

بررسی ژئوشیمیایی و تعیین خاستگاه نهشته‌های پادگانه‌ای رودخانه قلیان در منطقه قالیکوه لرستان، زاگرس مرتفع

امیرسعید حسینی^{۱*}، مهرباب رشیدی^۲ و منوچهر دریابنده^۳

۱- کارشناس ارشد عملیات زمین‌شناسی، مدیریت اکتشاف، شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

۲- رئیس اداره سیستم‌های هیدروکربنی، مدیریت اکتشاف، شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

۳- رئیس مطالعات اداره ژئوشیمی، مدیریت اکتشاف، شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

نویسنده مسئول: a.saeedhosseini@gmail.com

دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۵ پذیرش: ۱۴۰۳/۴/۲۷

نوع مقاله: پژوهشی

چکیده

منطقه قالیکوه لرستان به دلیل گسترش شیل‌های نفتی (نهشته‌های ژوراسیک-میانی-کرتاسه پیشین) در زمین‌شناسی ایران بسیار حائز اهمیت می‌باشد. رودخانه قلیان در بستر این نهشته‌ها جریان دارد. به منظور بررسی ژئوشیمی عنصری، تعیین خاستگاه و بررسی ارتباط غلظت عناصر با مقدار ماده آلی، تعداد ۱۵ نمونه از رسوبات پادگانه‌ای رودخانه قلیان و ۱۵ نمونه از شیل‌های نفتی اطراف برداشت و مورد آنالیز پتروگرافی و ژئوشیمیایی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین تهی‌شدگی اکسیدهای اصلی در رسوبات به دلیل به تحرک زیاد Na طی فرایند هوازدهی شیمیایی و دگرسانی‌های ثانویه مربوط به Na_2O است و غنی‌شدگی فقط نسبت به CaO وجود دارد. غنی‌شدگی نسبت به عناصر جزئی Sb، As، Ni و V مربوط به شیل‌ها و Sr با پراکندگی کانی‌های رسی و لایه‌های آهکی و pH قلیایی محیط مرتبط است و تهی‌شدگی Rb پیامد شکسته‌شدن فلدسپارها در دگرسانی می‌باشد. عناصر Nb و Zr در کانی‌های رسوبی به صورت فرعی وجود دارند. خاستگاه عناصر جزئی و حاکی کمیاب مرتبط با جایگاه تشکیل، هوازدهی در نهشته‌ها و میزان کل کربن آلی موجود در شیل‌های نفتی پراکنده در منطقه است. نمونه سنگ‌های آواری در محدوده لیتارنایت، آرکوز تا شیل قرار گرفته‌اند که مرتبط با حاشیه فعال فاره‌ای و برخوردی هستند. خاستگاه تشکیل نهشته‌ها حاکی از شرایط آب و هوایی خشک با رسیدگی شیمیایی کم است و با توجه به نسبت Th/U رسوبات از سنگ‌منشاء با کمترین هوازدهی یا از موادی با کمترین حمل و نقل- رسوب‌گذاری مشتق شده‌اند. میزان اندیس PIA و ICV نمونه‌ها نشان از تأثیر کم هوازدهی بر رسوبات مرتبط با محیط‌های زمین‌ساختی فعال می‌باشد.

واژگان کلیدی: رودخانه قلیان، ژئوشیمی رسوبی، شیل‌های نفتی، قالیکوه، خاستگاه رسوبات

۱- پیشگفتار

می‌توانند در اثر هوازدهی وارد نهشته‌های رودخانه‌ها شوند و محدوده گوناگونی از تغییرات فیزیکی و شیمیایی داشته باشند (داس و هاک، ۲۰۰۳). تفاوت رفتار ژئوشیمیایی بعضی از این عناصر می‌تواند به عنوان شاخص مفیدی برای تعیین فرآیندهای زمین‌شناسی منشاء و ساختار زمین‌ساختی حوضه‌های رسوبی، سرنوشت مواد حمل‌شده به درون حوضه‌ها و همچنین عوامل کنترل‌کننده توزیع ژئوشیمیایی رسوبات در یک رودخانه در طول فرسایش، هوازدهی و رسوب‌گذاری به کار گرفته شود (رُز و همکاران، ۲۰۰۴). بدین منظور این پژوهش، با هدف بررسی غلظت عناصر و تعیین خاستگاه نهشته‌های پادگانه‌ای رسوبات رودخانه قلیان در گستره قالیکوه لرستان صورت گرفت. این

ترکیب شیمیایی رسوبات آواری محصول نهایی عوامل مختلفی مانند جایگاه زمین‌ساختی، ترکیب سنگ‌منشاء، شدت هوازدهی، بلوغ بافتی و کانی‌شناسی در طی حمل و رسوب‌گذاری می‌باشد (روداز و همکاران، ۲۰۰۶). الگوی توزیع عناصر اصلی، جزئی و حاکی کمیاب در سامانه‌ها و زیر محیط‌های آبی مانند رودخانه‌ها در مقایسه با الگوی توزیع آن‌ها در سنگ‌های منشاء، برای مطالعات ژئوشیمیایی و رسوب‌شناسی ضروری می‌باشد (نپ و همکاران، ۲۰۰۵). مطالعه ژئوشیمی عناصر جزئی می‌تواند نقش موثری در آشکارکردن شرایط رسوب‌گذاری و هوازدهی این نهشته‌ها داشته باشد. عناصر حاکی کمیاب

۲- موقعیت جغرافیایی و زمین شناسی ناحیه

گستره قالیکوه عرض جغرافیایی $36^{\circ}51'33''$ و طول جغرافیایی $49^{\circ}28'23''$ در رشته کوه‌های زاگرس، در جنوب اشترانکوه، ۳۵ کیلومتری الیگودرز و در مرکز بخش بشارت‌زلفی این شهرستان واقع است. ناحیه مورد مطالعه بخشی از کمر بند چین‌خورده- رانده شده زاگرس^۱ یا زاگرس مرتفع^۲ است که ساختمان‌های موجود در آن روند شمال‌باختری- جنوب‌خاوری دارند (شکل ۱). رودخانه قلیان^۳ یکی از مهم‌ترین رودخانه‌های این منطقه است که در نهایت به رودخانه دز منتهی می‌گردد. در این منطقه شیل‌های نفتی در برخی از سازندها مانند؛ سرگلو (ژوراسیک‌میانی) و گرو (کرتاسه‌پیشین) گسترش یافته‌اند که بزرگ‌ترین منبع هیدروکربنی نامتعارف در ایران محسوب می‌شوند. سازندهای پالئوزوئیک- سنوزوئیک (از نهشته‌های ماقبل دالان تا آبرفت‌های عهد حاضر) نیز در این منطقه قابل رؤیت هستند.

۳- روش پژوهش

آبراهه‌های سطحی دائمی رودخانه قلیان فقط در دو شاخه پیربادوش (P) و گشون (G) جاری هستند و در شاخه‌های دیگر، آبراهه‌ها به صورت فصلی جریان دارند و رخنمون رسوبات و شیل‌های نفتی در این برش‌ها شرایط بهتری دارند، لذا نمونه‌برداری رسوبات در این شاخه‌ها از پادگانه‌های رودخانه‌ای و به صورت تصادفی و متناسب با استانداردهای نمونه‌برداری رسوب‌شناسی (تاگر، ۱۹۸۸) توسط بیلچه و از عمق ۳۰-۱۰ سانتی‌متری رسوبات صورت گرفت. ۱۵ نمونه برداشت شده پس از الک کردن برای توزیع اندازه دانه‌های آلی و غیرآلی (مک‌گلینچی، ۲۰۰۹)، توسط فرچه به کیسه‌های زیپ‌دار پلاستیکی منتقل شده و برای آنالیزهای آزمایشگاهی به آزمایشگاه پژوهش‌کنده صنعت نفت منتقل گردید. در آزمایشگاه غلظت میزان اکسیدهای اصلی و عناصر (جزئی و خاکی کمیاب) با استفاده از آنالیز ICP-MS^۴ و فاز شیمیایی نهشته‌ها با آنالیز XRF^۵ و فاز کانیایی نهشته‌ها با آنالیز XRD^۶ مشخص گردید.

به منظور مطالعات پتروگرافی از گراول‌های نهشته‌های رودخانه قلیان، برش‌نازک میکروسکوپی نیز تهیه گردید. این برش‌ها از نمونه‌هایی که فرسایش کمتری را متحمل

نهشته‌های پادگانه‌ای منتسب به توالی‌های ژوراسیک‌میانی-کرتاسه‌پیشین در زاگرس مرتفع می‌باشند. این توالی در منطقه قالیکوه لرستان، شامل شیل‌های نفتی سازند گرو و سرگلو می‌باشند. از این‌رو بررسی ارتباط عناصر نهشته‌های این پادگانه‌ها با میزان مواد آلی شیل‌های نفتی مجاور آن‌ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است. از جمله پژوهش‌های مشابه می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: کلاگری و همکاران (۱۳۹۱) در پژوهشی مشابه زمین‌شیمی عناصر اصلی و فرعی ماسه‌سنگ‌های سازند لالون در جنوب باختر مشهد را مورد بررسی قرار داده و اذعان داشتند که این نهشته‌ها مجموعه‌ای از لایه‌های ماسه‌سنگی-کنگلومرایی می‌باشند که خاستگاه تکتونیکی آن‌ها مربوط به محیط حاشیه قاره‌ای غیرفعال می‌باشد و در شرایط هوازگی متوسط تکوین یافته‌اند (کلاگری و همکاران، ۱۳۹۱). در پژوهشی دیگر شهرکی و همکاران (۱۳۹۴)، ژئوشیمی رسوب‌های رودخانه سرباز را مورد مطالعه قرار داده و ترکیبی معادل لیتارنایت را برای آن‌ها معرفی نموده‌اند. معلمی و همکاران (۱۳۹۶) بررسی ژئوشیمیایی عناصر اصلی و فرعی ماسه‌سنگ‌های سازند رازک در جنوب خاور حوضه رسوبی زاگرس را مورد پژوهش قرار دادند. نتایج این پژوهش حاکی از این بود که این نهشته‌ها در حاشیه فعال قاره‌ای با نرخ هوازگی متوسط تشکیل شده‌اند و بیانگر آب و هوای خشک می‌باشند. حسین‌زاده و همکاران (۱۳۹۸)، ژئوشیمی نهشته‌های کواترنری رودخانه کال‌شور بینالود را مورد بررسی قرار دادند و اذعان داشتند که جایگاه زمین‌ساختی در محدوده قوسی اقیانوسی و محدوده قوسی قاره‌ای است. افزون بر این، نتایج حاصل از نمودار تغییرات CO₂ و بررسی اکسیدهای اصلی در این نهشته‌ها، بیانگر میزان هوازگی کم و شرایط آب و هوایی خشک در زمان رسوب‌گذاری است. صالحی و مرزوعی‌سبدانی (۱۳۹۸) با مطالعه بر روی عناصر کمیاب و نادرخاکی نهشته‌های سیلیسی-آواری قرمز کرتاسه‌زیرین شمال‌شرق اصفهان به این نتیجه رسیدند که داده‌ها در محدوده تکتونیکی حاشیه قاره‌ای غیرفعال و جزایر قوسی قاره‌ای قرار گرفته‌اند و بررسی هوازگی نهشته‌های مورد مطالعه مؤید میزان هوازگی بالا در ناحیه منشاء است.

⁴ Inductively Coupled Plasma.mass spectrometry (ICP-MS)

⁵ X-Ray Fluorescence (XRF)

⁶ X-Ray Diffraction (XRD)

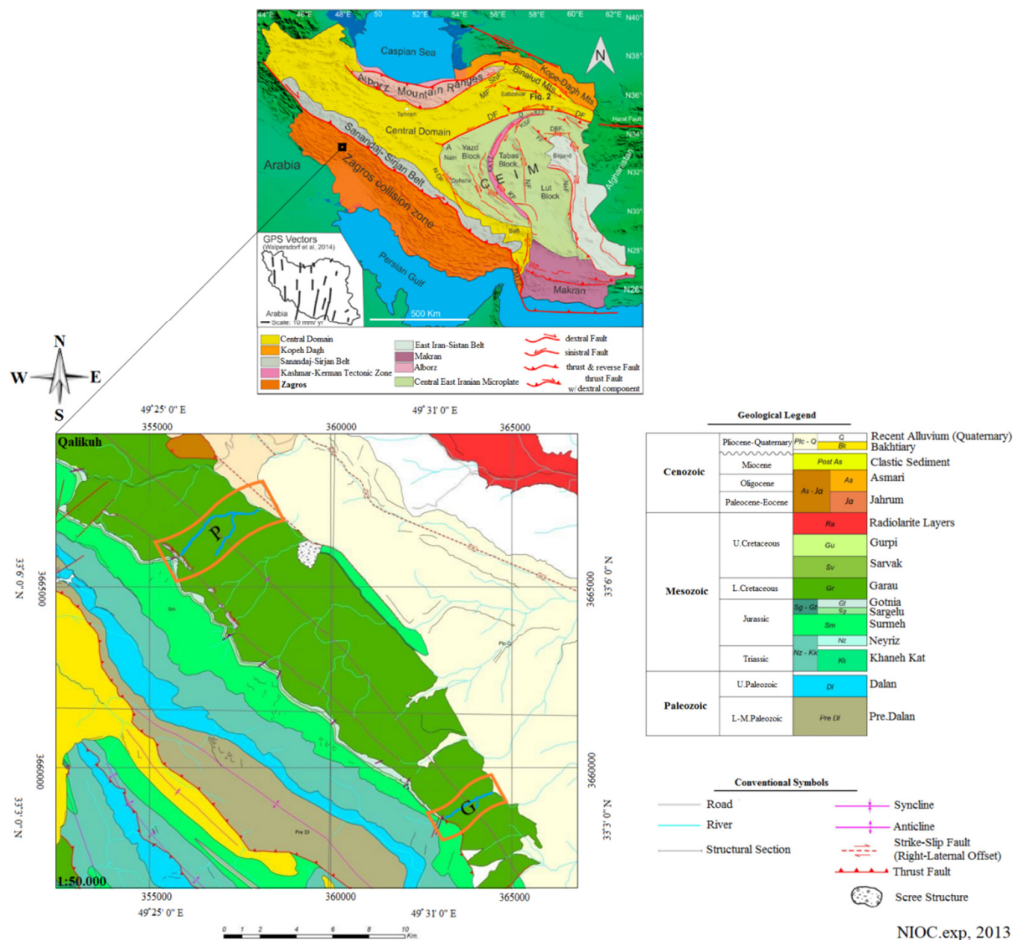
¹ Zagros Fold-Thrust Bed

² High Zagros

³ Qolyan River

نرمال‌سازی داده‌ها در نرم‌افزار SPSS پرداخته شد و از ضریب همبستگی پیرسون به دلیل کارایی بیشتر نسبت به ضریب همبستگی اسپیرمن استفاده شده است. در مطالعات ژئوشیمیایی برای بررسی میزان غلظت عناصر اصلی و جزئی، از استانداردهایی مانند پوسته قاره‌ای بالایی^{۱۲}، شیل‌های استرالیایی پس از آرکئن^{۱۳} و شیل‌های آمریکای شمالی^{۱۴} استفاده شده است (تیلور و مک‌لنن، ۱۹۸۵). ولی در بررسی میزان غلظت عناصر خاکی کمیاب علاوه بر استانداردهای مذکور از میانگین جهانی شیل^{۱۵} نیز استفاده شده است (پایپر، ۱۹۷۴). در خاتمه با استفاده از نمودارها، به بررسی ماهیت سنگ‌منشاء، تعیین خاستگاه و ترکیب سنگ‌های آواری و میزان هوازدگی آن‌ها پرداخته شد.

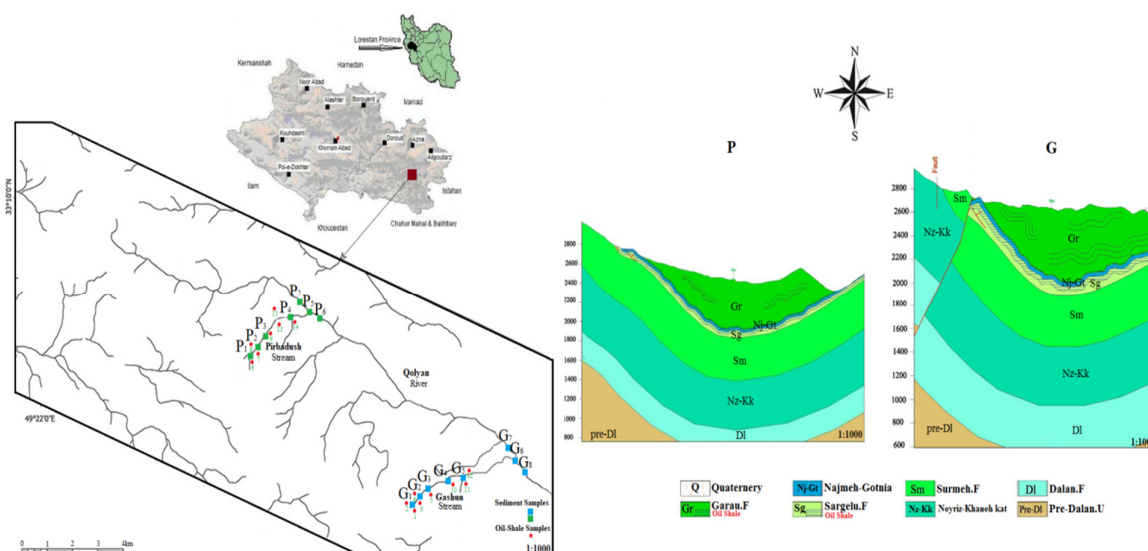
شده و اندازه بزرگ‌تری (بیش از ۲ mm) داشته و بیش از ۵۰٪ وزن خود روی الک ۲۰۰ باقی گذاشته‌اند (هسترا و همکاران، ۲۰۲۳)، تهیه شده‌اند. ۱۵ نمونه از شیل‌های نفتی اطراف رسوبات برداشت شده نیز جهت بررسی میزان کل کربن آلی^۷ موجود در آن‌ها برداشت شدند تا مورد آزمایش پیرولیز راک-اول^۸ قرار گیرند (شکل ۲). در ادامه پس از تعیین فازهای کانمایی رسوبات پادگانه‌ای رودخانه‌ای و مطالعات ژئوشیمیایی عناصر (اصلی، جزئی، خاکی کمیاب) موجود در این نهشته‌ها، با محاسبات آماری (ضریب همبستگی پیرسون^۹، تحلیل خوشه‌ای^{۱۰} و تحلیل مؤلفه اصلی^{۱۱})، به ارتباط عناصر جزئی و نادر خاکی موجود با میزان کل مواد آلی شیل‌های نفتی اطراف این رسوبات پرداخته شده است (جدول ۱). در این خصوص ابتدا به



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی (۱:۵۰,۰۰۰) منطقه و جایگاه برش‌های مورد مطالعه (NIOC.exp 2013)
Fig. 1. Geological map (1:50,000) of the region and the location of the studied sections (NIOC.exp 2013)

¹² Upper Continental Crust (UCC)
¹³ Post-Archean Australian Shale (PAAS)
¹⁴ North American Shale Composite (NASC)
¹⁵ World Shale Average (WSA)

⁷ Total Organic Carbon (TOC)
⁸ Rock-Eval Pyrolysis
⁹ Pearson's Correlation Coefficient
¹⁰ Clustral Analysis (CA)
¹¹ Principle Component Analysis (PCA)



شکل ۲. مکان‌های نمونه‌برداری رسوبات پادگانه‌ای و شیل‌های نفتی اطراف آن‌ها
 Fig. 2. Sampling locations of fluvial terrace sediments and oil shale's around them

جدول ۱. میزان کل کربن آلی نمونه‌های شیل‌های نفتی

Table 1. Total organic carbon (TOC) content of oil shales samples

Section	Sample	TOC	Section	Sample	TOC	
Gashun	1	15.3	Pirbadush	6	20.2	
	2	8.78		7	22.4	
	3	13.8		8	23.93	
	4	0.63		9	11.58	
	5	3.4		13	19.59	
	10	15.2		14	13.97	
	11	19.1		15	6.52	
	12	13		Ave	16.88	
	Ave	11.15				

فازهای فرعی می‌باشند ولی در شاخه پیربادوش شامل فاز اصلی کلسیت، کوارتز و فاز نیمه فرعی دولومیت، آلبیت، ایلیت و فاز فرعی پیریت و سولفور است (جدول ۲) و (شکل ۴). وجود دولومیت در نهشته‌های شاخه گشون در ارتباط با ترکیب سنگ‌شناسی سازنده‌های نجمه و گوتینا است و برتری کوارتز در نمونه‌ها مرتبط با نهشته‌های کواترنری و رسوبات آبرفتی می‌باشد. در رسوبات شاخه پیربادوش کانی دولومیت جزء فاز اصلی کانی‌ها نبوده و تنها در نمونه P₁ در فاز اصلی است، زیرا مطابق نقشه زمین‌شناسی ناحیه مورد مطالعه، در قرابت با سازنده‌های تبخیری نجمه و گوتینا است. هرچند طبق مطالعات قبلی که بر روی شیل‌های نفتی منطقه انجام شده است، کوارتز، دولومیت، کلسیت و فلدسپار از کانی‌های اصلی در ساختار شیل‌ها می‌باشند، نتایج حاصل در این پژوهش گواهی بر این دارد که کانی رسی ایلیت و پلاژیوکلازهایی مانند آلبیت (فلدسپات سدیک) و

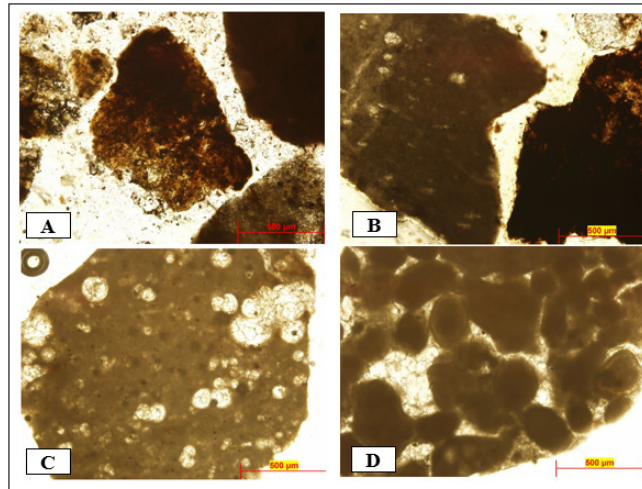
۴- نتایج و بحث

۴-۱- پتروگرافی و کانی‌شناسی

بررسی نهشته‌های درشت دانه و گراولی رودخانه قلیان نشان‌دهنده ترکیب عمدتاً آهکی و شیلی برای این گراول‌ها می‌باشد. این قطعات آهکی عموماً کلسیتی و میکرایتی شده و حاوی آثار فسیلی نیز می‌باشند. در برخی از مقاطع نازک، کانی‌هایی مانند کوارتز، رگه‌های کلسیت و دولومیت درون خرده‌سنگ‌های آواری (گلسنگ) رسوبات پادگانه‌ای وجود دارند. قطعات مذکور عمدتاً در ارتباط با سازنده‌های قدیمی‌تر هستند که توسط تکتونیک پویا و چرخه‌های رسوبی در این نهشته‌ها به جای گذاشته شده‌اند (شکل ۳). بررسی ترکیب کانی‌شناسی نهشته‌های درشت-متوسط دانه رودخانه قلیان، در شاخه گشون نشان‌دهنده وجود فاز اصلی دولومیت، کلسیت، کوارتز و فاز نیمه فرعی کانی‌های آلبیت و ایلیت می‌باشد. پیریت و سولفور نیز جزء

وجود می‌آید که نشان‌دهنده pH نزدیک به خنثی یا کمی قلیایی محیط است. ابقاء کاتیون‌های قلیایی (به ویژه پتاسیم) از شرایط تشکیل ایلیت است که احتمالاً حاصل آرتوکلازها یا فلدسپات‌های پتاسیک (میکروکلین، آنورتوکلاز، آرتوکلاز و سانیدین) است (کردی و بشیری، ۱۳۸۲).

گاهاً آنورتیت (فلدسپات کلسیک) در ناحیه مورد مطالعه، جزء کانی‌های نیمه‌فرعی نهشته‌های رودخانه‌ای محسوب می‌شوند که به صورت اصلی و فرعی نمی‌باشند (۱). با تجزیه و تخریب فلدسپات‌های قلیایی و از طریق انتشار یونی، ایلیت در جزا^۱ در اثر از دست‌دادن آب بین‌لایه‌ای و جذب پتاسیم و از طریق انتشار یونی طی دفن‌شدگی رس‌ها به

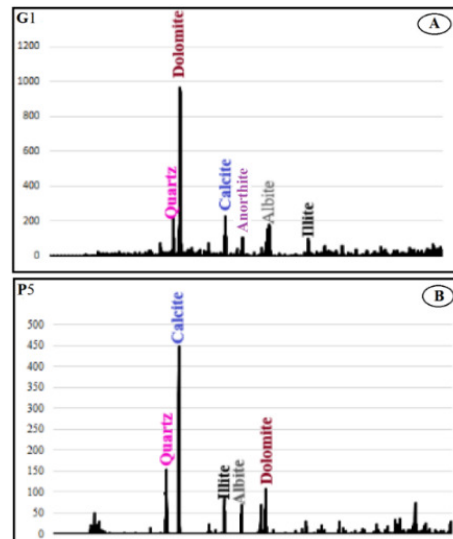


شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی گراول‌های رودخانه قلیان

الف: شیل، ب: مادستون آهکی، پ: بیوکلست وکستون، ت: اووید - اینترابیوکلست پکستون / اگرنستون

Fig. 3. Microscopic images of Qolyan river gravels

a: shale, b: calcareous mudstone, c: bioclast wackestone, d: ooid-interabioclast packstone/grainstone



شکل ۴. نمودار آنالیز XRD رسوبات رودخانه قلیان

A: گشون، B: پیربادوش

Fig. 4. XRD analysis diagram of Qolyan river sediments

A: Pirbadush, (P) B: Gashun (G)

¹ Autogenic

جدول ۲. فازهای کانیاپی نهشته‌های گراولی - ماسه‌ای رودخانه قلیان

Table 2. Mineral phases of gravel-sand deposits of Qolyan River sediments			
Sample	Main phase	Semi-Sub phase	Sub Phase
G	Dolomite, Calcite, Quartz	Albite, Illite, Anorthite	Sulphur, Pyrite
P	Calcite, Quartz	Dolomite, Albite, Illite	Sulphur, Pyrite

نهشته‌ها باشد (اَکِنکوم، ۲۰۱۸). غنی‌شدگی فقط نسبت به CaO وجود دارد که علت آن لیتولوژی آهکی منطقه می‌باشد. بیشترین غلظت اکسیدی در رسوبات پادگانه‌ای قلیان پس از CaO مربوط به سیلیس (SiO₂) با میانگین کل ۴۴/۲٪ می‌باشد که به صورت کوارتز در نمونه‌ها وجود دارد. نسبت SiO₂/Al₂O₃ بیش از ۵-۶ در رسوبات نشان‌دهنده بلوغ رسوبی بسیار بالا می‌باشد (روزر و همکاران، ۱۹۸۶) ولی این نسبت در کلیه رسوبات پادگانه‌ای مورد مطالعه کمتر از ۵ است که نشانه عدم بلوغ این نهشته‌ها می‌باشد. همچنین P₂O₅ نسبت به استانداردهای یادشده در رسوبات شاخه پیربادوش دارای غنی‌شدگی است که می‌تواند تحت تأثیر لیتولوژی منطقه باشد. از آنجایی که در شرایط احیاء، امکان رسوب فسفات وجود دارد و فسفات‌زایی کانی‌های کربناته اولیه می‌تواند به واسطه فرایند جانشینی صورت گیرد (آهنکوب و کیوانی، ۱۴۰۱)، لذا در شرایط محیطی (احیاء و وجود میانلایه‌های آهکی در نهشته‌ها) ناحیه مورد مطالعه، غنی‌شدگی P₂O₅ در دور از انتظار نمی‌باشد. بیشترین غنی‌شدگی عناصر جزئی در رسوبات پادگانه‌ای مربوط به عناصر As و Sb می‌باشد و بیشترین تهی‌شدگی نیز در عناصر Rb، Nb و Zr مشاهده می‌شود (جدول ۴ و شکل ۵). تهی‌شدگی شدید Rb پیامد شکسته‌شدن فلدسپارها هنگام فرآیندهای دگرسانی می‌باشد (فولیگناتی و همکاران، ۱۹۹۹). تهی‌شدگی Rb در نهشته‌ها می‌تواند حاصل دگرسانی فلدسپارها باشد. عناصر Nb و Zr بیشتر در کانی‌های سنگ‌های آذرین حد واسط وجود دارند ولی می‌توانند در سنگ‌های رسوبی آواری متوسط-ریز دانه (مانند شیل) به صورت فرعی وجود داشته باشند (امامی، ۱۳۹۹). غنی‌شدگی بالا نسبت به As، Sb، Ni و V می‌تواند در ارتباط مستقیم با شیل‌ها به ویژه شیل‌های سیاه باشد. به لحاظ ژئوشیمیایی افزایش غلظت عناصر Cr، Ni، Co، Mo، V در افق شیل‌های سیاه دریایی (پیریت‌دار) دور از انتظار نیست (رحیمی‌نژاد و زندمقدم، ۱۴۰۲). ضمن آنکه عناصر سنگین Ni، Co، Cr می‌توانند در سنگ‌بسترهای شیل، ماسه‌سنگ و سنگ‌آهک متمرکز شوند (خداکرمی و همکاران، ۱۳۹۰). در منطقه قالیکوه

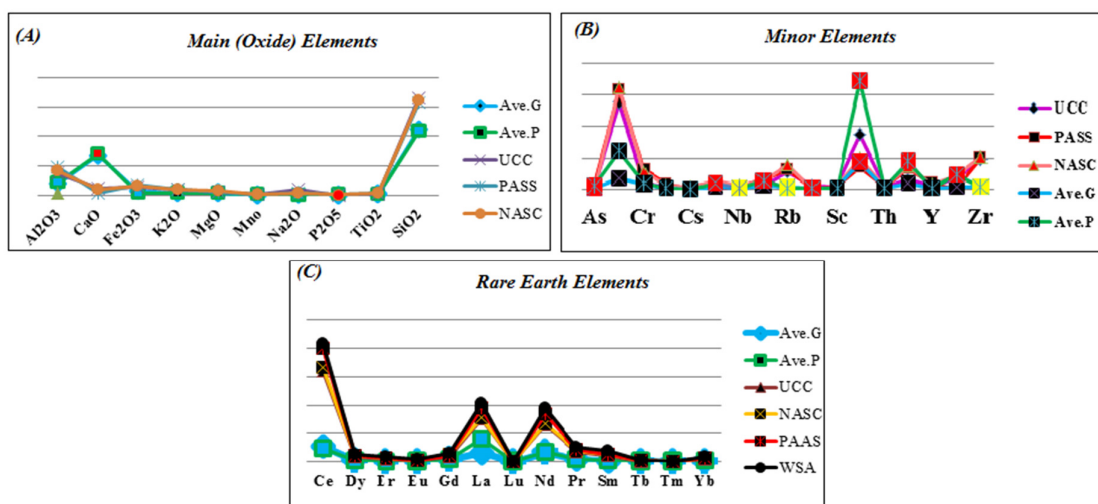
پیریت (FeS₂) و سولفور جزء کانی‌های فرعی رسوبات پادگانه‌ای هستند. پیریت در جازا از سولفور آهن تشکیل شده است که می‌تواند از واکنش سولفید با آهن حاصل از احیاء به وجود آید. شرایط بی‌هوازی در کنار باکتری‌های احیاء سولفات می‌توانند نقش مؤثری در تشکیل کانی‌های در جازا (مانند پیریت) داشته باشند (محمودی‌قرائی و همکاران، ۱۳۸۹). خاستگاه مهم تأمین سیلیس نیز در یک منطقه می‌تواند حاصل انحلال دانه‌های آواری درون سازندها و یا دباژنز کانی‌های رسی در شیل‌ها باشد. یون‌های آهن نیز ممکن است از رسوبات پادگانه‌ای کهن‌تر و یا شیل‌های پیریت‌دار تأمین شود که این فرایند وابسته به شرایط احیایی و در دسترس بودن یون‌های آهن و سولفور می‌باشد (خانه‌باد و همکاران، ۱۳۹۱). بر اساس مطالعات قبلی (فریدونی و همکاران، ۱۳۹۴) در این منطقه (جدول ۳) اکسایش پیریت باعث تشکیل ژپیس (CaSO₄·2H₂O) و تجزیه پیریت باعث تشکیل ژوراسیت (KFe³⁺(OH)₆(SO₄)₂) شده است. کانی ژاروسیت، در اثر تجزیه و تخریب پیریت در pH بالای ۲/۵ رسوب می‌کند (آقایی‌کریق و همکاران، ۱۳۹۰). کانی ژپیس که محصول واقعی برونزاد است، می‌تواند در اثر اکسایش پیریت و یا در اثر تغییر در سطح تراز آب در محیط رسوب‌گذاری به وجود آید (دیل و همکاران، ۱۹۹۷).

۴-۲- ژئوشیمی عناصر

بررسی میانگین غلظت اکسیدهای اصلی رسوبات پادگانه‌ای نشان می‌دهد که میانگین غلظت عناصر اصلی در نهشته‌های مورد مطالعه کمتر از استانداردها می‌باشد. براساس نمودار غنی‌شدگی و تهی‌شدگی اکسیدهای اصلی (شکل ۵) اکثر عناصر اصلی دارای تهی‌شدگی هستند و بیشترین تهی‌شدگی به دلیل پایداری کم در فرآیندهای حمل و نقل و تحرک زیاد Na در طی هوازدگی شیمیایی و دگرسانی‌های ثانویه، مربوط به Na₂O می‌باشد (مک‌لنن، ۲۰۰۱). تهی‌شدگی اکسیدهای Al₂O₃، TiO₂، Fe₂O₃ و SiO₂ ناشی از عدم هوازدگی شدید و حمل کم رسوبات است و تهی‌شدگی SiO₂ می‌تواند نشان‌دهنده بلوغ پایین

(۲۰۰۴). لذا کانی‌های رسی موجود در این منطقه می‌توانند عاملی در تغلیظ این عنصر باشند. As می‌تواند حاصل انحلال سنگ‌ها و رسوبات منطقه و زمین‌زاد باشد، زیرا احتمال حضور As در کانی‌های سیلیکاته و کربناته وجود دارد (اسمدلی و همکاران، ۲۰۰۳) و در ساختار بلوری بسیاری از کانی‌های سولفیدی به عنوان جانشینی برای گوگرد (S) وارد می‌شود. پیریت (FeS_2) معمولی‌ترین کانی سولفیدی است و می‌تواند منشاء آلودگی آرسنیک باشد که در بسیاری از محیط‌های زمین‌شناسی وجود دارد (لاترموزر، ۲۰۱۰).

عنصر کمیاب U، V و Cd موجود در شیل‌های نفتی مرتبط با مواد آلی و به صورت درج‌ازا هستند (پورشبان لیاولی و همکاران، ۱۴۰۰). عنصر Sr در محیط‌های قلیایی حلالیت خوبی دارد (آپرت و پینتا، ۱۹۹۷). در این منطقه بر غلظت Sr به سمت پایین دست حوضه به دلیل رخنمون بهتر واحدهای آهکی افزوده شده است. تشابه عنصر Sr با Ca موجب جایگزینی و افزایش انحلال این عنصر در آب مناطق کربناته می‌شود. کاتولینیت نیز می‌تواند باعث تثبیت عنصری مانند Sr در رسوبات شود (علیپور و عابدینی، ۱۳۹۰) زیرا این عنصر غالباً با جذب سطحی توسط کانی‌های رسی، در رسوبات متمرکز می‌شود (لانگ مایر،



شکل ۵. نمودارهای بهنجارسازی عناصر رسوبات پادگانه‌ای نسبت به استانداردها

Fig. 5. Normalization charts of elements of the fluvial terrace sediments compared to the standards

جدول ۳. درصد اکسیدهای اصلی رسوبات پادگانه‌ای

Table 3. Percentage of main oxides in fluvial terrace sediments

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mno	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂
Ave.G	7.75	26.81	2.74	1.67	1.19	0.03	0.18	0.05	0.41	44.7
Ave.P	8.74	28.21	1.63	1.53	1.22	0.06	0.25	0.2	0.36	43.6
Ave.Total	8.24	27.51	2.18	1.6	1.2	0.04	0.21	0.12	0.38	44.2
UCC	15.2	4.2	5	3.4	2.2	0.08	3.9	0	0.5	66
NASC	16.9	3.56	6.33	3.99	2.85	0.06	1.15	0.11	0.87	64.8
PASS	18.9	1.3	7.23	3.7	2.2	0.11	1.2	0.16	1	62.8

جدول ۴. غلظت عناصر جزئی رسوبات پادگانه‌ای

Table 4. Concentration of minor elements in fluvial terrace sediments

	As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Nb	Ni	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
Ave.G	0.38	68.4	5.33	27.6	0.61	13.4	1.88	18.6	10.6	0.5	2.55	174	1.44	41.1	6.35	15.5	13.8
Ave.P	1.87	254	7.2	35	0.55	36.9	1.92	49.3	8.14	0.75	2.66	692	1.25	185	8.64	92.4	14
Ave.Total	1.12	161.2	6.26	31.3	0.58	25.1	1.9	33.9	9.37	0.62	2.6	433	1.345	118	7.5	53.9	13.9
UCC	1.5	550	10	35	3.7	25	25	20	112	0.2	11	350	10.7	60	22	71	190
NASC	28.4	636	25.7	125	5.16	0	13	58	125	2.9	14.9	142	12.3	130	35	0	200
PASS	0	650	23	110	15	50	19	55	160	0	16	200	14.6	150	27	85	210

آن‌ها افزوده شده است (G7, P1, P2, P3)، از این‌رو در مطالعات آماری این نوع عناصر در نظر گرفته شده‌اند. نتایج ضریب همبستگی (پیرسون) بین عناصر جزئی رسوبات پادگانه‌ای با کربن آلی شیل‌های نفتی اطراف نشان می‌دهند که مقدار TOC با عناصر As، Co و Ni رابطه مثبت با معنی‌داری بالایی دارد و با عناصر Y، V، Nb، Cu، Cr و Zn رابطه مثبت با معنی‌داری متوسط و با عناصر Sr، Rb و Sc رابطه مثبت با معنی‌داری پایین دارد و با رابطه منفی دارد. از سویی دیگر، اکثر عناصر با هم رابطه مثبت و معنی‌داری دارند (به غیر از V، Rb) ولی عنصر Sr با اکثر عناصر مانند: As، Cr، Nb، Rb، Zr و Sc رابطه منفی دارد و با عناصر V، Ni، Co، Y و V رابطه مثبت با معنی‌داری پایین دارد و با عناصر Cu و Zn رابطه مثبت با معنی‌داری متوسط دارد. نتایج ضریب همبستگی (پیرسون) بین عناصر نادر خاکی رسوبات پادگانه‌ای با کربن آلی شیل‌های نفتی اطراف آن‌ها نشان می‌دهد که غلظت TOC با عناصر نادر خاکی در سطح معنی‌داری بالایی نیست. TOC با عناصر Dy، Er، Gd، Lu، Nd، Pr، Tb و Yb دارای رابطه مثبت در سطح متوسط معنی‌داری می‌باشند و با عناصر La، Eu و Ce رابطه خاصی با یکدیگر ندارند. سایر عناصر نادر باهم رابطه مثبت و معنی‌دار بالایی دارند (جدول‌های ۵ تا ۷).

مقایسه عناصر خاکی کمیاب نمونه‌ها نسبت به استانداردها حاکی از تهی‌شدگی این عناصر در نهشته‌های گسترده ناحیه مورد مطالعه می‌باشد.

نمودار بررسی تهی‌شدگی و غنی‌شدگی عناصر خاکی کمیاب نسبت به پوسته قاره‌ای حاکی از غنی‌شدگی بیشتر عناصر در رسوبات شاخه پیربادوش می‌باشد (شکل ۵) در رسوبات شاخه گشون کلیه عناصر دارای تهی‌شدگی هستند و تهی‌شدگی عناصر خاکی سبک نسبت به عناصر خاکی سنگین بیشتر می‌باشد. طبق نتایج ژئوشیمیایی رسوبات پادگانه‌ای در این تحقیق، بیشترین غنی‌شدگی عنصر اصلی و عنصر جزئی نسبت به استانداردها در نهشته‌های رودخانه‌ای به ترتیب مربوط به Sr و CaO است و همه عناصر نادر خاکی نسبت به استانداردها تهی‌شدگی دارند. از آنجایی که تغییرات میزان غلظت عناصر اصلی (Fe، Al، ...) با تغییرات میزان کربن آلی در یک محیط ارتباط خاصی ندارد و بیشتر به سنگ‌شناسی هر منطقه مرتبط است و از طرفی غلظت همه آن‌ها (به غیر از Ca) در رسوبات این منطقه کمتر از حد استانداردهای جهانی است، در این پژوهش مطالعه آماری جهت ارتباط این نوع عناصر با میزان مواد آلی شیل‌های نفتی انجام نشده است. ضمن آنکه میانگین غلظت برخی عناصر (As) نیز در نمونه‌ها زیر حد تشخیص بود ولی در بعضی ایستگاه‌ها بر میزان غلظت

جدول ۵. غلظت عناصر نادر خاکی رسوبات پادگانه‌ای

Table 5. Concentration of rare earth elements in fluvial terrace sediments

	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
Ave.G	10.88	1.05	0.48	0.2	1.5	6.25	0.12	6.57	1.82	0.41	0.263	0.106	0.63
Ave.P	9.42	1.2	0.64	0.41	1.51	6.42	0.13	6.7	1.83	0.74	0.274	0.101	0.77
Ave.Total	10.15	1.13	0.56	0.3	1.5	6.33	0.125	6.63	1.82	0.57	0.268	0.103	0.7
UCC	64	3.5	2.3	0.88	3.8	30	0.32	26	7.1	4.5	0.64	0.33	2.2
NASC	66.7	4.17	2.84	1.18	4.9	31.1	0.46	27.4	7.7	5.59	0.85	0.48	3.06
PASS	79.6	4.68	2.58	1.08	4.66	38.2	0.433	33.9	8.83	5.55	0.774	0.405	2.82
WSA	83	5.5	3.75	1.61	6.35	41	0.61	38	10.1	7.5	1.23	0.63	3.53

جدول ۶. ضریب همبستگی (پیرسون) بین عناصر جزئی رسوبات پادگانه‌ای با کل کربن آلی شیل‌های نفتی

Table 6. Correlation coefficient (Pearson) between the minor elements of the sediments and the TOC of oil shales

	As	Co	Cr	Cu	Nb	Ni	Rb	Sc	Sr	V	Y	Zn	Zr	TOC
As	1													
Co	.853**	1												
Cr	.665**	.934**	1											
Cu	.523*	0.503	0.302	1										
Nb	0.432	.714**	.850**	0.057	1									
Ni	.900**	.894**	.741**	.594*	0.474	1								
Rb	0.121	0.323	0.476	-0.071	.761**	0.075	1							
Sc	0.455	.797**	.912**	0.184	.831**	0.482	.565*	1						
Sr	-0.034	0.06	-0.04	.584*	-0.383	0.137	-0.231	-0.048	1					
V	.890**	.774**	.537*	.728**	0.224	.942**	-0.072	0.279	0.317	1				
Y	.626*	.878**	.883**	.531*	.599*	.720**	0.32	.844**	0.363	.624*	1			
Zn	.551*	.567*	0.428	.796**	0.214	.711**	0.091	0.241	.569*	.786**	.645**	1		
Zr	.516*	.824**	.928**	0.135	.936**	.594*	.550*	.918**	-0.261	0.352	.744**	0.285	1	
TOC	.688**	.705**	.637*	.522*	.590*	.674**	0.432	0.476	-0.011	.604*	.593*	.536*	0.505	1

جدول ۷. ضریب همبستگی (پیرسون) بین عناصر نادر خاکی رسوبات پادگانه‌ای با کل کربن آلی شیل‌های نفتی

Table 7. Correlation coefficient (Pearson) between the rare earth elements of the sediments and the TOC of oil shales

	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Pr	Tb	Yb	TOC
Ce	1											
Dy	.924**	1										
Er	.858**	.984**	1									
Eu	0.311	.559*	.609*	1								
Gd	.976**	.978**	.939**	0.458	1							
La	.968**	.973**	.940**	0.453	.982**	1						
Lu	.820**	.962**	.980**	.651**	.907**	.912**	1					
Nd	.972**	.981**	.941**	0.468	.998**	.980**	.914**	1				
Pr	.977**	.970**	.931**	0.46	.997**	.982**	.906**	.995**	1			
Tb	.949**	.993**	.963**	.542*	.990**	.978**	.944**	.992**	.985**	1		
Yb	.794**	.933**	.970**	.565*	.880**	.900**	.952**	.883**	.878**	.902**	1	
TOC	0.446	.595*	.613*	0.365	.573*	0.501	.606*	.547*	.558*	.565*	.592*	1

جدول ۸. نتیجه تحلیل عاملی عناصر فرعی در رسوبات پادگانه‌ای و کل کربن آلی شیل‌های نفتی

Table 8. The result of factor analysis the minor elements in fluvial terrace sediments and the TOC of oil shales

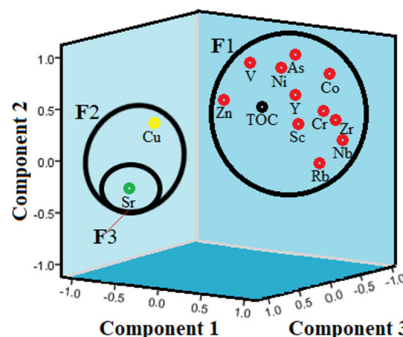
	Component		
	1	2	3
Co	0.977	-0.018	-0.092
Cr	0.928	-0.282	0.064
Y	0.901	0.052	0.322
Ni	0.884	0.29	-0.294
As	0.824	0.213	-0.455
Zr	0.823	-0.498	0.042
Sc	0.794	-0.45	0.279
TOC	0.775	0.03	-0.144
V	0.77	0.549	-0.28
Nb	0.748	-0.624	0.032
Zn	0.671	0.576	0.205
Sr	0.106	0.727	0.64
Cu	0.568	0.671	0.163
Rb	0.416	-0.619	0.301
Total	57.914	21.774	8.281

می‌تواند مرتبط به فرایند جانشینی باشد. در محیط‌های رسوبی، این عنصر می‌تواند به صورت هم‌رسوبی با Ca موجود در ساختار کربنات‌ها تجمع کند (لانگ مایر، ۲۰۰۴) و در یک محیط امکان ورود Sr به صورت آواری در ساختار کربنات‌ها و جایگزینی با کلسیم وجود دارد (پاکزاد و همکاران، ۱۳۹۳). در نتیجه با توجه به شرایط محیطی گستره مورد مطالعه، غنی‌شدگی Sr دور از انتظار نمی‌باشد. نتایج آزمون تحلیل مولفه‌اصلی روابط بین غلظت عناصر نادر خاکی رسوبات پادگانه‌ای و مقدار TOC شیل‌های نفتی، منجر به شناسایی تنها یک فاکتور اصلی گردید. به منظور بررسی دقیق بر روی غلظت عناصر جزئی، آنالیز تحلیل خوشه‌ای صورت گرفت که در آن در بازه ۵-۰، سه شاخه اصلی قابل شناسایی است. شاخه C₁ شامل عنصر Sr که معادل فاکتور سوم آزمون PCA است، شاخه C₂ نیز شامل V و شاخه C₃ شامل بقیه عناصر است که

نتایج آزمون تحلیل مولفه‌اصلی روابط بین غلظت عناصر جزئی رسوبات پادگانه‌ای و مقدار TOC شیل‌های نفتی، منجر به شناسایی سه فاکتور اصلی گردید که ۸۷/۹۶٪ کل واریانس را شامل می‌شوند (جدول ۸). فاکتور اول که ۵۷/۹۱٪ کل واریانس را تشکیل می‌دهد با عناصر Cr، Co، Ni، Y، As، Zr، Nb، Sc، Rb، Zn، V و TOC رابطه مستقیم و معنی‌داری دارد. فاکتور دوم با ۲۱/۷۷٪ از کل واریانس با عناصر Sr و Cu رابطه مثبت و معنی‌داری دارد. فاکتور سوم که ۸/۲۸٪ از کل واریانس را شامل می‌شود با عنصر Sr رابطه مستقیم و معنی‌داری دارد (شکل ۶). طبق نمودار سه‌بعدی، عنصر Sr در دو مؤلفه قرار گرفته است: در یک مؤلفه همراه Cu قرار دارد که علت آن می‌تواند مرتبط با جذب سطحی این عناصر توسط کانی‌های رسی (مانند کائولینیت) باشد (پاکزاد و همکاران، ۱۳۹۳) و در مؤلفه دیگری به صورت منفرد قرار گرفته است که علت آن

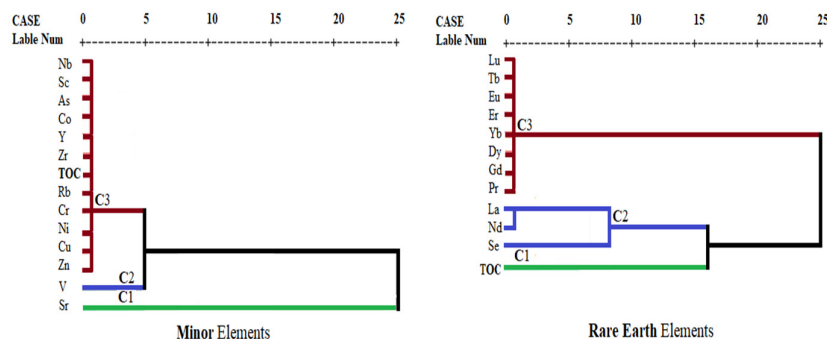
روی غلظت عناصر نادر خاکی نیز نشان داد که در بازه ۵-۱۰، سه شاخه اصلی قابل شناسایی است. شاخه C₁، TOC و شاخه C₂ شامل عناصر Ce، Nd و La می‌باشد و شاخه C₃ شامل سایر عناصر می‌باشد. نتایج تحلیل خوشه‌ای نشان می‌دهد که غلظت و رفتار TOC با عناصر نادر خاکی متفاوت و مستقل می‌باشد (شکل ۷).

معادل فاکتور اول آزمون PCA می‌باشند. در مجموع نتایج ضریب پیرسون، PCA و CA دارای همخوانی بالایی است که نشان از رفتار عناصر کاملاً متناسب با رفتار و تغییرات TOC دارد و تنها عنصر Sr دارای روندی برعکس دیگر عناصر است و عناصر Cu و V نیز روند نسبتاً متفاوتی نسبت به سایر عناصر دارند (شکل ۷). آنالیز تحلیل خوشه‌ای بر



شکل ۶. نمودار سه‌بعدی روابط بین غلظت عناصر جزئی رسوبات پادگانه‌ای و مقدار کل کربن آلی شیل‌های نفتی

Fig. 6. Three-dimensional diagram of relationships between trace elements concentration in fluvial terrace sediments and TOC value of oil shales



شکل ۷. نمودار تحلیل خوشه‌ای بین عناصر جزئی و عناصر نادر خاکی رسوبات پادگانه‌ای با کربن آلی شیل‌های نفتی

Fig. 7. Cluster analysis diagram between minor elements and rare earth elements of fluvial terrace sediments with TOC of oil shales

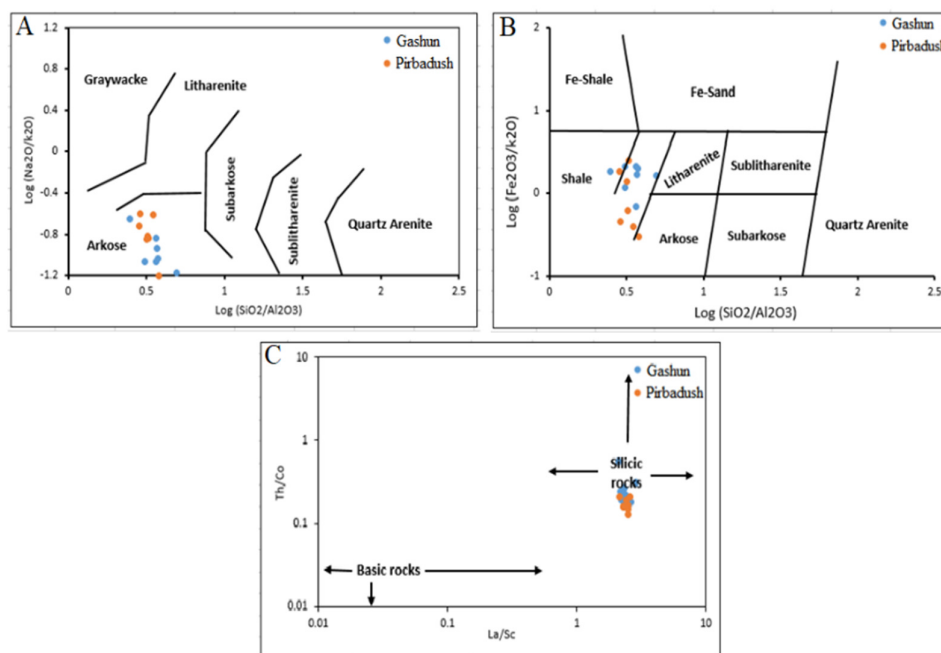
قلیان است (نمودار ۸، C). نمودارهایی جهت تعیین ترکیب و خاستگاه نهشته‌های مورد مطالعه استفاده شده‌اند. نمودار اکوز (۲۰۰۱) با در نظر گرفتن Al_2O_3 نسبت به TiO_2 نشان‌دهنده ترکیب گرانودیوریتی برای رسوبات پادگانه‌ای رودخانه قلیان می‌باشد (نمودار ۹، A). گرانودیوریت‌ها که سازنده اصلی توده‌های گرانیتوئیدی ازنا-الیگودرز هستند، حاصل فعالیت‌های ماگمایی مرتبط با زون فرورانش ورقه اقیانوسی نئوتتیس به زیر ورقه قاره‌ای ایران مرکزی می‌باشند. این توده پلوتونیک در پهنه سنج-سیرجان رخمون دارد (محمدی و همکاران،

۳-۴- تعیین منشا و خاستگاه

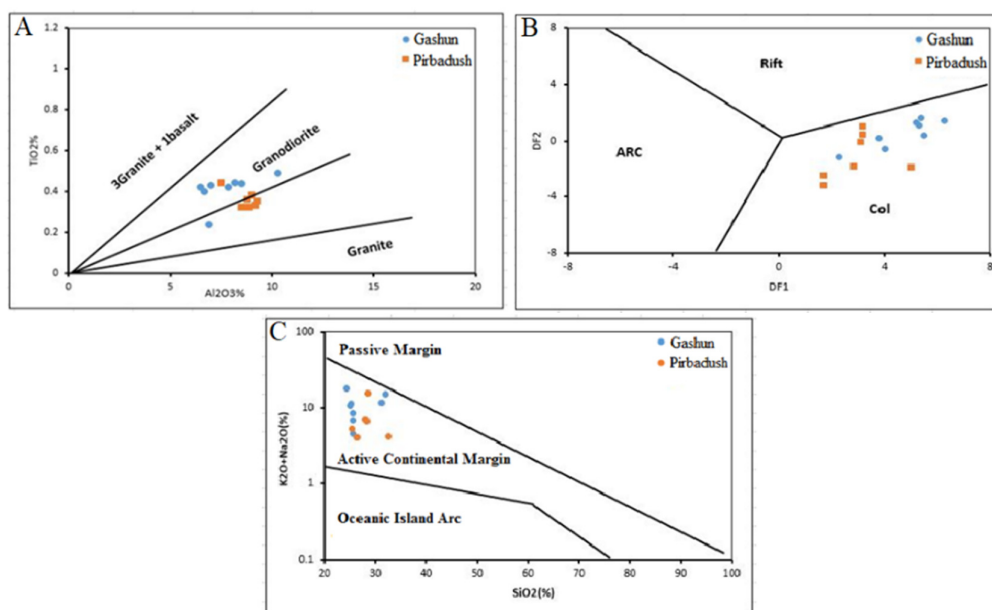
نمودار هرون (۱۹۸۸)، منشاء نمونه‌های مورد مطالعه را در محدوده لیت‌آرنایت، آرکوز و ساب‌آرکوز نشان می‌دهد (نمودار ۸، A). بر مبنای نمودار پتی‌جان و همکاران (۱۹۷۲)، نمونه‌ها در محدوده بین آرکوز، لیت‌آرنایت و شیل قرار دارند و به نظر می‌رسد که احتمال تبدیل آن‌ها به شیل وجود دارد (نمودار ۸، B). دیاگرام مبتنی بر عناصر فرعی از قبیل دیاگرام دوتایی کالرز (۲۰۰۲) نیز نشان‌دهنده سنگ‌منشاء آذرین‌فلسیک (غنی از کوارتز و فلدسپات، مانند گرانیت) برای رسوبات پادگانه‌ای رودخانه

سیلیس ترسیم شدند و جایگاه برخوردی را برای این نهشته‌ها به نمایش می‌گذارد (نمودار ۹، B). نمودار روزر و همکاران (۱۹۸۸) جایگاه فعال قاره‌ای را برای نهشته‌ها نشان می‌دهد (نمودار ۹، C).

که با توجه به قرابت این پهنه با کمربند چین‌خورده زاگرس مرتفع، می‌تواند در ترکیب نهشته‌های منطقه دخیل باشد و جزیی از سنگ منشاء آن‌ها محسوب شود. در دیگرام چندبعدی جدید ورما و آرمسترانگ-آلتترین (۲۰۱۳) تمامی نمونه‌های مورد مطالعه در دیگرام کم



شکل ۸. نمودارهای ترکیب سنگ‌شناسی نهشته‌ها، (A) (هرون، ۱۹۸۸)، (B) (پتی‌جان و همکاران، ۱۹۷۲)، (C) (کولرز، ۲۰۰۲)
Fig. 8. Lithological composition diagrams of the deposits, A) (Herron, 1988), B) (Pettijohn et al, 1972), C) (Cullers, 2002)



شکل ۹. نمودارهای خاستگاه نهشته‌ها، (A) (اکوز، ۲۰۰۱)، (B) (ورما و آرمسترانگ-آلتترین، ۲۰۱۳)، (C) (روزر و همکاران، ۱۹۸۸)
Fig. 9. Diagrams of the origin of deposits, A) (Ekosse, 2001), B) (Verma and Armstrong-Altrin, 2013), C) (Roser et al., 1988)

همکاران، ۱۹۹۵). شاخص ICV، مقدار فراوانی Al نسبت به سایر کاتیون رس‌ها را مشخص می‌کند که از رابطه ۲ محاسبه می‌شود (کوکس و همکاران، ۱۹۹۵). این شاخص ارتباط مستقیم با کانی‌ها و پایداری آن‌ها در برابر هوازدگی دارد و برای اندازه‌گیری مقدار بلوغ کانی‌شناسی نهشته‌های ناشی از دگرسانی (بلوغ ترکیبی) به کار می‌رود. مقادیر بالاتر از یک این اندیس مربوط به رسوبات نابالغ محیط‌های زمین‌ساختی فعال و ابتدای چرخه نهشت هستند. هرچه هوازدگی شدیدتر باشد مقدار آن کمتر می‌شود که به غنی‌شدگی بیشتر Al مرتبط می‌شود (پرایس و ولبل، ۲۰۰۳).

$$\text{PIA} = 100 \left[\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}} \right]$$

رابطه ۱

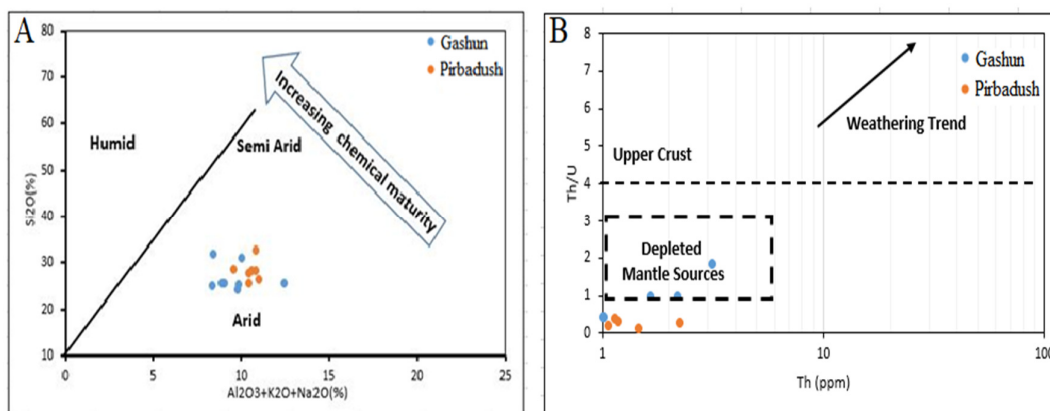
شاخص PIA در کلیه نمونه‌های مورد مطالعه بین ۱۶٪-۷٪ است که نشان از تاثیر کم هوازدگی بر رسوبات این منطقه می‌باشد.

$$\text{ICV} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

رابطه ۲

شاخص ICV در نهشته‌های رودخانه قلیان بین ۳/۱-۵/۹ در نوسان است که نشان‌دهنده رسوبات نابالغ مربوط به محیط‌های زمین‌ساختی فعال می‌باشد.

پلات داده‌های مورد مطالعه بر روی دیاگرام ساتنر و دوتا (۱۹۸۶) نشان‌دهنده خاستگاه تشکیل نهشته‌ها در شرایط آب و هوایی خشک است که با رسیدگی شیمیایی کم، شرایط آب و هوایی مرطوب را طی نکرده‌اند (نمودار ۱۰، A). بر اساس دیاگرام مک‌لنن (۱۹۹۳) نسبت Th/U در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۱/۸۵-۰/۲۷ در نوسان است (نمودار ۱۰، B). بنابراین همه نمونه‌های رسوبی مورد مطالعه زیر حد پوسته قاره‌ای بالایی قرار دارند که احتمالاً نتیجه زمین‌ساخت فعال در مناطق منشاء است که نشان می‌دهد رسوبات از سنگ‌منشاء با کمترین میزان هوازدگی یا از موادی با کمترین حمل و نقل و رسوب‌گذاری مشتق شده‌اند. در این پژوهش با توجه به ترکیب نهشته‌ها، جهت تعیین میزان هوازدگی از شاخص‌هایی مانند شاخص دگرسانی پلاژیوکلاز^۱ و شاخص تغییرات ترکیبی^۲ استفاده شده است. شاخص دگرسانی پلاژیوکلاز در تعیین شرایط هوازدگی پیشین رسوبات آواری کاربرد زیادی دارد (فدو و همکاران، ۱۹۹۵). این اندیس از رابطه ۱ محاسبه می‌شود. میزان اندیس PIA نزدیک به ۱۰۰، هوازدگی شدید و تبدیل کامل فلدسپارها به کانی‌های رسی ثانویه از جمله کانولینیت، ایلیت و ژیبست را نشان می‌دهد و کمتر از ۵۰، نشان‌دهنده سنگ‌های غیرهوازده و تازه می‌باشد (فدو و



شکل ۱۰. جایگاه نهشته‌ها در نمودارهای آب و هوای دیرینه و هوازدگی، (A) (ساتنر و دوتا، ۱۹۸۶)، (B) (مک‌لنن، ۱۹۹۳)
Fig. 10. The location of the deposits in the paleoclimate and weathering diagrams, A) (Suttner and Dutta, 1986), B) (McLennan, 1993)

پادگانه‌ای بالادست منطقه می‌تواند مرتبط با مجاورت آن‌ها با سازندهای تبخیری نجمه و گوتنیا باشد و برتری کوارتز در نمونه‌های پایین‌دست می‌تواند به دلیل قرابت آن‌ها با نهشته‌های کواترنری و رسوبات آبرفتی باشد. ایلیت، آلپیت

۵- نتیجه‌گیری

نتایج مطالعات کانی‌شناسی رسوبات در این پژوهش حاکی از این است که کانی‌های کلسیت، کوارتز و دولومیت جزء کانی‌های اصلی هستند و حضور غالب دولومیت در رسوبات

² Index Combinatorial Variations (ICV)

¹ Plagioclase Index Alteration (PIA)

غلظت و رفتار میزان کل مواد آلی شیل‌های نفتی با عناصر نادر خاکی متفاوت و مستقل می‌باشد. با توجه به مطالعات آماری، خاستگاه عناصر نادر خاکی در رسوبات پادگانه‌ای این منطقه می‌تواند مرتبط با جایگاه تشکیل و هوازگی نهشته‌ها باشد که در مورد عناصر جزئی، علاوه بر عوامل یاد شده، میزان کل کربن آلی موجود در شیل‌های نفتی پراکنده در منطقه نیز می‌تواند تأثیرگذار باشند. بر مبنای گراف‌های ژئوشیمیایی ترکیب سنگ‌شناسی، در نمودار هرون، منشاء نمونه‌های مورد مطالعه را در محدوده لیتارنایت، آرکوز و ساب‌آرکوز نشان می‌دهد و بر مبنای نمودار پتی‌جان و همکاران، نمونه‌ها در محدوده بین آرکوز، لیت‌آرنایت و شیل قرار دارند و به نظر می‌رسد که احتمال تبدیل آن‌ها به شیل وجود دارد. دیاگرام مبتنی بر عناصر فرعی از قبیل دیاگرام دوتایی کالرز نیز نشان‌دهنده سنگ‌منشاء آذرین فلسیک (غنی از کوارتز و فلدسپات، مانند گرانیت) برای رسوبات پادگانه‌ای رودخانه قلیان است. نمودارهایی جهت تعیین ترکیب و خاستگاه نهشته‌های مورد مطالعه استفاده شده‌اند. نمودار اکوز با در نظر گرفتن Al_2O_3 نسبت به TiO_2 نشان‌دهنده ترکیب گرانودیوریتی برای رسوبات پادگانه‌ای رودخانه قلیان می‌باشد که با توجه به قرابت پهنه سندنج- سیرجان با کمر بند چین‌خورده زاگرس مرتفع، گرانودیوریت می‌تواند در ترکیب نهشته‌های منطقه دخیل باشد و جزئی از سنگ‌منشاء آن‌ها محسوب شود. در دیاگرام چندبعدی جدید ورما و آرمسترانگ-آلترین، نمونه‌ها در دیاگرام کم سیلیس ترسیم شدند که جایگاه برخورداری را برای این نهشته‌ها به نمایش می‌گذارد. نمودار روزر و همکاران جایگاه فعال قاره‌ای را برای نمونه‌های این پژوهش نشان می‌دهد. پلات داده‌های مورد مطالعه بر روی دیاگرام ساتنر و دوتا نشان‌دهنده خاستگاه تشکیل نهشته‌ها در شرایط آب و هوایی خشک است که با رسیدگی شیمیایی کم، شرایط آب و هوایی مرطوب را طی نکرده‌اند. بر اساس دیاگرام مک‌لینان، نسبت Th/U در نمونه‌های مورد مطالعه بین $0.185-0.27$ در نوسان است، بنابراین نمونه‌ها زیر حد پوسه قاره‌ای بالایی قرار دارند که احتمالاً نتیجه زمین‌ساخت فعال در مناطق منشاء است که نشان می‌دهد رسوبات از سنگ‌منشاء با کمترین میزان هوازگی یا از موادی با کمترین حمل و نقل و رسوب‌گذاری مشتق شده‌اند. میزان اندیس PIA ($16\%-7\%$) در نمونه‌ها نشان از تأثیر کم هوازگی بر رسوبات دارد و شاخص ICV

و آنورتیت جزء کانی‌های نیمه فرعی رسوبات پادگانه‌ای محسوب می‌شوند. ابقاء کاتیون‌های قلیایی (به ویژه پتاسیم) در محیط خنثی یا کمی قلیایی از شرایط تشکیل ایلیت است که احتمالاً حاصل فلدسپات‌های پتاسیک (میکروکلین، آنورتوکلاز، آرتوکلاز و سانیدین) است. با توجه به وجود مواد آلی، سولفور و پیریت (در جزا) در رسوبات پادگانه‌ای کهن‌تر رودخانه، این نهشته‌ها شرایط احیایی ($Eh < 0$) را طی کرده‌اند و اکسایش پیریت باعث تشکیل ژیبس و تجزیه آن باعث تشکیل ژوراسیت شده است. در مقایسه با استانداردهای جهانی، بیشترین تهی‌شدگی اکسیدهای اصلی عناصر در رسوبات پادگانه‌ای مربوط به Na_2O و غنی‌شدگی فقط نسبت به CaO وجود دارد که علت آن لیتولوژی آهکی منطقه می‌باشد. تهی‌شدگی شدید Na_2O به دلیل پایداری کم در فرآیندهای حمل و نقل می‌باشد که حاصل تحرک زیاد این عنصر در طی هوازگی شیمیایی و دگرسانی‌های ثانویه می‌باشد. از عوامل مؤثر در غنی‌شدگی P_2O_5 در بخش‌هایی از ناحیه مورد مطالعه، شرایط محیطی (احیاء و وجود میان‌لایه‌های آهکی در نهشته‌ها) است. نسبت SiO_2/Al_2O_3 در کلیه نمونه‌ها کمتر از ۵ است که نشانه عدم بلوغ رسوبی این نهشته‌ها می‌باشد. تهی‌شدگی شدید Rb در رسوبات پادگانه‌ای پیامد شکسته شدن فلدسپارها هنگام فرآیندهای دگرسانی می‌باشد. غنی‌شدگی بالا نسبت به Ni, As, Sb, V در ارتباط مستقیم با شیل‌ها به ویژه شیل‌های سیاه می‌باشند و عناصر سنگین Ni, Co, Cr می‌توانند در سنگ بسترهای شیل، ماسه‌سنگ و سنگ‌آهک متمرکز شوند. غنی‌شدگی Sr با پراکندگی کانی‌های رسی (مانند کائولینیت) و گسترش لایه‌های آهکی و pH قلیایی محیط مرتبط است. در کلیه نمونه‌ها، عناصر خاکی کمیاب نسبت به استانداردهای UCC, PAAS, NASC و WSA دارای تهی‌شدگی می‌باشند. بر اساس نتایج آزمون همبستگی پیرسون، کل مواد آلی شیل‌های نفتی با عناصر جزئی As, Co و Ni رسوبات رابطه مثبت با معنی‌داری بالایی دارد و با Sr رابطه منفی دارد. بر اساس تحلیل مولفه اصلی و آنالیز تحلیل خوشه‌ای، Sr رفتار کاملاً متفاوتی دارد. بر اساس نتایج آزمون همبستگی پیرسون، رابطه بین مقدار میزان کل مواد آلی شیل‌های نفتی با عناصر نادر خاکی در سطح معنی‌داری بالایی نیست و نتایج آزمون تحلیل مولفه اصلی بر غلظت عناصر نادر خاکی قابل استناد نمی‌باشد و در آنالیز تحلیل خوشه‌ای،

- disulphides in sedimentary rocks. *Sedimentary Geology*, 107(3-4): 281-301. doi.org/10.1016/S0037-0738(96)00031-0.
- Ekosse, G (2001) Provenance of the Kgwakgwe kaolin deposit in Southeastern Botswana and its possible utilization. *Applied clay science*, 20(3): 137-152.
- Emami, S. N (2022) The source determination of sediments due to weathering of igneous, sedimentary and metamorphic rocks using the geochemical behavior of some basic and rare metal elements. *Geology*, 11(4): 710-722.
- Fedo, C. M., Wayne Nesbitt, H., Young, G. M (1995) Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23(10): 921-924.
- Fereidoni, M., Rashidi, M., Rashid Nejad, N., Lotfi, M (2015) Using geochemical studies to determine the correlation of trace elements and organic and mineral parameters in the oil shales of Qalikouh. *Oil & Gas Exploration & Production*, (131): 55-64 (in persian).
- Fulginiti, P., Gioncada, A., Sbrana, A (1999) Rare-earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Volcanology and geothermal research*, 88(4): 325-342. doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00117-6.
- Herron, M. M (1988) Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Research*, 58(5): 820-829.
- Heštera, H., Pahernik, M., Zelić, B. K., Maljković, M. M (2023) The Unified Soil Classification System Mapping of the Pannonian Basin in Croatia using Multinomial Logistic Regression and Inverse Distance Weighting Interpolation. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 38 (3): 147-159.
- Hosseinzadeh, S., Fattahi, M., Khanebad, M (2019) Geochemistry of quaternary deposits of the Kal-Shour River, Binalood. *Researches in Earth Sciences*, 10, 37 (1): 39-49. doi.org/10.52547/esrj.10.1.39.
- Kalagari, A., Abedini, A., Najafzadeh, P (2012) Major and minor elements geochemistry of sandstones of Laloon Formation (lower Cambrian) in southwest of Mashhad, Iran. *Advanced Applied Geology*, 2(1): 55-68.
- Khanebad, M., Mousavi-Harami, S. R., Mahboubi, A (2012) Factors controlling the formation of silica and pyrite minerals in skeletal fragments in the Shishtu 2 Formation (Early Carboniferous), at Howz-e-Dorah area, southeast of Tabas. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 20(1): 141-152.
- حاکمی از رسوبات نابالغ مربوط به محیط‌های زمین‌ساختی فعال است.
- ۶- تشکر و قدردانی**
- از معاونت محترم مدیر در علوم‌زمین (دکتر معلمی)، ریاست اداره کل زمین‌شناسی (دکتر عبداللهی‌فرد) و ریاست محترم پژوهش- فناوری (دکتر حاجیان) مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران و همچنین پژوهشکده محیط‌زیست و بیوتکنولوژی پژوهشگاه صنعت نفت که در انجام این پژوهش ما را حمایت نمودند، تشکر و قدردانی می‌شود.
- References**
- Aghaei-Kerigh, M., Raghimi, M., Shamanian, G., Gholipour, M (2011) The effects of acid drainage in formation of environmental minerals (secondary minerals) in Galand-rud coal mines and waste materials of Vatani coal washing, Mazandaran province, *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 19 (2): 325-338.
- Ahankoub, M., Keyvani, E (2023) Geology and geochemistry phosphate deposit in Lordegan, south of Chahar mahal and Bakhtiyari province. *Journal of Environmental Science Studies*, 8(1): 6041-6050. doi.org/10.22034/jess.2022.350061.1817.
- Alipour, V., Abedini, A (2012) Behaviour of major, minor and trace elements (including REEs) during kaolinization processes at Zonouz deposit, northeast of Marand, East Azarbaijan province. *Journal of Economic Geology*, 3(2): 231-249. doi.org/10.22067/econg.v3i2.11434.
- Aubert, H., Pinta, M (1977) Development in Soil Science (Trace Elements in Soil). 7. doi.org/10.1017/S0016756800037572.
- Cox, R., Lowe, D. R., Cullers, R. L (1995) The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14): 2919-2940. doi.org/10.1016/0016-7037(95)00185-9.
- Cullers, R. L (2002) Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 191(4): 305-327. doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00133-X.
- Das, B. K., Haake, B. G (2003) Geochemistry of Rewalsar Lake sediment, Lesser Himalaya, India: implications for source-area weathering, provenance and tectonic setting. *Geosciences Journal*, 7: 299-312.
- Dill, H. G., Eberhard, E., Hartmann, B (1997) Use of variations in unit cell length, reflectance and hardness for determining the origin of Fe

- setting. *Journal of African Earth Sciences*, 147: 623-632.
- Pakzad, H. R., Pasandi, M., Romiani, A., Kamal, M (2014) Distribution of Ni, Cr, Sr, Cu, and Zn in the Fine-Grained Sediments of Anzali Wetland. *Environmental Sciences*, 12(2).
- Piper, D. Z (1974) Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chemical geology*, 14(4): 285-304.
- Pourshaban, A., Yazdi, M., Adabi, M. H., Daryabandeh, M (2022) Factors affecting trace elements enrichment and its interaction with organic materials in Qalikhuh oil shale. *Applied Sedimentology*, 9(18): 76-96 (in persian). doi.org/10.22084/psj.2021.23708.1275.
- Price, J. R., Velbel, M. A (2003) Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical geology*, 202(3-4): 397-416.
- Rahiminejad, A. H., Zand-Moghadam, H (2023) Investigating the formation of pyrite framboids in the Upper Devonian marine black shales of southeast of Central Iran: an approach to evaluation of water oxygen level in paleoenvironments. *Applied Sedimentology*, 11 (22): 180-192 (in persian). doi.org/10.22084/psj.2023.27814.1395.
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P., Boucayrand, C., Héral, G (2006) Controls on weathering and provenance in the Amazonian foreland basin: Insights from major and trace element geochemistry of Neogene Amazonian sediments. *Chemical Geology*, 226(1-2): 31-65. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.08.010.
- Rose, N. L., Boyle, J. F., Du, Y., Yi, C., Dai, X., Appleby, P. G., Yu, L (2004) Sedimentary evidence for changes in the pollution status of Taihu in the Jiangsu region of eastern China. *Journal of Paleolimnology*, 32: 41-51.
- Roser, B. P., Korsch, R. J (1986) Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. *The Journal of Geology*, 94 (5): 635-650. doi.org/10.1086/629071.
- Roser, B. P., Korsch, R. J (1988) Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. *Chemical geology*, 67 (1-2): 119-139.
- Salehi, M. A., Mazroei Sebdani, Z (2020) Trace and rare earth elements geochemistry of the Lower Cretaceous siliciclastic red beds in north east Isfahan: Implication for provenance and source rocks. *Applied Sedimentology*, 7(14): 22-33 (in persian). doi.org/10.22084/psj.2019.3402.
- Shahraki, M., Mahmudy Gharaie, M. H., Mousavi-Harami, S. R., Ahmadi, A (2016) Geochemistry of Streambed Sediments of Sarbaz River, South East of Iran: Determining Sediment Provenance Khodakarami, L., Soffianian, A., Mirghafari, N., Afyuni, M., Golshahi, A (2012) Concentration zoning of chromium, cobalt and nickel in the soils of three sub-basin of the Hamadan province using GIS technology and the geostatistics.
- Knapp, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A (2005) Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Geochemistry*, 65(2): 167-189. doi.org/10.1016/j.chemer.2004.08.004.
- Kurdi, M., Bushiri, A. R (2003) Recognize the clay minerals of Kozhdumi formation (Burgan sands) and their effect on the reservoir rock in the Persian Gulf. *Scientific monthly oil and gas exploration and production. Oil & Gas Exploration & Production*, (5): 16-17 (in persian).
- Langmuir, D (2004) Issue paper on the environmental chemistry of metals. US Environmental Protection Agency.
- Mahmoudi Qaraei, M. H., Kianpour, S, Mousavi-Harami, S. R., Mashreghi, M (2011) The formation of autogenic pyrite by geomicrobiology method in the laboratory and its application in sediment-Seas of Southeast Japan. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 18(4): 659-668. (in persian).
- McGlinchey, D (2009) Characterisation of bulk solids. John Wiley and Sons. doi.org/10.1002/9781444305456.
- McLennan, S. M (1993) Weathering and global denudation. *The Journal of Geology*, 101(2): 295-303. http://dx.doi.org/10.1086/648222.
- McLennan, S. M (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4). doi.org/10.1029/2000GC000109.
- Moallemi, S. A., Salehi, M. A., Zohdi, A (2017) Geochemistry of the Razak Formation sandstones, southeastern Zagros sedimentary basin: implications for tectonic setting, parent rocks and palaeoweathering. *Scientific Quarterly Journal of Geosciences*, 26(103): 265-286. doi.org/10.22071/gsj.2017.46608.
- Mohammadi, A. S., Khalili, M., Mansouri Isfahani, M (2010) The effect of weathering on the mineralogy and geochemistry of granitoids of Dehno (northeast of Aligudarz). *Iranian Journal of crystallography and mineralogy*, 18(4): 601-614 (in persian).
- National Iranian Oil Company-Exploration Management (2013) Geological report of Qalikhuh oil shales (report).
- Oghenekome, M. E., Chatterjee, T. K., van Bever Donker, J. M., Hammond, N. Q (2018) Geochemistry and weathering history of the Balfour sandstone formation, Karoo basin, South Africa: Insight to provenance and tectonic

- and its Impact on Possible Environmental Pollution. *Scientific Quarterly Journal of Geosciences*, 25 (97): 237-250.
- Smedley, P. L., Zhang, M., Zhang, G., Luo, Z (2003) Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Applied Geochemistry*, 18(9): 1453-1477. doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00062-3.
- Suttner, L. J., Dutta, P. K (1986) Alluvial sandstone composition and paleoclimate; I, Framework mineralogy. *Journal of Sedimentary Research*, 56(3): 329-345.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M (1985) The continental crust: its composition and evolution. doi.org/10.1002/gj.3350210116.
- Tucker, M. E (1988). *Techniques in sedimentology*. Blackwell Scientific Publications.
- Verma, S. P., Armstrong-Altrin, J. S (2013) New multi-dimensional diagrams for tectonic discrimination of siliciclastic sediments and their application to Precambrian basins. *Chemical Geology*, 355: 117-133. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.07.014.

Geochemical investigation and determination of the origin of fluvial terrace deposits of Qolyan River in Qalikh region of Lorestan, Zagros high

A. S. Hosseini^{*1}, M. Rashidi² and M. Daryabandeh³

1- M. Sc, Geological Operations, Exploration Management, National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

2- Head of Hydrocarbon Systems Department, Exploration Management, National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

3- Head of Geochemistry Studies Department, Exploration Management, National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

* a.saeedhosseini@gmail.com

Received: 2023.12.26 Accepted: 2024.7.17

Abstract

Qalikh region of Lorestan is very important in the geology of Iran due to the spread of oil shales deposits. The Qolyan River flows in the bed of these deposits. In order to investigate the elemental geochemistry, to determine the origin and to investigate the relationship between the concentration of elements and the amount of organic matter, 15 samples from the fluvial terrace sediments of the Qolyan River and 15 samples from the surrounding oil shales were collected and subjected to petrographic and geochemical analysis. The results showed that the most depletion of main oxides in sediments is related to Na₂O and there is enrichment only in relation to CaO. Enrichment of minor elements Sb, As, Ni, V related to shales and Sr is related to the dispersion of clay minerals and lime layers. The depletion of Rb is the consequence of feldspars breaking in process of alteration. Nb, Zr elements are present in sedimentary minerals in minor form. The origin of minor and rare earth elements is related to the place of formation, weathering in the deposits and the amount of total organic carbon in the oil shales scattered in the region. The samples are in the range of litharenite, arkose to shale, which are related to the environments of active continental margin and collisional. According to the Th/U ratio, the sediments were formed from source rocks with the least weathering. The amount of PIA and ICV index of the samples shows the effect of low weathering on sediments related to active tectonic environments.

Keywords: Qolyan River, Sedimentary geochemistry, Oil shales, Qalikh, Origin of sediments

Introduction

The Qalikh region is a constituent of the Zagros Fold-Thrust Belt, often known as the High Zagros. The Qolyan River holds significant prominence throughout the local area, ultimately converging with the Dez River. The Sargelu and Garau formations in this particular region of Iran are widely distributed with oil shales, making them the primary reservoirs for unconventional hydrocarbons in the country. This study focuses on conducting geochemical analyses of major, minor, and rare elements, as well as investigating the characteristics of the source rock. The aim is to determine the origin and weathering of the fluvial terrace sediments and assess the correlation between sediment elements and the quantity of organic matter present in oil shales. The chemical composition of sediments and detrital rocks is determined by a range of geological parameters, including the tectonic

location, the composition of the source rock, the intensity of weathering, textural maturity, and mineralogy during movement and deposition. Examining the spatial arrangement of major, minor, and rare earth elements within water systems and sub-environments, such as rivers, concerning their distribution in source rocks, holds significant importance in geochemical and sedimentological research. The examination of minor elements through geochemical analysis can be a valuable tool in elucidating the processes of deposition and weathering that occur within these fluvial terrace sediments. Fluvial terrace sediments can be enriched with rare earth elements as a result of the process of weathering. The geochemical behavior of certain elements can serve as a valuable indicator for discerning the geological processes involved in the formation and tectonic structure of sedimentary basins. Additionally, it can shed light on the fate of

materials that are transported into these basins, as well as the factors that control the distribution of sediments in rivers during erosion, weathering, and sedimentation.

Materials and Methods

For this research, two specific portions of the Pirbadush (P) and Gashun (G) permanent waterways, which discharge into the Qolyan River, were chosen. Sediment samples were collected randomly, adhering to sedimentological sampling protocols (Tucker, 1988), utilizing a shovel, and extracting from a depth range of 10-30 cm. Following the process of sieving with a brush, a total of 15 samples were subsequently transferred into plastic zippered bags. These bags were then labeled and carefully placed inside cloth bags, which were for transportation to the Oil Industry Research Institute laboratory. The concentration of elements in the collected samples was determined using laboratory methods such as ICP-MS, XRF, and XRD. Additionally, some main oxides and mineralogical studies of the sediments were conducted. Microscopic thin sections were prepared to identify the mineral phases, including the main, minor, and semi-minor phases. A total of 15 oil shale samples were collected from the surrounding extracted sediments to assess the quantity of total organic carbon present in them. These samples were subsequently subjected to a Pyrolysis Rock-Eval. The investigation involved identifying mineral phases present in fluvial terrace sediments and the analysis of the elemental composition (including major, minor, and rare earth elements) in the sediments. This analysis aimed to determine the source rock characteristics, assess the degree of weathering, and explore the relationship between minor and rare earth elements in river sediments and the total organic matter (TOC) content of oil shales. Statistical calculations, such as Pearson's correlation coefficient, principal component analysis, and cluster analysis, were employed to examine this relationship. In the field of geochemical research, various benchmarks have been employed, namely the upper continental crust (UCC), post-Archaean Australian shales (PAAS), and North American shale composites (NASC). These benchmarks have been utilized to assess weathering through the application of the plagioclase alteration index

and composite alteration index. The Plagioclase Alteration Index (PAI) is a commonly employed method for assessing the past weathering conditions of clastic sediments. A value in proximity to 100 signifies significant weathering and the complete alteration of feldspars into secondary clay minerals, including kaolinite, illite, and gypsum. Conversely, a value below 50 shows the absence of weathering and the presence of unaltered, pristine rocks.

$$PIA = 100 [(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)]$$

The composition index is a key factor in determining the relative abundance of aluminum to other cations present in clay minerals.

$$ICV = (Fe_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O + MgO + MnO + TiO_2) / Al_2O_3$$

This index exhibits a direct correlation with minerals and their resistance to weathering. It serves as a metric for quantifying the level of mineralogical maturity in fluvial terrace sediments resulting from alteration processes, known as composite maturity. Values exceeding one in this index are indicative of young sediments found in active tectonic settings, marking the initiation of the deposition cycle. There is an inverse relationship between the intensity of weathering and the value of the weathered material, which can be attributed to the increased enrichment of aluminum (Al).

Discussion and Results

Clay minerals, calcite, quartz and dolomite are the main constituents of the crystalline phase of oil shales in the region. The occurrence of dolomite in the sediments located upstream can be attributed to their close vicinity to the Najmeh and Gutnia formations. Conversely, the prevalence of quartz in the sediments located downstream can be attributed to their proximity to the Quaternary deposits and alluvial sediments. In this region, Illite and albite are semi-sub minerals of fluvial terrace sediments. The retention of alkaline cations (especially K^+) in a neutral or slightly alkaline environment is one of the conditions for the formation of illite, which is probably the result of potassium feldspars. Considering the presence of organic substances, sulfur and pyrite (autogenic) in the deposits of the older terraces of the river, the sediments have passed the negative redox potential conditions ($Eh < 0$).

The oxidation of pyrite has caused the formation of gypsum and its decomposition has caused the formation of jurasite. When compared to global standards, the fluvial terrace sediments in this region exhibit the most significant depletion of the primary oxides of the elements, particularly sodium oxide (Na_2O). Conversely, an enrichment regarding calcium oxide (CaO) was observed, which can be attributed to the calcareous lithology prevalent in the area. The significant depletion in sodium oxide (Na_2O) is attributed to its limited stability in transportation mechanisms, which arises from the elevated mobility of this element during chemical weathering and subsequent alterations. The Pirbadush section exhibits a higher concentration of phosphorus oxide (P_2O_5), a phenomenon that may be attributed to the lithological characteristics of the investigated region. The concentration of oxides is highest to silicon dioxide (SiO_2). The observed $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in all samples is found to be below 5, indicating the sedimentary immaturity of the examined deposits. The severe depletion of Rb can be attributed to the shattering of feldspars during alteration processes. The elevated concentrations of Sb, As, Ni, and V exhibit a direct correlation with shales, particularly black shales. Conversely, the presence of Sr is associated with the dispersion of clay minerals, the expansion of limestone strata, and the alkaline pH conditions prevailing in the surrounding environment. Rare earth elements exhibit depletion relative to UCC, PAAS, NASC and WSC standards across all examined samples. According to the geochemical graphs depicting lithological composition, the deposits fall within the spectrum of litharenites, arkose, and shale. The tectonic position of the deposits during their development suggests the presence of an active continental margin and a collisional margin. The paleoclimate associated with these deposits is characterized by arid climatic conditions and minimal chemical maturation. The observed range of Th/U ratios (0.27-1.85) in the analyzed samples can be attributed to ongoing tectonic processes in the source regions. This finding suggests that the sediments originated from source rocks with minimal weathering or from materials with limited movement and deposition. The observed PIA index values (ranging from 7% to 16%) in the examined samples indicate the

influence of limited weathering processes on the sediment composition. The ICV index, which ranges from 3.1 to 5.9, dicates immature sediments associated with active tectonic settings. The findings of Pearson's correlation analysis indicate a significant positive relationship between the TOC content of oil shales and the minor elements As, Co, and Ni in sediments. Conversely, a negative correlation is shown between the TOC of oil shales, and the element Sr. Strontium exhibits distinct behavioral patterns as determined by the application of principal component analysis and cluster analysis. Based on the Pearson correlation test findings, no statistically significant relationship is observed between the TOC value of oil shales and rare earth elements. Additionally, the results of the principal component analysis test on the concentration of rare earth elements lack reliability. Furthermore, the cluster analysis indicates that the concentration and behavior of TOC with rare earth elements are different and independent of each other.

Conclusion

The results of sediment mineralogical studies in this research indicate that Calcite, Quartz and dolomite are the main minerals. Illite, Albite and Anorthite are semi-sub minerals of fluvial terrace sediments. Due to the presence of organic materials, sulfur and pyrite (in some cases) in the older fluvial terrace sediments, these deposits have undergone regeneration conditions ($\text{Eh}<0$). The presence of organic matter and pyrite suggests that the deeper regions of the sedimentary environments have been subjected to reductive conditions, as indicated by the negative redox potential ($\text{Eh}<0$). Regarding the expansion of limestone and shale lithologies in the region, it is observed that the main oxides of elements, excluding CaO , exhibit the highest levels of enrichment. Additionally, shales are associated with elevated concentrations of minor elements such as Sb, As, Ni, and V, while clay minerals and limestone layers contribute to the enrichment of Sr in conjunction with pH levels. The severe depletion of Rb can be attributed to the shattering of feldspars during alteration processes. There exists a correlation between the alkalinity of the environment. The occurrence of dolomite and quartz among the examined samples can be attributed to the geological formations evaporitic of Najma,

Gutnia, and Quaternary alluvial deposits. The lithological composition of the deposits indicates that the shales originate from detrital sources and have undergone limited chemical alteration due to arid climatic conditions. These shales have originated from source rocks that have experienced minimal weathering or materials that have undergone minimal transportation and sedimentation. Considering the geographical location of this region inside the high Zagros, it can be predicted that the sedimentary formations in region were formed on the active marginal of the continent. Based on statistical analyses, the presence of rare earth elements within the fluvial terrace in this particular region can be attributed to the specific location of their creation and

subsequent weathering processes. Regarding minor elements, apart from the parameters mentioned above, the overall quantity of organic carbon present in the dispersed oil shales within the area can also exert influence.

Acknowledge

Especial Thanks of:

Deputy Director in Earth Sciences (Dr.Moalemi) and Head of Geological Department (Dr.Abdolahifard) and Colleagues of the Research and Technology Department (Dr. Hajian) in Exploration management of National Iranian Oil Company.

Research Department of Environment and Biotechnology, Research Institute of Petroleum.