

تحلیل داده‌های ژئوشیمی رسوبات رودخانه‌ای، افق‌های سیمانی کربناته، و خاک‌های دیرینه و کاربرد آن در منشأیابی و هوازگی شیمیایی (مطالعه موردی: رودخانه سقر)

خه‌بات درفش‌ی*؛ استادیار ژئومورفولوژی، گروه میراث طبیعی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۰۸

چکیده

در این پژوهش، به منظور مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات رودخانه‌ای، افق‌های سیمانی کربناته، و خاک‌های دیرینه حوضه آبخیز رودخانه سقر شائزده نمونه از محل‌های مختلف نمونه‌برداری شد. تجزیه عناصر با دستگاه ICP-MS و روش هضم ۴ اسیدی، به لحاظ عناصر اصلی، در نمونه‌های کربناتی (چه نمونه‌های کربنات پدوژنیک چه نمونه‌های سیمانی کربناتی) نشان داد مقدار درصد عنصر Ca نسبت به سایر عناصر بیشتر است که در واقع کلسیتی بودن این نمونه‌ها را از نظر نوع سیمان کربناتی نشان می‌دهد. به منظور بررسی فرایندهای پدوژنیک بر اساس نسبت‌های عناصر اصلی و ردیاب در نمونه‌های رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک (خاک قدیمی)، از رابطه‌های نسبت‌های عناصر اصلی $(\frac{K+Na}{Al})$ و آبشویی (Ba/Sr) و به منظور درک شدت هوازگی در پروفیل خاک قدیمی از شاخص‌های CIA، CIW، و $\Sigma Bases/Al$ استفاده شد. میانگین شاخص $\frac{K+Na}{Al}$ معادل ۰/۳۵ به دست آمد که بسیار پایین است و شور شدن کم نمونه‌های مورد بررسی از پروفیل خاک قدیمی سقر را نشان می‌دهد. میانگین شاخص Ba/Sr معادل ۰/۷۴ به دست آمد. با توجه به این میانگین، مقدار Sr در نمونه‌ها بیشتر از Ba بوده و آبشویی در این پروفیل کمتر اتفاق افتاده است. میانگین CIA محاسبه شده ۶۶/۵ بود. این مقدار با CIA خاک‌های قدیمی مشابه آلفی سول (آرجیلی سول) بازالت در گروه بازالت سیلابی رودخانه کلمبیا، تحت شرایط دمایی که مقادیر CIA افق B را به ۶۰ تا ۷۰ رسانده است، همخوانی دارد. میانگین شاخص $\Sigma Bases/Al$ ۰/۹۶ بود. با توجه به مقدار ۰/۵ از نسبت $\Sigma Bases/Al$ ، که یک خط تقسیم مهم آماری میان آلفی سول و آلتی سول است، افق خاک قدیمی مشابه آلفی سول هاست. پس، بر اساس این شاخص ژئوشیمیایی، کربنات پدوژنیک در شرایط آب‌وهوایی سرد و خشک پلیستوسن پایانی تحول پیدا کرده است.

کلیدواژگان: رسوبات رودخانه‌ای، رودخانه سقر، ژئوشیمی، منشأیابی، هوازگی شیمیایی.

مقدمه

خاک‌ها و رسوبات آبرفتی هم ویژگی‌های فرایندهای رسوبی هم ویژگی‌های تشکیل خاک را نشان می‌دهند. این رسوبات به وسیله ترکیب کانی‌شناسی و بافت مواد انتقال داده شده در حوضه‌های زهکش بررسی و شناخته می‌شوند (کراوس^۱ ۲۰۰۲: ۵۰۳). تحلیل‌های ترکیب کانی‌شناسی برای رسوبات شکل گرفته بر سطوح زمانی مختلف به منظور ایجاد

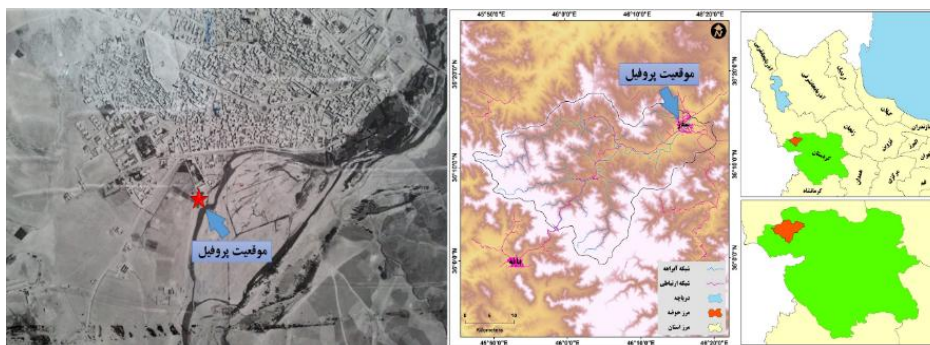
واحدهای شکل- چینه‌نگاری ۱ استفاده می‌شود. پس، مطالعات کانی‌شناسی و پتروگرافی برای تعیین ماهیت و منشأ رسوبات و همچنین شرایط انتقال دانه‌های رسوبی در امتداد زهکش‌های حوضه آبخیز به کار می‌روند و به‌علاوه ابزاری مفید برای تعیین سن نسبی هستند (مایکسل^۲ و همکاران^{۲۰۰۴: ۱۶۵}). مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات پیکره‌های آبی، مانند رودخانه‌ها، می‌تواند گامی مؤثر برای یافتن منشأ رسوبات، الگوی پراکنش عناصر، و ارزیابی شرایط اقلیمی در زمان تشکیل کربنات‌های سیمانی بین رسوبات گراولی و ماسه‌ای محیط‌های رودخانه‌ای باشد (شاجان^۳ ۲۰۰۱: ۳۷۲). به لحاظ نظری، ترکیب حجمی^۴ از رسوب، اگر دارای تنوع کافی از ترکیبات سنگ بستر باشد، می‌تواند روشی برای تعیین منشأ این مواد فراهم آورد؛ هرچند ممکن است ترکیبات رسوب از سنگ بستر اصلی در نتیجه حمل و هوازگی شیمیایی تغییر کند. ژئوشیمیایی رسوبات بستر و معلق را بسیاری از پژوهشگران، به منظور تعیین منشأ و هوازگی و تکتونیک، در چندین حوضه رودخانه‌ای به کار گرفته‌اند (شاو^۵ و همکاران^{۲۰۱۲}؛ کاندی^۶ و همکاران^{۱۹۹۲}؛ بهویان^۷ و همکاران^{۲۰۱۱}؛ یانگ^۸ و همکاران^{۲۰۰۴}؛ وو^۹ و همکاران^{۲۰۱۱}؛ تیلور^{۱۰} و مکلمان^{۱۱}؛ سینگ^{۱۱} ۲۰۰۹). چندین مطالعه وجود دارد که در آن‌ها ژئوشیمیایی عناصر اصلی^{۱۲}/ردیاب^{۱۳} و ترکیب ایزوتوپی Sr-Nd، به‌ویژه برای رسوبات کوچک‌تر از ۶۳ میکرون، به کار رفته است (مثلاً یانگ و وانگ، ۲۰۱۱). در این مطالعات درباره ارتباط قوی میان ژئوشیمی عناصر خاکی نادر^{۱۴} (REE) ماسه‌های رودخانه‌ای و منشأهای غالب بحث شده است. افزایش شناخت رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک و خاک‌های قدیمی در محیط‌های تراکمی رودخانه‌ای روش‌هایی نوین در بازسازی‌های دیرینه محیطی و دیرینه اقلیمی به وجود آورده است (شلدون^{۱۵} و تابور، ۲۰۰۹). اگرچه داده‌های دیرینه اقلیمی کمی مناسب می‌توانند از فسیل‌های گیاهی و با استفاده از رویکردهای نسبی نزدیک‌ترین جاندار (لئوپولد^{۱۶} و کلیپول^{۲۰۰۱}: ۱۸؛ یوتشر^{۱۷} و موسبروگر^{۲۰۰۷}: ۲۴۷) یا مورفومتری برگ (ولف^{۱۸} ۱۹۹۴؛ یول^{۱۹} و همکاران^{۲۰۰۷}) به دست آیند، این رویکردها تصویری فوری از محیط‌های گذشته ارائه می‌دهند و در داده‌های فسیل نسبتاً نادرند. با وجود این، خاک‌های قدیمی حفظ‌شده در حوضه‌های آبخیز قاره‌ای امکان ثبت داده‌های دیرینه اقلیمی طولانی‌مدت و نسبتاً پیوسته، همراه با ضربت تفکیک زمانی، را بالا می‌برند و با داده‌های ثبت‌شده دریایی معادل‌اند (ریتالاک^{۲۰} و همکاران^{۲۰۰۴}: ۸۱۹؛ شلدون^{۲۱} و ریتالاک^{۲۰۰۴}: ۴۸۹؛ ریتالاک

1. Morphostratigraphy
2. Mikesell
3. Shajan
4. Bulk Compositions
5. Shao
6. Condie
7. Bhuiyan
8. Yang
9. Wu
10. Taylor
11. Singh
12. Major Elements
13. Trace Elements
14. Rare Earth Elements
15. Sheldon
16. Leopold
17. Utescher
18. Wolfe
19. Uhl
20. Retallack
21. Sheldon

۲۰۰۷: ۲۷۵). خاک‌های قدیمی و رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک در سطح زمین در ارتباط مستقیم با شرایط محیطی و اقلیمی شکل می‌گیرند که هنگام تشکیل آن‌ها غالب بوده‌اند. بنابراین، روش‌های مطالعه آن‌ها ابزارهایی قوی برای بازسازی محیط‌های دیرینه‌اند. با گذر از روش‌های کیفی مطالعه خاک‌های قدیمی و رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک، تکنیک‌های کمی نوین به منظور بازسازی شرایط دیرینه اقلیمی و دیرینه محیطی گوناگون، با استفاده از بررسی‌های ژئوشیمیایی، ایزوتوپی، میکرومورفولوژی، و XRD کانی‌های رسی زمینه مطالعه محیط‌های گذشته را از طریق خاک‌های قدیمی به کل دگرگون ساخت.

منطقه مورد مطالعه

پروفیل مورد بررسی در این پژوهش رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک بود که در یکی از شاخه‌های رودخانه سقز تشکیل شده است. حوضه آبخیز رودخانه سقز با مساحتی معادل ۸۳۵ کیلومتر مربع، از ۳۶ درجه تا ۳۶ درجه و ۱۷ دقیقه عرض شمالی و ۴۵ درجه و ۴۶ دقیقه تا ۴۶ درجه و ۱۹ دقیقه طول شرقی گسترش یافته است (شکل ۱). از دیدگاه تقسیم‌بندی‌های زمین‌ساختی، در حاشیه شمال غربی نوار دگرگونی سنج-سیرجان و در حقیقت در محل تلاقی این زون با زون‌های ساختاری خوی-مهاباد و البرز-آذربایجان واقع شده است. از دیدگاه مورفولوژی، مناطق میانی حوضه مورد مطالعه، که به طور عمده از سنگ‌های آواری و آتشفشانی کرتاسه پدید آمده‌اند، دارای توپوگرافی ملایم و به صورت تپه‌های کم‌ارتفاع با سطوح فرسایش هموار است. بخش‌های آهکی و دولومیتی کرتاسه زیرین و الیگو-میوسن فرسایش خشن دارند و مناطق مرتفع را تشکیل می‌دهند. در بخش‌هایی که سنگ‌های دگرگونی قدیمی گسترش دارند بخش‌های شیستی توپوگرافی به نسبت خشن دارند. اما، نهشته‌های شیلی سازند کهر (کاهار) توپوگرافی ملایمی را به صورت تپه‌های کم‌ارتفاع نشان می‌دهند. در این منطقه توده گرانیتی نیز توپوگرافی خشن‌تری نسبت به سنگ‌های پیرامون نشان می‌دهد. دره‌هایی که در نتیجه حفر رودخانه‌ها پدید آمده‌اند، علاوه بر فرسایش ناشی از جریان آب، تابع شرایط تکتونیکی و عملکرد گسل‌ها هستند؛ طوری که حتی در مناطق یکنواخت از نظر لیتولوژی، همچون فیلیت‌های کرتاسه که پهنه‌ای گسترده را اشغال کرده‌اند و در مناطق پویای تکتونیکی که گسل‌های خطی پرشیب وجود دارد، دره‌های ژرف و خطی با پیچ‌وخم‌هایی با طول موج کوتاه در مسیر رودها واقع شده‌اند.



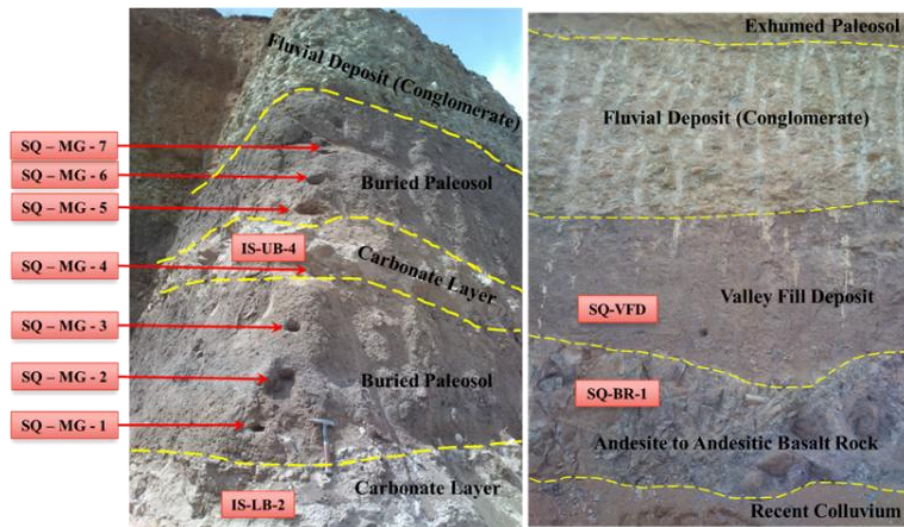
شکل ۱. موقعیت جغرافیایی حوضه آبخیز رودخانه سقز و محل برداشت نمونه‌ها جهت آنالیز ژئوشیمیایی روی عکس هوایی

داده‌ها و روش پژوهش

در این پژوهش، به منظور مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات رودخانه‌ای و افق‌های سیمانی کربناته و خاک‌های دیرینه حوضه آبخیز رودخانه سقز، شانزده نمونه از محل‌های مختلف پروفیل مورد بررسی نمونه‌برداری شد که مشخصات آن‌ها در جدول ۱ آمده است. این نمونه‌ها شامل دو نمونه از افق کربنات پدوژنیک، هفت نمونه از افق خاک دیرینه (رسوبات آبرفتی ریزدانه متأثر از پدوژنیک)، دو نمونه از رسوبات منفصل آبرفتی درشت‌دانه، چهار نمونه از سیمان کربناتی رسوبات کنگلومرای سخت‌شده رودخانه‌ای، و یک نمونه سنگ بستر آندزیت بازالتی تا بازالت است (شکل ۲). به منظور تحلیل‌های آماری، نمونه‌های برداشت‌شده در دو گروه رسوبات آبرفتی متأثر از فرایندهای پدوژنیک (شامل افق کربناته سیمانی‌شده و نهشته آبرفتی درشت‌دانه) و سیمان‌های کربناتی رسوبات کنگلومرای دسته‌بندی شدند.

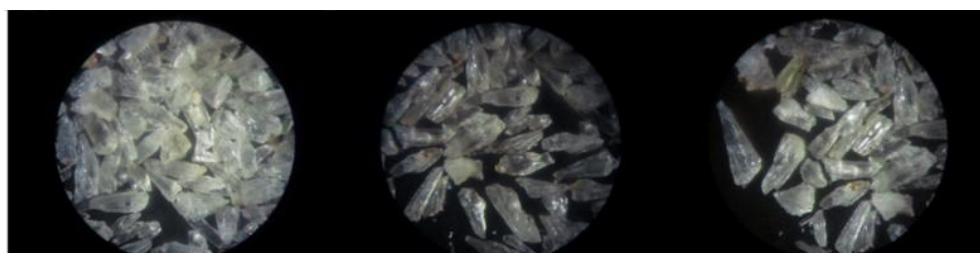
جدول ۱. مشخصات نمونه‌های انتخاب‌شده برای مطالعات ژئوشیمیایی

کد نمونه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	توصیف	زمان برداشت نمونه
IS-LB-2	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'	افق کربناته سیمانی‌شده (لایه پایینی)، رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
IS-UB-4	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'	افق کربناته سیمانی‌شده (لایه بالایی)، رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-MG-1	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-MG-2	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-MG-3	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'	افق خاکی قدیمی مدفون / رسوبات آبرفتی	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-MG-4	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'	ریزدانه متأثر از پدوژنیک (نمونه‌برداری	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-MG-5	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'	سیستماتیک بر اساس تغییرات رنگ و جنس از عمق به سطح)	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-MG-6	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-MG-7	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-VFD-1	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'	آبرفت درشت‌دانه (دره قدیمی پرشده با آبرفت)	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-VFD-3	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-BR-1	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'	سنگ آندزیت بازالتی تا بازالت	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-PK-CC-2	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-PST-1	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'	کنگلومرای سخت‌شده با سیمان کلسیتی	۱۳۹۵/۰۱/۱۲
SQ-MOT-1	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'		۱۳۹۵/۰۱/۱۲
SQ-MS-4	۴۶° ۱۵'	۳۶° ۱۳'		۱۳۹۵/۰۱/۱۲



شکل ۲. ویژگی‌های رسوب‌شناسی نمونه‌های برداشت‌شده جهت مطالعات ژئوشیمیایی

هنگام برداشت، سعی شد نمونه‌ها عاری از مواد هوازده سطحی و ریشه گیاهان باشند. با توجه به هدف آنالیز ژئوشیمی در این پژوهش (بررسی تغییرات اقلیمی در گذشته بر اساس عناصر رسوبات آبرفتی و رودخانه‌ای)، پس از خرد کردن نمونه‌ها، در مورد نمونه‌های آبرفتی (کنگلومرها)، کربنات آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ Binocular جدا شد. شکل ۳ کریستال‌های جداشده را برای تعدادی از نمونه‌های کنگلومرای سخت‌شده نشان می‌دهد که در واقع همان سیمان کربناتی کلیستی میان رسوبات رودخانه‌ای این نمونه است. پس از نرمایش نمونه‌ها در آزمایشگاه، همه آن‌ها تا اندازه کمتر از ۶۳ میکرون فیلتر شدند (الک در حد ۲۰۰ مش). در ادامه نمونه‌ها برای تجزیه عناصر با دستگاه ICP-MS و روش هضم ۴ اسیدی (Ut4) به آزمایشگاه Actlabs در کانادا فرستاده شدند. در روش Ut4 مقدار ۰/۲۵ گرم از هر نمونه با ۴ اسید هضم می‌شود که با هیدروفلوریک شروع می‌شود و با ترکیبی از اسیدهای نیتریک و پنکلوریک ادامه پیدا می‌کند. سپس نمونه‌ها با استفاده از برنامه‌نویسی دقیق حرارت داده شدند. حرارت دادن آن‌ها در چند چرخه صعودی و نگره‌دارنده کنترل شد و نمونه‌ها خشک شدند. پس از خشک کردن، نمونه‌ها دوباره به مرحله حل شدن با استفاده از اسیدهای هیدروکلوریک و نیتریک برده شدند.



شکل ۳. کریستال‌های جداشده از سیمان کربناتی میان رسوبات کنگلومرای رودخانه‌ای

1. Ultratrace 4 - "Near Total" Digestion - ICP/MS

نسبت‌های عناصر اصلی و فرایندهای پدوژنیک

تعدادی از رابطه‌های مختلف ارائه شده بر مبنای تحلیل‌های ژئوشیمیایی سنگ مادر (جدول ۲) جهت ارزیابی فرایندهای پدوژنیک در خاک‌های قدیمی پیشنهاد شده است (ریتالاک ۱۹۹۹: ۵۳). اغلب رابطه‌ها بر مبنای نسبت‌های میان عناصر مختلف بیان شده است اما، به طور کلی توجیه کمی در ادبیات و مطالعه پیشینه برای اینکه چرا نسبت‌های عنصری مختلف معنادار بوده، ارائه شده است (شلدون و تابور ۲۰۰۹: ۳۵). بر اساس قرارداد، داده‌های عناصر اصلی به صورت درصد‌های وزنی از اکسیدها و داده‌های عناصر نادر به صورت بخش در هزار (ppm) گزارش می‌شوند. ازین‌رو، استاندارد این است که قبل از استفاده از رابطه‌های ارائه شده فراوانی‌های خام از طریق تقسیم درصد‌های وزنی یا ppm بر جرم مولکولی (جدول ۳) به مول تبدیل شوند.

جدول ۲. نسبت‌های هوازگی مولکولی و فرایندهای پدوژنیک (منبع: Sheldon & Tabor 2009)

نسبت	فرمول	توضیح	فرایند پدوژنیک
عناصر اصلی			
$\Sigma Bases/Al$	$\frac{\Sigma Bases}{Al}$	$\Sigma Bases = Ca + Mg + Na + K$ طی پدوژنیک، عناصر معمول قلیایی و تشکیل دهنده سنگ نسبت به Al بیشتر از دست می‌روند.	هیدرولیز
از دست رفتن عناصر بازیک	Base/Ti	یون‌های مثبت بازیک (K, Na, Mg, Ca) طی هوازگی در شرایط pH عادی شسته خواهند شد و Ti تجمع پیدا می‌کند.	آبشویی
رسی شدن ^۱	Al/Si	Al به صورت کانی‌های رسی تجمع پیدا می‌کند.	هیدرولیز
گلی شدن ^۲	FeO/Fe ₂ O ₃	Fe ²⁺ تحت شرایط کاهش معمول و متحرک است؛ درحالی‌که Fe ³⁺ در شرایط اکسیده شدن غیر متحرک است.	اکسیداسیون
منشأ ^۳	Ti/Al	Ti به آسانی توسط هوازگی فیزیکی و Al توسط هوازگی شیمیایی حذف می‌شود.	اسیدی شدن (~pH)
شوری ^۴	$\frac{K + Na}{Al}$	عناصر قلیایی به صورت نمک‌های قابل حل، که حذف نشده‌اند، تجمع پیدا می‌کنند.	شوری
عناصر ردیاب			
آبشویی ^۵	Ba/Sr	Sr نسبت به Ba قابل حل تر است.	آبشویی / هیدرولیز
مواد مادری	La/Ce, Sm/Nd, U/Th	مواد مادری مختلف نسبت‌های عناصر ردیاب اولیه متفاوتی قبل از پدوژنیک دارند. اما بیشتر آن عناصر طی هوازگی غیر متحرک‌اند. پس نسبت خاک قدیمی باید نسبت مواد مادری را نشان دهد.	اسیدی شدن (~pH)

1. Clayeyness
2. Gleization
3. Provenance
4. Salinization
5. Leaching

جدول ۳. جرم‌های مولکولی اکسیدها و عناصر معمول

جرم مولی (g mol ⁻¹)	اکسید/ عنصر	جرم مولی (g mol ⁻¹)	اکسید/ عنصر
۱۴۴/۲	Nd	۱۰۱/۹۶	Al ₂ O ₃
۱۸۹/۹۴	P ₂ O ₅	۱۳۷/۳	Ba
۸۵/۴۷	Rb	۵۶/۰۸	CaO
۶۰/۰۹	SiO ₂	۱۴۰/۱۲	Ce
۱۵۰/۴	Sm	۹۴/۲	K ₂ O
۸۷/۶	Sr	۱۳۸/۹۱	La
۲۳۲/۰۴	Th	۱۷۵	Lu
۷۹/۹	TiO ₂	۴۰/۳۲	MgO
۲۳۸	U	۶۰/۹۴	MnO
۱۷۳	Yb	۶۱/۹۸	Na ₂ O
۹۱/۲۲	Zr	۹۲/۹	Nb

«عناصر اصلی» به عناصر اولیه تشکیل‌دهنده سنگ یعنی Ca، Fe، K، Mg، Na همراه با Al، O، و Si و به عناصر سازنده بلوک برای کانی‌های سیلیکات و مقادیر کمتر P، Mn، و Ti برمی‌گردند (لی^۱: ۲۰۰۰: ۱۲۸). مواردی از کاربرد معمول نسبت‌های عناصر اصلی، که به منظور تشریح فرایندهای پدوژنیک خاص استفاده شده‌اند، در جدول ۲ آمده است. روش‌های مورد استفاده برای هیدرولیز شامل ΣBases/Al و Al/Si است. Al/Si استدلالی برای اندازه‌گیری «رسی شدن» است. چون Al در کانی‌های رسی نسبت به کانی سیلیکاته تجمع پیدا می‌کند. این نسبت را اولین بار راکستون (Ruxton) در سال ۱۹۶۸ پیشنهاد کرد که به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفت (راکستون^۲: ۱۹۸۶: ۱۷۲۹؛ ریتالاک و همکاران^۳: ۲۰۰۴: ۸۲۳؛ پروچنوو^۴ و همکاران^۵: ۲۰۰۶: ۵۸؛ شلدون^۶: ۲۰۰۶: ۳۱۸؛ هامر^۷ و همکاران^۸: ۲۰۰۷: ۲۲۸). از کاربردهای نسبت Al/Si طبقه‌بندی افق‌های Bt است (شلدون^۶: ۲۰۰۵: ۳۱۲؛ هامر و همکاران^۸: ۲۰۰۷: ۲۲۹) که به مثابه معیاری برای تعیین منشأ استفاده می‌شود (شلدون^۶: ۲۰۰۶: ۳۱۹).

شوری فرایندی است که از طریق آن عناصر متحرک (K و Na) به شکل نمک‌های محلول در خاک یا خاک قدیمی تجمع پیدا می‌کنند. نمونه‌هایی از این فرایند را می‌توان در خاک‌های جدید (بوک^۵ و همکاران^۵: ۲۰۰۶: ۱۶۴۳)، سنوزوئیک (هارتلی^۶ و می^۷: ۱۹۹۸: ۳۵)، مزوزوئیک (لاتون^۷ و بوک^۵: ۲۰۰۶: ۸۸۶)، و همچنین خاک‌های قدیمی پیدا کرد که در نواحی خشک یا بیابان‌ها تشکیل می‌شوند. نمونه‌های قدیمی‌تر، به دلیل حذف نمک‌ها توسط دیاژنز، بسیار نادرترند. نسبت شوری می‌تواند با میانگین دمای سالیانه در برخی محیط‌ها مرتبط باشد (شلدون و همکاران^۸: ۲۰۰۲: ۶۹۱) و استفاده از آن همچون دیگر نسبت‌ها پیشنهاد شده است (ریتالاک^۹: ۲۰۰۱: ۴۱۹). با وجود این، شوری، به دلیل تفاوت در رفتار میان K و Na طی پدوژنز، شاخص چندان قابل اعتمادی از فرایند پدوژنیک نیست. به منظور بازبینی نتایج شوری، پژوهشگران

1. Li
2. Ruxton
3. Prochnow
4. Hamer
5. Buck
6. Hartley
7. Lawton

باید شاخص‌های خشکی دیگری همچون تشکیل نودول‌های کربناتی پدوژنیک و وجود فیزیکی کانی‌های تبخیری را از طریق نمونه یا مقطع نازک بررسی کنند.

شاخص‌های هوازدگی عناصر اصلی

یکی از استفاده‌های مهم و اصلی از ویژگی‌های ژئوشیمیایی عناصر اصلی تعیین شاخص‌هایی است که به صورت کلی فرایندهای هوازدگی را نشان می‌دهند. اولین شاخص را نسبیت (Nesbitt) و یانگ (Young) در سال ۱۹۸۲ پیشنهاد کردند (Nesbitt & Young 1982: 715) که «شاخص شیمیایی تغییر»^۱ یا CIA نامیده می‌شود (رابطه ۱).

$$\text{CIA} = 100 \times \frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Ca} + \text{K} + \text{Na}} \quad \text{رابطه ۱}$$

CIA اندازه‌ای از هوازدگی کانی‌های فلدسپار و هیدراسیون آن‌ها به تشکیل کانی‌های رسی است. با افزایش مقدار رس، Al هم افزایش می‌یابد. در عوض مقادیر Ca، K، و Na کاهش پیدا می‌کند که به بالا رفتن مقادیر CIA منجر می‌شود. مثلاً، یک نمونه غنی از میکروکلین مقدار CIA ۵۰ دارد. اگر به شکل ایلیت خالص (که فرمول شیمیایی مشابهی با مسکوویت دارد) هوازده شود، مقدار CIA تا ۷۵ افزایش می‌یابد. همچنین، اگر ایلیت به طور کامل شسته و کائولینیت تشکیل شود، مقدار CIA به بیش از ۱۰۰ هم افزایش پیدا می‌کند. تغییرات CIA در طول هوازدگی می‌تواند کاملاً بزرگ یا نسبتاً کوچک باشد. مثلاً، بازالت دارای مقدار CIA ۴۰ تا ۴۵ است (شلدون ۲۰۰۳: ۱۳۸۴). تشکیل خاک‌های قدیمی مشابه آلفی‌سول (آرجیلی‌سول) بازالت در گروه بازالت سیلابی رودخانه کلمبیا، تحت شرایط دمایی، مقادیر CIA افق B را به ۶۰ تا ۷۰ رسانده است (شلدون ۲۰۰۳: ۱۳۸۴). مواد مادری که قبلاً چرخه‌هایی از رسوبات را داشته‌اند یا آن‌هایی که در مکان اولیه غنی از رس بوده‌اند می‌توانند دارای مقادیر ۶۰ تا ۷۰ از CIA باشند که با هوازدگی بیشتر هم می‌شود. به طور کلی CIA برای سنگ‌های سیلیکاته مناسب‌اند. چون آهک تیپیک در ابتدا مقادیر بسیار کمی از Al و بنابراین CIA دارد که ممکن است طی فرایندهای پدوژنیک به صورت قابل توجهی تغییر نکند (شلدون و تابور ۲۰۰۹: ۳۶).

یکی دیگر از شاخص‌های هوازدگی که در مطالعه پیشینه پژوهش مشاهده می‌شود «شاخص شیمیایی هوازدگی»^۲ (CIW) (هارنویس^۳ ۱۹۸۸: ۳۲۱) و CIA-K (مینارد^۴ ۱۹۹۲: ۲۸۳) است که برای اهداف مختلف در ارتباط با رفتار K طی فرایندهای پدوژنیک ایجاد شده است (رابطه ۲).

$$\text{CIW (CIA - K)} = 100 \times \frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Ca} + \text{Na}} \quad \text{رابطه ۲}$$

البته برخی پژوهشگران بر آن‌اند که شاخص هوازدگی CIA و متغیرهای آن برای اندازه‌گیری شدت هوازدگی فلدسپار مناسب‌اند و دیگر انواع کانی‌ها، همچون Mg، لزوماً با این شاخص بررسی نمی‌شوند و به همین دلیل شاخص‌های دیگری همچون نسبت $\Sigma\text{Bases}/\text{Al}$ ارائه شده است (ریتالاک ۲۰۰۱: ۱۶۵). نسبت $\Sigma\text{Bases}/\text{Al}$ به منظور حل این مشکل طراحی و از طریق رابطه ۳ و ۴ محاسبه می‌شود (از مقادیر مولکولی برای همه عناصر استفاده می‌شود).

1. Chemical Index of Alternation
2. Chemical Index of Weathering
3. Harnois
4. Maynard

$$\frac{\Sigma \text{Bases}}{\text{Al}} = \frac{\text{Ca} + \text{K} + \text{Mg} + \text{Na}}{\text{Al}}$$

رابطه ۳

$\Sigma \text{Bases}/\text{Al}$ برای اهداف متنوع، شامل مشخص کردن شدت هوازگی (بستلند^۱: ۲۰۰۰: ۳۱۲؛ ریتالاک: ۱۹۹۹: ۵۸؛ ساید^۲ و هاندکاری ۲۰۰۶: ۱۹۳؛ ریتالاک و کرول: ۱۹۹۹: ۷۸۹) و فرایندهای تاکسونومی (شلدون و همکاران ۲۰۰۲: ۶۹۱) به کار رفته است. ساید (Sayyed) و هاندکاری (Hundekari) (۲۰۰۶) نسبت‌های هوازگی مختلف، شامل نسبت $\Sigma \text{Bases}/\text{Al}$ ، را به منظور بررسی تفاوت میان هوازگی تقریباً جدید و کرتاسه روی خاک‌های قدیمی «خاک رس قرمز»^۳ و «خاک رس سبز»^۴ شکل گرفته بر جریان‌های بازالتی Deccan Traps مقایسه کردند. مقدار ۰/۵ از نسبت $\Sigma \text{Bases}/\text{Al}$ یک خط تقسیم مهم آماری میان آلفی‌سول (بزرگ‌تر از ۰/۵؛ آرگیلی‌سول‌های خشک) و آلتی‌سول (کوچک‌تر از ۰/۵؛ آرگیلی‌سول‌های مرطوب) است. پس، با این شاخص می‌توان خاک‌های قدیمی مشابه با آلفی‌سول یا آلتی‌سول را بر مبنای معیار اشباع ۳۵ درصد به منظور جداسازی آلفی‌سول‌های غنی از عناصر بازیک و آلتی‌سول‌های فقیر به لحاظ عناصر بازیک تعیین کرد.

نسبت‌های عناصر ردیاب

فراوانی‌های عناصر ردیاب به طور قابل توجه در انواع مختلف خاک‌های قدیمی و مواد مادری متغیرند. ژئوشیمیایی عناصر ردیاب در خاک‌های قدیمی و رسوبات رودخانه‌ای تحت تأثیر فرایندهای پدوژنیک برای کاربردهای متنوع، همچون آزمایش شدت هوازگی (کاهمان^۵ و همکاران ۲۰۰۸: ۲۵۷) و برآورد آبشویی (شلدون ۲۰۰۶: ۳۱۷؛ ریتالاک ۲۰۰۱ آ و ۲۰۰۱ ب: ۱۹۹۹) و منشأیابی (هامر و همکاران ۲۰۰۷: ۲۳۱؛ شلدون ۲۰۰۹: ۳۸؛ شلدون ۲۰۰۶: ۳۱۷)، مناسب‌اند. معمول‌ترین نسبت عناصر ردیاب Ba/Sr است که رفتار آبشویی را طی هوازگی نشان می‌دهد (شلدون ۲۰۰۶: ۳۱۸؛ ریتالاک ۲۰۰۱ ب: ۲۳۱). مقادیر بالاتر این نسبت آبشویی بیشتر را بیان می‌کنند. Sr به طور قابل توجه نسبت به Ba قابل حل‌تر است (وینوگرادوف^۶: ۱۹۵۹: ۵۴). بنابراین در بیشتر شرایط آسان‌تر شسته می‌شود. یکی دیگر از عناصر ردیاب مورد بررسی Nb است که یک فلز انتقالی است و رفتار شیمیایی مشابه با V و Ti و Zr از خود نشان می‌دهد. همه آن‌ها به طور معمول در طول هوازگی نسبتاً بی‌جنبش‌اند (شلدون ۲۰۰۹: ۲۴۴). همچنین، از طریق نسبت‌های Zr/Al، La/Sm، Tb/Yb، و Nb/Zr به Th/Al می‌توان نمونه‌های رسوب و خاک قدیمی با کانی‌های سنگین‌تر را مشخص کرد (هی^۷ و همکاران ۲۰۱۵: ۶۲).

عناصر نادر خاکی (REE)

عناصر نادر خاکی از عناصر سری‌های لانتانیدها هستند (اعداد اتمی ۵۷ - ۷۱). مقادیر REE به طور معمول نسبت به تعدادی از استانداردهای رایج، همچون ترکیب شیل امریکای شمالی (لی ۲۰۰۰: ۳۲۴)، نرمال گزارش می‌شوند. به طور کلی،

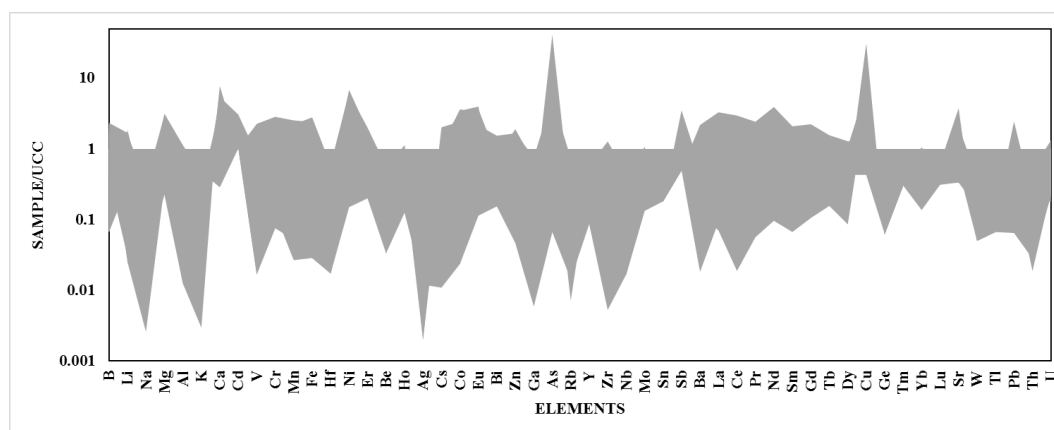
1. Bestland
2. Sayyed
3. Red bole
4. Green bole
5. Kahmann
6. Vinogradov
7. He

قابلیت حل عناصر REE در pHهای نزدیک خنثی پایین است (لی ۲۰۰۰: ۳۲۴؛ وایمینی^۱ و همکاران ۲۰۰۷: ۲۴۸) و در pHهای اسیدی تر قابلیت حل افزایش پیدا می کند (تیلر^۲ ۲۰۰۴: ۱۹۷). رفتار آبشویی آن ها بر اساس رطوبت محلی متغیر است. در اقلیم های بسیار مرطوب با خاک های اسیدی REE می تواند بیشتر از دیگر عناصر سازنده شسته شود (تیلر ۲۰۰۴: ۱۹۷). اما از طرف دیگر REE تمایل به تجمع طی هوازدگی دارد (ژانگ^۳ و همکاران ۲۰۰۷: ۲۶۷). البته REEs کاربردهای دیگری، همچون تعیین منشأ با استفاده از نسبت های Sm/Nd و La/Ce و Yb/Lu، دارند که به دلیل فراوانی نسبی عناصر در بیشتر مواد مادری سیلیکاته و قابلیت حل مشابه همه عناصر، ابزارهای مفیدی برای منشأیابی هستند.

یافته های پژوهش

ویژگی های ژئوشیمیایی رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک / خاک قدیمی

در این مرحله از پژوهش، آنالیز ژئوشیمی عناصر رسوبات رودخانه ای، افق های سیمانی کربناته، و خاک های قدیمی حوضه آبخیز رودخانه سقز در اندازه های کوچک تر از ۶۳ میکرون به منظور بررسی مشخصات اصلی رسوبات ریزدانه انجام شد. همچنین چگونگی ترکیبات عناصر اصلی در مقایسه با دیگر عناصر جهت ارزیابی فرایندهای کنترل کننده ترکیب رسوب بررسی شد. شکل ۴ نمودار مقادیر نرمال شده عناصر را نسبت به پوسته قاره ای بالایی (UCC)^۴، ارائه شده توسط (تیلور و مک لنن ۱۹۹۵) نشان می دهد.

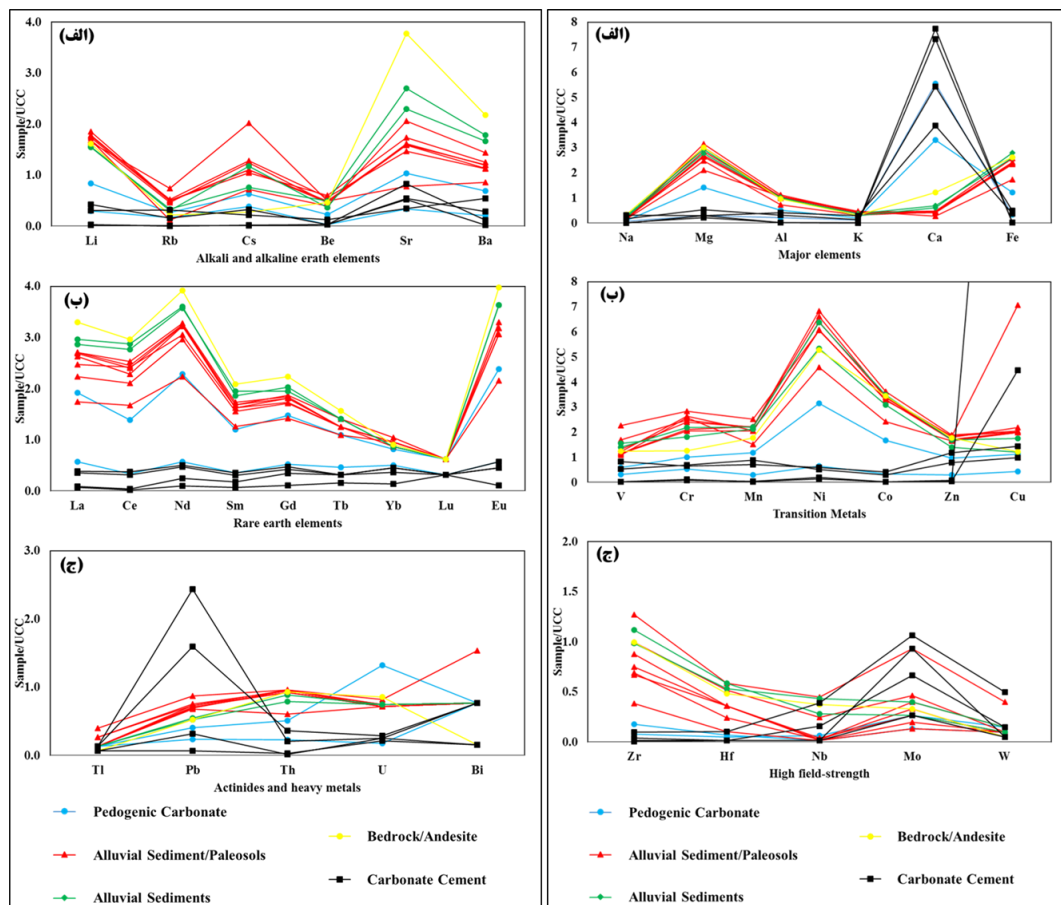


شکل ۴. نمودار عناصر ژئوشیمیایی رسوبات حوضه آبخیز رودخانه سقز نرمال شده نسبت به پوسته قاره ای بالایی (UCC)، ارائه شده توسط تیلور و مک لنن ۱۹۹۵

نمودارهای مقادیر نرمال شده عناصر ژئوشیمیایی اصلی، فلزهای انتقالی، عناصر با شدت میدان بالا (HFS)^۵، عناصر خاکی قلیایی، عناصر خاکی نادر، و فلزهای سنگین و اکتینیدها نسبت به UCC برای نمونه های رسوب مورد بررسی

1. Wimpenny
2. Tyler
3. Zhang
4. Upper Continental Crust
5. High field-strength

حوضه آبخیز رودخانه سقر در شکل ۵ و ۶ آمده است. به لحاظ عناصر اصلی، در نمونه‌های کربناتی، چه نمونه‌های کربنات پدوژنیک چه نمونه‌های سیمانی کربناتی، مقدار درصد عنصر Ca نسبت به سایر عناصر بیشتر است که در واقع کلسیتی بودن این نمونه‌ها را از نظر نوع سیمان کربناتی نشان می‌دهد. در مورد سایر نمونه‌ها، مقدار درصد عنصر Mg و Fe نسبت به دیگر عناصر اصلی بیشتر است. عناصر اصلی گزارش شده از آنالیز ژئوشیمیایی برای سنگ بستر آندزیت بازالتی تا بازالت هم بیانگر آن است که این نمونه ویژگی‌های مشابهی با رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک (افق خاک قدیمی) دارد (شکل ۵ الف).



شکل ۶. عناصر ژئوشیمیایی رسوبات حوضه آبخیز رودخانه سقر نرمال شده نسبت به پوسته قاره‌ای بالایی (UCC)، ارائه شده توسط Taylor and McLennan (1995). عناصر خاکی قلیایی: (الف) عناصر اصلی؛ (ب) عناصر خاکی نادر؛ (ج) فلزهای

شکل ۵. عناصر ژئوشیمیایی رسوبات حوضه آبخیز رودخانه سقر نرمال شده نسبت به پوسته قاره‌ای بالایی (UCC)، ارائه شده توسط Taylor and McLennan (1995): (الف) عناصر اصلی؛ (ب) فلزهای انتقالی؛ (ج) عناصر با شدت میدان بالا

نمودار ترسیم شده برای فلزهای انتقالی نشان می‌دهد سیمان‌های کربناتی رسوبات کنگلومرایی و همچنین کربنات‌های پدوژنیک مقدار کمی از این نوع عناصر را دارند. فقط مقدار Zn و Cu در یکی از نمونه‌ها زیاد گزارش شده است. اما در مورد سایر نمونه‌ها، مقدار فلزهای انتقالی گزارش شده، به ویژه Ni، بیشتر است. سنگ بستر آندزیت بازالتی با

نمونه‌های رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک ویژگی‌های ژئوشیمیایی مشابهی به لحاظ مقادیر فلزهای انتقالی دارد (شکل ۵ ب). عناصر Zr, Hf, Nb, Mo و W جزء عناصر HFS (با شدت میدان بالا) گزارش شده در آنالیز ژئوشیمیایی هستند. در مورد نمونه‌های سیمان کربناتی رسوبات کنگلومرایی مقدار Mo نسبت به سایر عناصر بیشتر است. این فراوانی بیشتر در نمونه‌های رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک، شامل عنصر Zr و سپس Mo، است. سنگ بستر آندزیت بازالتی از نظر عناصر HFS، همچون عناصر اصلی و فلزهای انتقالی، ویژگی‌های ژئوشیمیایی مشابه با رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک از خود نشان می‌دهد (شکل ۵ ج). آنالیز ژئوشیمیایی گزارش شده برای عناصر خاکی قلیایی بیانگر آن است که نمونه‌های کربناتی (کربنات پدوژنیک و سیمان کربناتی) مقدار کمی از این عناصر دارند؛ در صورتی که فراوانی عناصر قلیایی در نمونه‌های رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک بیشتر است. عناصر Sr, Cs, Ba و Li در این نمونه‌ها گزارش شده است. ویژگی ژئوشیمیایی نمونه سنگ بستر آندزیت بازالتی به لحاظ عناصر قلیایی با ویژگی نمونه‌های رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک مشابهت دارد. البته مقدار Sr و Ba در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر گزارش شده که به دلیل نبود آبشویی این عناصر در نمونه سنگ بستر است (شکل ۶ الف). آنالیز ژئوشیمیایی عناصر خاکی نادر نشان می‌دهد نمونه‌های سیمان کربناتی رسوبات کنگلومرایی به طور کلی دارای مقدار کمی از عناصر La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Lu, Yb و Eu هستند. نمونه کربنات پدوژنیک IS-UB-2 هم چنین شرایطی به لحاظ این عناصر خاکی نادر دارد. در نمونه‌های رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک و نمونه کربنات پدوژنیک IS-UB-4 مقادیر این عناصر زیاد است و Nd, Eu و La بیشترین فراوانی را دارند. سنگ بستر با جنس آندزیت بازالتی تا بازالت همچنان رفتار ژئوشیمیایی مشابه با این گروه از نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد (شکل ۶ ب). در ارتباط با فلزهای سنگین و اکتینیدها، عناصر U, Th, Pb, Tl و Bi گزارش شده است. رسوبات کنگلومرایی با میزان سیمان کربناتی بیشتر (نمونه‌های SQ-PK-CC-2 و SQ-PST-1) دارای مقادیر زیادی از عنصر Pb هستند. در کربنات‌های پدوژنیک (نمونه‌های IS-LB-4 و IS-UB-2) عناصر U و Bi نسبت به سایر عناصر کمی بیشتر وجود دارند. در مورد رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک و خاک قدیمی مقدار فلزهای سنگین تقریباً یکسان‌اند. گزارش ژئوشیمیایی عناصر مربوط به فلزهای سنگین در نمونه سنگ بستر آندزیت بازالتی هم مشابه با رسوبات متأثر از پدوژنیک است؛ با این تفاوت که سنگ بستر مقدار کمتری از عناصر به‌ویژه Bi و Tl نسبت به آن‌ها دارد (شکل ۶ ج).

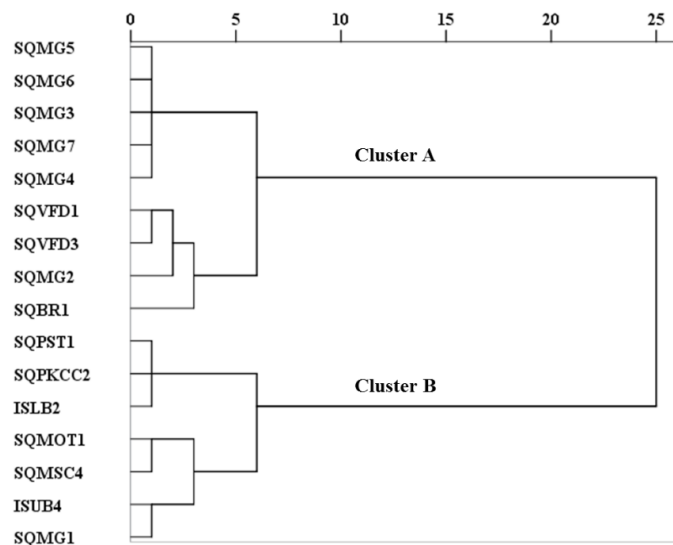
تحلیل آماری ویژگی‌های ژئوشیمیایی رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک

بر اساس آزمون K-S، داده‌های مربوط به آنالیز عناصر ژئوشیمیایی در دو گروه رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک (رسوب آبرفتی ریزدانه و درشت‌دانه، خاک قدیمی، کربنات پدوژنیک) و سیمان کربناتی رسوبات کنگلومرایی حوضه آبخیز رودخانه سقز برای همه آن‌ها با ضریب اطمینان بالای ۹۵ درصد از توزیع نرمال پیروی می‌کند (جدول ۴). ارزیابی و تعیین گروه‌های همگن رسوبات مورد بررسی در این پژوهش از نظر ویژگی‌های ژئوشیمیایی با استفاده از تحلیل خوشه‌ای و فاصله‌های پیوستگی ($D_{link}/D_{max} \times 100$) کمتر از ۱۰ انجام شد. یافته‌ها نشان داد رسوبات آبرفتی متأثر از فرایندهای پدوژنیک (SQ-MG)، رسوبات آبرفتی ریزدانه با قطعات ولکانیکی و SQVFD، رسوبات آبرفتی درشت‌دانه با قطعات

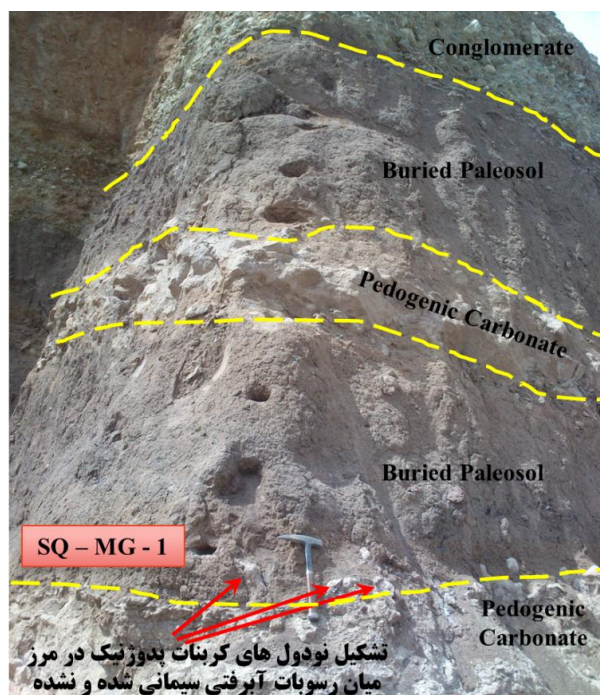
ولکانیکی) همراه سنگ بستر آندزیت بازالتی تا بازالت در خوشه اول و سیمان‌های کنگلومرایی رسوبات آبرفتی (SQ-1، PST-1، SQ-PK-CC2، SQ-MOT-1، SQ-MS4) همراه کربنات‌های پدوژنیک (IS-LB-2 و IS-UB-4) در خوشه دوم قرار گرفته‌اند. نکته قابل توجه این است که نمونه SQ-MG-1، که جزء نمونه‌های رسوب متأثر از پدوژنیک (خاک قدیمی) است، در خوشه دوم قرار دارد (شکل ۷) که علت آن می‌تواند محل نمونه‌برداری باشد. در مورد نمونه SQ-MG-1 باید گفت در مرز با افق کربنات پدوژنیک پایینی (IS-LB) برداشت شده است. با توجه به تأثیر فرایندهای پدوژنیک و هوازگی، این مرز تدریجی است و می‌توان ویژگی‌های ژئوشیمیایی افق کربنات پدوژنیک را در رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک مجاور پیدا کرد که خود آن هم در حال تبدیل شدن به لایه کربنات پدوژنیک است. نودول‌های کربناتی پدوژنیک، که در حال تشکیل و بزرگ شدن‌اند، می‌توانند شاهدی بر فعالیت فرایندهای پدوژنیک و تشکیل لایه کربناتی بین رسوبات آبرفتی مورد بررسی باشند (شکل ۸).

جدول ۴. آزمون کلموگروف-اسمیرنوف تک‌نمونه‌ای برای عناصر ژئوشیمیایی رسوبات مورد مطالعه

مقدار P			مقدار P		
رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک	سیمان کربناتی	عنصر	رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک	سیمان کربناتی	عنصر
۰/۶۲	۰/۶۴	As	۰/۱۳	۰/۶۸	B
۰/۸۸	۰/۹۲	Rb	۰/۱۱	۰/۸۸	Li
۰/۶۷	۰/۸۲	Y	۰/۲۵	۰/۹۴	Na
۰/۹۱	۰/۹۸	Zr	۰/۴۲	۰/۶۷	Mg
۰/۲۲	۰/۹۴	Nb	۰/۱۳	۰/۸۶	Al
۰/۶۵	۰/۹۹	Mo	۰/۶	۰/۹۷	K
۰/۶۹	۱	Ba	۰/۱۳	۰/۹۶	Ca
۰/۶۴	۰/۹	La	۰/۸۲	۰/۸۸	V
۰/۶۲	۰/۹	Ce	۰/۶۳	۰/۸۸	Cr
۰/۳۴	۰/۹۶	Pr	۰/۱۷	۰/۸۸	Mn
۰/۳۳	۰/۹۴	Nd	۰/۱۳	۰/۸۶	Fe
۰/۳۹	۰/۹۸	Sm	۰/۹	۰/۴۲	Hf
۰/۳۵	۰/۹۴	Gd	۰/۲۹	۰/۹۲	Ni
۰/۲۳	۰/۴۲	Tb	۰/۰۴	۰/۵۶	Er
۰/۴۵	۰/۷۷	Dy	۰/۵۲	۰/۴۲	Be
۰/۰۵	۰/۵۹	Cu	۰/۲۲	۰/۴۲	Ho
۰/۴۴	۰/۹۱	Yb	۰/۱۸	۰/۹۱	Hg
۰/۹	۰/۸۹	Sr	۰/۰۸	۰/۸۷	Ag
۰/۱۳	۰/۸۱	W	۰/۷۸	۰/۹	Cs
۰/۴۵	۰/۹۵	Pb	۰/۲۱	۰/۸۶	Co
۰/۳۱	۰/۹۲	Th	۰/۲	۰/۶۷	Eu
۰/۱۱	۰/۹۶	U	۰/۱۷	۰/۸۹	Zn
-	-	-	۰/۵	۰/۸۷	Ga



شکل ۷. دندروگرام تحلیل خوشه‌ای عناصر ژئوشیمیایی نمونه‌های رسوب مورد مطالعه



شکل ۸. موقعیت نمونه SQ-MG-1 در مرز با لایه کربنات پدوژنیک پایین آن. در مرز این دو لایه می‌توان تشکیل نودول‌های کربنات پدوژنیک را در رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک مشاهده کرد که تبدیل این رسوبات به کربنات پدوژنیک را نشان می‌دهد.

به منظور تحلیل داده‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های رسوب مورد مطالعه در این پژوهش، از روش آماری چندمتغیره تحلیل عاملی استفاده شد. برای اطمینان از درستی و تأیید تحلیل عاملی، ضریب KMO همراه با آزمون مربع کای

محاسبه شد. با توجه به نتایج آزمون مربع کای در سطح اطمینان ۹۵ درصد و مقدار KMO، تحلیل عاملی از ۴۵ عنصر ژئوشیمیایی برای خوشه یک (رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک) و خوشه دو (کربنات پدوژنیک و سیمان کربناتی رسوبات کنگلومرای) در رده بسیار مناسب قرار می‌گیرد. بر اساس نتایج این تحلیل (جدول ۵) و درصد مشارکت^۱ محاسبه شده برای هر عنصر، به صورت جداگانه، بیشترین درصد مشارکت در خوشه یک با ضریب یک مربوط به عناصر Al، Mg، Ca، Ni، و Pb است. پس از این عناصر، رده دوم دارای درصد مشارکت بالا (ضرایب بالای ۰/۹) شامل Na، Li، K، V، Cr، Mn، Fe، Hf، Er، Ho، Hg، Ag، Cs، Co، Eu، Zn، Ga، As، Ba، Rb، La، Y، Zr، Nb، Mo، Ba، La، Ce، Pr، Nd، Sm، Gd، Tb، Dy، Cu، Yb، Sr، W، Th، و U است. در رده بعدی با ضریب مشارکت بالای ۰/۷ عنصر B قرار دارد. بیان این نکته ضروری است که هر چه درصد مشارکت یک عنصر بالاتر باشد مشارکت بالاتر آن را در تحلیل واریانس عمومی داده‌ها نشان می‌دهد. تحلیل داده‌ها در ادامه علت این نوع مشارکت را مشخص می‌کند. بر مبنای نتایج تحلیل عاملی، شش عامل اصلی در بررسی رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک (خوشه یک) به لحاظ عناصر ژئوشیمیایی وجود دارد که مقادیر ویژه، درصد واریانس برای هر مؤلفه، و درصد تجمعی واریانس در جدول ۵ آمده است. با توجه به درصد تجمعی واریانس (۹۸/۱ درصد)، تحلیل مؤلفه‌ها مناسب به نظر می‌رسد و بالای ۹۰ درصد از واریانس ویژگی‌های ژئوشیمیایی عناصر را توجیه می‌کند. اساس انتخاب عامل‌ها هم مقادیر ویژه بالای یک (مقادیر بالای دومین شکست معتبر در نمودار صخره‌ای) با تابع چرخش واریماکس بود. با استفاده از جدول عاملی مقادیر چرخش یافته، مقادیر ضریب چرخش یافته بالای ۰/۸ پایه انتخاب متغیرها در هر عامل قرار گرفت.

جدول ۵. نتایج تحلیل عاملی عناصر ژئوشیمیایی رسوبات حوضه آبخیز رودخانه سقز

عنصر	خوشه یک (پنج عامل معنادار)						خوشه دو (پنج عامل معنادار)					
	مشارکت	۱	۲	۳	۴	۵	مشارکت	۱	۲	۳	۴	۵
B	۰/۸۶	-۰/۳۴	-۰/۱۷	-۰/۱۶	-۰/۴۱	-۰/۲۲	۰/۹	-۰/۲۸	-۰/۱۴	-۰/۲	-۰/۷	-۰/۴۲
Li	۱	-۰/۷۳	-۰/۲۸	-۰/۳۳	-۰/۵	-۰/۶	۰/۹۹	-۰/۷۹	-۰/۵۸	-۰/۷	-۰/۱۱	-۰/۲
Na	۱	۰/۷۶	-۰/۴۴	-۰/۷	-۰/۶	۱	۰/۲۲	-۰/۲۱	-۰/۸۷	-۰/۱۶	-۰/۳۴	-۰/۲۴
Mg	۱	۰/۳۳	۰/۳۲	۰/۲۶	-۰/۸۴	-۰/۱۵	۱	-۰/۱	-۰/۸۳	-۰/۲۳	-۰/۸	-۰/۷
Al	۱	۰/۲۴	۰/۷۷	۰/۳۵	-۰/۴۵	-۰/۲	۱	-۰/۱۴	-۰/۶۶	-۰/۱۵	-۰/۱۴	-۰/۱۳
K	۱	-۰/۴۵	۰/۶۲	-۰/۱	۰/۶۱	-۰/۱	۱	-۰/۱۵	۰/۶۵	۰/۳۷	-۰/۱۷	-۰/۹
Ca	۱	۰/۹۲	-۰/۱۸	-۰/۲۸	-۰/۱	-۰/۲	۱	-۰/۱	-۰/۵۲	-۰/۲۵	-۰/۱۶	-۰/۷
V	۰/۹۶	-۰/۱۳	-۰/۹۱	-۰/۱۵	-۰/۲	-۰/۱۲	۰/۹۸	۰/۶۳	۰/۴۶	۰/۲	۰/۲۲	۰/۵۳
Cr	۰/۹۹	-۰/۵۸	-۰/۴۳	-۰/۲۶	-۰/۲۸	-۰/۴	۰/۹۹	۰/۷	۰/۶۹	-۰/۲	-۰/۹	۰/۱
Mn	۱	-۰/۲۵	-۰/۹۴	-۰/۱۹	-۰/۳	-۰/۱	۰/۹۹	-۰/۸۲	-۰/۴	۰/۲۵	-۰/۱۹	۰/۲۴
Fe	۱	۰/۹	-۰/۲۱	۰/۳۶	-۰/۶	۰/۶	۱	-۰/۳	۰/۸۷	-۰/۴۴	-۰/۸	-۰/۱۱
Hf	۰/۹۸	۰/۴۸	-۰/۷۱	-۰/۴	-۰/۵	-۰/۳۳	۰/۹۹	-۰/۵۶	۰/۸۱	-۰/۸	-۰/۳	-۰/۹
Ni	۱	-۰/۳۱	۰/۱۵	۰/۹	-۰/۳	-۰/۳	۱	-۰/۱۴	۰/۸۷	-۰/۴۵	-۰/۱۷	-۰/۲
Er	۰/۹۹	-۰/۴۸	-۰/۷	-۰/۴	-۰/۶	۰/۴۹	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۱۴	-۰/۱	-۰/۵	-۰/۴
Be	۰/۸۷	-۰/۲۷	۰/۵۴	-۰/۱	۰/۶۴	-۰/۳	۰/۹۹	۰/۷۵	۰/۶۵	-۰/۱	۰	-۰/۶
Ho	۰/۹۸	۰/۱۱	۰/۸۷	-۰/۸	-۰/۷	۰/۴۴	۱	-۰/۸	۰/۹۹	-۰/۵	-۰/۱	-۰/۲
Hg	۰/۹۷	-۰/۷۴	-۰/۱۹	-۰/۲۲	-۰/۵۶	۰/۹	۰/۹۳	-۰/۲	۰/۶۲	۰/۴۵	-۰/۵۴	-۰/۱۲
Ag	۱	-۰/۴	-۰/۸۷	-۰/۹	-۰/۲۱	۰/۱۲	۰/۹۹	-۰/۲۶	-۰/۲	-۰/۲۱	-۰/۹۲	-۰/۲۱
Cs	۰/۹۸	-۰/۱۱	۰/۸۴	-۰/۴۱	-۰/۳	۰/۷	۰/۹۶	۰/۶۸	۰/۷	-۰/۱	-۰/۵	-۰/۴
Co	۰/۹۹	-۰/۸	-۰/۳	۰/۹۷	-۰/۳	-۰/۱	۱	-۰/۱	۰/۸۷	-۰/۱۵	-۰/۱۲	-۰/۴
Eu	۰/۹۹	۰/۹۹	۰	-۰/۸	-۰/۱	۰/۶	۰/۹۹	۰/۹۶	۰/۱۵	-۰/۱۷	۰/۱	-۰/۱
Zn	۰/۹۸	-۰/۶۱	۰/۳۹	۰/۶۵	-۰/۲	۰/۱۹	۱	۰	۰/۶۸	۰/۴۷	-۰/۱۸	-۰/۵۲
Ga	۰/۹۵	-۰/۱۸	۰/۸۶	۰/۳۷	-۰/۹	-۰/۱	۰/۹۹	۰/۷۲	۰/۶۷	-۰/۷	۰/۱	۰/۱
As	۰/۹۹	۰/۱۱	-۰/۲۷	-۰/۷۵	-۰/۴۸	۰/۲۲	۰/۹۸	-۰/۱۳	-۰/۳	-۰/۹	-۰/۶	-۰/۹۷

1. Communalities

-۰/۴	-۰/۱۱	-۰/۲۲	۰/۷	۰/۶۶	-۰/۹۹	-۰/۰۲	-۰/۰۴	-۰/۳۵	-۰/۱۵	-۰/۹۱	-۰/۱۸	۱	Rb
-۰/۱۴	-۰/۰۱	-۰/۰۸	-۰/۰۸	۰/۹۷	-۰/۹۷	-۰/۱۸	۰/۱۳	-۰/۳۸	-۰/۰۷	۰/۸۹	۰/۰۵	-۰/۹۹	Y
-۰/۰۳	-۰/۰۱	-۰/۰۵	۰/۷۴	۰/۶۶	-۰/۹۹	۰/۱۴	-۰/۴۶	-۰/۲	-۰/۰۶	-۰/۷۹	۰/۲۹	-۰/۹۹	Zr
۰/۲	-۰/۱۳	-۰/۹۴	-۰/۰۳	-۰/۲۱	-۰/۹۸	-۰/۱۵	-۰/۰۷	-۰/۰۱	-۰/۳۴	-۰/۱۸	-۰/۴	-۰/۹۵	Nb
۰/۲	-۰/۶۲	-۰/۶۹	-۰/۰۱	-۰/۳	۱	-۰/۰۳	-۰/۱۲	-۰/۰۴	-۰/۱۴	-۰/۹۳	-۰/۲۷	-۰/۹۸	Mo
-۰/۰۵	-۰/۲۷	-۰/۲۴	-۰/۴۳	۰/۸۱	-۰/۹۷	-۰/۱۱	۰/۰۵	-۰/۱۱	-۰/۲۵	-۰/۴۹	۰/۸۱	-۰/۹۸	Ba
-۰/۰۵	-۰/۲۳	-۰/۱۳	-۰/۱۷	-۰/۹۴	۱	۰/۲	-۰/۱۳	-۰/۱۶	-۰/۱۱	-۰/۴۶	-۰/۸۳	۱	La
۰	-۰/۱۷	-۰/۰۸	-۰/۳۶	-۰/۹۲	۱	-۰/۱۲	-۰/۱۸	-۰/۲	-۰/۰۷	-۰/۱۹	-۰/۹۳	۱	Ce
-۰/۰۳	-۰/۱۸	-۰/۱۲	-۰/۳۳	-۰/۹۵	-۰/۹۹	-۰/۱۸	-۰/۰۸	-۰/۰۴	-۰/۰۹	-۰/۱۶	-۰/۹۶	۱	Pr
-۰/۰۳	-۰/۱۶	-۰/۱۳	-۰/۲۲	-۰/۹۵	-۰/۹۹	-۰/۱۷	-۰/۰۱	-۰/۰۴	-۰/۱۱	-۰/۲۱	-۰/۹۶	۱	Nd
-۰/۰۲	-۰/۱۴	-۰/۰۹	-۰/۲۶	-۰/۹۵	۱	-۰/۰۶	-۰/۱۴	-۰/۰۴	-۰/۱۱	-۰/۱۱	-۰/۹۷	۱	Sm
-۰/۰۴	-۰/۱۲	-۰/۰۸	-۰/۱۸	-۰/۹۷	۱	-۰/۱۹	-۰/۱۴	-۰/۰۹	-۰/۲۹	-۰/۳۴	-۰/۸۹	۱	Gd
-۰/۰۹	-۰/۱۲	-۰/۱۶	-۰/۱۹	-۰/۹۶	۱	-۰/۰۷	-۰/۵۹	-۰/۱۹	-۰/۲	-۰/۱۷	-۰/۶۹	-۰/۹۸	Tb
۰	-۰/۰۸	-۰/۰۴	-۰/۱۹	-۰/۹۸	۱	-۰/۳۶	-۰/۴۲	-۰/۱۳	-۰/۰۹	-۰/۵۶	-۰/۵۸	-۰/۹۸	Dy
-۰/۱۸	-۰/۹۲	-۰/۱۹	-۰/۲۳	-۰/۱۹	۱	-۰/۱۸	-۰/۰۸	-۰/۰۵	-۰/۱۸	-۰/۱۷	-۰/۲۸	-۰/۹۹	Cu
-۰/۰۵	-۰/۰۶	-۰/۰۴	-۰/۲۶	-۰/۹۵	-۰/۹۸	-۰/۱۲	-۰/۳	-۰/۱۴	-۰/۰۵	-۰/۷۶	-۰/۵۵	-۰/۹۹	Yb
۰	-۰/۱۴	-۰/۶۴	-۰/۰۷	-۰/۴۸	-۰/۶۶	-۰/۰۶	-۰/۰۱	-۰/۰۲	-۰/۳۴	-۰/۵۱	-۰/۷۷	-۰/۹۸	Sr
۰	-۰/۱۷	-۰/۹۷	-۰/۱۵	-۰/۰۲	-۰/۹۹	-۰/۲۳	-۰/۱۲	-۰/۱۸	-۰/۲۲	-۰/۱۸	-۰/۲۶	-۰/۹۹	W
-۰/۱۵	-۰/۱۷	-۰/۴۷	-۰/۱۶	-۰/۰۷	۱	-۰/۰۴	-۰/۱	-۰/۲۵	-۰/۱۳	-۰/۳	-۰/۹	۱	Pb
-۰/۰۲	-۰/۱۴	-۰/۱۲	-۰/۵۸	-۰/۷۹	۱	-۰/۰۳	-۰/۱۵	-۰/۳۶	۰	-۰/۹۲	-۰/۰۲	-۰/۹۹	Th
-۰/۰۵	-۰/۱۸	-۰/۰۳	-۰/۰۳	-۰/۸۹	-۰/۸۷	-۰/۱۸	-۰/۶۲	-۰/۲۱	-۰/۰۴	-۰/۱۹	-۰/۶۶	-۰/۹۳	U
۲/۸۸	۳/۱۱	۴/۸۶	۸/۵۳	۲۴/۶۳	-	۱/۸۴	۲/۶۲	۳/۹۲	۴/۶۸	۱۵/۳۴	۱۵/۷۸	مقادیر ویژه	
۶/۴۱	۶/۹	۱۰/۱۸	۱۸/۹۵	۵۴/۷۴	-	۴/۰۸	۵/۸۲	۸/۷۱	۱۰/۳۹	۳۴/۰۹	۳۵/۰۶	درصد واریانس	
۹۷/۸	۹۱/۳۹	۸۴/۴۹	۷۳/۶۹	۵۴/۷۴	-	۹۸/۱۵	۹۴/۰۷	۸۸/۲۵	۷۹/۵۴	۶۹/۱۵	۳۵/۰۶	درصد تجمعی واریانس	

عامل اول با توجه ۳۵ درصد از مجموع واریانس به صورت قوی مثبت با عناصر Pr, Ce, La, Ba, Eu, Fe, Ca, Nd, Sm, Gd و به صورت قوی منفی با عنصر Pb ارتباط دارد. Fe و Ca به منزله عناصر اصلی و Nd, Ce, La, Eu, Sm, Gd به منزله عناصر خاکی نادر در این عامل حضور دارند. بنابراین عامل اول به دست آمده از تحلیل عاملی در بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی خوشه یک (رسوبات آبرفتی متأثر از فرایندهای پدوژنیک) را می‌توان عامل عناصر خاکی نادر معرفی کرد.

عامل دوم با توجه ۳۴ درصد از مجموع واریانس شامل عناصر V, Th با امتیاز مثبت و Y, Rb, Ga, Cs, Ho, Ag, Mn, Mo, Nb, W با امتیاز منفی است. Cs, Rb و Th به منزله عناصر خاکی قلیایی و اکتینیدی و Mo و W از عناصر با شدت میدان بالا، با این عامل ارتباط دارند. با توجه به اینکه ارتباط عامل ذکر شده با عناصر قلیایی مثبت است، می‌توان آن را عامل عناصر قلیایی نامید؛ در صورتی که ارتباط آن با عناصر با شدت میدان بالا به شکل منفی است.

عامل سوم با توجه ۱۰/۴ درصد از مجموع واریانس شامل عناصر Ni و Co است که هر دو از عناصر مربوط به فلزهای انتقالی‌اند. بنابراین، عامل سوم را می‌توان عامل فلزهای انتقالی در بررسی عناصر ژئوشیمیایی رسوبات آبرفتی متأثر از کربنات پدوژنیک دانست. عامل‌های چهارم و ششم هم به ترتیب با عناصر Mg و Cu ارتباط دارند که ارتباط عامل چهارم با Mg به صورت قوی مثبت و ارتباط عامل ششم با Cu به صورت منفی است.

با توجه به نتایج این تحلیل برای خوشه دو (جدول ۵) و درصد مشارکت^۱ محاسبه شده برای هر عنصر به صورت جداگانه بیشترین درصد مشارکت در این خوشه با ضریب یک مربوط به عناصر K, Fe, Ho, Zn, Tb و Cu است. پس از این عناصر، رده دوم دارای درصد مشارکت بالا (ضرایب بالای ۰/۹) شامل Li, Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Hf است.

1. Communalities

Er, Ni, Be, Hg, Ag, Cs, Co, Eu, Ga, As, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, W, Pb, Th است. در رده بعدی با ضریب مشارکت بالای ۰/۸ عناصر B و U قرار دارند و کمترین مشارکت مربوط به عنصر Sr با ضریب بالای ۰/۶ است.

بر اساس نتایج تحلیل عاملی، پنج عامل اصلی در بررسی نمونه‌های سیمان کربناتی رسوبات کنگلومرایی و کربنات‌های پدوژنیک به لحاظ عناصر ژئوشیمیایی وجود دارد که مقادیر ویژه، درصد واریانس برای هر مؤلفه، و درصد تجمعی واریانس در جدول‌های ۵ تا ۱۳ آمده است. با توجه به درصد تجمعی واریانس (۹۷/۸ درصد)، تحلیل مؤلفه‌ها مناسب به نظر می‌رسد و بالای ۹۰ درصد از واریانس ویژگی‌های ژئوشیمیایی عناصر را توجیه می‌کند. اساس انتخاب عامل‌ها هم مقادیر ویژه بالای یک (مقادیر بالای دومین شکست معتبر در نمودار صخره‌ای) با تابع چرخش واریماکس بود. با استفاده از جدول عاملی مقادیر چرخش‌یافته، مقادیر ضریب چرخش‌یافته بالای ۰/۸ پایه انتخاب متغیرها در هر عامل قرار گرفت.

عامل اول با توجیه ۵۴/۷ درصد از مجموع واریانس به صورت قوی مثبت با عناصر Mn, Cr, V, K, Al, Mg, Li, Th, U و به صورت قوی منفی با عنصر Ca ارتباط دارد. بر این اساس، هم عناصر اصلی هم عناصر خاکی نادر در نمونه‌های سیمان کربناتی رسوبات کنگلومرایی و کربنات‌های پدوژنیک وجود دارند؛ اگرچه ارتباط منفی این عامل با Ca به دلیل کم بودن مقدار آن در نمونه SQ-MG-1 است که مراحل اولیه سیمانی شدن و تبدیل شدن به افق کربنات پدوژنیک را طی می‌کند. عامل دوم با توجیه ۱۸/۹ درصد از مجموع واریانس شامل عناصر W, Nb, Na, Pb با امتیاز مثبت است.

کانی‌های سنگین و ویژگی‌های ژئوشیمیایی رسوبات

در این بخش از پژوهش، تأثیر وجود عناصر سنگین بر ویژگی‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های رسوب حوضه آبخیز رودخانه سقز از طریق ترسیم نمودار نسبت‌های عناصر اصلی در برابر هم بررسی شد. شکل ۹ نمودار Th/Al را در مقابل Zr/Al نشان می‌دهد. در این مورد، Al به منزله یک عنصر نرمال شده مورد استفاده قرار گرفت؛ درحالی‌که Th میزبان در عناصر سنگین، به‌ویژه در موناژیت، است که اغلب با سنگ‌های نفوذی ارتباط دارد. Zr در زیرکن غنی است و اغلب با موناژیت ارتباط دارد. شکل ۹ الف همبستگی مثبت میان کانی‌های سنگین و زیرکن را در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که بیانگر غنی بودن نمونه‌های رسوب از موناژیت و همچنین زیرکن‌هاست. شکل ۹ ب ارتباط میان تجمع کانی‌های سنگین با عناصر خاکی نادر سبک را نشان می‌دهد؛ کانی‌های سنگین به وسیله Th/Al و غنی بودن نسبی از LREE به وسیله La/Sm ارائه شده است. یانگ و وانگ (۲۰۱۱) بر آن‌اند که عناصر خاکی نادر سبک (LREE) عمدتاً در کانی‌های رسی وجود دارند؛ درحالی‌که گارزانتی و آندو (۲۰۰۷) نشان دادند موناژیت و آلانیت هم در این عناصر بسیار غنی‌اند. نمودار ترسیم‌شده نشان می‌دهد همبستگی مثبت نسبتاً بالایی در نمونه‌های رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک (نمونه‌های کربنات پدوژنیک و رسوبات آبرفتی ریزدانه و درشت‌دانه) میان Th/Al به منزله عناصر سنگین و La/Sm به منزله عناصر خاکی

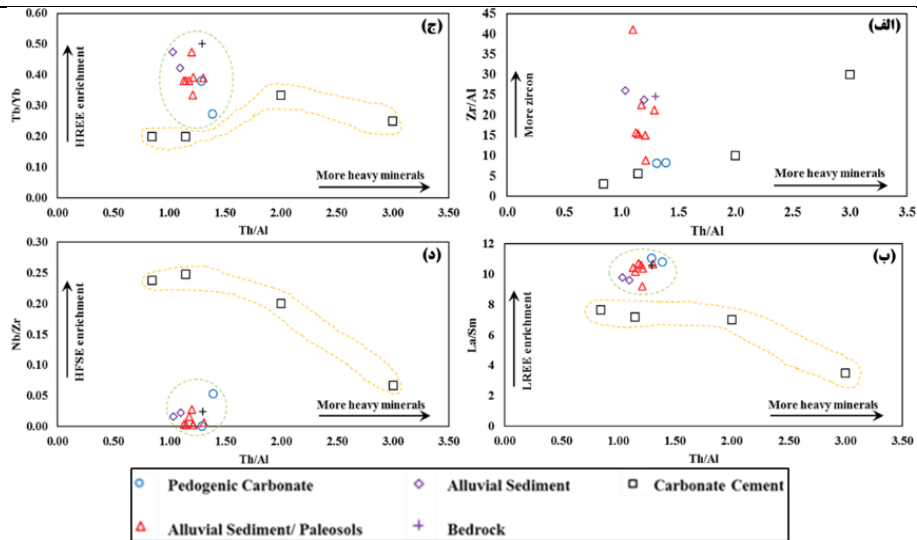
۱. نوعی از کانی قهوه‌ای (شامل فسفات، سریوم، لانتانیم و توریم)

نادر سبک وجود دارد. این ارتباط بیانگر آن است که ژئوشیمیایی LREE تا حدود زیادی با وجود یا نبود کانی‌های سنگین اصلی، به‌ویژه مونازیت یا زیرکن، کنترل می‌شود؛ کانی‌هایی که هر دو از طریق منشأ و جورشدگی فعلی کنترل می‌شوند. در مقابل، در نمونه‌های سیمان کربناتی کنگلومرای، این ارتباط به صورت منفی ضعیف میان Th/Al به منزله عناصر سنگین و با La/Sm به منزله عناصر خاکی نادر سبک برقرار است. پس در سیمان‌های کربناتی ژئوشیمیایی LREE تا اندازه‌ای با وجود یا نبود کانی‌های سنگین اصلی کنترل نمی‌شود.

شکل ۹ ج ارتباط میان تجمع کانی‌های سنگین با عناصر خاکی نادر سنگین را نشان می‌دهند که کانی‌های سنگین به وسیله Th/Al و غنی بودن نسبی از HREE به وسیله Tb/Yb ارائه شده است. عناصر خاکی نادر سنگین (HREE) معمولاً در کانی‌های سنگین مشخص، به‌ویژه در زیرکن، تجمع دارند (گارزانتی^۱ و همکاران ۲۰۰۱). کانی‌های سنگین غنی از HREE به طور قابل توجهی ترکیب‌های REE را تحت تأثیر قرار می‌دهند که کنترل منشأ را نشان می‌دهد. همبستگی منفی میان Th/Al به منزله عناصر سنگین با Tb/Yb به منزله عناصر خاکی نادر سنگین در نمونه‌های رسوبات آبرفتی (نمونه‌های رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک و رسوبات آبرفتی ریزدانه و درشت‌دانه) وجود دارد. پس در این نمونه‌ها HREE ظاهراً به مقدار کمی از طریق فراوانی کانی سنگین، حداقل Th/Al، کنترل می‌شود. بر این اساس می‌توان گفت روند ساده‌ای میان جریان‌های آب بالادست و محل رسوب‌گذاری در این نسبت‌های شیمیایی وجود ندارد و فرایندهای هیدرودینامیکی محلی و پدوژنیک در کنترل کردن فراوانی کانی‌های سنگین غالب‌اند (گارزانتی و آندو ۲۰۰۷).

اما در مورد نمونه‌های سیمانی کربنات کنگلومرای همبستگی میان Th/Al به منزله عناصر سنگین با Tb/Yb به منزله عناصر خاکی نادر سنگین به صورت مثبت وجود دارد. بنابراین HREE در این نمونه‌ها از طریق فراوانی کانی سنگین، حداقل Th/Al، کنترل می‌شود و می‌توان اظهار کرد که روندی ساده میان جریان‌های آب بالادست و محل رسوب‌گذاری در این نسبت‌های شیمیایی وجود دارد.

شکل ۹ د همبستگی مثبت ضعیفی میان فراوانی کانی‌های سنگین و غنی بودن از عناصر با شدت میدان بالا (HFSE) در نمونه‌های رسوبات آبرفتی (نمونه‌های رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک و رسوبات آبرفتی ریزدانه و درشت‌دانه) مشخص می‌سازد. نمونه‌ها در ناحیه پایین‌دست حوضه تمایل به غنی‌تر شدن از نظر کانی‌های سنگین دارند و این غنی بودن نسبتاً کم نمونه‌ها را از HFSE نشان می‌دهد. اما در نمونه‌های سیمانی کربنات کنگلومرای این همبستگی منفی است و تمایل کمتر آن‌ها به غنی‌تر شدن از نظر کانی‌های سنگین را نشان می‌دهد.



شکل ۹. تغییرات نسبت‌های عناصر نادر رسوبات حوضه آبخیز رودخانه سقز: الف) Th/Al در مقابل Zr/Al که غنی بودن از زیرکن را در برابر تجمع کانی سنگین نشان می‌دهد؛ ب) Th/Al در مقابل La/Sm که ارتباط بین تجمع‌های کانی سنگین و غنی بودن LREE را بیان می‌کند؛ ج) Th/Al در مقابل Tb/Yb که تجمع‌های کانی سنگین را با غنی بودن از HREE نشان می‌دهد؛ د) Th/Al در مقابل Nb/Zr که تجمع‌های کانی سنگین با غنی شدن از HFSE را بیان می‌کند.

نسبت‌های عناصر اصلی / ردیاب و فرایندهای پدوژنیک

به منظور بررسی فرایندهای پدوژنیک بر اساس نسبت‌های عناصر اصلی و ردیاب در نمونه‌های رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک (خاک قدیمی)، از رابطه‌های شرح‌داده‌شده در جدول ۲ استفاده شد که نتایج حاصل از آن در جدول ۶ آمده است. یکی از نسبت‌های عناصر اصلی $\frac{K+Na}{Al}$ است که مقدار شوری را در خاک‌های قدیمی مشخص می‌سازد. میانگین این شاخص در یازده نمونه بررسی شده معادل ۰/۳۵ به دست آمد که بسیار پایین است و شور شدن کم نمونه‌های مورد بررسی از پروفیل خاک قدیمی در حوضه آبخیز رودخانه سقز را نشان می‌دهد. البته این شاخص به دلیل تفاوت در رفتار میان K و Na، طی پدوژنز، شاخص چندان قابل اعتمادی از فرایند پدوژنیک نیست و باید شاخص‌های خشکی دیگری، همچون وجود فیزیکی کانی‌های تبخیری (معیار شور شدن طی فرایند پدوژنیک)، را از طریق نمونه یا مقطع نازک بررسی کرد که در بحث میکرومورفولوژی نمونه‌های خاک قدیمی به آن اشاره شد.

آبشویی یکی دیگر از نسبت‌های عناصر ردیاب است که از Ba/Sr استفاده می‌کند. میانگین این شاخص برای یازده نمونه بررسی شده معادل ۰/۷۴ به دست آمد. مقادیر بالاتر این نسبت آبشویی بیشتر را بیان می‌کند. چون Sr به طور قابل توجهی نسبت به Ba قابل حل‌تر است و در بیشتر شرایط آسان‌تر شسته می‌شود. با توجه به میانگین محاسبه‌شده برای این شاخص در نمونه‌های مورد بررسی از پروفیل خاک قدیمی حوضه آبخیز رودخانه سقز، مقدار Sr در نمونه‌ها بیشتر از Ba بوده و آبشویی در این پروفیل کمتر اتفاق افتاده است. اسیدی شدن یکی دیگر از نسبت‌های عناصر ردیاب است که از نسبت‌های La/Ce ، Sm/Nd ، یا U/Th استفاده می‌کند. میانگین این نسبت‌ها برای ۱۱ نمونه مورد مطالعه به ترتیب ۰/۵، ۰/۰۹، و ۰/۳ به دست آمد (جدول ۶) که اسیدی شدن پایین را در پروفیل خاک قدیمی نشان می‌دهد.

جدول ۶. مقادیر محاسبه شده فرایندهای پدوژنیک بر اساس عناصر ردیاب و مواد مادری در نمونه‌های رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک / خاک قدیمی

مواد مادری (اسیدی شدن)			عناصر ردیاب		نمونه
U/Th	Sm/Nd	La/Ce	آبشویی (Ba/Sr)	شوری (K+Na/Al)	
۰/۱۹	۰/۱	۰/۸	۰/۶۴	۰/۵۱	IS-LB-2
۰/۶۶	۰/۰۹	۰/۶۵	۰/۶۸	۰/۳۴	IS-UB-4
۰/۲۲	۰/۰۹	۰/۴۹	۱/۰۹	۰/۳۲	SQ-MG-1
۰/۳	۰/۰۹	۰/۵	۰/۷	۰/۴۲	SQ-MG-2
۰/۱۹	۰/۰۸	۰/۵۳	۰/۷۴	۰/۳	SQ-MG-3
۰/۲	۰/۰۹	۰/۵۵	۰/۷۷	۰/۳۱	SQ-MG-4
۰/۲	۰/۰۹	۰/۴۸	۰/۷۶	۰/۳	SQ-MG-5
۰/۲	۰/۰۹	۰/۵۱	۰/۷۲	۰/۲۹	SQ-MG-6
۰/۲	۰/۰۹	۰/۵۲	۰/۷۲	۰/۳	SQ-MG-7
۰/۲۲	۰/۰۹	۰/۴۹	۰/۶۶	۰/۴۱	SQ-VFD-1
۰/۲۴	۰/۰۹	۰/۴۹	۰/۷۳	۰/۳۱	SQ-VFD-3
۰/۲۶	۰/۰۹	۰/۵۵	۰/۷۵	۰/۳۵	میانگین

بحث و نتیجه

به منظور درک شدت هوازدگی در پروفیل خاک قدیمی حوضه آبخیز رودخانه سقز بر اساس نمونه‌های رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک (خاک قدیمی) از شاخص‌های CIA، CIW، و $\Sigma\text{Bases}/\text{Al}$ استفاده شد که نتایج آن‌ها در جدول ۷ آمده است. این شاخص‌ها در بسیاری از شرایط به کار رفته و پژوهشگران زیادی بر آن‌اند که تغییر ذرات سنگ بستر را منعکس می‌کنند (هی و همکاران ۲۰۱۵: ۶۴). این روش‌های کلاسیک برای استفاده در پروفیل‌های خاک به وجود آمده‌اند. اما به طور گسترده در مورد رسوبات رودخانه‌ای و مغزه‌های رسوبی هم استفاده شده‌اند. گفتنی است در پژوهش حاضر از مقادیر محاسبه شده این شاخص‌ها برای کربنات‌های پدوژنیک سیمانی جهت تفسیر شرایط هوازدگی بر مبنای داده‌های ژئوشیمیایی استفاده نشد. چون این افق سیمانی شده و شرایط هوازدگی متفاوتی در مقایسه با دیگر رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک (که در این مطالعه همه آن‌ها تحت عنوان پروفیل خاک قدیمی بررسی شده‌اند) دارد.

جدول ۷. مقادیر شاخص‌های هوازدگی محاسبه شده برای رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک

نمونه	توصیف	CIA	CIW	$\Sigma\text{Bases}/\text{Al}$
IS-LB-2	افق کربنات سیمانی شده، رسوب آبرفتی متأثر از پدوژنیک	۶/۹۸	۷/۰۹	۱۳/۵۶
IS-UB-4		۲۱/۸۸	۲۲/۷	۴/۰۲
SQ-MG-1	رسوبات آبرفتی ریزدانه متأثر از پدوژنیک/ افق خاکی قدیمی مدفون	۷۱/۴۳	۸۲/۵۲	۰/۷۳
SQ-MG-2		۶۰/۸۲	۶۸/۶	۱/۲
SQ-MG-3		۶۸/۷	۷۷/۴۵	۰/۹
SQ-MG-4		۶۶/۹۴	۷۶/۱۵	۰/۹۳
SQ-MG-5		۶۸/۸	۷۸/۱۸	۰/۹

تحلیل داده‌های ژئوشیمی رسوبات رودخانه‌ای، افق‌های سیمانی کربناته، و خاک‌های دیرینه...			
۰/۹۱	۷۷/۷۸	۶۸/۹۴	SQ-MG-6
۰/۹۴	۷۷/۰۶	۶۸/۲۹	SQ-MG-7
۱/۱۶	۶۶/۳۹	۵۹/۸۵	SQ-VFD-1
۱	۷۰/۰۹	۶۴/۵۷	SQ-VFD-3
۰/۹۶	۷۴/۹۱	۶۶/۴۸	میانگین (رسوبات آبرفتی به غیر از افق کربناتی)

بر اساس شاخص‌های هوازدهی حاصل از نسبت عناصر ژئوشیمیایی در نمونه‌های رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک (خاک قدیمی)، میانگین CIA محاسبه شده برای ۹ نمونه مورد بررسی ۶۶/۵ است و این مقدار با CIA خاک‌های قدیمی مشابه آلفی سول (آرجیلی سول) بازالت در گروه بازالت سیلابی رودخانه کلمبیا تحت شرایط دمایی که مقادیر CIA افق B را به ۶۰ تا ۷۰ رسانده است (شلدون ۲۰۰۳: ۱۳۷۹) همخوانی دارد. میانگین شاخص $\Sigma\text{Bases}/\text{Al}$ در نمونه‌های جمع‌آوری شده از افق خاک قدیمی حوضه سقز ۰/۹۶ است. با توجه به مقدار ۰/۵ از نسبت $\Sigma\text{Bases}/\text{Al}$ ، که یک خط تقسیم مهم آماری میان آلفی سول (بزرگ‌تر از ۰/۵؛ آرجیلی سول‌های خشک) و آلتی سول (کوچک‌تر از ۰/۵؛ آرجیلی سول‌های مرطوب) است، افق خاک قدیمی یا همان رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک مشابه با آلفی سول‌هاست (ساید و هاندکاری ۲۰۰۶: ۱۹۶). پس، بر اساس این شاخص ژئوشیمیایی هم کربنات پدوژنیک در شرایط آب‌وهوایی سرد و خشک پلیستوسن پایانی تحول پیدا کرده‌اند.

همبستگی مثبت نسبتاً بالا در نمونه‌های رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک (نمونه‌های کربنات پدوژنیک و رسوبات آبرفتی ریزدانه و درشت‌دانه) میان Th/Al به منزله عناصر سنگین و La/Sm به منزله عناصر خاکی نادر سبک بیانگر آن است که ژئوشیمی LREE تا حدود زیادی به وسیله وجود یا نبود کانی‌های سنگین اصلی کنترل می‌شود؛ کانی‌هایی که هر دو از طریق منشأ و جورشدهی فعلی کنترل می‌شوند. این شرایط با نتایج حاصل از مطالعه میکرومورفولوژی مقاطع نمونه‌های دست‌نخورده از رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک (خاک قدیمی) انطباق دارد که هوازدهی غیر یکنواخت و با شدت متفاوت اجزای کانی در نمونه‌ها دلالت بر این دارد که نموده‌های هوازدهی احتمالاً از منطقه خاستگاه نهشته‌های رسوبی به ارث رسیده است (درفشی ۱۳۹۶: ۱۵۷). همبستگی منفی میان Th/Al به منزله عناصر سنگین با Tb/Yb به منزله عناصر خاکی نادر سنگین در نمونه‌های رسوبات آبرفتی (نمونه‌های رسوبات آبرفتی متأثر از پدوژنیک و رسوبات آبرفتی ریزدانه و درشت‌دانه) نشان داد در این نمونه‌ها HREE ظاهراً به مقدار کمی از طریق فراوانی کانی سنگین، حداقل Th/Al ، کنترل می‌شود. بر این اساس می‌توان گفت روند ساده‌ای میان جریان‌های آب بالادست و محل رسوب‌گذاری در این نسبت‌های شیمیایی وجود ندارد و فرایندهای هیدرودینامیکی محلی و پدوژنیک در کنترل کردن فراوانی کانی‌های سنگین غالب‌اند. آغشتگی زمینه به اکسیدهای آهن و تشکیل رگچه‌های کوارتز و اکسید آهن در آن به طور مشخص و همچنین ظهور لایه‌های کربنات پدوژنیک حاصل فرایندهای پدوژنیک برجا در نمونه بوده است.

عمل فرایندهای هوازدهی بر واحد بازالتی با سن پلئو-کواترنر و حمل فرآورده‌های ناشی از آن احتمالاً طی زمانی از دوره کواترنری بوده که هنوز رژیم رودخانه‌ای در سطح حوضه شکل نگرفته بوده یا گسترش زیادی نداشته است و انتقال رسوبات توسط جریان‌های آبی با شدت و قدرت حمل بالا (جریان‌های سیلابی) اتفاق افتاده است؛ کما اینکه نمونه‌های

مورد مطالعه از رسوبات آبرفتی هم دارای ترکیب کانی‌شناختی و بافتی مشابه است و لایه‌بندی ترکیبی مشخصی در نمونه‌ها دیده نمی‌شود. به همین دلیل به نظر می‌رسد نهشته‌ها به صورت یک جریان واریزه‌ای و به صورت یکباره رسوب پیدا کرده‌اند. اگرچه، با توجه به هوازدگی غیر یکنواخت و با شدت متفاوت اجزای کانی در نمونه‌ها، نمودهای هوازدگی احتمالاً از منطقه خاستگاه نهشته‌های رسوبی به ارث رسیده است، آغستگی زمینه به اکسیدهای آهن و تشکیل رگچه‌های کوارتز و اکسید آهن در آن به طور مشخص حاصل فرایندهای پدوژنیک برجا در نمونه بوده است. بارزترین تأثیر فرایندهای پدوژنیک را می‌توان در تشکیل لایه‌های کربنات پدوژنیک میان این رسوبات آبرفتی مشاهده کرد (درفشی و همکاران ۱۳۹۶: ۶۸۵؛ درفشی ۱۳۹۶: ۱۵۹).

منابع

- درفشی، خ. (۱۳۹۶). «دیرینه محیط حوضه آبخیز رودخانه سقز در کواترنری بر اساس شواهد پادگانه‌های رودخانه‌ای و افق‌های خاک دیرینه»، رساله دکتری، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ۲۱۷ صفحه.
- درفشی، خ، امینی، ص، حسین‌زاده، م.م، و نصرتی، ک. (۱۳۹۶). «ویژگی‌های کانی‌شناسی، بافتی، و شیمیایی نهشته‌های آبرفتی و پادگانه‌های دیرینه رودخانه سقز»، پژوهش‌های جغرافیای طبیعی، ۴۹(۴): صص ۶۸۳-۶۹۸.
- Bestland, E. A. (2000). "Weathering flux and CO₂ consumption determined from palaeosol sequences across the Eocene–Oligocene transition", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 156: pp. 301-326.
- Bhuiyan, M., Rahman, M. J. J., Dampare, S. B., & Suzuki, S. (2011). "Provenance, tectonics and source weathering of modern fluvial sediments of the Brahmaputra-Jamuna River, Bangladesh: inference from geochemistry", *Journal of Geochem Explore*, 111: pp. 113-137.
- Buck, B. J., Wolff, K., Merkler, D., & McMillan, N. (2006). "Salt mineralogy of Las Vegas Wash, Nevada: morphology and subsurface evaporation", *Soil Science Society of America Journal*, 70: pp. 1639-1651.
- Condie, K. C., Phillip, D. N. J., & Conway, C. M. (1992). "Geochemical and detrital mode evidence for two sources of Early Proterozoic sedimentary rocks from Tonto Basin Supergroup, central Arizona", *Sediment Geology*, 77: pp. 51-76.
- Darfashi, Kh. (2017). "The Paleoenvironment of the Saqez River Catchment in the Quaternary Based on Evidence of River Barracks and Paleooil Horizons", PhD Thesis, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, 217 pages.
- Darfashi, K., Amini, S., Hosseinzadeh, M.M., and Nosrati, K. (2017). "Mineralogical, Contextual and Chemical Characteristics of Fluvial Sediments and Paleo-Terraces of Saqez River", *Natural Geography Research*, 49 (4): pp. 683-698.
- Garzanti, E. & Ando, S. (2007). "Heavy mineral concentration in modern sands: implications for provenance interpretation", In: Mange, M. A. & Wright, D. T. (eds.): "Heavy Minerals in Use: Developments in Sedimentology", 58: pp. 517-545.
- Hamer, J. M. M., Sheldon, N. D., Nichols, G. J., & Collinson, M. E. (2007). "Late Oligocene–Early Miocene palaeosols of distal fluvial systems, Ebro Basin, Spain", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 247: pp. 220-235.

- Harnois, L. (1988). "The CIW index: a new chemical index of weathering", *Sedimentary Geology*, 55: pp. 319-322.
- Hartley, A. J. & May, G. (1998). "Miocene gypcrettes in the Calama Basin, northern Chile", *Sedimentology*, 45: pp. 351-364.
- He, M., Zheng, H., Clift, P., Tada, R., Wu, W., & Luo, C. (2015). "Geochemistry of fine-grained sediments in the Yangtze River and the implications for provenance and chemical weathering in East Asia", *Progress in Earth and Planetary Science*, 2(32): pp. 1-20, DOI 10.1186/s40645-015-0061-6.
- Kahmann, J. A., Seaman III, J., & Driese, S. G. (2008). "Evaluating trace elements as paleoclimate indicators: multivariate statistical analysis of late Mississippian Pennington Formation Paleosols, Kentucky, USA", *Journal of Geology*, 116: pp. 254-268.
- Kraus, M. J. (2002). "Basin-scale changes in floodplain paleosols: implications for interpreting alluvial architecture", *Journal of Sedimentary Research*, 72: pp. 500-509.
- Lawton, T. & Buck, B. J. (2006). "Implications of diapir-derived detritus and gypsic paleosols in Lower Triassic strata near the Castle Valley salt wall, Paradox basin, Utah", *Geology*, 34: pp. 885-888.
- Leopold, E. B. & Clay-Poole, S. T. (2001). "Florissant leaf and pollen floras of Colorado compared: climatic implications", *Proceedings of the Denver Museum of Natural History*, 4, pp. 17-69.
- Li, Y. H. (2000). "A Compendium of Geochemistry", Princeton University Press, Princeton, 475 pp.
- Maynard, J. B. (1992). "Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols", *Journal of Geology*, 100: pp. 279-289.
- Mikesell, L. R., Schaetzl, R., & Velbel, M. A. (2004). "Hornblende etching and quartz/feldspar ratios as weathering and soil development indicators in some Michigan soils", *Quaternary Research*, 62: pp. 162-171.
- Nesbitt, H. W. & Young, G. M. (1982). "Early Proterozoic climates and plate motions inferred from element chemistry of lutites", *Nature*, 299: pp. 715-717.
- Prochnow, S. J., Nordt, L. C., Atchley, S. C., & Hudec, M. R. (2006). "Multi-proxy paleosols evidence for middle and late Triassic climate trends in eastern Utah", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232: pp. 53-72.
- Repka, J. L., Anderson, R. S., & Finkel, R. C. (1997). "Cosmogenic dating of fluvial terrace, Fremont River, Utah", *Earth and Planetary Science Letters*, 152: pp. 59-73.
- Retallack, G. J. & Krull, E. S. (1999). "Landscape ecological shift at the Permian-Triassic boundary in Antarctica", *Australian Journal of Earth Sciences*, 46: pp. 785-812.
- Retallack, G. J. (1999). "Post-apocalyptic greenhouse paleoclimate revealed by earliest Triassic paleosols in the Sydney Basin, Australia", *Geological Society of America Bulletin*, 111: pp. 52-70.
- Retallack, G. J. (2001a). "Cenozoic expansion of grasslands and climatic cooling", *The Journal of Geology*, 109: pp. 407-426.
- Retallack, G. J. (2001b). *Soils of the past*, Blackwell, Oxford, 600 pp.
- Retallack, G. J. (2007). "Cenozoic paleoclimate on land in North America", *Journal of Geology*, 115, pp. 271-294.
- Retallack, G. J., Orr, W. N., Prothero, D. R., Duncan, R. A., Kester, P. R., & Ambers, C. P.

- (2004). "Eocene-Oligocene extinction and climate change near Eugene, Oregon", *Geological Society of America Bulletin*, 116: pp. 817-839.
- Ruxton, P. A. (1986). "Sedimentology, isotopic signature, and ore genesis of the Klein Aub copper mine, South West Africa/Namibia", in Anhaeusser, C. R. & Maske, S. (eds.): Mineral deposits of southern Africa: Johannesburg. Geological Society of South Africa, pp. 1725-1738.
- Sayyed, M. R. & Hundekari, S. M. (2006). "Preliminary comparison of ancient bole beds and modern soils developed upon the Deccan volcanic basalts around Pune (India): potential for paleoenvironmental reconstruction", *Quaternary International*, 156-157: pp. 189-199.
- Shajan, K. P. (2001). "Geochemistry of bottom sediments from a river-estuary-shelf mixing zone on the tropical southwest coast of India", *Bull Geology Survey of Japan*, 52: pp. 371-382.
- Shao, J., Yang, S., & Li, C. (2012). "Chemical indices (CIA and WIP) as proxies for integrated chemical weathering in China: inferences from analysis of fluvial sediments", *Sediment Geology*, 265-266: pp. 110-120.
- Sheldon, N. D. & Retallack, G. J. (2004). "Regional Paleoprecipitation Records from the Late Eocene and Oligocene of North America", *Journal of Geology*, 112: pp. 487-494.
- Sheldon, N. D. & Tabor, N. J. (2009). "Quantitative paleo-environmental and paleo-climatic reconstruction using paleosols", *Earth-Sciences Reviews*, 95: pp. 1-52.
- Sheldon, N. D. (2003). "Pedogenesis and geochemical alteration of the picture gorge subgroup, Columbia River Basalt, Oregon", *Geological Society of America Bulletin*, 115: pp. 1377-1387.
- Sheldon, N. D. (2005). "Do red beds indicate paleoclimatic conditions? A Permian case studies", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 228: pp. 305-319.
- Sheldon, N. D. (2006). "Abrupt chemical weathering increase across the Permian-Triassic boundary", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 231: pp. 315-321.
- Sheldon, N. D. (2009). "Non-marine records of climatic change across the Eocene-Oligocene transition", In: Koeberl, C. & Montanari, A. (Eds.): The Late Eocene Earth - Hothouse, Icehouse, and Impacts: Geological Society of America Special Paper, 452: pp. 241-248.
- Sheldon, N. D., Retallack, G. J., & Tanaka, S. (2002). "Geochemical climo-functions from North America soils and application to paleosols across the Eocene-Oligocene boundary in Oregon", *Journal of Geology*, 110: pp. 687-696.
- Singh, B. P., Pawar, J. S., & Karlupia, S. K. (2004). "Dense mineral data from the northwest Himalayan foreland sedimentary rocks and recent river sediments: evaluation of the hinterland", *Journal of Asian Earth Sciences*, 23: pp. 25-35.
- Singh, P. (2009). "Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: influence of provenance and sedimentary processes", *Chemical Geology*, 266: pp. 242-255.
- Taylor, S. R. & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*, Blackwell, Oxford, U.K.
- Tyler, G. (2004). "Rare earth elements in soil and plant systems – a review", *Plant and Soil*, 267: pp. 191-206.
- Uhl, D., Klotz, S., Traiser, C., Thiel, C., Utescher, T., Kowalski, E., & Dilcher, D. (2007). "Cenozoic paleotemperatures and leaf physiognomy: a European perspective", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 248: pp. 24-31.
- Utescher, T. & Mosbrugger, V. (2007). "Eocene vegetation patterns reconstructed from plant diversity: a global perspective", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 247:

- pp. 243-271.
- Vinogradov, A. P. (1959). *Geochemistry of Core and Dispersed Chemical Elements in Soils*, Translated by Consultants Bureau, New York, 209 pp.
- Wimpenny, J., Gannoun, A., Burton, K. W., Widdowson, M., James, R. H., & Gíslason, S. R. (2007). "Rhenium and osmium isotope and elemental behavior accompanying lathering formation in the Deccan region of India", *Earth and Planetary Science Letters*, 261: pp. 239-258.
- Wolfe, J. A. (1994). "Tertiary climatic changes at middle latitudes of western North America", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 108: pp. 195-205.
- Wu, W., Xu, S., Lu, H., Yang, J., Yin, H., & Liu, W. (2011). "Mineralogy, major and trace element geochemistry of riverbed sediments in the headwaters of the Yangtze, Tongtian River and Jinsha River", *Journal of Asian Earth Science*, 40: pp. 611-621.
- Yang, S. & Wang, Z. (2011). "Rare earth element compositions of the sediments from the major tributaries and the mainstream of the Changjiang River", *Bull Miner Petrol Geochem*, 30(1): pp. 31-39.
- Yang, S., Jung, H. S., & Li, C. (2004). "Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: geochemical evidence from river sediments", *Sediment Geology*, 164(12): pp. 19-34.
- Zhang, G. L., Pan, J. H., Huang, C. M., & Gong, Z. T. (2007). "Geochemical features of a soil chronosequence developed on basalt in Hainan Island, China", *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24: pp. 261-269.