

ژئوشیمی و سن سنجی ^{14}C نهشته‌های گوانوی غار کرفتو، دیواندره، استان کردستان

هادی امین‌رسولی^{۱*}، نسیم حقیقت‌جو^۲، مهدی مرادی^۳

^۱استادیار، گروه علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

^۲دانشجوی دکترا، گروه علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

^۳کارشناسی ارشد، سازمان زمین‌شناسی غرب کشور، سنندج، سنندج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۰۶

چکیده

غار کرفتو در ۶۷ کیلومتری شمال باختر دیواندره، استان کردستان جای دارد. این غار دربردارنده ۴ طبقه است. در طبقه دوم غار، در تالار خفاش‌ها، نهشته‌های ضخیمی از گوانو تشکیل شده‌اند. در این مطالعه، توزیع عناصر جزئی و نادر خاکی همراه با سن سنجی به روش ^{14}C نهشته‌های گوانوی غار کرفتو بررسی شده است. تخریب نهشته‌های گوانوی غار کرفتو ناشی از فعالیت باکتری‌ها و قارچ‌ها منجر به پدید آمدن اسیدهای معدنی و آلی، آبشویی و تغییر در توزیع و نسبت عناصر شده است. نرخ آبشویی نهشته‌های گوانو از تغییرات الگوی پراکندگی عناصر مختلف، نسبت عناصر Th/U و LREEs/HREEs و شرایط اکسیداسیون و احیای محیط از نسبت‌های Ce/Ce^* ، Eu/Eu^* و Th/U تعیین شده‌اند. بر پایه این بررسی‌ها، محیط تشکیل گوانوها سه دوره آب و هوایی خشک‌سالی، ترسالی و خشک‌سالی، را تجربه کرده‌اند. همچنین داده‌های ژئوشیمیایی گوانوها در نمودارهای Th-Sc-Zr/10 و Zr/Sc-Th/Sc به ترتیب موقعیت تکتونیکی جزایر قوسی قاره‌ای و سنگ منشأ حدواسط-بازیک را نشان می‌دهند. بر پایه سن سنجی به روش ^{14}C شروع نهشته شدن گوانوها در غار کرفتو 50 ± 14260 BP، پس از آخرین دوره یخبجالی بزرگ جهانی LGM ثبت شده در دریاچه زریوار و کوه‌های زاگرس، با میانگین نرخ ته‌نشینی $7/3$ میلی‌متر در سال بوده است.

کلیدواژه‌ها: غار کرفتو، ژئوشیمی گوانو، سنگ منشأ، موقعیت تکتونیکی، سن سنجی ^{14}C .

***نویسنده مسئول:** هادی امین‌رسولی

E-mail: h.aminrasouli@uok.ac.ir

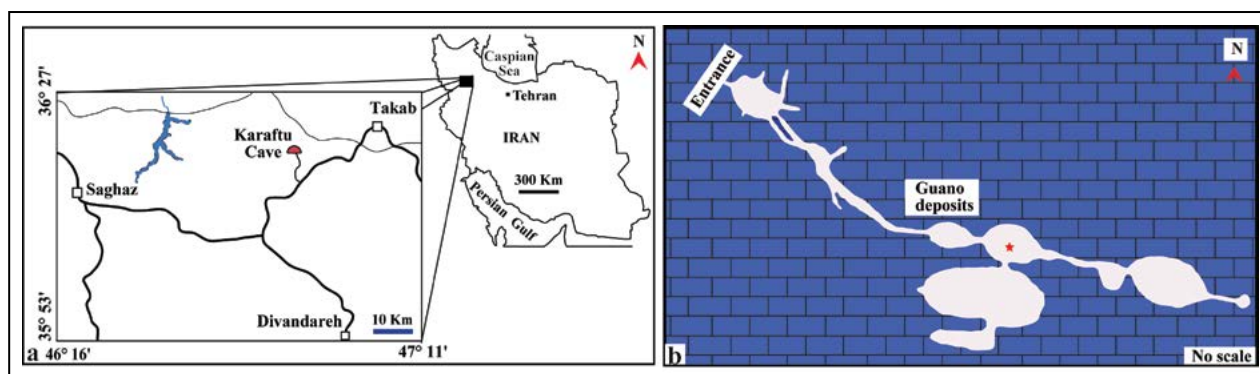
۱- پیش‌نوشتار

غارها محیط‌های امن برای حفظ انواع رسوبات هستند و عوامل آب و هوایی خارج از غار قادر به ایجاد تغییرات دیاژنزی گسترده و اساسی در این محیط‌ها نیستند (Forray et al., 2015). آنها دربردارنده نهشته‌های آواری، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشند (Wurster et al., 2015). نهشته‌های بیولوژیکی، به طور عمده، مدفوع پرندگان و خفاش‌ها هستند (Maher, 2006)، و گوانو نامیده می‌شوند. از نظر ترکیب، گوانوها متشکل از مواد آلی و معدنی می‌باشند (Simandl et al., 2013) که در طی فرآیندهای رسوب‌گذاری و انحلال، نسبت به برخی از عناصر غنی شدگی نشان می‌دهند (Wurster et al., 2009). این نهشته‌ها به دلیل ثبت اطلاعات چینه‌ای، مسائل زیست محیطی، پوشش گیاهی (Wurster et al., 2011)، ثبت شرایط آب و هوای محیط پیرامون غار و تغییرات اقلیم دیرینه قاره‌ای در زمین‌شناسی دارای اهمیت بالایی هستند (Hunt et al., 2015). نهشته‌های گوانو برای بررسی محیط‌های دیرینه از طریق مطالعه ایزوتوپ‌های پایدار (Onac et al., 2014)، پالینولوژی (Batina and Reese, 2011) و توزیع عناصر جزئی و نادر خاکی (REE) استفاده شده‌اند. بررسی گرده‌های گیاهی نهشته‌های دریاچه زریوار

(Van Zeist, 1967; Van Zeist and Bottema, 1977)، ژئوشیمی رسوبات (Hutchinson and Cowgill, 1963)، دیاتومه‌ها (Snyder et al., 2001) و فسیل‌های گیاهی در اندازه بزرگ (e.g., Wasylikowa, 2005) نهشته‌های کواترنری استان کردستان برای شناسایی تغییرات آب و هوایی دیرینه انجام شده است. نهشته‌های گوانوی غارهای استان کردستان را حقیقت‌جو (۱۳۹۵) و رحیمی (۱۳۹۷) بررسی کرده‌اند. هدف عمده این مطالعه بررسی ژئوشیمی و تعیین سن شروع نهشته‌های گوانوی غار کرفتو، برای به دست آوردن درک درستی از وقایع آب و هوای گذشته‌ی محیط غار، زمان سکونت خفاش‌ها در غار، و نرخ انباشت نهشته‌های گوانو است.

۲- جایگاه جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه

غار کرفتو در ۶۷ کیلومتری شمال باختر شهرستان دیواندره، به مختصات جغرافیایی $36^{\circ} 27'$ طول خاوری و $46^{\circ} 52'$ عرض شمالی جای دارد (شکل ۱). اصلی‌ترین راه دسترسی به غار کرفتو از طریق جاده دیواندره-تکاب، روستای یوزباش کنده، و در ادامه حدود ۳ کیلومتر بعد از آن غار کرفتو است.



شکل ۱- (a) نقشه راه‌های منطقه غار کرفتو؛ (b) نقشه داخل غار، محل ورودی و تالار خفاش‌ها (ستاره) مشخص هستند.

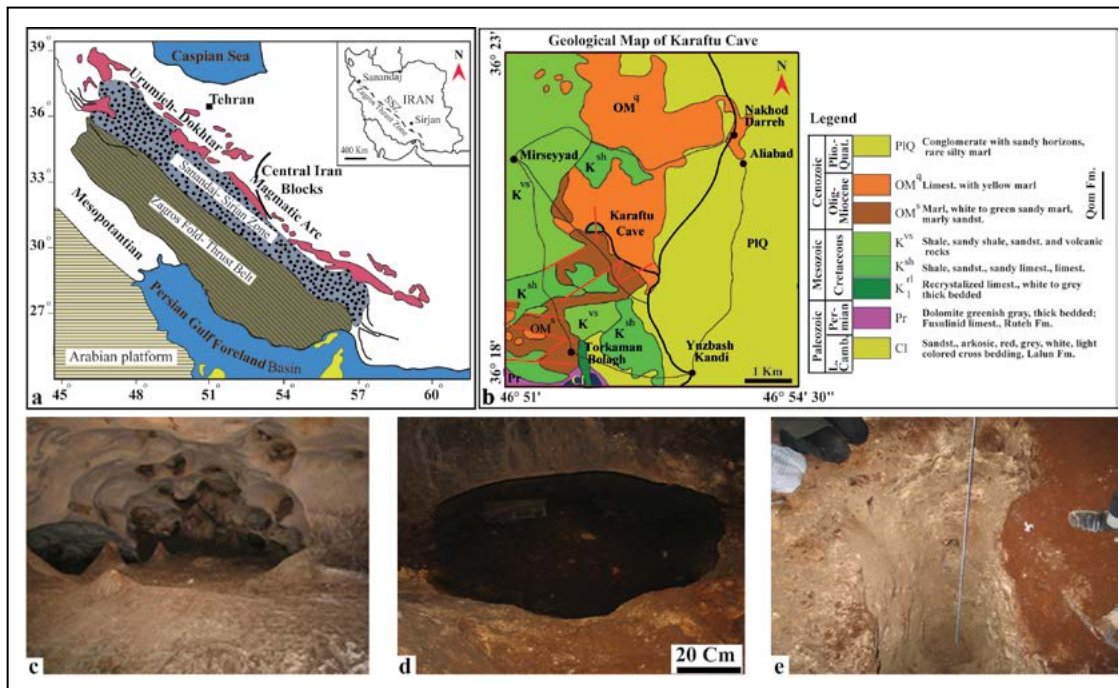
۳- زمین‌شناسی منطقه

غار کرفتو در نقشه چهارگوش ۱:۱۰۰۰۰۰ ایرانخواه (خلقی خسرقی، ۱۳۷۸)، و در بخش شمالی زون فعال سندج-سیرجان (Stöcklin, 1968) قرار دارد. این زون به صورت باریکه‌ای در جنوب باختری ایران مرکزی و شمال خاوری راندگی اصلی زاگرس جای دارد. زون سندج-سیرجان به صورت گودی ژرف/کافت میان صفحه پرکامبرین ایران و عربستان است. درازی این زون ۱۵۰۰ کیلومتر و پهنای آن ۲۵۰-۱۵۰ کیلومتر است. سنگ‌های مزوزوئیک و سنوزوئیک، به طور عمده، در منطقه رحنمون دارند و غار کرفتو در سنگ‌های آهکی واحد f سازند قم (Bozorgnia, 1965) به سن Burdigalian تشکیل شده است (شکل ۲a,b).

۴- روش مطالعه

در تالار خفاش‌های غار کرفتو، در زون تاریک، نهشته‌های ضخیمی از گوانو وجود دارد. در این نهشته‌ها گودالی به عمق ۳/۶ متر برای نمونه‌برداری حفر شد (شکل ۲c-e). تعداد ۳۵ نمونه (۷۵-۵۰ gr) با فواصل منظم از هم و با در نظر گرفتن تغییرات رنگ نهشته‌ها، از محل تماس گوانو با سنگ بستر تا بخش سطحی نهشته‌ها برداشته شد. نمونه‌ها تا زمان آزمایش در دمای $^{\circ}\text{C} 16$ - نگهداری، و پیش از انجام آزمایش در دمای $^{\circ}\text{C} 60$ (به مدت ۲۴ ساعت) خشک شدند. سپس نمونه‌ها به روش

ICP-MS، در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور و شرکت زرآرما، آزمایش شدند. مقادیر عناصر N، P، K از روش شیمی‌تر در دانشگاه کردستان انجام شدند. همچنین، ۲ نمونه گوانو از عمق‌های ۲۰۵ Cm و ۳۶۰ Cm برای تعیین سن به روش ^{14}C و نرخ رسوبگذاری به مرکز تحقیقات کرونولوژی دانشگاه ناگویا ژاپن فرستاده شدند. پیش از اندازه‌گیری ^{14}C نمونه‌ها، اسیدهای آلی و اجزای کربناته ثانویه آنها حذف شدند. برای انجام این کار نخست، ۲ نمونه‌ی (۲۰ gr) کامل گوانو، جداگانه، در HCl ۲ مولار (دمای $^{\circ}\text{C} 80$ و مدت ۸ ساعت) هضم شدند. پس از آن نمونه‌ها با آب دو بار تقطیر تا شفاف شدن محلول چندین بار شسته، و در محلول KOH ۱ مولار (دمای $^{\circ}\text{C} 80$ و مدت ۲ ساعت) خوابانده شدند. برای از بین رفتن پتاسیم هیدروکسید باقی مانده، نمونه‌ها با HCl ۱ مولار (دمای $^{\circ}\text{C} 80$ و مدت ۲ ساعت) هضم شدند. پس از شستشوی نمونه‌ها و از بین رفتن اسید، آنها خشک و در محفظه بسته سیلیسی سوزانده شدند. گاز CO_2 ناشی از سوخت در حضور کاتالیست Fe و H در دمای $^{\circ}\text{C} 650$ به گرافیت تبدیل و با دستگاه AMS مدل 4130-AMS، High Voltage Engineering Europe برای تعیین سن به روش ^{14}C آزمایش شدند. برای تصحیح سن‌ها از نرم افزار OxCal 4.3.1 و منحنی IntelCal13 (Reimer et al., 2013) استفاده گردید.



شکل ۲- (a) نقشه زمین‌شناسی ساختمانی ایران (Stöcklin, 1968)؛ (b) نقشه زمین‌شناسی منطقه (خلقی خسرقی، ۱۳۷۸)؛ (c) نمایی از تالار خفاش‌ها؛ (d) مانداب در تالار خفاش‌ها؛ (e) پروفیل جمع‌آوری نمونه‌های گوانو.

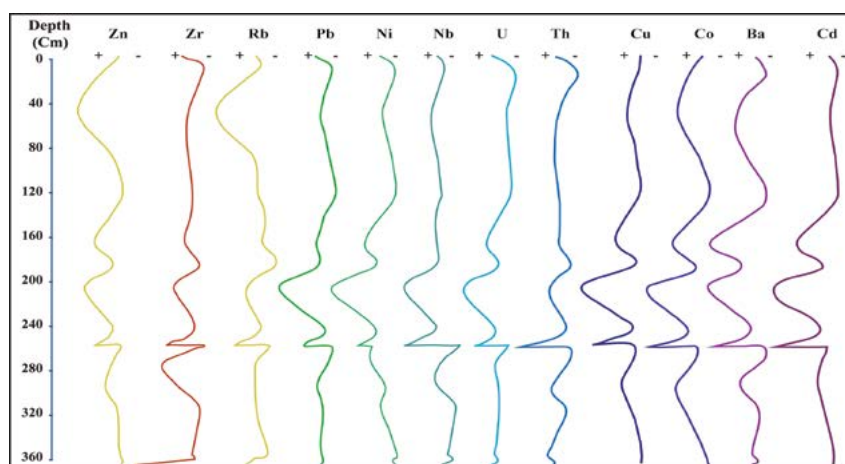
۵- ژئوشیمی نهشته‌های گوانو

ژئوشیمی گوانوی خفاش در ارتباط با ژئوشیمی محلی است و آن می‌تواند به عنوان ابزاری برای بررسی‌های زمین‌شناسی به کار رود (Wurster et al. 2015). نهشته‌های گوانوی غار کرفتو دربردارنده مقادیری بالایی از عناصر جزئی و نادر خاکی هستند (جدول ۱). انباشت گوانو به طور معمول به زمان قابل توجهی نیازمند است و طی آن فرآیندهای ژئوشیمیایی مختلفی مانند هوازدگی و تغییرات محیطی رخ می‌دهند. این فرایندها که سبب تغییر در توزیع و فراوانی عناصر می‌شوند، به خوبی در سیستم رسوبی حفظ می‌شوند (Smol and Cumming, 2000).

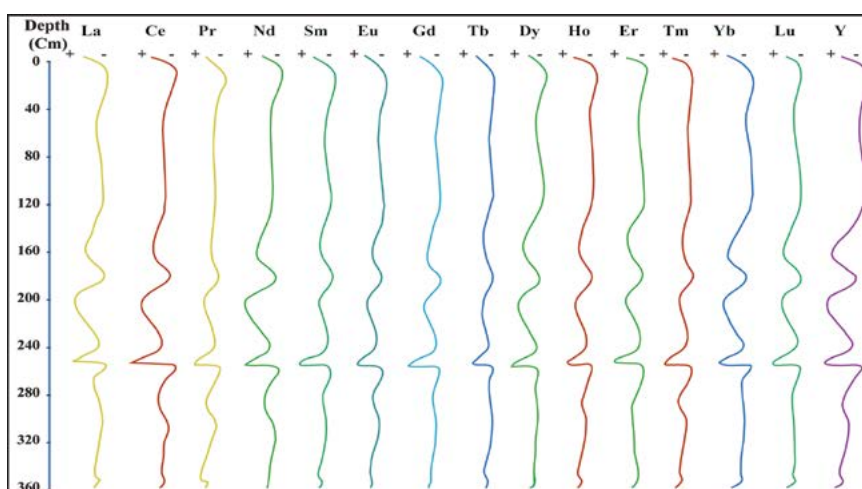
۵-۱- ژئوشیمی عناصر جزئی

گوانوها تغییرات قابل توجهی از عناصر جزئی به ویژه Cu, Zn, Pb, Nb, Cd, Ba, Th

Zr و U را نشان می‌دهند (جدول ۱، شکل ۳). پایداری این عناصر در مقابل هوازدگی متفاوت است، به همین دلیل استفاده از این گروه عناصر و نسبت‌های بین آنها در درک فرآیندهای آبشویی و تغییرات آب و هوایی با اهمیت هستند. عناصر Nb, Pb, Th و Zr در مقابل هوازدگی پایداری بیشتری دارند و دگرسانی تغییرات کمتری در مقدار آنها ایجاد می‌کند (Pearce and Parkinson, 1993). در منطقه مورد مطالعه، توزیع عناصر جزئی به‌طور قابل توجهی، از عمق به سطح نهشته‌های گوانو، متغیر است. الگو توزیع عناصر سه بخش را نشان می‌دهند، که این بخش‌ها به احتمال قوی در ارتباط با تغییرات آب و هوایی هستند (شکل ۴). نمودار الگوی توزیع Zr گویای افزایش مقدار آن در عمق ۳۶۰ Cm است که دلیل آن نبود نهشته گوانو و بالا بودن مقدار مواد آواری می‌باشد.



شکل ۳- الگوی توزیع برخی از عناصر جزئی در نهشته‌های گوانوی غار کرفتو. الگوها همسانی بالایی را با هم نشان می‌دهند.



شکل ۴- روند تغییرات REEs + Y در طول پروفیل مورد بررسی.

جدول ۱- نتایج تجزیه ICP-MS، ایزوتوپ ^{14}C ، شاخص‌ها و نسبت‌های مورد بررسی نهشته‌های گوانو در متن. تعیین سن به روش ^{14}C مربوط به عمق‌های ۲۰۵ و ۳۶۰ سانتی‌متری است.

Depth (cm)	0 (top)	10	50	90	120	140	165	185	205	240	255	260	270	290	310	350	360 (base)
Major element (ppm)																	
Mn	159	172	118	102	77	124	55	85	211	78	242	158	119	64	96	138	176
Trace elements (ppm)																	
Rb	28.3	21.9	14.5	21.3	23.2	21.1	14.1	19.1	29.4	10.8	34.9	17.4	15.9	20.5	22.4	18.9	21.6
Nb	4.5	3.0	3.6	2.7	4.5	5.5	1.9	5.2	9.6	5.4	9.8	5.2	5.4	4.5	5.1	4.1	5.2
Ni	11	15	10	28	46	26	41	36	93	36	57	52	25	11	15	10	32
Ba	157	109	163	132	121	223	106	175	354	210	309	352	164	101	185	74	186
Zn	313	271	360	466	622	885	316	606	1613	622	1250	1244	666	247	546	834	387
Pb	11.5	9.1	11.9	9.9	7.9	12.7	6.2	9.2	29.5	11.9	19.3	12.8	9.6	5.0	7.1	6.3	13.8
Cd	4.2	3.7	3.2	9.3	11.7	12.9	8.9	10.8	39.3	10.2	38.2	25.8	11.2	1.9	3.0	1.5	7.5
Cu	299	377	287	1334	1007	2035	832	1174	5231	928	4329	2510	1602	443	786	668	502
Zr	90.1	19.6	23.2	15.6	57.7	40.5	8.5	20.0	43.3	16.1	54.3	30.8	25.4	22.2	30.3	10.6	34.8
Hf	0.6	0.4	0.5	0.3	0.6	0.4	0.3	0.5	1.2	0.6	0.4	0.9	0.6	0.4	0.6	0.2	1.1
U	2.0	1.4	1.6	1.3	1.5	1.4	0.8	1.5	3.7	1.3	2.9	2.3	1.2	0.6	0.6	0.3	3.1
Th	2.2	1.5	2.2	1.3	1.1	2.1	0.9	1.3	2.2	1.0	3.9	1.7	1.6	1.6	1.9	0.7	3.1
Co	2.7	3.6	3.7	7.6	6.5	9.6	5.1	7.5	15.3	5.8	14.6	10.8	5.8	3.4	4.6	6.9	4.7
Sc	4.0	3.0	3.9	1.8	2.0	2.6	1.7	2.5	3.3	2.3	5.3	2.4	2.3	2.6	3.4	1.5	6.4
Y	14.9	10.9	13.4	8.9	8.7	11.9	4.5	8.1	18.7	6.8	19.7	16.7	8.9	3.8	3.9	1.7	17.0
Sr	61	77	54	77	53	42	59	34	38	39	61	40	35	63	49	66	70

ادامه جدول ۱-

Depth (cm)	0 (top)	10	50	90	120	140	165	185	205	240	255	260	270	290	310	350	360 (base)
Rare Earth elements (ppm)																	
La	8.9	7.0	9.1	6.0	9.6	7.5	4.9	7.9	17.5	6.0	18.5	12.7	8.4	5.3	6.0	2.3	15.4
Ce	15.3	10.4	14.0	8.8	11.8	16.8	4.3	11.4	27.7	8.5	31.8	19.8	15.4	11.1	10.9	4.2	19.6
Pr	2.4	1.8	2.8	1.3	1.4	2.3	1.0	1.3	2.5	1.1	3.5	1.9	1.6	1.3	1.6	0.6	3.6
Nd	8.7	5.8	7.5	4.6	5.3	8.9	2.4	6.4	16.7	4.4	16.1	12.1	8.8	5.7	5.4	2.0	10.8
Sm	2.1	1.6	2.0	1.3	1.0	1.6	0.8	0.9	2.0	0.7	3.9	1.7	1.8	0.8	1.1	0.4	2.6
Eu	0.4	0.3	0.6	0.3	0.2	0.4	0.2	0.3	0.5	0.2	0.7	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.7
ΣLREE	38	27	36	22	29	38	14	28	67	21	75	49	36	24	25	10	53
Gd	1.8	1.5	1.9	1.1	1.1	1.6	0.7	1.2	2.5	0.7	4.0	2.0	1.5	0.8	0.9	0.4	2.9
Tb	0.3	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4	0.1	0.4	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.4
Dy	1.9	1.4	1.6	1.2	1.4	1.4	0.6	1.3	3.3	0.8	2.9	2.5	2.0	0.6	0.8	0.3	2.2
Ho	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.4	0.1	0.2	0.5	0.2	0.6	0.4	0.3	0.1	0.2	0.1	0.5
Er	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.4	0.6	1.4	0.4	2.1	1.2	1.1	0.4	0.5	0.2	1.4
Tm	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.2
Yb	1.1	0.7	0.8	0.6	0.8	0.8	0.4	0.7	1.6	0.6	1.6	1.3	0.8	0.3	0.4	0.2	1.4
Lu	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
ΣHREE	7.0	5.1	6.2	4.3	4.6	5.5	2.6	4.4	10.1	2.9	12.4	8.0	6.3	2.6	3.1	1.3	9.4
ΣREE	45	32	42	27	34	43	16	33	77	24	87	57	43	27	28	11	62
Ratios																	
LREE/HREE	5.39	5.30	5.76	5.17	6.39	6.79	5.30	6.44	6.62	7.31	6.03	6.06	5.79	9.49	8.24	7.35	5.61
La/Th	4.10	4.57	4.24	4.61	8.31	3.64	5.56	6.12	7.86	5.99	4.76	7.70	5.36	3.22	3.17	3.48	4.99
La/Sc	0.15	0.09	0.17	0.08	0.18	0.18	0.08	0.23	0.47	0.15	0.30	0.32	0.24	0.08	0.12	0.04	0.22
La/Yb	8.0	10.6	11.3	9.4	12.6	9.9	12.7	10.6	11.1	10.8	11.5	9.8	10.3	15.1	15.4	11.5	10.8
Sc/Ni	0.35	0.20	0.40	0.06	0.04	0.10	0.04	0.07	0.03	0.06	0.09	0.05	0.09	0.23	0.23	0.15	0.20
Th/Cr	0.09	0.06	0.08	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.01	0.09
Th/Sc	0.54	0.52	0.55	0.72	0.59	0.79	0.51	0.53	0.68	0.43	0.74	0.68	0.68	0.63	0.55	0.46	0.49
U/Th	0.90	0.92	0.74	1.00	1.30	0.68	0.93	1.18	1.68	1.31	0.75	1.36	0.77	0.36	0.32	0.38	1.02
Nd/Er	8.4	8.1	9.1	6.9	7.5	11.1	5.7	11.5	11.6	12.1	7.5	10.1	7.9	14.7	11.4	10.3	7.7
Eu/Eu* _{SN}	1.0	1.0	1.4	1.0	1.1	1.2	1.1	1.4	1.0	1.5	0.8	1.0	0.7	0.9	1.1	0.9	1.2
Ce/Ce* _{SN}	0.76	0.67	0.63	0.72	0.72	0.92	0.45	0.80	0.93	0.76	0.91	0.91	0.95	0.97	0.82	0.81	0.61
Pr/Pr* _{SN}	0.21	0.21	0.28	0.26	0.25	0.26	0.32	0.22	0.15	0.23	0.20	0.18	0.16	0.12	0.18	0.17	0.27
^{14}C dating									13845±50 BP								14260±50 BP
[Eu/Eu* = 2*Eu/(Sm+Gd)] _{SN} ; [Ce/Ce* = 2Ce/(La + Pr)] _{SN} ; [Pr/Pr* = 2Pr/(Ce + Nd)] _{SN} ; SN=Post Archean Australian Shale (McLennan, 1989)																	

۵-۲. ژئوشیمی عناصر نادر خاکی

معذنی و آلی افزایش می‌یابد. این اسیدها در نهشته‌ها، از تخریب مواد آلی به وسیله باکتری‌ها، قارچ‌ها و دیگر میکروارگانیسم‌ها پدید می‌آیند (Wurster et al., 2015).

۵-۳. تعیین شدت هوازدگی نهشته‌ها

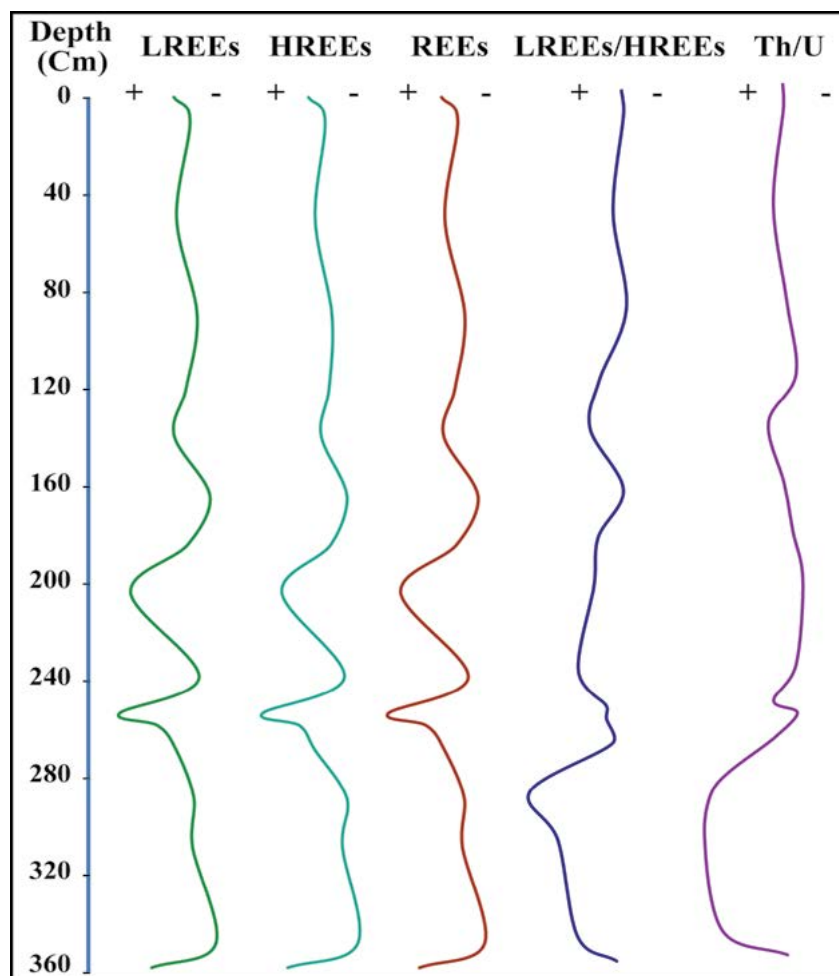
برای تعیین شدت هوازدگی نسبت‌های Th/U و LREEs/HREEs ارزشمند هستند (McLennan et al., 1993). نتایج آزمایش نهشته‌های گوانوی غار کرفتو نشانگر طیف گسترده‌ای از مقادیر REEs در طول پروفیل است (۸۶/۹-۱۰/۹ ppm). در مجموع مقادیر HREEs و LREEs در تمام پروفیل دارای اختلاف بالایی هستند و نسبت $\Sigma\text{LREEs}/\Sigma\text{HREEs}$ در بازه ۵/۲-۹/۵ می‌باشند. این تغییرات در ارتباط با آبخوبی بیشتر HREEs نسبت به LREEs در محیط رسوبگذاری است

عناصر نادر خاکی، گروهی از عناصر با عدد اتمی ۵۷ تا ۷۱ هستند که به دو دسته عناصر نادر خاکی سبک (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) و سنگین (HREE: Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Gd, Tb, Dy) تقسیم می‌شوند. توزیع REEs توسط فرآیندهای فیزیکوشیمیایی در رسوبات تحت تأثیر قرار می‌گیرد (Wang and Liang, 2015) و آنها برای درک تاریخچه ژئوشیمیایی محیط‌های رسوبی به کار گرفته می‌شوند (Morey and Setterholm, 1997). بررسی REEs در غارسنگ‌ها نشان دهنده تغییرات قابل توجهی در توزیع این عناصر در شرایط مختلف آب و هوایی است. در دوره‌های خشک‌سالی که میزان آبخوبی کمتر است، مقدار REEs در غار سنگ کاهش پیدا می‌کند (Deer, 2011). فرآیند آبخوبی در نهشته‌های گوانو منجر به تغییر در توزیع REEs می‌شوند (شکل ۴). آبخوبی این عناصر به وسیله اسیدهای

(McLennan, 1985). نسبت Th/U نمونه‌ها در بازه‌ی ۰/۶ تا ۳/۰۹ بوده و آنها همخوانی خوبی با نسبت $LREEs/HREEs$ نشان می‌دهند. بر این اساس سه دوره آب و هوایی توسط نسبت این عناصر نیز، در نهشته‌های مورد بررسی شناسایی شده‌اند (شکل ۵).

(Su et al., 2017). مقادیر پایین $\Sigma LREEs/\Sigma HREEs$ نشان‌دهنده شرایط خشک‌سالی، و مقادیر بالاتر این نسبت گویای شرایط ترسالی هستند. مقادیر بالای نسبت Th/U در نهشته‌ها، گویای آبشویی بیشتر آنها است (Taylor and

شکل ۵- روند تغییرات $LREEs$ ، $HREEs$ ، $REEs$ ، $LREEs/HREEs$ و Th/U در طول پروفیل مورد بررسی.



Eu/Eu^* کوچکتر از ۱ نشان‌دهنده شرایط احیایی محیط است. **۴-۵. ناهنجاری سریم:** سریم یک عنصر فلزی لیتوفیل است که دارای دو حالت اکسیداسیون ۳ و ۴ ظرفیتی است. سریم با ظرفیت ۴ در محیط اکسیدان دارای فراوانی بالاتری بوده و می‌تواند در نمونه‌های رسوبی ناهنجاری مثبت نشان دهد (Gurumurthy et al., 2015; Ettler, 2016) و به شکل CeO_2 رسوب کند. همچنین، این عنصر در شرایط احیایی آزاد و نهشته‌ها دارای ناهنجاری منفی Ce می‌شوند (Borges et al., 2008). آزمایش‌های انجام شده بر روی نهشته‌های گوانو غار کرفتو نشان می‌دهند که مقادیر Ce/Ce^* بین ۰/۴۵ تا ۰/۹۵ می‌باشد (جدول ۱). در برخی موارد، ناهنجاری‌های Ce توسط فراوانی La در رسوبات تحت‌تأثیر قرار می‌گیرند (Bau and Dulski., 1996). دیاگرام Ce/Ce^* در مقابل Pr/Pr^* می‌تواند برای تشخیص اثر غلظت La استفاده شود (شکل ۶).

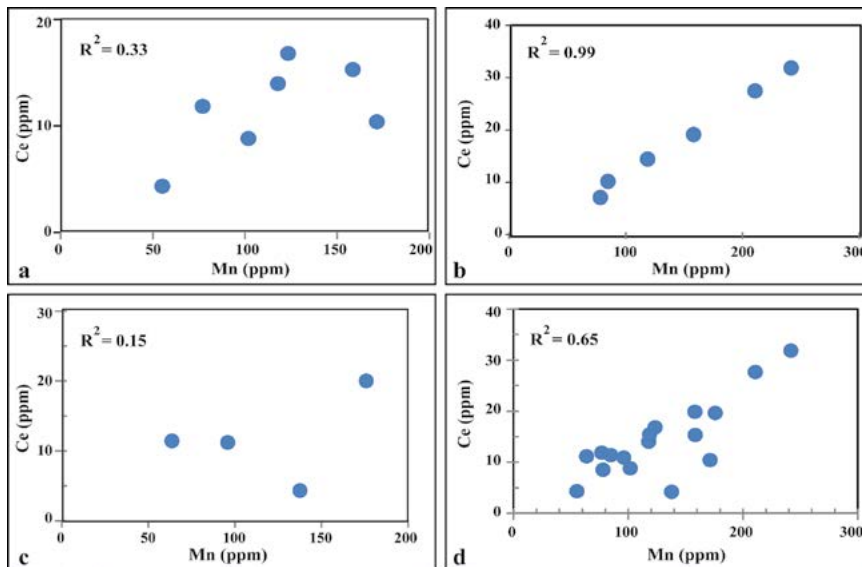
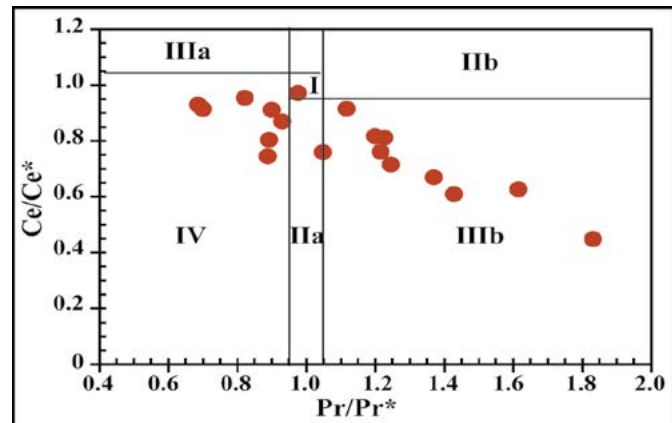
در دیاگرام یاد شده، داده‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های گوانو در موقعیت‌های IIa (فقط نمونه عمق ۱۲۰ Cm)، IIIb و IV جای گرفته‌اند. تغییرات جایگاه این داده‌ها، از سطح به عمق، گویای قرارگیری نمونه‌ها در شرایط اکسیدان و غیر اکسیدان/سه شرایط آب و هوایی (خشک‌سالی، ترسالی و خشک‌سالی) در طی انباشت گوانوهای غار کرفتو هستند (جدول ۲). بررسی ضریب همبستگی Mn با Ce در سه شرایط آب و هوایی یاد شده گویای مقادیر بالای ضریب همبستگی Mn با Ce در بخش میانی است که نشان‌دهنده شرایط اکسیدان محیط می‌باشد (شکل ۷).

۴-۵. شرایط اکسیداسیون و احیا

شرایط اکسیداسیون و احیا در طی رسوبگذاری اجزای سنگ‌های رسوبی می‌تواند برپایه داده‌های تجزیه شیمیایی آنها مورد ارزیابی قرار گیرد. شاخص‌های مانند U/Th و Eu/Eu^* ، Ce/Ce^* برای شناسایی شرایط اکسیداسیون و احیای محیط استفاده شده‌اند (e.g., Rimmer, 2004).

۴-۵.۱. ناهنجاری یورپیم: عنصر Eu دارای دو حالت اکسیداسیون ۲ و ۳ ظرفیتی است. در شرایط اکسیدان Eu در محیط رسوبی به شکل Eu^{3+} رسوب می‌کند (Terekhov and Shcherbakova, 2006). هوازگی منجر به تغییر ظرفیت Eu^{3+} به Eu^{2+} (Liu et al., 2013) و خروج این عنصر از رسوب می‌شود. پایداری Eu^{2+} با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند (Wagman et al., 1989) و تغییر Eu^{3+} به Eu^{2+} نشانگر دمای بالا در محیط است. این تغییر در دماهای بالای $250^\circ C$ رخ می‌دهد (Sverjensky, 1984). به این ترتیب ناهنجاری Eu بیشتر در محلول‌های گرمابی و سنگ‌های آذرین و دگرگونی وجود دارد (Dubinin, 2004). در نهشته‌های سولفات (Martinez- Ruiz et al., 1999) غنی از مواد آلی، در دمای پایین (Sverjensky, 1984) و شرایط احیایی، هنگام تبدیل سولفات به سولفید Eu^{3+} به Eu^{2+} تغییر ظرفیت داده (Liu et al., 2015)، و آبشویی آن سبب پدید آمدن ناهنجاری منفی Eu می‌گردد. مقادیر ناهنجاری Eu/Eu^* نمونه‌های گوانوی غار کرفتو (Obaje et al., 2015) حدود ۰/۶۹ تا ۱/۵۴ را نشان می‌دهند (جدول ۲). مقادیر

شکل ۶- نمودار تعیین ناهنجاری Ce؛ محدوده‌های I بدون ناهنجاری، IIa ناهنجاری مثبت La باعث بروز ناهنجاری منفی می‌شود، IIb ناهنجاری منفی La باعث بروز ناهنجاری مثبت می‌شود، IIIa ناهنجاری مثبت واقعی، IIIb ناهنجاری منفی واقعی و IV مانع بروز ناهنجاری مثبت La در موقعیت‌های IV و IIIb را نشان می‌دهند. نمونه‌های گوانو به طور عمده در موقعیت‌های IV و IIIb دارند (Bau and Dulski, 1996).



شکل ۷- ضریب همبستگی Ce-Mn نمونه‌ها، برای عمق‌های (a) ۰-۱۶۵ Cm، (b) ۱۸۵-۲۷۰ Cm، (c) ۲۹۰-۳۶۰ Cm و (d) ۰-۳۶۰ Cm. ضریب همبستگی بالا بین Ce-Mn در نمودار b گویای شرایط اکسیدان محیط است.

جدول ۲- مقادیر Eu/Eu^* و Ce/Ce^* در طول پروفیل گوانوی مورد بررسی. در جدول رنگ قرمز شرایط احیایی و رنگ زرد شرایط اکسیدان را نشان می‌دهند.

Depth (cm)	Eu/Eu^*	Ce/Ce^*	Pr/Pr^*	Ce anomaly based on Ce/Ce^* vs. Pr/Pr^* diagram (after Bau and Dulski, 1996)	
	Values			Field	Discription
0	1.00	0.76	1.22	IIIb	real negative Ce anomal
10	0.97	0.67	1.37	IIIb	real negative Ce anomaly
50	1.36	0.63	1.61	IIIb	real negative Ce anomal
90	1.01	0.72	1.25	IIIb	real negative Ce anomal
120	1.12	0.74	1.06	IIIb	real negative Ce anomaly
140	1.18	0.92	1.12	IIIb	real negative Ce anomaly
165	1.07	0.45	1.83	IIIb	real negative Ce anomaly
185	1.40	0.80	0.89	IV	positive La-anomaly disguises positive Ce anomaly
205	0.99	0.93	0.69	IV	positive La-anomaly disguises positive Ce anomaly
240	1.54	0.76	1.05	IIa	positive La-anomaly causes apparent negative Ce-anomaly
255	0.82	0.91	0.90	IV	positive La-anomaly disguises positive Ce anomaly
260	1.04	0.91	0.70	IV	positive La-anomaly disguises positive Ce anomaly
270	0.69	0.95	0.82	IV	positive La-anomaly disguises positive Ce anomaly
290	0.90	0.97	0.98	IIIb	real negative Ce anomaly
310	1.06	0.82	1.20	IIIb	real negative Ce anomaly
350	0.89	0.81	1.23	IIIb	real negative Ce anomaly
360	1.16	0.61	1.43	IIIb	real negative Ce anomaly

سنگ منشأ و نمودارهای Th-Sc-Zr/10 با La/Th-Sc/Ni برای شناسایی موقعیت تکتونیکی آنها، مناسب هستند.

۵-۶. نسبت‌های N:P:K

نهشته‌های گوانوی تازه خفاش دارای حدود 22 % N و 4 % P_2O_5 هستند. تخریب سریع گوانو منجر به افزایش P و کاهش N می‌گردد. گونه‌های خفاش در غار کرفتو *Miniopterus* و *Rhinolophus ferrumequinum*، *Myotis blythii*، *Myotis blythii pallidus* هستند. این گونه‌ها از حشرات تغذیه می‌کنند (Benda et al., 2012)، و گوانوی غنی از فسفر و کیتین را می‌سازند. گوانوهای خفاش غار کرفتو غنی از فسفر و دارای نسبت N: P: K برابر ۱۳: ۱۳: ۳ هستند. این گوانوها علاوه بر ارزش اقتصادی در استحصال کیتین، به عنوان کود در پرورش درختان میوه‌دار و پوشش سبز با اهمیت هستند.

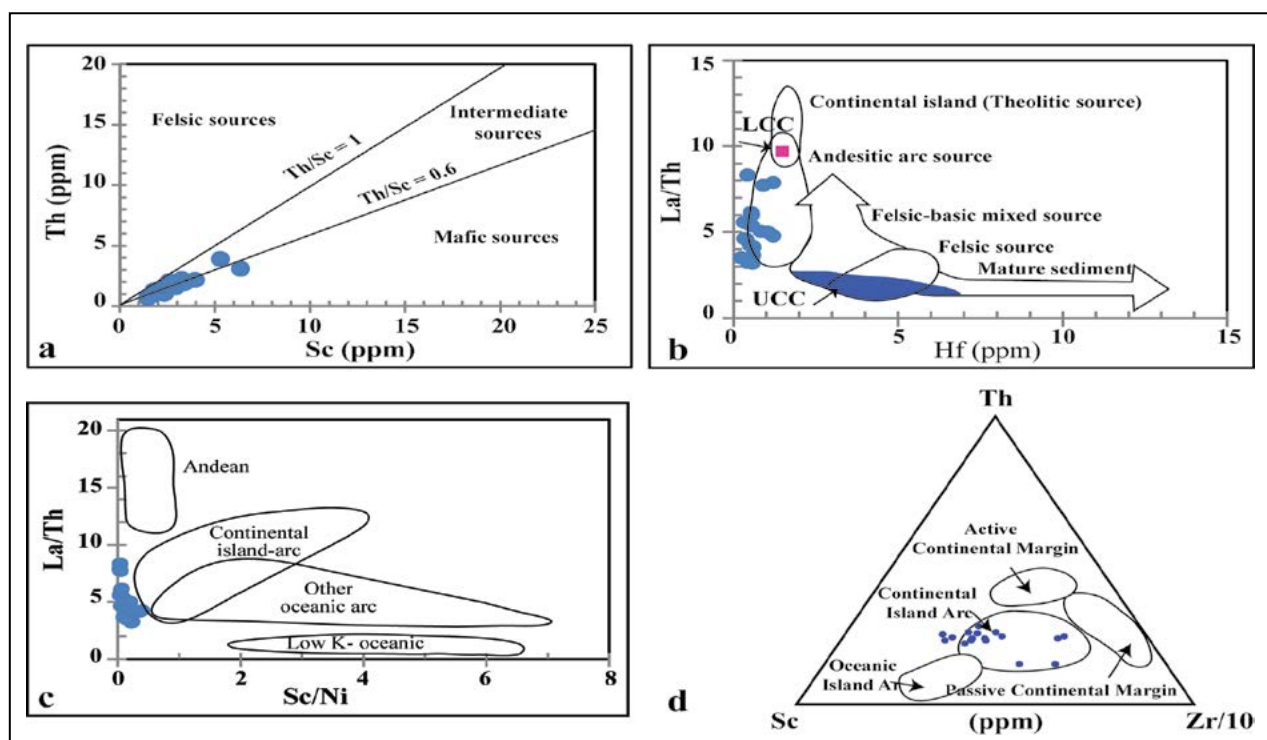
۶- سن سنجی

برای تعیین سن شروع تشکیل نهشته‌های گوانو، و نرخ انباشت آن‌ها در غار کرفتو دو نمونه از عمق‌های ۳۶۰ و ۲۰۵ سانتی متری انتخاب، و به روش ^{14}C تعیین سن شدند (e.g., Johnston et al., 2010). سن نمونه‌ها به ترتیب BP (Before Present) 14260 ± 50 و 13845 ± 50 بودند. با توجه به اختلاف سن و عمق (۱۵۵ Cm) نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که پس از آخرین دوره یخبچالی بزرگ جهانی (Last Glacial Maximum (Cuffey and Clow, 1997)، خفاش‌ها در درون غار کرفتو سکونت کرده‌اند (شکل ۹) و نرخ ته‌نشینی آن‌ها $3/7$ میلی‌متر در سال بوده است (e.g., Bird et al., 2007). اثرات LGM در نهشته‌های دریاچه زریوار مریوان و کوه‌های زاگرس (Stevens et al., 2001) گزارش شده‌اند.

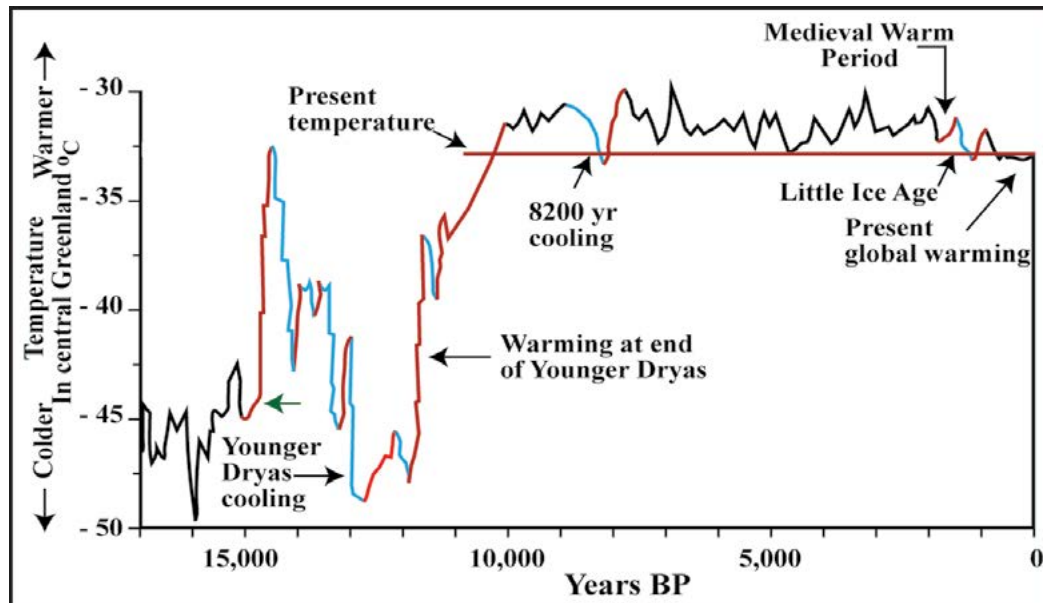
۵-۴-۳. نسبت U/Th: نسبت U/Th به عنوان شاخص شرایط اکسیداسیون و احیا استفاده می‌شود (Rogers and Adams, 1969). مقادیر نسبت U/Th نمونه‌ها ($0/32-1/68$) بیانگر تشکیل آن‌ها در شرایط اکسیدان ($U/Th > 0/75$)، نیمه احیایی ($U/Th = 0/75-1/25$) و احیایی ($U/Th < 1/25$) هستند.

۵-۵. برخاستگاه

اگرچه بیشتر بررسی‌های برخاستگاه بر پایه تفسیر کانی‌ها است، ولی ثابت شده است، تغییرات فراوانی عناصر (به ویژه عناصر به نسبت کم تحرک همچون Ti، Nb، Hf، Y، La، Th، Zr، Sc) نهشته‌ها وابسته به برخاستگاه‌ها هستند (McLennan, 1989; McLennan et al., 1993). جهت تعیین منشأ اجزای آواری و موقعیت تکتونیکی نهشته‌های گوانوی غار کرفتو از دیاگرام‌های رایج استفاده شده است. نسبت Th/Sc شاخصی بسیار حساس از میانگین سنگ‌های منشأ است. مقادیر نسبت‌های Th/Sc سنگ‌های بازیک و متوسط به ترتیب کوچکتر از $0/6$ و بین $1-0/6$ است (McLennan, 2001). داده‌های ژئوشیمیایی نمونه‌ها در نمودار Th-Sc (شکل ۸a). همچنین برپایه نمودار La/Th-Hf منشأ اجزای آواری گوانوها از سنگ‌های آندزیتی است (شکل ۸b). نسبت‌های La/Co، La/Sc و Th/Co نمونه‌ها گویای سنگ‌های منشأ حدواسط-بازیک نهشته‌ها (Cullers and Podkovyrov, 2000) است (جدول ۱). ترسیم داده‌های ژئوشیمیایی این نهشته‌ها در نمودارهای La/Th-Sc/Ni و Th-Sc-Zr/10 (Bhatia and Crook, 1986) نیز، نشان‌دهنده موقعیت جزایر کمان قاره‌ای است (شکل ۸c، d). با توجه به بررسی‌های انجام گرفته در این منطقه و تعیین برخاستگاه کمان آتشفشانی قاره‌ای (کاظمی، ۱۳۹۵) می‌توان گفت، برپایه ژئوشیمی اجزای آواری در نهشته‌های گوانو، نمودارهای La/Th-Hf و Th-Sc برای تعیین



شکل ۸- جایگاه نمونه‌های گوانو در نمودارهای (a) Th-Sc، (b) La/Th-Hf، (c) La/Th-Sc/Ni و (d) Th-Sc-Zr/10. برپایه نمودارها، سنگ منشأ نمونه‌ها حدواسط و موقعیت تکتونیکی آنها، کمان قاره‌ای است.



شکل ۹- تعیین شرایط آب و هوایی با استفاده از ^{14}C (Cuffey and Clow, 1997). پیکان سبز موقعیت زمانی سن شروع تشکیل نهشته‌های گوانو را نشان می‌دهد.

۷- نتیجه‌گیری

هستند. این گوانوها علاوه بر ارزش اقتصادی در استحصال کیتین، به عنوان کود در پرورش درختان میوه‌دار و پوشش سبز با اهمیت هستند.
- سن سنجی نمونه‌ها به روش کربن ^{14}C (BP 50 ± 14260) گویای سکونت حفاش‌ها در غار کرفتو پس از رخداد LGM است. میانگین نرخ ته نشینی این نهشته $3/7$ میلی متر در سال بوده است.

سپاسگزاری

از ریاست محترم سابق سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، جناب آقای مهندس کره‌ای و کارشناسان آزمایشگاه سازمان برای فراهم کردن شرایط تجزیه ICP-MS، پروفیسور مینامی از دانشگاه ناگويا برای آنالیز ایزوتوپی ^{14}C نمونه‌ها، و همچنین از سردبیر ارجمند، هیأت تحریریه گرامی و داوران محترم فصلنامه علوم زمین نهایت سپاسگزاری را داریم.

- فعالیت میکروب‌ها در نهشته‌های گوانو منجر به ساخت اسیدهای معدنی و آلی و پدید آمدن تغییرات در فراوانی عناصر جزئی و نادر خاکی در نهشته‌های گوانوی غار کرفتو شده است. بررسی تغییرات فراوانی عناصر، و نسبت‌های LREEs/HREEs، Th/U در طول پروفیل گویای تشکیل نهشته‌ها در سه دوره آب و هوایی خشک سالی، ترسالی و خشک سالی هستند.
- ترسیم داده‌های ژئوشیمیایی اجزای آواری نمونه‌های گوانوی غار کرفتو در نمودارهای La/Th-Hf و Th-Sc نشان‌دهنده سنگ منشأ آندزیت، و حدوداً تا بازیک، و در نمودارهای Th-Sc-Zr/10 و La/Th-Sc/Ni نشان‌دهنده موقعیت تکتونیکی کمان جزایر قاره‌ای هستند. با توجه به همخوانی این داده‌ها با نتایج بررسی‌های گذشته، می‌توان گفت نمودارهای یاد شده برای تعیین موقعیت تکتونیکی و سنگ منشأ برپایه اجزای آواری در نهشته‌های گوانو مناسب هستند.
- گوانوهای حفاش غار کرفتو غنی از فسفر و دارای نسبت N: P: K برابر $13: 13: 3$

کتابنگاری

- حقیقت‌جو، ن.، ۱۳۹۵- ژئوشیمی نهشته‌های گوانوی غار کرفتو دیواندره، ایران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان.
خلقی خسری، م. ح.، ۱۳۷۸- نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ چاپان (ایرانخواه). انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
رحیمی، ا.، ۱۳۹۷- بازسازی محیط‌های دیرینه غرب کردستان با استفاده از غار سنگ‌ها و لندفرم‌های یخچالی در کوتاه‌ترنر پسن. رساله دکتری، دانشگاه محقق اردبیلی.
کاظمی، ت.، ۱۳۹۵- ژئوشیمی و رفتار ایزوتوپی Sr-Nd توده‌های گرانیتوئیدی حسن سالاران جنوب شرق سقز. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان.

References

- Batina, M. C. and Reese, C. A., 2011- A Holocene pollen record recovered from a guano deposit. Round Spring Cavern, Missouri, USA. Boreas, 40 (2): 332-341. DOI: 10.1111/j. 1502-3885. 2010.00186.x.
Bau, M. and Dulski, P., 1996- Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research, 79: 37-55. DOI: 10.1016/0301-9268(95)00087-9.
Benda, P., Faizolâhi, K., Andreas, M., Obuch, J., Reiter, A., Ševčík, M., Uhrin, M., Vallo, P., and Ashrafi, S., 2012- Bats (Mammalia: Chiroptera) of the Eastern Mediterranean and Middle East. Part 10. Bat fauna of Iran. Acta Soc. Zool. Bohem., 76: 163-582. ISSN 1211-376X.
Bhatia, M. R. and Crook, K. A., 1986- Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Contributions to mineralogy and petrology, 92(2): 181-193. DOI: 10.1007/BF00375292.

- Bird, M. I., Boobyer, E. M., Bryant, C., Lewis, H. A., Paz, V. and Stephens, W. E., 2007- A long record of environmental change from bat guano deposits in Makangit Cave, Palawan, Philippines. *Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinb.*, 98: 59-69. Doi 10.1017/s1755691007000059.
- Borges, J. B., Huh, Y., Moon, S. and Noh, H., 2008- Provenance and weathering control on river bed sediments of the eastern Tibetan Plateau and the Russian Far East. *Chemical Geology*, 254: 52-72. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2008.06.002.
- Bozorgnia, F., 1965- Qom Formation stratigraphy of the Central Basin of Iran and its intercontinental position. *Bulletin of the Iranian Petroleum Institute*, 24: 69-75.
- Cuffey, K. M. and Clow, G. D., 1997- Temperature, accumulation, and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition. *J. Geophys Research*, 102: 26383-26396. DOI: 10.1029 /96JC03981.
- Cullers, R. L. and Podkovyrov, V. N., 2000- Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implications for mineralogical and provenance control, and recycling. *Precambrian Research*, 104: 77-93. DOI: 10.1016/S0301-9268 (00)00090-5.
- Deer, L. N., 2011- Limestone and speleothem trace element geochemistry as tools for palaeoclimatic reconstruction, Mount Etna region, central-coastal Queensland. Ph.D thesis, Queensland University of Technology, 1: 360.
- Dubinin, A., 2004- Geochemistry of rare earth elements in the ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 39 (4): 289-307. DOI: 10.1023/B:LIMI.0000033816.14825.a2 .
- Ettler, V., 2016- Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review. *Applied Geochemistry*, 64: 56-74. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.09.020.
- Forray, F. L., Onac, B. P., Tanțău, I., Wynn, J. G., Tămaș, T., Coroiu, I. and Giurgiu, A. M., 2015- A Late Holocene environmental history of a bat guano deposit from Romania: an isotopic, pollen and microcharcoal study. *Quaternary Science Reviews*, 127: 141-154. DOI: 10.1016/j.quascirev.2015.05.022.
- Gurumurthy, G. P., Balakrishna, K., Tripti, M., Riotte, J., Audry, S., Braun, J. J. and Shankar, H. N. U., 2015- Use of Sr isotopes as a tool to decipher the soil weathering processes in a tropical river catchment, southwestern India. *Applied Geochemistry*, 63: 498-506. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.03.005.
- Hunt, C. O., Gilbertson, D. D., Hill, E. A. and Simpson, D., 2015- Sedimentation, re-sedimentation and chronologies in archaeologically-important caves: problems and prospects. *Journal of Archaeological Science*, 56: 109-116. DOI: 10.1016/j.jas.2015.02.030.
- Hutchinson, G. E. and Cowgill, U. M., 1963- Chemical Examination of a Core from Lake Zeribar, Iran. *Science*, 140: 67-69. DOI: 10.1126/science.140.3562.67.
- Johnston, V. E., McDermott, F. and Tămaș, T., 2010- A radiocarbon dated bat guano deposit from N.W. Romania: Implications for the timing of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Palaeogeogr., Palaeoclimtol., Palaeoecol.*, 291: 217–227. DOI: 10.1016/j.palaeo.2010.02.031.
- Liu, W. J., Liu, C. Q., Zhao, Z. Q., Xu, Z. F., Liang, C. S., Li, L. b. and Feng, J. Y., 2013- Elemental and strontium isotopic geochemistry of the soil profiles developed on limestone and sandstone in karstic terrain on Yunnan-Guizhou Plateau, China: Implications for chemical weathering and parent materials. *Journal of Asian Earth Sciences*, 67–68: 138-152. DOI: 10.1016/j.jseas. 2013.02.017.
- Liu, F., Miao, L., Cai, G. and Yan, W., 2015- The rare earth element geochemistry of surface sediments in four transects in the South China Sea and its geological significance. *Environmental Earth Sciences*, 74(3): 2511-2522. DOI: 10.1007 /s12665-015-4265-2.
- Maher, Jr, L., 2006- Environmental information from guano palynology of insectivorous bats of the central part of the United States of America. *Palaeogeogr., Palaeoclimtol., Palaeoecol.*, 237: 19-31. DOI: 10.1016 /j.palaeo.2005.11.026.
- Martinez-Ruiz, F., Ortega-Huertas, M. and Palomo, I., 1999- Positive Eu anomaly development during diagenesis of the K/T boundary ejecta layer in the Agost section (SE Spain): implications for trace-element remobilization. *Terra Nova*, 11 (6): 290–296. DOI: 10.1046/j.1365-3121.1999.00261.x.
- McLennan, S. M., 1989- Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes, *Rev. Mineral*, 21: 169-200. <http://rimg.geoscienceworld.org/content/21/1/169.s>.
- McLennan, S. M., 2001- Relationship between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2 (4): 1-24. DOI: 10.1029/2000GC000109.
- McLennan, S. M., Hemming, S., McDaniel, D. K. and Hanson, G. N., 1993- Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Geological Society of America, Special Paper*, 284: 21–40. Doi: 10.1130/SPE284-p21.
- Morey, G. B. and Setterholm, D. R., 1997- Rare earth element in weathering profiles and sediments of Minnesota: Implications for provenance studies. *Journal of Sedimentary Research*, 67: 105-115. DOI: 10.1306/D4268504-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- Obaje, S. O., Akpoborie, I. A., Ugbe, F. C. and Onugba, A., 2015- Rare Earth and Trace Elements Distribution in Sediments of River Gora, Minna Area, North-Central Nigeria: Implication for Provenance. *Earth Science Research*, 4: 1-10. DOI: 10.5539/esr.v4n1p103.

- Onac, B. P., Forray, F., Wynn, J. G. and Giurgiu, A. M., 2014- Guano-derived $\delta^{13}\text{C}$ -based on paleo-hydroclimate record from Gaura cu Musca Cave, SW Romania. *Environmental Earth Sciences*, 71 (9): 4061-4069. DOI: 10.1007/s12665-014-3124-x.
- Pearce, J. A. and Parkinson, I. J., 1993- Trace element models for mantle melting: application to volcanic arc petrogenesis. In: H.M. Prichard, T. alabaster, N.B. Harris, C.R. Neary (Eds.), *magmatic processes and plate tectonics*. Geological Society, London, Special Publications, 76: 373-403. DOI: 10.1144/GSL.SP.1993.076.01.19.
- Rimmer, S. M., 2004- Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206: 373-391. DOI: 10.1016/j.chemgeo. 2003.12.029.
- Reimer, P. J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Ramsey, C. B., Buck, C. E., Cheng, H., Edwards, R. L., Friedrich, M., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Hafliðason, H., Hajdas, I., Hajdas, C., Heaton, T. J., Hoffmann, D. L., Hogg, A. G., Hughen, K. A., Kaiser, K. F., Kromer, B., Manning, S. W., Niu, M., Reimer, R. W., Richards, D. A., Scott, E. M., Southon, J. R., Staff, R. A., Turney, C. S. M. and van der Plicht, J., 2013- IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 55(4): 1869–1887. DOI: 10.2458/azu_js_rc.55.16947 .
- Rogers J. J. W. and Adams, J. A. S., 1969- Uranium and Thorium. In: K.H. Wedepohl (ed.), *Handbook of Geochemistry*. Springer, Berlin, 11-14pp. DOI: 10.1007/BF02597581.
- Simandl, G. J., Fajber, R. and Paradis, S., 2013- Rare Earth Elements (REE) recovery as a by-product of fertilizer production from sedimentary Phosphate deposits -conceptual evaluation. *Goldschmidt Conference. Symposium on critical and strategic materials proceedings*, Victoria, British Columbia, Abstracts.
- Smol, J. P. and Cumming, B. F., 2000- Tracking long-term changes in climate using algal indicators in lake sediments. *Journal of Phycology*, 36: 986-1011. DOI: 10.1046/j.1529-8817.2000.00049.x.
- Snyder, J. A., Wasylik, K., Fritz, S. C. and Wright Jr, H. E., 2001- Diatom-based Conductivity Reconstruction and Palaeoclimatic Interpretation of a 40-ka Record from Lake Zeribar, Iran. *The Holocene*, 11: 737-745. DOI: 10.1191/09596830195753
- Stevens, L.R., Jr, Wright, H.E., and Ito, E., 2001. Proposed changes in seasonality of climate during the Lateglacial and Holocene at Lake Zeribar, Iran. *The Holocene*, 11(6):747-755. DOI: 10.1191/ 09596830195762.
- Stöcklin, J., 1968- Structural history and tectonics of Iran: a review. *AAPG Bulletin*, 52: 1229–1258. DOI: 10.1306/5D25C4A5-16C1-11D7-8645 000102C1865D.
- Su, N., Yang, S., Guo, Y., Yue, W., Wang, X., Yin, P. and Huang, X., 2017- Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river transport. *Geochem., Geophys., Geosyst.*, 18: 935–955. DOI:10.1002/2016G C0066 59.
- Sverjensky, D. A., 1984- Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70-78. DOI: 10.1016/0012-821X(84)90039-6.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M., 1985- *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.
- Terekhov, E. and Shcherbakova, T., 2006- Genesis of positive Eu anomalies in acid rocks from the Eastern Baltic Shield. *Geochemistry International*, 44(5): 439-455. DOI: 10.1134/S0016702906 050028.
- Van Zeist, W., 1967- Late Quaternary Vegetation History of Western Iran. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 2: 301-311. DOI: 10.1016/0034-6667(67)90159-5.
- Van Zeist, W. and Bottema, S., 1977- Palynological Investigations in Western Iran. *Palaeohistoria*, 19: 19-85. DOI: 10.1191/0959683605hl846rp.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H. and Halow, I., 1989- The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. Retrieved from, 2: 12-26. DOI: 10.1063/1.555845.
- Wang, L. and Liang, T., 2015- Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. *Scientific reports*, 5: 9-11. DOI: 10.1038/srep12483.
- Wasylikowa, K., 2005- Paleocology of Lake Zeribar, Iran, in the Pleniglacial, Lateglacial and Holocene, Reconstructed from Plant Macrofossils. *The Holocene*, 15: 720-735. DOI: 10.1191/ 0959683605hl846rp.
- Wurster, C. M., Bird, M., Bull, I., Bryant, C. and Ascough, P., 2009- A protocol for radiocarbon dating tropical subfossil cave guano. By the Arizona Board of Regents on behalf of the University of Arizona, 51: 977-986. ISSN: 0033-8222 .
- Wurster, C. M., McFarlane, D. A., Bird, M. I., Ascough, P. and Athfield, N. B., 2011- Stable isotopes of subfossil bat guano as a long-term environmental archive: insights from a Grand Canyon cave deposit. *Journal of Cave and Karst Studies*, 72(2): 111–121. DOI: 10.4311/jcks2009es0109.
- Wurster, C. M., Munksgaard, N., Zwart, C. and Bird, M., 2015- The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia. *Biogeochemistry*, 124(1-3): 163-175 .DOI: 10.1007/s10533-015-0089-0.

Geochemistry and ^{14}C dating of bat guano deposits from Karaftu Cave, Divandareh, Kurdistan province

H. Amin-Rasouli^{1*}, N. Haghighatjou² and M. Moradi³

¹Assistant Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

²Ph.D. Student, Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

³M.Sc., Geological Survey of Iran, West Territory, Sanandaj, Iran

Received: 2020 February 24

Accepted: 2020 September 27

Abstract

Karaftu Cave is located in the 67 km northwest of Divandareh, Kurdistan province. It includes four floors, which the bottom of the second floor, in the bat's hall, is covered by thick guano deposits. In this study, the distribution of trace elements plus rare earth elements, as well as age determination, based on ^{14}C , of guano was investigated. Fresh guano decays through bacterial and fungal metabolism and can release organic and inorganic acids. Interactions between these acidic solutions with guano were caused by leaching and changing the distribution and ratios of elements. The rate of leaching is determined by changes in the patterns of distribution of elements and the ratios of Th/U and LREEs/HREEs. The Eu/Eu* and Ce/Ce* ratios are applied to obtain information about the paleoredox conditions of guano deposition. Based on this study, three different climatic conditions, including dry, wet, and dry terms, have been recognized. Geochemical data of guano samples on the La/Th-Hf and Th-Sc diagrams represent intermediate-mafic source rocks. Plot the samples on the Th-Sc-Zr/10 and La/Th-Sc/Ni diagrams, suggesting that their source rocks evolved in a continental island arc tectonic setting. Based on ^{14}C dating, the onset of guano production is about 14260 ± 50 BP after the Last Glacial Maximum recorded worldwide and close to the study area in Zaribar Lake, Zagros Mountains, and Alpine Mountains. The average accumulation rate of guano deposits has been 3.7 mm/year in Karaftu Cave.

Keywords: Karaftu Cave, geochemistry of guano, source rock, tectonic setting, ^{14}C dating.

For Persian Version see pages 21 to 30

*Corresponding author: H. Amin-Rasouli; E-mail: h.aminrasouli@uok.ac.ir