

## The lanthanide tetrad effect in granitoid of the Alvand Intrusive Complex, Hamedan

Farhad Aliani \*, Zahra Sabouri Ranjbar and Mirmoahmmad Miri

Department of Geology, Faculty of Sciences, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

### Abstract

The Alvand Intrusive Complex (AIC) is located in an area between Hamedan and Tuyserkhan cities, and crops out over an area 400 km<sup>2</sup> intruding the Sanandaj-Sirjan plutono-metamorphic belt. The emplacement age of the AIC is constrained to Upper to Middle Jurassic, based on U–Pb zircon geochronologic data. Lanthanide tetrad effects are often observed in REE patterns in the granites of the Alvand. The degree of the tetrad effect (TE<sub>1,3</sub>) is estimated and plotted vs. K/Rb, Sr/Eu, Eu/Eu\*, Y/Ho, and Zr/Hf. The diagrams reveal that the tetrad effect develops parallel to granite evolution, and significant tetrad effects are strictly confined to highly differentiated samples. The strong decrease of Eu concentrations in highly evolved rocks suggests that Eu fractionates between the residual melt and a coexisting aqueous high-temperature fluid.

**Keywords:** Lanthanide tetrad effects, Granite, Aland, Sanandaj-Sirjan belt

\* aliani@basu.ac.ir

## بررسی اثر تتراد لانتانید در گرانیتوئیدهای توده نفوذی الوند (همدان)

فرهاد آلیانی\*، زهرا صبوری رنجبر و میرمحمد میری

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان، ایران

### چکیده

توده نفوذی الوند در پهنه پلوتونیک-دگرگونی سنندج-سیرجان (بین شهرهای همدان و تویسرکان) و در گستره‌ای نزدیک به ۴۰۰ کیلومترمربع برونزد دارد. برپایه داده‌های سن‌سنجی U-Pb زیرکن، سن جایگیری این توده ژوراسیک میانی-پسین به‌دست آمده است. اثرات تتراد لانتانید بیشتر در الگوهای REE مربوط به گرانیتوئیدهای الوند دیده می‌شود. درجه اثر تتراد ( $TE_{1,3}$ ) ارزیابی شده و در برابر نسبت‌های Y/Ho, K/Rb, Sr/Eu, Zr/Hf و  $Eu/Eu^*$  ترسیم شده است. این نمودارها نشان می‌دهند که اثر تتراد موازی با روند تحول گرانیت پیشروی می‌کند؛ به‌گونه‌ای که در نمونه‌های جدایش‌یافته‌تر اثر تتراد چشمگیری دیده می‌شود. در این نمونه‌ها، آنومالی منفی Eu در الگوی REE به‌نحوی که در برابر ترکیب کندریت، معمولاً برپایه جدایش فلدسپار توضیح داده می‌شود؛ هرچند بررسی‌های دیگر گویای آن است که جدایش Eu میان مذاب به‌جامانده و یک سیال آبدار دما بالای همیافت با آن می‌تواند تمرکز Eu در سنگ‌های بسیار جدایش‌یافته را بسیار کاهش بدهد. واژه‌های کلیدی: اثرات تتراد لانتانید، گرانیتوئید، الوند، پهنه سنندج-سیرجان

### مقدمه

گروه در یک الگوی توزیع به‌نحوی که در برابر ترکیب کندریت است. هر گروه یک تتراد نامیده می‌شود و این گروه‌ها عبارتند از: تتراد اول = La تا Nd؛ تتراد دوم = Pm تا Gd؛ تتراد سوم = Gd تا Ho و تتراد چهارم = Er تا Lu. در هر گروه از عناصر، الگوهای کوژ (محدب) و کاو (مقعر)، به‌ترتیب الگوهای M- شکل و W- شکل (چگونگی توزیع لانتانید را نشان می‌دهند) (Masuda et al., 1987؛ شکل ۱).

به‌تازگی بررسی‌های فراوانی بر روی یک نوع خاص جدایش (تفریق) عناصر خاکی کمیاب با نام «اثر تتراد» انجام شده است. نخستین بار Fidelis و Siekierski (۱۹۶۶) و Peppard و همکاران (۱۹۶۹) با دیدن الگوهای ضرایب توزیع REE مایع-مایع در فازهای آبدار و آلی، اثر تتراد عناصر کمیاب را پیشنهاد دادند. اثر تتراد، رده‌بندی ۱۵ عنصر لانتانیدی به چهار

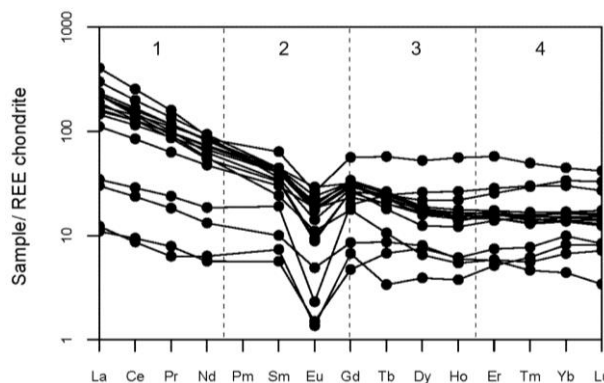
\* aliani@basu.ac.ir

جغرافیایی  $48^{\circ}$  تا  $48^{\circ} 45'$  خاوری جای دارد (شکل ۲). سیاری از پژوهشگران از دیدگاه‌های گوناگون به بررسی این توده پرداخته‌اند (مانند: Valizadeh and Cantagrel, 1975; Torkian, 1995; Sepahi, 1999; Shahbazi et al., 2010; Sabouri, 2010; Aliani et al., 2012).

توده نفوذی الوند بیشتر از سنگ‌های دگرگونی درجه کم تا درجه بالا و گرانیتوئیدها ساخته شده است. توده نفوذی الوند دارای سنگ‌های بازیگ تا اسیدی گوناگونی است و در برخی بخش‌ها دایک‌های آپلیتی و پگماتیتی در آن نفوذ کرده‌اند. سن جایگیری توده نفوذی الوند برپایه سن‌سنجی U-Pb زیرکن، ۱۶۷-۱۵۳ میلیون سال پیش به‌دست آمده است (Shahbazi et al., 2010).

برپایه بررسی‌های Sabouri (۲۰۱۰) و Aliani و همکاران (۲۰۱۲)، درجه اشباع‌شدگی از آلومین در گرانیتوئیدهای الوند، مت‌آلومین تا پرآلومین است. برپایه بررسی‌های کانی‌شناسی، سنگ‌شناسی و زمین‌شیمیایی، نمونه‌های سنگی الوند ویژگی‌های گرانیت‌های نوع S، I، H و S را نشان می‌دهند. این پژوهش بر روی گرانیت‌های نوع S متمرکز شده‌است؛ زیرا:

۱. این گروه از گرانیت‌ها در توده نفوذی الوند در برابر گروه‌های دیگر فراوان‌تر هستند؛
۲. در میان گرانیتوئیدهای گوناگون الوند، گرانیت‌های نوع S اثر تتراد آشکارتری نشان می‌دهند. گرانیتوئیدهای الوند بیشتر کالک‌آلکان پتاسیم بالا و کالک‌آلکان هستند، و ویژگی‌های نفوذی‌های کمان ماگمایی وابسته به حاشیه فعال قاره‌ای را نشان می‌دهند. تهی‌شدگی از عناصر Y، Hf، Zr، Ta، Nb، Ti و HREE و غنی‌شدگی از عناصر K، Rb، Cs، Th و LREE نشان‌دهنده پیدایش این سنگ‌ها در پهنه کم‌انی وابسته به فرورانش پوسته اقیانوسی نئوتتیس به زیر پهنه سنندج-سیرجان است.

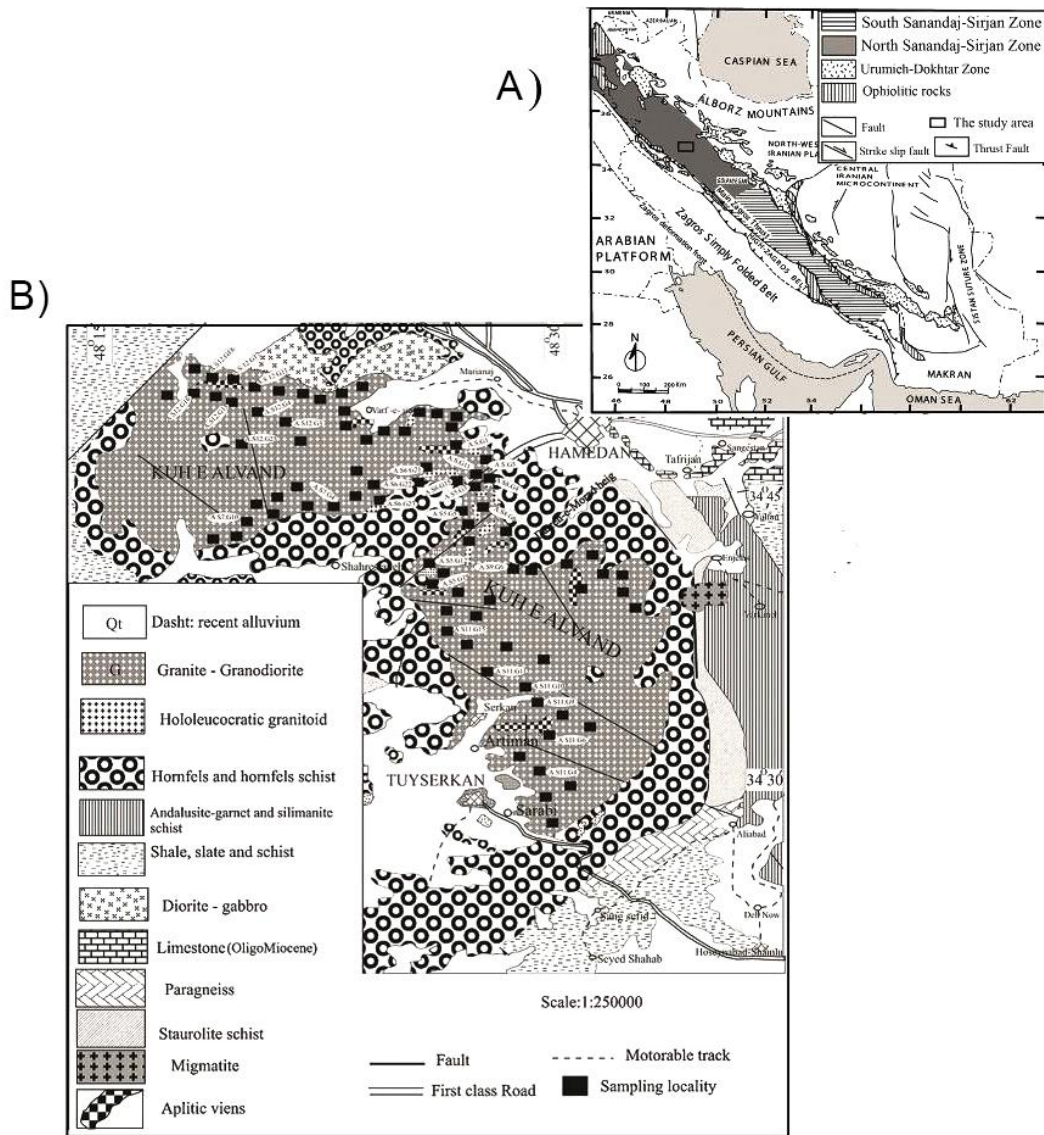


شکل ۱- الگوی REE بهنجار شده در برابر ترکیب کندریت برای نمونه‌های گرانیتی الوند همدان (بهنجار شده در برابر داده‌های Boynton, ۱۹۸۴). اثر تتراد توزیع REE در این شکل نشان داده شده است. الگوهای REE با خط‌چین به ۴ بخش رده‌بندی شده‌اند: (۱) بخش میان La و Nd؛ (۲) بخش میان Pm و Gd؛ (۳) بخش میان Gd و Ho؛ (۴) بخش میان Er و Lu.

عناصر کمیاب با بار و شعاع یونی همسان معمولاً رفتارهای ژئوشیمیایی همانندی نیز نشان می‌دهند. تفاوت در شعاع یونی در پی انقباض ترازهای الکترونی 5s و 5p (با افزایش عدد اتمی) و حالت‌های گوناگون ظرفیت است؛ اما اثر تتراد که در رفتار عناصر کمیاب دیده می‌شود به شعاع و بار یونی بستگی ندارد؛ بلکه به وضعیت الکترونی وابسته است. هدف از این پژوهش، شناسایی اثر تتراد لانتانیدها در گرانیتوئیدهای توده نفوذی الوند، و بررسی آنومالی Ce و Eu در هنگام جدایش ماگمای گرانیتی است.

### زمین‌شناسی منطقه

توده نفوذی الوند در جنوب و غرب همدان (میان شهرهای همدان و توپسرکان) و در پهنه سنندج-سیرجان جای دارد. با گستردگی نزدیک به ۴۰۰ کیلومتر مربع (۴۰ کیلومتر طول و ۱۰ کیلومتر عرض) رخنمون یافته است. این توده آذرین در میان عرض‌های جغرافیایی  $35^{\circ}$  تا  $34^{\circ} 35'$  شمالی و طول‌های



شکل ۲- A) نقشه سنگ‌شناسی ایران (Ghasemi and Talbot, 2006)؛ B) نقشه زمین‌شناسی توده نفوذی الوند همدان (با تغییراتی پس از Amidi and Majidi, 1997).

ب

بخش‌های هوازه با دقت جدا شدند. نمونه‌ها پس از پودر شدن در آزمایشگاه دانشگاه بوعلی‌سینا، برای تجزیه شیمیایی عناصر اصلی و اندازه‌گیری مقدار عناصر کمیاب به آزمایشگاه ALS Chemex در ونکوور کانادا فرستاده شدند. عناصر اصلی، فرعی و خاکی نادر ۵۲ عنصر هستند. برای شناسایی عناصر اصلی از روش‌های ذوب لیتیم‌متابورات و ICP-MS و برای شناسایی عناصر فرعی از روش‌های ذوب لیتیم‌متابورات و ICP-OES بهره گرفته شد (جدول‌های ۱ و ۲).

### روش انجام پژوهش

برای بررسی ویژگی‌های سنگ‌نگاری گرانیتوئیدهای منطقه، ۳۰ نمونه برای تهیه مقطع نازک برگزیده و با میکروسکوپ قطبشی بررسی شدند. برای بررسی ویژگی‌های زمین‌شیمیایی این گرانیت‌ها، ۱۶ نمونه از سنگ‌های سالم که کمترین هوازدگی و دگرسانی را نشان می‌دادند، برگزیده شده و پیش از خرد کردن سنگ

جدول ۱- داده‌های برگزیده تجزیه شیمیایی نمونه‌های توده نفوذی گرانیتی الوند همدان و مقایسه آنها با ترکیب شیمیایی میانگین شیل‌های پس از آرکنن (McLennan et al., 1983؛ PAAS) (مقدار عناصر اصلی به صورت درصد وزنی و عناصر فرعی به صورت ppm است. آهن کل به صورت  $Fe_2O_3$  به دست آمده است. L.O.I. مقدار آب از دست رفته در دمای  $1100^\circ C$  است).

Sample No.	A.S5.G3	A.S7.G10	A.S9.G6	A.S11.G4	A.S11.G9	A.S11.G10	A.S11.G11	A.S11.G15	PAAS
Rock Type	Monzogranite	Syenogranite	Syenogranite	Syenogranite	Monzogranite	Monzogranite	Granodiorite	Granodiorite	
SiO <sub>2</sub>	61.4	74.0	74.3	73.4	65.4	75.3	64.5	66.5	62.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.05	12.55	13.40	14.30	15.80	13.10	16.60	15.90	18.78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	6.80	1.46	1.76	1.26	5.55	0.54	5.41	5.63	7.18
CaO	2.96	0.32	0.40	0.77	2.31	1.11	2.87	1.75	1.29
MgO	1.79	0.22	0.09	0.13	1.21	0.11	1.26	1.24	2.19
Na <sub>2</sub> O	2.58	2.11	2.82	2.12	2.91	3.67	3.02	2.53	1.19
K <sub>2</sub> O	3.76	6.90	6.07	7.32	4.66	4.98	4.92	4.08	3.68
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.06	0.10	0.08	0.09	0.12	0.07	0.07	-
TiO <sub>2</sub>	0.91	0.14	0.03	0.07	0.76	0.03	0.87	0.70	0.99
MnO	0.12	0.02	0.16	0.12	0.08	0.01	0.07	0.10	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.17	0.17	0.17	0.22	0.03	0.23	0.23	0.16
SrO	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.02	<0.01	0.02	0.02	-
BaO	0.07	0.01	<0.01	0.04	0.05	<0.01	0.04	0.04	-
L.O.I.	1.40	2.09	0.49	0.10	0.59	0.40	0.49	0.59	-
Total	99.4	100.0	99.8	99.9	99.7	99.4	100.5	99.4	97.86
Ag	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
Ba	512	99.0	36.1	279	445	9.8	402	390	650
Ce	102.5	19.1	7.6	7.0	103.0	23.2	115.5	92.7	79.60
Co	13.2	1.9	1.6	1.7	10.4	<0.5	10.6	11.8	23
Cr	690	360	590	510	640	820	450	480	110
Cs	5.95	7.12	5.86	2.63	9.35	21.1	8.77	14.0	-
Cu	14	6	9	<5	9	<5	7	15	50
Dy	5.84	2.58	2.42	1.26	6.12	8.37	16.85	5.81	4.68
Er	3.65	1.21	1.56	1.08	3.33	5.96	12.05	3.41	2.85
Eu	1.34	0.36	0.11	0.16	1.43	0.17	1.93	1.28	1.08
Ga	20.8	13.2	18.0	12.4	22.3	17.5	24.2	22.9	-
Gd	7.87	2.21	1.22	0.74	8.76	5.11	14.55	7.58	4.66
Hf	7.8	1.9	1.8	0.8	7.6	3.4	7.2	6.7	5.0
Ho	1.09	0.43	0.44	0.27	0.99	1.90	4.01	1.19	0.99
La	50.6	9.3	3.4	3.8	48.5	10.7	54.4	45.0	38.20
Lu	0.51	0.11	0.27	0.26	0.42	0.87	1.34	0.46	0.43
Mo	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	-
Nb	21.8	6.8	3.4	2.1	22.0	10.3	27.9	24.0	1.90
Nd	43.0	7.9	3.4	2.8	44.0	11.1	51.1	40.2	33.90
Pb	32	35	28	52	33	39	29	24	55
Pr	11.80	2.23	0.96	0.77	11.95	2.91	13.60	10.70	20
Rb	110.5	201	215	187.5	201	248	188.0	204	8.83
Sm	8.01	1.95	1.10	0.63	8.53	3.71	12.40	7.84	160
Sn	2	5	9	4	4	5	5	5	5.55
Sr	155.0	44.4	18.6	124.5	150.0	19.8	183.5	138.5	-
Ta	1.5	0.6	0.6	0.9	1.5	1.2	1.6	1.9	200
Tb	1.04	0.41	0.32	0.16	1.25	1.16	2.71	1.16	-
Th	22.1	6.21	5.65	1.02	25.4	14.15	30.9	19.90	0.77
Tl	<0.5	<0.5	<0.5	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	14.60
Tm	0.48	0.15	0.25	0.20	0.47	0.97	1.60	0.45	-
U	1.70	1.06	3.97	1.16	1.75	5.13	2.80	2.90	0.41
V	83	<5	<5	<5	61	<5	75	76	3.10
W	1	3	3	2	2	1	3	3	150
Y	27.6	12.0	12.6	7.5	32.0	54.4	112.5	32.0	-
Yb	3.52	0.92	2.07	1.70	2.87	6.27	9.31	3.12	-
Zn	83	21	14	16	68	5	75	88	2.82
Zr	283	57	34	19	298	51	278	268	85

## جدول ۱- ادامه.

Sample No.	A.S12.G4	A.S12.G11	A.S12.G15	A.S12.G16	A.S12.G17	A.S12.G18	A.S12.G25	A.S12.G3	PAAS
Rock- type	Monzogranite	Monzogranite	Monzogranite	Granodiorite	Granite	Granite	Syenogranite	Granodiorite	
SiO <sub>2</sub>	74.6	52.0	56.1	61.1	74.5	73.0	71.8	64.0	62.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.30	19.55	18.70	17.55	13.25	14.40	13.45	16.20	18.78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>T</sup>	1.57	9.61	6.72	6.38	0.87	1.47	3.07	5.26	7.18
CaO	1.22	5.21	4.66	2.08	0.60	1.40	1.50	3.08	1.29
MgO	0.42	3.12	2.29	1.76	0.14	0.33	0.64	1.86	2.19
Na <sub>2</sub> O	2.69	4.48	4.21	3.18	3.91	3.91	3.52	3.21	1.19
K <sub>2</sub> O	5.36	3.58	4.40	4.58	4.71	4.56	4.24	4.38	3.68
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.02	0.02	0.04	0.07	0.08	0.06	0.06	-
TiO <sub>2</sub>	0.18	1.46	1.23	0.81	0.09	0.19	0.28	0.77	0.99
MnO	0.03	0.19	0.13	0.12	0.02	0.03	0.08	0.09	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.68	0.61	0.35	0.05	0.07	0.11	0.32	0.16
SrO	0.02	0.05	0.08	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	-
BaO	0.08	0.09	0.19	0.08	0.04	0.08	0.03	0.06	-
L.O.I.	0.38	0.00	0.10	0.88	0.47	0.20	0.40	0.29	-
Total	100.0	100.0	99.4	98.9	98.7	99.8	99.2	99.6	97.86
Ag	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
Ba	667	765	1745	729	387	706	297	554	650
Ce	115.5	128.0	160.5	135.0	103.5	205	121.0	68.3	79.60
Co	2.9	19.9	13.5	13.7	0.9	2.2	3.5	12.3	23
Cr	1020	140	140	300	480	550	420	410	110
Cs	6.63	5.44	4.74	10.10	3.43	4.47	5.83	7.18	-
Cu	<5	18	11	18	<5	<5	<5	10	50
Dy	2.10	6.08	5.07	5.56	6.99	4.00	5.46	5.16	4.68
Er	1.23	3.64	3.08	3.42	5.33	2.92	3.33	3.10	2.85
Eu	0.81	1.75	2.14	1.54	0.65	1.04	0.69	1.35	1.08
Ga	14.2	22.4	19.1	22.6	19.4	16.9	16.8	21.2	-
Gd	4.57	8.37	8.23	8.14	6.83	7.24	6.75	5.99	4.66
Hf	5.4	4.4	5.7	7.9	7.9	7.7	5.1	5.9	5.0
Ho	0.39	1.27	1.04	1.17	1.57	0.87	1.08	1.11	0.99
La	69.1	67.8	92.7	72.8	58.5	125.5	69.9	34.4	38.20
Lu	0.23	0.52	0.45	0.50	1.06	0.56	0.49	0.40	0.43
Mo	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	-
Nb	15.5	105.5	102.0	71.0	134.5	70.1	58.4	41.6	1.90
Nd	33.7	5.0	56.0	49.0	32.7	54.0	37.6	28.4	33.90
Pb	7	9	10	27	<5	<5	7	21	55
Pr	27	14.30	16.65	14.20	13	12	13	7.67	20
Rb	11.20	160.5	152.5	193.5	10.50	19.40	12.30	149.0	8.83
Sm	148.0	8.60	8.65	8.03	162.5	154.5	174.0	5.86	160
Sn	4.71	3	2	2	6.42	7.00	6.64	2	5.55
Sr	3	418	650	245	1	1	2	237	-
Ta	151.0	6.9	6.9	5.0	133.5	265	142.0	2.9	200
Tb	2.3	1.20	1.08	1.10	22.6	10.9	4.3	0.96	-
Th	0.50	14.30	21.3	26.2	1.17	0.85	0.95	14.50	0.77
Tl	43.7	<0.5	<0.5	<0.5	60.1	78.8	47.3	<0.5	14.60
Tm	<0.5	0.54	0.43	0.51	<0.5	<0.5	<0.5	0.42	-
U	0.18	2.48	4.89	4.26	0.95	0.49	0.49	2.93	0.41
V	2.74	168	133	108	23.7	16.95	4.64	95	3.10
W	7	2	2	6	<5	<5	24	2	150
Y	1	32.7	27.5	30.0	4	2	2	29.2	-
Yb	10.9	3.51	2.94	3.41	44.0	22.5	28.5	2.85	-
Zn	1.40	112	78	99	7.04	3.52	3.14	70	2.82
Zr	20	193	264	350	24	22	32	243	85

جدول ۲ نسبت‌های A/CNK, Na/K, K/Rb, Sr/Eu, Eu/Eu\*, Y/Ho, Zr/Hf, t<sub>1</sub>, t<sub>3</sub> و TE<sub>1,3</sub> در توده نفوذی گرانیتی الوند همدان.

Sample No.	A/CNK	Na/K	K/Rb	Eu/Eu*	Sr/Eu	Y/Ho	Zr/Hf	t <sub>1</sub>	t <sub>3</sub>	TE <sub>1,3</sub>
A.S5.G3	1.83	0.61	282	0.52	115.7	25.3	36.3	1.02	0.93	0.975
A.S7.G10	1.34	0.27	285	0.53	123.3	27.9	30	1.04	1.16	1.103
A.S9.G6	1.44	0.41	235	0.29	169.1	28.63	18.9	1.09	1.32	1.202
A.S11.G4	1.4	0.26	324	0.72	1245	27.7	23.75	0.97	1.10	1.041
A.S11.G9	1.6	0.56	192	0.51	104.9	32.3	39.2	1.04	1.03	1.039
A.S11.G10	1.34	0.45	167	0.12	116.5	28.63	15	1.03	1.10	1.069
A.S11.G11	1.53	0.55	217	0.44	95.07	28.05	38.6	1.03	0.97	1.004
A.S11.G15	1.64	0.55	166	0.51	108.2	26.9	40	1.01	0.95	0.985
A.S12.G3	1.52	0.65	244	0.70	175.5	26.3	41.2	1.005	0.95	0.98
A.S12.G4	1.43	0.31	300	0.53	186.4	27.94	34.8	1.02	0.84	0.9313
A.S12.G11	1.47	1.09	185	0.63	238.9	25.7	43.9	1.01	0.92	0.96
A.S12.G15	1.41	0.85	240	0.78	303.74	26.4	46.3	0.98	0.88	0.93
A.S12.G16	1.78	0.62	196	0.58	160	25.64	44.30	1.006	0.88	0.94
A.S12.G17	1.43	0.74	240	0.3	205.4	28.02	23.16	1.03	0.96	0.9990
A.S12.G18	1.46	0.52	245	0.45	255	25.9	27.01	1.05	0.81	0.9237
A.S12.G25	1.45	0.74	202	0.32	206	26.4	33.9	1.03	0.93	0.9810

A/CNK = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / (CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)

Eu/Eu\* = Eu<sub>N</sub> / (Sm<sub>N</sub> × Gd<sub>N</sub>)<sup>1/2</sup>

Ce/Ce\* = Ce<sub>N</sub> / (La<sub>N</sub><sup>2/3</sup> × Nd<sub>N</sub><sup>1/3</sup>), Pr/Pr\* = Pr<sub>N</sub> / (La<sub>N</sub><sup>1/3</sup> × Nd<sub>N</sub><sup>2/3</sup>), Tb/Tb\* = Tb<sub>N</sub> / (Gd<sub>N</sub><sup>2/3</sup> × Ho<sub>N</sub><sup>1/3</sup>), Dy/Dy\* = Dy<sub>N</sub> / (Gd<sub>N</sub><sup>1/3</sup> × Ho<sub>N</sub><sup>2/3</sup>).

t<sub>1</sub> = (Ce/Ce\* × Pr/Pr\*)<sup>0.5</sup>, t<sub>3</sub> = (Tb/Tb\* × Dy/Dy\*)<sup>0.5</sup>

Degree of the tetrad effect = TE<sub>1,3</sub> = (t<sub>1</sub> × t<sub>3</sub>)<sup>0.5</sup>

## بحث

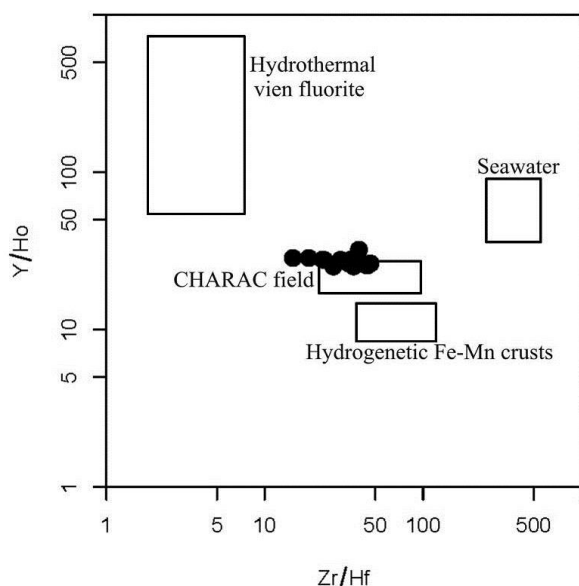
### مفهوم اثر تتراد

(1997; Pan, 1996). اثر تتراد در سنگ‌های ماگمایی تحول‌یافته نشانه‌ای از انتقال میان اعضای پایانی سیستم‌های ماگمایی و گرمایی دما بالا تفسیر می‌شود (Bau, 1996; Irber *et al.*, 1997). الگوهای عناصر خاکی کمیاب که در برابر ترکیب کندریت بهنجار شده‌اند، برای ارزیابی روندهای جدایش در جایگاه‌های هم‌ماگما به کار برده می‌شوند. این دسته معمولاً الگویی هموار نشان می‌دهند؛ مگر در برخی از آنها که آنومالی Eu منفی باشد. الگوهای زیگزاگ را می‌توان در سیستم‌های گرانیتی تحول‌یافته دید. این الگوها در پی اثر تتراد پدید می‌آیند و رفتار زمین‌شیمیایی آنها تنها برپایه بار و شعاع یونی شناسایی نمی‌شود؛ بلکه وابسته به مرحله پرشدگی اوربیتال‌های 4f است.

همان‌گونه که گفته شد، بر پایه بررسی‌های تئوری Masuda و همکاران (۱۹۸۷)، اثر تتراد دو نوع است:

پیش از بررسی داده‌های تجزیه شیمیایی گرانیتوئیدهای الوند، درباره اثر تتراد REE توضیح کوتاهی داده می‌شود. اثر تتراد در سنگ‌های ماگمایی بسیار جدایش‌یافته و غنی از عناصری مانند Cl, Li, B, F, P و H<sub>2</sub>O پدید می‌آید (Bau, 1996). چنین رفتاری اهمیت افزایش سیال در مراحل پایانی تبلور گرانیت را نشان می‌دهد (Bau, 1999; Irber, 1999). از این‌رو، عناصر خاکی کمیاب که اوربیتال‌های 4f پر شده دارند، می‌توانند از عناصر کمیاب دیگر جدا شوند. اثر تتراد در سنگ‌های ماگمایی و هم در نهشته‌های پدیدآمده از سیال‌های گرمایی دیده می‌شود (Masuda and Ikeuchi, 1978; Masuda and Akagi, 1990; Akagi *et al.*, 1993, 1996; Lee *et al.*, 1994; Kawabe, 1995; Bau 1996). به‌تازگی بیشتر بررسی‌ها درباره اثر تتراد بر روی سنگ‌های آذرین بسیار تحول‌یافته متمرکز شده است (Bau, 1996, )

الگوهای REE گرانیتوئیدهای الوند (بهنجار شده در برابر ترکیب کندریت) از La تا Lu کاهش نشان می‌دهند؛ به‌ویژه الگوی عنصر Eu که آنومالی منفی نشان می‌دهد. نسبت  $Eu/Eu^*$  در نمونه‌های الوند  $0.23\text{ppm}$  تا  $0.4\text{ppm}$  (میانگین =  $0.14\text{ppm}$ ) برای گرانیت‌ها و  $0.37\text{ppm}$  تا  $0.14\text{ppm}$  (میانگین =  $0.26\text{ppm}$ ) برای گرانودیوریت‌هاست. ترسیم نسبت  $Y/Ho$  در برابر نسبت  $Zr/Hf$  (Bau, 1996؛ شکل ۳) نشان می‌دهد گرانیتوئیدهای الوند چه‌بسا دچار واکنش میان آب و سیال دما بالا شده باشند.



شکل ۳- ترسیم نسبت  $Y/Ho$  در برابر  $Zr/Hf$  (Bau, 1996) برای خاستگاه مواد آلاینده. نمونه‌های الوند همدان در بخش واکنش میان آب و سیال دما بالا جای گرفته‌اند.

در شکل‌های ۴- A تا ۴- E، نسبت  $Eu/Eu^*$  با  $CaO$ ،  $TiO_2$  و  $Sr$ ، همخوانی مثبت و با  $SiO_2$  همخوانی منفی نشان می‌دهد. این همخوانی‌ها منفی  $Eu$  در الگوهای REE بهنجار شده در برابر ترکیب کندریت در پی جدایش ماگمایی (جدایش میان مذاب به‌جامانده و یک سیال دما بالا در هنگام جدایش ماگمایی) روی داده است.

(۱) W-type که در رسوب‌های پدیدآمده از واکنش سیال‌ها (عصاره) دیده می‌شود؛  
(۲) M-type که در گرانیت‌های جدایش‌یافته در مرحله‌های پایانی (نمونه‌های جامد به‌جامانده) دیده می‌شود.  
در الگوهای REE، شکل‌های M-type و W-type به ترتیب کمان تتراد به‌سوی پایین (کوژ) و بالا (کاو) را نشان می‌دهند. در گرانیت‌های بسیار تحول‌یافته، تنها نوع M دیده شده‌است.

برای به‌دست آوردن اثر تتراد، الگوهای REE گوناگونی برگزیده می‌شوند تا دقت کم تجزیه‌های شیمیایی، الگوی زیگزاگ آنومالی Ce را در پی نداشته باشد. از چهار تتراد نام برده شده، تنها تتراد اول و سوم برای کمی‌سازی اثر تتراد به‌کار برده می‌شوند؛ اما تتراد دوم (Pm-Gd) در پی حذف طبیعی Pm و رفتار ویژه  $Eu^{2+}$  (در فوگاسیته کم اکسیژن و در سیستم‌های ماگمایی دما بالا)، و تتراد چهارم (Eu-Lu) به‌علت گسترش کم اندازه‌گیری نمی‌شوند.

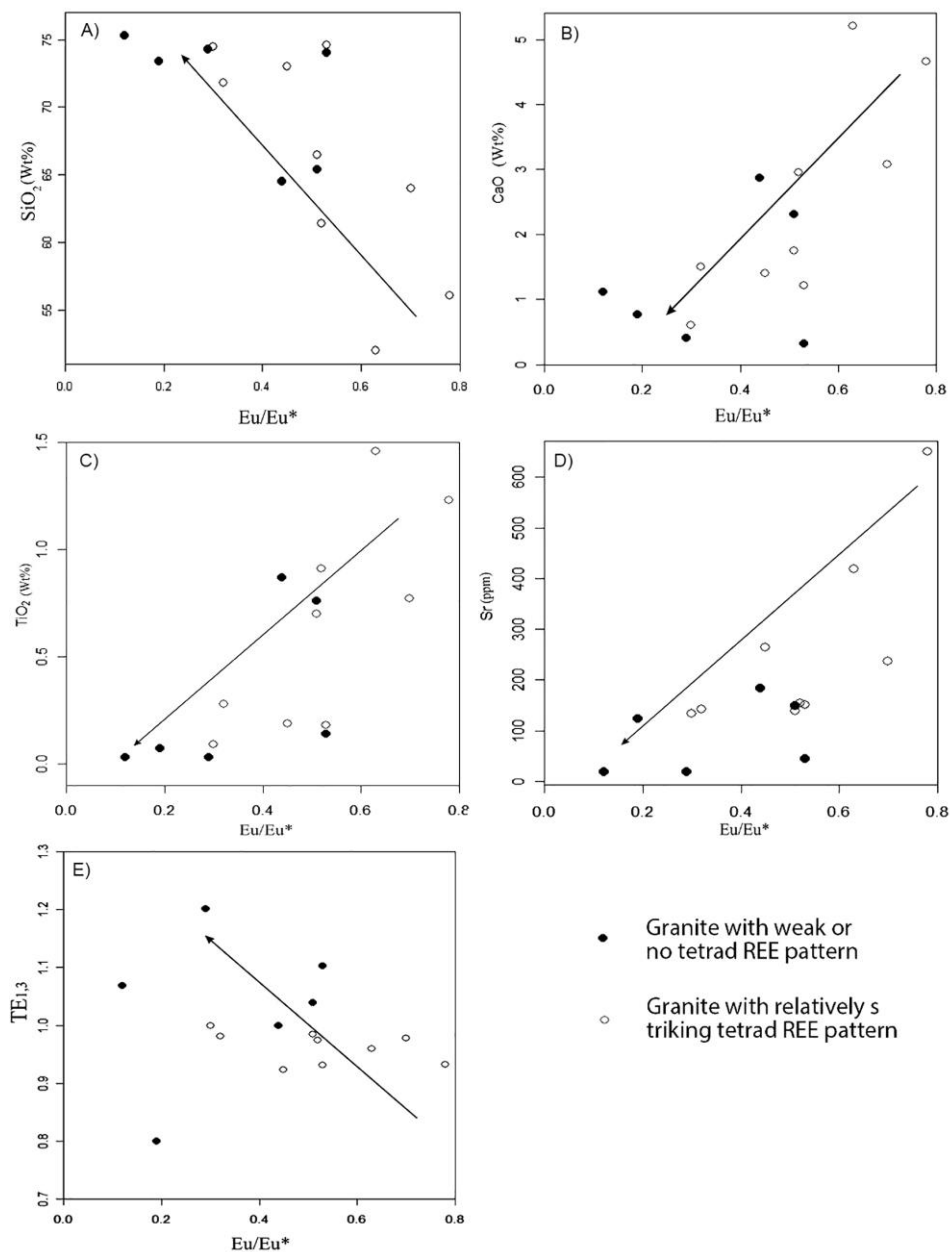
ترسیم اثر تتراد در برابر نسبت‌های  $Y/Ho$ ,  $K/Rb$ ,  $Sr/Eu$ ,  $Zr/Hf$ ,  $Eu/Eu^*$

فرمول ریاضی ساده‌ای برای ارزیابی اثر تتراد و وابستگی اثر تتراد به پارامترهای زمین‌شیمیایی مانند نسبت‌های  $Y/Ho$ ,  $K/Rb$ ,  $Sr/Eu$ ,  $Zr/Hf$ ،  $Eu/Eu^*$  پیشنهاد شده است. به‌ویژه نسبت‌های  $Y/Ho$ ,  $K/Rb$  و  $Zr/Hf$  که نشان‌دهنده پهنه‌های انتقالی ماگمایی-گرمابی هستند. توزیع عناصر بر پایه بار و شعاع یونی، به تغییرهای ترکیب مذاب در هنگام جدایش ماگمایی حساس است (Bau, 1997, 1996)؛ از این‌رو، برای شناسایی فرایندهای پایه‌ای در رفتار عناصر کمیاب از نسبت‌های  $Y/Ho$ ,  $K/Rb$ ,  $Sr/Eu$ ,  $Zr/Hf$  و  $Eu/Eu^*$  در برابر اثر تتراد بهره گرفته می‌شود.



همچنین، برپایه پیشنهاد Cotton و همکاران (۱۹۹۳) آنومالی منفی Ce در سنگ‌های آذرین می‌تواند پیامد فرایندهای سوپرژن پس از فرایند ماگمایی باشد. آنومالی Ce در برخی نمونه‌های الوند، به‌صورت یک فرایند ثانویه تفسیر شده‌است و بازگوکننده شرایط اکسیدان پس از جایگیری است.

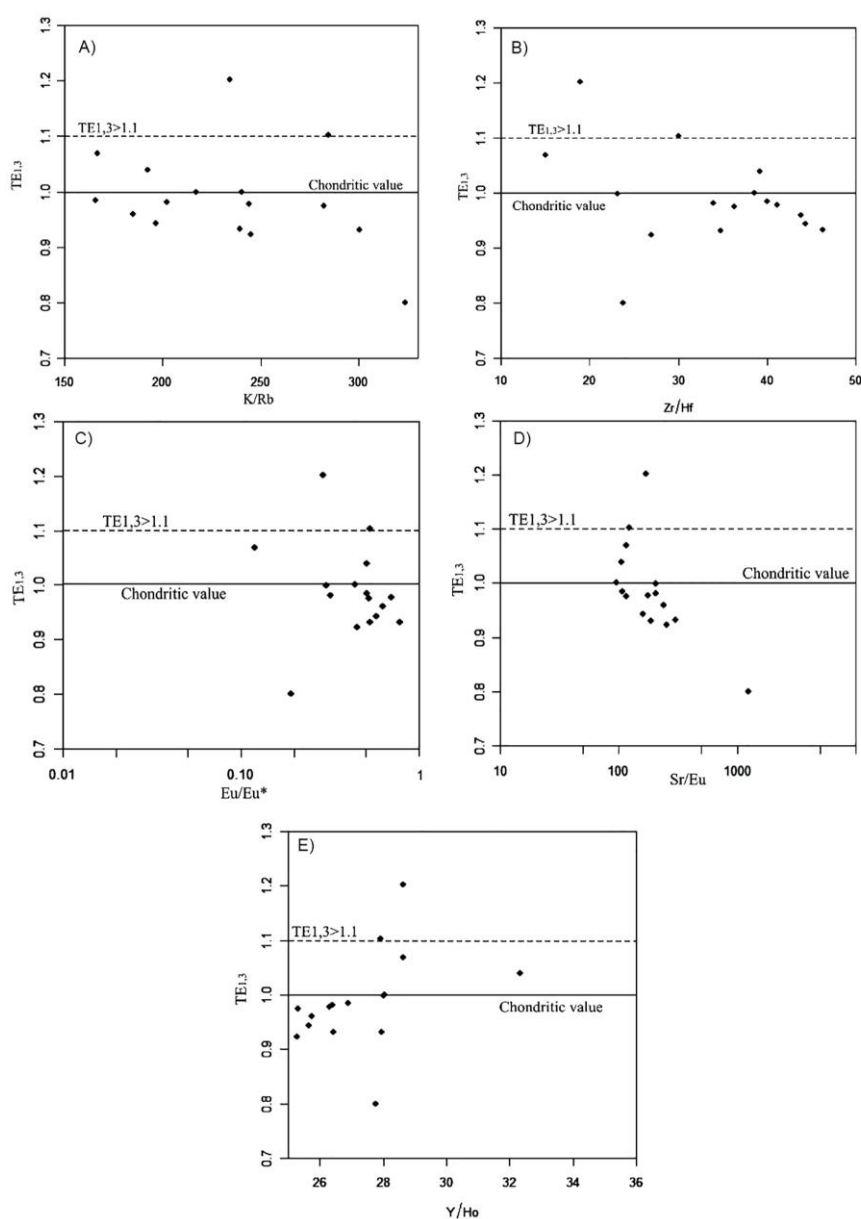
برخی نمونه‌ها آشکارا آنومالی منفی Ce نشان می‌دهند (شکل ۱). سنگ‌های آذرین سالم با خاستگاه‌هایی که پیش از این در نزدیکی سطح بوده‌اند آنومالی Ce نشان می‌دهند (Meen, 1990). آنومالی Ce می‌تواند در شرایط اکسیدان (در سطح یا نزدیک سطح) پدید آمده باشد (Class and le Roex, 2008).



شکل ۴- نسبت  $Eu/Eu^*$  در برابر  $SiO_2$ ،  $TiO_2$ ،  $Sr$  و  $TE_{1,3}$  در توده نفوذی گرانیتی الوند همدان. نشانه پیکان روند جدایش ماگمایی را نشان می‌دهد.

گرانیت‌های بررسی‌شده، نسبت  $K/Rb$  برابر ۱۶۵ تا ۳۲۰ بوده و میانگین آن ۲۴۳ است. اثر تتراد رابطه منفی با نسبت  $K/Rb$  نشان می‌دهد (شکل ۵-A)؛ از این رو، نمونه‌های جدایش‌یافته مقدار تتراد بیشتری دارند. نمونه‌های با نسبت  $K/Rb < 250$  اثرات تتراد مهمی نشان می‌دهند ( $TE_{1,3} > 1$ ). بررسی‌های سنگ‌نگاری مقطع‌های نازک این سنگ‌ها بازگوکننده افزایش دگرسانی بیوتیت، پتاسیم‌فلدسپار و پلاژیوکلاز است.

**نمودار  $K/Rb-TE_{1,3}$ :** نسبت  $K/Rb$  کندریتی برپایه Anders و Grevessem (۱۹۸۹) برابر ۲۴۲ است، و در بیشتر سنگ‌های پوسته‌ای این نسبت ۳۵۰-۱۵۰ گزارش شده است (Taylor, 1965). با افزایش درجه جدایش،  $Rb$  بیشتر وارد مذاب به‌جامانده شده و نسبت  $K/Rb$  در سیستم‌های ماگمایی بسیار تحول‌یافته کاهش می‌یابد (Irber, 1999). نسبت  $K/Rb$  معمولاً برای شناسایی تحول مذاب گرانیتی به‌کار برده می‌شود. در



شکل ۵- نمودارهای اثر تتراد ( $TE_{1,3}$ ) در برابر: (A) نسبت  $K/Rb$ ; (B) نسبت  $Zr/Hf$ ; (C) نسبت  $Eu/Eu^*$ ; (D) نسبت  $Sr/Eu$ ; (E) نسبت  $Y/Ho$  مربوط به نمونه‌های گرانیتی الوند. خط پر رنگ، مقدارهای کندریتی و خط چین، اثر تتراد بیش از ۱/۱ را نشان می‌دهد.

پس نمونه‌های بسیار جدایش‌یافته، مقدار تتراد بالاتری دارند. در پی کاهش غلظت Eu، نسبت Sr/Eu افزایش می‌یابد و از REE هم‌جوار پیروی نمی‌کند. این رفتار ناهماهنگ پیامد آنومالی منفی Eu یا نسبت  $Eu/Eu^*$  کمتر از ۱ است.

**نمودار Y/Ho-TE<sub>1,3</sub>:** نسبت Y/Ho در ترکیب کندریت برابر ۲۸ است (Pan, 1996) و این نسبت در گرانیتهای بررسی شده برابر ۲۵ تا ۳۲ است (میانگین ۲۸/۵). جدایش Y/Ho به‌هنگام جدایش گرانیتهای افزایش می‌یابد (شکل ۵-E). این نسبت ابزاری برای شناسایی رفتار عناصر فرعی ماگمایی است، که اندازه آنها که با شعاع و بار یونی کنترل نمی‌شود، مانند آنچه که در سیستم‌های آبدار دیده می‌شود (Irber, 1999). در یون‌های بسیار باردار که کمپلکس‌های قوی شیمیایی را می‌سازند، چگونگی فرایند جدایش به وضعیت الکترون‌ها و پیوندهای شیمیایی میان یک یون مرکزی و یک لیگاند (مانند: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, F و Cl) بستگی دارد (Bau, 1996).

### نتیجه‌گیری

بر پایه مفهوم اثر تتراد (TE<sub>1,3</sub>)، می‌توان اثر تتراد را در برابر پارامترهای ژئوشیمیایی نمایش داد. این پارامترها از پارامترهای حساس به جدایش مذاب گرانیتهی و پهنه‌های انتقالی ماگمایی-گرماپی شناخته شده‌اند. وابستگی اثر تتراد به نسبت‌های Y/Ho, K/Rb, Sr/Eu, Zr/Hf و  $Eu/Eu^*$ ، افزایش آرام اثر تتراد به‌هنگام جدایش گرانیته را نشان می‌دهد. در نمونه‌های گرانیتهی جدایش‌یافته‌تر (در اینجا گرانیتهای نوع S) اثر تتراد مهمی دیده می‌شود. در الگوهای REE گرانیتهی‌دهی توده نفوذی الوند، اثر تتراد M-شکل است. آنومالی منفی Eu در سنگ‌های بسیار جدایش‌یافته نشان‌دهنده آن است که جدایش Eu میان مذاب به‌جامانده و یک سیال آبدار دما بالا رخ داده‌است.

**نمودار Zr/Hf-TE<sub>1,3</sub>:** در میان عناصر فرعی، عناصر Hf و Zr همانندترین رفتار زمین‌شیمیایی را دارند. در گرانیتهای بررسی شده، نسبت Zr/Hf برابر ۱۵ تا ۴۶ (میانگین: ۳۱) است؛ این نسبت در ترکیب کندریت ۳۸ گزارش شده است (Anders and Grevessem, 1989). نسبت Zr/Hf با اثر تتراد یک رابطه منفی دارد و تنها در گرانیتهای با نسبت Zr/Hf کمتر از ۲۵ اثرات تتراد مهمی دیده می‌شود (شکل ۵-B). با افزایش جدایش مذاب سیلیکاته نسبت‌های Zr/Hf به‌سوی مقدارهای کوچک‌تر تغییر می‌کند. گرانیتهای با نسبت کمتر از ۲۰ دچار دگرسانی ماگمایی-گرماپی سختی شده‌اند (Dostal and Chatterjee, 2000).

**نمودار Eu/Eu\* -TE<sub>1,3</sub>:** ترسیم نسبت  $Eu/Eu^*$  در برابر اثر تتراد همخوانی منفی نشان می‌دهد (شکل ۵-C). همه نسبت‌های  $Eu/Eu^*$  کمتر از ۰/۲ گویای گرانیتهایی با اثر تتراد شاخص ( $TE_{1,3} > 1.10$ ) هستند.

**نمودار Sr/Eu-TE<sub>1,3</sub>:** نسبت Sr/Eu معمولاً برای توضیح جدایش ماگمایی به‌کار برده نمی‌شود؛ اما این زوج عناصر کمیاب رفتار ویژه‌ای در هنگام جدایش نشان می‌دهند و بازگوکننده اطلاعاتی درباره رفتار عناصر کمیاب هستند. نسبت Sr/Eu در این نمونه‌ها برابر ۹۵ تا ۱۲۴۵ است؛ اما بیشتر نسبت‌ها میان ۱۰۰ تا ۳۰۰ (میانگین: ۲۰۰؛ شکل ۵-D) هستند. این مقدار به ترکیب کندریت نزدیک است (۱۳۹؛ Anders and Grevessem, 1989). در این سیستم گرانیتهی، رفتار Sr و Eu کمابیش پیوسته است؛ هرچند Eu عنصری حساس به‌اندازه یونی است و برپایه فوگاسیته اکسیژن و دما شناخته می‌شود (Bau, 1991). ضریب توزیع مذاب/کانی برای Sr اندکی بیش از Eu است (Rollinson, 1993). عنصر Eu تا اندازه‌ای در مذاب به‌جامانده افزایش می‌یابد و در برابر Sr در هنگام جدایش گرانیته غنی می‌شود (کاهش نسبت Sr/Eu).

## منابع

- Akagi, T., Nakai, S., Shimiuzu, H. and Masuda, A. (1996) Constraints on the geochemical stage causing tetrad effect in kimuraite: comparative studies on kimuraite and its related rocks, from REE pattern and Nd isotope ratio. *Geochemical Journal* 30: 139–144.
- Akagi, T., Shabani, M. B. and Masuda, A. (1993) Lanthanide tetrad effect in kimuraite  $[\text{CaY}_2(\text{CO}_3)_4 \times 6\text{H}_2\text{O}]$ : Implication for a new geochemical index. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 2899–2905.
- Aliani, F., Maanijou, M., Sabouri, Z. and Sepahi, A. A. (2012) Petrology, geochemistry and geotectonic environment of the Alvand Intrusive Complex, Hamedan, Iran. *Chemie der Erde* 72: 363–383.
- Amidi, M. and Majidi, B. (1997) Explanatory Text of Hamadan Quadrangle Map Scale 1:250,000. Geological Survey of Iran, Tehran. Iran (in Persian).
- Anders, E. and Grevessem, N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 197–214.
- 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.
- 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.
- 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.
- Boynton, W. V. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements meteorite studies. In: *Rare Earth Element Geochemistry* (Ed., Henderson, P.) 63–114. Elsevier, Amsterdam.
- Class, C. and le Roex, A. (2008) Ce anomalies in Gough Island lavas – trace element characteristics of a recycled sediment component. *Earth and Planetary Science Letters* 265: 475–486.
- Cotton, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R. C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M. and Brousse, R. (1993) Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subareially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology* 119: 115–138.
- Dostal, J. and Chatterjee, A. K. (2000) Contrasting behavior of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada). *Chemical Geology* 163: 207–218.
- Fidelis, I. and Siekierski, S. (1966) The regularities in stability constants of some rare earth complexes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 28: 185–188.
- Ghasemi, A. and Talbot C. J. (2006) A new tectonic scenario for the Sanandaj–Sirjan Zone (Iran). *Journal of Asian Earth Science* 26: 683–693.
- Irber, W. (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb,  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ , 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. and Morteani, G. (1997) Experimental, geochemical, mineralogical and O-isotope constraints on the late-magmatic history of the Fichtelgebirge granites (Germany). *Geologische Rundschau* 86: 110–124.
- 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.
- Lee, S. G., Masuda, A. and Kim, H. S., (1994) An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon. *Chemical Geology* 114: 59–67.

- Masuda, A. and Akagi, T. (1990) Lanthanide tetrad effect observed in leuco-granites from China. *Geochemical Journal* 23: 245–253.
- Masuda, A. and Ikeuchi, Y. (1978) Lanthanide tetrad effect observed in marine environments. *Geochemical Journal* 13: 19–22.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T., (1987) Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types, *Wand M. Geochemical Journal* 21: 119–124.
- McLennan, S. M., Taylor, S. R. and Eriksson, K. A. (1983) Geochemistry of Archean shales from the Pilbara Supergroup, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47(7): 1211–1222.
- Meen, J. K. (1990) Negative Ce anomalies in Archean amphibolites and Laramide granitoids, southwestern Montana, U.S.A. *Chemical Geology* 81: 191–207.
- Pan, Y. (1996) 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 Bau M. *Contribution to Mineralogy Petrology* 128: 405–408.
- Peppard, D. F., Maso, G. W. and Lewey, S. (1969) A tetrad effect in liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31: 2271–2272.
- Rollinson, H. R. (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Scientific and Technical, London, England.
- Sabouri, Z. (2010) Study and systematic classification of the Alvand granites intrusion based on geochemical and mineralogical characteristics. M. Sc. Thesis, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran (in Persian).
- Sepahi, A. A. (1999) Petrology of Alvand plutonic complex with special reference on Granitoids. Ph. D. Thesis, University for Teacher Education of Tehran, Iran (in Persian).
- Shahbazi, H., Siebel, W., Pourmoafee, M., Ghorbani, M., Sepahi, A. A., Shang, C. K. and Vousoughi Abedini, M. (2010) Geochemistry and U–Pb zircon geochronology of the Alvand plutonic complex in Sanandaj-Sirjan Zone (Iran): new evidence for Jurassic magmatism. *Journal of Asian Earth Sciences* 39: 668–683.
- Taylor, S. R. (1965) The application of trace element data to problems in petrology. *Physics and Chemistry of the Earth* 6: 133–213.
- Torkain, A. (1995) Study of the Alvand pegmatites (Hamedan) based on petrographical and petrological characteristics. M. Sc. Thesis, Tehran University, Iran (in Persian).
- Valizadeh, M. V. and Cantagrel, J. M. (1975) Premières données radiométriques (K-Ar et Rb-Sr) sur les micas du complexe magmatique du mont Alvand, près d Hamadan (Iran occidental). *Comptes Rendus I: Academic Science* 281: 1083–1086.