogen-containing Sediments, Washington State University, Pullman, WA.
- Goldberg, E.D., 1985, Black Carbon in the Environment: Properties and Distribution, John Wiley & Sons Inc., New York, 198 p.
- Grathwohl, P., 1990, Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on Koc correlations, *Environ. Sci. Technol.*, **24**(11), 1687-1693.
- Grathwohl, P. and Reinhard, M., 1993, Desorption of trichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(12), 2360-2366.
- Huang, W.L., Ping, P.A., Yu, Z.Q., and Fu, H.M., 2003, Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments, *Appl. Geochem.*, **18**(7), 955-972.
- Huang, W., Young, T.M., Schlautman, M.A., Yu, H., and Weber, W. J., Jr., 1997, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(6), 1703-1710.
- International Atomic Energy Agency (IAEA), 2006, Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology: A Guidebook, Vienna, 277 p.
- Jackson, R.E., Lesage, S., and Priddle, M.W., 1992, Estimating the fate and mobility of CFC-113 in groundwater: Results from the Gloucester landfill project, In: S. Lesage and R. E. Jackson (eds.), *Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Sites*, Marcel Dekker, New York, p. 511-526.
- Jeong, S., Wander, M.M., Kleineidam, S., Grathwohl, P., Ligouis, B., and Werth, C.J., 2008, The role of condensed carbonaceous materials on the sorption of hydrophobic organic contaminants in subsurface sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(5), 1458-1464.
- Johnston, C.T., Cook, P.G., Frappe, S.K., and Plummer, L.N., 1998, Groundwater age and nitrate distribution within a glacial aquifer beneath a thick unsaturated zone, *Ground Water*, **36**(1), 171-180.
- Karapanagioti, H., Childs, J., and Sabatini, D., 2001, Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Different soil and sediment samples, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(23), 4684-4690.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., and Scott, T.A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Res.*, **13**(3), 241-248.
- Kazemi, G.A., Lehr, J.H., and Perrochet, P., 2006, Groundwater Age, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 325 p.
- Killops, S.D. and Killops, V.J., 2005, An Introduction to Organic Geochemistry, 2nd ed., Blackwell Publishing Ltd, Malden, 393 p.
- Kleineidam, S., Rugner, H., Ligouis, B., and Grathwohl, P., 1999, Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(10), 1637-1644.
- Kleineidam, S., Schuth, C., and Grathwohl, P., 2002, Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **36**(21), 4689-4697.
- Koelmans, A.A., Jonker, M.T.O., Cornelissen, G., Bucheli, T.D., Van Noort, P.C.M., and Gustafsson, O., 2006, Black carbon: The reverse of its dark side, *Chemosphere*, **63**(3), 365-377.
- Leboeuf, E.J. and Weber, W.J.J., 1997, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for polymer-based model, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(6), 1697-1702.
- Lee, K.-S., Koh, D.-C., Kim, Y., and Yum, B.-W., 2008, A review of groundwater dating with environmental tracers, *Journal of the Geological Society of Korea*, **44**(4), 573-588 (in Korean with English abstract).
- Lee, L.S., Rao, P.S.C., Brusseau, M.L., and Ogwada, R.A.,

- 1988, Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials, *Environ. Chem.*, **7**(10), 779-793.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J.J., and Westall, J.C., 1997, Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(12), 3341-3347.
- Mackay, D., Shiu, W.Y., and Ma, K.C., 2006, Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 4216 p.
- Manes, M., 1998, Activated carbon adsorption fundamentals, In: R. A. Meyers (ed.), *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, Wiley, New York.
- Marshall, I.B., Dumanski, J., Huffman, E.C., and Lajoie, P.G., 1979, Soils, Capability and Land Use in the Ottawa Urban Fringe, Land Resource Research Institute, Ontario, 59 p.
- Nguyen, T.H. and Ball, W.P., 2006, Adsorption and adsorption of hydrophobic organic contaminants to diesel and hexane soot, *Environ. Sci. Technol.*, **40**(9), 2958-2964.
- Nguyen, T.H., Cho, H.H., Poster, D.L., and Ball, W.P., 2007, Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(4), 1212-1217.
- Ong, S.K. and Lion, L.W., 1991, Effects of soil properties and moisture on the sorption of trichloroethylene vapor, *Water Res.*, **25**(1), 29-36.
- Oster, H., Sonntag, C., and Munnich, K.O., 1996, Groundwater age dating with chlorofluorocarbons, *Water Resour. Res.*, **32**(10), 2989-3001.
- Pavlostathis, S.G. and Jaglal, K., 1991, Desorptive behavior of trichloroethylene in contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, **25**(2), 274-279.
- Pignatello, J.J. and Xing, B.S., 1996, Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(1), 1-11.
- Piwoni, M.D. and Banerjee, P., 1989, Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids, *J. Contam. Hydrol.*, **4**(2), 163-179.
- Plummer, L.N. and Busenberg, E., 2000, Chlorofluorocarbons, In: P. G. Cook and A. L. Herczeg (eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 441-478.
- Plummer, L.N., Busenberg, E., Bohlke, J.K., Nelms, D.L., Michel, R.L., and Schlosser, P., 2001, Groundwater residence times in Shenandoah National Park, Blue Ridge Mountains, Virginia, USA: a multi-tracer approach, *Chem. Geol.*, **179**(1-4), 93-111.
- Ran, Y., Xing, B.S., Rao, P.S.C., and Fu, J.M., 2004, Importance of adsorption (hole-filling) mechanism for hydrophobic organic contaminants on an aquifer kerogen isolate, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(16), 4340-4348.
- 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 Resour. Res.*, **30**(2), 421-433.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M., 2003, Environmental Organic Chemistry, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 1313 p.
- Szabo, Z., Rice, D.E., Plummer, L.N., Busenberg, E., and Drenkard, S., 1996, Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium helium 3, and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain, *Water Resour. Res.*, **32**(4), 1023-1038.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984, Petroleum Formation and Occurrence, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 699 p.
- US Environmental Protection Agency (US EPA), 1996, Soil screening guidance, Technical background document EPA/540/R-95/128, In US Govt. Print Office, Washington, DC.
- Vandenbroucke, M. and Largeau, C., 2007, Kerogen origin, evolution and structure, *Org. Geochem.*, **38**(5), 719-833.
- Wang, G., Allen-King, R.M., Choung, S., Feenstra, S., Watson, R., and Komine, M., 2012, A practical measurement strategy to estimate nonlinear chlorinated solvent sorption in low f_{oc} sediments, *Ground Water Monit. R.*, doi: 10.1111/j1745-6592.2012.01413.x.
- Weber, W.J.J., McGinley, P.M., and Katz, L.E., 1992, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual Basis and Equilibrium Assessments, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(10), 1955-1962.
- Weissmann, G.S., Zhang, Y., Labolle, E.M., and Fogg, G.E., 2002, Dispersion of groundwater age in an alluvial aquifer system, *Water Resour. Res.*, **38**(10), 1198-1211.
- Xia, G.S. and Ball, W.P., 1999, Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(2), 262-269.
- Xing, B. and Pignatello, J.J., 1997, Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(3), 792-799.