

## نقش اثر تتراد در الگوی عناصر نادر خاکی توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار، جنوب غرب قروه، با تأکید بر دوقلوهای ژئوشیمیایی

کیوان محمدی؛ دانشگاه کردستان، دانشکده علوم پایه، گروه علوم زمین  
حسین عزیزی؛ دانشگاه کردستان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی معدن

پذیرش ۹۵/۱۱/۳

دریافت ۹۵/۰۹/۲۹

### چکیده

توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار در شمال غربی ایران و جنوب غربی شهرستان قروه واقع شده است. سنگ‌های این توده عمدتاً دارای بافت گرانولار، پگماتی، گرافیک و پرتیتی هستند. کانی‌های اصلی این سنگ‌ها شامل: کوارتز، آلکالی‌فلدسپار، پلاژیوکلاز، مسکوویت و بیوتیت است و از کانی‌های فرعی نیز می‌توان به بریل و گارنت اشاره کرد. این سنگ‌ها در گروه گرانیت‌های دو میکا طبقه‌بندی می‌شوند که دارای ترکیب پرآلومین تا شدیداً پرآلومین هستند. الگوی نرمالیز شده به کندریت گرانیتوئید ابراهیم عطار، آنومالی شدید Eu همراه با اثرات تتراد را نشان می‌دهد. اثر تتراد نوع M به‌عنوان یک ویژگی ژئوشیمیایی که می‌تواند نشان‌دهنده مراحل پایانی تکامل ماگمای گرانیتی همراه با اثر متقابل سیالات هم‌زیست باشد، در سنگ‌های بررسی شده به‌وضوح قابل مشاهده است. ارتباط اثر تتراد با نسبت‌های عناصر کمیاب ثابت می‌کند که اثر تتراد به موازات تکامل ماگمای گرانیتی توسعه می‌یابد. به‌طور کلی رفتار عناصر کمیاب و دوقلوهای ژئوشیمیایی در سنگ‌های بررسی شده، نشان‌دهنده تفاوت این سنگ‌ها با گرانیت‌های متداول است. بررسی نسبت‌های عناصر کمیاب، به خصوص دوقلوهای ژئوشیمیایی نشان‌دهنده رفتار non-CHARAC از این عناصر است که ممکن است مربوط به برهم‌کنش مذاب با سیالات هم‌زیست غنی از عناصری مانند F در مراحل پایانی تبلور ماگمایی باشد.

**واژه‌های کلیدی:** عناصر نادر خاکی، اثر تتراد، دوقلوهای ژئوشیمیایی، لوکوگرانیت پرآلومین، ابراهیم عطار، زون سنندج سیرجان.

### مقدمه

عناصر نادر خاکی یا REEs همان گروه لانتانیدها هستند که در بررسی‌های ژئوشیمیایی و پترولوژیکی سنگ‌ها و کانسارها اهمیت زیادی دارند. این دسته از عناصر به‌طور کلی از روند بقیه عناصر جدول تناوبی تبعیت نمی‌کنند، زیرا در آن‌ها با افزایش عدد اتمی، شعاع یونی کاهش می‌یابد [۱]. الگوهای عناصر نادر خاکی به‌طور گسترده‌ای برای بررسی فرآیندهای ژئوشیمیایی مختلف استفاده می‌شود. اثرات تتراد REE، یکی از ویژگی‌هایی است که بعضاً در الگوهای REE نرمالیز شده به کندریت مشاهده می‌شود، که می‌تواند ابزار مفیدی برای تفسیر اطلاعات ژئوشیمیایی سنگ‌ها باشد. اثر تتراد REE برای اولین بار طی آزمایش‌هایی روی لانتانیدها در سیستمی شیمیایی مایع-مایع مشاهده شد [۲]، [۳]. در این آزمایش‌ها ضرایب توزیع لانتانیدها در سیستم‌های شیمیایی بررسی شد و مشاهده شد که ضرایب توزیع لانتانیدها با توجه به تغییرات عدد اتمی، الگویی را به‌صورت چهار بخش مجزا از یک‌دیگر ایجاد می‌کند

(تتراد اول La-Ce-Pr-Nd، تتراد دوم =Pm-Sm-Eu-Gd، تتراد سوم=Gd-Tb-Dy-Ho، تتراد چهارم=Er) Tm-Yb-Lu. این چهار بخش در سه ناپیوستگی، بین Pm-Nd در Gd و هم‌چنین بین Er-Ho از هم جدا می‌شوند، با این توضیح که Gd عنصر مشترک بین تتراد دوم و سوم است. الگوی اثر تتراد در ارتباط با الکترون‌های لایه 4f از لانتانیدها به وجود می‌آید [۴]، [۵]. بنابراین الگوی اثر تتراد سری لانتانیدها توسط سه ناپیوستگی به چهار منحنی مجزا تقسیم می‌شود، که اولین، دومین و سومین مرز تتراد به ترتیب منطبق با یک چهارم، دو چهارم و سه چهارم پرشدگی لایه الکترونی 4f است (شکل ۴ الف) چنین الگویی به وسیله تئوری RSPET تفسیر می‌شود [۶]، [۷]. اگر اثر تتراد لانتانیدها به آرایش الکترونی لایه 4f مربوط باشد، رابطه بین Ho و Y بسیار حائز اهمیت است. به دلیل این که هر دو عنصر دارای بار و شعاع مشابه هستند و در نتیجه انتظار می‌رود که دارای رفتار ژئوشیمیایی مشابه باشند، با این تفاوت که Y الکترون لایه 4f ندارد. آزمایش‌های روی رفتار لانتانیدها نشان‌دهنده این است که Y همیشه مانند Ho و یا Dy، Er رفتار نمی‌کند، و اثر تتراد منحصراً مربوط به دافعه الکترونی لایه 4f است [۳]. دافعه بین الکترونی را می‌توان به وسیله پارامترهای راکاه بیان کرد که به بار مؤثر هسته بستگی دارد [۸]، و به نوبه خود ارتباط نزدیکی با تعداد الکترون‌های لایه 4f دارد [۷]. علاوه بر این پارامترهای راکاه با افزایش ویژگی‌های کووالانسی بین کاتیون و لیگاند کمپلکس‌دهنده کاهش می‌یابد [۹]. بنابراین، نوع لیگاند درگیر در کمپلکس‌دهنده لانتانیدها، ممکن است دافعه بین الکترونی را افزایش یا کاهش دهد و در نتیجه رفتار لانتانیدها در سیستم‌های ژئوشیمیایی را تحت تأثیر قرار دهد [۱۰].

اثر تتراد به صورت طبیعی نخستین بار در نمونه‌های مربوط به محیط‌های دریایی مشاهده شد [۱۱]، چندی بعد برخی از محققان به حضور این اثر در آب دریا اشاره کردند [۱۲]. اثر تتراد به صورت قابل قبول در نمونه‌های سنگی، به وسیله تجزیه‌های دو لوکوگرانیت از ایالت‌های Hunan و Linwu در چین گزارش شد [۱۳] و سپس به تدریج به رسمیت شناخته شد، به خصوص برای سنگ‌های گرانیتی که تحت درجه زیادی از تفریق، آلتراسیون هیدروترمال و کانی‌زایی قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر، تعداد زیادی از محققان به بررسی اثر تتراد در علوم زمین پرداخته‌اند. در رشته‌هایی غیر از زمین‌شناسی از این اثر با عناوین دیگر از جمله: Double-double effect [۱۴] و nephelauxetic effect [۸] و یا inclined W effect [۱۵] نام برده می‌شود.

نخستین بار ماسودا و همکاران [۱۶] به دو نوع متفاوت از اثر تتراد، یعنی نوع M و نوع W اشاره کردند. اثر تتراد بدین معنی است که الگوهای REE نرمالیز شده به کندریت چهار بخش محدب یا مقعر را به نمایش بگذارند، که بر اساس ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی REEs متناسب با تغییرات آرایش الکترونی اتم، نوع W (مقعر) و نوع M (محدب) نامیده می‌شوند.

اثر تتراد نوع W نخستین بار در مواد مختلف دریایی، از جمله آب دریا، جلبک‌ها، اسفنج‌ها، صدف‌ها و سنگ‌های آهکی یافت شد [۱۱]. به صورت آزمایشگاهی می‌توان اثر تتراد نوع W را با برهم‌کنش آب‌های طبیعی با اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز در  $pH > 5$  تولید کرد [۱۷]، [۱۸]. در الگوی اثر تتراد نوع W، نقاط Dy و Yb به صورت نزولی و Er به صورت صعودی ظاهر می‌شوند [۱۶]. اثر تتراد نوع M نخستین بار در گرانیت‌های جنوب چین مشاهده شد [۱۶]، این اثر عموماً در سنگ‌های گرانیتی دیده می‌شود، در حالی که اثر تتراد نوع W غالباً در آب‌های

زیرزمینی و سنگ‌های رسوبی یافت می‌شود. روند الگوهای اثر تتراد M و W کاملاً متفاوت است. اثرات تتراد نوع M و W یا معمولاً به‌طور جداگانه در سیستم‌های طبیعی ظاهر می‌شوند، با این حال، ترکیبی از اثر تتراد نوع W و M نیز گزارش شده است که نوع جدیدی از هم‌زیستی اثر تتراد نوع M و W است [۱۹].

در ایران بررسی‌های چندانی روی اثر تتراد صورت نگرفته و تنها می‌توان به بررسی اثر تتراد گرانیتوئیدهای تیپ A میشو اشاره کرد [۲۰]. در این پژوهش، هدف بر این است که اثر تتراد بر توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار به تفصیل بررسی شود و هم‌چنین به بررسی رفتار عناصر کمیاب به‌خصوص دو قلوهای ژئوشیمیایی در سیستم‌های واجد اثر تتراد پرداخته شود.

### مواد و روش‌ها

در این پژوهش، برای بررسی پتروگرافی سنگ‌های توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار و هم‌چنین واحدهای دگرگونی اطراف، ۵۲ عدد مقطع نازک تهیه و بررسی شد. از بین سنگ‌های بررسی شده، ۱۲ نمونه از توده گرانیتوئیدی، یک نمونه از دایک فلسیک و هم‌چنین یک نمونه دایک مافیک منطقه در دانشگاه ناگویا ژاپن مورد آنالیز قرار گرفت. برای اندازه‌گیری اکسیدهای اصلی از XRF مدل Rigaku ZSX Primus II استفاده شد. غلظت عناصر کمیاب و عناصر نادر خاکی نمونه‌های بررسی شده با طیف سنج جرمی گسیل پلاسمای جفت‌یافته القایی (ICP-MS) مدل Agilent 7700 X در دانشگاه ناگویا ژاپن اندازه‌گیری شد. این عناصر به دو حالت هلیوم<sup>۱</sup> و بدون گاز<sup>۲</sup> تجزیه شدند، که با در نظر گرفتن پوشش جرمی، پس از کنترل نتایج و بررسی خطاها، از داده‌های مربوط به حالت هلیوم بیش‌تر استفاده شد، که نتایج آن در این نوشتار بررسی می‌شود. برای جداسازی اثرات Ba به‌دلیل طیف وسیع ایزوتوپ‌های آن و هم‌پوشانی جرمی آن‌ها با عناصر نادر خاکی، عنصر باریم به‌روش تبادل یونی<sup>۳</sup> جدا شد و محلول حاوی عناصر نادر خاکی تجزیه شد. در این پژوهش، دو عنصر Nb و Ta به‌دلیل احتمال ته‌نشست سریع در آن‌ها، به‌صورت جداگانه تجزیه شدند. نتایج تجزیه عناصر اصلی و کمیاب برای ۱۴ نمونه بررسی شده اخیراً طی پژوهشی منتشر شد [۲۱]. برای تفسیر داده‌ها و هم‌چنین ترسیم نمودارها از نرافزارهای Exel, Icpet, GCDkit و Corel Draw استفاده شد.

### زمین‌شناسی عمومی

منطقه بررسی شده (کوه ابراهیم عطار) در شمال غربی ایران و در جنوب غربی شهرستان قروه، بین عرض‌های جغرافیایی ۳۵°۰۷'۳۰" تا ۳۵°۰۸'۳۰" شمالی و طول‌های ۴۵°۴۰'۴۵" تا ۴۷°۴۱'۴۵" شرقی واقع شده است. این منطقه در زون ساختاری سنندج-سیرجان قرار دارد [۲۲]. در زون سنندج-سیرجان، سنگ‌های دگرگونی ژوراسیک عمدتاً متابازالت‌ها هستند که مرمرها و شیست‌ها به‌صورت بین لایه‌ای در آن‌ها واقع شده‌اند [۲۳]. بخش شمالی زون سنندج-سیرجان، که منطقه قروه در آن واقع شده است، شامل چندین توده گرانیتوئیدی است (شکل ۱ الف) که دارای روند شمال غربی-جنوب شرقی هستند که به داخل کمپلکس دگرگونی ژوراسیک پیشین تا میانی نفوذ کرده‌اند [۲۴]. [۲۵]، [۲۶]، [۲۷]، [۲۸].

1. Helium mode  
2. No gas mode  
3. Cation exchange

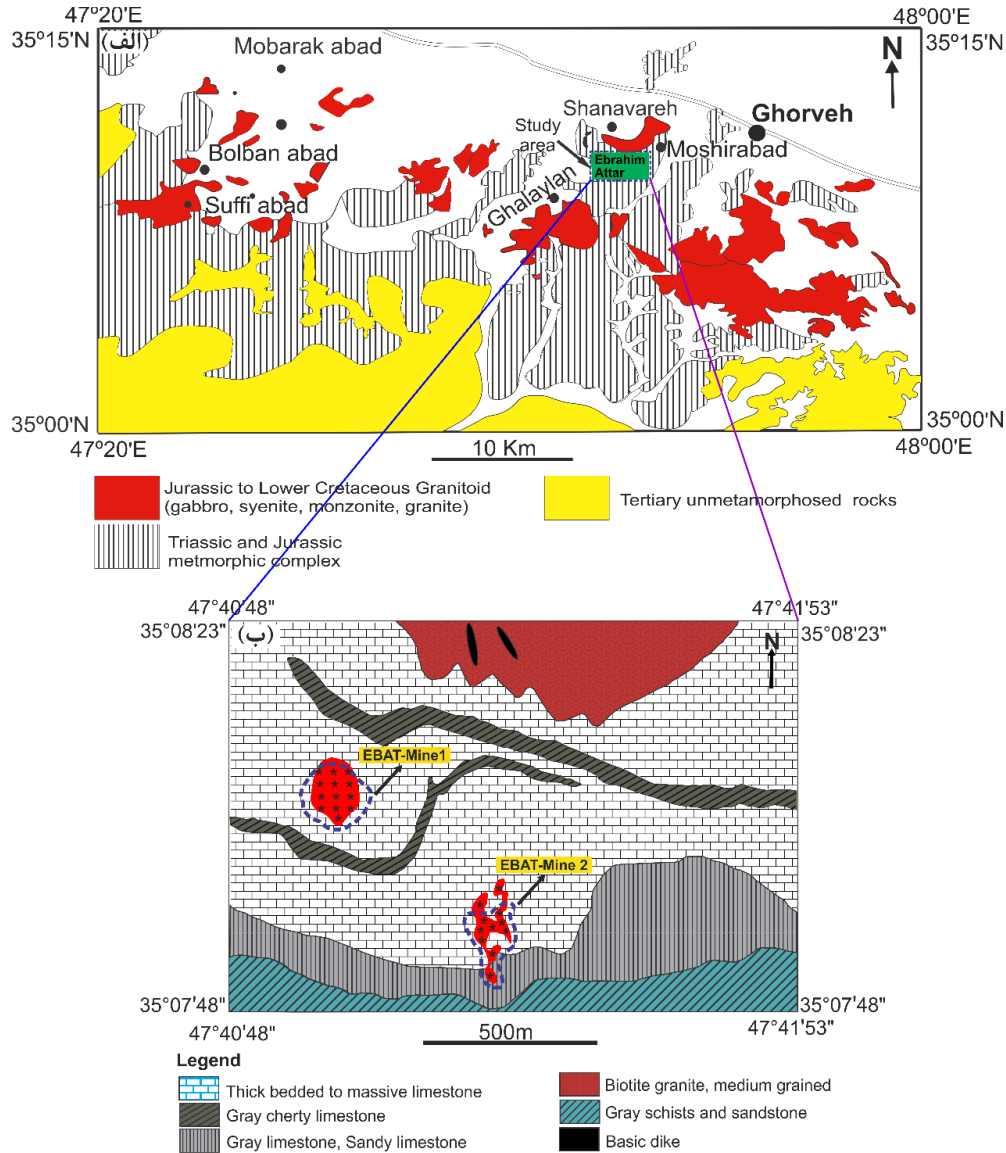
کوه ابراهیم عطار شامل مجموعه سنگ‌های دگرگونی و توده‌های نفوذی گرانیتوئیدی است (شکل ۱ ب). مجموعه دگرگونی ابراهیم عطار را می‌توان سنگ‌های آهکی دگرگون شده‌ای (مرمر) دانست که به صورت متناوب دارای میان لایه‌هایی از شیست، آمفیبولیت، ماسه سنگ دگرگون شده، متابازیت، هورنفلس و چرت دگرگون شده هستند. نفوذ توده گرانیتوئیدی باعث ایجاد دگرگونی مجاورتی و بعضاً هورنفلس در سنگ‌های دگرگونی اطراف شده است. هاله‌های دگرگونی به صورت باریکه‌ای در اطراف توده‌های نفوذی منطقه توسعه یافته است و به صورت زون‌های دولومیت شدگی و اسکارن همراه با کانی سازی خفیف قلع و تنگستن یافت می‌شود. مناطق اسکارنی در مجاورت هر دو توده معدنی ابراهیم عطار گزارش شده است [۲۹]، [۳۰]، [۳۱].

نفوذ ماگمای فلسیک به داخل کمپلکس دگرگونی موجب شکل‌گیری دو رخنمون قابل توجه از سنگ‌های گرانیتی در منطقه ابراهیم عطار شده است، که به معدن ابراهیم عطار ۱ و ۲ معروف است. با بررسی این دو رخنمون گرانیتی روشن می‌شود که این دو توده دارای تفاوت اندکی با یکدیگر هستند و در واقع یک توده واحد هستند که در دو نقطه نزدیک به هم رخنمون یافته‌اند. توده معدنی ابراهیم عطار ۱ که در بخش غربی کوه ابراهیم عطار واقع است، منطقه کوچکی از کوه ابراهیم عطار را اشغال کرده است (شکل ۲ الف). این توده شامل دو تیپ سنگی است: ۱. گرانیت‌های مسکوویت و بیوتیت‌دار با بافت درشت‌دانه، که شباهت بسیاری به گرانیت‌های معدن ابراهیم عطار ۲ دارد. ۲. گرانیت‌های پگماتیستی که دارای ذخایر خوبی از فلدسپار هستند و هم‌اکنون در حال بهره‌برداری است. در این توده نفوذی، میکاهای درشت بلور (شکل ۲ ب) و هم‌رشدی‌های کوارتز و فلدسپار به‌وفور به چشم می‌خورد (شکل ۲ پ) و باعث ایجاد رنگی روشن در این سنگ‌ها شده است. از ویژگی‌های گرانیت‌های پگماتیستی این منطقه وجود بلورهای بسیار بزرگ بریل است که در برخی از پژوهش‌ها طول آن‌ها را تا نیم متر گزارش کرده‌اند [۲۹]. معدن ابراهیم عطار ۲ تقریباً در قله کوه ابراهیم عطار واقع است (شکل ۲ ت). از ویژگی‌های این توده گرانیتی، می‌توان به بافت درشت بلور و رنگ روشن آن‌ها اشاره کرد. این سنگ‌ها را می‌توان گرانیت‌های مسکوویت و بیوتیت‌دار نامید. در این محدوده (ابراهیم عطار ۲) نفوذ دایک‌ها و سیل‌های مافیک به قسمت فلسیک به صورت متناوب به چشم می‌خورد (شکل ۲ ث).

### پتروگرافی

گرانیت‌های ابراهیم عطار دارای بافت‌های گرانولار، پگماتیستی، گرافیکی (کوارتز + آلکالی‌فلدسپار) و پرتیت هستند. کانی‌های اصلی این سنگ‌ها شامل: کوارتز، آلکالی‌فلدسپار (ارتوکلاز، میکروکلین و پرتیت)، پلاژیوکلاز (آلبیت)، مسکوویت و بیوتیت است. از کانی‌های فرعی نیز می‌توان به بریل و گارنت اشاره کرد. پلاژیوکلازها در این سنگ‌ها عمدتاً از نوع سدیک، همراه با ماکل‌های آلبیتی هستند (شکل ۳ الف)، که از لحاظ ترکیب از آلبیت تا الیگوکلاز متغیر هستند. بافت پرتیت و هم‌چنین حضور میکروکلین نشان‌دهنده دمای اندک تشکیل این سنگ‌ها است (شکل ۳ ب). در سنگ‌های بررسی شده، مسکوویت به دو صورت ماگمایی و هیدروترمال دیده می‌شود، به طوری که مسکوویت‌های اولیه در مرز بین دانه‌ها (شکل ۳ پ، ت) و مسکوویت‌های ثانویه (هیدروترمال) در داخل شکستگی‌ها رشد کرده‌اند (شکل ۳ ث). به نظر می‌رسد میکاها محصول فازهای پایانی باشند، زیرا به صورت باندهای موازی شکستگی‌های کوارتز را پر کرده‌اند (شکل ۳ پ، ت). در سنگ‌های بررسی شده گارنت‌ها به صورت درشت بلور هستند که شکستگی‌های زیادی

دارند. این شکستگی‌ها، محل مناسبی برای شکل‌گیری کانی‌های ثانویه است (شکل ۳ ج). از ویژگی‌های گرانیت‌های ابراهیم عطار، وجود کانی‌های ثانویه مانند سریسیت و کلریت است که نشان‌دهنده فعالیت گسترده سیالات هیدروترمال در سنگ‌های منطقه است.

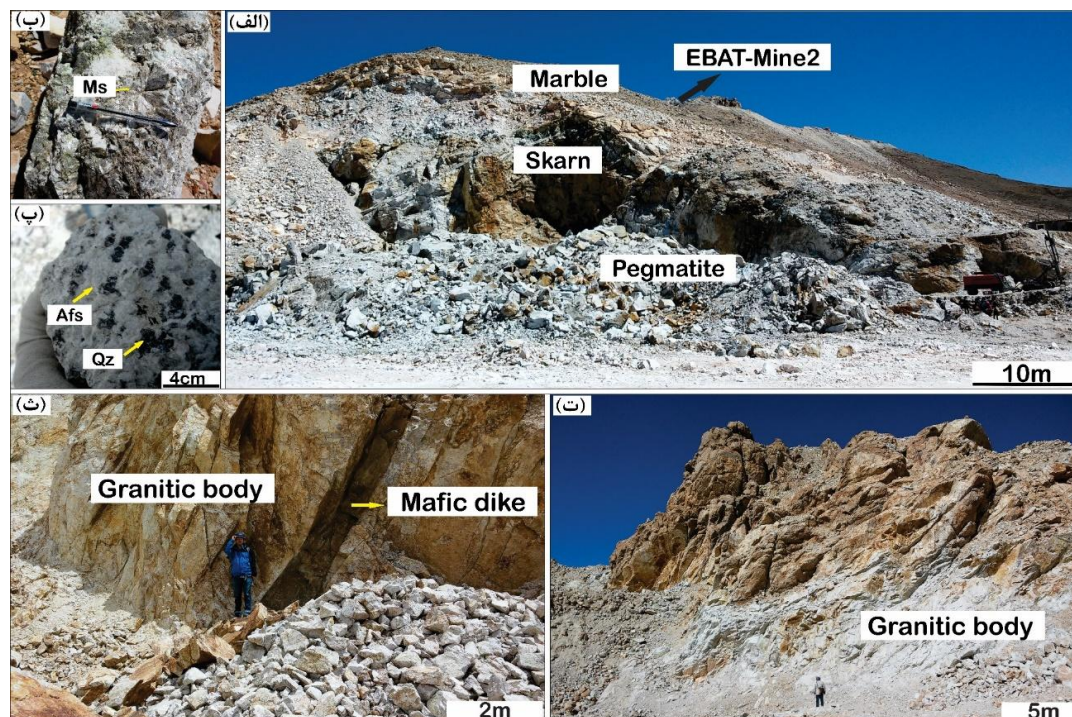


شکل ۱. الف) توزیع توده‌های گرانیتوئیدی ژوراسیک در جنوب غرب قروه [۲۷]، ب) نقشه زمین‌شناسی منطقه بررسی شده با تغییر از نقشه ۱:۵۰۰۰ [۲۹].

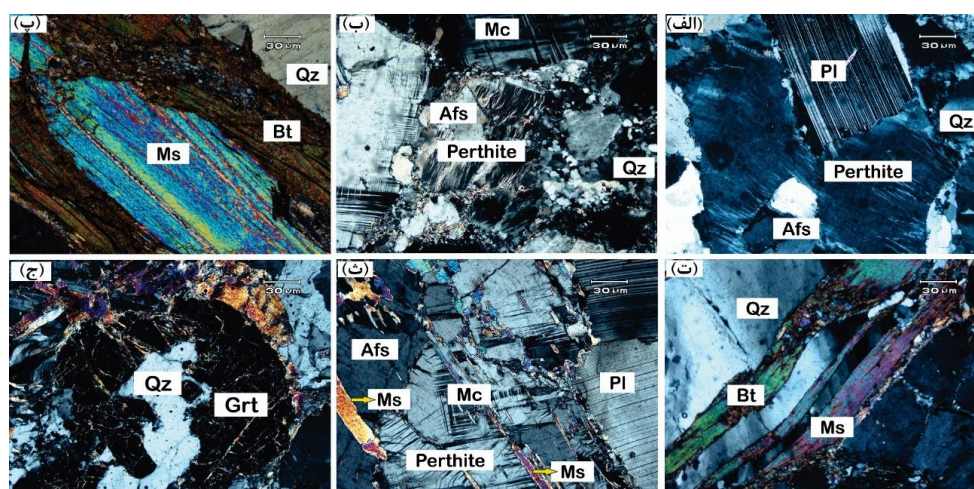
### ژئوشیمی

در بررسی‌های صورت گرفته تمامی نمونه‌های توده ابراهیم عطار در محدوده گرانیت قرار می‌گیرند، هم‌چنین نمونه دایک مافیک از نوع مونزودیوریت و نمونه دایک فلسیک از نوع گرانودیوریت است [۲۱]. ترکیب سنگ‌های گرانیتی منطقه در محدوده‌ای از کالک‌آلکان تا شوشونیت قرار می‌گیرند، اما اکثر نمونه‌ها در محدوده کالک‌آلکان با پتاسیم بالا هستند. این سنگ‌ها دارای ترکیب پرآلومین تا شدیداً پرآلومین هستند [۲۱]. یافته‌های جدید نشان می‌دهد که توده

گرانیتوئیدی ابراهیم عطار از نوع لوکوگرانیت‌های پرآلومین است، که منشأ آن از پوسته فوقانی و موادی مانند رس است [۲۱]. مقدار عناصر کمیاب به خصوص عناصر نادر خاکی در توده ابراهیم عطار، بسیار کم است.



شکل ۲. الف) نمایی از معدن ابراهیم عطار ۱ و واحدهای مجاور (جهت دید به صورت تقریبی از شمال به جنوب است)، ب) مسکوویت‌های درشت بلور در گرانیت‌های پگماتیتی، پ) هم‌رشدی فلدسپار و کوارتز با بلورهای درشت، Qz = کوارتز، Afs = آلکالی فلدسپار، Ms = مسکوویت [۳۲]. ت) نمایی از توده گرانیتی معدن ابراهیم عطار ۲، ث) نفوذ دایک‌های مافیک به قسمت‌های فلسیک گرانیتی

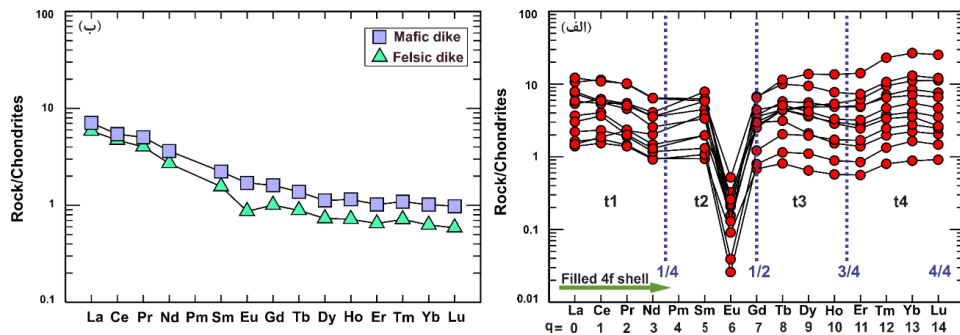


شکل ۳. الف، ب) حضور بافت پرتیت به همراه کانی‌های کوارتز، آلکالی فلدسپار، پلازیوکلاز و میکروکلین، پ، ت) میکاهای درشت بلور که به صورت نواری بین بلورهای کوارتز رشد کرده‌اند، ث) مسکوویت‌های ثانویه که در داخل شکستگی‌های کانی‌های دیگر رشد کرده‌اند، ج) گارنت‌های درشت‌بلور در گرانیت‌های بررسی شده، Qz = کوارتز، Bt = بیوتیت، Ms = مسکوویت، Grt = گارنت، Afs = آلکالی فلدسپار، Mc = میکروکلین، Pl = پلازیوکلاز [۳۲]

## بحث

## اثر تتراد در توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار

الگوهای REE نرمالیز شده به کندریت در بعضی موارد دارای خطوط و یا منحنی‌های صاف نیستند، در عوض، منحنی‌هایی مشابه با اثر تتراد سیستم شیمیایی مایع-مایع [۳]، تولید می‌کنند. الگوی نرمالیز شده به کندریت [۳۳] داده‌های توده گرانیتی ابراهیم عطار به وضوح نشان‌دهنده اثر تتراد نوع M همراه با آنومالی منفی شدید Eu است (شکل ۴ الف). آنومالی‌های Eu اغلب به وسیله پلاژیوکلازها کنترل می‌شوند، جدا شدن پلاژیوکلازها از مذاب فلسیک سبب پیدایش آنومالی منفی Eu در مذاب می‌شود [۳۴]. نمونه‌های مربوط به دایک‌های فلسیک و مافیک الگویی مشابه با نمونه‌های توده گرانیتی نشان نمی‌دهند و اثر تتراد در آن مشاهده نمی‌شود (شکل ۴ ب). در ژئوشیمی ماگمایی اثرات تتراد تا کنون از سنگ‌های آذرین بازیک یا حد واسط گزارش نشده است، اما بسیاری از سنگ‌های تکامل یافته، غنی از سیلیس ( $\text{SiO}_2 > 70\%$ )، از جمله لوکوگرانیت‌ها و پگماتیت‌ها، الگوهای REE همراه با اثرات تتراد را به نمایش می‌گذارند.



شکل ۴. الف) الگوی نرمالیز شده به کندریت [۳۳]. نمونه‌های گرانیتی ابراهیم عطار که اثر تتراد در آن‌ها مشخص است، روند پرشدگی لایه الکترونی 4f منطبق با اثر تتراد است، ب) الگوی نرمالیز شده به کندریت [۳۳]، نشان‌گر نبود اثر تتراد در دایک‌های منطقه است

اثر تتراد نوع M به گونه‌ای است که هر کدام از تترادها نشان‌دهنده نوع مشابهی از انحنا هستند، بدین ترتیب روابطی برای اثر تتراد نوع M پیشنهاد شده است [۳۵]، که در جدول ۱ مشاهده می‌شود. به‌طور کلی از این روابط این گونه برداشت می‌شود که الگوی تتراد نوع M با منحنی‌های صعودی در نقاط Ce, Sm, Dy و Yb هم‌چنین منحنی‌های نزولی در نقاط Nd, Gd و Er ظاهر می‌شود. با این توضیحات چنان‌که در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود الگوی REE نرمالیز شده به کندریت توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار تفاوت چندانی با مدل ارائه شده برای اثر تتراد نوع M ندارد و تقریباً از قواعد مذکور پیروی می‌کند.

جدول ۱. روابط پیشنهاد شده برای اثر تتراد نوع M [۳۵]

روابط موجود برای هر تتراد	تتراد نوع M
$\text{La}_{\text{CN}} > \text{Nd}_{\text{CN}}, \text{La}_{\text{CN}} < \text{Ce}_{\text{CN}} > \text{Pr}_{\text{CN}} >> \text{Nd}_{\text{CN}}$	تتراد اول
$\text{Nd}_{\text{CN}} \leq \text{Sm}_{\text{CN}} > \text{Gd}_{\text{CN}}$	تتراد دوم
$\text{Gd}_{\text{CN}} < \text{Ho}_{\text{CN}}, \text{Gd}_{\text{CN}} < \text{Tb}_{\text{CN}} < \text{Dy}_{\text{CN}} > \text{Ho}_{\text{CN}}$	تتراد سوم
$\text{Ho}_{\text{CN}} < \text{Er}_{\text{CN}} < \text{Tm}_{\text{CN}} < \text{Yb}_{\text{CN}} \geq \text{Lu}_{\text{CN}}$	تتراد چهارم

برای اثبات وجود اثر تتراد به صورت کمی، محققان روش‌های محاسباتی مختلفی ارائه کردند [۳۶]، [۳۷]، [۳۸]. در این پژوهش از روش Irber استفاده شده است [۳۷]، محاسبه اثر تتراد به روش Irber مستلزم تجزیه‌های کامل و دقیق عناصر نادر خاکی است. طبق این روش از چهار تتراد، تنها اولین و سومین تتراد را می‌توان برای تعیین مقادیر اثر تتراد استفاده کرد. تتراد دوم به دلیل نبودن عنصر Pm به صورت طبیعی و رفتار متمایز Eu در فلوگاسیته کم اکسیژن و حرارت‌های زیاد، هم‌چنین تتراد چهارم به دلیل توسعه یافتگی ضعیف، استفاده نمی‌شود. مقادیر تتراد اول و سوم و هم‌چنین درجه اثر تتراد از این روابط محاسبه می‌شود:

$$t_1 = (Ce/Ce^t \times Pr/Pr^t)^{0.5} \quad (1)$$

$$Ce/Ce^t = Ce_{cn}/(La_{cn}^{2/3} \times Nd_{cn}^{1/3}), \quad Pr/Pr^t = Pr_{cn}/(La_{cn}^{1/3} \times Nd_{cn}^{2/3})$$

$$t_3 = (Tb/Tb^t \times Dy/Dy^t)^{0.5} \quad (2)$$

$$Tb/Tb^t = Tb_{cn}/(Gd_{cn}^{2/3} \times Ho_{cn}^{1/3}), \quad Dy/Dy^t = Dy_{cn}/(Gd_{cn}^{1/3} \times Ho_{cn}^{2/3})$$

$$TE_{1,3} = (t_1 \times t_3)^{0.5} \quad (3)$$

مقادیر اثر تتراد ( $TE_{1,3}$ ) در محدوده ۱ برای یک الگوی REE بدون اثر تتراد مانند کندریت C1 در نظر گرفته می‌شود [۳۹]. مقادیر بیش‌تر از یک ( $TE_{1,3} > 1$ )، برای الگوهای REE دارای اثر تتراد عنوان می‌شود. پس اگر مقدار محاسبه شده درجه اثر تتراد ( $TE_{1,3}$ ) بزرگ‌تر از یک باشد اثر تتراد رخ داده است و اگر کوچک‌تر از یک باشد نمونه فاقد اثر تتراد است، البته در این روش تنها نمونه‌هایی با مقادیر بزرگ‌تر از ۱/۱ دارای اثر تتراد قابل توجه هستند. این مقدار را حتی می‌توان به صورت بصری کنترل کرد، به گونه‌ای که اثرات تتراد در الگوهای REE نرمالیز شده به کندریت در نمونه‌هایی با  $TE_{1,3} > 1/1$  به خوبی قابل رؤیت هستند [۳۷]. پارامتر  $TE_{1,3}$  برای ۱۲ نمونه از توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار و هم‌چنین ۲ نمونه از دایک‌های منطقه محاسبه شد. این مقادیر برای تمامی ۱۲ نمونه توده گرانیتی بزرگ‌تر از ۱/۱ و برای ۲ نمونه دایک کوچک‌تر از ۱/۱ بوده است (جدول ۲) که این نشان‌دهنده اثر تتراد قابل توجه برای سنگ‌های توده گرانیتی و نبود اثر تتراد در دایک‌های بررسی شده است.

برای تعیین نوع الگوی اثر تتراد از نسبت‌های عناصر میانی تتراد اول و سوم استفاده می‌شود ( $Ce/Ce^t, Pr/Pr^t$  و  $Tb/Tb^t, Dy/Dy^t$ ). نمونه‌هایی با نسبت‌های بزرگ‌تر از ۱ دارای تتراد نوع M و نمونه‌هایی با نسبت‌های کم‌تر از ۱ دارای تتراد نوع W هستند [۱۹]. با توجه به محاسبات صورت گرفته (جدول ۲)، هر چهار نسبت فوق برای توده گرانیتی ابراهیم عطار، بزرگ‌تر از یک است، که نشان‌دهنده اثر تتراد نوع M است. استفاده از شاخص  $Dy/Dy^t$  ( $Dy/Dy^*$ ) نیز برای تعیین نوع اثر تتراد بسیار قابل اعتماد است، به دلیل این‌که داده‌های Dy دارای فراوانی و دقت بیش‌تر نسبت به Tb، Tm و Lu هستند، از این رو می‌توان گفت Dy شاخص بهتری در قیاس با Tb، Tm و Lu است، اگرچه شاخص Pr نیز می‌تواند شاخص دقیقی باشد [۴۰].

### دلایل وقوع اثر تتراد

اثرات تتراد REE برای تعداد زیادی از سنگ‌های گرانیتی بسیار تکامل یافته از جمله لوکوگرانیت‌ها و پگماتیت‌ها گزارش شده است. برخی از نویسندگان این نوع از توزیع عناصر نادر خاکی را “kinked REE patterns” نامیدند، و این الگو را نتیجه تفریق کانی‌های خاص مانند آپاتیت می‌دانند [۴۱]، [۴۲]. برخی محققان عنوان کردند که اثر تتراد REE می‌تواند در نتیجه خطاهای آنالیزی در نمونه‌های زمین‌شناسی به وجود آمده باشد [۴۳]. Zhao و همکاران



[۴۴] یک نمونه را با استفاده از سه روش مختلف (ICP-AES, ICP-MS, ID-TIMS)، تجزیه کردند، که تجزیه آن‌ها در هر سه روش نتیجه یکسانی داشت و به‌وضوح نشان‌دهنده اثر تتراد بود. بنابراین چنین الگوهایی به دلیل مشکلات تجزیه‌ای به‌وجود نمی‌آید، بلکه نشان‌دهنده اثر تتراد هستند که ناشی از فرآیندهای طبیعی است. چند مدل ژنتیکی برای تفسیر منشاء اثر تتراد در مواد زمین‌شناسی ارائه شده که عبارتند از: ۱. هوازگی سطحی [۱۳]، [۴۰]، ۲. تبلور ماگمایی [۴۵]، [۴۶]، [۴۷]، ۳. برهم‌کنش مذاب-سیال هیدروترمال [۱۹]، [۳۷]، [۳۸]، [۴۴]، [۴۸]، [۴۹]، [۵۰]، [۵۱]، ۴. برهم‌کنش مذاب-سیال ماگمایی غنی از F [۵۲]، [۵۳].

در این پژوهش تلاش شد که مکانیسم اثر تتراد برای توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار بررسی شود، برای این منظور، نسبت‌های ژئوشیمیایی عناصر و رفتار دوقلوهای ژئوشیمیایی بررسی می‌شود. نسبت‌های غیرطبیعی عناصر LIL (Eu, Sr, Ba, K, Rb) و HFS (Pb, Ce, Ta, Nb, Zr, Hf) در گرانیت‌ها می‌تواند به‌عنوان شاخص‌هایی از مقدار اثر تتراد استفاده شود [۴۴]. تفریق و جدایش عناصری با شعاع یونی و بار الکتریکی مشابه، می‌تواند به‌عنوان شاخصی مهم در بررسی تحولات ماگمایی استفاده شود [۹]، [۳۵]، [۵۴]، [۵۵]. بنابراین نسبت‌های  $Sr/Eu$ ،  $Eu/Eu^*$ ،  $Y/Ho$ ،  $Zr/Hf$ ،  $K/Ba$ ،  $K/Rb$ ،  $Nb/Ta$ ،  $La/Nb$ ،  $La/Ta$  و  $Rb/Sr$  در مقابل اثر تتراد قرار داده می‌شود، به این ترتیب می‌توان به درک بهتری از فرآیندهای ماگمایی و همچنین رفتار عناصر کمیاب در طول تکامل سیستم ماگمایی و رابطه آنها با اثر تتراد رسید.

برای درک بیشتر موضوع، داده‌های دو توده پلوتونیک گرانیتوئیدی صوفی‌آباد [۲۶] و قلا‌لان [۲۸] در این پژوهش استفاده می‌شود. این توده‌ها در نزدیکی توده ابراهیم عطار واقع شده‌اند (شکل ۱ الف)، ولی نمونه‌های آن‌ها (اکثریت نمونه‌ها) فاقد اثر تتراد هستند (جدول ۳، ۴)، این‌گونه می‌توان مقایسه‌ای بین رفتار عناصر و همچنین نسبت‌های ژئوشیمیایی برای توده‌های دارای اثر تتراد و فاقد آن انجام داد.

### Sr/Eu و Eu/Eu

آنومالی‌های شدید منفی Eu از ویژگی‌های الگوی عناصر نادر خاکی توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار است (شکل ۴ الف)، این ویژگی یکی از خصوصیات سیستم‌های واجد اثر تتراد REE است، که در سنگ‌های بسیار تفریق یافته تحت برهم‌کنش شدید هیدروترمال (مانند پگماتیت) قابل مشاهده است. آنومالی‌های منفی شدید Eu را به تنهایی نمی‌توان با جدایش فلدسپار توضیح داد، اگرچه Eu معمولاً به داشتن آنومالی مثبت در ضرایب توزیع REE شناخته می‌شود [۴۹]. برهم‌کنش سیال-ماگما، نه تنها باعث تهی‌شدگی Eu در سنگ، بلکه منجر به آنومالی‌های منفی Eu در تمام کانی‌های تشکیل‌دهنده، از جمله فلدسپار پتاسیم می‌شود [۴۴]، [۵۶]. نمودار عنکبوتی نرمالیز شده به گوشته اولیه [۵۷] نمونه‌های توده ابراهیم عطار الگوهایی با تهی‌شدگی شدید از Sr، Ba، Eu و Ti و غنی‌شدگی از U، Th، K و Rb نشان می‌دهد (شکل ۵ الف). در فرآیندهای تفریق ماگمایی رایج، تفریق آکالی فلدسپار ممکن است در تهی‌شدگی Sr، Ba، Eu و نقش داشته باشد، علاوه بر این تهی‌شدگی از این عناصر به‌شدت با اثر متقابل سیال-مذاب در مراحل آخر افزایش می‌یابد [۴۹]. به‌طور کلی آنومالی منفی Sr، Ba، Eu و Ti هم‌چنین آنومالی مثبت U، Rb، K، Pb و P از ویژگی‌های لوکوگرانیت‌ها در الگوی نرمالیز شده به گوشته اولیه است [۵۸].

جدول ۲. نتایج محاسبات اثرات تتراد و پارامترهای مرتبط با آن در نمونه‌های گرانیتی و دایک‌های منطقه ابراهیم عطار. داده‌ها برگرفته از [۲۱]

نمونه	IR-EB2	IR-EB3	IR-EB5	IR-EB6	IR-EB9	IR-EB11	IR-EB13	IR-EB14	EBAT-1	EBAT-2	EBAT-4	EBAT-6	IR-EB16	IR-EB12
نوع سنگ	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	گرانیت	موزون - دیوریت
$\Sigma REE$	۱۳/۶	۳/۸۸	۴/۱	۶/۳۲	۱۱/۴	۲۴/۱	۱۲/۴	۱۳/۱	۱	۲۲/۷	۲۵/۳	۳۰/۳	۹۴/۹	۱/۶
$Ce/Ce^I$	۱/۳۲	۱/۲۹	۱/۲۷	۱/۲۹	۱/۱۳	۱/۲۸	۱/۵۰	۱/۵۹	۱/۰۷	۱/۰۴	۱/۱۰	۰/۹۷	۱/۰۴	۰/۹۶
$Pr/Pr^I$	۱/۳۱	۱/۲۸	۱/۳۲	۱/۳۱	۱/۲۶	۱/۳۲	۱/۱۸	۱/۱۶	۱/۲۵	۱/۱۹	۱/۲۸	۱/۰۹	۱/۱۵	۱/۱۱
$t_1$	۱/۳۲	۱/۲۸	۱/۲۹	۱/۳۰	۱/۱۹	۱/۳۰	۱/۳۳	۱/۴۶	۱/۱۶	۱/۱۱	۱/۱۹	۱/۰۳	۱/۰۹	۱/۰۳
$Tb/Tb^I$	۱/۳۳	۱/۲۶	۱/۴۰	۱/۵۰	۱/۴۲	۱/۳۳	۱/۳۴	۱/۳۷	۱/۵۲	۱/۴۲	۱/۲۸	۱/۴۸	۰/۹۹	۰/۹۶
$Dy/Dy^I$	۱/۱۰	۱/۰۷	۱/۲۹	۱/۲۸	۱/۲۵	۱/۱۳	۱/۲۱	۱/۲۱	۱/۲۹	۱/۲۸	۱/۱۶	۱/۲۹	۰/۹۱	۰/۸۷
$t_3$	۱/۲۱	۱/۱۶	۱/۳۴	۱/۳۸	۱/۳۳	۱/۲۳	۱/۲۷	۱/۲۹	۱/۴۰	۱/۳۵	۱/۲۱	۱/۳۴	۰/۹۵	۰/۹۱
$TE_{1-3}$	۱/۲۶	۱/۲۲	۱/۳۲	۱/۳۴	۱/۲۶	۱/۲۶	۱/۳۰	۱/۳۲	۱/۲۷	۱/۲۳	۱/۲۰	۱/۱۷	۱/۰۲	۰/۹۷
$Eu/Eu$	۰/۰۴	۰/۱۱	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۵	۰/۱۴	۰/۰۷	۱/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۶۹	۰/۹۰
$Sr/Eu$	۱۰۹۰	۱	۴۱۳۰	۲۴۳۰	۱۵	۱۳	۱۴۸۰	۱۳	۷۳۳	۱۰۹۰	۹۰۰	۹۳۵	۲۳۱/۷	۱/۷
$Zr/Hf$	۱۲/۹	۱۳/۸	۱۲/۶	۱۳/۵	۱۲/۲	۱۶/۴	۱۷/۵	۱۹/۱	nd	nd	nd	nd	۲۹/۷	۳۳
$Y/Ho$	۲۹/۲	۳۲/۳	۳۰/۰	۲۷/۸	۳۱/۱	۲۴/۷	۲۸/۱	۲۸/۵	۱/۳	۲۲/۵	۲۱/۳	۱۵/۴	۲۵/۸	۲۶/۱
$K/Rb$	۱۲۴/۴	۱۳۵/۷	۱۰۲/۱	۱۵۰/۷	۱۳۳/۶	۸۸/۲	۱/۹	۱۳۲/۸	۱/۶	۱/۳	۱۲۲/۴	۱۴۶/۴	۳۲۱/۹	۸۱/۱
$K/Ba$	۱/۳	۱/۵	۱/۳	۱/۶	۷۷۹/۵	۱/۴	۱۳۶۶	۱/۶	nd	nd	۱/۹	۱/۳	۶۴/۱	۱/۴
$Nb/Ta$	۴/۹۷	۶/۹۶	۱۳/۵۲	۶/۱۴	۴/۹۷	۱۲/۶۶	۱/۳۳	۴/۷۸	nd	nd	nd	nd	۱۶/۵۱	۱/۸۸
$La/Nb$	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۱۶	۰/۱۳	۰/۰۳	۱/۰۴	۰/۰۳	nd	۰/۱۰	۲/۷۲	۴/۹۶
$La/Ta$	۰/۳۱	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۱۲	۰/۱۳	۲/۰۸	۲/۱۲	۰/۱۶	nd	nd	nd	nd	۴۴/۹	۶۸/۸
$Rb/Sr$	۲۷/۸	۳۶	۴۵/۹	۳۸/۷	۱۰/۷	۸/۲	۴/۵	۱۱/۵	۶۰	۲۹/۹	۱۶/۵	۷/۴۶	۰/۳۰	۰/۷۱

$$Eu/Eu^* = Eu_N / \sqrt{(Sm)_N \times (Gd)_N}$$

اندازه‌گیری نشده = nd

$\Sigma REE$  = مجموع مقادیر عناصر نادر خاکی

جدول ۳. نتایج محاسبات اثرات تتراد و پارامترهای مرتبط با آن در نمونه‌های گرانیتیوئیدی صوفی‌آباد. داده‌ها برگرفته از [۲۶]

نمونه	MBG1	MBG2	MBG3	MBG4	MBG5	MBG6	MBG8	MBG9	MBG10	MBG11
نوع سنگ	گرانیتوئید	گرانیتوئید	گرانیتوئید	گرانیتوئید	گرانیتوئید	گرانیتوئید	گرانیتوئید	گرانیتوئید	گرانیتوئید	گرانیتوئید
$\Sigma REE$	۱۳۸/۸	۱۵۲/۵	۶۸/۳	۱۴۰	۱۱۴/۱	۱۳۸/۴	۸۷/۲	۲۵/۳	۱۸۶/۶	۳۰/۹
$t_1$	۱/۲۵	۱/۰۵	۱/۰۴	۱/۱۱	۱/۰۹	۱/۰۸	۱/۱۶	۱/۱۹	۱/۰۵	۱/۱۷
$t_3$	۱/۰۱	۰/۴۱	۱/۰۷	۰/۷۹	۱/۰۸	۱/۰۵	۱/۰۲	۰/۷۷	۰/۹۳	۰/۹۶
$TE_{1-3}$	۱/۱۳	۰/۶۶	۱/۰۶	۰/۹۴	۱/۰۹	۱/۰۷	۱/۰۹	۰/۹۶	۰/۹۹	۱/۰۶
$Eu/Eu^*$	۰/۷۲	۰/۵	۰/۲۴	۰/۴۸	۰/۳۴	۰/۴۸	۰/۲۹	۰/۱۵	۰/۸۱	۰/۰۷
$Sr/Eu$	۶۵/۶	۴۶/۳	۹۵	۹۲	۸۲/۵	۸۶	۲۳۰	۶۸۰	۲۲۸/۲	۶۶۰
$Zr/Hf$	۲۴/۵	۳۰/۱	۲۸/۸	۳۱/۱	۳۰/۵	۳۰/۵	۳۴/۸	۲۴/۶	۲۴	۳۴/۲
$Y/Ho$	۲۴/۹	۲۸/۳	۲۴/۸	۱۹/۵	۲۵/۷	۲۶/۸	۲۲/۴	۱۹/۵	۲۶/۸	۲۳/۳
$K/Rb$	۳۹۴/۴	۳۷۱/۳	۴۶۸/۸	۳۶۳/۲	۳۸۶/۸	۳۵۱/۲	۳۶۶/۱	۲۰۲/۲	۴۵۰/۴	۶۰۲
$K/Ba$	۱۴۲/۲	۱۶۴/۹	۱۸۳/۲	۱۴۶/۳	۱۷۶/۹	۱۷۴/۷	۱۸۴/۲	۵۰۴	۷۷/۵	۳۳۳/۲
$Nb/Ta$	۱۳/۸۱	۱۵/۸۲	۱۳/۳۶	۱۵/۶۴	۱۳/۱۵	۱۴/۶۲	۱۲/۴۰	۱۱/۵۵	۲۰/۱۴	۲۶/۷۰
$La/Nb$	۱/۱۳	۱/۹۸	۰/۹۴	۱/۸۱	۱/۴۰	۱/۷۰	۱/۴۹	۰/۲۵	۲/۵۶	۰/۱۰
$La/Ta$	۱۵/۶	۳۱/۳	۱۲/۵	۲۸/۳	۱۸/۵	۲۴/۸	۱۸/۵	۲/۹	۵۱/۶	۲/۸
$Rb/Sr$	۱/۷۱	۲/۶۶	۳/۵۸	۲/۴۰	۳/۳۸	۳/۲۰	۲/۸۵	۱/۰۳	۰/۱۶	۱/۱۹

جدول ۴. نتایج محاسبات اثرات تتراد و پارامترهای مرتبط با آن در نمونه‌های گرانیتوئیدی قلائی لان. داده‌ها برگرفته از [۲۸].

نمونه	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو	GLB- گرانیتو
REE	۱۴۸/۸	۱۲۱/۵	۱۴۱	۱۴۵/۳	۱۵۲/۹	۱۵۲/۵	۱۵۲/۷	۱۱۱/۹	۱۰۴/۱	۱۱۴/۹	۱۰۳/۳	۲۰۶/۵
t <sub>1</sub>	۱/۱۵	۱/۱۶	۱/۱۱	۱/۰۸	۱/۰۶	۱/۰۸	۱/۰۸	۱/۱۷	۱/۲۱	۱/۲۴	۱/۱۹	۱/۱۶
t <sub>3</sub>	۱	۱/۰۳	۱	۰/۹۲	۰/۹۳	۰/۹۲	۰/۹۴	۱/۰۴	۱/۰۷	۱/۰۲	۱/۰۳	۱
TE <sub>1-3</sub>	۱/۰۷	۱/۱۰	۱/۰۶	۱	۱	۱	۱/۰۲	۱/۱۱	۱/۱۴	۱/۱۳	۱/۱۱	۱/۰۹
Eu/E	۰/۹۹	۰/۹۰	۰/۹۸	۰/۹۶	۱/۱۷	۱/۰۵	۱	۱/۰۲	۰/۹۶	۱/۰۳	۰/۹۲	۰/۹۳
Sr/Eu	۱۳۸۱	۱۸۶۷/۳	۱۷۴۶/۵	۸۴۵/۷	۷۱۸/۴	۹۰۰/۸	۹۹۸/۲	۱۷۶۰/۴	۱۹۸۹/۱	۱۱۸۸/۹	۲۳۵۵/۸	۴۷۵/۸
Y/Ho	۲۶/۷	۲۷/۶	۲۸	۲۷/۲	۲۶/۸	۲۵/۵	۲۶	۲۸/۷	۲۶/۹	۲۸/۷	۲۹/۴	۲۷/۱
K/Rb	۴۰۱/۵	۴۳۱/۶	۱۵۱/۲	۲۶۰/۹	۲۴۱/۴	۲۲۷/۳	۲۱۸/۳	۲۷۵	۲۷۵/۲	۳۴۷/۴	۳۲۱/۲	۲۷۹/۴
K/Ba	۱۸/۴	۲۳/۳	۱۷/۵	۲۸	۲۱/۱	۲۴/۴	۲۵/۳	۲۲/۳	۲۳/۶	۲۳/۶	۲۲/۵	۳۰
Nb/T	۱۴/۱	۱۶/۳	۱۳/۹	۱۵/۹	۱۵/۵	۱۵/۱	۱۵/۱	۱۶/۸	۱۶/۹	۱۶	۱۲/۲	۱۸/۱
La/N	۰/۶۰	۰/۵۶	۰/۵۹	۰/۸۶	۰/۸۸	۰/۵۶	۰/۶۵	۰/۶۱	۰/۵۰	۰/۴۷	۰/۴۴	۱/۱۵
La/Ta	۸/۴۸	۹/۱۳	۸/۱۸	۱۳/۷۳	۱۳/۵۹	۸/۵۱	۹/۸۱	۱۰/۳۲	۸/۴۳	۷/۵۴	۵/۳۰	۲۰/۶۸
Rb/Sr	۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۱۴	۰/۱۱	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۱۰	۰/۰۸	۰/۱۰	۰/۲۲

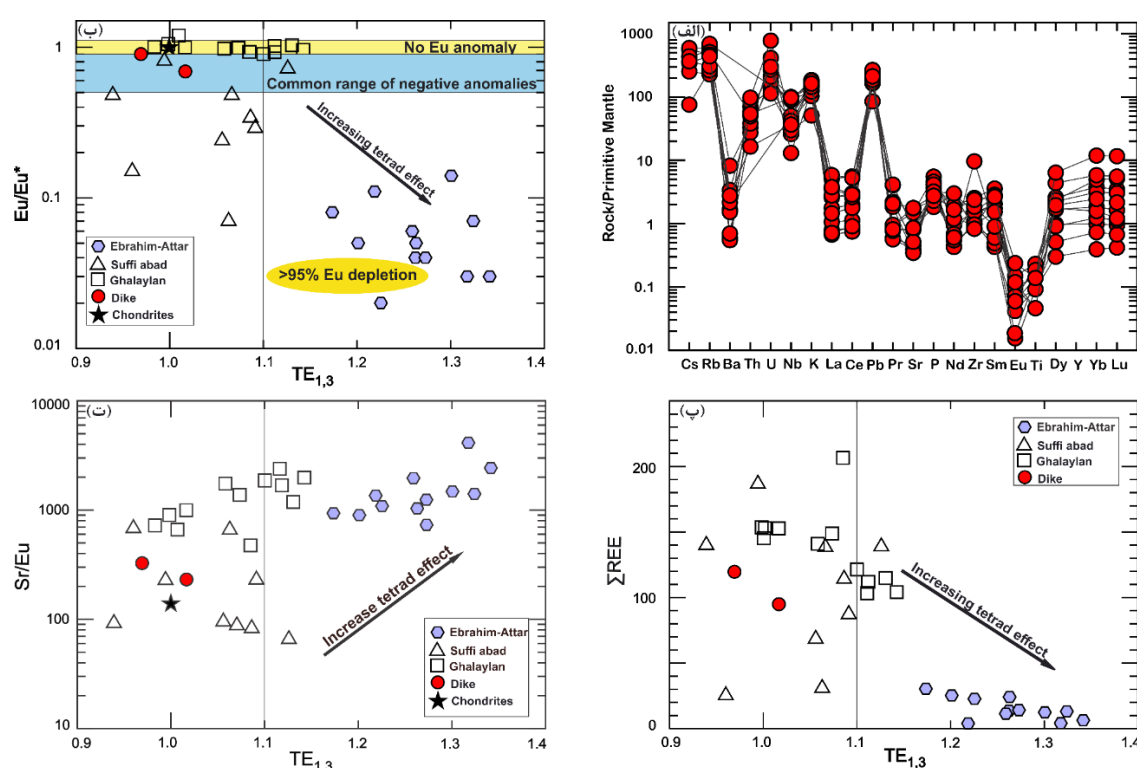
در یک سیستم آزمایشی مذاب سیلیکاته فلسیک و سیالات غنی از Cl و F، عنصر Eu همراه با سایر REEs ترجیحاً وارد فاز سیال می‌شود [۵۹]. تهی‌شدگی شدید Eu در مراحل آخر تبلور گرانیت، به تفریق Eu که ترجیح می‌دهد به جای فلدسپار وارد فاز سیال هم‌زیست غنی از کلر شود، نسبت داده شده است [۶۰]. به عبارت دیگر کاهش شدید غلظت Eu در سنگ‌های گرانیتی بسیار تکامل یافته احتمالاً نشان‌دهنده تفریق Eu بین مذاب باقی‌مانده و سیالات هم‌زیست دما بالا است [۳۷].

نسبت  $Eu/Eu^*$  برای نمونه‌های گرانیتی توده ابراهیم عطار در محدوده (۰/۱۴ - ۰/۰۲) قرار دارد. تهی‌شدگی شدید Eu در نمونه‌های توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار ممکن است گویای تفریق کانی‌هایی مانند فلدسپار در مذاب بسیار تکامل یافته و هم‌چنین وجود سیستم سیالات هم‌زیست طی تبلور ماگمایی باشد. با رسم نمودار نسبت‌های  $Eu/Eu^*$  در مقابل اثر تتراد (TE<sub>1,3</sub>) برای نمونه‌های بررسی شده مشاهده می‌شود که با افزایش تهی‌شدگی Eu ( $Eu/Eu^* \geq 0.1$ ) در توده گرانیتی، میزان اثر تتراد نیز افزایش می‌یابد (شکل ۵ ب). در بعضی از پژوهش‌ها عنوان شد که همراه با پیشرفت تفریق ماگمایی میزان REE کل ( $\sum REE$ ) کاهش می‌یابد [۶۱] و متعاقب آن میزان آنومالی منفی Eu نیز افزایش پیدا می‌کند. با رسم نمودار  $\sum REE$  در مقابل اثر تتراد این نکته قابل توجه است که با کاهش  $\sum REE$  در نمونه‌های بررسی شده اثر تتراد افزایش می‌یابد (شکل ۵ پ).

نسبت Sr/Eu معمولاً در پژوهش‌ها به عنوان پارامتری برای توصیف تفریق ماگمایی استفاده نمی‌شود [۳۷]. شباهت Sr و Eu با رفتاری تقریباً منسجم در سیستم‌های گرانیتی تأیید شده است، اگرچه Eu به حساسیت در اندازه یونی، نسبت به فوگاسیته اکسیژن و درجه حرارت شناخته می‌شود [۶۲]. ضرایب توزیع میان مذاب/کانی برای Sr کمی بیش‌تر از Eu است [۳۴]، طی تفریق ماگمایی، Eu نسبت به Sr تا حدودی در مذاب باقی‌مانده افزایش می‌یابد و غنی‌تر می‌شود (Sr/Eu در مذاب کاهش می‌یابد). مقدار نسبت‌های Sr/Eu برای کندریت ۱۳۹ است [۳۹]. نسبت Sr/Eu برای نمونه‌های گرانیتی توده ابراهیم عطار در محدوده بسیار زیادی (۴۱۳۰ - ۷۳۳) قرار دارد. میزان اثر تتراد در نمونه‌های بررسی شده با افزایش نسبت‌های Sr/Eu افزایش می‌یابد (شکل ۵ ت).

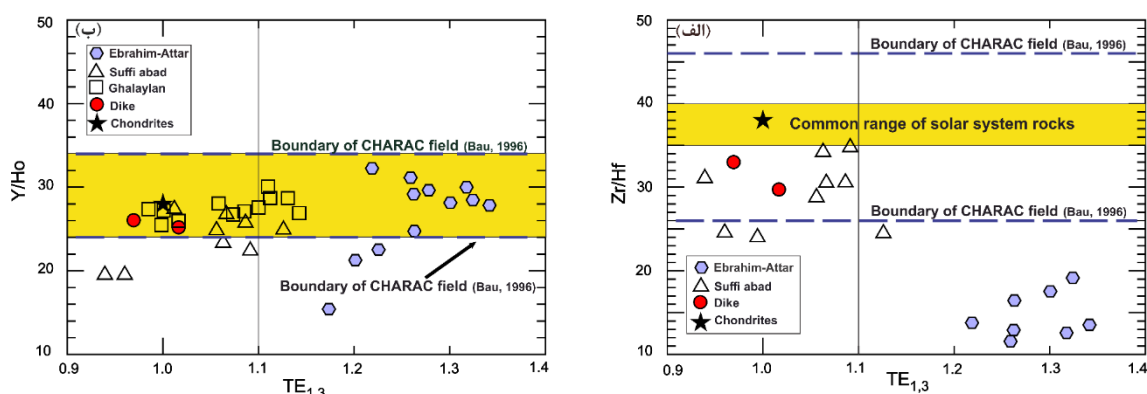
## Y/Ho و Zr/Hf

Hf و Zr دارای رفتار ژئوشیمیایی مشابهی هستند و نسبت‌های آن‌ها (Zr/Hf) در اکثر نمونه‌های سنگی و کندریتی ثابت است ( $38 \pm 2$ ). نسبت‌های Zr/Hf به‌طور میانگین برای پگماتیت‌ها و گرانیت‌های معمولی به‌ترتیب حدود ۲۵ و ۳۹ است [۶۳]، که مقادیر میانگین گرانیت‌های معمولی بسیار نزدیک به نسبت‌های کندریتی (۳۸) است [۳۹]. مقادیر بسیار زیاد از نسبت‌های Zr/Hf، تا حدود ۸۷ برای سیستم‌های ماگمایی بازالت‌های درون صفحه‌ای گزارش شده است [۶۴]. نسبت Zr/Hf برای نمونه‌های توده ابراهیم عطار در محدوده (۱۲/۲۲-۱۹/۱۵) قرار دارد. نسبت Zr/Hf با افزایش تکامل ماگمای سیلیکاته به سمت مقادیر کوچک‌تر تغییر می‌کند. تنها گرانیت‌هایی با نسبت Zr/Hf کمتر از ۲۵ اثر تتراد قابل توجه نشان می‌دهند [۳۷]، که این امر برای توده ابراهیم عطار نیز صدق می‌کند (شکل ۶ الف).



شکل ۵. الف) نمودار عنکبوتی نرمالیز شده به گوشته اولیه [۳۹]، نمونه‌های توده گرانیتی تهی‌شدگی از Sr، Ba، Eu، Ti و غنی‌شدگی از U، Rb، K، P و Pb نشان می‌دهند، ب) با افزایش تهی‌شدگی Eu در توده گرانیتی، میزان اثر تتراد افزایش می‌یابد، پ) با کاهش مقدار کل REE (ΣREE) اثر تتراد افزایش می‌یابد، ت) نسبت Sr/Eu برای نمونه‌های توده ابراهیم عطار در محدوده بسیار بالایی قرار دارد، با افزایش نسبت‌های Sr/Eu اثر تتراد افزایش می‌یابد.

نسبت‌های Y/Ho برای نمونه‌های توده گرانیتی ابراهیم عطار در محدوده (۱۵/۴۱-۳۲/۲۵) قرار دارد. مقادیر نسبت Y/Ho برای کندریت ۲۸ است [۳۹]. اثر تتراد به موازات افزایش نسبت‌های Y/Ho بزرگ‌تر از ۲۸ افزایش می‌یابد [۳۷]، به عبارت دیگر با افزایش نسبت Y/Ho اثر تتراد نیز افزایش می‌یابد [۵۱]. در گرانیت‌های توده ابراهیم عطار، اکثر نمونه‌های واجد اثر تتراد دارای نسبت‌های Y/Ho بزرگ‌تر از ۲۸ (مقادیر کندریتی) هستند (شکل ۶ ب).



شکل ۶. الف) اثر تتراد در نسبت‌های  $Zr/Hf$  کم‌تر از ۲۵ به وقوع پیوسته است. نمونه‌های گرانیتی ابراهیم عطار رفتار non-CHARAC [۹] را نشان می‌دهند (عدم وجود داده‌های توده فلای لان، نبود داده‌های  $Hf$  برای نمونه‌های اندازه‌گیری شده است، ب) بیش‌تر نمونه‌های دارای اثر تتراد، نسبت‌های  $Y/Ho$  بزرگ‌تر از مقادیر مقادیر کندیتی دارند (۲۸)

مقایسه نسبت‌های  $Y/Ho$  و  $Zr/Hf$  برای سنگ‌های آذرین فلسیک غنی از سیلیس ( $SiO_2 > 70\%$ ) و سایر سنگ‌های آذرین، به این امر اشاره دارد که رفتار این عناصر ( $Hf, Zr$  و  $Ho, Y$ ) در سیستم‌های ماگمایی فلسیک تکامل یافته، شباهت زیادی به محلول‌های آبی دارد و این رفتار به‌طور چشم‌گیری با مذاب‌های بازیک تا حد واسط متفاوت است [۳۵]. رفتار عناصر کمیاب در سیستم‌های ژئوشیمیایی با بار الکتریکی و شعاع آن‌ها کنترل می‌شود که به اختصار برای آن اصطلاح "CHARAC" در نظر گرفته شده است. بنابراین انتظار می‌رود، عناصری مانند دوقلوهای  $Hf, Zr$  و  $Ho, Y$  که دارای بار و شعاع مشابه هستند، رفتار ژئوشیمیایی مشابهی نیز داشته باشند [۹].

نسبت‌های  $Y/Ho$  و  $Zr/Hf$  در سنگ‌های آذرین بازیک تا حد واسط نزدیک به نسبت‌های کندیتی است که نشان‌دهنده رفتار CHARAC این عناصر در چنین مذاب‌هایی است. در مقابل سیستم‌های آبی با ویژگی non-CHARAC مشخص می‌شوند. سنگ‌های حاصل از ماگما‌های بسیار تکامل یافته غنی از  $P, F, B, Li, H_2O$  و یا  $Cl$  بر خلاف سایر سنگ‌های ماگمایی، اغلب دارای نسبت‌های  $Zr/Hf$  و  $Y/Ho$  غیرکندیتی و الگوهای اثر تتراد هستند [۹]. همه نسبت‌های  $Zr/Hf$  در نمونه‌های گرانیتی ابراهیم عطار رفتار non-CHARAC را نشان می‌دهند در صورتی که اکثر نمونه‌های متعلق به توده صوفی‌آباد و هم‌چنین دایک‌های منطقه ابراهیم عطار دارای رفتار CHARAC هستند (شکل ۶ الف). نکته قابل توجه در مورد نمونه‌های گرانیتی توده ابراهیم عطار، مقدار نسبت‌های  $Y/Ho$  است که عمدتاً نشان‌دهنده رفتار CHARAC است (شکل ۶ ب)، در حالی که به‌طور کلی اثر تتراد اغلب با رفتار non-CHARAC همراه است.

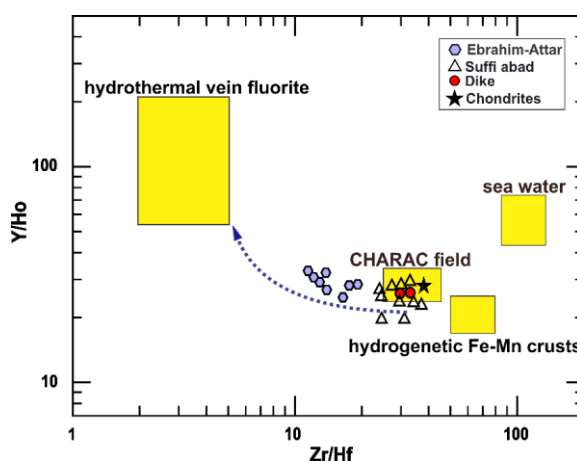
نسبت‌های بسیار تفریق یافته از  $Y/Ho$  و  $Zr/Hf$  بر خلاف سیستم‌های سیلیکاته، دارای ویژگی‌های سیستم‌های آبدار مانند آب دریا، پوسته‌های  $Fe-Mn$  هیدروژنتیک و فلئوریت‌های هیدروترمال هستند [۹]. در نمودار  $Zr/Hf$  مقابل  $Y/Ho$  نمونه‌های گرانیتی توده ابراهیم عطار، انحراف از محدوده CHARAC و تغییر در جهت محدوده فلئوریت رگه هیدروترمال را نشان می‌دهند (شکل ۷). دایک‌های منطقه ابراهیم عطار و نمونه‌های توده صوفی‌آباد، دارای نسبت‌هایی نزدیک به مقادیر کندیتی هستند و رفتار CHARAC را به نمایش می‌گذارند (شکل ۷).

سیستم‌های واجد اثر تتراد، غالباً دارای نسبت‌های غیر کندیتی ( $Y/Ho > 28$  و  $Zr/Hf < 25$ ) هستند که از

ماگماهای بسیار تکامل یافته و غنی از مواد فرار حاصل می‌شوند. برخی محققان بر این باورند که کمپلکس شدن با فلئور به‌عنوان عامل اصلی افزایش مقادیر  $Y/Ho > 28$  است، در حالی که کمپلکس شدن با بی‌کربنات موجب تولید مقادیر  $Y/Ho < 28$  می‌شود [۶۵]. گرانیت‌های پرآلومین تیپ A، دارای نسبت‌های  $Y/Ho < 28$ ، در حالی که گرانیت‌های پرآلومین تیپ S تغییر به نسبت‌های  $Y/Ho > 28$  را نشان می‌دهند [۶۶]، که این امر با نتایج حاصل از بررسی‌های صورت گرفته بر روی توده ابراهیم عطار سازگار است [۲۱].

### K/Rb و K/Ba

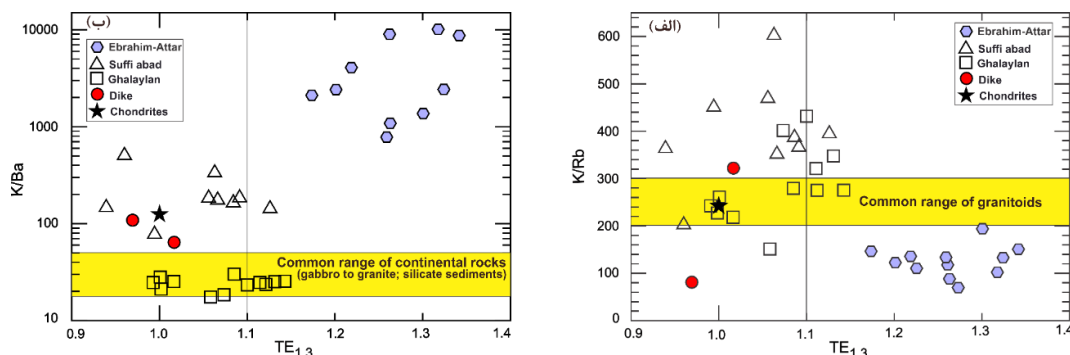
نسبت‌های K/Rb در توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار در محدوده (۱۹۳/۹ - ۶۹/۶) قرار دارد. نسبت K/Rb برای کندریت ۲۴۲ [۳۹] و متوسط این نسبت برای سنگ‌های ماگمایی ۲۳۰ است و برای بسیاری از سنگ‌های پوسته بین محدوده ۱۵۰ تا ۳۵۰ قرار دارد [۵۵]. نسبت‌های K/Rb به‌عنوان یک شاخص پتروژنتیکی، به‌منظور توصیف تکامل مذاب گرانیتی استفاده می‌شود. با افزایش میزان تفریق، Rb ترجیحاً در مذاب باقی‌مانده وارد می‌شود و نسبت‌های K/Rb در سیستم‌های ماگمایی بسیار تکامل یافته کاهش می‌یابد. کاهش نسبت‌های K/Rb به مقادیر کمتر از ۱۵۰ از ویژگی‌های سیستم‌های پگماتیت-هیدروترمال است و معمولاً به گرانیت‌های بسیار تفریق یافته تحت برهم‌کنش سیالات هیدروترمال مرتبط است [۶۷]. نسبت‌های کمتر از ۱۰۰ نشان‌دهنده برهم‌کنش مذاب با یک فاز سیال آبی است و رشد کانی‌ها را در حضور سیالات آبی را نشان می‌دهد [۶۸]، [۶۹]. نسبت‌های بسیار کم از K/Rb (کمتر از ۵۰) در سیستم‌های پگماتیتی-هیدروترمال با فرض تفریق بین مذاب سیلیکاته و بیوتیت یا یک فاز آبی توضیح داده می‌شود [۵۵].



شکل ۷. نمودار Zr/Hf در مقابل Y/Ho [۹]، نمونه‌های واجد اثر تتراد معمولاً دارای رفتار non-CHARAC هستند و ویژگی‌های سیستم‌های آبدار را به نمایش می‌گذارند. نمونه‌های گرانیتی ابراهیم عطار نیز دارای رفتار non-CHARAC هستند و به محدوده فلئوریت رگه هیدروترمال تمایل دارند

همه نمونه‌های مربوط به توده گرانیتی ابراهیم عطار نسبت‌های K/Rb کمتر از محدوده گرانیتوئیدهای متداول دارند (شکل ۸ الف). نکته قابل توجه در شکل ۸ الف، نسبت‌های زیاد K/Rb برای گرانیتوئیدهای قلا‌لان و به‌ویژه صوفی‌آباد است که می‌تواند به دلیل حجم کم میکا و حضور بالای فلدسپارهای پتاسیم باشد [۲۶]، [۲۸]. نسبت K/Ba در توده گرانیتی ابراهیم عطار در محدوده بسیار زیادی قرار دارد (۱۰۱۰ - ۱۰۸۳). بر خلاف نسبت K/Rb، اثر تتراد

با افزایش نسبت  $K/Ba$  افزایش می‌یابد [۴۹]. در توده ابراهیم عطار نسبت‌های  $K/Ba$  بسیار بیش‌تر از مقادیر سنگ‌های رایج پوسته‌ای و کندریتی است و تقریباً دارای هم‌بستگی مثبت با اثر تتراد است (شکل ۸ ب).



شکل ۸. الف) اثر تتراد با کاهش نسبت‌های  $K/Rb$ ، نسبت به میانگین سنگ‌های گرانیتوئیدی، افزایش می‌یابد، ب) با افزایش نسبت‌های  $K/Ba$  اثر تتراد نیز افزایش می‌یابد

### Nb/Ta

$Nb$  و  $Ta$  از عناصر ناسازگار لیتوفیل هستند، که معمولاً به دلیل بار و شعاع یونی یکسان به‌عنوان دوقلوهای ژئوشیمیایی در نظر گرفته می‌شوند [۱]، در نتیجه انتظار می‌رود این عناصر دارای خواص ژئوشیمیایی مشابه باشند. سنگ‌های گرانیتی دارای نسبت‌های  $Nb/Ta$  بسیار متغیری (۲-۲۵) هستند [۷۰]، این مقادیر می‌توانند بسیار کم‌تر از متوسط نسبت‌های پوسته قاره‌ای (۱۲-۱۳) باشد [۷۱].

درجه تفریق نسبت  $Nb/Ta$  معمولاً برای درک پتروژنز سنگ‌های گرانیتی استفاده می‌شود [۷۲]. کاهش نسبت‌های  $Nb/Ta$  با افزایش میزان پرآلومینه شدن نمونه‌های گرانیتی همراه است [۷۳]. فرآیندهای مسکوویت‌شدگی ثانویه در گرانیت‌ها می‌تواند موجب کاهش نسبت‌های  $Nb/Ta$  شود، مسکوویت‌شدگی ثانویه تحت تأثیر برهم‌کنش سیالات ماگمایی در مراحل پایانی تکامل ماگمای اسیدی رخ می‌دهد [۷۴]. مقادیر  $Nb/Ta$  در حدود ۵، می‌تواند نشانه انتقال هیدروترمال-ماگمایی باشد [۷۳]. کاهش نسبت  $Nb/Ta$  در مذاب‌های بسیار تحول یافته در نتیجه هر دو عامل تبلور بخشی و آلتراسیون ماگمایی-هیدروترمال قبل تا بعد از انجماد رخ می‌دهد [۷۳]. نسبت  $Nb/Ta$  برای توده گرانیتی ابراهیم عطار در محدوده (۳/۱۶-۷/۴) قرار دارد. در سنگ‌های بررسی شده اثر تتراد در نسبت‌های کمی از  $Nb/Ta$  رخ می‌دهد (شکل ۹ الف). این امر می‌تواند دلیل دیگری برای ارتباط بین اثر تتراد و سیالات ماگمایی غنی از عناصری مانند  $F$  باشد.

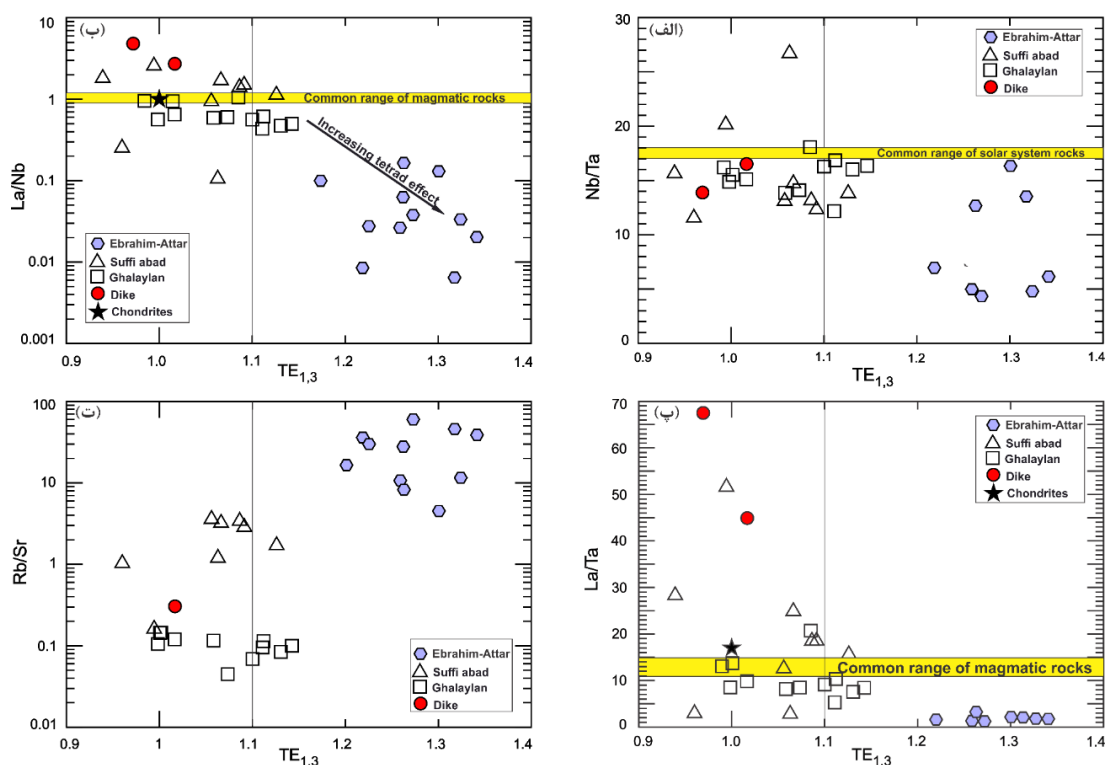
### سایر نسبت‌ها

در گرانیت ابراهیم عطار نسبت‌های  $La/Nb$  و  $La/Ta$  دارای مقادیر کمی هستند. نسبت‌های  $La/Nb$  و  $La/Ta$  (۰/۱۶۴-۰/۱۰۶) و (۲/۱۲-۰/۰۵) برای سنگ‌های گرانیتی توده بررسی شده در محدوده پایین‌تر از سنگ‌های ماگمایی رایج و مقادیر کندریتی قرار دارد. نسبت‌های  $La/Nb$  و  $La/Ta$  رابطه‌ای معکوس با اثر تتراد نشان می‌دهند و با کاهش نسبت‌های  $La/Nb$  و  $La/Ta$  از مقادیر کندریتی و سنگ‌های رایج ماگمایی اثر تتراد افزایش می‌یابد (شکل ۹ ب، پ).

نسبت‌های Rb/Sr برای نمونه‌های توده گرانیتی ابراهیم عطار در محدوده بالایی قرار دارند (۴/۵-۶۰). در فرآیندهای تفریق، Sr در پلاژیوکلازها متمرکز می‌شود، در حالی که عنصر Rb وارد فاز مایع می‌شود. با افزایش تفریق، نسبت Rb/Sr نیز بیش‌تر می‌شود، که مقدار این نسبت ممکن است در مراحل نهایی تفریق مانند پگماتیت، به حدود ۱۰ و یا بیش‌تر برسد. اثر تتراد نمونه‌های گرانیتی ابراهیم عطار در محدوده بالایی از نسبت‌های Rb/Sr رخ داده است (شکل ۹ ت).

### نتیجه‌گیری

۱. روابط اثر تتراد در مقابل نسبت‌های  $La/Ta$ ,  $La/Nb$ ,  $K/Ba$ ,  $Zr/Hf$ ,  $Y/Ho$ ,  $K/Rb$ ,  $Sr/Eu$ ,  $Eu/Eu^*$  و  $Nb/Ta$ ، سیر تکامل تدریجی اثر تتراد را به موازات تکامل سیستم‌های گرانیتی نشان می‌دهد. با بررسی توده ابراهیم عطار و همچنین توده‌های اطراف مشخص شد که اثرات تتراد قابل توجه تنها در سنگ‌های گرانیتی بسیار تکامل یافته دیده می‌شود.



شکل ۹ الف) در سنگ‌های بررسی شده، اثر تتراد در نسبت‌های پایینی از  $Nb/Ta$  رخ می‌دهد، ب، پ) نسبت‌های  $La/Nb$  و  $La/Ta$  عمدتاً رابطه عکس با اثر تتراد دارند و با کاهش نسبت‌های  $La/Nb$  و  $La/Ta$  نمونه‌های بررسی شده از مقادیر کندریتی و سنگ‌های رایج ماگمایی اثر تتراد افزایش می‌یابد، ت) اثر تتراد در سنگ‌های تکامل یافته با نسبت بالایی از  $Rb/Sr$  رخ می‌دهد

۲. بررسی رفتار عناصر کمیاب در توده گرانیتی ابراهیم عطار و مقایسه آن با توده‌های گرانیتوئیدی صوفی‌آباد و قلا‌لان و همچنین دایک‌های منطقه نشان می‌دهد که رفتار عناصر کمیاب در نمونه‌های گرانیتی ابراهیم عطار مشابه با سنگ‌های آذرین متداول و همچنین کندریتها نیست. اکثر نسبت‌های عناصر کمیاب برای نمونه‌های



- گرانیتی ابراهیم عطار رفتار non-CHARAC و مقادیر غیرکندریتی را به نمایش می‌گذارند.
۳. حضور چشم‌گیر میکاها، مسکوویت شدگی ثانویه، آلتراسیون دوتریک و پگماتیته شدن می‌تواند نشان‌دهنده حجم زیاد آب توده ابراهیم عطار در فازهای پایانی تبلور ماگمایی باشد، که منجر به ایجاد یک سیستم سیال-مذاب هم‌زیست و در نتیجه اثر تتراد شده است.
۴. با این‌که در این پژوهش عنصر F اندازه‌گیری نشد، ولی با توجه به نسبت‌های Nb/Ta و Zr/Hf, Y/Ho می‌توان به فعالیت عنصر F به صورت کمپلکس پی برد، که به نظر می‌رسد نقش به‌سزایی در تولید اثر تتراد سنگ‌های گرانیتی منطقه ایفا کرده است.
۵. با توجه به مدل‌های ارائه شده محققان برای پیدایش اثر تتراد و هم‌چنین بررسی شواهد صحرائی، پتروگرافی و ژئوشیمیایی توده گرانیتوئیدی بررسی شده، پیشنهاد می‌شود که برهم‌کنش سیالات هیدروترمال غنی از عناصری مانند F با مذاب‌های در حال تبلور در فازهای پایانی تکامل ماگمای گرانیتی مهم‌ترین عامل در توسعه اثرات تتراد نوع M در توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار به‌شمار می‌آید. هم‌چنین تبلور ماگمایی نیز می‌تواند در این فرآیند مؤثر باشد ولی به تنهایی نمی‌تواند عامل اصلی تولید اثر تتراد باشد.

### قدردانی

از گروه زمین‌شناسی و محیط زیست دانشگاه ناگویا ژاپن و جناب آقای دکتر یوشی‌هیرو آسهارا که در امر تجزیه‌های انجام شده برای این پژوهش ما را یاری کردند، تشکر و قدردانی می‌کنیم.

### منابع

1. Shannon RD.T., "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 32 (1976) 751-767.
2. Fidelis I., Siekierski S., "The regularities in stability constants of some rare earth complexes" Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 28 (1966) 185-188.
3. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S., "A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III)", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 31 (1969) 2271-2272.
4. Nugent L.J., "Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 32 (1970) 3485-3491.
5. Siekierski S., "The shape of the lanthanide contraction as reflected in the changes of the unit cell volumes, lanthanide radius and the free energy of complex formation." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 33, (1971) 377-386.

6. Jørgensen C.K., "Theoretical chemistry of rare earths" Handbook on the physics and chemistry of rare earths, 3 (1979) 111-169.
7. Kawabe I., "Lanthanide tetrad effect in the Ln 3+ ionic radii and refined spin-pairing energy theory" *Geochemical Journal*, 26 (1992) 309-335.
8. Jørgensen C.K., "The "tetrad effect" of Peppard is a variation of the nephelauxetic ratio in the third decimal" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32 (1970) 3127-3128.
9. Bau M., "Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123 (1996) 323-333.
10. Kawabe I., "Thermochemical parameters for solution of lanthanide (III) ethylsulphate and trichloride hydrate series: Tetrad effects and hydration change in aqua Ln<sup>3+</sup> ion series", *Geochemical Journal*, 33 (1999) 249-265.
11. Masuda A., Ikeuchi Y., "Lanthanide tetrad effect observed in marine environment", *Geochemical Journal*, 13 (1979) 19-22.
12. De Baar H.J., Brewer P.G., Bacon M.P., "Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 (1985) 1961-1969.
13. Masuda A., Akagi T., "Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China", *Geochemical Journal*, 23 (1989) 245-253.
14. Mioduski T., "The "regular" and "inverse" tetrad effect", *Comments on Inorganic Chemistry* 19, no. 2 (1997) 93-119.
15. Sinha S.P., "Inclined W" and the systematics of the rare earths", *Kemia-Kemi*, 6 (1978) 238-243.
16. Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y., Takenaka T., "Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types, W and M", *Geochemical Journal*, 21 (1987) 119-124.
17. Kawabe I., Ohta A., Ishii S., Tokumura M., Miyauchi K., "REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides", *Geochemical Journal*, 33 (1999) 167-179.
18. Bau M., "Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1999) 67-77.

19. Zhao Z., Bao Z., Qiao Y., "A peculiar composite M-and W-type REE tetrad effect: Evidence from the Shuiquangou alkaline syenite complex, Hebei Province, China", *Chinese Science Bulletin* 55 (2010) 2684-2696.
۲۰. آهنکوب مریم، جهانگیری احمد، مؤید محسن، "مطالعه اثر تتراد در الگوی عناصر کمیاب خاکی مجموعه گرانیتوئیدی-A Type میشو در شمال غرب ایران"، *پترولوژی*، شماره دهم، (1391) 65-78.
21. Azizi H., Mohammadi K., Asahara Y., Tsuboi M., Daneshvar N., Mehrabi B., "Strongly peraluminous leucogranite (Ebrahim-Attar granite) as evidence for extensional tectonic regime in the Cretaceous, Sanandaj Sirjan zone, northwest Iran", *Chemie der Erde-Geochemistry*, 76 (2016) 529-541.
22. Stocklin J., Nabavi M.H., "Tectonic map of Iran", Geological Survey of Iran (1973).
23. Moinevaziri H., Akbarpour A., Azizi H., "Mesozoic magmatism in the northwestern Sanandaj-Sirjan zone as an evidence for active continental margin", *Arabian Journal of Geosciences*, 8 (2015) 3077-3088.
24. Shahbazi H., Siebel W., Pourmoafee M., Ghorbani M., Sepahi A.A., Shang C.K., Abedini M.V., "Geochemistry and U-Pb zircon geochronology of the Alvand plutonic complex in Sanandaj-Sirjan Zone (Iran): New evidence for Jurassic magmatism", *Journal of Asian Earth Sciences*, 39 (2010) 668-683.
25. Mahmoudi S., Corfu F., Masoudi F., Mehrabi B., Mohajjel M., "U-Pb dating and emplacement history of granitoid plutons in the northern Sanandaj-Sirjan Zone, Iran", *Journal of Asian Earth Sciences*, 41 (2011) 238-249.
26. Azizi H., Asahara Y., Mehrabi B., Chung, S.L., "Geochronological and geochemical constraints on the petrogenesis of high-K granite from the Suffi abad area, Sanandaj-Sirjan Zone, NW Iran", *Chemie der Erde-Geochemistry*, 71 (2011) 363-376.
27. Azizi H., Asahara Y., "Juvenile granite in the Sanandaj-Sirjan Zone, NW Iran: late Jurassic-early Cretaceous arc-continent collision", *International Geology Review*, 55 (2013) 1523-1540.
28. Azizi H., Zanjefili-Beiranvand M., Asahara Y., "Zircon U-Pb ages and petrogenesis of a tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG) complex in the northern Sanandaj-Sirjan zone, northwest Iran: Evidence for Late Jurassic arc-continent collision", *Lithos*, 216 (2015) 178-195.
۲۹. حسامی عبدالفتاح، "پروژه اکتشاف نیمه تفضیلی تنگستن قروه"، سازمان صنایع و معادن استان کردستان (۱۳۸۲).

۳۰. دانشور نرگس، "بررسی لیتوژئوشیمیایی کانی‌سازی تنگستن ابراهیم عطار"، جنوب غرب قروه، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت معلم (۱۳۹۰).
۳۱. سلامی صدیقه، سپاهی علی اصغر، معانی جو محمد، "بررسی پگماتیت‌های ابراهیم عطار و اسکارن‌های وابسته به آن (جنوب غربی قروه)، بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران"، سال بیست و دوم، شماره دوم (۱۳۹۳) ۳۰۹-۳۲۲.
32. Whitney D.L., Evans B.W., "Abbreviations for names of rock-forming minerals", *American mineralogist*, 95 (2010) 185.
33. Nakamura N., "Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38 (1974) 757-775.
34. Rollinson H.R., "Using Geochemical Data: Evaluation, Interpretation, Presentation", (1993).
35. Bau M., "The lanthanide tetrad effect in highly evolved felsic igneous rocks—a reply to the comment by Y. Pan", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128 (1997) 409-412.
36. Masuda A., MATSUDA N., MINAMI M., Yamamoto H., "Approximate Estimation of the Degree of Lanthanide Tetrad Effect from Precise but Partially Void Data Measured by Isotope Dilution and an Electron Configuration Model to Explain the Tetrad Phenomenon", *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 70 (1994) 169-174.
37. Irber W., "The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1999) 489-508.
38. Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D., "Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (2002) 1185-1196.
39. Anders E., Grevesse N., "Abundances of the elements: Meteoritic and solar", *Geochimica et Cosmochimica acta*, 53 (1989) 197-214.
40. Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H., "W-and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan", *Chemical geology*, 184 (2002) 311-335.
41. Walker R.J., Hanson G.N., Papike J.J., O'neil J.R., Laul J.C., "Internal evolution of the Tin Mountain pegmatite, Black Hills, South Dakota", *Am. Mineral*, 71 (1986) 3-4.

42. Jolliff B.L., Papike J.J., Shearer C.K., Shimizu N., "Inter-and intra-crystal REE variations in apatite from the Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, no. 2 (1989) 429-441.
43. McLennan S.M., "Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (1994) 2025-2033.
44. Zhenhua Z., Xiaolin X., Xiaodong H., Yixian W., Qiang W., Zhiwei B., Jahn B., "Controls on the REE tetrad effect in granites: Evidence from the Qianlishan and Baerzhe Granites, China", *Geochemical Journal* 36 (2002) 527-543.
45. Yurimoto H., Duke E.F., Papike J.J., Shearer C.K., "Are discontinuous chondrite-normalized REE patterns in pegmatitic granite systems the results of monazite fractionation?", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (1990) 2141-2145.
46. Pan Y., "Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect—a discussion of the article by M. Bau (1996)", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128 (1997) 405-408.
47. Pan Y., Breaks F.W., "Rare-earth elements in fluorapatite, Separation Lake area, Ontario; evidence for S-type granite-rare-element pegmatite linkage", *The Canadian Mineralogist*, 35 (1997) 659-671.
48. Kawabe I., "Tetrad effects and fine structures of REE abundance patterns of granitic and rhyolitic rocks: ICP-AES determinations of REE and Y in eight GSJ reference rocks", *Geochemical Journal* 29 (1995) 213-230.
49. Jahn B.M., Wu F., Capdevila R., Martineau F., Zhao Z., and Wang Y., "Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: The Woduhe and Baerzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China", *Lithos*, 59 (2001) 171-198.
50. Jahn B.M., Capdevila R., Liu D., Vernon A., Badarch G., "Sources of Phanerozoic granitoids in the transect Bayanhongor–Ulaan Baatar, Mongolia: geochemical and Nd isotopic evidence, and implications for Phanerozoic crustal growth", *Journal of Asian Earth Sciences*, 23 (2004) 629-653.
51. Wu F.Y., Sun D.Y., Jahn B.M., Wilde S., "A Jurassic garnet-bearing granitic pluton from NE China showing tetrad REE patterns", *Journal of Asian Earth Sciences*, 23 (2004) 731-744.

52. Badanina E.V., Trumbull R.B., Dulski P., Wiedenbeck M., Veksler I.V., Syritso L.F., "The behavior of rare-earth and lithophile trace elements in rare-metal granites: a study of fluorite, melt inclusions and host rocks from the Khangilay complex, Transbaikalia, Russia", *The Canadian Mineralogist*, 44 (2006) 667-692.
53. Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky, M., Dulski, P., Dingwell D.B., "Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 2847-2860.
54. Irber W., Förster H.J., Hecht L., Möller P., Morteani G., "Experimental, geochemical, mineralogical and O-isotope constraints on the late-magmatic history of the Fichtelgebirge granites (Germany)", *Geologische Rundschau*, 86 (1997) S110-S124.
55. Taylor S.R., "The application of trace element data to problems in petrology", *Physics and Chemistry of the Earth*, 6 (1965) 133-213.
56. Chen B., Ma, X., Wang Z., "Origin of the fluorine-rich highly differentiated granites from the Qianlishan composite plutons (South China) and implications for polymetallic mineralization", *Journal of Asian Earth Sciences*, 93 (2014) 301-314.
57. Sun S.S., McDonough W.S., "Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes", *Geological Society, London* 42 (1989) 313-345.
58. Wang Y., Xing X., Cawood P.A., Lai S., Xia X., Fan W., Liu H., Zhang, F., "Petrogenesis of early Paleozoic peraluminous granite in the Sibumasu Block of SW Yunnan and diachronous accretionary orogenesis along the northern margin of Gondwana" *Lithos*, 182 (2013) 67-85.
59. Flynn R.T., Burnham C.W., "An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42 (1978) 685-701.
60. Candela P.A., "Theoretical constraints on the chemistry of the magmatic aqueous phase", *Geological Society of America*, 246 (1990) 11-20.
61. Wu C.Z., Liu S.H., Gu L.X., Zhang Z.Z. and Lei R.X., "Formation mechanism of the lanthanide tetrad effect for a topaz-and amazonite-bearing leucogranite pluton in eastern Xinjiang, NW China", *Journal of Asian Earth Sciences*, 42 (2011) 903-916.

62. Bau M., "Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium", *Chemical Geology*, 93 (1991) 219-230.
63. Erlank A.J., Smith H.S., Marchant J.W., Cardoso M.P., Ahrens L.H., "Zirconium", *Handbook of geochemistry*, 4 (1978) 40.
64. Dupuy C., Liotard J.M., Dostal, J., "Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: carbonate metasomatism in the mantle source", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (1992) 2417-2423.
65. Bau M., Dulski P., "Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids", *Contributions to Mineralogy and Petrology* 119 (1995) 213-223.
66. Irber W., "Laugungsexperimente an peraluminischen Graniten als Sonde für Alterationsprozesse im finalen Stadium der Granitkristallisation mit Anwendung auf das Rb-Sr-Isotopensystem", PhD diss., (1996).
67. Shaw D.M., "A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32 (1968) 573-601.
68. Clarke G.M.E.D., "geochemical evolution of the south mountain batholith, nova scotia: rare. Earth. Element evidence", *canadian mineralogist*, 19 (1981) 133-145.
69. Shearer C.K., Papike J.J., Laul J.C., "Chemistry of potassium feldspars from three zoned pegmatites, Black Hills, South Dakota: implications concerning pegmatite evolution." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 (1985) 663-673.
70. Green T.H., "Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system", *Chemical Geology*, 120 (1995) 347-359.
71. Rudnick R.L., Holland H.D., Turekian K.K., "Treatise on Geochemistry, Volume 3", *Treatise on Geochemistry*, 3 (2003) 659.
72. Stepanov A., Mavrogenes J.A., Meffre S., Davidson P., "The key role of mica during igneous concentration of tantalum", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167 (2014) 1-8.
73. Ballouard C., Poujol M., Boulvais P., Branquet Y., Tartèse R., Vigneresse, J.L., "Is the Nb-Ta Fractionation a Marker of an Interaction with Fluids in Peraluminous Granites?", In SGA2015, 13th Biennial meeting (2015).

74. Pirajno, F., "Effects of metasomatism on mineral systems and their host rocks: alkali metasomatism, skarns, greisens, tourmalinites, rodingites, black-wall alteration and listvenites", In *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock*, Springer Berlin Heidelberg (2013) 203-251.