

## مدل‌سازی دیرینه محیطی با استفاده از ایزوتوپهای پایدار اکسیژن و کربن در کربنات‌های پدوژنیک و سیمانی حوضه آبخیز رودخانه سقز

محمد مهدی حسین‌زاده؛ کاظم نصرتی؛ خبهات آذرفشی  
تاریخ وصول: ۱۳۹۵/۹/۲۵، تاریخ تایید: ۱۳۹۵/۱۱/۲۹

### چکیده

ترکیب ایزوتوپی کربن و اکسیژن در کربنات‌های پدوژنیک به‌عنوان ابزار مهمی جهت بازسازی شاخص‌های محیطی گذشته مانند دما، بارندگی مؤثر و غلظت گاز کربنیک اتمسفری در زمان تشکیل کربنات‌ها و شناسایی تاریخچه پوشش گیاهی و فهم فرآیندهای ژئومورفیک به‌کار گرفته شده‌اند. در این مطالعه ۱۶ نمونه، شامل ۸ نمونه از کربنات‌های پدوژنیک افق خاک قدیمی و ۸ نمونه از سیمان‌های کربناتی کنگلومراهای رودخانه‌ای برای آنالیز ترکیبات ایزوتوپی اکسیژن و کربن در حوضه آبخیز رودخانه مورد استفاده قرار گرفتند. مقادیر پایین  $\delta^{18}\text{O}$  نشان داد که دمای هوا در زمان تشکیل کربنات‌ها  $7/9$  درجه سانتی‌گراد بوده که حدود  $5/5$  درجه سانتی‌گراد نسبت به زمان حاضر سردتر است. مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  در زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک و تکامل پروفیل خاک، ترکیب غالب از پوشش گیاهی C4 را نشان می‌دهد؛ اکوسیستم‌های با غالبیت گیاهان C4 دارای فصل رشد در دوره گرم سال با تنش رطوبتی قابل ملاحظه هستند. بررسی همبستگی میان مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  و  $\delta^{13}\text{C}$  در دو نوع کربنات پدوژنیک و سیمانی بیانگر آن است که مقدار این همبستگی در کربنات‌های پدوژنیک بیش‌تر بوده و احتمالاً نشان از آن دارد که آب بارش و  $\text{CO}_2$  موجود در خاک (نرخ تنفس گیاهان) عوامل اصلی کنترل‌کننده این مقادیر هستند؛ اما در مورد کربنات‌های سیمانی باید گفت که فعالیت آب‌های زیرزمینی، ارگانسیم‌ها و منابع کربنات اولیه هم می‌توانند بر مقادیر ایزوتوپی کربن نمونه‌های سیمانی کنگلومرا تأثیرگذار باشند.

کلیدواژگان: کربنات پدوژنیک، ایزوتوپ پایدار، گیاهان C3 و C4، حوضه آبخیز سقز.

۱. دانشیار دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی تهران

۲. دانشیار ژئومورفولوژی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی تهران

۳. دانشجوی دکتری ژئومورفولوژی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی تهران، نویسنده مسئول، ۰۹۱۸۹۷۶۳۵۹۷

khabat.derafshi@gmail.com

## مقدمه

افق کربنات پدوژنیک حاصل تجمعات کربناته است که در اثر انحلال، انتقال و رسوب مجدد کربنات‌هایی شکل می‌گیرد که یا در مواد مادری خاک‌ها حضور دارند و یا منتقل شده از واحدهای دیگر هستند (افتخاری و محمودی، ۱۳۹۰؛ Blank and Forsberg, 1990). کربنات پدوژنیک می‌تواند به صورت ذرات ریز پراکنده<sup>۱</sup>، توده<sup>۲</sup>، نودل<sup>۳</sup>، سخت‌گره<sup>۴</sup>، کریستال و قشر سخت<sup>۵</sup> در پروفیل مشاهده شود (ثروتی و همکاران، ۱۳۹۰). این افق‌های تجمع کربنات ثانویه در نتیجه فرآیندهای انحلال، انتقال و رسوب کربنات کلسیم و دیگر کربنات‌ها تشکیل و در خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک به فرم‌های سیمانی نشده و یا به صورت سیمانی و سخت شده وجود دارند (Buol et al., 2003). این افق‌ها در توالی‌های زمین‌شناختی به نام کالچ<sup>۶</sup> یا کالکریت نامیده می‌شوند و در توالی‌های رسوبی کواترنری به فراوانی مشاهده می‌گردند (بیات و همکاران، ۱۳۸۹). کالکریت‌ها محصولی از فرآیند قاره‌ای هستند که در آن کربنات کلسیم در/ بجای خاک قبلی، سنگ، رسوب و یا مواد هوازده تجمع یافته است (Wright and Tucker, 1991; Eren, 2011). مطالعه کالکریت‌ها و کربنات‌های پدوژنیک در تفسیر شرایط محیطی و اقلیمی کواترنری و فهم فرآیندهای تکوین لندفرم‌ها دارای اهمیت می‌باشند (Tandon and Kumar, 1999).

تجمع مواد آلی و کربنات‌های پدوژنیک معمولاً در خاک‌های با زهکشی مناسب، تحت تأثیر اقلیم، مواد مادری و پوشش گیاهی در شرایط اقلیمی نیمه خشک تا نیمه مرطوب و از فرآیند تعادلی کربنات - بیکربنات و انتقال یون بیکربنات تشکیل می‌شوند (Sheldon and Tabor, 2009). به‌طور کلی، برای تشکیل و تجمع کربنات‌های پدوژنیک چهار مدل اصلی تجزیه در جا و رسوب مجدد (Blank and Tynes, 1965; Treadwell-Steiz and McFadden, 2000)، جریان کاپیلار به سمت بالا از آب زیرزمینی کم عمق<sup>۷</sup> (Nikiforoff, 1937)، مدل‌های

- 
1. Finely Dissemination
  2. Mass
  3. Nodule
  4. Concretion
  5. Caliche
  6. Calcrete
  7. Per-ascensum Model

بیوژنیک مختلف و مدل از بالا به پایین که شامل محلول‌های غنی از کربنات به صورت نزولی در آب در حال نفوذ است و به شکل جبهه مرطوب ترسیب خواهد شد<sup>۱</sup> (Gile et al., 1966)، وجود دارد؛ مدل از بالا به پایین به‌طور معمول بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است. ترکیب ایزوتوپی کربنات‌های پدوژنیک در تعادل ایزوتوپی با محیط زمان خود تشکیل شده‌اند و قابلیت مناسبی برای بازسازی شرایط اقلیمی و محیطی گذشته دارند (Han et al., 1996; Dworkin et al., 2005). ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن و کربن در کربنات‌ها که فاقد فرآیندهای رادیواکتیو طی زمان بوده و پایدار هستند، شواهدی برای تغییرات اکولوژیکی و اکوژئومورفیک چشم‌اندازهای مناطق خشک و نیمه خشک ارائه می‌کنند (Khademi and Mermut, 1999; Monger et al., 1998). ترکیب ایزوتوپی اکسیژن ( $\delta^{18}\text{O}$ ) کربنات‌های پدوژنیک وابسته به ترکیب ایزوتوپی اکسیژن در آب بارش با مقدار تفکیک ایزوتوپی در خاک است (Dworkin et al., 2005; Ryskov et al., 2008)؛ پس حاوی اطلاعاتی درباره تغییر اقلیم می‌باشند.

ترکیبات ایزوتوپی کربن در کربنات‌های پدوژنیک توسط سیگنال  $\text{CO}_2$  در هوای خاک کنترل می‌شود که خود توسط اکولوژی منطقه و نسبت گیاهان  $\text{C}_3$  به  $\text{C}_4$  و همچنین CAM در اکوسیستم محلی تعیین می‌شود (Cerling and Quade, 1993; Liu et al., 1996). گیاهان  $\text{C}_3$  شامل درخت‌ها، بوته‌ها و گراس‌های سردسیری با مقادیر ایزوتوپی کربن بین  $\% 20$  - تا  $\% 35$  - با مقدار میانگین  $\% 27$  - هستند که تحت شرایط محیطی با فشار بالای  $\text{CO}_2$  اتمسفری تکامل پیدا کرده‌اند. گیاهان  $\text{C}_4$  مشخصه مناطق حاره‌ای و جنب حاره‌ای بوده و طی ترشکاری در پاسخ به فشار پایین گاز  $\text{CO}_2$  اتمسفری تکامل پیدا نموده‌اند. اکوسیستم‌های با غالبیت گیاهان  $\text{C}_4$  دارای فصل رشد در دوره گرم سال با تنش رطوبتی قابل ملاحظه هستند و مقادیر ایزوتوپی کربن در آن‌ها دامنه‌ای از  $\% 9$  - تا  $\% 17$  - با مقدار میانگین  $\% 13$  - دارد. گیاهان  $\text{C}_3$  در مقایسه با گیاهان  $\text{C}_4$  در در محیط‌های مرطوب، سردتر و با آفتاب کم‌تر وجود دارند؛ بنابراین گیاهان  $\text{C}_4$  معمولاً بهتر از گیاهان  $\text{C}_3$  در اقلیم‌های گرم یا خشک و گیاهان  $\text{C}_3$  بهتر از گیاهان  $\text{C}_4$  در اقلیم‌های سرد و مرطوب رشد

---

## 1. Per-descensum Model

می‌کنند (Cerling and Quade, 1993; Akhiani et al., 1997; Schaetzl and Anderson, 2005). مطالعه ایزوتوپ‌های پایدار در کربنات‌های پدوژنیک بر روی سطوح ژئومورفیک مخروط افکنه‌ای در جنوب آریزونا (Liu et al., 1996)، بررسی ایزوتوپ‌های پایدار کربن و اکسیژن در پیدمنت‌ها و پلایای تگزاس (Monger et al., 1998)، ترکیب ایزوتوپی کربن و اکسیژن کربنات پدوژنیک و ارتباط آن با اقلیم و اکولوژی در آریزونا جنوبی (Kowler, 2007)، بررسی تغییرات داده‌های ایزوتوپی محلی و ناحیه‌ای در آفریقای جنوبی با استفاده از کربنات‌های خاک قدیمی (Levin et al., 2011) و تأثیرات محیطی و دامنه ایزوتوپی کربن کربنات‌های خاک قدیمی در حوضه آبخیز Bighorn هلند (Abels et al., 2016) نمونه‌ای از مطالعات محدود درباره کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار در پژوهش‌های ژئومورفولوژی است. در مجموع ترکیب ایزوتوپی کربن و اکسیژن در کربنات‌های پدوژنیک به عنوان ابزار مهمی جهت بازسازی شاخص‌های محیطی گذشته مانند دما، بارندگی مؤثر و غلظت گاز کربنیک اتمسفری در زمان تشکیل کربنات‌ها و شناسایی تاریخچه پوشش گیاهی و فهم فرآیندهای ژئومورفیک بکار گرفته شده‌اند.

(Monger et al., 1998; Khademi and Mermut, 1999; Tandon and Kumar, 1999; Achyuthan et al., 2007)

بیات و همکاران (۱۳۸۹) در پژوهشی با عنوان ایزوتوپ‌های پایدار و تغییرات پالئوآکولوژیک در سطوح ژئومورفیک اصفهان، به بررسی شرایط اکولوژیکی و اقلیمی در زمان تکوین این سطوح پرداختند و سه بدون خاک را بر روی سطوح ژئومورفیک یک مخروط افکنه در شرق اصفهان انتخاب و مطالعه کردند. پوشش گیاهی گذشته را با استفاده از ترکیب ایزوتوپی کربن در کربنات‌های پدوژنیک و درصد پوشش گیاهی فعلی را از آنالیز ایزوتوپی مواد آلی خاک‌ها محاسبه نمودند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که در مجموع در شرق اصفهان گسترش گیاهان C4 طی دوره‌های مرطوب‌تر با مقادیر پایین  $\delta^{18}\text{O}$  (دوره‌های یخبچالی) رخ داده است. با توجه به آنکه دوره‌های سرد و مرطوب به‌عنوان شرایط مناسب برای گسترش گیاهان C4 بیان شده است، بنابراین گسترش گیاهان C4 در این شرایط نشانگر نقش فاکتوری غیر از دما و بارش بر اکولوژی منطقه مورد مطالعه است. در واقع به‌نظر می‌رسد که کاهش غلظت گاز کربنیک اتمسفری طی دوره‌های یخبچالی به‌عنوان فاکتور اولیه در غالبیت گیاهان C4، پایداری چشم‌انداز و تکامل پدوژنیک خاک‌ها مؤثر بوده است. بیات و همکاران (۱۳۹۲)، ترکیب

ایزوتوپی اکسیژن را در کربنات‌های پدوژنیک دو خاک قدیمی در فلات لسی ایران مورد مطالعه قرار دادند. یافته‌های آن‌ها نشان داد که تشکیل کربنات‌های پدوژنیک طی هولوسن ابتدایی و میانی (در خاک‌های ۱ و آخرین دوره یخچالی در افق‌های Btk خاک‌های ۱ و ۴) نشان‌دهنده وجود مقدار بارش بیش‌تر از شرایط فعلی طی آخرین دوره‌های بین یخچالی (MIS1 و MIS2) در منطقه مورد مطالعه است. کاربرد مدل‌های تخمین دماهای گذشته هم نشان داد که دما طی هولوسن (ابتدایی تا میانی) حدود ۱ درجه سانتی‌گراد کم‌تر از شرایط فعلی و در آخرین دوره بین یخچالی احتمالاً حدود ۴ درجه سانتی‌گراد بیش‌تر از شرایط فعلی بوده است.

در مجموع، در ایران تاکنون رابطه بین سطوح ژئومورفیک و ایزوتوپ‌های پایدار در کربنات‌های پدوژنیک مناطق نیمه‌خشک تا نیمه مرطوب جهت بازسازی شرایط دیرینه اقلیمی کم‌تر مورد مطالعه قرار گرفته است و اطلاعات بسیار اندکی در باره تغییرات اقلیمی و محیطی اواخر کواترنری در این مناطق وجود دارد. این در حالی است که شناخت تغییرات اقلیمی و محیطی گذشته در پیش‌بینی‌ها و برنامه‌ریزی‌های آینده دارای اهمیت بسیاری می‌باشد. در پژوهش حاضر، با رویکردی جدید، علاوه بر بررسی ترکیب ایزوتوپی کربنات‌های پدوژنیک، از ترکیب ایزوتوپی سیمان‌های کربناتی رسوبات سخت شده یا کنگلومرای پادگانه‌های رودخانه‌ای (Burns and Matter, 2006) هم برای بررسی شرایط اقلیمی و اکولوژیکی در زمان تشکیل آن‌ها به منظور مدل‌سازی دیرینه اقلیم حوضه آبخیز رودخانه سقز طی کواترنری استفاده می‌شود. ترکیب ایزوتوپی سیمان‌های کربناتی کنگلومراهای رودخانه‌ای در زون‌های نیمه اشباع<sup>۱</sup> یا اشباع<sup>۲</sup> تشکیل شده و سیگنال‌های مناسبی از رژیم‌های بارشی و حرارتی در زمان تشکیل آن‌ها بدست می‌دهند.

## مواد و روش‌ها

### - ویژگی‌های زمین‌شناسی و ژئومورفولوژی حوضه

حوضه آبخیز رودخانه سقز با مساحتی معادل ۸۳۵ کیومترمربع از ۳۶ درجه تا ۳۶ درجه و ۱۷

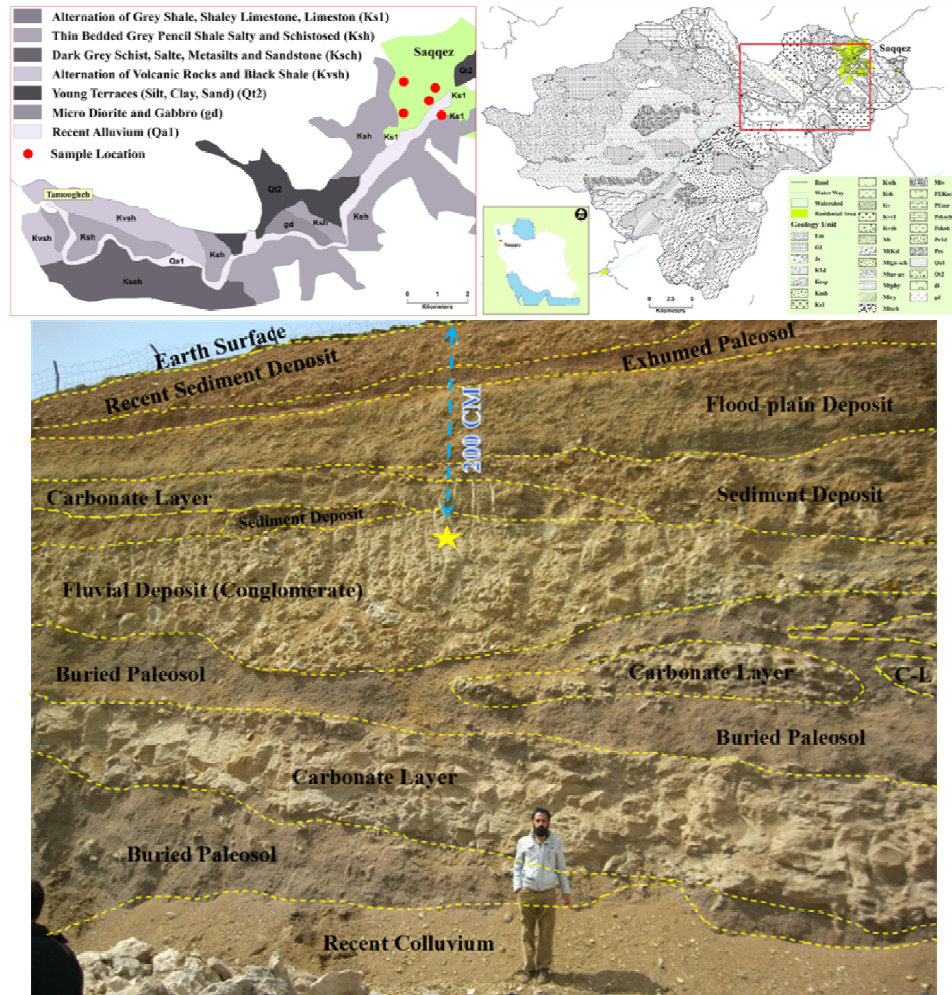
- 
1. Vadose
  2. Phreatic

دقیقه عرض شمالی و ۴۵ درجه و ۴۶ دقیقه تا ۴۶ درجه و ۱۹ دقیقه طول شرقی گسترش یافته است (شکل ۱). از دیدگاه تقسیم‌بندی‌های زمین‌ساختی، در حاشیه شمال غربی نوار دگرگونی سنندج - سیرجان و در حقیقت در محل تلاقی این زون با زون‌های ساختاری خوی - مهاباد و البرز - آذربایجان واقع شده است. از دیدگاه مورفولوژی، مناطق میانی حوضه مورد مطالعه که به‌طور عمده از سنگ‌های آواری و آتشفشانی کرتاسه پدید آمده‌اند، دارای توپوگرافی ملایم و به‌صورت تپه‌های کم ارتفاع با سطوح فرسایش هموار است. بخش‌های آهکی و دولومیتی کرتاسه زیرین و الیگو - میوسن فرسایش خشن دارند و مناطق مرتفع را تشکیل می‌دهند. در بخش‌هایی که سنگ‌های دگرگونی قدیمی گسترش دارند، بخش‌های شیستی توپوگرافی به نسبت خشنی دارند؛ ولی نهشته‌های شیلی سازند کهر(کاهار) توپوگرافی ملایمی را به صورت تپه‌های کم ارتفاع نشان می‌دهند. در این منطقه توده گرانیستی نیز توپوگرافی خشن‌تری را نسبت به سنگ‌های پیرامون نشان می‌دهد. دره‌هایی که در نتیجه حفر رودخانه‌ها پدید آمده‌اند، علاوه بر فرسایش ناشی از جریان‌ات آب، تابع شرایط تکتونیکی و عملکرد گسل‌ها هستند؛ به‌طوری‌که حتی در مناطق یکنواخت از نظر لیتولوژی، همچون فیلیت‌های کرتاسه که پهنه‌ی گسترده‌ای را اشغال کرده‌اند و در مناطق پویای تکتونیکی، که گسل‌های خطی پرشیب وجود دارد، دره‌های ژرف و خطی با پیچ و خم‌هایی با طول موج کوتاه، در مسیر رودها واقع شده‌اند.

### روش پژوهش

ایزوتوپ‌های پایدار ابزار قدرتمندی برای مطالعات محیطی هستند؛ زیرا که بیش‌تر عناصر حداقل در یک ایزوتوپ به‌صورت طبیعی انباشته‌تر می‌باشند. در این میان، بیش‌ترین مطالعات متوجه کربن ( $C^{13}/C^{12}$ )، اکسیژن ( $O^{18}/O^{16}$ )، هیدروژن ( $H^2/H$ ) و نیتروژن ( $N^{29}/N^{28}$ ) است که در مواد آلی (گیاهان و جانوران) ترکیبات غیرآلی (آب، خاک، سنگ، فسیل و ...) بر قابل ردیابی هستند (Griffiths, 1998). در این مطالعه ۱۶ نمونه، شامل ۸ نمونه از کربنات‌های پدوژنیک افق خاک قدیمی و ۸ نمونه از سیمان کربناتی کنگلومراهای رودخانه‌ای برای آنالیز ترکیبات ایزوتوپی اکسیژن و کربن به آزمایشگاه ایزوتوپی دانشکده علوم زمین دانشگاه اتاوا

کاناتادا<sup>۱</sup> فرستاده شد. جدول ۱ مشخصات نمونه‌ها و شکل ۲ ویژگی‌های رسوب‌شناسی آن‌ها را در موقعیت برداشت نشان می‌دهد. در مجموع بر روی ۱۶ نمونه آنالیز ایزوتوپ اکسیژن به انجام رسیده است که جهت بررسی دقت کار از هر هفت نمونه یک نمونه دوبار آنالیز شد.



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی و نقشه زمین‌شناسی حوضه آبخیز رودخانه سقز، بازه‌ای از رودخانه به طول ۱۳ کیلومتر و موقعیت نمونه‌های برداشت شده برای مطالعات ایزوتوپی؛ عکس پایین ویژگی‌های چینه‌نگاری یکی از محل‌های برداشت نمونه را نشان می‌دهد.

1. G.G. Hatch Stable Isotope Laboratory, University of Ottawa, Faculty of Earth Science, Canada

ترکیب ایزوتوپی کربن و اکسیژن کربنات‌های پدوژنیک به روش طیف‌سنجی جرمی شتابنده<sup>۱</sup> انجام گرفت و نسبت‌های ایزوتوپی اکسیژن در نمونه‌ها برحسب استاندارد Pee Dee Belemnite (pdb) محاسبه شده است. فراوانی ایزوتوپ‌های پایدار با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود.



شکل ۲. موقعیت و مشخصات نمونه‌های برداشت شده برای مطالعات ایزوتوپ کربن و اکسیژن، الف. پارک شهر؛ رسوبات سخت شده با کراست کربناتی و جهت رسوبگذاری مشخص (ایمبریکاسیون<sup>۲</sup>): ب. پارک شهید رضا؛ رسوبات سخت شده با قطعات گراولی ریز و درشت سیمانی شده؛ ج. پارکانه مخابرات: کراست‌های کربناتی با رنگ روشن در پس‌زمینه گراول‌های رودخانه‌ای؛ د. پارکانه پل هوایی: رسوبات سخت شده با قطعات گراولی تخریبی و آتشفشانی؛ ه. نمونه‌برداری سیستماتیک با فاصله یک متر از افق‌های کربنات سیمانی شده (کلکریت) لایه‌های پایین و بالا.

$$\delta (\%) = [(R_{\text{Sample}} / R_{\text{Standard}}) - 1] \times 1000 \quad \text{رابطه ۱}$$

در معادله بالا،  $R_{\text{Sample}}$  و  $R_{\text{Standard}}$  به ترتیب نسبت ایزوتوپ‌های سنگین ( $^{18}\text{O}$  یا  $^{13}\text{C}$ ) به سبک ( $^{16}\text{O}$  یا  $^{12}\text{C}$ ) برای نمونه مورد مطالعه و نمونه استاندارد می‌باشند و  $\delta$  ترکیب ایزوتوپ مورد

1. Accelerated Mass Spectrometry
2. Imbrication



نظر در نمونه را نسبت به نمونه استاندارد نشان می‌دهد. مقادیر مثبت  $\delta$  نشان دهنده غنی شدن نمونه از ایزوتوپ‌های سنگین و مقادیر منفی نشان‌دهنده کاهش ایزوتوپ‌های سنگین و افزایش ایزوتوپ‌های سبک در نمونه است (Faure, 1986).

ترکیبات ایزوتوپی نمونه‌ها بر اساس مقیاس مرسوم  $\delta$  به صورت بخش در هزار تعریف و دقت آنالیزهای اندازه‌گیری‌ها  $\pm 0.1$  در هزار بر حسب استاندارد  $^1\text{vpdb}$  گزارش شده است. همچنین رابطه‌های ۲ و ۳ جهت تبدیل این استاندارد به استاندارد  $^2\text{vsmow}$  پیشنهاد شده است.

$$\text{VPDB-VSMOW } \delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}} = 1.0309 \delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}} + 30.92 \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$\text{VSMOW-VPDB } \delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}} = 0.97001 \delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}} - 29.99 \quad (\text{رابطه ۳})$$

### جدول ۱. مشخصات نمونه‌های انتخاب شده برای مطالعات ایزوتوپ کربن و اکسیژن

کد نمونه	توصیف	زمان برداشت نمونه
IS-LB-2	افق کربناته سیمانی شده (لایه پایینی)، رسوب آبرفتی متاثر از خاکزایی	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
IS-LB-5		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
IS-LB-8		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
IS-LB-10		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
IS-UB-1	افق کربناته سیمانی شده (لایه بالایی)، رسوب آبرفتی متاثر از خاکزایی	۱۳۹۵/۰۱/۰۶
IS-UB-4		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
IS-UB-7		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
IS-UB-10		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-2-7	رسوبات سخت شده دشت سیلابی	۱۳۹۳/۰۹/۱۲
SQ-MOT-1	نمونه ماسه‌ای سخت شده لنز ماسه‌ای پادگانه رودخانه‌ای	۱۳۹۵/۰۱/۱۲
95-SQ-8	کنگومرا با سیمان کربناته از نوع کلسیت و همچنین دولومیت	۱۳۹۵/۰۱/۰۵
95-SQ-5	کنگومرای سخت شده با سیمان کربناته از نوع کلسیت	۱۳۹۵/۰۱/۰۵
SQ-PST-1		۱۳۹۵/۰۱/۱۲
SQ-MSC-4		۱۳۹۵/۰۱/۱۲
SQ-PK-CC-1		۱۳۹۵/۰۱/۰۶
SQ-PK-CC-2		۱۳۹۵/۰۱/۰۶

1. Pee Dee Belemnite
2. Standard Mean Ocean Water

در ادامه، برای برآورد کمی دمای گذشته (T) با استفاده از مقادیر ایزوتوپی اکسیژن در کربنات‌ها ( $\delta^{18}\text{O}$ ) و مدل‌های چند جمله‌ای رگرسیونی (رابطه ۴) محاسبه می‌شود.

$$\delta^{18}\text{O} = 0.49T - 12.65 \quad (\text{رابطه ۴})$$

در این رابطه، T میانگین دمای سالانه بر حسب درجه سانتی‌گراد و  $\delta^{18}\text{O}$  مقادیر ایزوتوپی اکسیژن در کربنات‌های پدوژنیک بر حسب واحد pdb می‌باشد. لازم به ذکر است که معادله مدل رگرسیونی از بانک اطلاعاتی روابط فعلی بین دما و کربنات‌های پدوژنیک حاصل شده است (Dworkin et al., 2005).

به منظور مشخص نمودن وضعیت پوشش گیاهی منطقه در گذشته از مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  در کربنات‌های ثانویه بر اساس رابطه ۵ استفاده می‌شود.

$$\%C4 = (\delta^{13}\text{C}_{\text{Samp}} - \delta^{13}\text{C}3) / (\delta^{13}\text{C}4 - \delta^{13}\text{C}3) \times 100 \quad (\text{رابطه ۵})$$

در این رابطه،  $\delta^{13}\text{C}4$  و  $\delta^{13}\text{C}3$  مقادیر ایزوتوپی کربن در پوشش گیاهی خالص C4 و C3 است که به ترتیب معادل ۲۷- و ۱۳- در هزار در نظر گرفته شده است (Cerling and Quade, 1993)؛  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Samp}}$  هم نسبت ایزوتوپی کربن در نمونه کربنات پدوژنیک یا سیمان کربناتی کنگلومرا است.

## نتایج و بحث

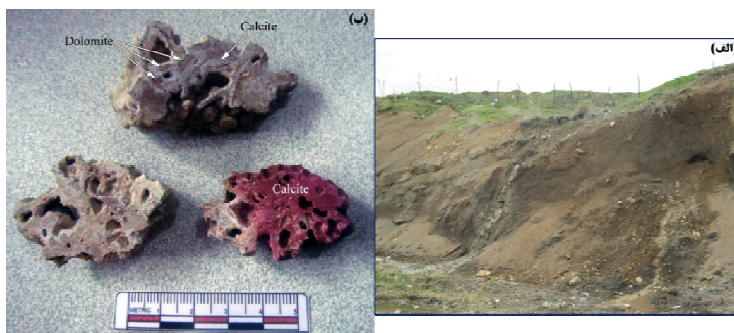
نوع سیمان بین قطعات گراولی کنگلومراها در تمام رخنمون‌های پادگانه رودخانه‌ای از نوع کلسیت می‌باشد و فاز اصلی در آنالیز XRD است. سیمان کلسیتی معمول‌ترین سیمان در ماسه سنگ‌ها است؛ به‌منظور تشکیل سیمان کلسیتی، منبعی از یون‌های  $\text{Ca}^{+2}$  و یون‌های  $\text{CO}_3^{-2}$  (کربنات) لازم است.  $\text{Ca}^{+2}$  در نتیجه هوازگی شیمیایی سنگ‌ها در آب‌های سطحی و زیرزمینی وجود دارد. یون‌های کربناته هم به وفور در آب‌های سطحی و زیرزمینی یافت می‌شوند که یا از انحلال یون بیکربنات ( $\text{HCO}_3^-$ ) و یا از انحلال گاز  $\text{CO}_2$  در اتمسفر توسط  $\text{H}_2\text{O}$  آمده است. اگرچه در نمونه 95-SQ-8 علاوه بر سیمان کلسیتی، سیمان دولومیت هم وجود داشته و جایگزین سیمان قبلی شده است (شکل ۲). وجود سیمان دولومیتی در این نمونه، نتیجه فعالیت آب‌های زیرزمینی و چشمه‌هایی است که به صورت محلی باعث ایجاد سیمان دولومیتی طی فاصله‌های زمانی کوتاه مدت شده‌اند (شکل ۳). کربنات‌های پدوژنیک مورد مطالعه در نتیجه تجمع کلسیم بوجود آمده‌اند؛

این یک فرآیند غالب در مکان‌هایی است که منبع کلسیم وجود داشته و آب به اندازه کافی انرژی برای آبشویی و انتقال آن نداشته باشد. در نتیجه کربنات‌های ثانویه تجمع پیدا کرده و افق‌های کلسیتی سخت شده را تشکیل می‌دهند (شکل ۴).

### دماسنجی ایزوتوپی

ایزوتوپ‌های اکسیژن و هیدروژن دارای اهمیت بازسازی شرایط اقلیمی و محیطی گذشته هستند (Bradley, 1999) و ایزوتوپ‌های اکسیژن جهت تخمین دماهای دیرینه مورد توجه بوده‌اند (Faure, 1986)؛ چون روابط بسیار قوی بین دما و مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  در آب بارش مناطق خارج از حاره وجود دارد (Cerling and Quade, 1993; Bradley, 1999). در زمان تشکیل کربنات‌ها، فرآیند ایزوتوپی اکسیژن بین آب و یون‌های کربنات رخ می‌دهد که این فرآیندی وابسته به دما است (Sheldon and Tabor, 2006). در پژوهش حاضر از مدل رگرسیون خطی بین مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  کربنات‌ها و میانگین دمای سالانه استفاده شده که فرضیه‌های زیر برای استفاده از آن در نظر گرفته شده است.

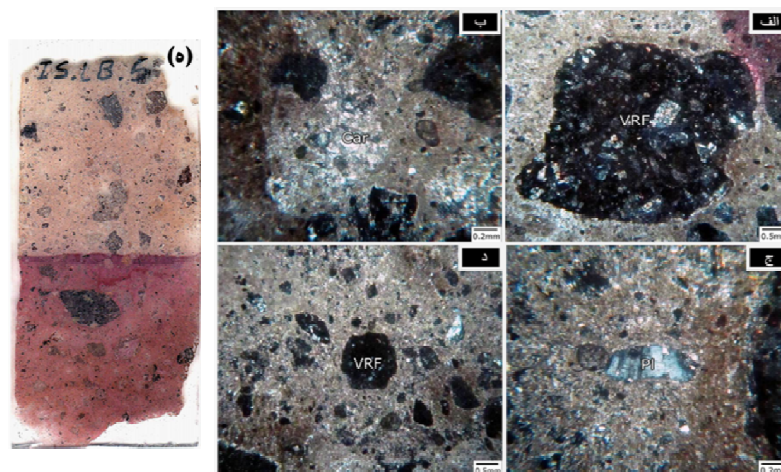
- دما کنترل اصلی را بر ترکیب ایزوتوپی اکسیژن در آب دارد.
- دمای خاک و دمای سطحی در تعادل قرار دارند.
- ترکیب ایزوتوپی اکسیژن آب بارش در کربنات‌ها حفظ شده و توسط فرآیندهای دیاژنیک بعدی تغییر پیدا نکرده است.



شکل ۳. الف. چشمه‌های محلی در نزدیک پادگانه‌های رودخانه‌ای و افق‌های کربنات پدوژنیک که در نتیجه فعالیت آن‌ها، سیمان کربناتی کلسیتی بین قطعات گروالی رودخانه‌ای در کنگلومراها توسط سیمانی کربناتی دولومیتی در تعدادی از نمونه‌های مورد مطالعه جایگزین شده است؛ ب. کنگومرا با سیمان کربنات‌ه از نوع کلسیت که در حال جایگزینی توسط دولومیت می‌باشد (نمونه 8-SQ-95).

نتایج ایزوتوپی کربنات‌های بررسی شده در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول، مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  در کربنات‌های پدوژنیک دامنه‌ای از  $-۸/۹$  تا  $-۸/۶۳$  در هزار بر حسب pdb دارد؛ میانگین این مقادیر  $-۸/۷۷$  و انحراف معیار آن‌ها  $۰/۰۸$  می‌باشد. مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  کربنات‌های سیمانی رسوبات کنگلومرایی از  $-۹/۳۴$  تا  $-۸/۱۸$  در هزار بر حسب pdb متغیر است؛ میانگین و انحراف معیار این مقادیر هم به ترتیب  $۸/۸۱$  و  $۰/۴$  بدست آمده است. بر اساس آماره‌های ذکر شده، تغییرات در مقادیر ایزوتوپ اکسیژن نمونه‌های کربنات پدوژنیک و سیمان کربناته کنگلومرا بسیار کم می‌باشد؛ اگرچه مقدار این تغییرات در  $\delta^{18}\text{O}$  کربنات‌های سیمانی به میزان بسیار پایینی، بیش‌تر است که قابل توجه نمی‌باشد (شکل ۵ الف).

Dworkin و همکاران (۲۰۰۵) بیان کرده‌اند که مقادیر ایزوتوپی اکسیژن بین  $-۱$  تا  $-۱۳$  در هزار بر حسب pdb نشانگر دامنه دماهای تشکیل کربنات‌های ثانویه هستند و مقادیر خارج از این دامنه دلالت بر فرآیندهای تبلور مجدد و یا تبخیر شدید آب خاک دارند و برای تخمین دماهای گذشته مناسب نیستند. بر این اساس، مقادیر ایزوتوپی اکسیژن کربنات‌های مورد مطالعه در دامنه مقادیر معتبر بیان شده برای بازسازی دماهای گذشته قرار دارند. بازسازی دماهای گذشته نشان می‌دهد که در زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک و سیمانی، میانگین دمای سالانه در حوضه آبخیز رودخانه سقز از شرایط فعلی سردتر بوده است (جدول ۲). به‌طوریکه دمای هوا در هنگام تشکیل کربنات‌های پدوژنیک و سیمانی  $۷/۹$  درجه سانتی‌گراد بوده است؛ در حال حاضر و بر اساس داده‌های ۵۴ ساله ایستگاه هواشناسی سقز، میانگین دمای سالانه هوا  $۱۳/۵$  درجه سانتی‌گراد بوده که حدود  $۵/۵$  درجه از زمان تشکیل کربنات‌های ثانویه گرم‌تر می‌باشد. نکته قابل توجه این است که دمای هوای بازسازی شده بر اساس مقادیر ایزوتوپی اکسیژن برای گذشته نشان می‌دهد که چه در زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک و چه در زمان تشکیل کربنات‌های سیمانی کنگلومراهای رودخانه‌ای، دمای هوا شرایط مشابهی را داشته است.



شکل ۴. الف. خرده‌سنگ آتشفشانی در زمینه کربناتی ریزدانه با سیمان؛ ب. پیچ‌های سیمان کربناتی در زمینه؛ ج. خرده بلور پلاژیوکلاز؛ د. خرده‌سنگ‌های آتشفشانی ریز تا درشت در اندازه ماسه؛ ه. نمای کلی از مقطع نازک که خرده‌های سنگی ریز تا درشت را در یک زمینه کربناتی ریزدانه نشان می‌دهد؛ رنگ قرمز در بخش رنگ‌آمیزی شده با محلول Alizarin Red S نشانگر ترکیب کلسیتی برای زمینه است.

#### پوشش گیاهی گذشته

در این پژوهش، استفاده از نتایج ایزوتوپ‌های پایدار کربن برای بررسی شرایط پوشش گیاهی در زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک و سیمانی با در نظر گرفتن دو فرضیه انجام گرفت؛ یکی رسوب کربنات‌ها در عمق خاک و در تعادل با  $\text{CO}_2$  خاک صورت گرفته است و دیگری حداقل تغییرات دیاژنیک پس از تشکیل کالکریت‌ها رخ داده است. نتایج آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار کربن مربوط به کربنات‌های پدوژنیک نشان می‌دهد که مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  از  $-7/26$  تا  $-4/45$  در هزار بر حسب  $\text{pdb}$  متغیر است؛ میانگین این مقادیر  $-6$  و انحراف معیار آن‌ها  $1/05$  می‌باشد. مقادیر ایزوتوپی کربن در کربنات‌های سیمانی کنگلومراهای رودخانه‌ای دامنه‌ای از  $-7/98$  تا  $7/78$  در هزار بر حسب  $\text{pdb}$  متغیر دارد؛ میانگین و انحراف معیار این داده‌ها به ترتیب  $-1/9$  و  $4/9$  است (جدول ۲). بر این اساس، تغییرات مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  در کربنات‌های سیمانی کنگلومراها بیش‌تر از کربنات‌های پدوژنیک بدست آمده است (شکل ۵ ب). با توجه به آنکه ترکیب ایزوتوپی کربن در کربنات‌های ثانویه توسط گاز  $\text{CO}_2$  خاک حاصل از تنفس ریشه‌های گیاهی کنترل می‌شود (Cerling, 1984; Liu et al., 1996)، پوشش گیاهی

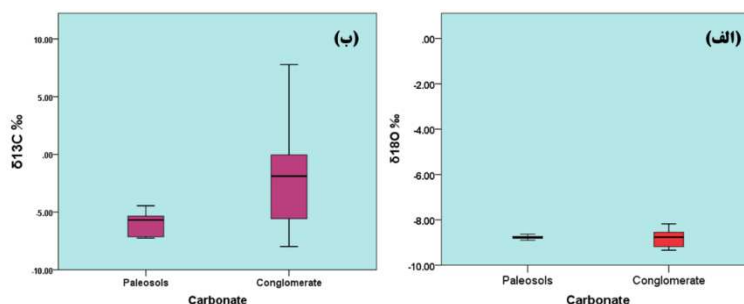
گذشته منطقه با استفاده از ترکیب ایزوتوپی کربن در کربنات‌های پدوژنیک و سیمانی کنگلومرا محاسبه شد که در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهد در زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک و تکامل پروفیل خاک، دارای ترکیب غالب از پوشش گیاهی C4 بوده است (۸۳ درصد). اکوسیستم‌های با غالبیت گیاهان C4 دارای فصل رشد در دوره گرم سال با تنش رطوبتی قابل ملاحظه هستند. گیاهان C3 در مقایسه با گیاهان C4 در محیط‌های مرطوب، سردتر و با آفتاب کم‌تر وجود دارند؛ بنابراین گیاهان C4 معمولاً بهتر از گیاهان C3 در اقلیم‌های گرم یا خشک و گیاهان C3 بهتر از گیاهان C4 در اقلیم‌های سرد یا مرطوب رشد می‌کنند.

جدول ۲. مقادیر ایزوتوپی اکسیژن و کربن و دمای سالانه گذشته بدست آمده از مدل رگرسیونی ( $T_{Reg}$ )

در زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک و سیمانی کنگلومرای رودخانه‌ای

$T_{Reg}$ (C°)	$\delta^{13}C$ (PDB, ‰)	$\delta^{18}O$	نمونه	نوع کربنات
۷/۶	-۷/۲۶	-۸/۹	IS-UB-1	پدوژنیک
۷/۸	-۵/۴۴	-۸/۸۵	IS-UB-4	
۸	-۵/۳	-۸/۷۴	IS-UB-7	
۷/۹	-۷/۰۲	-۸/۷۹	IS-UB-10	
۷/۹	-۵/۹۲	-۸/۷۸	IS-LB-2	
۷/۹	-۷/۲۵	-۸/۷۷	IS-LB-5	
۸/۲	-۴/۴۵	-۸/۶۳	IS-LB-8	
۸	-۵/۴	-۸/۷۲	IS-LB-10	
-	-۵/۴۷	-۸/۸۹	IS-UB-4 QCD	
۸/۴	-۷/۹۸	-۸/۵۴	SQ-PK-CC-2	
۸/۴	-۷/۳۳	-۸/۵۵	SQ-PK-CC-1	
۷/۳	-۰/۷	-۹/۰۹	SQ-2-7	
۸/۱	-۳/۸	-۸/۶۶	95-SQ-5	
۹/۱	-۳/۰۷	-۸/۱۸	95-SQ-8	
۶/۹	۰/۳۹	-۹/۲۷	SQ-MOT-1	
۶/۷	-۰/۴۷	-۹/۳۴	SQ-MS-4	
۷/۷	۷/۷۸	-۸/۸۷	SQ-PST-1	
-	۷/۸۴	-۸/۸۹	SQ-PST-1 QCD	

با توجه مطالب ذکر شده و همچنین مقادیر منفی  $\delta^{18}O$  که غنی از ایزوتوپهای سبک و نشان دهنده شرایط دمایی پایین می‌باشند، به‌ویژه در زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک شرایط اقلیمی حوضه مورد مطالعه به صورت سرد و با مقادیر پایین بارش همراه بوده است؛ به‌گونه‌ای که گیاهان C4 غالب شده و در شرایط سرد و خشک رشد کرده‌اند. در مورد زمان تشکیل کربنات سیمانی کنگلومراهای رودخانه‌ای باید گفت که مقادیر منفی ایزوتوپی اکسیژن همچنان نشان از شرایط دمایی پایین دارند. اما به لحاظ اکولوژی، غالبیت پوشش گیاهی C4 نسبت به زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک کم‌تر شده و گیاهانی رشد پیدا کرده‌اند که با محیط‌های مرطوب‌تر و سردتر سازگار هستند.



شکل ۵. نمودار جعبه‌ای مقادیر ایزوتوپی در کربنات‌های ثانویه مورد مطالعه الف. اکسیژن، ب. کربن

جدول ۳. پوشش گیاهی در زمان تشکیل کربنات‌های پدوژنیک و سیمانی

درصد پوشش گیاهی		نمونه	نوع کربنات	درصد پوشش گیاهی		نمونه	نوع کربنات
C3	C4			C3	C4		
۱۳	۸۷	SQ-PK-CC-2	۱۴	۸۶	IS-UB-1	پدوژنیک	
۱۴	۸۶	SQ-PK-CC-1	۱۹	۸۱	IS-UB-4		
۳۱	۶۹	SQ-2-7	۱۹	۸۱	IS-UB-7		
۲۳	۷۷	95-SQ-5	۱۵	۸۵	IS-UB-10		
۲۵	۷۵	95-SQ-8	۱۸	۸۲	IS-LB-2		
۳۳	۶۷	SQ-MOT-1	۱۴	۸۶	IS-LB-5		
۳۱	۶۹	SQ-MSC-4	۲۱	۷۹	IS-LB-8		
۵۲	۴۸	SQ-PST-1	۱۹	۸۱	IS-LB-10		
۲۸	۷۲	Total	۱۷	۸۳	Total		

### نتیجه‌گیری

اطلاعات پالئو اکولوژی حاصل از تفسیر ایزوتوپ‌های کربن و اکسیژن در کربنات پدوژنیک جهت شناخت تغییرات اقلیمی و محیطی کواترنری در مناطق مختلف دنیا به‌کار گرفته شده است.

Liu et al., 1996; Monger et al., 1998; Khademi and Mermut, 1999; Achyuthan et al., 2007; Burns and Matter, 2006; Abels et al., 2016

در مطالعه حاضر، ایزوتوپ‌های پایدار کربنات پدوژنیک و سیمانی کنگلومرای رودخانه‌ای در حوضه آبخیز رودخانه سقز به‌منظور بررسی شرایط اقلیمی در زمان تشکیل آن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

مقادیر پایین  $\delta^{18}\text{O}$  هم در کربنات پدوژنیک و هم در کربنات سیمانی رسوبات کنگلومرای نشان داد که زمان تشکیل آن‌ها دمای هوا پایین بوده است؛ چرا که مقادیر منفی  $\delta^{18}\text{O}$  غنی از ایزوتوپ‌های سبک بوده و شرایط اقلیمی سرد را بیان می‌کنند. بر اساس نتایج مدل رگرسیونی و مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$ ، دمای هوا در زمان تشکیل هر دو نوع کربنات ۷/۹ درجه سانتی‌گراد بوده است که حدود ۵/۵ درجه سانتی‌گراد نسبت به زمان حاضر سردتر می‌باشد. اگرچه مدل رگرسیونی استفاده شده دارای ضعف‌هایی همچون در نظر نگرفتن اثر مقادیر متغیر  $\delta^{18}\text{O}$  آب بارش در مکان‌های با دماهای یکسان و همچنین عدم محاسبه اثرات تبخیر بر مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  آب بارش است (Cerling and Quade, 1993; Sheldon and Tobar, 2009)؛ اما جهت رفع اثر تبخیر بر مقادیر ایزوتوپی، کاربرد کربنات‌های پدوژنیک در عمق بیش از ۵۰ سانتی‌متری از سطح خاک سبب کاهش اثرات غنی شدن مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  در اثر فرآیندهای تبخیر می‌شود (Cleveland, 2008). در مجموع کاربرد این مدل‌های ایزوتوپی برای بررسی تغییرات نسبی دما طی زمان مفید بوده (Dworkin et al., 2005) و توسط Cleveland و همکاران (۲۰۰۸) هم به صورت موفقیت‌آمیز جهت تخمین دماهای گذشته برای کربنات‌های پدوژنیک با سن تریاس - ژوراسیک در نیومکزیکو بکار رفته است.

با وجود مشابهت مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  در دو نوع کربنات پدوژنیک و سیمان کنگلومرا، مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  دارای تغییرات زیادی می‌باشند. مقادیر ایزوتوپی کربن در کربنات پدوژنیک توسط سیگنال  $\text{CO}_2$  در هوای خاک کنترل می‌شود؛ مقدار  $\delta^{13}\text{C}$  موجود در اتمسفر ۰٪ -۶ است. انحراف معیار مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  در کربنات‌های پدوژنیک و سیمانی به ترتیب ۱/۰۵ و ۴/۹ بدست آمده است. با توجه به اینکه مقدار تغییرات آن در کربنات‌های سیمانی بیش‌تر است، بنابراین عوامل دیگری غیر از نرخ تنفس گیاهان در خاک بر روی نسبت کربن ۱۳ به کربن ۱۲ در این نوع از کربنات‌ها تأثیرگذار هستند. از جمله این عوامل می‌توان به فعالیت آب‌های زیرزمینی، ارگانسیم‌ها و وجود منابع کربنات اولیه در محل کنگلومراهای رودخانه‌ای اشاره نمود. تأثیر کربنات‌های اولیه بر مقادیر ایزوتوپی کربن، باعث غنی‌تر شدن مقادیر  $\delta^{13}\text{C}$  از ایزوتوپ‌های

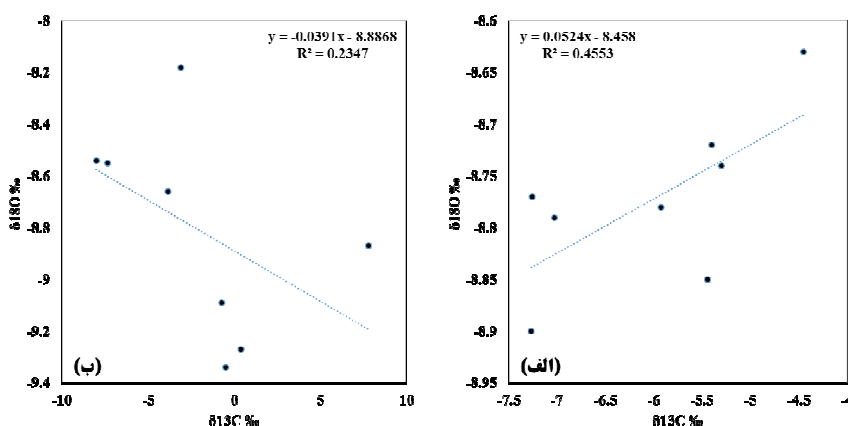


سنگین شده و به سمت مثبت میل می‌کنند؛ پس بیش‌تر شدن مقادیر ایزوتوپی کربن در کربنات سیمانی کنگلومرا در رودخانه سقز می‌تواند به علت سنگین بودن کربن کربنات اولیه و اثرگذاری فعالیت‌های آن‌ها بر مقادیر ایزوتوپی کربن سیمان‌های کنگلومرای باشد. در شکل ۶، سیمان کربناتی در همجواری با یک واحد آهکی نشان داده شده است که عامل غنی شدن مقدار  $\delta^{13}\text{C}$  نمونه از ایزوتوپ سنگین می‌باشد.

بررسی همبستگی میان مقادیر  $\delta^{18}\text{O}$  و  $\delta^{13}\text{C}$  هم در دو نوع کربنات پدوژنیک و سیمانی بیانگر آن است که مقدار این همبستگی در کربنات‌های پدوژنیک بیش‌تر بوده و احتمالاً نشان از آن دارد که آب بارش و  $\text{CO}_2$  موجود در خاک (نرخ تنفس گیاهان) عوامل اصلی کنترل‌کننده این مقادیر هستند؛ اما در مورد کربنات‌های سیمانی باید گفت که فعالیت آب‌های زیرزمینی، ارگانیس‌ها و منابع کربنات اولیه هم می‌توانند بر مقادیر ایزوتوپی کربن نمونه‌ها تأثیرگذار باشند (شکل ۷).



شکل ۶. کنگلومرای سیمانی کربناتی نمونه SQ-4-MSC در کنار یک واحد آهکی کربناته



شکل ۷. همبستگی مقادیر ایزوتوپی کربن و اکسیژن، الف. کربنات پدوژنیک؛ ب. کربنات سیمانی

## سیاسگزاری

مشاهدات میدانی، نمونه‌برداری و آنالیزهای انجام شده در این پژوهش با همکاری شرکت زمین‌ریز کاوان انجام شده است که نگارندگان کمال سیاسگزاری قدردانی را دارند.

## کتابشناسی

۱. افتخاری، ک.، و محمودی، ش. (۱۳۸۰)، رده‌بندی و خصوصیات کانی شناسی خاک‌های گچی و آهکی انتخابی در دشت سلفچگان استان قم. مجله علوم خاک و آب، ویژه نامه خاکشناسی و ارزیابی اراضی، دانشگاه تهران: ۱۲۰-۱۳۷؛
۲. بیات، ا.، خادمی، ح. و کریم‌زاده، ح.ر. (۱۳۸۹)، ایزوتوپ‌های پایدار و تغییرات پالتواکولوژیک در سطوح ژئومرفیک شرق اصفهان. مجله علوم دانشگاه تهران، ۳۳ (۱): ۹۵-۱۰۲؛
۳. بیات، ا.، کریمی، ع.، خادمی، ح.، و کهل، م. (۱۳۹۲)، اقلیم گذشته شمال‌شرق ایران، آشکاره شده به‌وسیله ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن در کربنات‌های پدوژنیک. نخستین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار، ۱۸ و ۱۹ اردیبهشت، دانشگاه فردوسی مشهد؛
۴. ثروتی، م.، جعفرزاده، ع.ا.، حیدری، ا.، و شهبازی، ف. (۱۳۹۰)، تأثیر ژئومورفولوژی بر نمودهای خاکساختی آهک در برخی خاک‌های جنوب شهرستان اهر. مجله دانش آب و خاک، ۲۱ (۱): ۴۳-۵۵؛
5. Abels, A.H., Lauretano, V., Yperen, A.E., Hopman, T., Zachos, J., Lourens, L.J., Gingerich, P.D., and Bowen, G.J. (2016), Environmental impact and magnitude of paleosol carbonate carbon isotope excursions marking five early Eocene hyperthermals in the Bighorn Basin, Wyoming. *Climate of the Past*, 12: 1151-1163;
6. Achyuthan, H., Quade, J., Roe, L., and Placzek, C. (2007), Stable isotopic composition of pedogenic carbonates from the east margin of the Thar Desert, Rajasthan, India. *Quaternary International Journal*, 162-163: 50-60;
7. Akhani, H., Trimborn, P., and Zieler, H. (1997), Photosynthetic pathways in chenopodiaceous from Africa, Asia and Europe with their ecological, phytogeographical and taxonomical importance. *Pl. Syst. Evol*, 206: 187-221;
8. Blank, H.R. and Tynes, E.W. (1965), Formation of caliche in situ. *Geo. Soc. Am. Bull.* 76: 1387-1392;
9. Blank, R.R., and Forsberg, A. (1990), Micromorphology and classification of secondary calcium carbonate accumulations that surround or occur on the underside of coarse fragments in Idaho (U.S.A). *Developments in /soil Science*, (19): 341-346;
10. Bradley, R.S. (1999), *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*, Academic Press. New York, pp. 467;
11. Buol, S.W., Southard, R.J., Graham, R.C., and McDaniel, P.A. (2003), *Soil Genesis and Classification*. Iowa State Press, Iowa, pp. 234;
12. Burns, S.J., and Matter, A. (2006), Geochemistry of carbonate cements in surficial alluvial conglomerates and their paleo-climatic implications, Sultanate of Oman. DOI: 10.1306/D426805E-2B26-11D7-8648000102C1865D;
13. Cerling, T.E. (1984), the stable isotopic composition of modern soil carbonate and

- its relationship to climate. *Earth Plant Science. Lett*, 71: 229-240;
14. Cerling, T.E., and Quade, J. (1993), Stable Carbon and Oxygen Isotopes in Soil Carbonates. *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Geophysical Monograph, American Geophysical Union, Washington, DC, 78: 217-231;
  15. Cleveland, D.M., Nord, L.C., Dworkin, S.I., and Atchley, S.C. (2008), Pedogenic Carbonate Isotopes as Evidence for Extreme Climatic Events Preceding the Triassic-Jurassic Boundary: Implications for the Biotic Crisis? *Geological Society of America Bulletin*, 120:1408-1415;
  16. Dworkin, S.I., Nordt, L., and Atchley, S. (2005), determines terrestrial paleotemperatures using the oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 237: 56-68;
  17. Eren, M. (2011), Stable isotope geochemistry of quaternary calcretes in the Mersin area. Southern Turkey, A comparison and implications for their origin. *Chemie der Erde*, 71: 3-37;
  18. Faure, G. (1986), *Principles of Isotopic Geology*. John Wiley and Sons, New York, pp. 342;
  19. Gile, L.H., Peterson, F.F., and Grossman, R.B. (1966), Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils. *Soil Science*, 99: 74-82;
  20. Griffiths, H. (1998), *Stable Isotopes; integration of biological, ecological and geochemical processes*. Oxford; Bios Scientific Publishers, pp. 551;
  21. Han, J.M., Jiang, W.Y., Liu, T.S., Lu, H.Y., Guo, Z.T., and Wu, N.Q. (1996), Carbonate isotopic records of paleoclimate changes in Chinese loess. *Science in China (Series D)*, 39: 458-467;
  22. Khademi, H., and Mermut, A.R. (1998). Micromorphology and Classification of Argils and Associated Gypsiferous Aridisols from Central Iran, *Catena*, 54: 439-455;
  23. Kowler, A.L. (2007), the stable carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate and its relationship to climate and ecology in Southeastern Arizona, pp. 57;
  24. Levin, E.N., Brown, F.H., Behrensmeier, A.K., Bobe, R., and Cerling, T.E. (2011), Paleosol carbonates from the Omo Group: Isotopic records of local and regional environmental change in East Africa. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleogeography*, 307: 75-89;
  25. Liu, B., Philips, M.F., and Campbell, A.R. (1996), Stable carbon and oxygen isotopes of pathogenic carbonates, Ajo Mountains, southern Arizona: implications for paleo-environmental change. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleogeography*, 124: 233-246;
  26. Monger, H.C., Cole, D.R., Gish, J.W., and Giordano, T.H. (1998). Stable carbon and oxygen isotopes in Quaternary soil carbonates as indicators of Eco-geomorphic changes in northern Chihuahuan Desert, USA. *Geoderma*, 82: 137-172;
  27. Nikiforoff, C.C. (1937), General trends of the desert type of soil formation. *Soil Science*: 105-131;
  28. Ryskov, Y.G., Velichko, A.A., Nikolaev, V.I., Oleinik, S.A., Timireva, S.N., Nechaev, V.P., Panin, P.G., and Morozova, T.D. (2008), Reconstruction of the paleo-temperature and precipitation in the Pleistocene according to the isotope composition of humus and carbonates in loess on the Russian Plain. *Eurasian Soil Science*, 41: 937-945;
  29. Schaetzl, R., and Anderson, S. (2005), *Soils genesis and geomorphology*. First published, Cambridge University Press, pp. 817;
  30. Sheldon, N.D., and Tabor, N.J. (2009), Quantitative paleo-environmental and paleo-climatic reconstruction using paleosols. *Earth-Sciences Reviews*, 95: 1-52;

31. Tandon, S.K., and Kumar, S. (1999), Semi-Arid/Arid Zone Calcretes: A review. *Paleo-environmental Reconstruction in Arid Lands*: 109-152.
32. Threadwell-Steitz, C., and McFadden, L.D. (2000). Influence of parent material and grain size on carbonate coating in gravelly soils, Palo Duro Wash, New Mexico, *Geoderma*, 94: 1-22;
33. Wright, V.P., and Tucker, M.E. (1991), Calcretes: An introduction, In: Wright, V.P., Tucker, M.E. (Eds), *Calcretes*. Blackwell Scientific, Oxford: 1-22.