



## Research Article

OPEN ACCESS

## Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

## Investigating the role of environmental conditions in the dispersion of elements (major, minor and trace) using geochemical interpretations and models in the sedimentary deposits of Qalikh, Lorestan

Amirsaeid Hosseini<sup>1\*</sup>, Mehrab Rashidi<sup>2</sup>, Seyedeh Akram Jooybari<sup>3</sup>, Manuchehr Daryabandeh<sup>4</sup>

1, 2, 4. Exploration Management, National Iranian Oil Company, Tehran, Iran.

3. National Iranian South Oil Company, National Iranian Oil Company, Ahvaz, Iran.

### Article info

#### Article history

Received: 19 May 2025

Accepted: 21 September 2025

#### Keywords:

geochemical models, oil shales, oxidation-reduction, minor and rare earth elements, weathering.



### Abstract

Oil shales, as an important hydrocarbon source, require careful investigation in terms of the distribution of various elements. Geochemical models are a powerful tool for understanding the distribution of elements and the factors affecting them, and help optimize the exploration and exploitation of these resources. Geochemical interpretations are also used to identify anomalies, and reserves, and determine their composition. Therefore, in this study, to determine the distribution of various elements in sedimentary deposits containing oil shales, the main focus has been on the effect of oxidation-reduction conditions and climate of the source rock formation environment. For this purpose, to evaluate the deposits around the Qolyan River in the Qalikh region of Lorestan, 15 surface samples were taken from these deposits and subjected to XRD and ICP analyses. Also, 80 thin microscopic sections were prepared for petrographic examination. Rock-Eval Pyrolysis analysis was also performed to determine the total organic matter content of oil shale samples. The results of geochemical models showed that detrital minerals (quartz, clay minerals) and carbonate minerals (calcite, dolomite) are the main minerals in the aforementioned deposits. These deposits are equivalent to intermediate-intermediate felsic igneous rocks and are located in the arkose, litharenite, and shale ranges, which were formed in a subduction and collisional environment. The average values of weathering indices and oxidation-reduction condition determination indices confirm the relatively mild weathering of the deposits, which are located in the dry climate zone and, with little maturity, have not yet reached the sedimentary cycle and were formed in a reduction environment. The main factors of geochemical changes in this study are: Weathering rate (oxides  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ), zircon mineral (rare earth elements and minor elements such as: Th, Zr, Nb, Ta), development of total organic matter (TOC) in oil shales under environment of reduction conditions (Ni, U, V, Co, Cr), dispersion of clay minerals (Cu, Zn), adsorption-repulsion phenomena and substitution of ions (Sr), alteration (Rb).

### Introduction

Geochemical models can be used for the distribution of rare and minor elements in deposits. Environmental pH and types of minerals can have a significant effect on the replacement of elements according to geochemical models. Black shales are very fine-grained rocks that are usually rich in minerals (e.g. sulfides) and organic matter. These rocks contain minor elements that are sensitive to chemical weathering processes. The amount of LREE in shales with

source rock characteristics is higher than the amount of HREE. Solution pH and minerals can play an important role in the relocation and distribution of trace and minor elements during the weathering of black shales. Decomposition of organic matter and sulfides play an important role in the mobility of trace elements. Black shales containing organic matter can play an important role in the relocation of rare and minor elements. Sulfide materials such as pyrite play an important role in the

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2025.11.1.107911>\*Corresponding author: Amirsaeid Hosseini; E-mail: [a.saeedhosseini@gmail.com](mailto:a.saeedhosseini@gmail.com)

**How to cite this article:** Hosseini, A. S., Rashidi, M., Jooybari, S. A., Daryabandeh, M., 2025. Investigating the role of environmental conditions in the dispersion of elements (major, minor and trace) using geochemical interpretations and models in the sedimentary deposits of Qalikh, Lorestan. Kharazmi Journal of Earth Sciences 11(1), 241- 265. <http://doi.org/10.22034/KJES.2025.11.1.107911>



BY NC

movement of elements in black shales during weathering. The largest expansion of Iran's oil shales is related to the Qalikhuh area of Lorestan, which were formed under reclamation conditions. In these conditions, are formed in addition to total organic carbon (TOC) and pyrite, is also formed phosphate ( $\text{PO}_4^{2-}$ ), which is the main constructors of rare elements.

### Materials and Methods

In this research, sampling of sedimentary deposits, in addition to preparing thin microscopic sections, ICP.Ms, XRD and Pyrolysis Rock-Eval analysis were performed on them. The results of the dispersion of oxides of the main elements, minor elements and rare earths of the deposits were compared with the international standards of UCC, NASC, PAAS, WSA to determine their enrichment and depletion levels. In addition to the study of microscopic sections, the ratios of the main oxides of the elements were used to identify the minerals and rocks of origin equivalent to the deposits. The type of magma of igneous rocks equivalent to the deposits was determined through the elemental ratios. The weathering of the origination area was investigated using CIA, CIW, PIA, ICV and elemental ratios Th/U, Rb/Sr and the ternary diagram of chemical weathering index estimation. Climate of the origination area and sedimentary cycle was investigated using the ratio of oxides of main elements and the graphical ratio of Th/Sc-Zr/Sc elements. The tectonic environment and origin of the samples were determined using Th/Ta, Ba/Nb, Ba/Ta elemental ratios. In order to determine the oxidation-reduction (REDOX) conditions using  $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ ,  $\text{Ni}/\text{Co}$ ,  $\text{V}/\text{Sc}$ ,  $\text{U}/\text{Th}$ ,  $\text{Th}/\text{U}$  and  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ ,  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  ratios and calculating  $\text{Mn}^*$ , the environmental reduction conditions were investigated.

### Results and Discussion

According to the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, the deposits have undergone slight maturation.  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  ratios confirm that illite is the dominant clay mineral in the deposits. The correlation value  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ,  $\text{CaO-MgO}$  graphs is in direction of calcite as the dominant carbonate mineral, which is confirmed by the results of

XRD diagrams. In the study of microscopic sections, pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, (\text{OH}))$ ), zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) minerals were identified. According to the average  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, granodiorite igneous rocks are equivalent to the studied deposits. Based on the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ratio, these equivalent rocks are classified as felsic igneous rocks. The average values of  $\text{SiO}_2^*$ , the average  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio put these equivalent rocks in the intermediate-intermediate felsic range.

According to the average Th/Ta (4.8), there is a possibility of their formation in the tectonic environment of convergent and subduction margins. The average amount of Ba/Nb ratio (115), and Ba/Ta ratio (599) confirm the formation of source rocks in subduction environments. The average positive values of the Th/Nb ratio (0.7), and the high Nb/Ta elemental ratio (6.2) indicate the role of the upper continental crust in the formation of source rocks.

The average value of CIA, CIW, CIW', PIA indices ( $<50$ ) confirm relatively mild weathering and fresh rocks. The average ICV index ( $>1$ ) indicates active tectonic environments and the beginning of the cycle of deposits. The average ratios of Th/U (0.49) and Rb/Sr (0.04) show little weathering of the deposits. According to the graphs, the sediments were formed in dry climatic conditions with low chemical maturity and have not reached the stage of sediment recycle. Based on the results of elemental ratios,  $\text{Mn}^*$ , average  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ ,  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  ratios, strong positive correlation Ni-Co (0.89), negative correlation HREE/LREE- $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  ratio (-0.88), reducing environment has played a significant role in the formation of deposits. The average ratio of U/Th in the studied deposits (2.3) shows that the deposits are derived from the source rock with the least weathering. Based on the ratios of Th/U, V/Sc ratios, in the sediments sample of station P<sub>2</sub>, the reduction conditions are higher than in other samples.

According to the correlation of different graphs such as; Th/Zr ( $r=0.8$ ), it is likely that the distribution of rare earth elements is related to the zircon, which is completely true for Th in the deposits of this research, and the strong correlation in the graphs of  $\sum\text{LREE-Zr}$  ( $r=0.88$ ),  $\sum\text{HREE-Zr}$  ( $r=0.8$ ) shows that zircon is correlated to rare earth

elements. In these deposits, the main factors affecting the dispersion of rare and minor elements in sedimentary deposits are considered to be the amount of weathering and zircon, reduction-oxidation conditions in the environment, oil shales and clay minerals, the adsorption-desorption phenomenon and the replacement of ions and alteration. The dispersion of  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$  and  $Rb$  in  $G_1$  is the result of greater weathering and alteration, while the

more oxidised conditions in  $G_7$  played an effective role in the dispersion of REE, Cs, Nb, Th, Zr and Ta. The higher concentration of As, Co, Ni, Sb, U, V in  $P_2$  is related to the higher reductional conditions of the environment and the formation of total organic matter in oil shales.

CRediT authorship contribution statement

|                                                                                                             |                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <br>Amirseid Hosseini      | Project administration Data Curation,<br>Formal analysis, Software |
| <br>Mehrab Rashidi         | Data Curation Validation ,<br>Writing - Review & Editing           |
| <br>Seyedeh Akram Jooybari | Methodology, Validation ,<br>Writing - Review & Editing, Software  |
| <br>Manuchehr Daryabandeh | Validation, Writing - Review & Editing                             |



## بررسی نقش شرایط محیطی در پراکندگی عناصر (اصلی، جزئی و کمیاب) با استفاده از تفسیرها و مدل‌های ژئوشیمیایی در نهشته‌های رسوبی قالیکوه لرستان

امیرسعید حسینی<sup>۱\*</sup>، مهرباب رشیدی<sup>۲</sup>، سیده اکرم جویباری<sup>۳</sup>، منوچهر دریابنده<sup>۴</sup>

۱، ۲، ۴. مدیریت اکتشاف، شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران.

۳. شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، شرکت ملی نفت ایران، اهواز، ایران.

| اطلاعات مقاله                                                   | چکیده                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>تاریخچه مقاله</b><br>دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۲۹<br>پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۳۰ | شیل‌های نفتی به عنوان یک منبع مهم هیدروکربنی، نیازمند بررسی دقیق از نظر توزیع عناصر مختلف هستند. مدل‌های ژئوشیمیایی ابزاری قدرتمند برای درک توزیع عناصر و عوامل مؤثر بر آن‌ها بوده و به بهینه‌سازی اکتشاف و بهره‌برداری از این منابع کمک می‌کنند. تفسیرهای ژئوشیمیایی نیز جهت شناسایی ناهنجاری‌ها، ذخایر و ترکیب آن‌ها به کار می‌روند. لذا در این مطالعه برای تعیین پراکندگی عناصر مختلف در نهشته‌های رسوبی حاوی شیل‌های نفتی، تمرکز اصلی بر تأثیر شرایط اکسیداسیون-احیاء و آب و هوای محیط تشکیل سنگ‌های منشأ صورت گرفته است. بدین منظور برای ارزیابی نهشته‌های اطراف رودخانه قلیان منطقه قالیکوه لرستان، ۱۵ نمونه سطحی از این نهشته‌ها برداشت و مورد آنالیزهای XRD و ICP قرار گرفت. همچنین برای بررسی پتروگرافی تعداد ۸۰ مقطع نازک میکروسکوپی تهیه گردید و برای تعیین میزان کل مواد آلی نمونه‌های شیل نفتی نیز آنالیز Rock-Eval Pyrolysis انجام شد. نتایج مدل‌های ژئوشیمیایی نشان داد، کانی‌های آواری (کوارتز، کانی‌های رسی) و کانی‌های کربناته (کلسیت، دولومیت) از اصلی‌ترین کانی‌های نهشته‌های مذکور می‌باشند و این نهشته‌ها معادل سنگ‌های آذرین حد واسط-حد واسط فلسیک می‌باشند و در محدوده آرکوز، لیتارنایت و شیل قرار گرفته‌اند که در محیط فرورانشی و برخوردی به وجود آمده‌اند. میانگین مقادیر شاخص‌های هوازدگی و شاخص‌های تعیین شرایط اکسیداسیون-احیاء مؤید هوازدگی نسبتاً ملایم نهشته‌ها است که در محدوده آب و هوای خشک قرار دارند و با رسیدگی اندک، همچنان به چرخه مجدد رسوبی نرسیده‌اند و در محیط احیایی تشکیل شده‌اند. نتایج حاصل از نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق حاکی از آن است که میزان هوازدگی (اکسیدهای آلومینیوم، منگنز، سدیم، تیتانیوم، منیزیم)، کانی زیرکن (عناصر خاکی کمیاب و عناصر جزئی مانند: توریم، زیرکونیوم، نیوبیوم، تانتالیوم)، تشکیل مواد آلی شیل‌های نفتی در شرایط احیایی محیط (نیکل، اورانیوم، وانادیوم، کبالت، کروم)؛ در کنار پراکندگی کانی‌های رسی (مس، روی)، پدیده جذب-واجذب و جانشینی یون‌ها (استرانسیوم، دگرسانی رובیدیوم) از عوامل اصلی تغییرات ژئوشیمیایی محسوب می‌شوند. |



| مقدمه                                                                                                                                                                                                                                                                                               | تفاوت در توزیع این عناصر در شرایط هوازدگی مرتبط باشد (Wei et al., 2025).                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| مدل‌های ژئوشیمیایی ابزاری قدرتمند برای درک توزیع و عوامل مؤثر بر پراکندگی عناصر در واحدهای سنگی می‌باشند. طبق مدل‌های ژئوشیمیایی، pH محیط و حضور انواع مواد معدنی (اولیه و ثانویه) می‌توانند تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر جابجایی عناصر داشته باشند و تفاوت در تحرک‌پذیری عناصر کمیاب و جزئی می‌تواند به | در نتیجه بررسی این مدل‌ها می‌تواند به پیش‌بینی تغییرات و توزیع عناصر در شرایط محیطی کمک کند. تفسیرهای ژئوشیمیایی نیز از دیدگاه اکتشاف معدنی حائز اهمیت هستند که جهت شناسایی ناهنجاری‌ها، ذخایر معدنی بالقوه و به دست آوردن بینشی در مورد ترکیب آن‌ها به کار می‌روند (Liu et al., 2017). |

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2025.11.1.107911>

\*نویسنده مسئول: امیرسعید حسینی [a.saeedhosseini@gmail.com](mailto:a.saeedhosseini@gmail.com)

استناد به این مقاله: حسینی، ا. س.، رشیدی، م.، جویباری، س. ا.، دریابنده، م. (۱۴۰۴). بررسی نقش شرایط محیطی در پراکندگی عناصر (اصلی، جزئی و کمیاب) با استفاده از تفسیرها و مدل‌های ژئوشیمیایی در نهشته‌های رسوبی قالیکوه لرستان. مجله علوم زمین خوارزمی. جلد ۱۱، شماره ۱، صفحه ۲۴۱ تا ۲۶۵.

<http://doi.org/10.22034/KJES.2025.11.1.107911>



تشکیل مواد آلی شیل‌های نفتی در شرایط احیایی محیط، از عوامل قابل تأمل در تغییرات ژئوشیمیایی نهشته‌ها محسوب می‌شوند.

### موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی ناحیه

منطقه قالیکوه در جنوب غرب شهرستان الیگودرز استان لرستان و در ورقه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ کی نو و هفت‌تنان قرار دارد که از نظر زمین‌شناسی ایران در پهنه زاگرس مرتفع (High Zagros) قرار دارد و بخشی از کمربند چین‌خورده-رانده‌شده زاگرس (Zagros Fold-Thrust Bed) است (شکل ۱). از نظر ژئومورفولوژیکی این حوضه رسوبی از سمت شمال شرق به سمت جنوب غرب به زاگرس مرتفع، زاگرس چین‌خورده و دشت خوزستان تقسیم شده است. در این منطقه سازندهای پالئوزوئیک-سنوزوئیک (نهشته‌های ماقبل دالان تا آبرفت‌های عهد حاضر) قابل رؤیت هستند که ساختمان‌های موجود در آن روند SW-NE دارند.

سازند سرگلو شامل مجموعه‌ای از نهشته‌های شیلی، سنگ آهک‌های رسی و شیل‌های نفتی است و سازند گرو متشکل از افق شیل‌های نفتی با ستریای گسترده از نهشته‌های آهکی نازک-متوسط لایه و سنگ آهک‌های آمونیت‌دار و گرهم‌های لایه‌ای چرتی و پیریتی در شیل‌های سیاه رنگ است.

بیشترین رخمون شیل‌های نفتی در ایران متعلق به سازندهای سرگلو (ژوراسیک میانی) و گرو (کرتاسه پیشین) منطقه قالیکوه لرستان است (Fereidoni et al., 2016) که در مسیر آبراهه‌های رودخانه قلیان رخمون فراوانی دارند و بزرگ‌ترین منبع هیدروکربنی نامتعارف در ایران محسوب می‌شوند. رودخانه قلیان (Qolyan) یکی از مهم‌ترین رودخانه‌های منطقه قالیکوه است که در نهایت به رودخانه دز منتهی می‌گردد. سازند گرو با میانگین کربن آلی ۲/۲ درصد وزنی و شاخص هیدروژن متوسط برابر  $3.3 \text{ mg HC/g TOC}$  عمدتاً از نوع مواد آلی دریایی (کروژن تیپ II) بوده و کمی مواد آلی خشکی (III) نیز به همراه دارد (Ansari et al., 2024).

ناهنجاری‌های ژئوشیمیایی به مناطقی اطلاق می‌شود که غلظت یا ترکیبات خاص به طور قابل توجهی بالاتر یا کمتر از سطوح پس‌زمینه معمول در مناطق مجاور باشد. این ناهنجاری‌ها ابزار قدرتمندی برای کشف ذخایر معدنی جدید است (Ghezelbash et al., 2019).

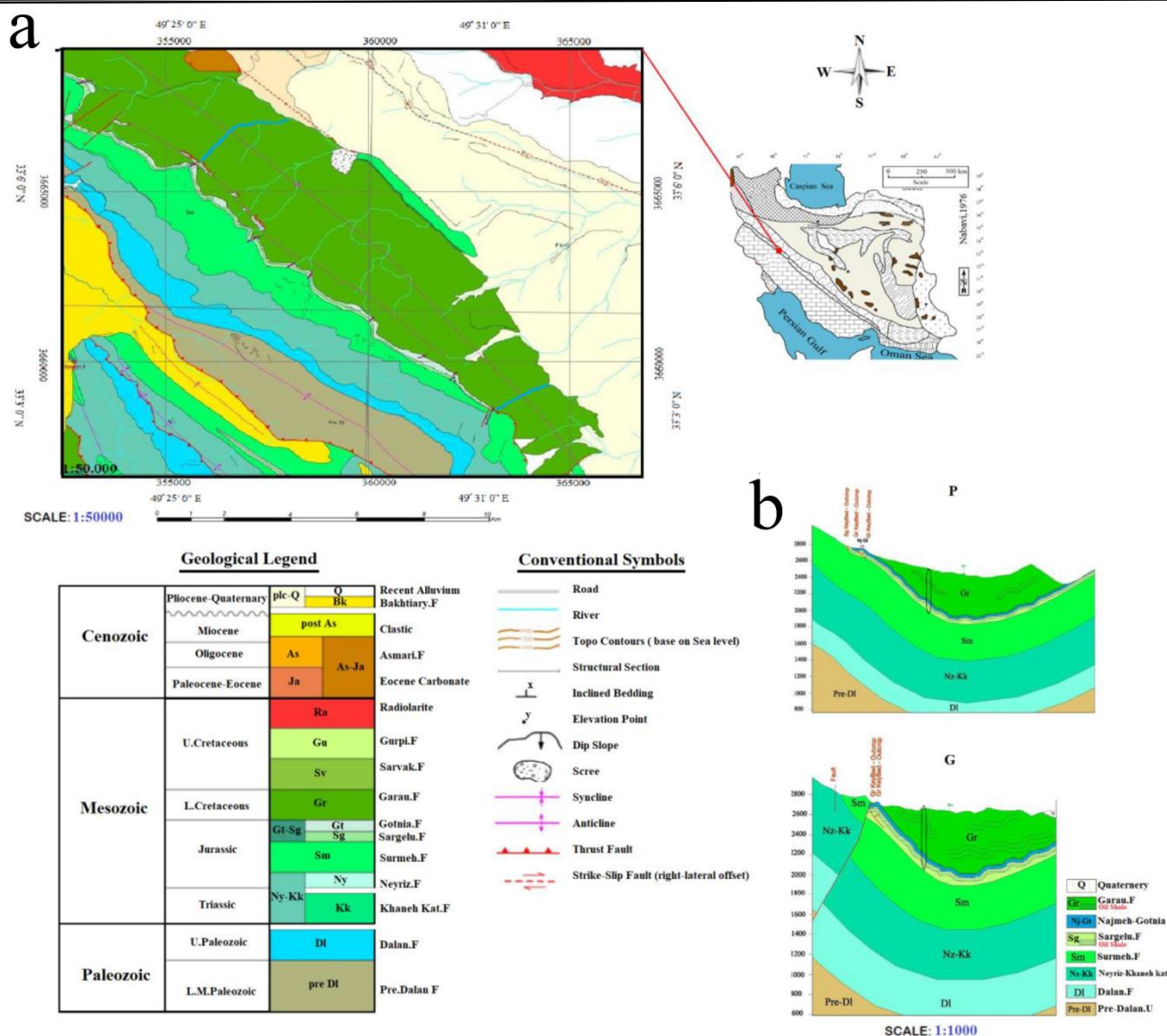
در نهشته‌های مورد مطالعه در این تحقیق، شیل‌های نفتی حاوی مواد آلی به طور پراکنده در سازندهای گرو و سرگلو گسترش دارند. لذا بررسی اثر میزان مواد آلی بر پراکندگی و غلظت عناصر موجود در نهشته‌ها با اتکاء بر این موضوع که مواد آلی موجود در شیل‌های سیاه می‌توانند نقش مهمی در جابجایی و تثبیت عناصر کمیاب و جزئی ایفا کنند، یکی از اهداف اصلی این تحقیق بود. در شرایط اکسیداسیون نیز، مواد آلی می‌توانند به عنوان عوامل تسریع‌کننده عمل کرده و تحرک عناصر را افزایش دهند (Lavergren et al., 2009). در شیل‌های با خصوصیات سنگ منشأ میزان عناصر خاکی کمیاب سبک (LREE) بیشتر از میزان عناصر خاکی کمیاب سنگین (HREE) است (Ling et al., 2015). pH محلول و حضور مواد معدنی اولیه و ثانویه نیز می‌توانند نقش مهمی در جابجایی و توزیع عناصر کمیاب و جزئی در طی هوازدهی شیمیایی شیل‌های سیاه داشته باشند (Liao et al., 2015). هدف دیگر از این مطالعه بررسی ناهنجاری‌های ژئوشیمیایی و همچنین تأثیر مدل‌های ژئوشیمیایی (مانند؛ تشخیص کانیایی و سنگ منشأ نهشته‌ها، محیط تکتونیکی زمان تشکیل نهشته‌ها، هوازدهی منطقه منشأ، شرایط اکسیداسیون-احیاء منطقه تشکیل نهشته‌ها) جهت شناسایی پراکندگی عناصر در واحدهای سنگی بود.

در این پژوهش ضمن مقایسه عناصر موجود در نهشته‌ها با استانداردهای جهانی (WSA, NASC, PAAS, UCC)، به بررسی همبستگی بین عناصر با میزان مواد آلی پرداخته شد، که مشخص شد پراکندگی عناصر علاوه بر میزان مواد آلی، متأثر از عوامل محیطی، مانند فرآیندهای هوازدهی شیمیایی است. به گونه‌ای که میزان هوازدهی و دگرسانی، پدیده جذب-واذب و جانشینی یون‌ها، که با توزیع کانی‌هایی مانند کانی‌های رسی و زیرکن همراه است، در کنار

## مواد و روش‌ها

یکی از محیط‌های تحت پوشش برای بررسی‌های ژئوشیمیایی، رسوبات رودخانه‌ای است که به عنوان یک روش مستقل و مفید برای تشخیص نواحی مستعد با پتانسیل معدنی استفاده می‌شوند. در این تحقیق نمونه‌برداری به صورتی انجام شد که حداکثر یکنواختی را در توزیع داشتند و محل برداشت هر نمونه در منتهی‌الیه آبراهه و قبل از پیوستن به آبراهه بعدی انتخاب شد. این نمونه‌ها از نوع تخریبی (رس و سیلت) بودند که شیل‌های نفتی حاوی مواد آلی در آن‌ها به صورت پراکنده قابل مشاهده بودند. محل برداشت هر نمونه در منتهی‌الیه آبراهه و قبل از پیوستن به آبراهه‌های بعدی انتخاب شد (شکل ۱). نمونه‌برداری متناسب با استانداردهای نمونه‌برداری رسوب‌شناسی توسط بیلچه و از عمق (پایین‌تر از ۱۰ تا ۳۰ سانتی‌متر) که حداقل هوازدگی و فرسایش را متحمل شدند و اندازه بزرگ‌تری (بیش از ۲

میلی‌متر) داشته و بیش از ۵۰٪ وزن خود را روی الک ۲۰۰ باقی می‌گذاشتند، صورت گرفت (شکل ۲). ۱۵ نمونه برداشت‌شده پس از الک کردن برای توزیع اندازه دانه‌های آلی و غیرآلی توسط فرچه به کیسه‌های زیپ‌دار پلاستیکی منتقل‌شده و برای آنالیزهای آزمایشگاهی به آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت منتقل گردید. در آزمایشگاه به منظور تعیین غلظت عناصر (جزئی و خاکی کمیاب) نمونه‌های برداشت‌شده و مطالعات کانی‌شناسی رسوبات از روش‌های آزمایشگاهی ICP-MS و XRD استفاده شد و در کنار آن ۸۰ مقطع نازک میکروسکوپی (Thin Section) نیز به منظور تعیین فاز کانیایی (اصلی، فرعی و نیمه فرعی) و بررسی پتروگرافی، تهیه گردید و مطالعه با میکروسکوپ پلاریزان انجام شد. برای آنالیز میزان کل مواد آلی (TOC) نمونه‌های شیل نفتی نیز بر روی نمونه‌ها پیرولیز راک-اول (Pyrolysis Rock-Eval) انجام شد.



شکل ۱- ا) نقشه زمین‌شناسی (۱:۵۰,۰۰۰) منطقه، ب) جایگاه برش‌های مورد مطالعه (NIOC.exp, 2013) در منطقه

Fig. 1. a) Geological map (1:50,000) of the region, b) The location of the studied cuts (NIOC.exp, 2013) in region

صفحه‌ای گردان ساب داده شدند و مشخصات آن‌ها توسط راپیددریک درج گردید. در نهایت نمونه و تیغه لام روی هیتر گرم شدند و با چسب، تیغه لامل روی نمونه قرار گرفت، به گونه‌ای که حبابی بین آن‌ها وجود نداشته باشد.

در تهیه مقاطع نازک، ابتدا نمونه‌ها توسط دستگاه ساب صیقل داده شدند و روی سطح شیشه‌ای به همراه پودر کروندوم پولیش شدند. سپس توسط هیتر خشک و روی تیغه لام به وسیله مایع کانادابالزام چسبانده شدند. در مرحله بعد با پودر کارباندوم روی



شکل ۲- محل و روش نمونه برداری (a, b: نمای دور و نزدیک از منطقه، c, d, e) رخمون شیل‌های نفتی از نمای دور و نزدیک، f, g, h) روش نمونه برداری از نهشته‌های رسوبی

Fig. 2. Field sampling location and method: a, b) A distant view and a close-up view of the area, c, d, e) Oil shale outcrops from a distance and up close, f, g, h) Method of sampling sediment

(McLennan et al., 1993). نسبت‌های LREE/HREE بالا و ناهنجاری منفی Eu مختص سنگ‌های فلسیک است (Cullers, 1994). در خصوص سیلیس باید متذکر شد که با دگرسانی در سنگ‌ها  $\text{SiO}_2$  افزایش یا کاهش می‌یابد که باید از سیلیس تصحیح شده ( $\text{SiO}_2^*$ ) استفاده کرد. مقادیر متوسط  $\text{SiO}_2^*$  (۶۰-۷۰) و نسبت اندک  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $>1$ ) مختص سنگ‌های متوسط-فلسیک است (Yamamoto et al., 1986).

$$\text{SiO}_2^* = 39.34 + 1.2578(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2) - (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2) \quad (1)$$

برای تعیین محیط تکتونیکی و خاستگاه نمونه‌ها از نسبت‌های عناصر جزئی به عنوان یک ابزار مفید و ارزشمند استفاده می‌شود (Harris et al., 1983; Fitton et al., 1988). به منظور تعیین محیط تکتونیکی گرانیتوئیدها که ساختار کانیایی مشابه سنگ منشأ نهشته‌های مورد مطالعه در این تحقیق را دارند، نمودارهای مختلفی بر اساس عناصر مختلف (جزئی و کمیاب) توسط محققین ارائه گردیده است که یکی از رایج‌ترین آن‌ها نموداری است که در آن نمونه‌ها از لحاظ تکتونیکی به چهار گروه (WPG: گرانیتوئیدهای درون قاره‌ای، ORG: گرانیتوئیدهای پشته میان اقیانوسی، syn COLC: گرانیتوئیدهای هم زمان با برخورد و VAG: گرانیتوئیدهای

در این تحقیق از استانداردهای جهانی مانند پوسته قاره‌ای بالایی (UCC)، شیل‌های استرالیایی پس از آرکئن (PAAS) و شیل‌های امریکای شمالی (NASC) استفاده شده است تا میزان تهی‌شدگی و غنی‌شدگی عناصر مشخص شود. در بررسی میزان غلظت عناصر نادر خاکی (Rare Earth Elements) علاوه بر میزان فراوانی و استانداردهای جهانی UCC، NASC، PAAS، از میانگین جهانی شیل (WSA) استفاده شده است که در نهشته‌های این تحقیق اکثراً تهی‌شدگی را نشان می‌دهند. در این پژوهش به دلیل وجود نهشته‌های رسوبی، از میزان شیل‌ها استرالیایی پس از آرکئن (SN) به جای میزان عناصر خاکی کمیاب بهنجار شده نسبت به کندریت (CN) استفاده شده است.

پس از تعیین فازهای کانیایی رسوبات و مطالعات ژئوشیمیایی عناصر موجود در این نهشته‌ها، با محاسبات آماری (ضریب همبستگی پیرسون)، به ارتباط عناصر موجود در رسوبات با یکدیگر و میزان مواد آلی موجود در شیل‌های نفتی پرداخته شده است.

برای تشخیص کانیایی علاوه بر مطالعات میکروسکوپی می‌توان از روابط بین اکسیدهای عنصری (Cox et al., 1995) و میزان همبستگی بین نمودارهای اکسیدهای اصلی استفاده کرد

قوس آتشفشانی) تقسیم می‌شوند که بر اساس نسبت‌های عنصری  $Rb/Nb+Y$ ,  $Rb/Ta+Yb$ ,  $Nb/Y$  و  $Ta/Yb$  به نمایش گذاشته می‌شوند (Pearce et al., 1984). در استفاده از این نمودارها باید احتیاط صورت گیرد زیرا ممکن است عواملی مانند ترکیب شیمیایی سنگ منشأ و یا تحولات ماگمایی بر آن‌ها تأثیرگذار باشند.

برای تعیین میزان هوازدهی منطقه منشأ از شاخص‌های مختلفی استفاده شده است؛ مانند شاخص دگرسانی شیمیایی (CIA) که یکی از بهترین شاخص‌ها برای نشان دادن هوازدهی سنگ‌های رسوبی است (Nesbitt and Young, 1982). محدوده این اندیس ۵۰-۱۰۰ است که اعداد پایین‌تر بیانگر نبود هوازدهی شیمیایی و شرایط اقلیمی سرد و خشک است.

$$CIA = 100 \times (Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)) \quad (2)$$

از آنجایی که در نمونه‌های مورد مطالعه مقدار  $CO_2$  در دسترس نبوده، تصحیح اکسید کلسیم از رابطه زیر صورت گرفته است (McLennan et al., 1993).

$$CaO^* = CaO - (10.3 \times P_2O_5) \quad (3)$$

اندیس هوازدهی شیمیایی (CIW) که برای نمونه‌های دارای  $CaO$  بالا به کار می‌رود، معیار اندازه‌گیری میزان تبدیل فلدسپات‌ها به خاک رس است که به درجات هوازدهی حساس نمی‌باشد و از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Harnois and Moore, 1988).

$$CIW \text{ (ACN Ratio)} = 100 \times (Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O)) \quad (4)$$

در حالت اصلاح‌شده این شاخص،  $CaO$  از معادله حذف می‌شود (Cullers, 2000).

$$CIW^* = 100 \times (Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)) \quad (5)$$

میزان اندک شاخص‌های CIA و CIW مؤید هوازدهی نسبتاً ملایم است (Fiantis et al., 2010). محدوده این اندیس‌ها بسته به میزان هوازدهی تغییر می‌کند (۵۰-۱۰۰). شاخص آلتراسیون پلاژیوکلاز (PIA) در تعیین شرایط هوازدهی پیشین رسوبات آواری

کاربرد زیادی دارد. میزان نزدیک به ۱۰۰ این اندیس، هوازدهی شدید و کمتر از ۵۰، نشان‌دهنده سنگ‌های غیر هوازده و تازه می‌باشد (Fedo et al., 1995).

$$PIA = 100 \times [(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)] \quad (6)$$

شاخص تغییرات ترکیبی (ICV)، مقدار فراوانی آلومینیوم نسبت به سایر کاتیون رس‌ها را مشخص می‌کند (Cox et al., 1995).

$$ICV = (Fe_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O + MgO + MnO + TiO_2) / Al_2O_3 \quad (7)$$

این شاخص ارتباط مستقیم با کانی‌ها و پایداری آن‌ها در برابر هوازدهی 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 زمین ساختی فعال و ابتدای چرخه نهشت هستند (Price and Velbel, 2003).

چنانچه نسبت  $U/Th$  نهشته‌ها اندک باشد، گویای ته نشست این عناصر در محیط رسوبی اکسیدان است که در صورت وجود ناهمخوانی، عناصر  $U$  و  $Th$  موجود در نهشته‌ها حاصل تمرکز آن‌ها در کانی مانند زیرکن است. در گل‌سنگ‌های غنی از مواد اُرگانیکی از نسبت  $U/Th$  به عنوان شاخص اکسیداسیون-احیاء استفاده می‌شود (Jones and Manning, 1994).

برای تعیین شرایط اکسیداسیون-احیاء (REDOX) نهشته‌های مورد مطالعه از شاخص‌های  $V/(V+Ni)$ ,  $Ni/Co$ ,  $U/Th$ ,  $Mn^*$  استفاده می‌شود (Brumsack, 2006).

$$Mn^* = \log [(Mn_{\text{sample}} / Mn_{\text{shale}}) / (Fe_{\text{sample}} / Fe_{\text{shale}})] , \quad (Mn_{\text{shale}}: 600 \text{ ppm}, Fe_{\text{shale}}: 46150 \text{ ppm}) \quad (8)$$

ضمن آنکه نسبت‌های  $Th/U$  و  $V/Sc$  در تعیین شرایط اکسیداسیون-احیاء رسوبات مدنظر قرار می‌گیرند (Kimura and Watanabe, 2001; Wignall and Twitchett, 1996) و از نسبت  $V/Cr$  نیز به عنوان شاخصی برای پالئواکسیژناسیون استفاده می‌شود (Jones and Manning, 1994). برای تعیین شرایط اکسایش-احیا (Reduction-Oxidation) نسبت‌های  $Eu/Eu^*$  و  $Ce/Ce^*$  در نظر

گرفته می‌شوند که مقادیر بیشتر از یک این نسبت‌ها نشان‌دهنده آنومالی منفی و مقادیر کمتر از یک نشان‌دهنده آنومالی مثبت است (Liu et al., 2013). با توجه به میزان همبستگی بین  $Ce/Ce^*$  و HREE/LREE شرایط احیایی نهشته‌ها محرز می‌شود (Pi et al., 2013).

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \left[ \frac{\left( \frac{2Ce}{Ce_{SN}} \right)}{\left( \frac{La}{La_{SN}} + \frac{Pr}{Pr_{SN}} \right)} \right] \quad (9)$$

$$\frac{Eu}{Eu^*} = \left[ \frac{\left( \frac{2Eu}{Eu_{SN}} \right)}{\left( \frac{Sm}{Sm_{SN}} + \frac{Gd}{Gd_{SN}} \right)} \right] \quad (10)$$

ارزیابی تهی‌شدگی Ce و نسبت  $Ce/Ce^*$  می‌تواند دلیلی برای اثبات تشکیل نهشته‌ها در محیط اکسیدان ضعیف باشد (Ghasemi Siani and Bayat, 2021). تنها عنصر نادر خاکی که می‌تواند به صورت دو ظرفیتی جانشین Ca شود، Eu است که آنومالی‌های منفی آن و میانگین اندک نسبت  $Eu/Eu^*$  نشان‌دهنده شرایط احیایی محیط است (Toulabi Negad et al., 2021).

## نتایج و بحث

فاکتورهای آماری اکسیدها و عناصر نهشته‌ها و میزان مواد آلی شیل‌ها در جدول زیر ارائه شده است (جدول ۱). طبق نتایج، بیشترین تهی‌شدگی اکسیدهای اصلی در رسوبات به دلیل به تحرک زیاد Na طی فرایند هوازگی شیمیایی و دگرسانی‌های ثانویه مربوط به  $Na_2O$  است و غنی‌شدگی فقط نسبت به CaO وجود دارد (شکل ۳) که علت آن لیتولوژی آهکی منطقه می‌باشد (Oghenekome et al., 2018). تهی‌شدگی اکسیدهای  $SiO_2$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $TiO_2$ ،  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  ناشی از عدم هوازگی شدید و حمل کم رسوبات است و تهی‌شدگی  $SiO_2$  می‌تواند نشان‌دهنده بلوغ پایین نهشته‌ها باشد (Oghenekome et al., 2018). از دیدگاه دیگر، سیلیس در فشار و دمای بالا حل می‌شود، از اینرو علت تهی‌شدگی  $SiO_2$  در نهشته‌های مورد مطالعه در این تحقیق می‌تواند مرتبط با شرایط محیطی منطقه باشد. بیشترین تهی‌شدگی به دلیل پایداری کم در فرآیندهای حمل و نقل و تحرک

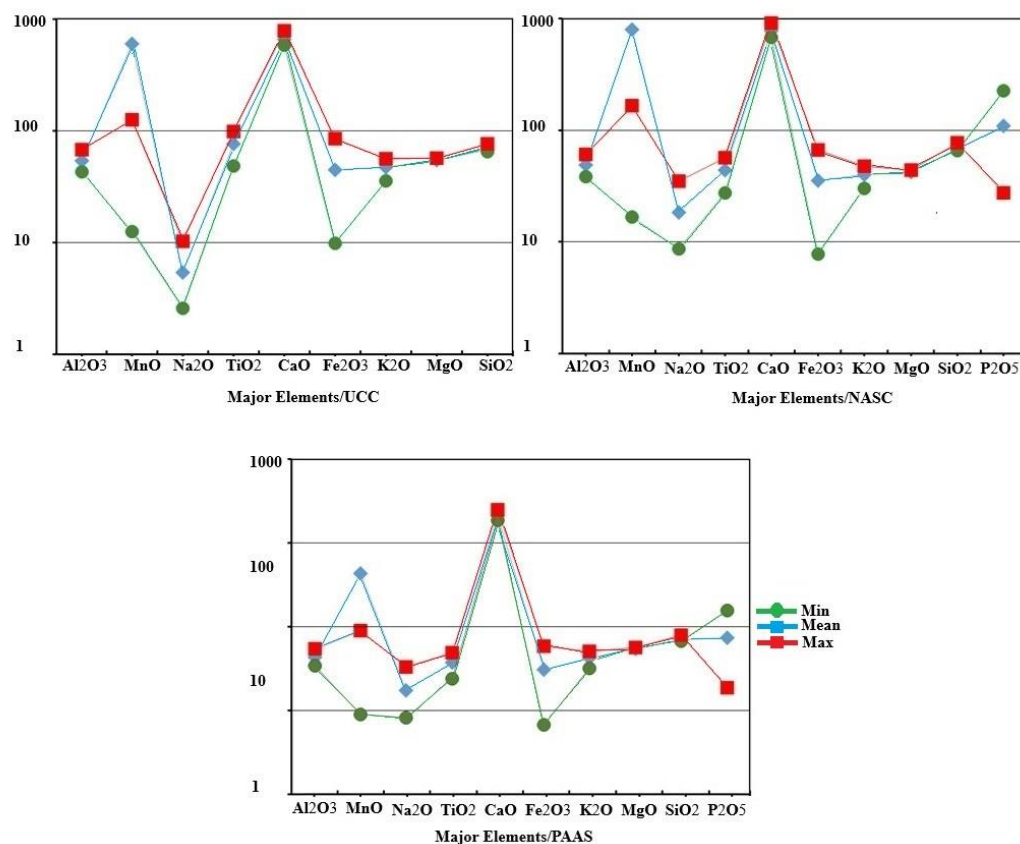
زیاد Na در طی هوازگی شیمیایی و دگرسانی‌های ثانویه، مربوط به  $Na_2O$  می‌باشد (McLennan, 2001). نسبت  $SiO_2/Al_2O_3$  بیش از ۵-۶ در رسوبات نشان‌دهنده بلوغ رسوبی بسیار بالا می‌باشد (Roser and Korsch, 1986) ولی این نسبت در نمونه‌های این تحقیق کمتر از ۵ است که نشانه عدم بلوغ آن‌ها می‌باشد. تهی‌شدگی اکسیدهایی مانند  $Fe_2O_3$  نسبت به پوسته قاره‌ای بالایی می‌تواند مؤید غلبه کانی‌های فلسیک بر مافیک نهشته‌ها باشد (Valipour Hafshejani et al., 2018). از آنجایی که در شرایط احیاء، امکان رسوب فسفات وجود دارد و فسفات‌زایی کانی‌های کربناته اولیه می‌تواند به واسطه فرایند جانشینی صورت گیرد (Ahankoub and Keyvani, 2023). از آنجایی که در شرایط احیاء، امکان رسوب فسفات وجود دارد (Kochenov and Baturin, 2002)، لذا با وجود میان لایه‌های آهکی و شرایط احیاء محیطی، غنی‌شدگی  $P_2O_5$  دور از انتظار نمی‌باشد. در نمونه‌های این تحقیق،  $P_2O_5$  نسبت به استانداردهای UCC و NASC دارای غنی‌شدگی است که می‌تواند تحت تأثیر لیتولوژی منطقه باشد. نتایج بررسی ضریب همبستگی پیرسون بین اکسیدهای اصلی حاکی از این است که سیلیس ( $SiO_2$ ) با اکثر اکسیدها همبستگی ضعیف و حتی منفی دارد که مؤید عدم هوازگی شدید و حمل و نقل اندک رسوبات است (Oghenekome et al., 2018) و حضور عمده سیلیس به صورت کوارتز است. مقادیر در حد قابل قبول  $Fe_2O_3$  حاکی از آن است که بخشی از Fe می‌تواند به صورت اکسید (پیریت) در نهشته‌ها باشد (Oghenekome et al., 2018).

نتایج ضریب همبستگی پیرسون بین اکسیدهای اصلی نشان می‌دهد بیشترین همبستگی بین اکسیدهای  $Na_2O$  و  $MnO$  (۰/۸۱) و کمترین همبستگی بین اکسیدهای  $P_2O_5$  و  $TiO_2$  (-۰/۰۶) است و همبستگی قوی بین مواد آلی با اکسیدهای اصلی نیز وجود ندارد و بیشترین همبستگی آن‌ها با اکسید  $P_2O_5$  (۰/۳۹) است (جدول ۲).

جدول ۱- فاکتورهای آماری اکسیدهای اصلی و عناصر و داده‌های آنالیز پیرولیز راک-ایول

Table 1. Statistical factors of the main oxides and elements and Rock-Eval pyrolysis analysis data

| minor elements      | Nb                             | Th   | Zr                | Co               | Ni    | U                              | V                | Cr    | Zn               | Cu                            | Sr    | Ba    | Rb    | Ta    |       |
|---------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Unit                | ppm                            |      |                   |                  |       |                                |                  |       |                  |                               |       |       |       |       |       |
| DL                  | 1                              | 0.1  | 5                 | 1                | 1     | 0.1                            | 1                | 1     | 1                | 1                             | 1     | 1     | 1     | 1     |       |
| AVE                 | 1.64                           | 1.35 | 13.8              | 6.2              | 33    | 3.85                           | 108.4            | 31    | 51.4             | 24.3                          | 416   | 150   | 9.46  | 0.27  |       |
| MAX                 | 3.9                            | 3.15 | 31                | 11.1             | 105   | 12.8                           | 408              | 64    | 139              | 61                            | 1038  | 580   | 25    | 0.37  |       |
| MIN                 | 0                              | 0.76 | 7                 | 3.8              | 8     | 1.7                            | 22               | 18    | 2                | 8                             | 93.8  | 24    | 4     | 0.22  |       |
| rare earth elements | Ce                             | Eu   | La                | Nd               | Pr    | Sc                             | Sm               | Dy    | Er               | Gd                            | Lu    | Tb    | Y     | Yb    |       |
| Unit                | ppm                            |      |                   |                  |       |                                |                  |       |                  |                               |       |       |       |       |       |
| DL                  | 0.5                            | 0.1  | 1                 | 0.5              | 0.05  | 0.5                            | 0.02             | 0.02  | 0.05             | 0.05                          | 0.1   | 0.1   | 0.5   | 0.05  |       |
| AVE                 | 10.2                           | 0.3  | 6.3               | 6.63             | 1.83  | 2.6                            | 0.46             | 1.12  | 0.56             | 1.5                           | 0.128 | 0.268 | 7.42  | 0.7   |       |
| MAX                 | 26                             | 0.83 | 14                | 14.6             | 3.89  | 4.9                            | 1.29             | 2.22  | 1.13             | 2.54                          | 0.19  | 0.44  | 11.2  | 1.1   |       |
| MIN                 | 6                              | 0.1  | 4                 | 4.1              | 1.24  | 1.8                            | 0.02             | 0.75  | 0.29             | 1.22                          | 0.1   | 0.21  | 4.7   | 0.5   |       |
| major oxides        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mno  | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CaO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO   | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |       |       |       |       |       |
| Unit                | %                              |      |                   |                  |       |                                |                  |       |                  |                               |       |       |       |       |       |
| AVE                 | 8.2                            | 0.48 | 0.21              | 0.38             | 27.58 | 2.23                           | 1.59             | 1.2   | 44.4             | 0.12                          |       |       |       |       |       |
| MAX                 | 6.5                            | 0.01 | 0.1               | 0.24             | 24.3  | 0.49                           | 1.2              | 0     | 42.6             | 0.25                          |       |       |       |       |       |
| MIN                 | 10.3                           | 0.1  | 0.4               | 0.49             | 32.6  | 4.24                           | 1.9              | 0     | 50               | 0.03                          |       |       |       |       |       |
| TOC                 | NO:1                           | NO:2 | NO:3              | NO:4             | NO:5  | NO:6                           | NO:7             | NO:8  | NO:9             | NO:10                         | NO:11 | NO:12 | NO:13 | NO:14 | NO:15 |
|                     | 15.3                           | 8.78 | 13.8              | 0.63             | 3.4   | 20.2                           | 22.4             | 23.93 | 15.2             | 19.1                          | 13    | 11.58 | 19.59 | 13.97 | 6.52  |



شکل ۳ - نمودار درصد اکسیدهای اصلی نهشته‌های رسوبی در مقایسه با استانداردهای جهانی

Fig. 3. Diagrams of the percentage of major oxides of sedimentary deposits compared to global standard

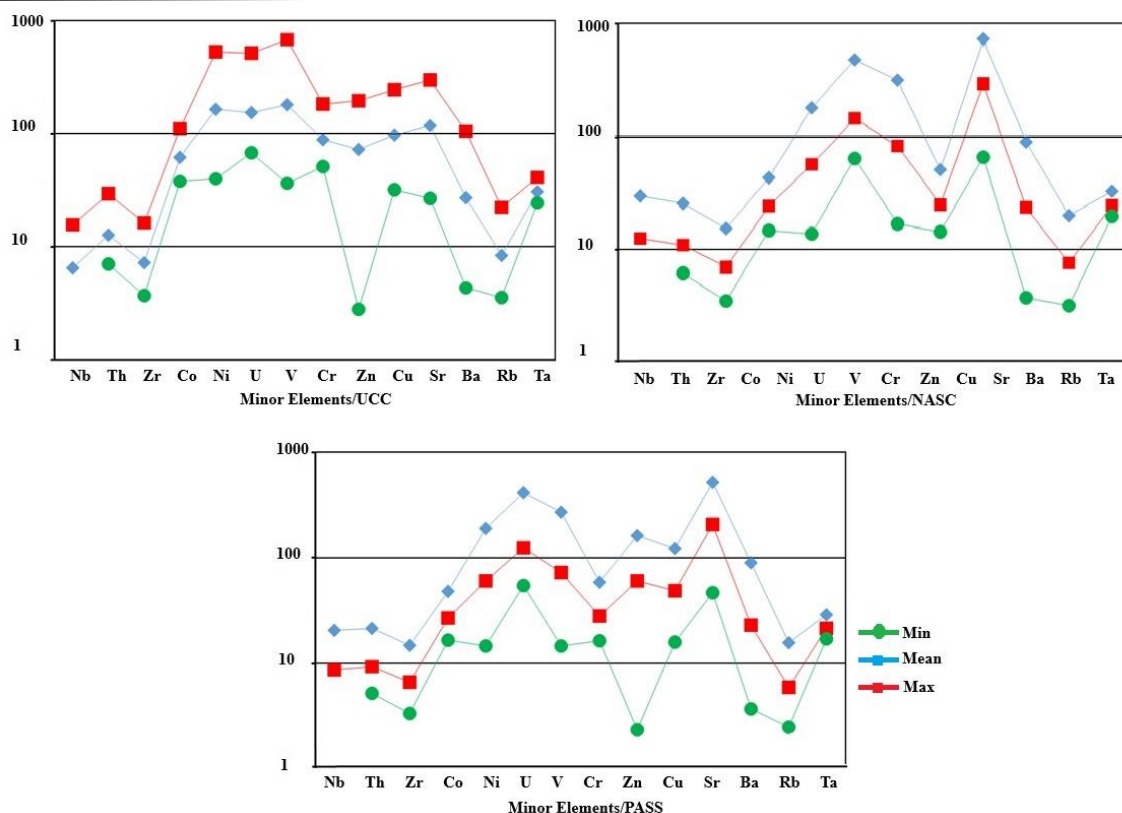
جدول ۲- ضریب همبستگی بین اکسیدهای اصلی، عناصر کمیاب (سبک - سنگین) و میزان کل مواد آلی

Table 2. Correlation coefficient between trace elements (light-high) and total organic matter content

|                                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CaO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO   | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S    | P    | ΣLREE  | ΣHREE | TOC |
|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------------------|-------------------------------|------|------|--------|-------|-----|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                              |       |                   |                  |       |                                |                  |       |                  |                               |      |      |        |       |     |
| MnO                            | 0.61                           | 1     |                   |                  |       |                                |                  |       |                  |                               |      |      |        |       |     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.69                           | 0.81  | 1                 |                  |       |                                |                  |       |                  |                               |      |      |        |       |     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.06                           | -0.47 | -0.22             | 1                |       |                                |                  |       |                  |                               |      |      |        |       |     |
| CaO                            | 0.05                           | 0.07  | -0.07             | -0.03            | 1     |                                |                  |       |                  |                               |      |      |        |       |     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.12                          | -0.01 | -0.19             | 0                | -0.2  | 1                              |                  |       |                  |                               |      |      |        |       |     |
| K <sub>2</sub> O               | -0.4                           | 0.11  | -0.18             | 0.03             | -0.18 | 0.22                           | 1                |       |                  |                               |      |      |        |       |     |
| MgO                            | -0.05                          | 0.28  | 0.19              | -0.52            | 0.49  | -0.09                          | -0.14            | 1     |                  |                               |      |      |        |       |     |
| SiO <sub>2</sub>               | -0.11                          | -0.26 | 0.18              | 0.38             | -0.31 | -0.29                          | -0.12            | -0.2  | 1                |                               |      |      |        |       |     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.41                           | 0.61  | 0.4               | -0.62            | 0.23  | -0.43                          | -0.2             | 0.34  | -0.26            | 1                             |      |      |        |       |     |
| S                              | 0.29                           | 0.18  | 0.36              | -0.2             | -0.03 | -0.5                           | -0.33            | 0.18  | -0.11            | 0.42                          | 1    |      |        |       |     |
| P                              | 0.41                           | 0.6   | 0.39              | -0.61            | 0.21  | -0.44                          | -0.2             | 0.32  | -0.25            | 0.99                          | 0.42 | 1    |        |       |     |
| ΣLREE                          | -0.38                          | 0.16  | 0.03              | -0.53            | -0.21 | -0.13                          | 0.44             | 0.08  | -0.08            | 0.05                          | 0.13 | 0.05 | 1      |       |     |
| ΣHREE                          | -0.17                          | 0.28  | 0.13              | -0.61            | -0.08 | -0.41                          | 0.23             | 0.11  | -0.12            | 0.44                          | 0.36 | 0.44 | 0.8906 | 1     |     |
| TOC                            | 0.36                           | 0.25  | 0.37              | -0.28            | -0.29 | -0.45                          | -0.08            | -0.26 | -0.04            | 0.39                          | 0.49 | 0.4  | 0.3816 | 0.564 | 1   |

(2012). غنی‌شدگی U نسبت به استانداردها و عناصر Ni و V نسبت به UCC با تشکیل مواد آلی (TOC) شیل‌های نفتی در شرایط احيایی رابطه مستقیم دارد (Pourshaban et al., 2022; Rahiminejad and Zand-Moghadam, 2023). نتایج بررسی ضریب همبستگی مثبت متوسط بین مواد آلی با عناصر Cr, Ni, Co, V, U (۰/۷، ۰/۶۷، ۰/۶۳، ۰/۶، ۰/۵۷) حاکی از ارتباط شیل‌های نفتی با این عناصر است. پراکندگی کانی‌های رسی (ایلیت، مونت موریلونیت) نیز باعث غنی‌شدگی عناصر Cu (Usman, 2008) و Zn (Hudson-Edwards and Wright, 2011) نسبت به NASC در نهشته‌ها شده است. ضریب همبستگی مثبت قوی بین عناصر Cu و Zn (۰/۷۹) حاکی از ارتباط این عناصر با یکدیگر است. نتایج بررسی ضریب همبستگی پیروسون بین عناصر جزئی مؤید این است که عناصر Ba, Rb و Sr با اکثر عناصر جزئی همبستگی ضعیف و حتی منفی دارد که مؤید شرایط تشکیل متفاوت در این عناصر است. بیشترین همبستگی بین عناصر V و U (۰/۹۸) و کمترین همبستگی بین عناصر Ba و Ta (۰/۴۳-) است (جدول ۳). میزان مواد آلی نیز بیشترین همبستگی را با عناصر Zn و Ni (۰/۶۲۵ و ۰/۶۲۴) و کمترین همبستگی را با Sr (۰/۱۶۶) دارند (جدول ۳).

در خصوص عناصر جزئی، بیشترین تهی‌شدگی در Rb, Nb و Zr مشاهده می‌شود (شکل ۴). تهی‌شدگی شدید Rb پیامد شکسته شدن فلدسپارها هنگام فرآیندهای دگرسانی می‌باشد (Fulignati et al., 1999). 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 (Emami, 2022). نتایج بررسی ضریب همبستگی مثبت قوی بین Zr با عناصر Nb, Th, Ta (۰/۹۳، ۰/۸، ۰/۸۳) مؤید ارتباط کانی زیرکن با این عناصر است. غنی‌شدگی عنصر Sr به رخنمون لایه‌های آهکی و پراکندگی کانی‌های رسی در منطقه و پدیده جذب-واجذب بی ارتباط نمی‌باشد. زیرا این عنصر در محیط‌های قلیایی حلالیت خوبی دارد. تشابه عنصر Sr با Ca موجب جایگزینی و افزایش انحلال این عنصر در آب مناطق کربناته می‌شود. کائولینیت نیز می‌تواند باعث تثبیت عنصری مانند Sr در رسوبات شود زیرا این عنصر غالباً با جذب سطحی توسط کانی‌های رسی، در رسوبات متمرکز می‌شود (Langmuir, 2004). برخلاف Ba که افزایش آن مرتبط با عدم جذب آن توسط کانی‌های رسی با قدرت جذب بالا است که پیامد آن ماندگاری حداقلی این عنصر در محیط است (Davoudi et al., 2022).



شکل ۴- میزان غلظت عناصر جزئی نهشته‌های رسوبی در مقایسه با استانداردهای جهانی

Fig. 4. Diagrams of the percentage of trace elements of sedimentary deposits compared to global standards

جدول ۳- ضریب همبستگی بین عناصر جزئی و میزان کل مواد آلی

Table 3. Correlation coefficient between trace elements and total organic matter content

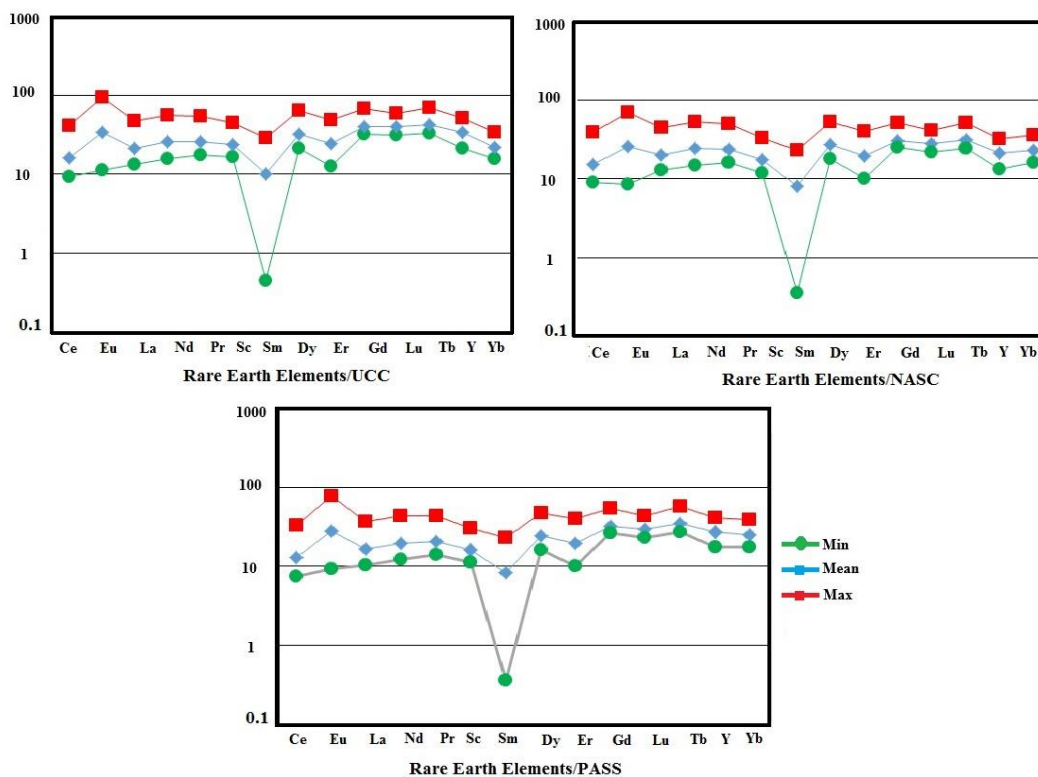
|     | Nb    | Th    | Zr    | Co    | Ni    | U     | V     | Cr    | Zn    | Cu    | Sr    | Ba    | Rb    | Ta    | TOC |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| Nb  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Th  | 0.909 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Zr  | 0.936 | 0.805 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Co  | 0.714 | 0.613 | 0.824 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Ni  | 0.474 | 0.31  | 0.594 | 0.894 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| U   | 0.187 | 0.055 | 0.29  | 0.7   | 0.91  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| V   | 0.224 | 0.113 | 0.352 | 0.774 | 0.942 | 0.98  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Cr  | 0.85  | 0.755 | 0.928 | 0.934 | 0.741 | 0.442 | 0.537 | 1     |       |       |       |       |       |       |     |
| Zn  | 0.214 | 0.131 | 0.285 | 0.567 | 0.711 | 0.737 | 0.786 | 0.428 | 1     |       |       |       |       |       |     |
| Cu  | 0.057 | 0.007 | 0.135 | 0.503 | 0.594 | 0.694 | 0.728 | 0.302 | 0.796 | 1     |       |       |       |       |     |
| Sr  | -0.38 | -0.27 | -0.26 | 0.06  | 0.137 | 0.201 | 0.317 | -0.04 | 0.569 | 0.584 | 1     |       |       |       |     |
| Ba  | -0.33 | -0.2  | -0.23 | 0.003 | 0.051 | 0.086 | 0.185 | -0.03 | 0.421 | 0.292 | 0.555 | 1     |       |       |     |
| Rb  | 0.761 | 0.901 | 0.55  | 0.323 | 0.075 | -0.11 | -0.07 | 0.476 | 0.091 | -0.07 | -0.23 | -0.19 | 1     |       |     |
| Ta  | 0.74  | 0.638 | 0.831 | 0.727 | 0.504 | 0.218 | 0.273 | 0.769 | 0.02  | 0.079 | -0.27 | -0.43 | 0.351 | 1     |     |
| TOC | 0.406 | 0.359 | 0.332 | 0.608 | 0.624 | 0.561 | 0.598 | 0.537 | 0.625 | 0.613 | 0.166 | 0.29  | 0.29  | 0.217 | 1   |

می‌باشد (شکل ۵). عناصر خاکی کمیاب موجود در محیط می‌توانند توسط کانی‌های رسی جذب شوند و در شرایطی که رسوب‌گذاری

مقایسه عناصر خاکی کمیاب نمونه‌ها نسبت به استانداردها خاکی از تهی‌شدگی این عناصر در نهشته‌های گستره ناحیه مورد مطالعه

شیمیایی (هوازدهی و دگرسانی) توانایی تبدیل به کانی‌های دیگر را دارند. این تغییرات شیمیایی عمدتاً به دلیل واکنش‌های شیمیایی با آب و گازهای جوی صورت می‌گیرد که منجر به تشکیل کانی‌های رسی ثانویه مانند کائولینیت و یا سایر سیلیکات‌های رسی می‌شود. فلدسپارها مخصوصاً پلاژیوکلازها (مانند آل بیت) توانایی تمرکز عنصر Eu را دارند (Jenner and Wyman, 1996). همبستگی قوی در نمودارهای  $\sum \text{HREE-Zr}$  ( $r=0.8$ ) و  $\sum \text{LREE-Zr}$  ( $r=0.88$ ) نشان می‌دهد که کانی زیرکن نقش مؤثری در میزبانی عناصر خاکی کمیاب دارد (McLennan, 2001). نتایج بررسی ضریب همبستگی پیرسون بین عناصر خاکی کمیاب حاکی از کمترین همبستگی بین عناصر خاکی کمیاب Eu و Ce ( $0.324$ ) و بیشترین همبستگی بین Gd و Nd ( $0.998$ ) است (جدول ۴). بین میزان مواد آلی با اکثر عناصر خاکی کمیاب نیز همبستگی متوسط وجود دارد (جدول ۴).

تخریبی به کمترین میزان می‌رسد، ته‌نشین شوند. علاوه بر کانی‌های رسی، هیدروکسیدهای آهن-منگنز نیز شرایط را برای ته‌نشست این عناصر فراهم می‌آورند (Ghalehnoee and Kohsary, 2015). عنصر Eu با اکثر عناصر خاکی کمیاب همبستگی ضعیف-متوسط دارد. این عنصر در حالت دو ظرفیتی دارای شعاع تقریباً یونی برابر با  $\text{Ca}^{2+}$  است که می‌تواند جانشین آن شود (Smith et al., 2004). تغییرات میزان غلظت این عنصر می‌تواند با میزان  $\text{CaO}$  و  $\text{SiO}_2$  در محیط مرتبط باشد که با توجه به ضریب همبستگی منفی این عنصر با اکسیدهای  $\text{CaO}$  و  $\text{SiO}_2$  ( $-0.1$ ،  $-0.05$ ) در نهشته‌های مورد مطالعه در این پژوهش، تغییرات غلظت آن بی‌ارتباط با اکسیدهای مذکور می‌باشد. ولی با توجه به ضریب همبستگی مثبت ضعیف این عنصر با عناصر Cu و Zn ( $0.47$ ،  $0.34$ ) می‌تواند مرتبط به آل بیت موجود در نهشته‌ها باشد. زیرا میزان عناصر Cu و Zn با پراکندگی کانی‌های رسی مرتبط است. فلدسپارها در طول فرایندهای



شکل ۵- میزان غلظت عناصر خاکی کمیاب نهشته‌های رسوبی در مقایسه با استانداردهای جهانی

Fig. 5. Diagrams of the percentage of rare earth elements of sedimentary deposits compared to global standards

جدول ۴- ضریب همبستگی بین عناصر خاکی کمیاب و میزان کل مواد آلی

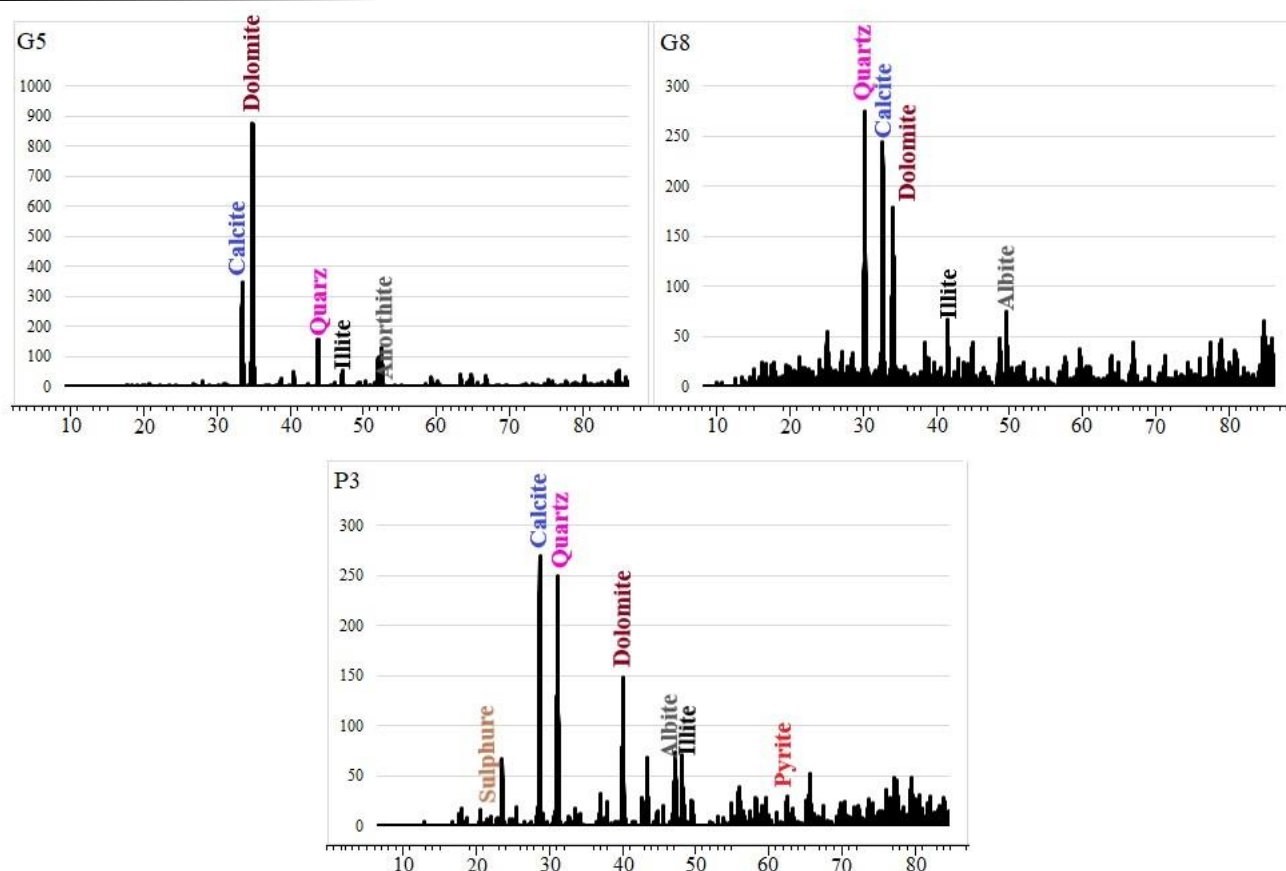
Table 4. Correlation coefficient between rare earth elements and total organic matter content

|     | Ce    | Eu    | La    | Nd    | Pr    | Sc    | Sm    | Dy    | Er    | Gd    | Lu    | Tb    | Y     | Yb    | TOC |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| Ce  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Eu  | 0.324 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| La  | 0.973 | 0.453 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Nd  | 0.975 | 0.468 | 0.98  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Pr  | 0.979 | 0.46  | 0.982 | 0.995 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Sc  | 0.956 | 0.437 | 0.986 | 0.968 | 0.971 | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Sm  | 0.785 | 0.832 | 0.86  | 0.87  | 0.866 | 0.84  | 1     |       |       |       |       |       |       |       |     |
| Dy  | 0.93  | 0.559 | 0.973 | 0.981 | 0.97  | 0.96  | 0.91  | 1     |       |       |       |       |       |       |     |
| Er  | 0.87  | 0.609 | 0.94  | 0.941 | 0.931 | 0.941 | 0.907 | 0.984 | 1     |       |       |       |       |       |     |
| Gd  | 0.979 | 0.458 | 0.982 | 0.998 | 0.997 | 0.967 | 0.864 | 0.978 | 0.939 | 1     |       |       |       |       |     |
| Lu  | 0.825 | 0.651 | 0.912 | 0.914 | 0.906 | 0.922 | 0.916 | 0.962 | 0.98  | 0.907 | 1     |       |       |       |     |
| Tb  | 0.954 | 0.542 | 0.982 | 0.993 | 0.986 | 0.967 | 0.909 | 0.993 | 0.965 | 0.99  | 0.944 | 1     |       |       |     |
| Y   | 0.718 | 0.697 | 0.831 | 0.823 | 0.807 | 0.844 | 0.879 | 0.91  | 0.963 | 0.818 | 0.957 | 0.869 | 1     |       |     |
| Yb  | 0.81  | 0.565 | 0.9   | 0.883 | 0.878 | 0.918 | 0.854 | 0.933 | 0.97  | 0.88  | 0.952 | 0.908 | 0.946 | 1     |     |
| TOC | 0.292 | 0.524 | 0.387 | 0.431 | 0.444 | 0.347 | 0.532 | 0.506 | 0.558 | 0.458 | 0.549 | 0.473 | 0.581 | 0.543 | 1   |

و سولفور (S) و حضور مواد آلی در نهشته‌های رسوبی دال بر شرایط تشکیل آن‌ها در محیط احيایی دارد (شکل ۷). پراکندگی کانی‌هایی مانند کوارتز و زیرکن ( $ZrSiO_4$ ) در برخی از مقاطع نشان از شرایط هوازدگی بیشتر و شرایط اکسیدان محیط است. با توجه به وجود پیریت ( $FeS_2$ ) در مقاطع نازک میکروسکوپی و مواد آلی در شیل‌های منطقه که توسط مقاطع نازک میکروسکوپی شناسایی شدند و میزان آن‌ها بر اساس پیرولیز راک-اول محاسبه شد، شرایط تشکیل رسوبات منطقه احيایی می‌باشد. در چنین شرایطی کانی‌های فسفات ( $PO_4^{2-}$ ) مانند آپاتیت و مونازیت که از ارکان اصلی عناصر خاکی کمیاب است نیز تشکیل می‌شود (Kochenov and Baturin, 2002). شیل‌های نفتی باید دارای مقدار مشخصی از ماده آلی و کل کربن آلی (TOC) باشند تا به عنوان سنگ منشأ در نظر گرفته شوند. این سنگ‌ها نیز در شرایط احيایی تشکیل می‌شوند (Hazra et al., 2019).

بررسی پتروگرافی و کانی‌شناسی 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 وجود دارند. قطعات مذکور عمدتاً در ارتباط با سازندهای قدیمی‌تر هستند که توسط تکتونیک پویا و چرخه‌های رسوبی در این نهشته‌ها به جای گذاشته شده‌اند.

بررسی مقاطع نازک میکروسکوپی و فاز کانیایی نهشته‌های رسوبی با آنالیز XRD و نمودارهای تفسیری آن‌ها نشان‌دهنده برتری کانی‌های آواری (کوارتز ( $SiO_2$ ), کانی‌های رسی) و کانی‌های کربناته (کلسیت ( $CaCO_3$ ) و دولومیت ( $CaMg(CO_3)_2$ )) است (شکل ۶). در کنار آن‌ها پیریت ( $FeS_2$ ), آپاتیت ( $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, (OH))$ ), آپاتیت

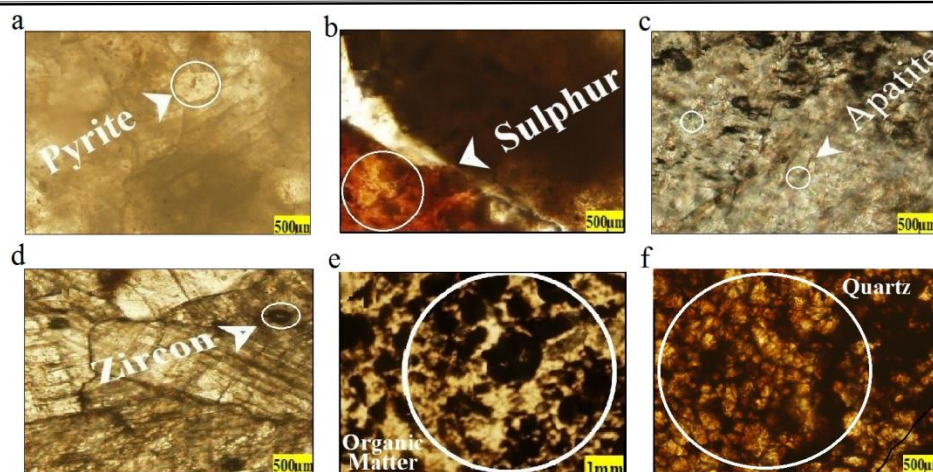


شکل ۶- نمودارهای تفسیر دیفراکتوگرام XRD نهشته‌های مورد مطالعه

Fig. 6. Interpretation of XRD diffractograms of the studied deposits

شباهت کانیایی نمونه‌ها با سنگ‌های آذرین فلسیک (گرانیت و ریولیت) که کانی‌های آن‌ها (کوارتز و فلدسپارهای پتاسیک-سدیک و موسکویت سنگ‌های آذرین که موسکوویت یحتمل در نهشته‌های رسوبی مورد مطالعه در این تحقیق به ایلیت تبدیل شده است) در مراحل آخر تبلور و درجه حرارت پایین به وجود آمده‌اند (شکل ۶) و (شکل ۹)، سبب شد تا در این تحقیق جهت مقایسه بین آن‌ها از نسبت‌های اکسیدی و نمودارها برای بررسی سنگ‌شناسی استفاده شود.

از حیث تشخیص کانیایی، بررسی نسبت عناصر اصلی نشان داد که میانگین نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (۵/۴۸) در نهشته‌ها نشانه بلوغ اندک نهشته‌ها و پراکندگی سیلیس است. با توجه به میانگین نسبت‌های  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  (۰/۲ و ۹/۱) ایلیت به صورت غالب در کانی‌های رسی وجود دارد. مقدار همبستگی کمتر  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  ( $r=0/04$ ) نسبت به  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  ( $r=0/05$ ) و مقدار همبستگی بین  $\text{CaO-MgO}$  ( $r=0/48$ ) ناشی از وجود کلسیت به عنوان کانی کربناته غالب در نهشته‌ها است.



شکل ۷- تصاویر مقاطع نازک میکروسکوپی نهشته‌های مورد مطالعه: (a: پیریت، b) سولفور، c) آپاتیت، d) زیرکن، e) مواد آلی، f) دانه های کوارتز  
Fig. 7. Microscopic thin section images of studied deposits: a) Pyrite, b) Sulfur, c) Apatite, d) Zircon, e) Organic Matter, f) Quartz Grains

با توجه به نمودار پتی‌جان (Pettijohn et al., 1972)، نهشته‌های مورد مطالعه در محدوده آرکوز، لیتارنایت و شیل قرار داده دارند که احتمال تبدیل آن‌ها به شیل وجود دارد (شکل ۸). در این پژوهش برای تعیین جایگاه معادل آذرین نمونه‌ها از نمودار نسبت درصد  $\text{SiO}_2$  در مقابل مجموع درصد اکسیدهای  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  که در مورد سنگ‌های آذرین خروجی کاربرد دارد (Bas et al., 1986) و نمودار نسبت  $\text{SiO}_2$  در مقابل مجموع اکسیدهای  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  که در مورد سنگ‌های آذرین نفوذی کاربرد دارد (Middlemost, 1994) استفاده شده است. در نمودار باس و همکاران (Bas et al., 1986)، سنگ‌های آذرین خروجی معادل نهشته‌های مورد مطالعه بر پایه  $\text{SiO}_2^*$  (نقاط آبی) در گستره سنگ‌های آذرین حد واسطه فلسیک-فلسیک (آندزیت، داسیت) قرار گرفته‌اند. ولی بر اساس  $\text{SiO}_2$  موجود در نهشته‌ها (نقاط قرمز) در رده سنگ‌های آذرین مافیک قرار گرفته‌اند (شکل ۸) و نمودار میدل‌موست (Middlemost, 1994) سنگ‌های آذرین ژرف توده‌ای را در محدوده پریدوت گابرو-گابرو (فرامافیک-مافیک) قرار داده است که بر پایه  $\text{SiO}_2^*$  (نقاط آبی) در محدوده سنگ‌های حد واسطه فلسیک-فلسیک (دیوریت، گرانودیوریت) قرار می‌گیرند (شکل ۸).

میانگین میزان نسبت  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (۰/۲) و نسبت  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (۲۱/۹) در این نهشته‌ها نشانه معادل گرانودیوریتی و سنگ‌های آذرین فلسیک است. مقادیر متوسط  $\text{SiO}_2^*$  (۶۴/۸) و میانگین اندک نسبت  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (۰/۱۸) مؤید سنگ‌های منشأ حد واسطه-حد واسطه فلسیک است. گرانودیوریت‌ها (سنگ‌های حد واسطه گرانیت-دیوریت) که سازنده اصلی توده‌های گرانیتوئیدی ازنا-الیگودرز هستند، حاصل فعالیت‌های ماگمایی مرتبط با زون فرورانس ورقه اقیانوسی نئوتتیس به زیر ورقه قاره‌ای ایران مرکزی می‌باشند. این توده پلوتونیک در پهنه سنج-سیرجان رخمون دارد (Mohammadi et al., 2010). با توجه به قرابت این پهنه با کمر بند چین خورده زاگرس مرتفع، سنگ‌های فلسیک-حد واسطه می‌توانند در ترکیب نهشته‌های منطقه دخیل باشد و جزئی از سنگ منشأ آن‌ها محسوب شوند. طبق مطالعات قبلی که بر اساس نسبت اکسیدهای  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  بررسی شده‌اند، سنگ منشأ نمونه‌های مورد مطالعه در دیاگرام Ekosse ترکیبی مانند گرانودیوریت‌ها را به نمایش گذاشته‌اند (Hoseini et al., 2024). نمودار لگاریتم‌های نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  در مقابل  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  برای تعیین جایگاه رسوبی کاربرد دارد (Pettijohn et al., 1972).

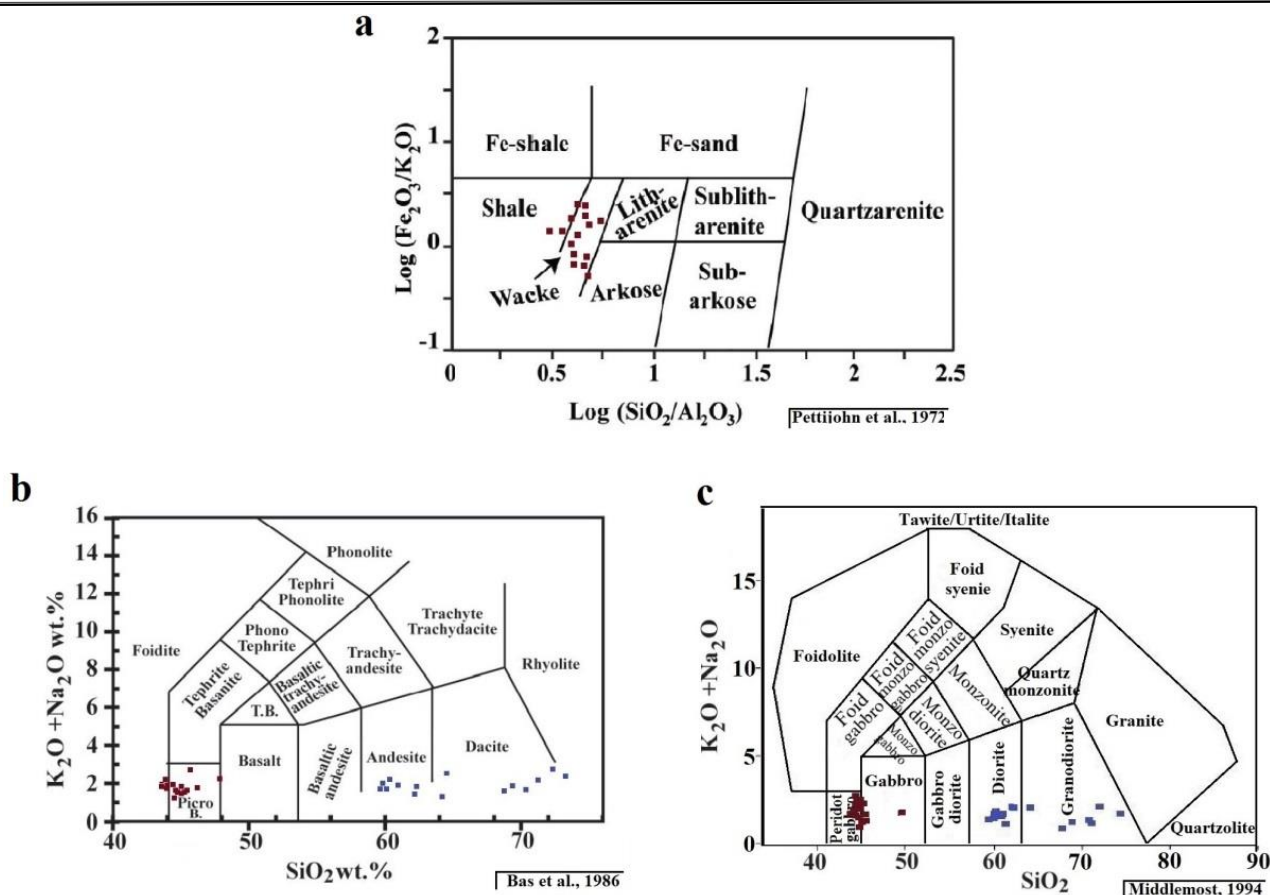


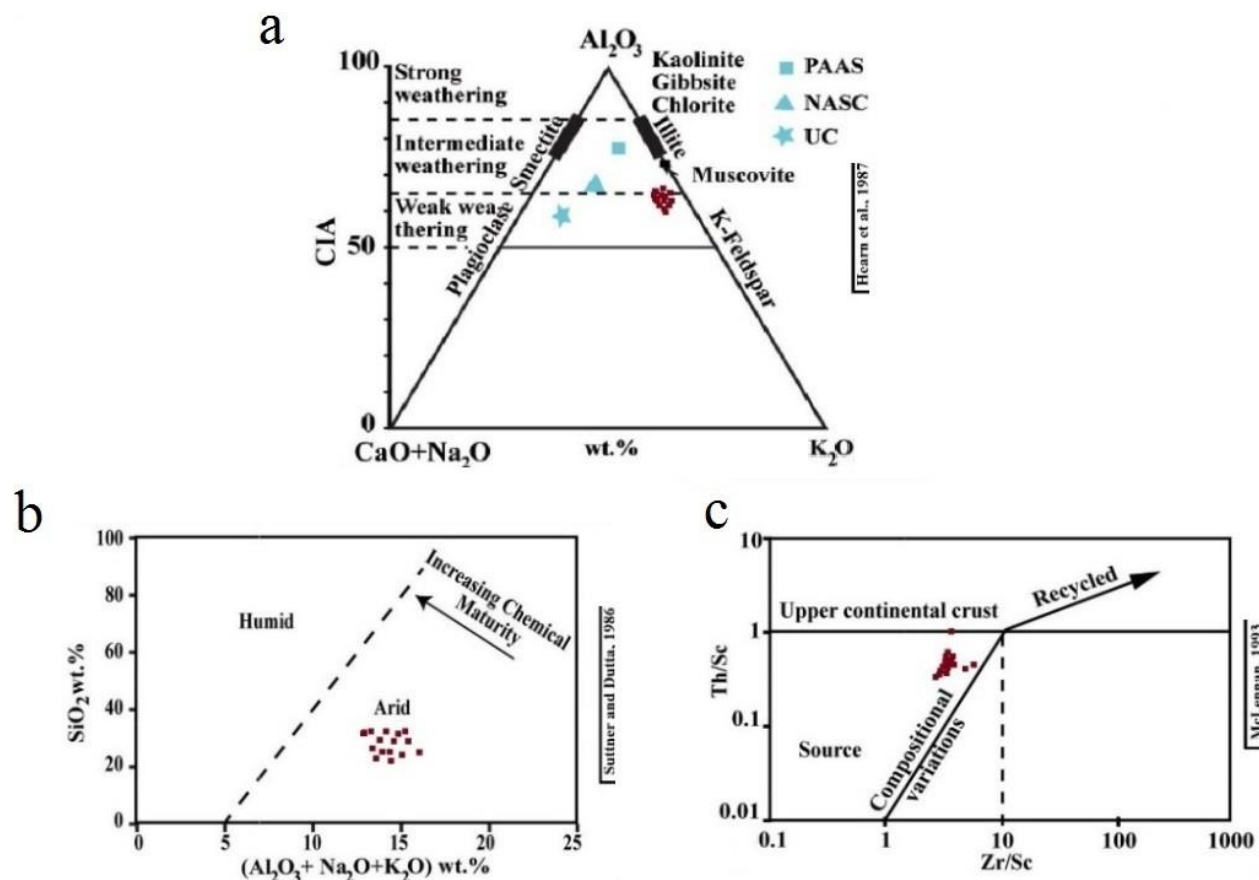
Fig. 8. a) Identifying the location of deposits in sedimentary rocks, b, c) The location of igneous rocks equivalent to the samples based on the main oxides

که مطابق نمودار، نمونه‌ها به مرحلهٔ چرخهٔ مجدد رسوبی نرسیده‌اند و زیر حد پوسته قاره‌ای بالایی قرار دارند که احتمالاً نتیجه زمین‌ساخت فعال در مناطق منشاء است که نشان‌می‌دهد رسوبات از سنگ منشاء با کمترین میزان هوازدگی یا از موادی با کمترین حمل و نقل و رسوب‌گذاری مشتق شده‌اند (شکل ۹).

برای ارزیابی میزان پراکندگی کانی‌های موجود در نهشته‌ها و میزان هوازدگی آن‌ها می‌توان از نمودار مثلثی نسبت  $\text{Na}_2\text{O}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CaO}$  و با در نظر گرفتن شاخص دگرسانی شیمیایی (CIA) استفاده کرد (Hearn et al., 1987). با استناد به این نمودار، نهشته‌های مورد مطالعه هوازدگی ضعیفی متحمل شده‌اند و کانی‌های آن‌ها در راستای تبدیل موسکوویت به ایلیت قرار دارند (شکل ۹).

نکته قابل توجه در بررسی مدل‌های ژئوشیمیایی نهشته‌ها و تعیین خاستگاه و سنگ منشأ در این تحقیق محدودیت استفاده از عناصر  $\text{Zr}$  و  $\text{Nb}$ ،  $\text{Rb}$ ،  $\text{Th}$  است. به دلیل اینکه این عناصر بیشترین تهی‌شدگی را در میان عناصر خاکی کمیاب به واسطهٔ جذب سطحی به کانی‌های رسی و فرایندهای دگرگونی دارند.

با توجه به نمودار نسبت درصد  $\text{SiO}_2$  در مقابل نسبت مجموع درصد اکسیدهای  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  که برای ارزیابی بازسازی شرایط اقلیمی منطقه منشأ سنگ‌های آواری به کار می‌رود (Suttner and Dutta, 1986)، نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق در محدودهٔ آب و هوایی خشک با رسیدگی شیمیایی اندک تشکیل شده‌اند (شکل ۹). برای تعیین منشأ نهشته‌ها می‌توان از نمودار نسبت  $\text{Zr}/\text{Sc}$  در مقابل  $\text{Th}/\text{Sc}$  استفاده کرد (McLennan, 1993)



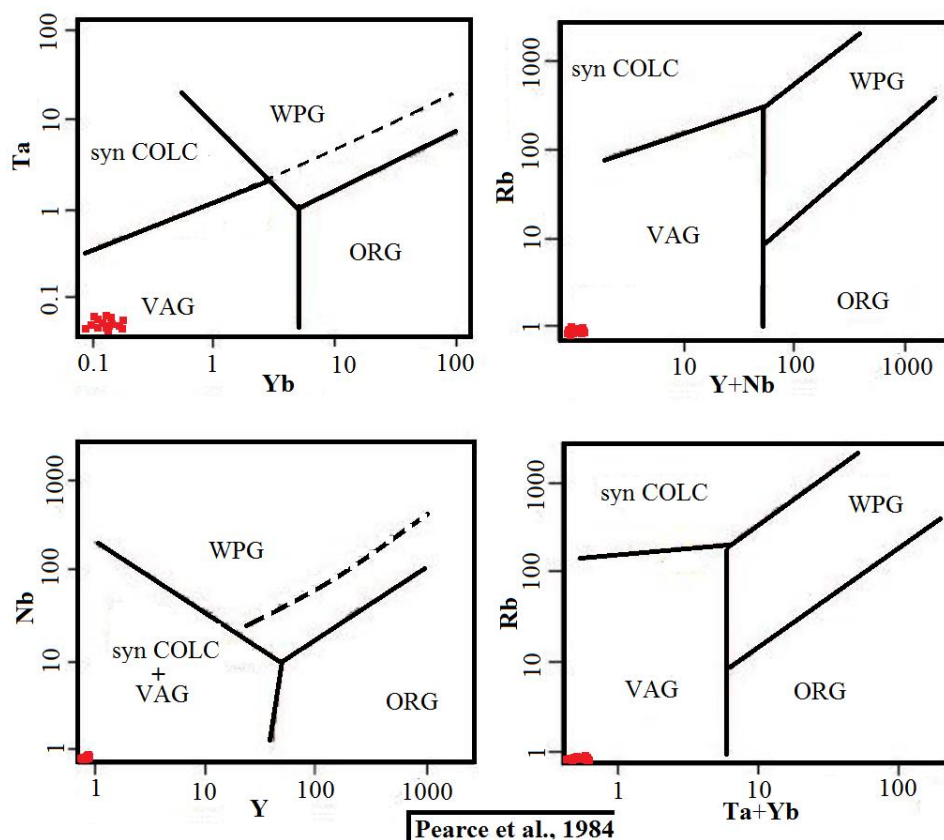
شکل ۹- (a) جایگاه نمونه‌ها در بازه هوازدگی، (b) بازسازی شرایط اقلیمی منطقه، (c) تشخیص چرخه رسوبی نمونه‌ها  
Fig. 9. a) The location of the samples in the weathering interval, b) The reconstruction of the climatic conditions of the region, c) The detection of the sedimentary cycle of the samples

و نسبت بالای عنصری Nb/Ta (۶/۲) دلالت بر نقش پسته قاره‌ای بالایی در تشکیل سنگ‌های منشأ دارد. در این پژوهش با توجه به تهی‌شدگی شدید عناصر Rb، Nb و تهی‌شدگی عناصر Ba، Th و به منظور اثبات نتایج محیط تکتونیکی سنگ‌های منشأ، از نمودارهای نسبت عناصری نیز استفاده شده است. که بر اساس آن‌ها نیز استقرار نمونه‌ها در محدوده VAG بیانگر این است که سنگ منشأ نمونه‌ها در ارتباط با فرایند فرورانش یک ورقه اقیانوسی به زیر یک ورقه قاره‌ای تشکیل شده‌اند. با توجه به پراکندگی نمونه‌ها، نمودار نسبت عناصری Ta/Yb قابل استنادتر از بقیه نمودارها است (شکل ۱۰). نتایج حاصل از این نمودارها با تعیین خاستگاه سنگ منشأ

طبق مطالعات قبلی که بر اساس نسبت‌های اکسیدهای اصلی بررسی شده‌اند، تمامی نمونه‌های مورد مطالعه در دیگرام چند بعدی جدید Verma- Armstrong، جایگاه برخوردی را برای این نهشته‌ها به نمایش گذاشته‌اند و نمودار Roser-Korsch جایگاه فعال قاره‌ای را برای نهشته‌ها نشان داده است (Hoseini et al., 2024). در نمونه‌های این تحقیق نیز با توجه به میانگین نسبت  $(Th/Ta) \times 10^3$ ، احتمال تشکیل آن‌ها در محیط تکتونیکی حاشیه‌های همگرا و فرورانشی وجود دارد. میانگین میزان نسبت  $(Ba/Nb) \times 10^3$  و نسبت  $(Ba/Ta) \times 10^3$  نیز مؤید تشکیل سنگ‌های منشأ در محیط‌های فرورانشی است. میانگین مقادیر مثبت نسبت عنصری  $(Th/Nb) \times 10^3$

مطابقت دارند (Nasiri et al., 2005).

گرانیتوئیدی (سنگ‌های آذرین حد واسط-فلسیک) منطقه اژنا



شکل ۱۰- نمودارهای تفکیک محیط‌های تکتونیکی سنگ منشأ نهشته‌های مورد مطالعه با کانی‌شناسی مشابه گرانیتوئیدها

Fig. 10. Diagrams of tectonic environments of source rocks of the studied deposits with mineralogy similar to granitoids

قوی بین  $\text{Ni}$  و  $\text{Co}$  ( $0/89$ ) و ضریب همبستگی (پیرسون) منفی بین  $\text{HREE/LREE}$  و میزان نسبت  $\text{Ce/Ce}^*$  ( $-0/88$ )، محیط احیایی در تشکیل نهشته‌های این تحقیق نقش بسزایی داشته است (جدول ۶) و نهشته‌های ایستگاه  $\text{P}_2$  بیشترین شرایط احیایی را طی کرده‌اند. در عوض نهشته‌های ایستگاه‌های  $\text{G}_1$  و  $\text{G}_7$  شرایط اکسیدتری را متحمل شده‌اند (شکل ۱۱).

ضریب همبستگی (پیرسون) ضعیف بین  $\text{U}$  و  $\text{Th}$  ( $0/05$ )،  $\text{Zr}$  و  $\text{U}$  ( $0/28$ ) و ضریب همبستگی مثبت قوی بین  $\text{Th}$  و  $\text{Zr}$  ( $0/8$ ) و میزان همبستگی در نمودارهای  $\text{Th/U-CIA}$  ( $r=0/01$ )،  $\text{Th-Al}_2\text{O}_3$  ( $r=0/12$ ) و  $\text{U-Al}_2\text{O}_3$  ( $r=0/31$ ) داده‌هایی هستند که ثابت کرده‌اند کانی زیرکن در پراکندگی عنصر  $\text{Th}$  نقش مؤثری دارد و پراکندگی  $\text{U}$  به هوازدهی بستگی ندارد.

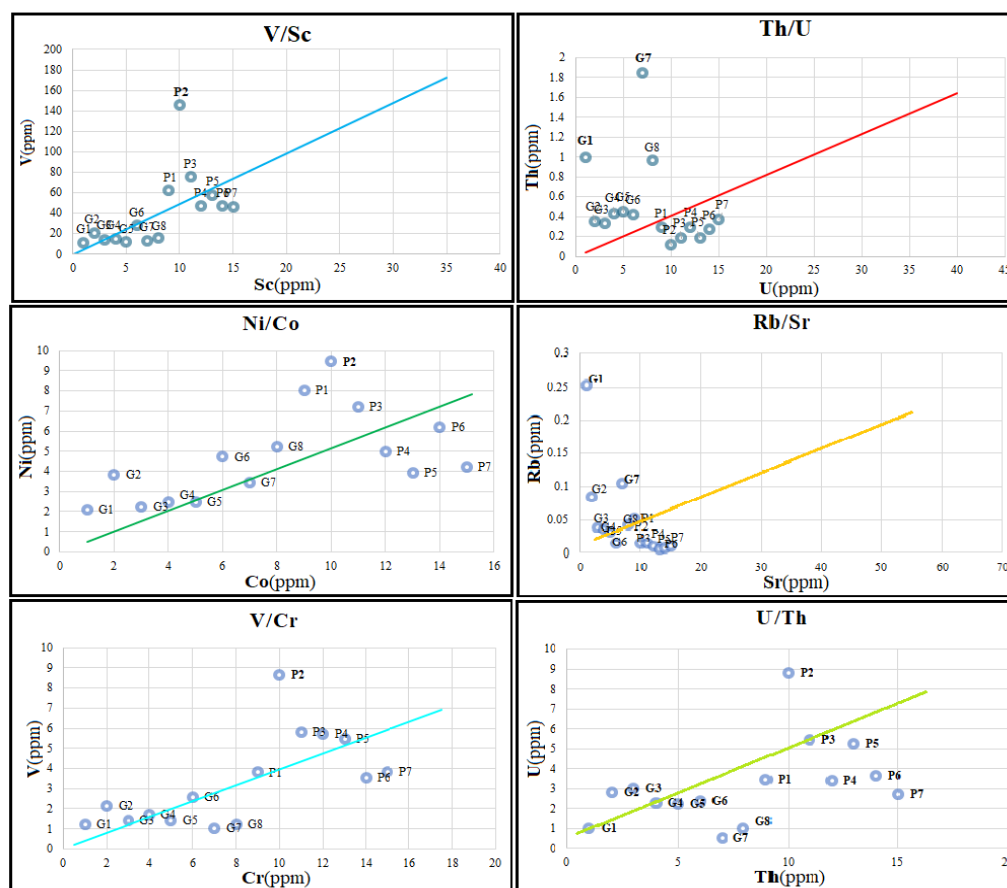
مقدار میانگین شاخص‌های  $\text{CIA}$ ،  $\text{CIW}$ ،  $\text{CIA}'$ ،  $\text{PIA}$  ( $>50$ ) مؤید هوازدهی نسبتاً ملایم و سنگ‌های غیرهوازده و تازه است. میانگین شاخص  $\text{ICV}$  ( $<1$ ) نشانه‌ای از محیط‌های زمین‌ساختی فعال و ابتدای چرخه نهشته‌ها می‌باشد (جدول ۵). میانگین نسبت‌های  $\text{Rb/Sr}$  ( $0/04$ ) و  $\text{Th/U}$  ( $0/49$ ) نشان از هوازدهی اندک نهشته‌ها دارد و بیشترین میزان هوازدهی و فرسایش به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های  $\text{G}_1$  و  $\text{G}_7$  است (شکل ۱۱) و (جدول ۵). میانگین نسبت  $\text{U/Th}$  ( $3/2$ ) در نهشته‌های مورد مطالعه نشان نیز می‌دهد نهشته‌ها از سنگ منشأ با کمترین هوازدهی نشأت گرفته‌اند و در یک محیط احیایی تشکیل شده‌اند (جدول ۶).

بر اساس نتایج نسبت‌های عنصری، میزان  $\text{Mn}^*$ ، میانگین نسبت‌های  $\text{Eu/Eu}^*$ ،  $\text{Ce/Ce}^*$ ، ضریب همبستگی (پیرسون) مثبت

جدول ۵- میزان شاخص‌های هوازدگی

Table 5. The amount of weathering indicators

|                 | CIA           | CIW   | CIW*   | PIA   | ICV  | Th/U    | Rb/Sr    |
|-----------------|---------------|-------|--------|-------|------|---------|----------|
| G1              | 27.03         | 28.37 | 28.69  | 24.63 | 3.18 | 0.99    | 0.25     |
| G2              | 20.08         | 21.04 | 21.13  | 17.11 | 4.66 | 0.35    | 0.08     |
| G3              | 20.66         | 21.39 | 21.45  | 18.52 | 4.38 | 0.33    | 0.03     |
| G4              | 16.08         | 16.83 | 16.88  | 12.76 | 5.93 | 0.43    | 0.03     |
| G5              | 23.43         | 24.38 | 24.47  | 20.85 | 3.87 | 0.44    | 0.01     |
| G6              | 23.16         | 24.45 | 24.53  | 20    | 3.77 | 0.42    | 0.01     |
| G7              | 19.93         | 21.08 | 21.23  | 16.22 | 4.7  | 1.85    | 0.1      |
| G8              | 20.29         | 21.35 | 21.47  | 17.15 | 4.32 | 0.96    | 0.04     |
| P1              | 19.67         | 20.7  | 20.77  | 16.31 | 4.36 | 0.29    | 0.05     |
| P2              | 24.59         | 25.58 | 25.84  | 22.45 | 3.32 | 0.11    | 0.01     |
| P3              | 25.085        | 25.95 | 26.12  | 23.29 | 3.39 | 0.18    | 0.01     |
| P4              | 21.4          | 22.03 | 22.19  | 19.67 | 3.9  | 0.29    | 0.009    |
| P5              | 22.8          | 23.83 | 23.98  | 20.22 | 3.82 | 0.19    | 0.005    |
| P6              | 22.61         | 23.56 | 23.71  | 20.21 | 3.72 | 0.27    | 0.006    |
| P7              | 2.18          | 23.19 | 23.35  | 19.53 | 4.2  | 0.36    | 0.009    |
| Ave             | 20.59         | 22.91 | 23.054 | 19.26 | 4.1  | 0.49    | 0.04     |
| Weathered Value | $\leq 50-100$ |       |        | $>1$  |      | $< 3.8$ | 0.04-3.4 |



شکل ۱۱- نسبت‌های نموداری تشخیص میزان هوازدگی و شرایط احیایی

Fig. 11. Diagrammatic ratios for detecting the amount of weathering and reduction-Oxidation conditions

جدول ۶- میزان شاخص‌های اکسیداسیون-احیاء

Table 6. The amount of reduction-oxidation indicators

|       | V/(V+Ni)    | Mn*          | U/Th       | Th/U        | V/Cr        | Ni/Co      | V/Sc        | Eu/Eu*      | Ce/Ce*      |
|-------|-------------|--------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| G1    | 0.73        | 0.14         | 1          | 0.99        | 1.22        | <b>2.1</b> | <b>11.5</b> | <b>0.64</b> | 0.71        |
| G2    | 0.7         | 0.1          | 2.8        | 0.35        | 2.15        | 3.8        | 20.4        | 0.69        | 0.62        |
| G3    | 0.74        | 0.18         | 3          | 0.33        | 1.44        | 2.2        | 14.4        | 0.69        | 0.61        |
| G4    | 0.73        | 0.12         | 2.3        | 0.43        | 1.72        | 2.5        | 14.7        | 0.73        | 0.77        |
| G5    | 0.72        | 0.18         | 2.2        | 0.44        | 1.42        | 2.5        | 11.7        | 0.77        | 0.77        |
| G6    | 0.71        | 0.28         | 2.3        | 0.42        | 2.6         | 4.7        | 28.2        | 1.07        | 0.65        |
| G7    | 0.65        | <b>0.42</b>  | <b>0.5</b> | <b>1.85</b> | <b>1.04</b> | 3.4        | 13.4        | 1.13        | <b>0.8</b>  |
| G8    | <b>0.6</b>  | 0.21         | 1          | 0.96        | 1.22        | 5.2        | 16.3        | 1.05        | 0.71        |
| P1    | 0.73        | 0.09         | 3.4        | 0.29        | 3.81        | 8          | 62.5        | 0.99        | 0.71        |
| P2    | 0.79        | <b>-0.34</b> | <b>8.8</b> | <b>0.11</b> | <b>8.68</b> | <b>9.4</b> | <b>145</b>  | 0.99        | 0.71        |
| P3    | 0.79        | 0.27         | 5.4        | 0.18        | 5.83        | 7.2        | 75.45       | <b>2.76</b> | <b>0.55</b> |
| P4    | 0.82        | -0.21        | 3.3        | 0.29        | 5.73        | 5          | 47.1        | 1.77        | 0.58        |
| P5    | <b>0.85</b> | -0.12        | 5.2        | 0.19        | 5.47        | 3.9        | 57.5        | 1.61        | 0.61        |
| P6    | 0.75        | -0.16        | 3.6        | 0.27        | 3.55        | 6.1        | 46.8        | 1.82        | 0.57        |
| P7    | 0.82        | -0.11        | 2.7        | 0.36        | 3.83        | 4.2        | 46          | 1.81        | 0.65        |
| Ave   | 0.74        | 0.07         | 3.2        | 0.49        | 3.31        | 4.6        | 40.73       | 1.23        | 0.66        |
| Value | > 0         | 0 <          | > 1.25     | 0-2         | > 2         | > 5        | > 40        | > 1         | < 1         |
|       |             |              |            |             |             |            |             | Anomaly (-) | Anomaly (+) |

## نتیجه‌گیری

بررسی مقاطع نازک میکروسکوپی و آنالیز XRD و نمودارهای تفسیری نهشته‌های رسوبی در این پژوهش، نشان‌دهنده برتری کانی‌های آواری (کوارتز، کانی‌های رسی) و کانی‌های کربناته (کلسیت و دولومیت) است که در کنار آن‌ها کانی‌هایی مانند پیریت، آپاتیت و سولفور و حضور مواد آلی در نهشته‌های رسوبی دال بر شرایط تشکیل آن‌ها در محیط احیایی دارد. پراکندگی کانی‌هایی مانند کوارتز و زیرکن در برخی از مقاطع نشان از شرایط هوازگی بیشتر و شرایط اکسیدان محیط است.

با توجه به نمودارهای سنگ‌شناسی، سنگ منشأ نهشته‌های مورد مطالعه از نظر کانیایی ترکیبی معادل سنگ‌های آذرین فلسیک دارند که محدوده آب و هوایی خشک با رسیدگی شیمیایی اندک تشکیل شده‌اند و به مرحله چرخه مجدد رسوبی نرسیده‌اند. با توجه به میانگین نسبت عناصر جزئی در نمونه‌های این تحقیق و نمودارها، احتمال تشکیل منشأ این نهشته‌ها در محیط تکتونیکی حاشیه‌های همگرا و فروورانشی وجود دارد، به گونه‌ای که پوسته قاره‌ای بالایی در تشکیل سنگ‌های منشأ نقش بسزایی داشته است.

نتایج حاصل از شاخص‌های هوازگی و میانگین نسبت‌های عنصری نشان از هوازگی اندک نهشته‌ها دارد و بر اساس نتایج نسبت‌های عنصری، ضریب همبستگی (پیرسون)، محیط احیایی در تشکیل نهشته‌ها نقش بسزایی داشته است.

نتایج کلی حاصل از نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق حاکی از آن است که میزان هوازگی (اکسیدهای آلومینیوم، منگنز، سدیم، تیتانیوم، منگنز)، کانی زیرکن (عناصر خاکی کمیاب و عناصر جزئی مانند: توریم، زیرکونیوم، نیوبیوم، تانتالیوم)، تشکیل مواد آلی شیل‌های نفتی در شرایط احیایی محیط (نیکل، اورانیوم، وانادیوم، کُبالت، کروم)؛ در کنار پراکندگی کانی‌های رسی (مس، روی)، پدیده جذب-واجذب و جانشینی یون‌ها (استرانسیوم، دگرسانی (روبیديوم) از عوامل اصلی تغییرات ژئوشیمیایی محسوب می‌شوند.

به استناد مطالعات قبلی، منطقه در زون فروورانشی قرار دارد که منشأ آن‌ها ترکیبی معادل گرانودیوریت‌ها داشته‌اند. ولی از نقطه نظر پراکندگی عناصر در نهشته‌ها باید یادآور شد، طبق نتایج ضریب همبستگی پیرسون بین عناصر نهشته‌های مورد مطالعه با میزان مواد آلی موجود در شیل‌های نفتی که به صورت پراکنده در منطقه رخنمون دارند، حضور مواد آلی به تنهایی نقشی در تغلیظ عناصر

فناوری (دکتر حاجیان) مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران و همچنین پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی پژوهشگاه صنعت نفت که در انجام این پژوهش ما را حمایت نمودند، تشکر و قدردانی می شود.

## References

- 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.
- Ansari, M., Asemani, M., Mehrabi, B., Ghorbani, B., 2024. Geochemical evaluation and hydrocarbon potential of the Garau Formation in the Jufair field in Abadan Plain, SW Iran. *Kharazmi Journal of Earth Sciences* 10(2), 421-442.
- Bas, M. L., Maitre, R. L., Streckisen, A., Zanettin, B., IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks., 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of petrology* 27(3), 745-750.
- Brumsack, H. J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232(2-4), 344-361.
- 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.
- Cullers, R. L., 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos* 51(3), 181-203.
- Cullers, R. L., 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(22), 4955-4972.
- Davoudi, A., Lak, R., Bahramabadi, B., 2012. Determination the Origin of the Barium Element in the Sediments of Southern Shores of the Caspian Sea (Case Study: Larym and Farahabad Regions). *Journal of Oceanography* 3(11), 55-63.

نداشته اند و عواملی مانند تغییرات کانیایی، هوازدگی و شرایط اکسیداسیون-احیاء محیطی نیز باید در نظر گرفته شوند.

## قدردانی

- معاونت محترم مدیر در علوم زمین (دکتر معلمی)، ریاست اداره کل زمین شناسی (دکتر عبداللهی فرد) و ریاست محترم پژوهش- 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., Lotfi, M., Rashid Nejad, N., Rashidi, M., 2016. Evaluate geochemical trace elements of Qalikh oil shale (Southwest Aligoodarz) using elemental analysis and rock eval pyrolysis. *Scientific Quarterly Journal of Geosciences* 25(98), 171-180.
- Fiantis, D., Nelson, M., Shamshuddin, J., Goh, T. B., Van Ranst, E., 2010. Determination of the geochemical weathering indices and trace elements content of new volcanic ash deposits from Mt. Talang (West Sumatra) Indonesia. *Eurasian Soil Science* 43, 1477-1485.
- Fitton, J. G., James, D., Kempton, P. D., Ormerod, D. S., Leeman, W. P., 1988. The role of lithospheric mantle in the generation of late Cenozoic basic magmas in the western United States. *Journal of Petrology* 1, 331-349.
- Fulignati, 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.
- Ghalehnoee, M. H., Kohsary, A. H., 2015. The study of distribution of monazite and REE in the Marvast alluvium, Yazd, Iran. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 22(4), 621-630.
- Ghasemi Siani, M., Bayat, S., 2021. Mineralogy and geochemistry of pegmatitic dykes in the Boroujerd-Nezam Abad zone with respect to trace and rare earth elements

- mineralization. *Kharazmi Journal of Earth Sciences* 7(1), 231-248.
- Ghezelbash, R., Maghsoudi, A., Daviran, M., Yilmaz, H., 2019. Incorporation of principal component analysis, geostatistical interpolation approaches and frequency-space-based models for portraying the Cu-Au geochemical prospects in the Feizabad district, NW Iran. *Geochemistry* 79(2), 323-336.
- Harnois, L., Moore, J. M., 1988. Geochemistry and origin of the Ore Chimney Formation, a transported paleoregolith in the Grenville Province of southeastern Ontario, Canada. *Chemical Geology* 69(3-4), 267-289.
- Harris, N. B. W., Duyverman, H. J., Almond, D. C., 1983. The trace element and isotope geochemistry of the Sabaloka igneous complex, Sudan. *Journal of the Geological Society* 140(2), 245-256.
- Hazra, B., Wood, D. A., Mani, D., Singh, P. K., Singh, A. K., 2019. Evaluation of shale source rocks and reservoirs (Vol. 142). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer International Publishing.
- Hearn Jr, P. P., Sutter, J. F., Belkin, H. E., 1987. Evidence for Late-Paleozoic brine migration in Cambrian carbonate rocks of the central and southern Appalachians: Implications for Mississippi Valley-type sulfide mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(5), 1323-1334.
- Hoseini, A. S., Rashidi, M., Daryabandeh, M., 2024. Geochemical investigation and determination of the origin of fluvial terrace deposits of Qolyan River in Qalikh region of Lorestan, Zagros high. *Applied Sedimentology* 12(24), 51-70.
- Hudson-Edwards, K. A., Wright, K., 2011. Computer simulations of the interactions of the (0 1 2) and (0 0 1) surfaces of jarosite with Al, Cd, Cu<sup>2+</sup> and Zn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(1), 52-62.
- Jenner, G. A., Wyman, D. A., 1996. Trace element geochemistry of igneous rocks: geochemical nomenclature and analytical geochemistry. Trace element geochemistry of volcanic rocks: applications for massive sulfide exploration. Edited by DA Wyman. Geological Association of Canada, Short Course Notes 12, 51-77.
- Jones, B., Manning, D. A., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical geology* 111(1-4), 111-129.
- Kimura, H., Watanabe, Y., 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology* 29 (11), 995-998.
- Kochenov, A. V., Baturin, G. N., 2002. The paragenesis of organic matter, phosphorus, and uranium in marine sediments. *Lithology and Mineral Resources* 37, 107-120.
- Langmuir, D., 2004. Issue paper on the environmental chemistry of metals. US Environmental Protection Agency.
- Lavergren, U., Åström, M. E., Bergbäck, B., Holmström, H., 2009. Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction.
- Liao, X., Zhang, J., Li, J., Chigira, M., Wu, X., 2015. Study on the chemical weathering of black shale in northern Guangxi, China. *Proceedings of the 10 Asian Regional Conference of IAEG, Kyoto, Japan*, 26-29.
- Ling, S., Wu, X., Ren, Y., Sun, C., Liao, X., Li, X., Zhu, B., 2015. Geochemistry of trace and rare earth elements during weathering of black shale profiles in Northeast Chongqing, Southwestern China: their mobilization, redistribution, and fractionation. *Geochemistry* 75(3), 403-417.
- Liu, Y., Zhou, K., Cheng, Q., 2017. A new method for geochemical anomaly separation based on the distribution patterns of singularity indices. *Computers & Geosciences* 105, 139-147.
- Liu, C., Liu, J., Wang, J., Yang, L., Wu, J., Jia, L., 2013. Geochemical characteristics of rare earth elements and their implications for the Huachanggou gold deposit in Shaanxi Province, China. *Journal of Rare Earths* 31(2), 215-226.
- McLennan, S. M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2(4).
- McLennan, S. M., Hemming, S., McDaniel, D. K., Hanson, G. N., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics.
- McLennan, S. M., 1993. Weathering and global denudation. *The Journal of Geology* 101(2), 295-303.
- Middlemost, E. A., 1994. Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth-science reviews* 37(3-4), 215-224.
- 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).
- Nasiri, A., Zarei Sahamieh, R., Ahmadi Khalaji, A., Emami Meybodi, M.R., 2005. Mineralogy, geochemistry and investigation of the tectonic origin of the Deh Sefid-Faraj Abad granitoid massif (north of Azna). 23<sup>rd</sup> symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran (in persian).
- Nesbitt, H., Young, G. M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *nature* 299(5885), 715-717.
- National Iranian Oil Company-Exploration Management (NIOC.exp)., 2013. Geological report of Qalikh 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 setting. *Journal of African Earth Sciences* 147, 623-632.
- Pearce, J. A., Harris, N. B., Tindle, A. G., 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of petrology* 25(4), 956-983.
- Pi, D. H., Liu, C. Q., Shields-Zhou, G. A., Jiang, S. Y., 2013. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments. *Precambrian Research* 225, 218-229.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E., Siever, R., 1972. Sand and Sandstone. 618 p.
- Pourshaban, A., Yazdi, M., Adabi, M. H., Daryabandeh, M., 2022. Factors affecting trace elements enrichment and its interaction with organic materials in Qalikouh oil shale. *Applied Sedimentology* 9(18): 76-96 (in persian).
- 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).
- Smith, M. P., Henderson, P., Jeffries, T. E. R., Long, J., Williams, C. T., 2004. The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn an Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. *Journal of Petrology* 45(3), 457-484.
- Suttner, L. J., Dutta, P. K., 1986. Alluvial sandstone composition and paleoclimate; I, Framework mineralogy. *Journal of Sedimentary Research* 56(3), 329-345.
- Toulabi Nejad, E., Ahamadi Khalaji, A., Ebrahimi, M., Biabangard, H., & Esmaeili, R., 2021. Petrology, Geochemistry and tectono-magmatic setting of Estand granitoid, southwest of Birjand, East of Lut block. *Kharazmi Journal of Earth Sciences* 7(1), 177-206.
- Usman, A. R. A., 2008. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma* 144(1-2), 334-343.
- Valipour Hafshejani, F., Shabanian Borjani, N., Davodian Dehkordi, A.R., Karimi Dehkordi, M., 2018. Provenance rock, weathering conditions and tectonic setting determination of quartzofeldspathic schists from the Sovordydosha valley, the NW of Zayandeh-Rud lake, Sanandaj-Sirjan Zone. *Kharazmi Journal of Earth Sciences* 4 (1) :89-106 (in persian).
- Wei, W., Ling, S., Li, X., Sun, C., Feng, J., Luo, J., He, C., 2025. Mineral-dependent release, migration and enrichment of toxic elements during black shale weathering: An integrated study from profile scale to mineral scale. *Journal of Hazardous Materials* 487, 137119.
- Wignall, P. B., Twitchett, R. J., 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. *Science* 272(5265), 1155-1158.
- Yamamoto, K., Sugisaki, R., Arai, F., 1986. Chemical aspects of alteration of acidic tuffs and their application to siliceous deposits. *Chemical Geology* 55(1-2), 61-76.