



تغییرات غلظت کربن معدنی محلول (DIC) و ایزوتوپ کربن ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) در منابع

آب زیرزمینی

حسین محمد زاده^۱ و زهرا شیرنژاد^۲

۱- دانشیار، مرکز تحقیقات آبهای زیرزمینی (متآب)، گروه زمین شناسی دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران مشهد، ایران

mohammadzadeh@um.ac.ir

خلاصه

به منظور مدیریت صحیح اکوسیستم های آبی، شناسایی عوامل تأثیر گذار بر میزان مقادیر کربن معدنی محلول (DIC^1)، تغییرات ایزوتوپی آن و همچنین غلظت بالای آن به عنوان یک نوع آلاینده در منابع آبی اهمیت ویژه ای دارد. DIC به عنوان یکی از شاخصهای عمده ی کربن محلول در آب محسوب می شود. با ریزش های جوی، نفوذ آب در خاک و سنگ ها، DIC (ناشی از انحلال CO_2 و هوازدگی مواد سیلیکاته و کربناته) وارد منابع آبهای سطحی و زیرزمینی می شود. به طور کلی فرایندهایی نظیر انحلال، تبلور، ذوب و فراریت ممکن است منجر به تغییرات غلظت ایزوتوپی در کربن شوند که ضمن توضیحاتی در این خصوص به روابطی اشاره می شود که می توان تغییرات غلظت ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C-DIC}$ حاصل از این فرآیند ها را در منابع آبی مختلف محاسبه نمود.

کلمات کلیدی: DIC، $\delta^{13}\text{C-DIC}$ ، انحلال گریناتها، منابع آب

۱. مقدمه

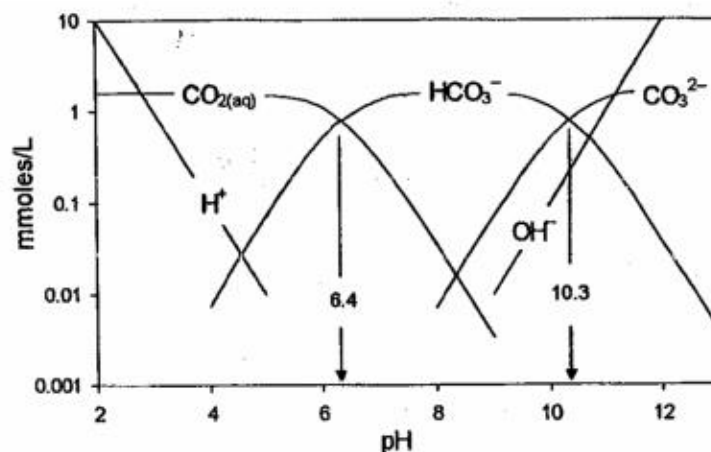
مقادیر DIC و ترکیب ایزوتوپی آن ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) اطلاعات ارزشمندی در رابطه با ارتباط شیمیایی آب و سنگ و میزان انحلال و رسوب بدست می آید. ایزوتوپ های پایدار $\delta^{13}\text{C-DIC}$ در مطالعه چرخه کربن موجود در آب و همچنین برای تفسیر در اکوسیستم های آبی نیز بکار برده می شود. مقادیر $\delta^{13}\text{C-DIC}$ در آبهای زیرزمینی، به دلیل واکنشهای هوازدگی در خاک یا آبخوان بالا می باشد، که به شرایط باز یا بسته بودن سیستم (که می تواند به ترتیب گویای شرایط منطقه غیر اشباع و منطقه اشباع باشد) و به نوع مواد سفره سیلیکاته، کربناته و... نیز بستگی دارد. در نواحی که سنگ بستر کربناته است، با انحلال کلسیت یا دولومیت، مقدار $\delta^{13}\text{C-DIC}$ بالا می رود. در آبهای سطحی (رودخانه) علاوه بر جنس سنگ بستر، فرایندهایی مانند فتوسنتز توسط گیاهان آبی یا جلبک ها، کانی زایی و فراریت، مقادیر $\delta^{13}\text{C-DIC}$ و DIC را نیز تغییر می دهد. کانی زایی مواد آلی، مقدار DIC را افزایش و مقادیر ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ را کاهش می دهد و فتوسنتز توسط گیاهان آبی یا جلبک ها مقادیر DIC را کاهش و مقادیر ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C-DIC}$ را غنی می کند (Carvright, 2010) از اینرو استفاده از روابط و معادلاتی مناسب جهت تیل به این اهداف ضروری می باشد.

¹ Dissolved inorganic carbon



۲. مفاهیم و مبانی نظری

با انتشار گاز CO₂ به داخل آب و یا حل شدن گاز CO₂ موجود در فضاهای خالی خاک در آبهای نفوذی چهار جزء اصلی DIC یعنی CO₂ حل شده در آب یا CO₂ محلول، اسید کربنیک (H₂CO₃) یا CO₂ آبدار، بی کربنات (HCO₃⁻) و کربنات (CO₃²⁻) تشکیل می شود که پراکندگی و توزیع آنها به PH آب بستگی دارد (شکل ۱).



شکل ۱- توزیع اجزاء کربناته در آب به عنوان تابعی از PH در دمای ۲۵°C، محاسبه شده برای محتوای گرین معدنی محلول (Clark & Fritz, 1997)

هنگام تبدیل ترکیبات مختلف DIC به یکدیگر، تفریق ایزوتوپی صورت می گیرد که بیشترین آن مربوط به هیدراته شدن CO₂ و تولید بی کربنات است. انحلال CO₂(g) در آب با توجه به واکنش های زیر صورت می گیرد (Clark & Fritz, 1997).



میزان تفریق ایزوتوپی (α)^۱ و فاکتور غنی شدگی (E)^۲ بین اجزاء مختلف DIC به دما بستگی دارد (جدول ۱). برای دمای مورد نظر می توان با استفاده از معادلات زیر آنها را محاسبه نمود.

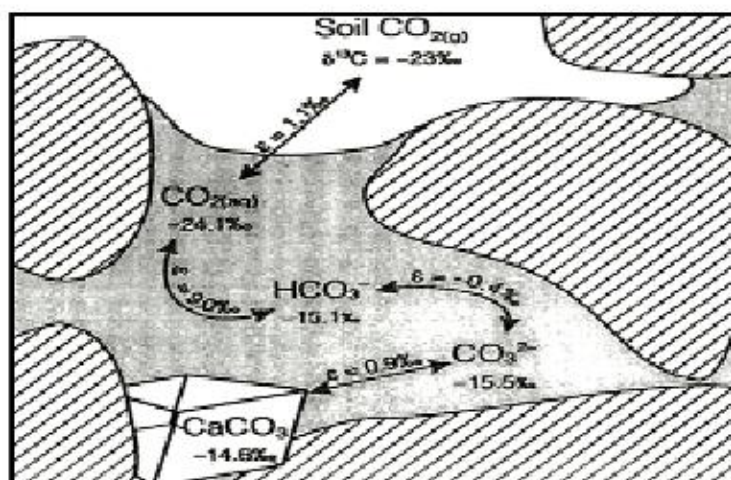
$$\begin{aligned} 10^3 \ln \alpha^{13\text{C}} \text{CO}_2(\text{aq}) - \text{CO}_2(\text{g}) &= -0.373(10^3 T^{-1}) + 0.19 && (\text{Vogel et al, 1970}) \\ 10^3 \ln \alpha^{13\text{C}} \text{HCO}_3(\text{aq}) - \text{CO}_2(\text{g}) &= -9.552(10^3 T^{-1}) - 24.10 && (\text{Mook et al, 1974}) \\ 10^3 \ln \alpha^{13\text{C}} \text{CO}_3 - \text{CO}_2(\text{g}) &= 0.87(10^6 T^{-3}) - 3.4 && (\text{Deines et al, 1974}) \\ 10^3 \ln \alpha^{13\text{C}} \text{CO}_2(\text{g}) - \text{CaCO}_3 &= -2.9880(10^6 T^{-3}) + 7.6663(10^3 T^{-1}) - 2.4612 && (\text{Bottinga, 1968}) \end{aligned}$$

^۱ Fractional factor
^۲ Enrichment factor



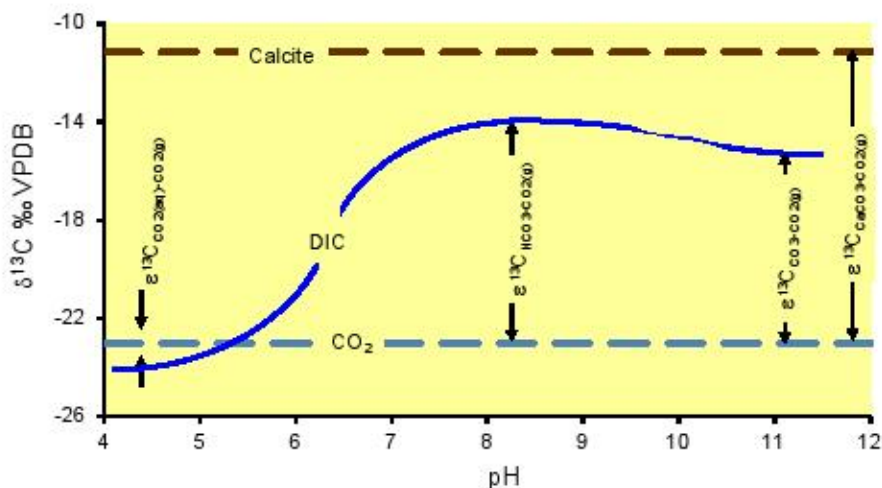
جدول ۱- میزان فاکتور غنی شدگی کربن ۱۳ در سیستم $\text{CO}_2(g)$ ، $\text{CO}_2(aq)$ ، HCO_3^- ، CO_3^{2-} و CaCO_3 در دماهای متفاوت

$T^{\circ}\text{C}$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(aq)-\text{CO}_2(g)}$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3(aq)-\text{CO}_2(g)}$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_3-\text{CO}_2(g)}$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3-\text{CO}_2(g)}$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3-\text{HCO}_3}$
0	-1.2	10.9	11.35	14.4	3.6
5	-1.2	10.2	9.8	13.5	3.3
10	-1.1	9.6	9.2	12.7	3.0
15	-1.1	9.0	8.6	11.8	2.8
20	-1.1	8.5	8.1	11.1	2.6
25	-1.1	7.9	7.6	10.4	2.4
35	-1.0	6.9	6.6	9.0	2.2
50	-1.0	5.5	5.2	7.4	1.9
75	-0.9	3.3	3.2	5.1	1.8



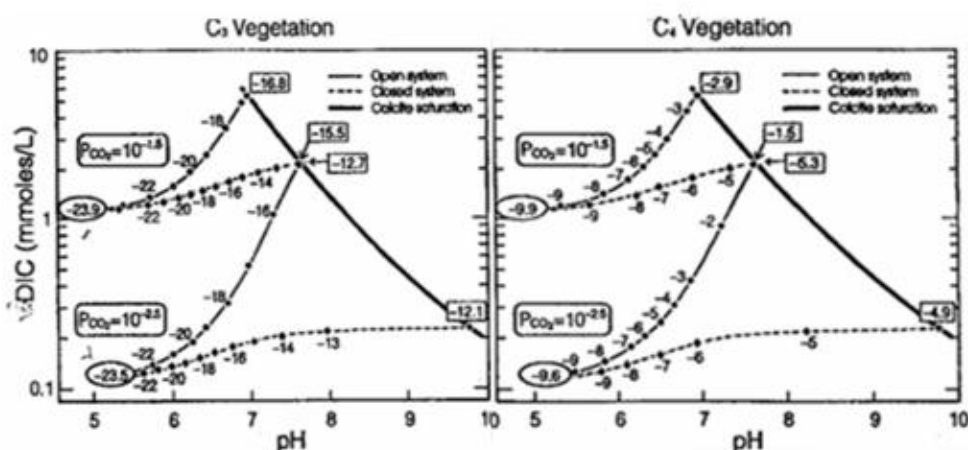
شکل ۲- طرح شماتیک میزان غنی شدگی کربن ۱۳ در طول تبادل تعادلی کربن بین دی اکسید کربن، DIC و گلیسیت در ۲۵ درجه سانتی گراد (در اینجا شرایط اشباع را برای گلیسیت در نظر گرفته است (Clark & Fritz, 1997), ($\log SI=0$ یا $SI>1$)).

وقتی که CO_2 از فاز گازی به فاز محلول در خاک تبدیل شود، مولکول های CO_2 که دارای ایزوتوپ سبک تر هستند به دلیل داشتن پیوند سست تر، تعادل بیشتری به حل شدن و تبدیل شدن به فاز محلول بیشتری را نسبت به ایزوتوپ های سنگین تر خواهند داشت، در نتیجه مقدار ایزوتوپ ^{13}C دی اکسید کربن محلول ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(aq)}$) و ϵ کاهش می یابد (شکل ۳.۲). اما وقتی CO_2 به صورت محلول در آب در می آید تشکیل اسید کربنیک می دهد که اسید ضعیفی بوده و تعادل به تجزیه شدن دارد. اما انرژی محیطی این اسید سبب انحلال کربنات ها که دارای ایزوتوپ ^{13}C غنی تری هستند می شود، در نتیجه همراه با اولین مرحله تفریق اسید کربنیک و تشکیل بی کربنات، با افزایش $\delta^{13}\text{C}$ -DIC مواجه هستیم. اما از طرفی، در ترکیب بی کربنات محتوی ایزوتوپ ^{13}C ، که پیوند قوی تری دارد، بیشتر تعادل به باقی ماندن به صورت بی کربنات را دارند، در نتیجه یون کربنات محتوی ^{13}C کمتری نسبت به بی کربنات خواهد بود و بدین ترتیب غنی شدگی ^{13}C کربنات نسبت به بی کربنات کاهش می یابد. شکل ۳، تغییرات مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ -DIC در رابطه با انحلال کربنات ها و میزان فاکتور غنی شدگی (ϵ) بین اجزاء مختلف DIC را نشان می دهد.



شکل ۳- مقدار ^{13}C ناشی از انحلال کربن معدنی (DIC) در تعادل با دی اکسید کربن خاک در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، توجه شود که $\delta^{13}\text{C}$ در ابتدا $\% -23$ می باشد (Clark & Fritz, 1997)

مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ در پوشش گیاهان C_4 غنی تر از مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ گیاهان C_3 می باشد (شکل ۴). به عنوان مثال در یک فشار یکسان گاز CO_2 ، مقادیر ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ گیاهان C_3 و C_4 به ترتیب 9% و 23% می باشد. با توجه به شکل ۴، با افزایش DIC، مقدار $\delta^{13}\text{C}$ نیز افزایش می یابد (نقاط سیاه رنگ غنی شدگی ^{13}C را با افزایش DIC نشان می دهند). از طرفی در اینجا مقادیر ایزوتوپی رسوب کلسیت در حالت اشباع (منحنی پر رنگ سمت راست نمودار) نیز در نظر گرفته شده است. مقادیر DIC $\delta^{13}\text{C}$ در سیستم های بسته (خط غیرممتد) نسبت به سیستم های باز (خطوط ممتد) غنی تر می باشد، هرچه میزان دی اکسید کربن خاک در سیستم باز افزایش یابد، شرایط اسیدی تر می شود و رسوب کلسیت اشباع کمتر می شود، در نتیجه مقدار $\delta^{13}\text{C}$ غنی تر می گردد.



شکل ۴- تغییرات مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ -DIC در سیستم های باز و بسته در هر یک از گیاهان C_3 و C_4 (Clark & Fritz, 1997)



اگر فشارهای دی اکسید کربن مختلف را در نظر بگیریم، در هر دو سیستم هرچه میزان دی اکسید کربن خاک افزایش یابد رسوب کلسیت در pH کمتری رخ می دهد. به عبارت دیگر کلسیت سریع تر به حالت اشباع می رسد و رسوب می کند، در نتیجه مقدار $\delta^{13}C$ کمتر می گردد، این امر سبب می شود که در سیستم هایی (باز و بسته) که دارای دی اکسید کربن خاک کمتری هستند، مقادیر $\delta^{13}C$ بیشتر باشد.

۳. تغییرات مقدار $\delta^{13}C$ در طول انحلال کلسیت

همانگونه که اشاره شد، انحلال و رسوب گونه های مختلف ایزوتوپی کرنات، مکانیزمی برای تبادل ایزوتوپی فراهم می کنند. روند انحلال کرنات کلسیم (کلسیت) در آبهای زیرزمینی توسط عوامل مختلف مانند P_{CO_2} , pH, سطح کلسیت که در معرض تماس با آبهای زیرزمینی قرار دارد، درجه ی آشفستگی^۱ در سطح تماس، قدرت یونی، ناخالصی و غیره کنترل می شود (Phummer et al., 1978; Dreybrodt, 1981; Morse, 1983). با نزدیک شدن تعادل شیمیایی بین اجزاء DIC و کلسیت، فرایند انحلال بسیار کند می شود و به محض به اشباع رسیدن، غلظت DIC اساساً ثابت باقی می ماند مگر اینکه pH یا دیگر فاکتورها تغییر کنند زیرا رسوب کلسیت با همان نرخ انحلال رخ می دهد. فوق اشباع شدن کلسیت ممکن است حتی زمانیکه محلول به حالت پایدار رسیده (فرایند رسوبگذاری و انحلال در تعادل با یکدیگر هستند) اتفاق بیفتد (Gonfiantini, & Zuppi, 2003). همچنین تبادل ایزوتوپی بین DIC و کلسیت ماتریکس آبخوان، باعث غنی شدگی ^{13}C تپه شدگی ^{14}C موجود در DIC می شود که به ویژه در آبهای زیرزمینی کارستی نمایان است. توزیع نسبی گونه های کرنات در محدوده PH بین ۷ و ۸، تقریباً با غلبه ی HCO_3^- نسبت به دیگر اجزاء است. این معادلات، تغییرات غلظت ایزوتوپی ^{13}C در DIC حاصل از تبادل ایزوتوپی را نشان می دهند که به شرح آنها می پردازیم:

نرخ انحلال خالص (R) کلسیت، به صورت زیر می باشد (Phummer et al., 1978; Chou et al., 1989; Wollast, 1990).

$$R = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3} + k_3 a_{H_2O} - k_4 a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-} \quad (1)$$

که در آن: a : اکتیویته را نشان میدهد، k_1 , k_2 و k_3 ثابتهای سرعت مرتبه اول هستند که فقط به دما وابسته اند و k_4 ثابت سرعت مرتبه دوم می باشد که به دما، فشار CO_2 (P_{CO_2}) وابسته است. عبارت $k_1 a_{H^+}$ بیانگر سرعت تشکیل کمپلکس سطحی فعال شده به دلیل پروتون زایی است، عبارت $k_2 a_{H_2CO_3}$ به علت کرناسیون (کربن گیری) و عبارت $k_3 a_{H_2O}$ برهیدراسیون دلالت دارد. بنابراین مکانیزم انحلال کلسیت به pH و P_{CO_2} وابسته است. در pH کم (۳/۵)، اولین عبارت $k_1 a_{H^+}$ سمت راست معادله غالب است و روند انحلال را کنترل می کند در pH بین ۳.۵ و ۶، سه عبارت اول سمت راست معادله، سهم قابل توجهی در انحلال دارند. در $pH > 7$ اشباع کلسیت نزدیک شده است و واکنش برگشتی (رسوب کلسیت)، توسط عبارت آخر معادله نشان داده شده است. رسوب کلسیت توسط در همکنش یون های Ca^{2+} و HCO_3^- با سطح فاز جامد (جذب سطحی لایه) کنترل می شود. بنابراین در pH بیشتر از ۷، میزان انحلال به سرعت (اغلب زیر حد تعیین شده در شرایط طبیعی و نزدیک به تعادل) افت می کند. با فرضیاتی از قبیل: در تعادل بودن فرایندهای انحلال و رسوب، ثابت در نظر گرفتن ترکیب شیمیایی آب، pH و غلظت یونهای کرنات و کلسیم؛ معادله تعادل ^{13}C بدین صورت است:

$$\frac{dN}{dt} = k_D N_S - k_P N \approx 0 \quad (2)$$

که در این معادله: N : نشان دهنده ی تعداد اتم های $^{13}C_{DIC}$ (در عمل مربوط به تمام DIC) در واحد حجم، N_S : تعداد اتم های ^{13}C روی سطح کلسیت جامد که در معرض انحلال قرار گرفته است (فرایندی که سطحی کنترل می شود)، k_D : ثابت سرعت انحلال کلسیت و k_P : ثابت سرعت رسوب کلسیت می باشد.

تغییرات تعداد اتم های $^{13}C_{DIC}$ توسط معادله ی (3) بدست می آید که جهت تمایز با معادله ۲ عبارات را با اندیس N_i نشان می دهد و N_i تعداد اتم های $^{13}C_{DIC}$ در واحد حجم می باشد:

$$\frac{dN_i}{dt} = k_{D_i} N_{S_i} - k_{P_i} N_i \quad (3)$$

N_i تا زمانیکه به مقدار N_{E_i} (مربوط به تعادل ایزوتوپی بین اجزای DIC و کلسیت جامد) برسد، تغییر می کند.

¹ Turbulence



میزان انحراف نسبت ایزوتوپی کربن موجود در DIC ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) از مقدار آن در استاندارد (R_R) بصورت معادله (۴) بیان می گردد که می توان بصورت معادله (۵) ساده تر گردد. این معادله برای ترکیب ایزوتوپی کلسیت تحت انحلال بصورت معادله (۶) بیان می گردد.

$$\delta = \frac{N_i/N}{R_R} - 1 \quad (4)$$

$$N_i = (\delta + 1) R_R N \quad (5)$$

$$N_{si} = (\delta_s + 1) R_R N_s \quad (6)$$

به دلیل ساده کردن معادله، δ به پرمیل بیان نشده است. با دیفرانسیل گیری از معادله (۴) نسبت به زمان و ثابت بودن N معادله (۷)، بدست می آید:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{1}{NR_R} \frac{dN_i}{dt} \quad (7)$$

با جایگذاری معادله (۳) در معادله (۷) داریم:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{1}{NR_R} (k_{Di} N_{si} - k_{pi} N_i) \quad (8)$$

و با استفاده از معادله (۵) و (۶) بدست می آید:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{K_{Di} N_s}{N} (\delta_s + 1) - k_{pi} (\delta + 1) \quad (9)$$

که عبارت اول سمت راست نشان دهنده ی انحلال و عبارت دوم، نشان دهنده ی رسوب می باشد.

با فرض اینکه هیچگونه تفریق ایزوتوپی در انحلال کلسیت وجود ندارد ($k_{Di} = k_D$)، و در مقابل، تفریق ایزوتوپی در رسوب رخ میدهد به طوری که، $k_{pi} = \alpha_p k_p = (1 + \epsilon_p) k_p$ که در آن ϵ_p فاکتور تفریق بین DIC و کلسیت رسوب شده، و ϵ_p فاکتور غنی شدگی می باشد. و همچنین با فرض اینکه تعادل ایزوتوپی در رسوبات کلسیت رخ می دهد و با توجه به اینکه DIC عمدتاً بوسیله HCO_3^- تشکیل شده است، ϵ_p در رنج دمایی $20-25^\circ\text{C}$ دارای مقادیری $7-19\%$ پرمیل می باشد. با استفاده از معادله ۹ داریم:

$$\frac{K_{Di} N_s}{N} - k_{pi} = \frac{K_{Di} N_s}{N} - k_p - k_p \epsilon_p = -k_p \epsilon_p \quad (10)$$

$$k_{pi} \delta = k_p \delta (1 + \epsilon_p) \approx k_p \delta \quad (11)$$

با استفاده از معادلات (۱۰)، (۱۱) و (۹) داریم:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{K_{Di} N_s}{N} \delta_s - k_p (\delta + \epsilon_p) \quad (12)$$

عبارت انحلال ($\frac{K_{Di} N_s}{N} \delta_s$) را می توان به دو بخش تقسیم نمود: یکی انحلال از سطح ماتریکس (اندیس M) در آبخوان (۱۳) و دومی انحلال از کلسیت رسوب شده (اندیس P) در آبخوان (۱۴).

$$\text{انحلال از سطح ماتریکس} = \frac{K_{Di} N_M}{N} \delta_M \quad (13)$$

$$\text{انحلال از سطح کلسیت رسوب شده} = \frac{K_{Di} N_P}{N} \delta_P = \frac{K_{Di} N_P}{N} (\delta + \epsilon_p) \quad (14)$$

که $\delta_P = \delta + \epsilon_p$ با جایگذاری معادلات (۱۳) و (۱۴) در معادله ۱۲ در نهایت خواهیم داشت:

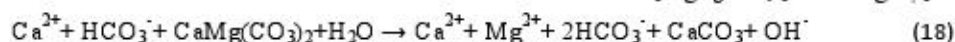
$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{K_{Di} N_M}{N} \delta_M + \left(\frac{K_{Di} N_P}{N} - K_p \right) (\delta + \epsilon_p) \quad (15)$$

که با استفاده از این معادله می توان تغییرات غلظت ایزوتوپی ^{13}C در DIC حاصل از تبادل ایزوتوپی ناشی از انحلال کلسیت را در آبخوان بررسی نمود.

¹ Reference material



انحلال نامتجانس دولومیت و مقدار ایزوتوپ ^{13}C : انحلال دولومیت نسبت به کلسیت کمتر می باشد و معمولاً در زیر سطح ایستابی و تحت شرایط سیستم بسته (منطقه اشباع) رخ خواهد داد. انحلال دولومیت به وسیله آبهای زیرزمینی اشباع از کلسیت، به صورت نامتجانس انجام می شود یعنی کلسیت رسوب می کند و دولومیت حل می شود (Clark & Fritz, 1997).



بر طبق این فرمول رسوب کلسیت اثر کمی بر ردی $\delta^{13}\text{C-DIC}$ دارد، زیرا انحلال دولومیت را داریم (به طور کلی یک غنی شدگی کمی در ^{13}C ایجاد می شود). انحلال دولومیت، mg^{2+} اضافی را در پی خواهد داشت که بر طبق رابطه (۱۹) محاسبه می شود.

$$mDIC_{\text{نذبه}} = mDg_{\text{اضافی}} - mDg_{\text{اشاره گیری شده}} \quad (19)$$

تأثیر انحلال دولومیت بر $\delta^{13}\text{C-DIC}$ مطابق با رابطه (۲۰) محاسبه می گردد.

$$\delta^{13}\text{C}_{DIC} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{نذبه}} \cdot mDIC_{\text{نذبه}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{دولومیت}} \cdot 2mDg_{\text{اضافی}}}{mDIC_{\text{نذبه}} + 2mDg_{\text{اضافی}}} \quad (20)$$

با توجه به این که آب با سنگهای زمینه در محیط اشباع به تعادل می رسد، از ردی مقدار ^{13}C کربن معدنی محلول در آبهای زیرزمینی می توان نوع سنگ های محیط را نیز تعیین نمود (Clark & Fritz, 1997).

۴. نتیجه گیری

با اندازه گیری کربن معدنی محلول (DIC) و ترکیب ایزوتوپی آن ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) در منابع آب (به ویژه زمانی که نمونه برداری به صورت دراز مدت صورت پذیرد) و با استفاده از روابط و گراف های مربوط به آن، می توان تغییرات غلظت DIC و مقادیر ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C-DIC}$ حاصل از تغزین ایزوتوپی کربن معدنی محلول را به خصوص در مناطق کارستی محاسبه نمود که نتایج آن در بسیاری از مسائل از جمله تأثیرات سنگ زمینه بر کیفیت و تکامل شیمیایی آب و ارتباط شیمیایی آب و سنگ و ... کاربرد وسیعی دارد. بعنوان مثال غلظت DIC در آب سد کارده (۴۰۷ میلیگرم در لیتر)، واقع در شمال مشهد، اندکی بیشتر از غلظت DIC در آب سد طوق (۳۸/۹ میلیگرم در لیتر)، واقع در جنوب مشهد می باشد. این امر احتمالاً بدلیل رخنمون سازندهای کارستی در حوضه آبریز سد کارده می باشد، که با غنی تر بودن $\delta^{13}\text{C-DIC}$ آب سد کارده (۹/۵‰-) نسبت به $\delta^{13}\text{C-DIC}$ آب سد طوق (۱۰/۸‰-) مورد تأیید قرار می گیرد.

۵. مراجع

- Aucour, A. M., Sheppard, S.M.F., Guyomar, O., & Wattelet, J. (1999). Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system. *Chem. Geol.* 159, 87-105.
- Broecker, W.S., & Walton, A. (1959). The geochemistry of ^{14}C in fresh-water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 16, 15-38.
- Bottinga Y. (1968). Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen in the system calcite - carbon dioxide-water. *Journal Physical Chemistry*. 72: 800-808.
- Cartwright, I. (2010). The origins and behaviour of carbon in a major semi-arid river, the Murray River, Australia, as constrained by carbon isotopes and hydrochemistry. *Applied Geochemistry* 25: 1745-1734
- Dreybrodt, W. (1981). Kinetics of the dissolution of calcite and its applications to karstification. *Chem. Geol.* 31, 245-269.
- Clark, I.D & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotope in Hydrogeology*, press LLC, ISBN:1-56670-249-6.
- Chou, L., Garrels, R.M., & Wollast, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chem. Geol.* 78, 269-282.
- Deines, P., Langmuir, D., & Harmon, R.S. (1974). Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 1147-1164.



- Gonfiantini, R., & Zuppi G.M. (2003). Carbon isotope exchange rate of DIC in karst groundwater. *Chem. Geol.*, 197, 319–336.
- Mook, W.G., Bommerson, J.E. & Staverman, W.N. (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22:169-176.
- Morse, J.W. (1983). The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. In: Reeder, R.I. (Ed), *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. Mineral. Soc. Am., *Rev. Miner.*, vol. 11, pp. 227–264.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L. (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO_2 water systems at 5j to 60 jC and 0.0 to 1 atm CO_2 . *Am. J. Sci.* 278, 179–216.
- Vogel, I.C., Grootes, P.M., & Mook, W.G. (1970). Isotope fractionation between gaseous and dissolved Carbon dioxide. *Z. Phys.*, 230: 255-258.
- Wollast, R. (1990). Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$. In: Stumm, W. (Ed), *Aquatic Chemical Kinetics*. Wiley, New York, pp. 431–445.