



Petrographic and geochemical investigation of granitoid intrusions in north Ahar (south of Kaleibar) with emphasis on tetrad effect in the rare earth elements pattern

Heydar Asgharzadeh Asl¹, Kamal Siahcheshm^{*2}, Mohammadreza Hosseinzadeh³ and Ebrahim Tale Fazel⁴

1- Ph.D. Student, Dept. of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

2- Assoc. Prof., Dept. of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

3- Prof., Dept. of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

4- Assoc. Prof., Dept. of Geology, Faculty of Science, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

ARTICLE INFO

Article type:

Original Research

Article history:

Received: 2025 January 6

Accepted: 2025 June 7

Keywords:

rare earth elements
tetrad effect
geochemical twin pairs
north Ahar granitoids
Qaradagh zone

ABSTRACT

The granitoid intrusions in northern Ahar is located in the south of Kaleibar city, NW Iran. The granitoids are essentially composed of granite, quartz-monzonite, microdiorite, monzonite, monzodiorite, and porphyry granodiorite with granular, pegmatite, graphitic and perthitic textures. The I-type granitoids are shown by meta-aluminous nature and have a range of sub-alkaline to alkaline rocks. The main minerals of these rocks include quartz, alkali feldspar, plagioclase, muscovite, and biotite, and minor minerals composed of titanite, zircon (allanite, apatite, and pyrochlore). The Ahar granitoids chondrite normalized REE pattern shows an M-type tetrad effect pattern with a strongly negative Eu anomaly. This M-type tetrad effect indicate the final stages of granite magma evolution accompanied by interactions with coexisting fluids. The Y/Ho and Zr/Hf ratios in the basic to intermediate igneous rocks are close to the chondrite ratios, which indicates the CHARAC behavior of these elements in the melts. The La/Nb and La/Ta ratios show an inverse relationship with the tetrad effect. With increasing fractionation, the Rb/Sr ratio in the rocks increased, and as a result, the tetrad effect of the granitoid samples of north Ahar occurred in a higher range of Rb/Sr ratio. The study of the trace element ratios, especially geochemical pairs, indicates the non-CHARAC behavior of these elements.

DOI: <https://doi.org/10.22084/NFAG.2025.30106.1645>

Corresponding author: Kamal Siahcheshm, E-mail: kl_siahcheshm@tabrizu.ac.ir

Cite this article: Heydar Asgharzadeh Asl, Kamal Siahcheshm, Mohammadreza Hosseinzadeh and Ebrahim Tale Fazel (2026). Petrographic and geochemical investigation of granitoid intrusions in north Ahar (south of Kaleibar) with emphasis on tetrad effect in the rare earth elements pattern, New Findings of Applied Geology, Vol. 20, No. 39, pp: 201-219.



Journal of New Findings of Applied Geology by Bu-Ali Sina University Press is licensed under CC BY-NC 4.0

Web Site: <https://nfag.basu.ac.ir> E-mail: nfag@basu.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Patterns of rare earth elements are widely used to investigate various geochemical processes. REE tetrad effects are one of the features observed in REE patterns normalized to chondrite, which can be a useful tool for interpreting geochemical information of rocks. The REE tetrad effect was observed for the first time during experiments on lanthanides in a liquid-liquid chemical system (Siekierski, 1966; Peppard et al., 1969). In these experiments, the distribution coefficients of lanthanides in chemical systems were investigated and it was observed that the distribution coefficients of lanthanides create a pattern in the form of four separate parts according to the changes in atomic number. In addition to these parameters, which decrease with the increase of the covalent characteristics between the cation and the donor complex (Bau, 1996), therefore, the type of ligand involved in the donor complex of lanthanides may increase or decrease the electron repulsion and as a result affect the behavior of lanthanides in geochemical systems (Kawabe, 1999). In this research, the aim is to investigate the tetrad effect on the granitoid intrusions of north and east of Ahar in detail and also to investigate the behavior of rare elements. Especially geochemical bipolar in tetrad effect systems should be discussed.

Material and Methods

In this research, 57 thin sections were prepared and analyzed to examine the petrography of the granitoid intrusions in the north and east of Ahar, as well as the surrounding volcanic and metamorphic units. The main oxides were measured using the XRF method with Rigaku ZSX Primus II model and the concentration of trace and rare earth elements were examined by Inductively Coupled Plasma Emission Mass Spectrometer (ICP-MS) model Agilent 7700 X in the Iran Mineral Processing Research Center (IMPRC).

Discussion and Results

The magmatic activities in the Ahar-Arasbaran belt started less than 20 million years ago with the presence of intermediate to acidic Eocene volcanic rocks and subsequently continued with the emplacement

of Oligocene-Miocene granitoid intrusive rocks (Lescuyera and Riou, 1976; Hezarkhani, 2006). These intrusions mostly belong to I-type granitoids with meta-aluminous to per-aluminous nature, which include a range of subalkaline to alkaline rocks (Jamali et al., 2009). The Shievardagh igneous complex (or Ahar batholith), with an approximate length of 30 km, a variable width of 3 to 10 km and an E-W direction, is considered one of the most important magmatic events in the Ahar-Arasbaran belt. From old to new, this collection includes carbonate rocks and submarine volcanics (Upper Cretaceous), sedimentary-volcanic sequences of latite and ignimbrite (Middle Eocene), granodiorite and Shievardagh diorite rock (Oligocene), and basalt and andesite alkali rocks (Quaternary). Using U-Pb dating of zircon crystals in the Shievardagh intrusive rocks, an age equivalent to 23 to 30 million years has been obtained for this mass (Aghazadeh, 2008). The descriptive geology of mineral deposits related to these ore intrusive rocks around the Shievardagh batholith is as follows:

Anjard

The composition of intrusive rocks varies from quartz monzonite to granodiorite and porphyry dacite. The main minerals of quartz monzonite rocks include K-feldspar, quartz, plagioclase and biotite. In the petrographic study, this rock is monzodiorite and quartz-monzonite and has a granular texture and includes plagioclase minerals, K-feldspar with pertite texture, and secondary minerals include sericite, clay minerals, carbonate, magnetite, titanite, and apatite.

Aghdarragh

These rocks often outcrop in the north and southeast of Aghdarragh. After that, during the Oligocene, the Shievardagh intrusive rocks with granite, monzodiorite and quartz-monzonite penetrated these units in several stages, and later, the whole complex was cut by dykes with an acidic to moderate in composition. In the studied area, Cu-Au-Fe polymetallic mineralizations in the Chupanlar (hosted by quartz-monzonite), Ayran-Goli (hosted by granodiorite) and skarn mineralization between the quartz-monzonite stock (Oligocene) and recrystallized carbonate rocks.

Sheleboran

A large part of the intrusive igneous rocks exposed in the geological map of Sheleboran

belongs to the granite to monzogranite porphyry rock unit. This unit penetrated into the Paleocene-Eocene and Eocene outcrop units as a subvolcanic unit and a part of the dikes exposed in the area. It is a subvolcanic igneous rock with graphic texture. Alkali feldspar is the main mineral of the rock and its transformation into clay minerals and a lesser amount of sericite and perthite texture can be recognized in it. Plagioclase in this rock is relatively coarse-grained, which is observed in a limited amount in the rock, and mostly has a brief transformation into clay and sericite minerals (Zarkav Company, 2012).

Conclusions

-The pattern of REE abundance in the north of Ahar granitoids shows the M-type tetrad effect, which is accompanied by a strongly negative Eu anomaly. The negative anomaly of Eu in the rocks of the region due to the segregation of calcic plagioclase, the remaining of calcic plagioclase in the melt slag phase of the origin, the work of Eu in the fluid phase during the melt-fluid response due to the high distribution coefficient of this

element compared to other REEs in the phase. K/Rb, Zr/Hf and high K/Ba and Rb/S ratios indicate non-CHARAC behavior. Combining petrographic and geochemical data shows that the tetrad effect in the studied area is controlled by the segregation of REE-rich crystals and melt-fluid reaction.

- Investigating the behavior of trace elements in the granitoid rocks of north and east of Ahar show that the behavior of trace elements in the granitoid samples. Most of the ratios of trace elements for the granite samples of north and east of Ahar show non-CHARAC and non-chondritic behavior.

- The significant presence of micas, secondary muscovitization, deuteric alteration, and pegmatite indicates the large volume of water rocks in the north and east of Ahar in the final phases of magmatic crystallization, which creates a coexistence fluid-melt system and as a result of the tetrad effect.



بررسی سنگ‌نگاری و زمین‌شیمی توده‌های گرانیتوئیدی شمال اهر (جنوب کلیر) با تأکید بر نقش اثر تتراد در الگوی عناصر کمیاب خاکی

حیدر اصغرزاده اصل^۱، کمال سیاه چشم^{۲*}، محمدرضا حسین‌زاده^۳ و ابراهیم طالع فاضل^۴

- ۱- دانشجوی دکترا، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
- ۲- دانشیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
- ۳- استاد گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
- ۴- دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی تاریخچه مقاله: تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۳/۱۷ کلیدواژه‌ها: عناصر نادر خاکی اثر تتراد دوقلوهای ژئوشیمیایی گرانیتوئیدهای شمال اهر زون قره‌داغ	توده گرانیتوئیدی شمال اهر در جنوب شهرستان کلیر و شمال غربی ایران واقع شده است. این توده با ترکیب گرانیت-کوارتز مونزونیت، میکرودیوریت، مونزونیت، مونزودیوریت و گرانودیوریت پورفیری، دارای بافت‌های گرانولار، پگماتیته، گرافیکی و پرتیتی هستند. از نظر زمین‌شیمیایی، این توده‌ها متعلق به گرانیتوئیدهای اکسیدی نوع I با ماهیت متالومین بوده که شامل طیفی از سنگ‌های ساب‌آلکان تا آلکان هستند. کانی‌های اصلی آن‌ها اغلب شامل کوارتز، آلکالی فلدسپار، پلاژیوکلاز، مسکویت و بیوتیت است و از کانی‌های فرعی نیز می‌توان به تیتانیت و زیرکن (آلانت، آپاتیت و پیروکلاز) اشاره کرد که الگوی اثر تتراد را کنترل می‌کنند. الگوی کندریت بهنجار شده REE در گرانیتوئیدهای شمال اهر، یک الگوی اثر تتراد نوع M با بی‌هنجاری شدیداً منفی Eu نشان می‌دهد. اثر تتراد نوع M به‌عنوان یک ویژگی زمین‌شیمیایی که می‌تواند نشان‌دهنده مراحل پایانی تحول ماگمای گرانیتی همراه با اثر متقابل سیالات هم منشأ باشد، در توده‌های گرانیتوئیدی قابل مشاهده است. نسبت‌های Y/Ho و Zr/Hf در سنگ‌های آذرین بازیک تا حدواسط، نزدیک به نسبت‌های کندریتی است که نشان‌دهنده رفتار CHARAC این عناصر در چنین مذاب‌هایی است. نسبت‌های La/Ta و La/Nb رابطه معکوس با اثر تتراد نشان می‌دهند. با افزایش تفریق، نسبت Rb/Sr در سنگ‌ها بالا رفته و در نتیجه آن، اثر تتراد نمونه‌های گرانیتوئیدی شمال اهر در محدوده بالاتری از نسبت‌های Rb/Sr رخ داده است. بررسی نسبت‌های عناصر کمیاب، به‌ویژه دوقلوی زمین‌شیمیایی، نشان‌دهنده رفتار non-CHARAC از این عناصر است.

DOI: <https://doi.org/10.22084/NFAG.2025.30106.1645>

* نویسنده مسئول: کمال سیاه چشم، E-mail: kl_siahcheshm@tabrizu.ac.ir

استناد: حیدر اصغرزاده اصل، کمال سیاه چشم، محمدرضا حسین‌زاده و ابراهیم طالع فاضل (۱۴۰۵). بررسی سنگ‌نگاری و زمین‌شیمی توده‌های گرانیتوئیدی شمال اهر (جنوب کلیر) با تأکید بر نقش اثر تتراد در الگوی عناصر کمیاب خاکی، یافته‌های نوین زمین‌شناسی کاربردی، دوره ۲۰، شماره ۳۹، صفحه ۲۰۱ تا ۲۱۹.

این نشریه علمی رایگان است و حق مالکیت فکری خود را براساس لایسنس کرییتیو کامنز (CC BY-NC 4.0) به نویسندگان واگذار کرده است.



آدرس وبسایت نشریه: <https://nfag.basu.ac.ir> ایمیل نشریه: nfag@basu.ac.ir

۱- پیشگفتار

در سال‌های اخیر، مقالات متعددی در علوم زمین به بررسی "اثر تتراد" عناصر گروه لانتانید پرداخته است (ایربر، ۱۹۹۹). اثر تتراد در علوم دیگر به عنوان "اثر دو برابر" (میودوسکی، ۱۹۹۷)، "اثر نفلکسیک" (یورگنسون، ۱۹۷۰) یا "اثر W زاویه‌دار" (سینا، ۱۹۷۸)، شناخته می‌شود. اما صرف نظر از اصطلاح مورد استفاده، الگوهای عناصر نادر خاکی (REE) بهنجار شده با chondrite با اثر تتراد به چهار بخش (تتراد اول La-Ce-Pr-Nd، تتراد دوم Pm-Sm-Eu، تتراد سوم Gd، تتراد چهارم Tm-Yb)، تقسیم می‌شود (ماسودا، ۱۹۸۷). این چهار بخش در سه ناپیوستگی، بین Pm-Nd در Gd و همچنین بین Er-Ho از هم جدا می‌شوند، با این توضیح که عنصر مشترک بین تتراد دوم و سوم است. الگوی اثر تتراد در ارتباط با الکترون‌های لایه 4f از لانتانیدها به وجود می‌آید (سیکروسکی، ۱۹۷۱؛ ناجنت، ۱۹۷۰). 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. در مباحث مختلف علوم زمین، الگوهای REE مانند اثر تتراد، هم در سنگ‌های ماگمایی و هم در ذخایر گرمایی گزارش شده است (ماسودا، ۱۹۸۷؛ لی و همکاران، ۱۹۹۳؛ باو، ۱۹۹۶). بحث‌های اخیر در مورد اثر تتراد بر روی سنگ‌های آذرین تحول یافته متمرکز است (باو، ۱۹۹۶؛ پن، ۱۹۹۷) که اغلب به عنوان انتقالی بین اعضای نهایی سامانه‌های ماگمایی-گرمایی حرارت بالا تعبیر می‌شوند (ایربر و همکاران، ۱۹۹۷).

بررسی اثر تتراد در توده‌های نفوذی گرانیتوئیدی با انواع I و A در بخش‌های مختلف ایران انجام شده است. از جمله این مطالعات می‌توان به بررسی اثر تتراد مجموعه گرانیتوئیدی نوع A میشو (شمال غرب ایران) توسط آهنکوب و همکاران (۱۳۹۱)، گرانیتوئیدهای توده نفوذی الوند در همدان (آلبانی و همکاران، ۱۳۹۵) و توده گرانیتوئیدی ابراهیم عطار جنوب غرب قروه (محمدی و عزیزی، ۱۳۹۵)، اشاره کرد. مجموعه این مطالعات نشان می‌دهد تفريق کانی‌های غنی از REE طی تبلور تفریقی مذاب- سیال در مراحل پایانی تکوین ماگما، مهم‌ترین عامل کنترل اثر تتراد در مجموعه‌های گرانیتوئیدی مختلف است (کاواوه و همکاران، ۱۹۹۹). هدف از این پژوهش، بررسی اثر

تتراد بر روی مجموعه گرانیتوئیدی شمال اهر (جنوب کلیر) بوده که طی آن شدت اثر تتراد با عواملی که منعکس کننده تحول مذاب گرانیتی هستند مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، برای بررسی سنگ‌نگاری توده‌های گرانیتوئیدی شمال اهر، تعداد ۵۷ مقطع نازک تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. پس از مطالعات سنگ‌نگاری به وسیله میکروسکوپ پلاریزان بازتابی-عبوری زایس، تعداد ۱۴ نمونه غیرهوازده انتخاب شد. این نمونه‌ها تا ابعاد ۲۰۰ مش (حدود ۷۵ میکرون) آسیاب شدند. نمونه‌های پودر شده پس از ترکیب با کمک ذوب‌های لیتیوم متابورات و لیتیوم تترابورات در یک کوره القایی گداخته شدند. ماده حاصل در یک محلول اسید نیتریک ۵ درصد هضم شده و توسط دستگاه‌های تجزیه شیمیایی XRF و ICP-MS مورد سنجش قرار گرفتند. به این ترتیب اکسیدهای اصلی، با استفاده از دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل Rigaku ZSX Primus II و غلظت عناصر کمیاب و کمیاب خاکی به وسیله طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌یافته القایی (ICP-MS) مدل Agilent7700 X در مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران اندازه‌گیری شد. مقدار مواد فرار (LOI) به عنوان کاهش وزن نمونه‌ها پس از ۹۰ دقیقه حرارت دهی یک گرم نمونه در کوره با دمای ثابت ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. برای تفسیر داده‌ها و همچنین ترسیم نمودارها از نرم‌افزارهای Icpet، Excel، GCDkit و Corel Draw استفاده شد.

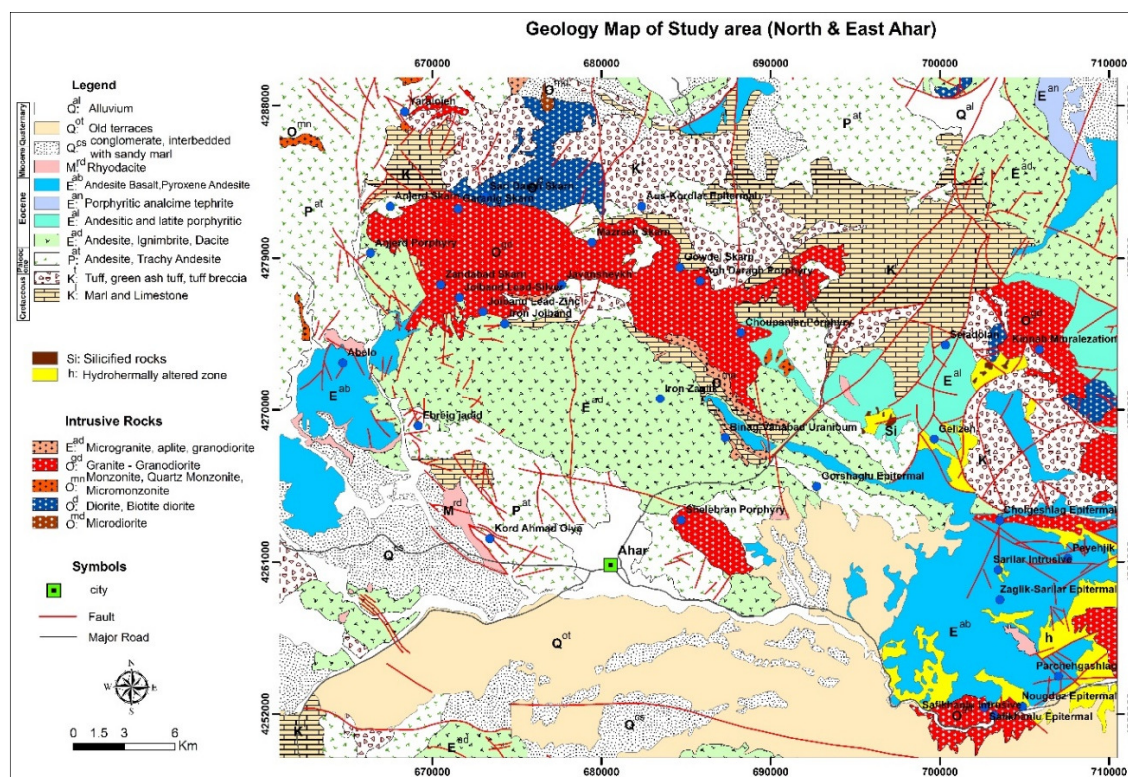
۳- زمین‌شناسی ناحیه‌ای

فعالیت‌های ماگمایی در گستره اهر- ارسباران طی مدت زمان کمتر از ۲۰ میلیون سال با حضور سنگ‌های آتشفشانی حدواسط تا اسیدی ائوسن آغاز شده و متعاقباً با جایگیری توده‌های گرانیتوئیدی الیگوسن- میوسن ادامه یافته است (لسکویرا و ریو، ۱۹۷۶؛ هزارخانی، ۲۰۰۶). این توده‌ها اغلب متعلق به گرانیتوئیدهای اکسیدی نوع I با ماهیت متآلومین تا آلکالن هستند (جمالی و همکاران، ۲۰۰۹). مجموعه آذرین شیورداغ (یا باتولیت اهر)، با درازای تقریبی ۳۰ کیلومتر، پهنای متغیر ۳ تا ۱۰ کیلومتر و راستای شرقی- غربی از مهم‌ترین

کوارتزموئزونیت منشأ تحولات دگرسانی گرمایی در پیرامون آن شده‌اند (شکل ۲). با توجه به نتایج حاصل از گمانه‌های اکتشافی، به نظر می‌رسد استوک‌های نفوذی جوان‌تری از توده شیورداغ در دره‌الی جواد وجود دارد که مسئول مستقیم دگرسانی و کانی‌سازی پورفیری می‌باشند. براساس (حاج‌علیلو، ۱۳۹۱)، مطالعات سنگ‌نگاری گمانه‌های اکتشافی توده نفوذی مسئول اصلی دگرسانی و کانی‌سازی در منطقه با عنوان علی‌جواد پورفیری نام‌گذاری می‌شود. ترکیب توده‌های نفوذی از کوارتزموئزونیت تا گرانودیوریت و داسیت پورفیری متغیر است. کانی‌های اصلی سنگ‌های کوارتزموئزونیتی شامل فلدسپار آلکالن، کوارتز، پلاژیوکلاز و مقادیری بیوتیت است. براساس مطالعات سنگ‌نگاری، این توده از نوع مونزودیوریت و کوارتزموئزونیت با بافت گرانولار بوده و شامل کانی پلاژیوکلاز، فلدسپار آلکالن با بافت پرتیتی است. همچنین، شامل کانی‌های ثانویه نظیر سریسیت، کانی‌های رسی و کربنات هستند و کانی‌های کدر، تیتانیت، آپاتیت و زیرکن نیز به‌عنوان کانی‌های فرعی در این توده مشاهده می‌شوند.

پدیده‌های ماگمایی منطقه اهر- ارسباران محسوب می‌شود. این مجموعه از قدیم به جدید شامل سنگ‌های کربناته و آتشفشانی زیردریایی (کرتاسه بالایی)، توالی‌های رسوبی- آتشفشانی لاتیت و ایگنمبریت (ائوسن میانی)، توده‌های گرانودیوریتی و دیوریتی شیورداغ (الیگوسن) و سنگ‌های آلکالی بازالت و آندزیت (کواترنری)، است (شکل ۱). با استفاده از سن‌سنجی اورانیوم-سرب بلورهای زیرکن در توده نفوذی شیورداغ، سن معادل ۲۳ تا ۳۰ میلیون سال برای این توده به‌دست آمده است (آقازاده، ۱۳۸۸). زمین‌شناسی توصیفی ذخایر معدنی مرتبط با این توده‌های نفوذی در پیرامون باتولیت شیورداغ به شرح زیر است:

انجرود: بخش عمده‌ای از واحدهای سنگی در منطقه شامل مجموعه‌ای از سنگ‌های آتشفشانی با سن ائوسن است که متشکل از گدازه‌های آتشفشانی حدواسط تا بازیک هستند. این گدازه‌ها ترکیبی از بازالت، تراکی آندزیت، تراکی آندزیت بازالتی و تراکی داسیت را در بر می‌گیرند. نفوذی‌های رخنمون یافته در پهنه ارسباران اغلب با ترکیب گرانیت-



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی اصلاح شده منطقه مورد مطالعه و توزیع توده‌های گرانیتوئیدی سنوزوئیک در شمال اهر، بر اساس نقشه‌های ۱:۱۰۰۰۰ اهر (مهدوی و همکاران، ۱۳۶۷) و کلیبر (مه‌پر تو و همکاران، ۱۳۷۸).

Fig. 1. Modified geological map showing the distribution of Cenozoic granitoids in the northern part of the Ahar, based on the 1:100,000 maps of Ahar (Mahdavi et al., 1987) and Kaleybar (Mehrpour et al., 1998).

به کانی‌های رسی و به مقدار کمتر سربیسیت و بافت پرتیتی در آن قابل تشخیص است. پلاژیوکلاز در این سنگ نسبتاً درشت‌دانه است که به‌صورت محدود در سنگ مشاهده می‌شود و اکثراً دارای تبدیل‌شدگی مختصری به کانی‌های رسی و سربیسیت است (شرکت زرکاو آذربایجان، ۱۳۹۲).

قورشاقلو: واحدهای سنگی در محدوده قورشاقلو عمدتاً شامل شیل‌های نواری به سن کرتاسه فوقانی، سنگ‌های گدازه‌ای و پیروکلاستیکی ائوسن هستند که توسط سنگ‌های نفوذی و دایک‌ها با سن الیگوسن قطع شده‌اند. سنگ‌های آتشفشانی ائوسن شامل تناوب واحدهای با ترکیب لیتیک توف، آندزیت و آندزیت بازالتی هستند. واحدهای الیگوسن نیز با تنوع ترکیبی در حد مونزونیت، گرانودیوریت و دایک‌ها با ترکیب آندزیت تا دیاباز مشاهده می‌شوند (مهدوی و همکاران، ۱۳۶۷). واحد سنگی گرانیت تا گرانودیوریت از واحدهای مهم رخنمون یافته در محدوده می‌باشد که دارای ترکیب اسیدی و بافت گرانولار است و به‌طور مشخص آثار خردشدگی و تبلور مجدد در آن مشاهده می‌شود. بلورهای پلاژیوکلاز، فلدسپار آلکان، کوارتز بی‌شکل، بیوتیت کدر، کانی‌های اصلی این نمونه هستند. اغلب بیوتیت‌ها در اثر دگرسانی به کلریت تبدیل شده‌اند و بلورهای بی‌شکل اپیدوت نیز به مقدار ناچیز در نمونه مشاهده شده است.

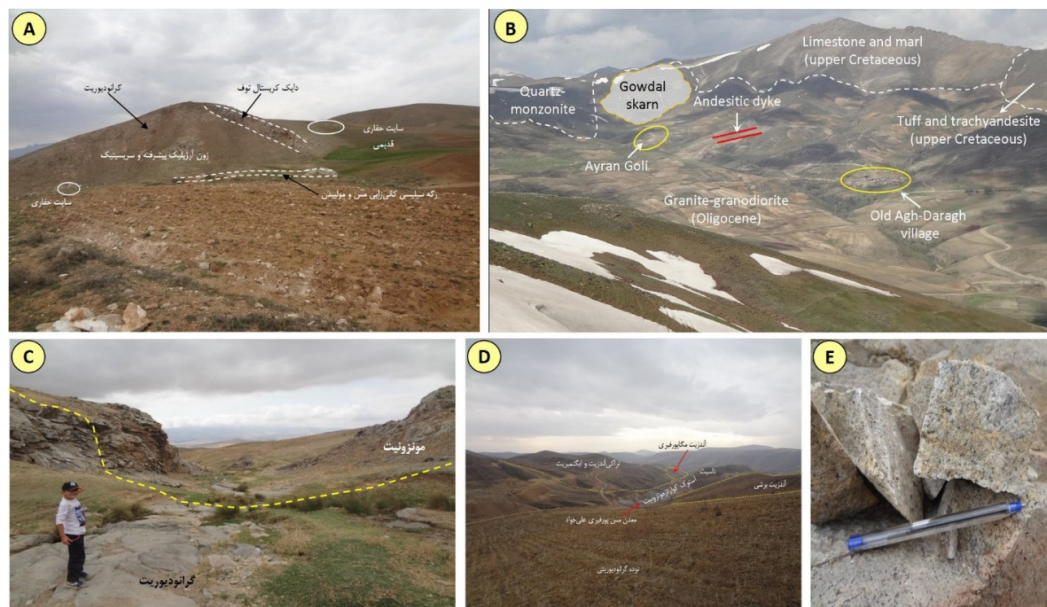
ساریلار-زایلک: رخنمون‌های ائوسن موجود در محدوده به دو دسته عمده آذرآواری و گدازه‌ای قابل تفکیک هستند. همچنین این نهشته‌ها شامل دو ترم عمده حدواسط و اسیدی هستند و نهشته‌های مافیک در محدوده‌ی مورد مطالعه، حجم کم‌تری دارند. نهشته‌های فوق، توسط دایک‌های متعددی قطع شده‌اند که این دایک‌ها را می‌توان پس از ائوسن نسبت داد (مهدوی و همکاران، ۱۳۶۷). قدیمی‌ترین رخنمون‌های موجود در محدوده را سنگ‌های آتشفشانی با ماهیت آندزیتی تشکیل می‌دهند که به صورت مجموعه‌ی وسیعی، زمینه‌ای برای سایر سنگ‌های موجود در منطقه، می‌باشند. بخش زیرین این سنگ‌های آندزیتی، مشخص نبوده و در بخش بالایی به نهشته‌های آذرآواری و گدازه‌های اسیدی تا بازیک می‌رسند. رنگ این واحد سنگی که قدیمی‌ترین واحد در منطقه محسوب می‌شود، خاکستری تا قهوه‌ای خاکستری می‌باشد. این سنگ‌ها بافت پورفیری و میکروپورفیری دارند. نهشته‌های آذرآواری و گدازه‌ی اسیدی که ترکیب ریوداسیتی تا ریولیت دارند با حجم قابل‌توجهی در قسمت‌های

آق‌درق: منطقه معدنی آق‌درق در بخش شرقی مجموعه نفوذی شیورداغ (باتولیت اهر) قرار گرفته است (شکل ۲ الف). به‌طور کلی، دو واحد سنگ‌شناسی اصلی شامل سنگ‌های رسوبی و آتشفشانی-رسوبی (کرتاسه بالایی-پالئوسن) و سنگ‌های آذرین نفوذی (ائوسن-الیگوسن) در منطقه کانه‌زایی آق‌درق رخنمون دارند (شکل ۲). قدیمی‌ترین سنگ‌های منطقه متعلق به محدوده زمانی کرتاسه بالایی-پالئوسن بوده که اغلب شامل سنگ‌های نیمه‌عمیق تا آتشفشانی-رسوبی زیردریایی از قبیل توف سبز، گدازه‌های بازالتی، لاتیت پورفیری و تراکی‌آندزیت (افق زیرین) و مجموعه سنگ‌های رسوبی آهک‌های خاکستری-مارنی (افق بالایی)، هستند (مهرپرتو و همکاران، ۱۳۷۸). این سنگ‌ها اغلب در شمال و جنوب شرق منطقه آق‌درق رخنمون دارند. پس از آن، طی الیگوسن، توده نفوذی شیورداغ با ترکیب گرانیت، مونزودیوریت و کوارتزمونزونیت طی چند مرحله در این واحدها نفوذ کرده که بعدها، کل این مجموعه نیز توسط دایک‌هایی با ترکیب اسیدی تا حدواسط قطع شده است. در منطقه مورد مطالعه، کانه‌زایی‌های چندفلزی مس-آهن-طلا در مناطق معدنی چوپانلار (با میزبان کوارتزمونزونیت)، آیران‌گلی (در میزبان گرانودیوریت) و کانسار اسکارن گودال در حد فاصل واحد نفوذی استوک کوارتزمونزونیت (الیگوسن) و سنگ‌های کربناته بازتبلور یافته (کرتاسه بالایی) در شمال غرب منطقه آق‌درق تشکیل شده است (اصغرزاده، ۱۳۹۲).

شله‌بران: محدوده شله‌بران در فاصله ۲ کیلومتری شمال شرق اهر واقع شده است. واحدهای سنگی رخنمون یافته در این محدوده از نظر زمانی مربوط به سنوزوئیک می‌باشند. واحدهای سنگی محدوده شله‌بران شامل: سنگ‌های آتشفشانی اسیدی تا حدواسط با ترکیب بازالت‌آندزیتی، آندزیت، آندزیت پورفیری، توف، آگلومرا، پیروکسن آندزیت، توده‌های نفوذی گرانیت تا مونزوگرانیت، گرانودیوریت پورفیری و تراس‌های آبرفتی قدیمی و رسوبات جوان می‌باشد (مهدوی و همکاران، ۱۳۶۷). پهنه‌های دگرسان در این محدوده شامل: دگرسانی سیلیسی، آرژیلیک، آرژیلیک پیشرفته و فیلیک است. بخش وسیعی از سنگ‌های آذرین نفوذی رخنمون یافته در نقشه زمین‌شناسی شله‌بران را واحد سنگی گرانیت تا مونزوگرانیت پورفیری به خود اختصاص داده که درون واحدهای خروجی پالئوسن-ائوسن و نفوذ کرده است. فلدسپار آلکان کانی اصلی سنگ بوده و تبدیل‌شدگی

موجود در منطقه است. واحدهای مختلف شامل سنگ‌های آتشفشانی ائوسن با ترکیب لیتیک‌توف آندزیتی تا برش ولکانیکی و آگلومرا-آندزیت، آندزیت تا پیروکسن‌آندزیت-آندزیت‌بازالت، تراکیت تا تراکی‌آندزیت-آندزیت، سنگ‌های میوسن با ترکیب داسیت-ریوداسیت، رسوبات کواترنری و توده‌های نفوذی با ترکیب میکرودیوریت-کوارتز مونزونیت است (شرکت سرمایه‌گذاری صابمپن، ۱۳۹۵).

جنوب‌غربی، دیده می‌شوند و دامنه‌ای از توف دانه‌ریز، ایگنمبریت، لاپیلی‌توف و آگلومرا را شامل می‌شوند که در قسمت‌های میانی و شمالی منطقه قابل مشاهده هستند. ترکیب دایک‌ها آندزیت‌بازالتی تا دیاباز است و ابعاد آن‌ها به گونه‌ای است که عرض آن‌ها از کمتر از یک متر تا بیش از ۵ متر و طول آن‌ها تا ۱۰۰ متر و حتی بیشتر نیز دیده می‌شوند. روند دایک‌ها از شمال‌باختر- جنوب‌خاور تا شمال‌خاور- جنوب‌باختر در تغییر است که منطبق بر روند شکستگی‌های



شکل ۲. A) توده گرانودیوریتی شله‌بران و دایک و رگه کانه‌دار مرتبط با آن، B) نمایی از توده‌های آق‌درق و واحدهای مجاور (جهت دید از جنوب شرق به شمال-غرب)، C) توده‌های مونزونیتی و گرانودیوریتی قورشاقلو، D) نمایی از توده گرانودیوریتی و پیت معدن انجرد، E) نمونه دستی از واحد گرانودیوریتی منطقه.

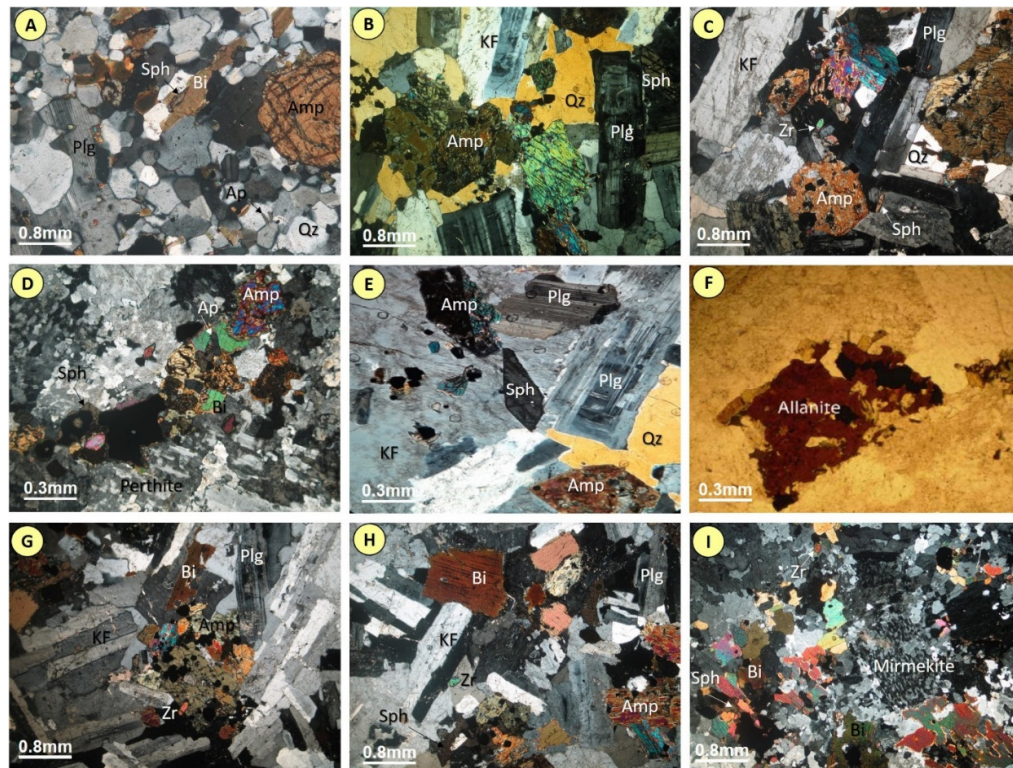
Fig. 2. A) The Shalebaran granodiorite pluton along with an associated mineralized dike and vein, B) View of the Agh-Daraq plutons and adjacent units (view direction from southeast to northwest), C) The Qorushaghlu monzonitic and granodioritic plutons, D) View of the granodiorite pluton and the pit at Anjerd mine, E) Hand specimen of the granodioritic unit from the study area.

۴- سنگ‌نگاری

در این سنگ‌ها است. مجموعه گرانیتوئیدی مورد مطالعه دارای طبیعت متآلومینوس تا پرآلومینوس است. حضور کانی‌های آمفیبول، بیوتیت، تیتانیت، کلریت، کانی‌های اکسیدی هماتیت و مگنتیت، نمایانگر تأثیر سیالات غنی از عناصر فرار و عناصر آلکالین است. در این سنگ‌ها مقادیر فراوانی کانی‌های آلانیت، آپاتیت، زیرکن و تیتانیت مشاهده می‌شود. علاوه بر این، بافت‌ها و ساخت‌هایی که نمایانگر تأثیر سیالات غنی از عناصر فرار هستند، به فراوانی دیده می‌شود. حضور این کانی‌های فرعی و بافت‌های نمایانگر سیالات غنی از مواد فرار تأثیر بسزایی در رفتار ژئوشیمیایی^۱ CHARAC یا non-CHARAC عناصر کمیاب در این گرانیتوئیدها دارد (شکل ۳).

گرانیت‌های شمال و شرق اهر دارای بافت‌های گرانولار، گرافیکی (کوارتز و آلکالی فلدسپار) و پرتیت هستند. کانی‌های اصلی این سنگ‌ها شامل: کوارتز، فلدسپار آلکالین (ارتوکلز، میکروکلین و پرتیت)، پلاژیوکلاز (آلبیت) و بیوتیت است. از کانی‌های فرعی نیز می‌توان به تیتانیت و زیرکن اشاره کرد. پلاژیوکلازها در این سنگ‌ها عمدتاً از نوع سدیک، همراه با ماکل‌های آلبیتی هستند (شکل ۳-۳A)، که از لحاظ ترکیب از آلبیت تا الیگوکلز متغیر هستند. بافت پرتیت و همچنین حضور میکروکلین نشان‌دهنده دمای اندک تشکیل این سنگ‌ها است (شکل ۳-۳C). حضور بافت‌های میرمکیت و پرتیت و گرافیکی از بافت‌های غالب

^۱ Charge-and-Radius-Controlled



شکل ۳. تصاویر سنگ‌نگاری توده‌های گرانیتوئیدی منطقه مطالعاتی. (A, B, C, E, G, H) حضور کانی‌های فرعی اسفن و زیرکن به همراه اصلی کوارتز، آلکالی فلدسپار، پلاژیوکلاز، آمفیبول، حضور آلانیت درشت بلور در بیوتیت گرانیت، (D) حضور بافت پرتیت به همراه کانی‌های کوارتز، آلکالی فلدسپار، پلاژیوکلاز و آمفیبول، بیوتیت، اسفن و زیرکن، (I) بافت میرمکیت در اثر جانشینی پلاژیوکلاز توسط آلکالی فلدسپار.

Fig. 3. Microphotographs images of granitoid rocks A, B, C, E, G, H) accessory minerals sphene and zircon associated with quartz, alkali feldspar, plagioclase, amphibole, and biotite; F) coarse-grained allanite in biotite granite, D) Presence of perthitic texture with quartz, alkali feldspar, plagioclase, amphibole, biotite, sphene, and zircon minerals, I) Myrmekitic texture formed by the replacement of plagioclase by alkali feldspar.

۵- بحث

۵-۱- اثر تتراد در توده‌های گرانیتوئیدی شمال اهر

بررسی اثر تتراد، به‌ویژه برای سنگ‌های گرانیتوئیدی که تحت درجه زیادی از تفریق، دگرسانی گرمایی و کانی‌زایی قرار گرفته‌اند مناسب است. در سال‌های اخیر، تعداد زیادی از پژوهشگران به بررسی اثر تتراد در علوم زمین پرداخته‌اند. نخستین بار ماسودا و همکاران (۱۹۸۷) به دو نوع متفاوت از اثر تتراد، یعنی نوع M و نوع W اشاره کردند. اثر تتراد بدین معنی است که الگوهای REE به‌نجارشده به کندریت چهار بخش محدب یا مقعر را به نمایش بگذارند که براساس ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی REEs متناسب با تغییرات آرایش الکترونی اتم، نوع W (مقعر) و نوع M (محدب) نامیده می‌شوند (کلاویه و همکاران، ۱۹۹۹).

اثر تتراد نوع W نخستین بار در مواد مختلف دریایی و سنگ‌های آهکی گزارش شده است (ماسودا و همکاران، ۱۹۷۹). به‌صورت آزمایشگاهی می‌توان اثر تتراد نوع W را با

برهمکنش آب‌های طبیعی با اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز در $pH > 5$ تولید کرد (باو، ۱۹۹۹؛ کلاویه و همکاران، ۱۹۹۹). در الگوی اثر تتراد نوع W، نقاط Dy و Yb به‌صورت نزولی و Er به‌صورت صعودی ظاهر می‌شوند (ماسودا و همکاران، ۱۹۸۷). اثر تتراد نوع M نخستین بار در گرانیت‌های جنوب چین مشاهده شد (ماسودا و همکاران، ۱۹۸۷)، این اثر اغلب 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 یا W معمولاً به‌طور جداگانه در سامانه‌های طبیعی ظاهر می‌شوند. با این حال، ترکیبی از اثر تتراد نوع W و M نیز گزارش شده که نوع جدیدی از هم‌زیستی اثر تتراد نوع M و W است (ژاو و همکاران، ۲۰۱۰). الگوهای REE به‌نجار شده به کندریت در بعضی موارد دارای خطوط و یا منحنی‌های صاف نیستند، بلکه منحنی‌هایی مشابه با اثر تتراد سیستم شیمیایی مایع-مایع (پی پارد، ۱۹۶۹)، تولید

(ماسودا، ۱۹۹۴؛ ایربر، ۱۹۹۹؛ مونکه و همکاران، ۲۰۰۲). 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 فوگاسیته 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:

$$Eu/Eu^* = Eu_{cn}/(Sm_{cn} \times Gd_{cn})^{1/2}$$

$$T_1 = (Ce/Ce^4 \times Pr/Pr^3)^{0/5}$$

$$Ce/Ce^4 = Ce_{cn}/(La_{cn}^{2/3} \times Nd_{cn}^{1/3}),$$

$$Pr/Pr^3 = Pr_{cn}/(La_{cn}^{1/3} \times Nd_{cn}^{2/3})$$

$$t_3 = (Tb/Tb^4 \times Dy/Dy^3)^{0/5}$$

$$Tb/Tb^4 = Tb_{cn}/(Gd_{cn}^{2/3} \times Ho_{cn}^{1/3}),$$

$$Dy/Dy^3 = Dy_{cn}/(Gd_{cn}^{1/3} \times Ho_{cn}^{2/3})$$

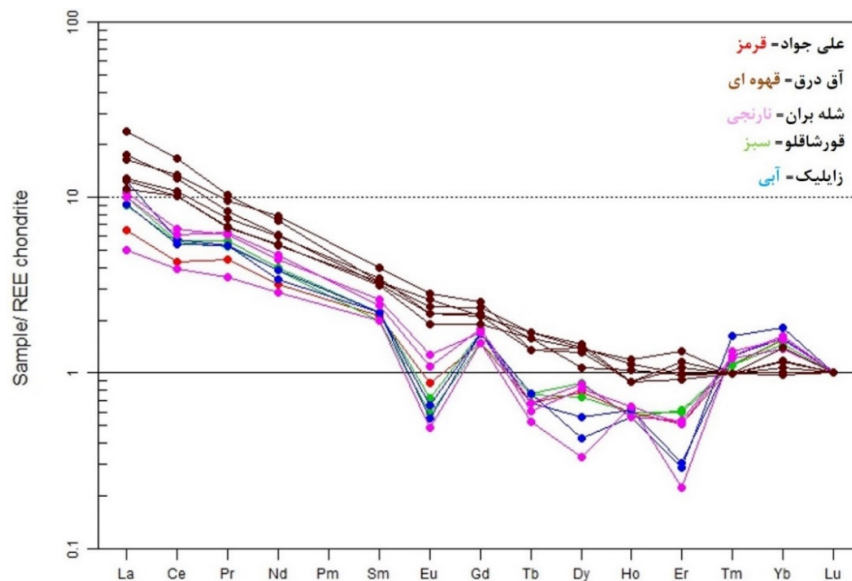
$$TE_{1,3} = (t_1 \times t_3)^{0/5}$$

مقادیر اثر تتراد ($TE_{1,3}$) در محدوده ۱ برای یک الگوی REE بدون اثر تتراد مانند کندریت C1 در نظر گرفته می‌شود (ناکامورا و همکاران، ۱۹۷۴). 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 و اگر کوچک‌تر از یک باشد، 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 بهنجار شده به کندریت در نمونه‌هایی با $TE_{1,3} > 1/1$ به خوبی قابل رؤیت هستند (سلامی و همکاران، ۱۳۹۳). پارامتر $TE_{1,3}$ برای توده گرانیتوئیدی بزرگ‌تر از ۱/۱ است (جدول ۱)، که نشان‌دهنده اثر تتراد قابل توجه برای سنگ‌های توده گرانیتی است. از سوی دیگر، الگوی اثر تتراد در گرانیت‌ها می‌تواند در نتیجه اختلاف مقادیر Y/Ho نسبت به کندریت ایجاد شود. این الگو در طی فعل و انفعالات بین سیال- مذاب شکل می‌گیرد. تشکیل اثر تتراد در الگوی REE سنگ‌ها به واسطه واکنش مذاب-سیال ناشی از تشکیل مجموعه‌های پیچیده با مولکول‌های آب است که به‌عنوان بخشی یا همه لیگاندهای طبیعی هستند. در چنین شرایطی، مدت زمان واکنش مذاب-سیال تأثیر ویژه‌ای در پدیده تتراد دارد (ماسودا و همکاران، ۱۹۸۷).

می‌کنند. الگوی بهنجار شده به کندریت داده‌های توده گرانیتی شمال و شرق اهر به‌وضوح نشان‌دهنده اثر تتراد نوع M همراه با بی‌هنجاری منفی شدید Eu است (شکل ۴). بی‌هنجاری‌های Eu اغلب به‌وسیله پلاژیوکلازها کنترل می‌شوند و جدا شدن پلاژیوکلازها از مذاب فلسیک سبب پیدایش بی‌هنجاری منفی Eu در مذاب می‌شود (رولینسون، ۲۰۲۳). لی و همکاران (۲۰۰۷) معتقدند که الگوی تتراد در سنگ‌های گرانیتی، می‌تواند از تشکیل سنگ مادر گرانیتوئیدی، در طی فرایندهای ذوب‌بخشی سنگ والد گرانیتوئیدی و یا در طی تبلور مذاب گرانیتوئیدی شکل گیرد. هم‌چنین آن‌ها بر این باور هستند که اثر تتراد نوع M در سنگ‌های گرانیتی رفتار کاملی از کانی‌های سازنده سنگ را نشان داده و این الگو اغلب در سنگ‌های گرانیتوئیدی حاوی کانی‌های غنی از عناصر آلکالین و مواد فرار قابل مشاهده است. به عبارتی، نحوه توزیع و الگوی اثر تتراد در ارتباط مستقیم با کانی‌های تشکیل دهنده سنگ است و تفاوت اثر تتراد در کانی‌های مختلف تشکیل دهنده گرانیت‌ها، در الگوی REE سنگ کل تأثیر بسزایی خواهد داشت. برای مثال، کانی‌های غنی از LREE به طور شدید بر روی تشکیل اثر تتراد گروه اول و دوم REE تأثیر می‌گذارند. پژوهشگران دیگری نیز این نوع الگوی توزیع REE را به عنوان Kinked REE patterns، ناشی از تفریق کانی‌های خاص در نظر گرفته‌اند (والکر و همکاران، ۱۹۸۶؛ ژولیف و همکاران، ۱۹۸۹؛ مک‌لنن، ۱۹۹۴). تلفیق داده‌های سنگ‌نگاری و زمین‌شیمیایی نمونه‌های گرانیتوئیدی اهر، نشان می‌دهد که کانی‌های اصلی (فلدسپار، بیوتیت و آمفیبول) و فرعی (آلانیت، آپاتیت و پیروکلاز) الگوی اثر تتراد را کنترل می‌کند. به نظر می‌رسد تبلور کانی‌های غنی از REE در طی تبلور تفریقی مذاب گرانیتی و سپس تفریق آپاتیت و آلانیت در مراحل پایانی به ایجاد الگوی Kinked REE Patterns و عدم پیوستگی بین Sm و Nd منجر می‌شود (کاوابه و همکاران، ۱۹۹۹). 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 (باو، ۱۹۹۷)، که در جدول ۱ مشاهده می‌شود. به طور کلی، از این روابط اینگونه برداشت می‌شود که الگوی تتراد نوع M با منحنی‌های صعودی در نقاط Sm، Ce، Dy و Yb و هم‌چنین منحنی‌های نزولی در نقاط Nd، Gd و Er ظاهر می‌شود. برای اثبات وجود اثر تتراد به صورت کمی، پژوهشگران روش‌های محاسباتی مختلفی ارائه کردند

می‌تواند به‌عنوان شاخصی در بررسی تحولات ماگمایی استفاده شود (باو، ۱۹۹۶). بنابراین نسبت‌های La/Nb ، Nb/Ta ، K/Rb ، K/Ba ، Zr/Hf ، Y/Ho ، Sr/Eu و La/Ta و Rb/Sr بررسی می‌شود. به این ترتیب می‌توان به درک بهتری از فرایندهای ماگمایی و همچنین رفتار عناصر کمیاب طی تحول سامانه ماگمایی و رابطه آن‌ها با اثر تتراد رسید.

برای بررسی سازوکار اثر تتراد برای تودهٔ گرانیتوئیدی شمال اهر، نسبت‌های زمین‌شیمیایی عناصر و رفتار دوقلوهای زمین‌شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. غنی‌شدگی (Eu) LILE (Rb ، K ، Ba ، Sr) و HFSE (Zr ، Nb ، Ta ، Ce ، Pb) در گرانیت‌ها می‌تواند به‌عنوان شاخص‌هایی از مقدار اثر تتراد استفاده شود (ژنوا و همکاران، ۲۰۰۲). تفریق و جدایش عناصری با شعاع یونی و بار الکتریکی مشابه،



شکل ۴. الگوی بهنجار شده به کندریت (ناکامورا، ۱۹۷۴)، نمونه‌های گرانیتی شمال اهر که اثر تتراد در آن‌ها مشخص است، روند پرشدگی لایه الکترونی 4f منطبق با اثر تتراد است.

Fig. 4. Chondrite-normalized pattern (after Nakamura, 1974) for granite samples from northern Ahar, showing a distinct tetrad effect. The trend of filling of the 4f electron shell aligns with the tetrad effect.

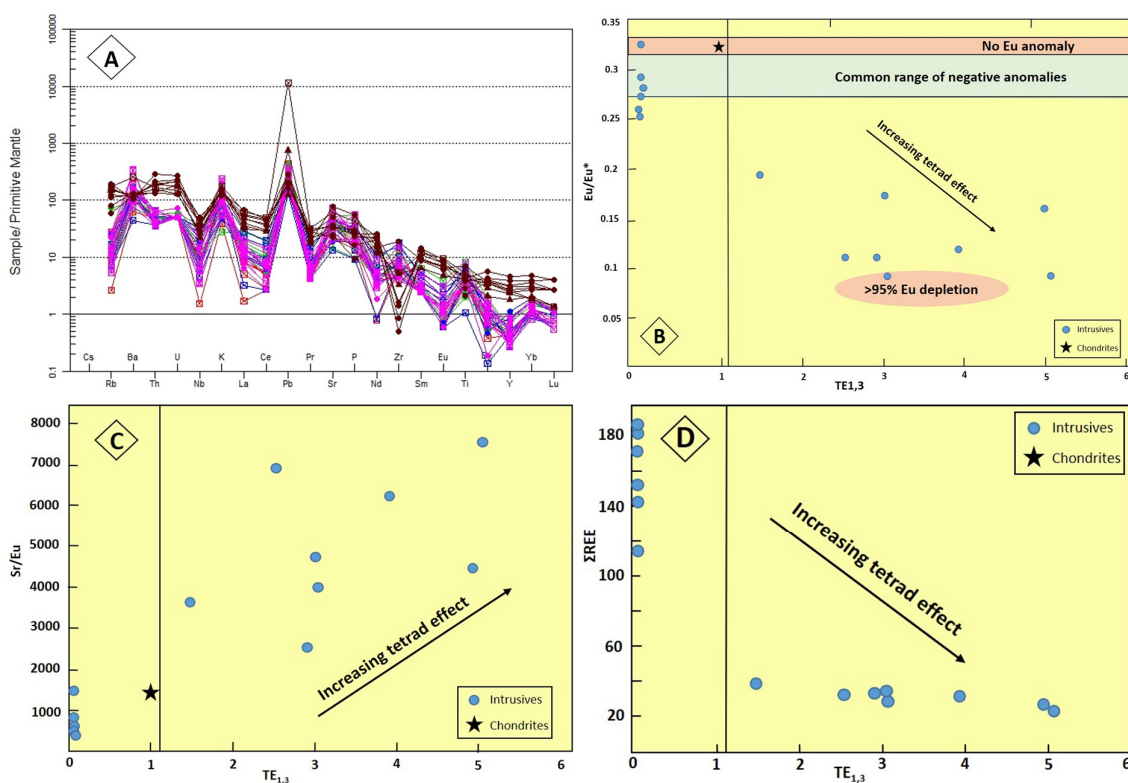
جدول ۱. نتایج محاسبات اثرات تتراد و مولفه‌های مرتبط با آن در نمونه‌های گرانیتوئیدی شمال اهر.

Table 1. Results of tetrad effect calculations and associated parameters in north of Ahar granitoid samples.

Sample no.	AJ-05	GO-01	GO-02	Za-03	Za-07	Sh-05	Sh-07	Sh-10	A24	A25	A34	Ch16	Ch18	Ch20
Rock type	گرانودیوریت	گرانودیوریت	مونزونیت	مونزونیت	گرانودیوریت	مونزوگرانیت	گرانودیوریت	مونزونیت	گرانودیوریت	گرانودیوریت	کوارتز مونزونیت	کوارتز مونزونیت	گرانودیوریت	مونزوگرانودیوریت
ΣREE	26.98	33.36	31.37	29.37	32.03	38.89	23.18	33.65	181.48	114.25	142.13	152.48	171.78	186.46
Eu/Eu^*	0.16	0.11	0.12	0.09	0.11	0.20	0.09	0.17	0.33	0.28	0.27	0.29	0.25	0.26
Sr/Eu	4450.94	2516.33	6256.38	3931.20	6892.75	3650.81	7581.60	4731.15	397.50	1476.36	524.00	811.54	604.62	493.33
Zr/Hf	49.07	65.76	79.26	88.85	49.85	48.36	47.99	53.25	12.79	50.90	17.09	21.18	21.35	16.06
Y/Ho	28.33	29.17	42.00	33.64	50.00	30.77	26.15	30.00	36.50	30.50	27.80	27.25	25.29	25.75
K/Rb	3839.17	1056.62	2794.28	1915.35	4116.26	3038.70	2125.00	3584.74	282.56	978.23	324.94	595.54	509.44	430.33
K/Ba	33.79	73.46	25.21	43.80	30.76	27.08	31.90	21.89	48.04	43.66	46.80	32.23	41.65	42.13
Nb/Ta	10.97	14.94	18.94	12.91	14.06	12.75	11.80	14.31	12.41	17.87	13.97	16.98	18.88	14.61
La/Nb	0.54	0.30	0.35	0.37	0.73	0.90	0.29	0.75	1.70	0.76	1.33	1.57	1.07	1.07
La/Ta	5.95	4.55	6.67	4.80	10.30	11.48	3.45	10.71	21.05	13.56	18.61	26.58	20.17	15.58
Rb/Sr	0.01	0.15	0.01	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01	0.26	0.02	0.20	0.05	0.09	0.11

می‌یابد (شکل ۵-۵). نسبت Eu/Sr معمولاً به‌عنوان پارامتری برای توصیف تفریق ماگمایی است (ایبر، ۱۹۹۹). شباهت Sr و Eu با رفتاری تقریباً منسجم در توده‌های گرانیتی تأیید شده است، اگرچه Eu به حساسیت در اندازه یونی، نسبت به فلوگاسیته اکسیژن و درجه حرارت شناخته می‌شود (باو، ۱۹۹۹). ضرایب توزیع میان مذاب/کانی برای Sr کمی بیشتر از Eu است، طی تفریق ماگمایی، Eu نسبت به Sr تا حدودی در مذاب باقی مانده افزایش می‌یابد و غنی‌تر می‌شود (کاهش نسبت Sr/Eu در مذاب). مقدار نسبت‌های Sr/Eu برای کندریت ۱۳۹ است (مونکه و همکاران، ۲۰۰۲). نسبت Sr/Eu برای نمونه‌های گرانیتوئیدی توده‌های شمال اهر در محدوده بسیار وسیعی (۳۹۷-۷۵۸۱) قرار دارد. میزان اثر تتراد در نمونه‌های بررسی شده با افزایش نسبت‌های Sr/Eu افزایش می‌یابد (شکل ۵-۵).

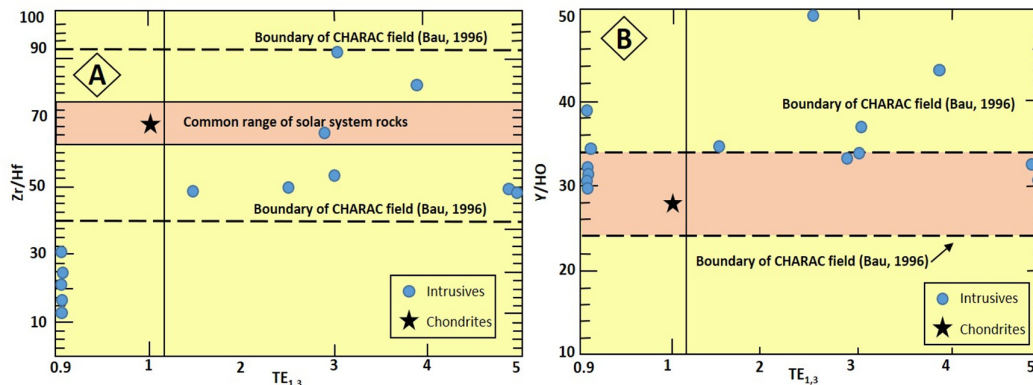
نسبت Eu/Eu^* برای نمونه‌های گرانیتوئیدی توده‌های شمال اهر در محدوده (۰/۳۳-۰/۰۹) قرار دارد. تهی‌شدگی شدید Eu در نمونه‌های توده‌های شمال اهر ممکن است گویای تفریق کانی‌هایی مانند فلدسپار در مذاب بسیار تکامل یافته و همچنین وجود سامانه سیالات گرمایی مرتبط طی تبلور ماگمایی باشد. با رسم نمودار نسبت Eu/Eu^* در مقابل اثر تتراد ($\text{TE}_{1,3}$) برای نمونه‌های بررسی شده مشاهده می‌شود که با افزایش تهی‌شدگی ($\text{Eu}/\text{Eu}^* < 0.1$) در Eu در توده گرانیتوئیدی، میزان اثر تتراد نیز افزایش می‌یابد (شکل ۵-۵). در بعضی از پژوهش‌ها عنوان شد که همراه با پیشرفت تفریق ماگمایی، میزان REE کل (ΣREE) کاهش می‌یابد (وو و همکاران، ۲۰۱۱) و متعاقب آن میزان بی‌هنجاری منفی Eu نیز افزایش پیدا می‌کند. با رسم نمودار ΣREE در مقابل اثر تتراد، این نکته قابل توجه است که با کاهش ΣREE در نمونه‌های بررسی شده، اثر تتراد افزایش



شکل ۵. A) نمودار عنکبوتی بهنجار شده به گوشته اولیه، نمونه‌های توده گرانیتی تهی‌شدگی از Ba ، Sr ، Eu و Ti و غنی‌شدگی از U ، Rb ، K ، P و Pb . B) نشان می‌دهند، با افزایش تهی‌شدگی Eu در توده گرانیتی، میزان اثر تتراد افزایش می‌یابد. C) نسبت Sr/Eu برای نمونه‌های توده شمال اهر در محدوده بسیار بالایی قرار دارد، با افزایش نسبت‌های Sr/Eu اثر تتراد افزایش می‌یابد. D) با کاهش مقدار کل REE (ΣREE) اثر تتراد افزایش می‌یابد.

Fig. 5. A) Mantle-normalized spider diagram showing granite samples, indicating depletion in Ba, Sr, Eu, and Ti, and enrichment in U, Rb, K, P, and Pb. B) With increasing Eu depletion in the granite pluton, the intensity of the tetrad effect increases. C) The Sr/Eu ratio for samples from the northern Ahar pluton is in a very high range, and an increase in Sr/Eu ratios corresponds to an increase in the tetrad effect. D) As the total concentration of rare earth elements (ΣREE) decreases, the tetrad effect becomes more pronounced.

(ایبر، ۱۹۹۹). به عبارت دیگر، با افزایش نسبت Y/Ho اثر تتراد نیز افزایش می‌یابد. در توده‌های شمال اهر، اکثر نمونه‌های واجد اثر تتراد دارای نسبت Y/Ho بزرگ‌تر از ۲۸ (مقادیر کندریتی) هستند (شکل ۶).



شکل ۶. A) اثر تتراد در نسبت‌های Zr/Hf کم‌تر از ۹۰ به وقوع پیوسته است. نمونه‌های گرانیتوئیدی شمال اهر رفتار non-CHARAC را نشان می‌دهند. B) اغلب نمونه‌های دارای اثر تتراد، نسبت‌های Y/Ho بزرگ‌تر از مقادیر کندریتی دارند.

Fig. 6. A) The tetrad effect in samples with Zr/Hf ratio less than 90. Granitoid samples from northern Ahar exhibit non-CHARAC (non-charge and radius controlled) behavior. B) Most samples displaying the tetrad effect with Y/Ho ratios greater than chondritic values.

سیلیکاته، دارای ویژگی‌های سامانه‌های آبدار مانند آب دریا، پوسته‌های Fe-Mn هیدروژنتیک هستند (باو، ۱۹۹۷). در نمودار Zr/Hf در مقابل Y/Ho ، نمونه‌های گرانیتی توده منطقه، انحراف از محدوده CHARAC و تغییر در جهت محدوده آب دریا و پوسته‌های Fe-Mn هیدروژنتیک را نشان می‌دهند. توده شمال اهر، دارای نسبت‌هایی نزدیک به مقادیر کندریتی هستند و رفتار CHARAC را به نمایش می‌گذارند (شکل ۷).

سامانه‌های واجد اثر تتراد، غالباً دارای نسبت‌های غیرکندریتی ($Y/Ho > 28$ و $Zr/Hf < 25$) هستند که از ماگماهای تحول یافته و غنی از مواد فرار حاصل می‌شوند. برخی پژوهشگران بر این باورند که کمپلکس فلوئوری به‌عنوان عامل اصلی افزایش مقادیر $Y/Ho > 28$ است، در حالی‌که کمپلکس بی‌کربنات موجب تولید مقادیر $Y/Ho < 28$ می‌شود (باو و همکاران، ۱۹۹۵). گرانیت‌های پرآلومین تیپ A، دارای نسبت‌های $Y/Ho < 28$ ، در حالی‌که گرانیت‌های پرآلومین تیپ S تغییر به نسبت‌های $Y/Ho > 28$ را نشان می‌دهند (ایبر، ۱۹۹۵)، که این امر با نتایج حاصل از بررسی‌های صورت گرفته بر روی توده گرانیتوئیدی شمال اهر سازگار است.

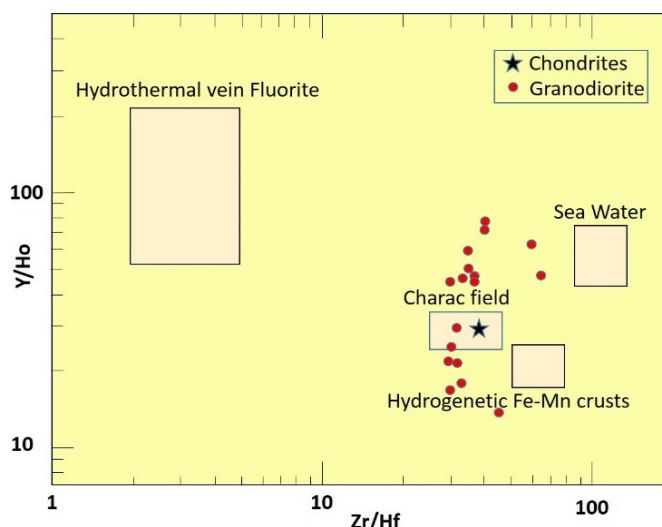
نسبت‌های Zr/Hf و Y/Ho برای نمونه‌های گرانیتوئیدی شمال اهر، به ترتیب در محدوده‌های (۳۵-۹۰) (شکل ۶-A) و (۵۰-۲۹) (شکل ۶-B) قرار دارد. مقادیر نسبت Y/Ho برای کندریت ۲۸ است (آندرس و همکاران، ۱۹۸۹). اثر تتراد به موازات افزایش نسبت Y/Ho بزرگ‌تر از ۲۸ افزایش می‌یابد

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 (Y, Ho و Zr, Hf) در سامانه‌های ماگمایی فلسیک تکامل یافته، شباهت زیادی به محلول‌های آبی دارد و این رفتار به طور چشم‌گیری با مذاب‌های بازیگ تا حدواسط متفاوت است رفتار عناصر کمیاب در سامانه‌های زمین‌شیمیایی 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 Y, Ho و Zr, Hf که دارای بار و شعاع مشابه هستند، رفتار زمین‌شیمیایی مشابهی نیز داشته باشند (باو، ۱۹۹۷). نسبت‌های Y/Ho و Zr/Hf در سنگ‌های آذرین بازیگ تا حد واسط نزدیک به نسبت‌های کندریتی است که نشان دهنده رفتار CHARAC این عناصر در چنین مذاب‌هایی است. در مقابل، سامانه‌های آبگین با ویژگی non-CHARAC مشخص می‌شوند. سنگ‌های حاصل از ماگماهای تحول یافته غنی از H_2O, Li, B, F, P و یا Cl برخلاف سایر سنگ‌های ماگمایی، اغلب دارای نسبت‌های Y/Ho و Zr/Hf غیرکندریتی و الگوهای اثر تتراد هستند. نسبت‌های بسیار تفریق یافته از Y/Ho و Zr/Hf برخلاف سامانه‌های

۲-۵- نسبت‌های K/Rb و K/Ba

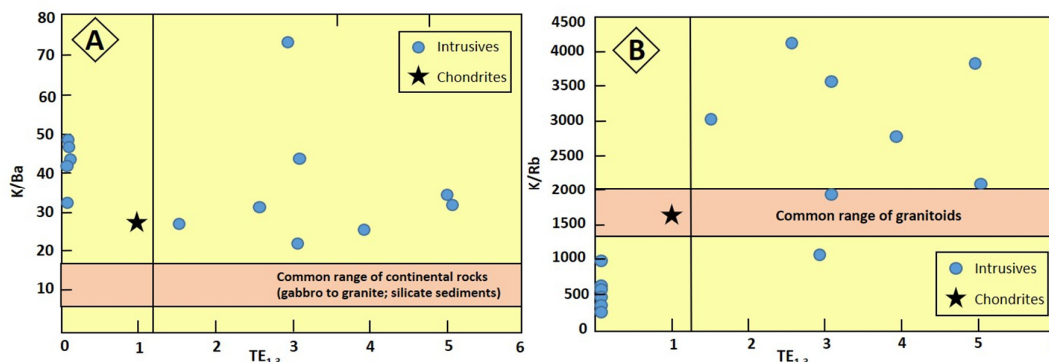
ماگمایی تحول یافته کاهش می‌یابد. کاهش نسبت‌های K/Rb به مقادیر کمتر از ۱۵۰، از ویژگی‌های سامانه پگماتیت-گرمابی است و معمولاً به گرانیتهای بسیار تفریق‌یافته تحت برهم‌کنش سیالات گرمابی مرتبط است (شاو، ۱۹۶۸). نسبت‌های کمتر از ۱۰۰ نشان‌دهنده برهم‌کنش مذاب با یک فاز سیال آبی است و رشد کانی‌ها را در حضور سیالات آبی را نشان می‌دهد (کلارک، ۱۹۸۱؛ شیر و همکاران، ۱۹۸۵). نسبت‌های بسیار کم K/Rb (کمتر از ۵۰) در سامانه‌های پگماتیتی-گرمابی با فرض تفریق بین مذاب سیلیکاته و بیوتیت یا یک فاز آبی توضیح داده می‌شود (تیلور، ۱۹۶۵).

نسبت K/Ba در توده گرانیتوئیدی شمال اهر در محدوده (۲۰-۸۰) (شکل ۸-۱) و نسبت K/Rb در این توده بین ۲۸۳ تا ۴۱۱۶ قرار دارد (شکل ۸-۲). نسبت K/Rb برای کندریت ۲۴۳ (آندرس و همکاران، ۱۹۸۹) و متوسط این نسبت برای سنگ‌های ماگمایی ۲۳۰ است و برای بسیاری از سنگ‌های پوسته بین محدوده ۱۵۰ تا ۳۵۰ قرار دارد (تیلور، ۱۹۶۵). نسبت‌های K/Rb به عنوان یک شاخص پتروژنتیکی، به منظور توصیف تحول مذاب گرانیتهی استفاده می‌شود. با افزایش میزان تفریق، Rb ترجیحاً در مذاب باقی مانده وارد می‌شود و نسبت‌های K/Rb در سامانه‌های



شکل ۷. نمودار نسبت Zr/Hf در مقابل Y/Ho (توسط باو، ۱۹۹۶). نمونه‌های واجد اثر تتراد معمولاً دارای رفتار non-CHARAC هستند و ویژگی‌های سامانه‌های آبدار را به نمایش می‌گذارند. نمونه‌های گرانیتهی شمال اهر نیز دارای رفتار non-CHARAC هستند.

Fig. 7. Zr/Hf vs. Y/Ho diagram (after Bau, 1996). Samples exhibiting the tetrad effect generally show non-CHARAC behavior, indicative of hydrothermal systems. Granite samples from the northern Ahar also display non-CHARAC behavior.



شکل ۸. A) با افزایش نسبت‌های K/Ba اثر تتراد نیز افزایش می‌یابد. B) اثر تتراد با کاهش نسبت K/Rb، در قیاس با میانگین سنگ‌های گرانیتوئیدی افزایش می‌یابد.

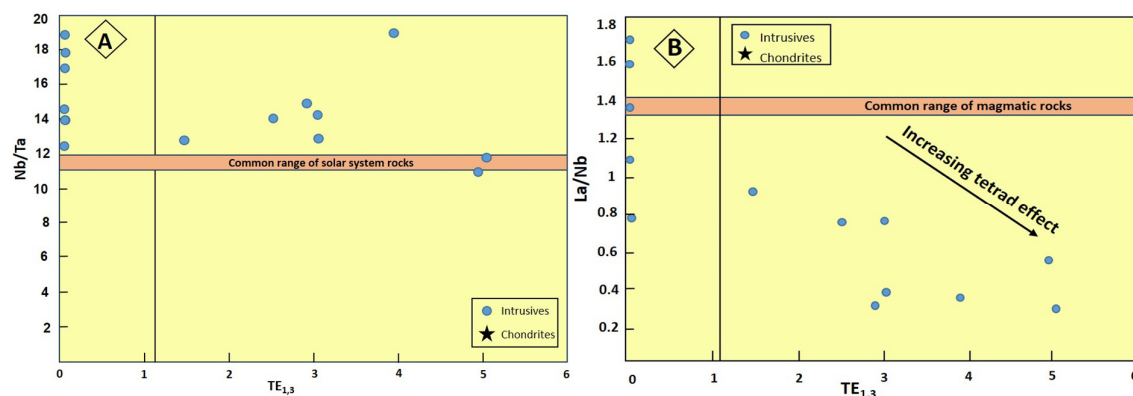
Fig. 8. A) The tetrad effect intensifies with increasing K/Ba ratio. B) The tetrad effect also increases with decreasing K/Rb ratio, relative to the average values for granitoid rocks.

۵-۳- نسبت Nb/Ta

عناصر Nb و Ta جزو عناصر ناسازگار لیتوفیل هستند که معمولاً به دلیل بار و شعاع یونی یکسان، به عنوان دوقلوهای زمین‌شیمیایی در نظر گرفته می‌شوند (شانون، ۱۹۷۶). گرانیتوئیدها دارای نسبت Nb/Ta بسیار متغیری (۲-۲/۵) هستند (گرین، ۱۹۸۵)، این مقادیر بسیار کمتر از متوسط نسبت پوسته قاره‌ای (۱۲-۱۳) است (رودنیک، ۲۰۰۳).

کاهش نسبت Nb/Ta با افزایش میزان آلومینوس گرانیت‌ها همراه است (بالورد و همکاران، ۲۰۱۵). فرایندهای مسکویت‌زایی در گرانیت‌ها می‌تواند موجب کاهش نسبت Nb/Ta شود، مسکویت‌زایی ثانویه تحت تاثیر برهم‌کنش سیالات ماگمایی در مراحل پایانی تحول ماگمای اسیدی رخ می‌دهد. نسبت Nb/Ta در حدود ۵، می‌تواند نشانه انتقال شرایط گرمایی-ماگمایی باشد. کاهش نسبت Nb/Ta در مذاب‌های بسیار تحول‌یافته، در نتیجه هر دو عامل تبلوربخشی و دگرسانی ماگمایی-گرمایی قبل تا بعد از انجماد رخ می‌دهد. نسبت Nb/Ta برای توده گرانیتی

شمال و شرق اهر در محدوده (۱۸/۹۴-۱۰/۹۷) قرار دارد. در نمونه‌های بررسی شده، اثر تتراد در نسبت‌های کمی از Nb/Ta رخ داده است. نسبت‌های La/Nb (۱/۷-۰/۲۹) و La/Ta (۲۶/۵۸-۳/۴۵) برای سنگ‌های گرانیتوئیدی 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). نسبت‌های Rb/Sr برای نمونه‌های توده گرانیتوئیدی شمال اهر در محدوده بالایی قرار دارند (۰/۱-۰/۲۶). فرایندهای 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 گرانیتوئیدی شمال اهر در محدوده بالایی از نسبت‌های Rb/Sr رخ داده است.



شکل ۹. بررسی رخداد اثر تتراد در نمونه‌های مورد مطالعه، (A) در نسبت Nb/Ta در مقابل TE_{1,3} و (B) در نسبت La/Nb در مقابل TE_{1,3}.

Fig. 9. The tetrad effect in studied samples, A) Nb/Ta ratio vs TE_{1,3} and B) La/Nb ratio vs TE_{1,3}.

۶- نتیجه‌گیری

الگوی فراوانی REE در گرانیتوئیدهای شمال اهر، اثر تتراد نوع M را نشان می‌دهند که توسط بی‌هنجاری شدیداً منفی Eu همراهی شده است. بی‌هنجاری منفی Eu در سنگ‌های منطقه به واسطه جدایش پلاژیوکلاز کلسیک، باقی ماندن پلاژیوکلازهای کلسیک در فاز تفاله ذوب بخشی مواد خاستگاه، تمرکز Eu در فاز سیال در طی واکنش مذاب-سیال به واسطه ضریب توزیع بالای این عنصر نسبت به سایر REE‌ها در فاز سیال، ایجاد شده است. نسبت‌های K/Rb، Zr/Hf و K/Ba و Rb/Sr نشان دهنده رفتار non-CHARAC است. تلفیق داده‌های

سنگ‌نگاری و زمین‌شیمیایی نشان می‌دهد که اثر تتراد در منطقه مورد مطالعه، توسط تفریق بلورهای غنی از REE و واکنش مذاب-سیال کنترل شده است. - بررسی رفتار عناصر کمیاب در توده گرانیتوئیدی شمال و شرق اهر، نشان می‌دهد که رفتار عناصر کمیاب در نمونه‌های گرانیتوئیدی مشابه با سنگ‌های آذرین با ترکیب مشابه و همچنین کندریت‌ها نیست. اکثر نسبت‌های عناصر کمیاب برای نمونه‌های گرانیتی شمال و شرق اهر، رفتار non-CHARAC و مقادیر غیرکندریتی را به نمایش می‌گذارند.

- Bau, M. (1996) 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: 323-333. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>.
- Bau, M. (1999) 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: 67-77. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00014-9)
- Bau, M. (1997) The lanthanide tetrad effect in highly evolved felsic igneous rocks—a reply to the comment by Y. Pan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128: 409-412. <https://doi.org/10.1007/s004100050318>.
- Bau, M., Dulski, P. (1995) Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119: 213-223. <https://doi.org/10.1007/BF00307282>.
- Candela, P. A. (1990) Theoretical constraints on the chemistry of the magmatic aqueous phase. *Geological Society of America*, 246: 11-20. <https://doi.org/10.1130/SPE246-p11>.
- Chen, B., Ma, X., Wang, Z. (2014) 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: 301-314. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2014.07.022>.
- Clarke, G. M. E. D. (1981) Geochemical evolution of the South Mountain batholith, Nova Scotia: Rare Earth Element evidence. *Canadian Mineralogist*, 19: 133-145.
- De Baar, H. J., Brewer, P. G., Bacon, M. P. (1985) Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1961-1969.
- Dupuy, C., Liotard, J. M., Dostal, J. (1992) Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: carbonate metasomatism in the mantle source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 2417-2423.
- Erlank, A. J., Smith, H. S., Marchant, J. W., Cardoso, M. P., Ahrens, L. H. (1978) Zirconium. In *Handbook of Geochemistry*, 4: 40. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0043>.
- Flynn, R. T., Burnham, C. W. (1978) An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride-containing vapor phase and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 685-701.
- Green, T. H. (1995) Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system. *Chemical Geology*, 120: 347-359.

- حضور چشمگیر میکاها، مسکوویت‌شدگی ثانویه، دگرسانی دوتریک و پگماتیته شدن می‌تواند نشان‌دهنده حجم زیاد آب توده شمال و شرق اهر در فازهای پایانی تبلور ماگمایی باشد، که منجر به ایجاد یک سامانه سیال-مذاب همراه شده است.

۷- قدردانی

از معاونت پژوهش و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز به دلیل حمایت‌های مالی قدردانی می‌شود. نویسندگان همچنین از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می‌نمایند.

References

- Aghazadeh, M. (2009) Petrology and geochemistry of the Anzan-Khan Kandi and Sheivier Dagh granitoids (north and east of Ahar, East of Azerbaijan). PhD thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 493 p. (in Persian with English abstract).
- Ahankoob, M., Jahangiri, A., Moayed, M. (2013) Study of tetrad effect in the pattern of rare earth elements of A-Type Mishu granitoid complex in northwest Iran. *Petrology*, 10: 65-78 (in Persian).
- Aliani, F., Sabouri Ranjbar, Z., Miri, M. (2016) The lanthanide tetrad effect in granitoid of the Alvand Intrusive Complex, Hamedan. *Petrological Journal*, 7(28): 21-32. <https://doi.org/10.22108/ijp.2016.21227>.
- Anders, E., Grevesse, N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 53: 197-214. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-X).
- Asgharzadeh-Asl, H. (2014) Geochemistry and mineralization of the Cu-W Agh-Darragh prospect (north of Ahar). Msc thesis, Kharazmi University, Tehran, Iran, 225 p. (in Persian with English abstract).
- Badanina, E. V., Trumbull, R. B., Dulski, P., Wiedenbeck, M., Veksler, I. V., Sryitso, L. F. (2006) 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: 667-692. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.3.667>.
- Ballouard, C., Poujol, M., Boulvais, P., Branquet, Y., Tartèse, R., Vigneresse, J. L. (2015) Is the Nb-Ta Fractionation a Marker of an Interaction with Fluids in Peraluminous Granites? In SGA2015, 13th Biennial meeting.
- Bau, M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93: 219-230.

- Haj-Alilu, B. (2013) Report of copper porphyry exploration operation in Ali-Javad Valley.
- Hezarkhani, A. (2006) Geochemistry of the Anjerd Skarn and its association with copper mineralization, northwestern Iran. *International Geology Review*, 48: 892-909. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.48.10.892>.
- Irber, W. (1996) Laugungsexperimente an peraluminischen Graniten als Sonde für Alterationsprozesse im finalen Stadium der Granitkristallisation mit Anwendung auf das Rb-Sr-Isotopensystem. Ph.D diss.
- Irber, W. (1999) 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: 489-508.
- Irber, W., Förster, H. J., Hecht, L., Möller, P., Morteani, G. (1997) Experimental, geochemical, mineralogical and O-isotope constraints on the late-magmatic history of the Fichtelgebirge granites (Germany). *Geologische Rundschau*, 86: S110-S124.
- Jahn, B. M., Capdevila, R., Liu, D., Vernon, A., Badarch, G. (2004) 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: 629-653.
- Jahn, B. M., Wu, F., Capdevila, R., Martineau, F., Zhao, Z., Wang, Y. (2001) Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: The Woduhe and Baerzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China. *Lithos*, 59: 171-198.
- Jamali, H., Dilek, Y., Daliran, F., Yaghubpur, A. M., Mehrabi, B. (2009) Metallogeny and tectonic evolution of the Cenozoic Ahar-Arasbaran volcanic belt, northern Iran. *International Geology Review*, 48: 214-228. <http://dx.doi.org/10.1080/00206810903416323>.
- Jolliff, B. L., Papike, J. J., Shearer, C. K., Shimizu, N. (1989) Inter- and intra-crystal REE variations in apatite from the Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 429-441. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90394-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90394-3).
- Jørgensen, C. K. (1970) The "tetrad effect" of Peppard is a variation of the nephelauxetic ratio in the third decimal. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32: 3127-3128.
- Jørgensen, C. K. (1979) Theoretical chemistry of rare earths. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3: 111-169.
- Kawabe, I. (1992) Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochemical Journal*, 26: 309-335. <https://doi.org/10.2343/geochemj.26.309>.
- Kawabe, I. (1995) 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: 213-230. <https://doi.org/10.2343/geochemj.29.213>.
- Kawabe, I. (1999) Thermochemical parameters for solution of lanthanide (III) ethylsulphate and trichloride hydrate series: Tetrad effects and hydration change in aqua Ln³⁺ ion series. *Geochemical Journal*, 33: 249-265. <https://doi.org/10.2343/geochemj.33.249>.
- Kawabe, I., Ohta, A., Ishii, S., Tokumura, M., Miyauchi, K. (1999) 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: 167-179. <https://doi.org/10.2343/geochemj.33.167>.
- Lescuyer, J. I., Riou, R. (1976) Géologie de la région de Mianeh (Azarbayjan). Contribution de la volcanisme tertiaire de l'Iran. PhD thesis, University of Grenoble.
- Mahdavi, A., Amini Fazl, A., Alavi Tehrani, N. (1987) Geological map 1:100,000 of Ahar. Geological and Mineral Exploration Survey of Iran.
- Masuda, A., Akagi, T. (1989) Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China. *Geochemical Journal*, 23: 245-253.
- Masuda, A., Ikeuchi, Y. (1979) Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochemical Journal*, 13: 19-22. <https://doi.org/10.2343/geochemj.13.19>.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y., Takenaka, T. (1987) Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types, W and M. *Geochemical Journal*, 21: 119-124. <https://doi.org/10.2343/geochemj.21.119>.
- Masuda, A., Matsuda, N., Minami, M., Yamamoto, H. (1994) 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: 169-174. <https://doi.org/10.2343/geochemj.31.125>.
- McLennan, S. M. (1994) Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2025-2033.
- Mehrpour, M., Khan Nazer, N., Emami, M. (1999) Geological map 1:100,000 Kalybar. Geological and Mineral Exploration Survey of Iran.
- Mioduski, T. (1997) The "regular" and "inverse" tetrad effect. *Comments on Inorganic Chemistry*, 19(2): 93-119.
- Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., Sala, M., Wolf, D. (2002) 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: 1185-1196.
- Nakamura, N. (1974) Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 757-775. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90149-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90149-5).
- Nugent, L. J. (1970) Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32: 3485-3491.
- Pan, Y. (1997) Controls on the fractionation of isoivalent 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: 405-408. <https://doi.org/10.1007/s004100050317>.
- Pan, Y., Breaks, F. W. (1997) Rare-earth elements in fluorapatite, Separation Lake area, Ontario; evidence for S-type granite-rare-element pegmatite linkage. *The Canadian Mineralogist*, 35: 659-671.
- Peppard, D. F., Mason, G. W., Lewey, S. (1969) A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31: 2271-2272.
- Pirajno, F. (2013) 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: 203-251.
- Rollinson, H. R. (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Interpretation, Presentation*.
- Rudnick, R. L., Holland, H. D., Turekian, K. K. (2003) *Treatise on Geochemistry, Volume 3. Treatise on Geochemistry*, 3: 659.
- Saba Mihan Investment Company (2015) Semi-detailed exploration report on a scale of 1:1000 (Zylik Ahar gold area) (in Persian).
- Salami, S., Sepahi, A., Maani-Jo, M. (2013) Investigation of Ebrahim Attar pegmatites and related skarns (southwest of Qorveh), crystallography, and mineralogy of Iran. *Crystallography and Mineralogy of Iran*, 22(2): 309-322 (in Persian).
- Shannon, R. D. (1976) 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: 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- Shaw, D. M. (1968) A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 573-601.
- Shearer, C. K., Papike, J. J., Laul, J. C. (1985) Chemistry of potassium feldspars from three zoned pegmatites, Black Hills, South Dakota: implications concerning pegmatite evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 663-673.
- Siekierski, S. (1971) 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: 377-386. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80379-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80379-2).
- Sinha, S. P. (1978) Inclined "W" and the systematics of the rare earths. *Kemia-Kemi*, 6: 238-243.
- Stepanov, A., Mavrogenes, J. A., Meffre, S., Davidson, P. (2014) The key role of mica during igneous concentration of tantalum. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167: 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1009-3>.
- Sun, S. S., McDonough, W. S. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London*, 42: 313-345.
- Takahashi, Y., Yoshida, H., Sato, N., Hama, K., Yusa, Y., Shimizu, H. (2002) W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chemical Geology*, 184: 311-335. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00388-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00388-6).
- Taylor, S. R. (1965) The application of trace element data to problems in petrology. *Physics and Chemistry of the Earth*, 6: 133-213. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(65\)90014-5](https://doi.org/10.1016/0079-1946(65)90014-5).
- Veksler, I. V., Dorfman, A. M., Kamenetsky, M., Dulski, P., Dingwell, D. B. (2005) 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: 2847-2860.
- Walker, R. J., Hanson, G. N., Papike, J. J., O'neil, J. R., Laul, J. C. (1986) Internal evolution of the Tin Mountain pegmatite, Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist*, 71: 3-4.
- Wang, Y., Xing, X., Cawood, P. A., Lai, S., Xia, X., Fan, W., Liu, H., Zhang, F. (2013) 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: 67-85. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.09.010>.
- Wu, C. Z., Liu, S. H., Gu, L. X., Zhang, Z. Z., Lei, R. X. (2011) 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: 903-916.
- Wu, F. Y., Sun, D. Y., Jahn, B. M., Wilde, S. (2004) A Jurassic garnet-bearing granitic pluton from NE China showing tetrad REE patterns. *Journal of Asian Earth Sciences*, 23: 731-744. [https://doi.org/10.1016/S1367-9120\(03\)00149-4](https://doi.org/10.1016/S1367-9120(03)00149-4)
- Zarkav Azarbaijan (2012) Geological and alteration map report 1:25000 of polymetallic area with priority of Shlebaran Ahar copper (in Persian).
- Zhao, Z., Bao, Z., Qiao, Y. (2010) A peculiar composite M-and W-type REE tetrad effect: Evidence from the Shuiquangou alkaline syenite complex, Hebei Province, China. *Chinese Science Bulletin*, 55: 2684-2696. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-3231-3>.
- Zhenhua, Z., Xiaolin, X., Xiaodong, H., Yixian, W., Qiang, W., Zhiwei, B., Jahn, B. (2002) Controls on the REE tetrad effect in granites: Evidence from the Qianlishan and Baerzhe Granites, China. *Geochemical Journal*, 36: 527-543. <https://doi.org/10.2343/geochemj.36.527>.