

مطالعه اثر تتراد در الگوی عناصر کمیاب خاکی مجموعه گرانیتوئیدی A-Type میشو در شمال غرب ایران

مریم آهنکوب، احمد جهانگیری * و محسن مؤید
گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده

گرانیتوئیدهای A-Type شرق میشو، گرانیت‌های پرآلومینوس تا ساب‌آلومینوس هستند که توسط ذوب‌بخشی پوسته تحتانی تشکیل شده‌اند و حاوی کانی‌های کوارتز، فلدسپات پتاسیک، پلاژیوکلاز، همراه با مقادیر اندکی آمفیبول و بیوتیت و کانی‌های فرعی آلانیت، زیرکن، آپاتیت و اکسیدهای آهن هستند. الگوی کندریت به‌هنگار شده REE در این گرانیتوئیدها یک الگوی اثر تتراد تیپ M با بی‌هنجاری شدیداً منفی Eu نشان می‌دهد. تلفیق داده‌های پتروگرافی و ژئوشیمیایی نشان می‌دهد تفريق بلورهای غنی از REE در طی تبلور تفريقی مذاب و سپس واکنش مذاب با سیالات در مراحل نهایی تبلور، مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده اثر تتراد در گرانیت‌های میشو هستند.

واژه‌های کلیدی: اثر تتراد، تیپ M، بی‌هنجاری منفی Eu، گرانیتوئید A-Type، میشو

مقدمه

(Tetrad Effect) است. این الگو به‌عنوان یک شاخص ژئوشیمی مهم و ردیاب برای تکامل پتروژنز ماگماهای گرانیتی استفاده می‌شود. علاوه بر مشاهده اثر تتراد در الگوی REE، برخی مواقع شکل‌های دیگری در الگوی REE وجود دارد که برای استنباط اطلاعات ژئوشیمی بسیار مفید هستند (Masuda *et al.*, 1987; Masuda and Akagi, 1989; Akagi *et al.*, 1994).

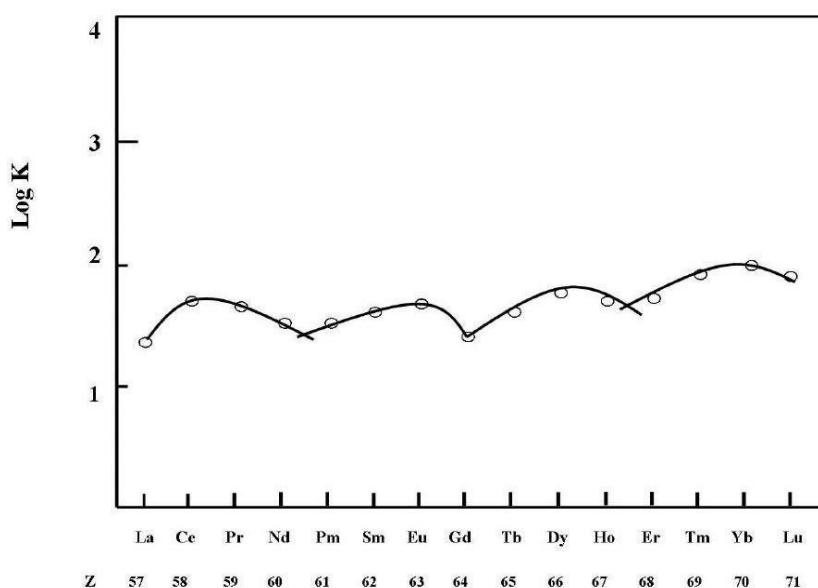
نخستین بار Peppard و همکاران (۱۹۶۹) مسأله اثر تتراد را به‌طور تجربی، در لاتنانیدها برای سیستم تقطیر مایع-مایع کشف کرد. این الگو در ارتباط با

عناصر کمیاب خاکی (REE) به‌طور وسیع برای تفسیر فرآیندهای ژئوشیمی در کارهای زمین‌شناسی و اکتشافات فلزی با ارزش به‌کار می‌روند (Kawabe, Ohta and Kawabe, 2000; 1999a). به‌طوری‌که روند الگوی REE، می‌تواند نشانه‌هایی از خاستگاه ژئوشیمی و فرآیندهای مؤثر در تفريق را به ارث ببرد. همچنین عناصر سربیم و ابروپیم می‌توانند منعکس‌کننده شرایط اکسیداسیون و احیا در زمان تشکیل سنگ‌ها باشند. یکی از الگوهای بسیار جالب در REE، الگوی اثر تتراد

است. این باعث ایجاد سه ناپیوستگی به ترتیب بین سومین، چهارمین، هفتمین، دهمین و یازدهمین الکترون پرشدگی ۴f می‌شود (Nugent, 1970; Jørgensen, 1979). در واقع Tetrad باعث جدا شدن منحنی REE در چهار بخش می‌شود. در این حالت الگوی توزیع نشان می‌دهد که این چهار گروه از عناصر در ۳ موقعیت منطبق با الف (بین Nd-Pm، ب) در Gd و ج) بین Ho و Er تفکیک می‌شوند.

دانشمندان این الگوی اثر تتراد را Refined spin- pairing energy theory (Jørgensen, 1979). مطالعات زیادی بر روی ژئوشیمی اثر تتراد در الگوی REE انجام گرفته است (Kawabe, 1999a, 1999b). لازم به ذکر است در گذشته، الگوهای مشابه با پدیده‌های تتراد، به عنوان الگوی Kinked یا Zigzag بیان شده است (Goad and Cerny, 1981).

الکترون‌های لایه 4f از Ln^{3+} به وجود آمده بود. وی در هنگام مطالعه مشتقات مایع-مایع (مایعات بنزنی شامل H[DOP] (دی‌اکتاتافسفونیک اسید) DEH(CIMP) (دی‌اتیل هگزیل متی فسفونات) $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2\text{PO(OH)}$ و $(\text{C}_1\text{CH}_2)\text{PO(OC}_6\text{H}_{12}\text{-C}_2\text{H}_5)_2$) مشاهده کرد که بر روی نمودار نیمه‌لگاریتمی، ضریب توزیع (انتشار) در مقابل عدد اتمی، لاتانیدها به صورت چهار منحنی جداگانه‌ای که شامل چهار گروه عناصر La-Ce- Er-Tb- و Gd-Tb-Dy-Ho، Pm-Sm-Eu-Gd، Pr-Nd Yb-Lu همراه با Gd که یک عنصر متداول برای تتراد دوم و سوم است، نمایش داده شدند. به عبارتی اثر تتراد به صورت منحنی مقعری و یا صافی که در آن عناصر REE به چهار گروه تفکیک شده‌اند، مشاهده می‌شوند (شکل ۱). وی معتقد است که نخستین، دومین و سومین قله، به ترتیب منطبق با یک‌چهارم پرشدگی، نیم‌پرشدگی و سه‌چهارم پرشدگی الکترون ۴f سطحی



شکل ۱- نمونه اثر تتراد، تغییرات Log K با عدد اتمی (Peppard et al., 1969)

بزرگی اثر تتراد ارائه شده است (Masuda et al., 1994). داده‌های نظری و تحقیقات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که فرآیند تفریق، محرک مناسبی در ایجاد اثر تتراد در الگوی REE است (Reisfeld and Jørgensen, 1977; Jørgensen, 1979; Caro et al., 1981).

تحقیقات نشان می‌دهد که برخی خصوصیات فیزیکی REE، مانند شعاع یونی، حجم سلولی و انرژی آزاد تشکیل مجموعه‌ها، دخالت مستقیمی در مشخصات شکل اثر تتراد دارد (Le Fort, 1981; Vidal et al., 1982). در این بین، روش‌های ریاضی نیز برای بیان

سال‌های اخیر، با استفاده از اثر تتراد در الگوی REE، نتایج بسیار رضایت‌بخشی در مورد فرآیندهای پتروژنتیک و متالورژیک به‌دست آمده است به‌طوری‌که امروزه محققان از الگوی فوق برای تعیین ژنز نهشته‌های معدنی همراه با گرانیت‌ها استفاده می‌کنند (Zhenhua) (et al., 2002; Jahn and Ishihara, 2006).

این، نسبت‌های La/Yb , La/Sm , Gd/Yb , Eu/Eu^* و Ce/Ce^* نیز می‌تواند اطلاعات پتروژنتیک مهمی را فراهم کند (Walker et al., 1986).

نخستین بار، Masuda و همکاران (۱۹۸۷)، حضور دو نوع اثر تتراد یعنی نوع M و نوع W را در الگوی اثر تتراد شناسایی کردند. به نظر می‌رسد تفاوت انرژی آزاد گیبس انواع REE در فازهای سنگ و سیال، به اختلاف در روند اثر تتراد و تشکیل نوع W و یا M منجر خواهد شد (Irber, 1999). نخستین گزارش در خصوص الگوی اثر تتراد نوع M در گرانیت‌ها، توسط Masuda و Akagi (۱۹۸۹) و الگوی اثر تتراد نوع W در گرانیت‌ها، با منحنی مقعر به سمت پایین، توسط Zhenhua و همکاران (۲۰۰۲) منتشر شد. پس از آن گزارشات زیادی مبنی بر الگوی اثر تتراد نوع M از گرانیت‌های جنوب چین، مصر و آلمان ارائه شدند (Miller and Mittlefehldt, 1982; Veksler et al., 2005).

نتیجه نهایی کلیه داده‌های مطالعه شده در این زمینه به ارائه نمودار Masuda-Coreyll با یک روند خطی با شیب ملایم منجر شد که امروزه به‌طور وسیعی از آن در تحقیقات پتروژنتیک و متالورژیک استفاده می‌شود (Jolliff et al., 1989; Yurimoto et al., 1990; Hidaka et al., 1992; Akagi et al., 1994). همچنین استفاده از Dy در تعیین نوع الگوی اثر تتراد، به لحاظ فراوانی مقادیر Dy، بسیار متداول است. در چنین شرایطی، در صورت بالا بودن مقادیر Dy/Dy^* (بیشتر از ۱) الگوی اثر تتراد نوع M و در صورت پایین بودن آن (کمتر از ۱) این الگو به صورت نوع W خواهد بود.

این شاخص در الگوی REE عبارتند از: الف) داده‌های Dy، فراوان‌تر، دقیق‌تر و مفیدتر از داده‌های مربوط به عناصری مانند Tb، Tm و Lu هستند. بنابراین برای بیان اثر تتراد و درجات آن، از شاخص Dy، که یک شاخص بسیار حساس و قابل قبول است، استفاده می‌شود. البته در برخی مواقع شاخص Pr نیز دقیق است و اثر تتراد بیشتری روی تترادهای سوم و چهارم نشان می‌دهد که احتمالاً با تغییر در ساختمان LREE، مرتبط است (Pan, 1997).

ب) ترسیم فراوانی Y بر روی الگوی REE کندریت به‌هنگار شده، با استفاده از شعاع یونی، بین Dy و Ho قرار می‌گیرد. بدیهی است که مقادیر پایین Y نسبت به مقادیر کندریت به‌هنگار شده، به کاهش Y/Ho منجر می‌شود. البته نسبت Y/Ho برای اکثر گرانیت‌ها مشابه کندریت است (Liu and Zhang, 2005; Monecke et al., 2007).

برخی محققان معتقدند که الگوی اثر تتراد در گرانیت‌ها، می‌تواند توسط واکنش بین مذاب گرانیتی و سیالات غنی از F و Cl کنترل شود (Jahn et al., 2001; Monecke et al., 2002; Liu and Zhang, 2005; Veksler et al., 2005). به عبارتی درجات بالای تبلور بخشی، به افزایش غنی‌شدگی مواد فرار، عناصر قلیایی، عناصر کمیاب خاکی و فلزات کمیاب در مذاب باقی‌مانده منجر شده که ممکن است سبب تشکیل سیستم‌های هم‌زیست سیال-ماگما شود. واکنش بین سیال-مذاب در چنین سیستمی باعث تغییر مقادیر REE در کانی‌ها و تشکیل اثر تتراد در کانی و سنگ می‌شود که البته مشاهده هم‌زمان الگوهای اثر تتراد نوع W و M در سنگ‌های گرانیتی، این فرضیه را تشدید می‌کند.

با توجه به بارز بودن اثر تتراد در گرانیت‌های A-type میشو، در این نوشتار سعی شده است تا بر اساس تلفیق داده‌های ژئوشیمیایی و پتروگرافی،

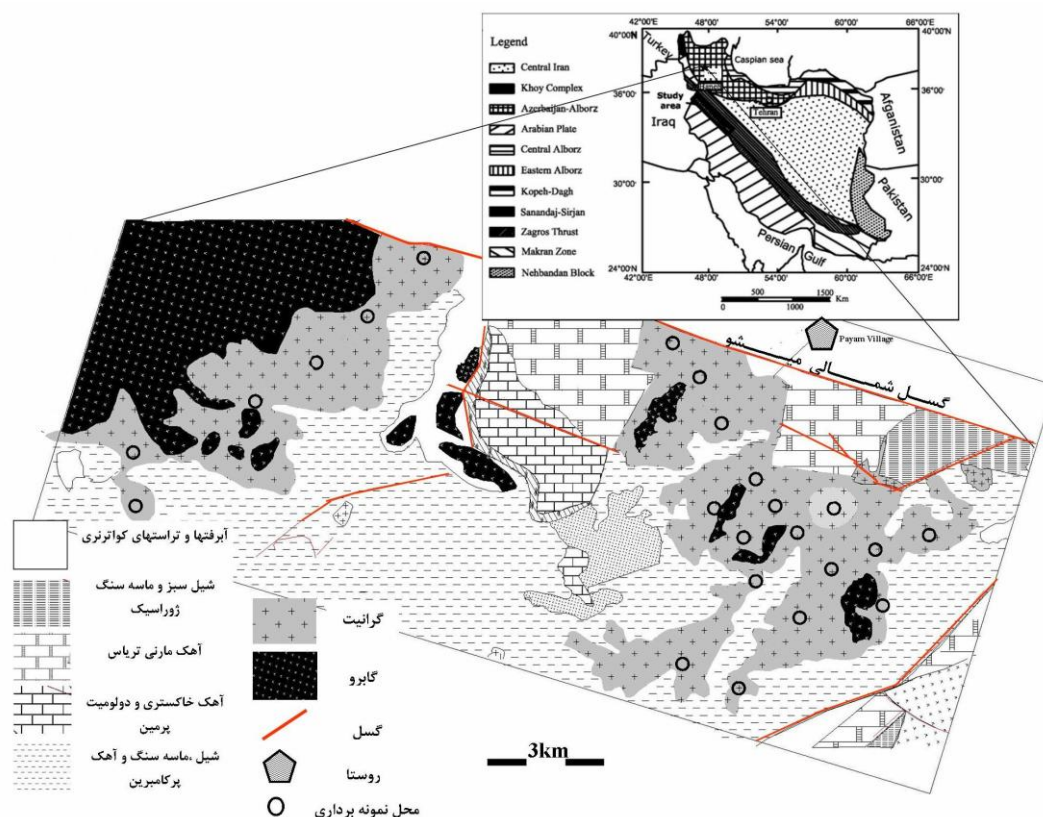
مکانیزم‌های اصلی کنترل‌کننده اثر تتراد از نظر زمین‌شناسی و ژئوشیمیایی بررسی شود.

زمین‌شناسی منطقه

توده گرانیتوئیدی A-type میشو در استان آذربایجان شرقی و در ۲۵ کیلومتری جنوب‌غربی شهرستان مرند واقع شده است (شکل ۲). منطقه مورد مطالعه بین عرض‌های جغرافیایی $38^{\circ} 15'$ تا $38^{\circ} 25'$ شمالی و طول‌های جغرافیایی $45^{\circ} 40'$ تا $45^{\circ} 55'$ شرقی قرار دارد. گستره مورد بررسی، بخشی از ارتفاعات میشو است که در تقسیم‌بندی‌های زمین‌شناسی ایران، بخشی از زون‌های البرز غربی- آذربایجان (نبوی، ۱۳۵۵)، ایران مرکزی (Stocklin, 1978)، سلطانیه- میشو (افتخارنژاد، ۱۳۵۹) و پهنه مرکزی (آقناباتی، ۱۳۸۳) در نظر گرفته شده است. ارتفاعات میشو بین دو گسل تبریز در شمال و گسل جنوب میشو محصور شده است. با توجه به ساز و کار فشاری- راستگرد گسل تبریز

(به‌عنوان گسل اصلی) و گسل فشارشی جنوب میشو، می‌توان این ارتفاعات را یک ساختار گل‌وار مثبت در نظر گرفت. تشکیل این ساختار در ارتفاعات میشو باعث شده تا سنگ‌های قدیمی به سن پرکامبرین (سازند کهر) در بخش مرکزی و ارتفاعات اصلی آن، رخنمون پیدا کرده و به سمت دامنه‌های شمالی و جنوبی، سن سازندهای رخنمون‌یافته جوان‌تر شود.

مرز اغلب سازندها و واحدهای زمین‌شناسی گسله بوده و این امر از ویژگی‌های ساختارهای گل‌وار مثبت است (Burbank and Anderson, 2009). توده گرانیتوئیدی مورد بررسی در منتهی‌الیه شرقی این ارتفاعات رخنمون‌یافته و به درون سازند کهر و توده‌های مافیک تزریق شده است. مرز شمالی این توده با نهشته‌های تریاس و ژوراسیک (سازندهای الیکا و شمشک) گسله بوده و روی آن‌ها رانده شده است (شکل ۲) و توسط رسوب‌های پیش‌رونده پرمین (ماسه‌سنگ‌های دورود) پوشیده می‌شود.



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ مرند (محجل و حاج‌علیلو، ۱۳۷۳)

گران و وقت گیر است. این اندازه گیری در دانشگاه ناگویای ژاپن انجام شده است. نتایج آنالیزهای ژئوشیمیایی در جدول های ۱ تا ۳ آمده است.

جدول ۱- نتایج داده های آنالیز ژئوشیمیایی ICP-EAS نمونه های

گرانیتوئیدی میشو										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
211-MG	67.71	0.51	14.74	3.49	0.02	0.48	1.63	4.42	4.5	0.11
212-MG	69.92	0.32	13.11	3.13	0.04	0.58	2.07	3.69	4.71	0.05
213-MG	70.69	0.41	13.41	3.21	0.03	0.45	1.28	3.25	5.16	0.08
214-MG	70.87	0.41	13.6	3.34	0.04	0.46	1.04	3.96	4.8	0.08
215-MG	70.91	0.43	13.59	3.62	0.05	0.43	0.98	3.59	4.86	0.09
216-MG	70.96	0.36	13.24	2.50	0.04	0.49	1.21	2.34	5.61	0.07
217-MG	71.35	0.38	13.62	3.05	0.03	0.4	0.61	2.99	5.51	0.08
330-MG	71.38	0.36	13.13	3.14	0.04	0.36	0.77	3.49	5.25	0.07
331-MG	71.5	0.35	12.98	3.14	0.04	0.35	0.83	3.23	5.03	0.07
332-MG	71.69	0.27	13.22	2.64	0.03	0.18	1.07	3.33	5.32	0.06
333-MG	71.96	0.38	13.21	3.19	0.03	0.47	1.01	3.60	4.28	0.08
334-MG	72.23	0.39	13.22	3.45	0.03	0.42	0.36	3.27	5.2	0.08
335-MG	72.56	0.23	13.1	2.20	0.03	0.29	0.82	2.45	5.82	0.05
401-MG	72.57	0.28	13.32	2.14	0.03	0.37	0.58	3.08	5.37	0.06
402-MG	72.86	0.36	13.19	3.19	0.03	0.41	0.23	3.21	5.17	0.09
403-MG	73.46	0.21	12.78	2.23	0.03	0.36	0.68	2.39	5.67	0.05
404-MG	73.84	0.18	12.79	2.03	0.03	0.19	0.56	2.59	5.89	0.04
405-MG	74.04	0.19	12.50	2.09	0.03	0.18	0.67	2.44	5.71	0.05
406-MG	74.07	0.22	12.74	2.14	0.02	0.29	0.49	2.93	5.87	0.04
407-MG	74.45	0.14	12.91	1.42	0.01	0.13	0.75	3.61	5.59	0.02
408-MG	75.17	0.13	12.14	2.12	<0.01	0.20	0.85	3.75	4.41	0.02
409-MG	75.99	0.27	12.08	1.50	0.01	0.07	1.35	6.88	4.02	0.05
410-MG	82.4	0.26	5.73	2.91	0.06	0.79	2.28	0.92	5.0	0.07

توده گرانیتی فوق، جزو گرانیت های هیپرسولووس بوده و به زیر گروه A2 توده های گرانیتی نوع A تعلق دارد که از پوسته تحتانی منشأ گرفته است. سن این توده با استفاده از داده های سنی Rb-Sr و Nd-Sm به اواخر پرمین نسبت داده شده است (Ahankoub *et al.*, 2011).

روش انجام پژوهش

مطالعات انجام شده شامل مطالعات کتابخانه ای، صحرایی و آزمایشگاهی است. در طی مطالعات کتابخانه ای، کلیه داده های موجود از منطقه و در ارتباط با پروژه تحقیقاتی جمع آوری و مطالعه شد. سپس نمونه برداری صحرایی همراه با بررسی تغییرات سنگ شناسی و شواهد لیتولوژی انجام شد. بر اساس اولویت بندی های انجام شده، مطالعات آزمایشگاهی ۳۴۵ نمونه برداشت شده به طور سیستماتیک، آغاز شد. پس از تکمیل پتروگرافی، محتوی عناصر اصلی، کمیاب و REE سنگ کل ۲۳ نمونه با استفاده از دو روش ICP-AES و ID-TIMS تعیین شد. لازم به ذکر است روش اندازه گیری (Isotopic Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry) ID-TIMS، دقیق ترین روش اندازه گیری عناصر در دنیا محسوب شده و روشی بسیار

جدول ۲- نتایج آنالیز ژئوشیمیایی REE نمونه های گرانیتوئیدی میشو به روش ICP-EAS

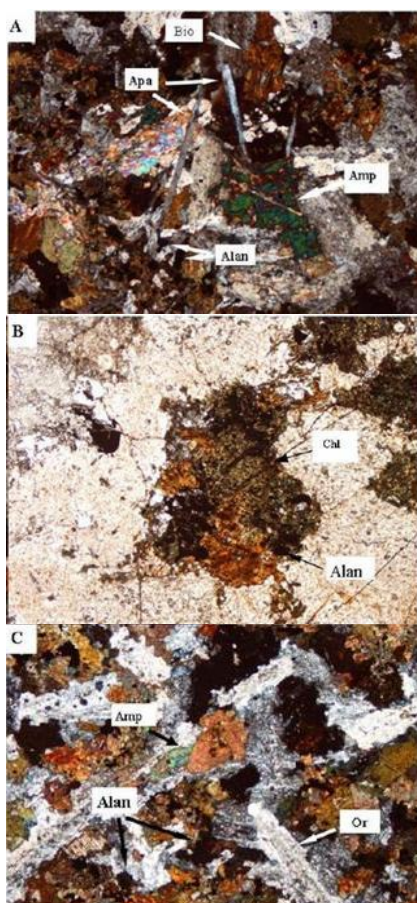
	Ba	Rb	Sr	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	K/Rb	K/Ba	Dy/Dy*
211-MG	1120	125.4	90.6	453.6	19.4	44.8	112.0	0.0	53.8	21.33	0.65	14.9	4.48	23.58	4.48	11.20	2.24	20.36	2.24	107.52	316	297.8	33.3	1.1
212-MG	258	158.6	47.7	241.3	21.1	55.6	139.0	12.8	66.7	26.48	0.69	18.5	5.56	29.26	5.56	13.90	2.78	25.27	2.78	133.44	405	246.4	151.5	1.1
213-MG	641	149.7	40.2	315.1	15.7	48.6	121.5	15.9	58.3	23.14	0.90	16.2	4.86	25.58	4.86	12.15	2.43	22.09	2.43	116.64	359	286.0	66.8	1.1
214-MG	733	143.5	79.8	306.8	14.3	49.3	123.3	13.9	59.2	23.48	0.90	16.4	4.93	25.95	4.93	12.33	2.47	22.41	2.47	118.32	362	277.6	54.3	1.1
215-MG	725	161.1	74.8	317.8	14.3	44.7	111.8	14.1	53.6	21.29	0.77	14.9	4.47	23.53	4.47	11.18	2.24	20.32	2.24	107.28	330	250.3	55.6	1.1
216-MG	506	160.5	87.9	277.4	14.2	46.6	116.5	12.8	55.9	22.19	0.69	15.5	4.66	24.53	4.66	11.65	2.33	21.18	2.33	111.84	342	290.0	92.0	1.1
217-MG	678	162.2	30.1	283.2	15.5	49.6	124.0	13.3	59.5	23.62	0.90	16.5	4.96	26.11	4.96	12.40	2.48	22.55	2.48	119.04	363	281.9	67.4	1.1
330-MG	653	168.6	59.3	293.5	15.3	46.5	116.3	14.2	55.8	22.14	0.69	15.5	4.65	24.47	4.65	11.63	2.33	21.14	2.33	111.60	342	258.4	66.7	1.1
331-MG	534	146.8	35.5	306.8	14.1	50.8	127.0	13.3	61.0	24.19	0.97	16.9	5.08	26.74	5.08	12.70	2.54	23.09	2.54	121.92	372	284.3	78.2	1.1
332-MG	630	196.3	42.8	303.9	15.4	50.6	126.5	14.5	60.7	24.10	0.77	16.9	5.06	26.63	5.06	12.65	2.53	23.00	2.53	121.44	372	224.9	70.1	1.1
333-MG	568	127.7	48.2	310.2	14.5	44.6	111.5	14.5	53.5	21.24	0.74	14.9	4.46	23.47	4.46	11.15	2.23	20.27	2.23	107.04	329	278.1	62.5	1.1
334-MG	562	158.4	30.2	297.3	15.1	47.9	119.8	12.7	57.5	22.81	0.90	16.0	4.79	25.21	4.79	11.98	2.40	21.77	2.40	114.96	351	272.4	76.8	1.1
335-MG	599	183.2	50.8	223.2	13.9	51.0	127.5	13.7	61.2	24.29	0.77	17.0	5.10	26.84	5.10	12.75	2.55	23.18	2.55	122.40	374	263.6	80.6	1.1
401-MG	365	169.8	36.7	274.3	14.1	49.4	123.5	14.6	59.3	23.52	0.90	16.5	4.94	26.00	4.94	12.35	2.47	22.45	2.47	118.56	363	262.4	122.1	1.1
402-MG	656	155.1	33.6	288.4	15.3	46.4	116.0	14.1	55.7	22.10	0.90	15.5	4.64	24.42	4.64	11.60	2.32	21.09	2.32	111.36	342	276.6	65.4	1.1
403-MG	494	172.9	45.1	183.5	11.5	40.6	101.5	13.3	48.7	19.33	0.90	13.5	4.06	21.37	4.06	10.15	2.03	18.45	2.03	97.44	300	272.1	95.2	1.1
404-MG	351	183.8	39.2	185.4	11.8	46.9	117.3	11.6	56.3	22.33	0.77	15.6	4.69	24.68	4.69	11.73	2.35	21.32	2.35	112.56	343	265.9	139.2	1.1
405-MG	456	153.9	56.4	174.9	12.6	56.7	141.8	13.4	68.0	27.00	0.57	18.9	5.67	29.84	5.67	14.18	2.84	25.77	2.84	136.08	413	307.9	103.9	1.1
406-MG	493	166.5	35.3	241.6	14.6	46.9	117.3	16.2	56.3	22.33	0.77	15.6	4.69	24.68	4.69	11.73	2.35	21.32	2.35	112.56	347	292.5	98.8	1.1
407-MG	163	204.3	18.8	211.8	26.3	60.3	150.8	13.4	72.4	28.71	0.69	20.1	6.03	31.74	6.03	15.08	3.02	27.41	3.02	144.72	439	227.0	284.6	1.1
408-MG	59	186.3	9.8	459.3	74.6	67.5	168.8	17.2	81.0	32.14	0.58	22.5	6.75	35.53	6.75	16.88	3.38	30.68	3.38	162.00	493	196.4	620.2	1.1
409-MG	67	123.0	36.7	336.8	17.7	45.0	112.5	19.3	54.0	21.43	0.77	15.0	4.50	23.68	4.50	11.25	2.25	20.45	2.25	108.00	337	271.2	497.9	1.1
410-MG	129	113.0	48.6	69.8	5.0	48.0	120.0	12.9	57.6	22.86	0.69	16.0	4.80	25.26	4.80	12.00	2.40	21.82	2.40	115.20	351	367.2	321.6	1.1

جدول ۳- نتایج داده‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های گرانیتوئیدی میشو با استفاده از TIMS

	Ba	Rb	Sr	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	K/Ba	K/Rb	Dy/Dy*
211-MG	1128	135	99	460	20.6	54.8	122.0	10.30	61.0	32.00	0.85	16.13	5.32	33.42	5.12	12.20	4.24	22.23	3.54	117.52	383	33.1	275.8	1.3
212-MG	268	169	53	248	22.5	65.6	149.0	12.40	76.9	33.76	0.78	20.15	6.23	33.76	5.86	14.70	3.88	27.21	3.88	143.44	454	145.8	231.8	1.1
213-MG	649	160	54	320	16.8	54.6	131.5	15.89	59.1	33.43	0.95	18.10	5.76	35.76	5.36	13.25	3.93	23.53	4.13	126.64	405	66.0	268.1	1.3
214-MG	743	154	85	316	15.2	51.3	133.3	14.29	65.6	35.76	0.94	19.13	6.34	29.90	5.83	13.23	3.57	24.45	3.24	120.32	407	53.6	259.5	1.0
215-MG	731	171	81	324	15.4	49.7	121.8	15.36	61.2	34.86	0.77	15.30	5.43	31.43	5.37	12.08	3.34	22.31	3.56	123.28	382	55.2	235.7	1.2
216-MG	512	171	91	284	15.3	53.6	126.5	13.87	66.7	29.90	0.71	17.33	5.21	29.95	5.63	12.35	3.89	23.11	3.46	121.84	392	90.9	273.0	1.1
217-MG	684	172	35	256	16.7	58.6	134.0	14.64	65.6	24.90	0.99	18.23	5.43	27.10	5.93	13.21	3.51	23.13	3.49	129.04	399	66.8	265.5	1.0
330-MG	662	179	65	301	16.1	56.5	126.3	15.67	62.1	31.43	0.76	17.10	5.46	32.12	6.75	12.13	3.43	22.13	3.53	121.60	395	65.8	243.9	1.1
331-MG	540	157	46	316	16.1	58.3	137.0	14.57	64.0	32.90	0.83	17.83	5.45	29.21	6.12	13.80	3.62	24.19	3.64	131.92	411	77.3	266.2	1.0
332-MG	640	203	49	312	17.1	57.7	136.5	15.34	61.2	29.95	0.81	16.87	5.76	31.23	6.06	14.15	3.33	24.34	3.53	131.44	407	69.0	217.5	1.1
333-MG	572	138	53	321	15.2	49.1	121.5	15.77	59.1	29.81	0.84	15.27	5.34	32.61	5.46	12.35	3.13	23.26	3.23	117.04	377	62.1	257.9	1.2
334-MG	570	171	41	302	15.6	51.0	129.8	13.85	61.2	30.95	0.99	16.87	5.65	28.58	5.34	12.58	3.21	22.84	3.45	124.96	386	75.7	252.3	1.1
335-MG	603	193	61	230	14.5	59.0	137.5	15.16	69.3	32.86	0.86	19.00	5.10	30.87	5.10	13.85	3.62	24.60	3.67	132.40	420	80.1	250.2	1.2
401-MG	371	175	46	281	15.2	54.0	133.5	15.77	63.3	31.52	0.99	19.17	6.24	28.26	5.87	14.55	3.14	24.63	2.47	128.56	403	120.1	254.6	1.0
402-MG	662	165	45	297	16.2	59.0	126.0	15.74	61.6	32.95	0.95	17.90	5.81	26.19	5.55	15.60	3.31	23.26	3.23	121.36	397	64.8	260.0	1.0
403-MG	499	173	47	191	12.3	50.6	111.5	14.67	54.3	25.33	0.93	17.43	5.13	27.41	6.01	11.15	3.71	20.35	3.47	112.44	352	94.3	272.1	1.0
404-MG	359	192	43	186	12.8	56.9	127.3	12.40	59.1	22.33	0.81	16.78	5.47	26.34	5.39	12.82	3.37	22.32	3.14	122.56	374	136.1	254.6	1.0
405-MG	460	160	61	184	13.6	66.7	151.8	15.10	71.1	32.00	0.64	18.90	6.77	29.53	6.49	15.28	3.54	27.71	3.43	156.08	449	103.0	296.1	1.0
406-MG	499	171	45	251	15.6	76.9	127.3	17.10	61.2	31.33	0.82	17.63	5.95	27.65	6.43	12.83	3.45	23.21	2.35	152.56	414	97.6	284.8	1.0
407-MG	170	214	24	221	32.0	70.3	160.8	14.60	79.4	35.71	0.75	23.10	7.71	35.63	7.38	16.38	4.08	29.41	4.08	154.72	489	272.9	216.8	1.0
408-MG	69	193	116	463	79.0	77.5	178.8	18.39	89.0	32.14	0.65	24.50	7.51	38.62	7.87	17.98	4.58	32.68	4.53	172.00	535	530.3	189.6	1.0
409-MG	77	135	42	346	22.0	55.0	122.5	20.86	58.0	29.86	0.82	16.00	5.40	26.13	5.83	13.45	3.45	22.45	3.35	128.00	383	432.2	247.1	1.0
410-MG	133	121	51	79	11.0	58.0	220.0	13.67	63.2	29.71	0.75	17.20	5.92	28.14	6.30	13.76	3.60	22.91	3.40	125.20	487	312.0	342.9	1.0

مطالعات صحرایی و پتروگرافی

عناصر فرار است، به فراوانی دیده می‌شود (شکل‌های ۳- A تا C).



شکل ۳- A) حضور کانی‌های بیوتیت، آپاتیت و آلانیت در نتیجه واکنش مذاب- سیال، B) حضور کانی‌های آلانیت و پیروکلر و C) تشکیل کانی‌های نوظهور آمفیبول و آلانیت در بین ارتوکلز با ماکل دوقلو

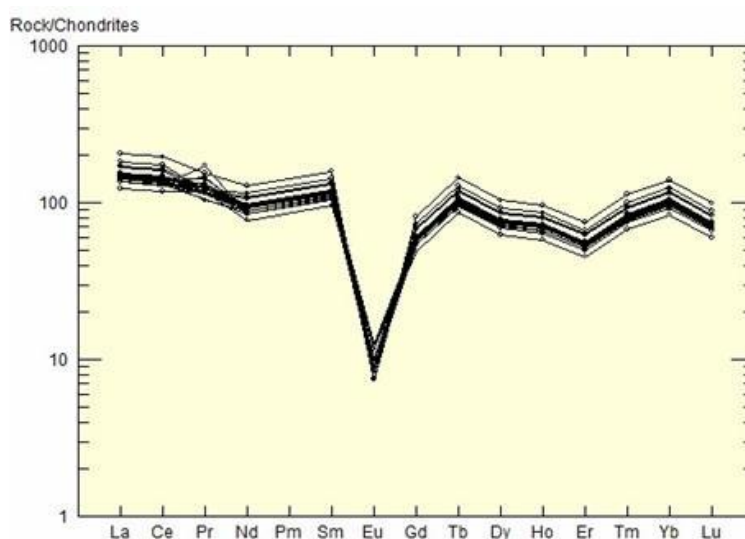
توده گرانیتوئیدی A-type میشو در شمال غرب تبریز با رخنمونی معادل ۳۰ کیلومتر مربع واقع شده که به‌صورت سه توده مجزا در منطقه برون‌زد دارد. این توده‌ها به‌صورت تمام‌بلورین و به‌رنگ صورتی تا خاکستری دیده می‌شود. مجموعه گرانیتوئیدی فوق شامل طیف ترکیبی از سنگ‌های آلکالی‌گرانیت، سینوگرانیت و مونزوگرانیت دانه‌درشت و توده‌ای هستند که عمدتاً دارای ترکیب کانی‌شناسی کوارتز، فلدسپات پتاسیک (به‌طور غالب پرتیت)، پلاژیوکلاز، بیوتیت، آمفیبول و بقایایی از پیروکسن هستند. این سنگ‌ها دارای مقادیر بالای SiO_2 ، Na_2O و K_2O و مقادیر پایین در FeO ، MgO و MnO هستند (جدول ۱).

حضور بافت‌های میرمیکیت و پرتیت و گرافیکی از بافت‌های غالب در این سنگ‌هاست. مجموعه گرانیتوئیدی مورد مطالعه دارای طبیعت مت‌آلومینوس تا پرآلومینوس است. حضور کانی‌های آمفیبول، بیوتیت، اسفن، کلریت، کانی‌های اکسیدی هماتیت و مگنتیت، نمایانگر تأثیر سیالات غنی از عناصر فرار و عناصر آلکالن است. در این سنگ‌ها مقادیر فراوانی کانی‌های آلانیت، آپاتیت، زیرکن و اسفن مشاهده می‌شود. علاوه بر این، بافت‌ها و ساخت‌هایی که نمایانگر تأثیر سیالات غنی از

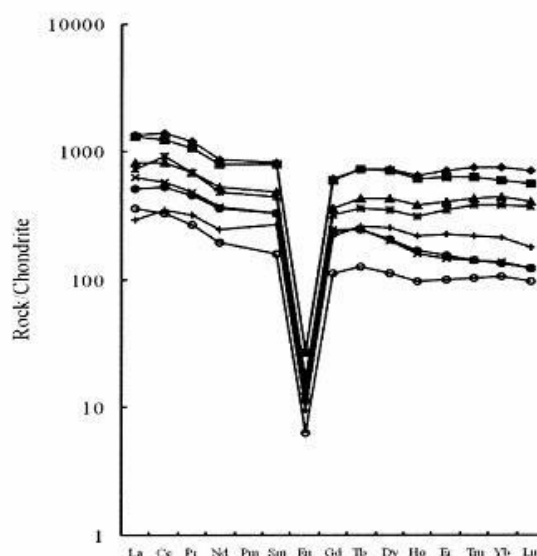
بحث

استثناء Eu، می‌توان به راحتی اثر تتراد را با چهار منحنی کامل در تمامی محدوده REE تشخیص داد (شکل ۳). این الگو در نمونه‌های مطالعه شده تشابه نزدیکی با الگوی فراوانی REE گرانیت‌های Baerzhe در چین نشان می‌دهد (شکل ۴). در هر دو نمونه گرانیت می‌توان اثر تتراد نوع M واضحی مشاهده کرد که در ارتباط با تهی‌شدگی شدید Eu در اثر تتراد دوم (Pm-Sm-Eu-Gd) و غنی‌شدگی از عناصر HREE به وجود آمده است (شکل ۴).

آنالیزهای ژئوشیمی ۲۳ نمونه از توده گرانیتوئیدی مورد مطالعه با استفاده از روش‌های آنالیز متفاوت ICP-AES و ID-TIMS در دو مرحله کاملاً جداگانه اندازه‌گیری شد (جدول‌های ۲ و ۳). الگوی کندریت به‌هنگار شده گرانیتوئیدهای مورد مطالعه، اثر تتراد واضح نوع M نشان می‌دهد که با بی‌هنجاری شدیداً منفی Eu همراه است (شکل ۳). در الگوی REE فوق، به



شکل ۳- الگوی فراوانی REE نوع M در نمونه‌های گرانیت A-type میشو همراه با تهی‌شدگی Eu



شکل ۴- الگوی فراوانی REE در گرانیت‌های Baerzhe چین (Zhenhua et al., 2002)

غنی از REE مانند مونازیت، پیروکسر و آلانیت کنترل می‌شوند. حتی اگر مقدار این کانی‌ها در سنگ کم باشد. این کانی‌ها به واسطه ضریب توزیع بالای LREE، دارای حساسیت بیشتری به اثر تتراد گروه اول REE (La-Nd, TE1) هستند (Bau, 1996; Irber, 1999). همچنین اثر تتراد گروه سوم REE (Gd-Ho, TE3) توسط کانی‌هایی مانند فلدسپار، بیوتیت و آمفیبول کنترل می‌شود، اگرچه این کانی‌ها به‌طور متداول بر روی اثر تتراد، هر چهار گروه REE تأثیر دارند (Zhenhua et al., 2002).

از سوی دیگر، الگوی اثر تتراد در گرانیته‌ها 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 به‌واسطه واکنش مذاب- سیال ناشی از تشکیل مجموعه‌های پیچیده با ملکول‌های آب است که به‌عنوان بخشی یا همه لیگاندهای طبیعی هستند. در چنین شرایطی، مدت زمان واکنش مذاب- سیال تأثیر ویژه‌ای در پدیده تتراد دارد (Masuda et al., 1987; Masuda and Akagi, 1989).

به‌عبارتی، در نمونه‌های مورد مطالعه، علاوه بر تأثیر ناشی از تفریق کانی‌های غنی از REE، بر روی TE1 و TE2، تبلور کانی‌های غنی از آلکالین (K and Na)، مانند فلدسپار، بیوتیت، آمفیبول به‌خاطر واکنش فازهای سیال- مذاب، به گسترش پیش‌رونده TE در هر چهار گروه REE منجر شده است.

با توجه به تغییر ضریب توزیع REE در طی فعل و انفعالات مذاب- سیال، به‌خصوص در هنگام حضور مجموعه‌های کربناته در فاز سیال (Wyllie and Tuttle, 1961; Glyuk and Anfilogov, 1973a, 1973b; London et al., 1978; Manning, 1981; Kovalenko, 1989; Xiong et al., 1999) و تشدید الگوهای TE در REE در اواخر فرآیندهای تفریق ماگمایی به‌واسطه سیالات غنی از فلور و کلر (Zhenhua et al., 2002)

Lee و همکاران (۲۰۰۷) معتقد هستند الگوی تتراد در سنگ‌های گرانیته‌ای، می‌تواند قبل از تشکیل سنگ مادر گرانیته‌ای، در طی فرآیندهای ذوب بخشی سنگ والد گرانیته‌ای و یا در طی تبلور مذاب گرانیته‌ای شکل گیرد. همچنین آن‌ها بر این باور هستند که اثر تتراد نوع M در سنگ‌های گرانیته‌ای رفتار کاملی از کانی‌های سازنده سنگ را نشان داده و این الگو اغلب در سنگ‌های گرانیته‌ای حاوی کانی‌های غنی از عناصر آلکالین و مواد فرار قابل مشاهده است. به‌عبارتی، نحوه توزیع و الگوی اثر تتراد در ارتباط مستقیم با کانی‌های تشکیل‌دهنده سنگ است و تفاوت اثر تتراد در کانی‌های مختلف تشکیل‌دهنده گرانیته‌ها، در الگوی REE سنگ‌کل تأثیر بسزایی خواهد داشت. برای مثال کانی‌های غنی از LREE به‌طور شدید بر روی تشکیل اثر تتراد گروه اول و دوم REE تأثیر می‌گذارند. محققان دیگری نیز این نوع الگوی توزیع REE را به‌عنوان kinked REE patterns، ناشی از تفریق کانی‌های خاص در نظر گرفته‌اند (Walker et al., 1986; Jolliff et al., 1989; McLennan, 1994).

تلفیق داده‌های پتروگرافی و ژئوشیمیایی نمونه‌های گرانیته‌ای می‌شود، نشان می‌دهد که کانی‌های اصلی (فلدسپار، بیوتیت و آمفیبول) و فرعی (آلانیت، آپاتیت و پیروکسر)، الگوی اثر تتراد را کنترل می‌کنند. به‌نظر می‌رسد تبلور کانی‌های غنی از REE در طی تبلور تفریقی مذاب گرانیته‌ای و سپس تفریق آپاتیت و آلانیت در مراحل پایانی به ایجاد الگوی Kinked REE Patterns و عدم پیوستگی بین Sm و Nd منجر می‌شود (Kawabe et al., 1999a; Kawabe et al., 1999b).

Hong و همکاران (۱۹۹۹) معتقدند اندازه و گستره حجم الگوی اثر تتراد در کانی‌های مختلف یک سنگ گرانیته متفاوت است و برخی کانی‌های غنی از REE مانند مونازیت، پیروکسر و آلانیت، فاکتورهای اصلی کنترل‌کننده اثر تتراد گرانیته‌ها به‌شمار می‌روند. به‌طوری‌که اثر تتراد (TE1) گروه اول توسط کانی‌های

در گرانیت میشو، نشان‌دهنده رفتار Non-CHARAC است که روابط بین اثر تتراد گروه اول و سوم (TE1 and TE3) را کنترل می‌کند. مشخصه فوق نمایانگر گرانیت‌های با منشاء پوسته تحتانی فقیر از کلسیم است که در مقایسه با سایر گرانیت‌ها، اثر تتراد بسیار برجسته‌ای دارند. واضح است که کاهش بیشتر نسبت‌های K/Rb، اثر تتراد بیشتری را در گرانیت‌ها در بر خواهد داشت و این فاکتور توسط عواملی مانند درجه بالای تفریق ماگما، کنترل می‌شود.

بنابراین با استناد به داده‌های پتروگرافی و ژئوشیمیایی به نظر می‌رسد در نمونه‌های مطالعه‌شده TE، توسط هر دو پارامتر سنگ مادر و واکنش سیال-مذاب کنترل شده است.

نتیجه‌گیری

الگوی فراوانی REE در گرانیتوئیدهای میشو، اثر تتراد نوع M را نشان می‌دهند که توسط بی‌هنجاری شدیداً منفی Eu همراهی شده است. بی‌هنجاری منفی Eu در سنگ‌های منطقه به‌واسطه جدایش پلاژیوکلاز کلسیک، باقی‌ماندن پلاژیوکلازهای کلسیک در فاز تفاله ذوب بخشی مواد خاستگاه، تمرکز Eu در فاز سیال در طی واکنش مذاب-سیال به‌واسطه ضریب توزیع بالای این عنصر نسبت به سایر REE‌ها در فاز سیال، ایجاد شده است. نسبت‌های K/Rb، Zr/Hf و بالای K/Ba و Rb/Sr نشان‌دهنده رفتار Non-CHARAC است که روابط بین اثر تتراد گروه اول و سوم (TE1 and TE3) را کنترل می‌کند. تلفیق داده‌های پتروگرافی و ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که اثر تتراد در منطقه مورد مطالعه توسط تفریق بلورهای غنی از REE و واکنش مذاب-سیال کنترل شده است.

نسبت‌های غیر عادی LILE و HFSE و عناصر کمیاب در گرانیت‌ها، می‌تواند به‌عنوان شاخص‌هایی از درجات اثر تتراد استفاده شوند.

به‌نظر می‌رسد چنین فعل و انفعالاتی علاوه بر تأثیر بر روی اثر تتراد، در تهی‌شدگی Eu نیز سهم قابل توجهی داشته‌اند.

از طرفی با توجه به توزیع ترجیحی Eu در پلاژیوکلاز در طی تبلور ماگمایی، به‌واسطه بالا بودن ضریب توزیع Eu در پلاژیوکلاز نسبت به مذاب، نسبت به سایر REE‌ها (Muecke and Clarke, 1981; Candela, 1990) تهی‌شدگی Eu در نمونه‌های مطالعه‌شده گویای جدایش پلاژیوکلاز کلسیک، باقی‌ماندن پلاژیوکلازهای کلسیک در فاز تفاله ذوب بخشی مواد خاستگاه در محل ذوب است که با داده‌های مربوط به ژنز توده مورد مطالعه و ذوب بخشی سنگ‌های آذرین پوسته‌ای با ترکیب تونالیتی تا گرانودیوریتی، تطابق دارد (Ahankoub et al., 2011). بالا بودن LILE یا HFSE در نمونه‌های مطالعه‌شده نیز تأییدی بر درجات بالای تبلور ماگمای فقیر از کلسیم، با منشاء پوسته‌ای است (Turekian and Wedepohl, 1961).

از طرف دیگر، در طی واکنش مذاب‌های سیلیکاته فلسیک با سیالات غنی از فلور و کلر، Eu نسبت به سایر REE‌ها، دارای توزیع ترجیحی بیش‌تری درون فاز سیال بوده و تهی‌شدگی پیش‌رونده‌ای را در مذاب خواهد داشت (Flynn and Burnham, 1978). بنابراین علاوه بر تهی‌شدگی ایجاد شده در خاستگاه ماگمایی، تفریق ترجیحی Eu در طی واکنش فاز مذاب-سیال، در منطقه مورد مطالعه نیز دخالت داشته است. این تهی‌شدگی در ارتباط با هم‌زیستی سیستم مذاب-سیال و یا انتقال توسط سیالات محلول در حین تبلور بخشی گرانیت است. همچنین مقادیر پایین K/Rb، K/Ba، Zr/Hf و La/Ta، تأثیر واکنش مذاب-سیال افزون بر ترکیب شیمیایی خاستگاه ماگما در تهی‌شدگی Eu گرانیت‌های مورد مطالعه را تأیید می‌کنند.

نسبت پایین K/Rb، Zr/Hf و بالای K/Ba، Rb/Sr

تشکر و قدردانی

معاونت قدردانی می‌شود. از گروه زمین‌شناسی دانشگاه ناگویا ژاپن در خصوص انجام آنالیزهای ژئوشیمیایی با دستگاه TIMS کمال تشکر و امتنان را داریم.

این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهشی و معاونت تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز به انجام رسیده است که بدین وسیله از همکاری ارزنده آن

منابع

- آقاباتی، ع. (۱۳۸۳) زمین‌شناسی ایران، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران.
- افتخارنژاد، ج. (۱۳۵۹) تفکیک بخش‌های مختلف ایران از نظر وضع ساختمانی در ارتباط با حوضه رسوبی. انتشارات دانشگاه تربیت معلم، تهران.
- محجل، م. و حاج‌علیلو، ب. (۱۳۷۳) نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ م. سازمان زمین‌شناسی و اکتشاف معدنی کشور.
- نبوی، م. ج. (۱۳۵۵) دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران. سازمان زمین‌شناسی و اکتشاف معدنی کشور، تهران.
- Ahankoub, M., Jahangiri, A., Asahara, Y. and Moayed, M. (2011) Geochemistry and new isotope dating for two gabbroic and granitic bodies in the Misho area, NW-Iran. 54th International Geochemistry Conference on Geochemistry Earth Science, Japan.
- Akagi, T., Shabani, M. B. and Masuda, A. (1994) Lanthanide Tetrad effect in kimuraite $[CaY_2(CO_3)_3.6H_2O]$: Implication for a new geochemical index. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4: 235-252.
- Burbank, D. and Anderson, R. (2009) *Tectonic Geomorphology*. John Wiley and Sons, London.
- 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.
- Candela, P. A. (1990) Theoretical constraints on the chemistry of magmatic aqueous phase. In: Stein, H. J. and Hannah, J. L. (Eds.): *Ore-bearing granite systems petrogenesis and mineralizing processes*. Geological Society of America 246: 11-19.
- Caro, P., Deroouet, J., Beaury, L., Teste de Sagey, G., Chaminade, J. P., Aride, J. and Pouchard, M. J. (1981) Interpretation of the optical absorption spectrum and paramagnetic susceptibility of neodymium trifluoride. *Journal of Chemistry and Physics* 74: 2698-2704.
- Flynn, R. T. and Burnham, 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.
- Glyuk, D. S. and Afilogov, V. N. (1973b) Phase equilibria in the system granite-water-potassium fluoride at a water vapor pressure of 1000 kg/cm. *Earth Science* 210: 237-238.
- Glyuk, D. S. and Anfilogov, V. N. (1973a) Phase relation in the system granite-H₂O-HF at a pressure of 1000 kg/cm. *Geochimistry International* 9: 321-325.
- Goad, B. E. and Cerny, P. (1981) Peraluminous pegmatitic granites and their pegmatitic aureoles in the Winnipeg River district, southeastern Manitoba. *Canadaian Mineralogist* 19: 177-194.
- Hidaka, H., Holliger, P., Shimizu, H. and Masuda, A. (1992) Lanthanide tetrad effect observed in the Oklo and ordinary uraninites and its application for their forming processes. *Geochemistry Journal* 26: 337-346.
- Hong, W., Songyu, H., Shunhua, H., Guozhang, G., Hongquau, H. and Xiangkun, Z. (1999) Study on the W-type of REE tetrad effect and its geological significance of the monazites. *Progress in Natural*

Sciences 9: 1287-1290.

- Lee, S. Y., Kim, K. H., Song, Y. S., Kim, N. H. and Park, K. H. (2007) Geochemical implication of rare earth element tetrad effect from a leucocratic granite gneiss in the Imweon area, Gangwon Province, Korea. *Journal of Petrological Society of Korea* 16: 27-37.
- Le Fort, P. (1981) Manaslu leucogranite: A collision signature of the Himalaya- A model its genesis and emplacement. *Journal of Geophysics* 86: 10545-10568.
- Liu, C. Q and Zhang, H. (2005) The lanthanide tetrad effect in apatite from the Altay No. 3 pegmatite, Xingjiang, China: an intrinsic feature of the pegmatite magma. *Chemical Geology* 214: 61-77.
- London, D., Morgan, G. B. and Hervig, R. L. (1989) Vapor-undersaturated experiments with Macusani glass + H₂O at 200 Mpa and the internal differentiation of granitic pegmatites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 102: 1-17.
- Jahn, B. M., Wu, F., Capdevila, R., Martineau, F., Zhao, Z. and Wang, Y. (2001) Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Wuduhe and Baderzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China. *Lithos* 59: 171-198.
- Jahn, B. M. and Ishihara, I. S. (2006) Highly differentiated granites from the Sanyo Belt of Japan: REE tetrad effect and Nd isotope evidence for Precambrian source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: A286-A288.
- Jolliff, B. L., Papike, J. J. and Shearer, C. K. (1989) Inter-and intro-crystal REE variations in apatite from the Bob Ingersoll Pegmatite, Black Hills, South Dakota. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 429-441.
- Jørgenson, C. K. (1979) Theoretical chemistry of rare earths. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 3: 111-169.
- 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.
- Kawabe, I. (1999a) Hydration change of aqueous lanthanide ions and tetrad effects in lanthanide (III) - carbonate complexation. *Geochemistry Journal* 33: 267-275.
- Kawabe, I. (1999b) Thermochemical parameters for solution of lanthanide (III) ethylsulphate and trichloride hydrate series: tetrad effects and hydration change in aqua Ln³⁺ ion series. *Geochemistry Journal* 33: 249-265.
- Kawabe, I., Ohta, A., Ishii, S., Tokumura, M. and Miyauchi, K. (1999a) REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides. *Geochemistry Journal* 33: 167-179.
- Kawabe, I., Ohta, A. and Miura, N. (1999b) Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation. *Geochemistry Journal* 33: 181-197.
- Kovalenko, V. I. (1978) The reactions between granite and aqueous hydrofluoric acid in relation to the origin of fluorine-bearing granites. *Geochemistry International* 14:108-118.
- Manning, D. A. C. (1981) The effect of fluorine on liquidus phase relationship in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contribution Mineralogy and Petrology* 76: 206-215.
- Masuda, A. and Akagi, T. (1989) Lanthanide tetrad effect observed in leucogranite from China. *Geochemical Journal* 23: 245-253.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T. (1987) Lanthanide tetrad effects in nature:

two mutually opposite types, W and M. *Geochemical Journal* 21: 119-124.

- Masuda, A., Matsuda, N., Minami, M. and 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 effect phenomenon. *Proceeding of Japan Academy* 70: 169-174.
- McLennan, S. M. (1994) Rare earth element geochemistry and the "Tetrad" effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 2025-2033.
- Miller, C. F. and Mittlefehldt, D. F. (1982) Depletion of light rare-earth elements in felsic magmas. *Geology* 10: 129-133.
- Monecke, T., Dulski, P. and Kempe, U. (2007) Origin of convex tetrads in rare earth element distribution patterns of hydrothermally altered siliceous igneous rocks from the Zinnwald Sn-W deposit, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 335-353.
- Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., Sala, M. and 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.
- Muecke, G. K. and Clarke, D. B. (1981) Geochemical evolution of the South Mountain Batholith, Nova Scotia: rare-earth element evidence. *Canadian Mineralogist* 19: 133-145.
- Nugent, L. J. (1970) Theory of the Tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series. *Journal of Chemistry* 32: 3485-3491.
- Ohta, A. and Kawabe, I. (2000) Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO₃: Determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions. *Geochemistry Journal*. 34: 439-454.
- Pan, Y. (1997) 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). *Contribution to Mineralogy and Petrology* 128: 405-408.
- Peppard, D. F., Mason, G. W. and Lewey, S. (1969) A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III). *Journal Of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31: 2271-2272.
- Reisfeld, R. and Jørgensen, C. K. (1977) *Lasers and excited states of rare earths*. Springer, Berlin.
- Stocklin J. (1978) Structural history and tectonics of Iran: a review. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 52: 1229-1258.
- Takahashi, T., Hidekazu, Y., Sato, N., Hama, K., Yusa, Y. and 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.
- Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geology of Society American* 72: 172-192.
- Veksler, I. V., Dorfman, A. M., Kamenetsky, M., Dulski, P. and 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.
- Vidal, Ph., Cochrie, A. and Le Fort, P. (1982) Geochemical investigations of origin of the Manaslu leucogranite (Himalaya, Nepal). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 2279-2292.
- Walker, R. W., Hanson, G. N., Papike, J. J., O'Neil, J. R. and Laul, J. C. (1986) Internal evolution of the Tin Mountain Pegmatite, Black Hills, South Dakota. *American Mineralogy* 71: 440-459.

- Wyllie, P. and Tuttle, O. F. (1961) Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part II: the effects of NH_3 and HF in addition to water on the melting temperatures of granite and albite. *American Journal Science* 259: 128-143.
- Xiong, X. L., Zhao, Z. H., Zhu, J. C. and Rao, B. (1999) Phase relations in albite granite- H_2O -HF system and their petrogenetic applications. *Geochemistry Journal* 33: 199-214.
- Yurimoto, H., Duke, E. F., Oparike, J. J. and Shearer, C. K. (1990) Are discontinuous chondrite-normalized REE patterns in pegmatic granite systems the results of monazite fractionation? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2141-2145.
- Zhenhua, Z., Xiong, X., Han, X., Wang, Y., Wang, Q., Bao, Z. and Jahn, B. (2002) Controls on the REE tetrad effect in granites: Evidence from the Qianlishan and Baerzhe Granites, China. *Geochemical Journal* 36:527-543.

The study of tetrad effect in the REE pattern from the Misho A-type granitoid Complex, NW of Iran

Maryam Ahankoub, Ahmad Jahangiri * and Mohsen Moayyed

Department of Geology, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract

The A-Type granitoid of the East Misho, are per-aluminous to sub-aluminous rocks that formed by partial melting of lower crust and including quartz, K-feldspar, plagioclase, amphibole and biotite and accessory minerals including alanite, zircon, apatite and Fe-oxides. The REE normalized chondrite pattern of the granitoid show the M-type tetrad effect and strong Eu depletion. All of petrography and geochemistry data show fractionation crystallization of REE-enriched minerals followed by magma-fluids reaction in late crystallization phenomena is the most important factor for the formed tetrad effect in the Misho granitoid rocks.

Key words: Tetrad effect, M-Type, Eu negative anomaly, A-Type granitoid, Misho

* a-jahangiri@tabrizu.ac.ir