

Coeficientes de distribuição de elementos-traço em clinopiroxênio e plagioclásio de *sills* basálticos da Formação Serra Geral, Brasil

Leonardo Cardoso RENNERT¹, Léo Afraneo HARTMANN², Wilson WILDNER³, Hans-Joachim MASSONNE⁴ & Thomas THEYE⁴.

¹Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: leorenner@gmail.com.

²Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: leo.hartmann@ufrgs.br.

³CPRM/SUREG-PA. Serviço Geológico do Brasil. Rua Banco da Província, 105, Santa Teresa, CEP 90840-030, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: wilson.wildner@cprm.gov.br

⁴Institut für Mineralogie und Kristallchemie, Stuttgart Universität. Azenbergstrasse 18, 70174, Stuttgart, Alemanha. E-mail: h-j.massone@mineralogie.uni-stuttgart.de, thomas.theye@mineralogie.uni-stuttgart.de.

Recebido em 01/2010. Aceito para publicação em 08/2011.

Versão online publicada em 11/06/2012 (www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br)

Resumo- A utilização de técnicas de microanálise (microsonda eletrônica - EPMA e ablação a LASER em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado - LA-ICP-MS) de elementos maiores, traços e terras raras em minerais ígneos amplia o conhecimento do coeficiente de distribuição "D" em porções de núcleo, intermédio e borda do cristal. Cristais de clinopiroxênio e plagioclásio de *sills* toleíticos da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná, Brasil, possuem correlações positivas entre muitos elementos maiores e traços. O plagioclásio possui em seu núcleo concentrações de SiO₂ e Na₂O (peso %) que aumentam para a borda e concentrações de Al₂O₃ e CaO (peso %) que diminuem do núcleo para a borda do cristal. Isto é corroborado pelas mesmas variações dos coeficientes de distribuição de Sr e Eu em decorrência de substituições destes elementos, nas posições estruturais do Na no plagioclásio. O clinopiroxênio mostra decréscimo nos conteúdos de MgO, Al₂O₃ e CaO (peso %) do núcleo para a borda, diminuição dos D de Ni, Zn e V e aumento das concentrações de FeO_{total} (peso %) do núcleo para a borda relacionados com o aumento do D de Sc, Y e ETR pesados. Este trabalho é inovador, pois apresenta o estudo de coeficientes de distribuição de elementos traços com controle espacial das análises, controlando-se desta forma, a influência de inclusões, fraturas e zoneamentos composicionais.

Palavras-chave: LA-ICP-MS, EPMA, coeficiente de distribuição, clinopiroxênio, plagioclásio, Formação Serra Geral.

Abstract- DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF TRACE ELEMENTS IN CLINOPYROXENE AND PLAGIOCLASE OF BASALTIC SILLS FROM SERRA GERAL FORMATION, BRAZIL. The use of an electron microprobe (EPMA) integrated with inductively coupled plasma mass spectrometer laser ablation (LA-ICP-MS) for the determination of major and trace elements in igneous minerals advances the knowledge of the distribution coefficients "D" in cores, intermediate portions and rims of crystals. Crystals of clinopyroxene and plagioclase of tholeiitic sills from the Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil, display positive correlations between many major and trace elements. Plagioclase has core concentrations of SiO₂ and Na₂O wt.% which increase to the rim and Al₂O₃ and CaO wt.% decreasing from the core to the rim, corroborated by similar variations of distribution coefficients of Sr and Eu as a result of substitution of these compatible elements for Na in the structure of plagioclase. Clinopyroxene has the decreases in MgO, Al₂O₃ and CaO wt.% core to the rim and decreased D of Ni, Zn and V, and to increased concentration of FeO_{total} wt.% core to the rim related increase in D of Sc, Y and HREE. This investigation is innovative because it presents the study of distribution coefficients of trace elements with spatial control of the analyses, taking into account the effect of inclusions, fractures and compositional zoning.

Keywords: LA-ICP-MS, EPMA, distribution coefficient, clinopyroxene, plagioclase, Serra Geral Formation.

1. Introdução

A utilização de técnicas analíticas pontuais como a microsonda eletrônica (*electron probe micro-analysis* - EPMA) e a ablação a LASER em espectrô-

metro de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) expandem horizontes para o entendimento da distribuição de elementos em minerais ígneos. Os processos de difusão cristalina de elementos maiores e traços e seus respectivos coefici-

entes de distribuição foram, em parte, determinados entre os anos de 1960 e 1980 por análises de fenocristais retirados da amostra, moídos e posteriormente analisados por fluorescência de raios-X (FRX) ou por absorção atômica (AAS). Com isso, os resultados obtidos não possuem resolução espacial necessária para evitar a contaminação de fases presentes em fraturas, inclusões minerais e zoneamentos químicos.

A utilização do LA-ICP-MS a partir da década de 80 possibilitou a solução desses problemas através de micro-análises de 20 a 80 µm de diâmetro evitando estas áreas em especial. Contudo, até o final do século XX, poucos estudos foram realizados com o objetivo de calcular os diferentes valores do coeficiente de distribuição de elementos traços em zoneamento de minerais ígneos, sendo determinado um valor único de D de um elemento para um determinado mineral. O coeficiente de distribuição é definido por: $D_i^{\text{mineral}} = C_i^{\text{mineral}} / C_i^{\text{rocha}}$, onde D é o coeficiente de distribuição e C é a concentração do elemento traço i em ppm ou peso %.

No presente estudo, a distribuição de elementos maiores, menores e traços nos minerais em clinopiroxênio e plagioclásio foi determinada e quantificada. Foi calculado o coeficiente de distribuição de elementos traços os diversos zoneamentos de núcleo, intermédio e borda de cristais coexistentes de plagioclásio e clinopiroxênio com zoneamento normal e reverso em doze amostras de rocha. Uma seleção das quatro amostras de rochas de *sills* toleíticos de diferentes porções da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná, Brasil, foi utilizada no presente trabalho, pois duas amostras apresentam zoneamento normal e dois zoneamentos reversos. As quatro amostras exemplificam a variabilidade encontrada. Os valores de D nestas diferentes porções do cristal refletem as variações químicas da fusão (líquido) no momento da cristalização e o estabelecimento de equilíbrio parcial do cristal com o líquido.

2. Metodologia

2.1. Petrografia

De modo geral as amostras selecionadas possuem cor variando de cinza a cinza escuro, textura hialocristalina, afanítica a fanerítica média a grossa, com fenocristais isolados de clinopiroxênio e plagioclásio em quantidades menores que 1%. Observa-se a ocorrência de exsoluções de ilmenita e Ti magnetita, calcopirita e apatita em menores proporções.

A amostra WW-223-A possui fenocristais de clinopiroxênio e plagioclásio com tamanho máximo de 1,5 e 2,5 mm, respectivamente. Cristais de clinopiroxênio e plagioclásio apresentam tamanho médio de 0,2 a 0,4 mm, 28 e 26 % de abundância, e matriz (41%) microcristalina a criptocristalina. A amostra KN-141 possui fenocristais de clinopiroxênio com tamanho máximo de 2 mm e plagioclásio com 2,2 mm. Os cristais de plagioclásio e clinopiroxênio com tamanho médio de 0,6 a 0,5 mm totalizam, respectivamente, 19 e 28 % na amostra. A matriz microcristalina a criptocristalina é composta por cristais de plagioclásio e clinopiroxênio. Fenocristais de plagioclásio e clinopiroxênio são identificados na amostra KN-161 com tamanho máximo de 3 a 2,5 mm. Os cristais de plagioclásio e clinopiroxênio possuem dimensões médias de 0,8 a 0,5 mm, e abundância de 30 a 23 %, respectivamente. A matriz é composta de cristais de plagioclásio e clinopiroxênio microcristalina totalizando 38 %. A amostra KN-171 possui cristais de clinopiroxênio e plagioclásio com tamanho médio de 0,8 a 1,2 mm e modal de 24 e 42 %, respectivamente. Ocorrem fenocristais de plagioclásio com tamanho máximo de 4,5 mm e clinopiroxênio com 7 mm em matriz composta por cristais de plagioclásio e clinopiroxênio totalizando 26 % de material microcristalino.

2.2. LASER ablation ICP-MS – Elementos traço

Para as análises de elementos traços foram selecionados dois cristais de plagioclásio e dois cristais de clinopiroxênio em cada amostra, totalizando 217 pontos analisados por LA-ICP-MS para os elementos traços (Li, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U e ETR). Estas análises foram realizadas no Institute für Mineralogie, Würzburg Universität, Alemanha. O LASER utilizado foi o modelo New Wave (Merchantek) 266 LUV, 266 nm conectado a um analisador quadrupolo MS Agilent 7500i, potência do plasma 1250 W, fluxo de gás (Ar) 1,3 L/min, gás do plasma (Ar) 14,9 L/min, gás auxiliar (Ar) 0,9 L/min (Tab. 1).

As crateras geradas pela ablação do LASER possuem 50 µm de diâmetro e profundidade variável (até 80 µm), com taxa de repetição 10 Hz, energia do LASER = 0,87-1.10 mJ, densidade do LASER 44-53 J/cm².

Para a calibração externa foi utilizada pastilha de padrão NIST 612, 50 ppm, com valores fornecidos por Pearce *et al.* (1997). Outros padrões

também foram utilizados para melhoria da acuracidade das medidas: NIST 614, e outra pastilha NIST 612. Para os padrões internos foram utilizadas medidas de SiO₂ por EPMA. Os resultados foram calculados pelo programa GLITTER versão 3.0 *On-line Interactive Data Reduction for the LA-ICP-MS*, Macquarie Research Ltd., 2000.

As imagens de elétrons retroespalhados (BSE) serviram para a seleção das posições de análises dos elementos traços e terras raras. A caracterização do zoneamento foi essencial para o entendimento do fracionamento do magma e formação dos cristais de plagioclásio e clinopiroxênio.

Tabela 1. Parâmetros e protocolos de operação do LA-ICP-MS nas análises de elementos traços e ETR em cristais de plagioclásio e clinopiroxênio (valores a partir de Pearce *et al.*, 1997).

<i>Parâmetros do laser</i>	
Laser da ablação	New Wave (Merchantek) 266 LUV
Comprimento de onda	266 nm
Energia do laser	0,87 ⁻¹ .10 mJ
Densidade do laser	44-53 J/cm ²
Taxa de repetição	10 Hz
Diâmetro da cratera do laser	45-50 µm
Ablação	<i>Spots</i> individuais
<i>Parâmetros do ICP-MS</i>	
ICP-MS	Agilent 7500i Quadrupolo MS
Potência do plasma	1250 W
Fluxo de gás alimentador	Ar 1,3 L/min
Fluxo de gás do plasma	Ar 14,9 L/min
Fluxo de gás auxiliar	Ar 0,9 L/min
<i>Protocolo de análises</i>	
Modo de escaneamento	Pico máximo
Duração das análises	Medida instrumental de 18 s + medida de <i>background</i> Medida do mineral 22 s
Calibrações externas	Pastilha NIST 612, 50 ppm*
Padrões internos	Medidas de SiO ₂ em EPMA
Outros padrões	NIST 614 Outra pastilha NIST 612
Cálculo	GLITTER Versão 3.0

Valores a partir de Pearce *et al.*, 1997.

2.3 EPMA – Elementos maiores

As análises de EPMA incluem cristais de plagioclásio e clinopiroxênio de 12 amostras de *sills* da Formação Serra Geral, realizadas no Institute für Mineralogie und Kristalchemie, Stuttgart Universität, Alemanha. Estas análises foram obtidas em lâminas delgadas, revestidas por uma fina camada de carbono para melhor condutividade do feixe de elétrons e analisadas duas a duas. A microsonda utilizada foi o modelo CAMEXA SX-100, equipada com 5 espectrômetros

WDS de alta resolução e um espectrômetro EDS. As condições analíticas para estes silicatos foram: diâmetro do feixe em 1 µm, corrente *Faraday* em 15 nA, aceleração de voltagem em 15 kV. Espectrômetro SP1 – TAP (Al e Si), SP2 – LLIF (Fe, Ni e Mn), SP3 – LPET (Ti e Cr), SP4 – TAP (Na e Mg) e SP5 – PET (K e Ca). Os padrões de calibração foram: Diopsídio para Si, Mg e Ca; Cordierita para Al; Fe₂O₃ para Fe; NiO para Ni; Rutilo para Ti; Cr₂O₃ para Cr; Rodocrosita para Mn; Albita para Na e Ortoclásio para K. Tempo de contagem em 20 s no pico para todos os elementos exceto para o Na (10 s) e conta-

gem de *background* em 20 s para Al, Si, Mn e Fe, 10 s para Ni, Ti, Cr, Mg, K e Ca e 10 s para Na em cada lado do *background*.

Simultaneamente à aquisição dos dados de geoquímica de elementos maiores na microsonda, foram realizadas aquisições de imagens de elétrons retroespalhados (BSE), totalizando cerca de 180 imagens. As condições analíticas para a aquisição das imagens foram 15 kV e 15 nA, variando o brilho, contraste e gama para melhor individualização dos cristais. Os óxidos selecionados para as análises dos cristais de clinopiroxênio e plagioclásio foram: K_2O , FeO_{total} , Na_2O , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , Cr_2O_3 , NiO , MgO e SiO_2 , totalizando cerca de 680 pontos de análises, com tempo de leitura individual em 180 s.

Também foram desenvolvidos mapas de distribuição de raios-X característicos para os elementos K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti e Al em cristais de plagioclásio e clinopiroxênio.

3. Resultados analíticos

As imagens BSE fornecem detalhes dos minerais através do contraste de tons de cinza em função do número atômico médio (Z) por pixel nas fases contidas na amostra. A figura 1 mostra duas imagens BSE que identificam as posições de

análises de EPMA e LA-ICP-MS de cristais de plagioclásio e clinopiroxênio em duas amostras de diferentes *sills*. São identificadas fraturas, zoneamento químico e inclusões minerais nos perfis A-A' e B-B'.

Na amostra KN-141-3-LA (Fig. 1) são identificados cristais de plagioclásio, apatita e clinopiroxênio e a coexistência, em detalhe, de cristais de clinopiroxênio, nos quais foram realizadas análises de EPMA (círculos cheios 71 a 76) nos perfis A-A' e B-B' do cristal. Estes resultados analíticos são mostrados na tabela 2. Estas análises de EPMA utilizaram *spots* de 1 μm de diâmetro, com isso, foram evitados zoneamento de alteração e fraturas (linhas pretas). Os cristais de clinopiroxênio analisados são quimicamente classificados em augita nas porções de centro e intermédio e pigeonita na porção de borda.

Na figura 1B (amostra KN-161-1-LA), é detalhado o núcleo do cristal de plagioclásio no qual foram realizadas análises de EPMA (círculos cheios 1 a 14) realizando dois perfis A-A' e B-B' do núcleo para a borda, identificando 9 diferentes zoneamentos químicos. As fraturas observadas na porção superior do cristal de plagioclásio são preenchidas por clinopiroxênio, com tons de cinza claro na imagem BSE, que difere das fraturas no clinopiroxênio da amostra KN-141-3-LA.

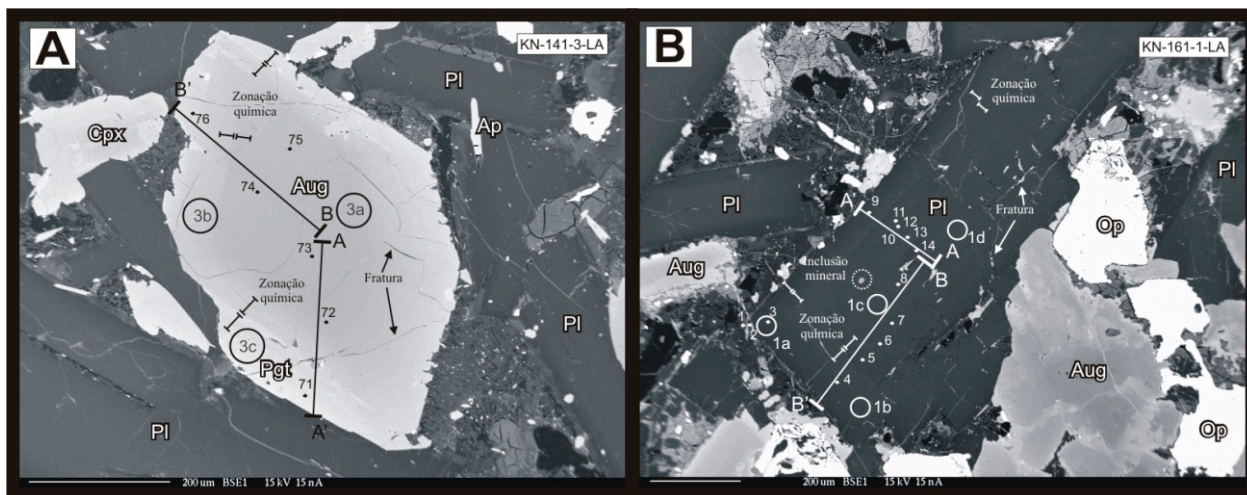


Figura 1. Imagens BSE de cristais de clinopiroxênio e plagioclásio. A: cristal de clinopiroxênio com zonações de borda. B: cristal de plagioclásio com zoneamento oscilatório e levemente fraturado. Círculos não preenchidos (análises de LA-ICP-MS), círculos preenchidos análises de EPMA. Abreviações recomendadas pela IUGS: Pl=plagioclásio, Aug=augita, Pgt=pigeonita e Op=mineral opaco. Perfis A-A' e B-B'' para cristal de clinopiroxênio e plagioclásio.

A figura 2 mostra imagem BSE e mapa de raios-X característicos de cristais de plagioclásio e clinopiroxênio. Perfil C-C' em cristal de clinopiroxênio (Fig. 2A) identifica análises de EPMA (círculos cheios 87 a 103) e análises de LA-

ICP-MS (círculos abertos 4A, 4B, 4C e 4D). Esta figura mostra um zoneamento reverso, identificada pelas porções de núcleo de pigeonita, intermédio de augita e borda de pigeonita novamente. Após as análises de LA-ICP-MS, foram

realizadas análises de EPMA para elementos maiores e mapas de raios-X característicos do Ca (Fig. 2C) e Mg (Fig. 2E) para este cristal de clinopiroxênio. A tabela 2 mostra os resultados de elementos maiores, traços e D da amostra KN-141-3-LA, que possui fracionamento normal, com porções de núcleo mais ricas em Mg e Ca e porções de borda mais ricas em Fe com diferenças de até 73 % da borda para o núcleo (Figs. 3B, 3C e 3D). Variações no D de elementos compatíveis como o

Sc, V, Ni, Zn, Y e ETR pesados derivam de substituições ocorridas durante a cristalização em diversas posições estruturais octaédricas: Fe^{2+} (0.64 Å), Mg^{2+} (0.65 Å), Ca^{2+} (0.99 Å) e Al^{3+} (0.50 Å).

Os valores das análises de EPMA e LA-ICP-MS do cristal de clinopiroxênio (KN-171-4-LA) (Tab. 2) mostram que este cristal possui zoneamento irregular dos elementos Ca (Fig. 2C) e Mg (Fig. 2E).

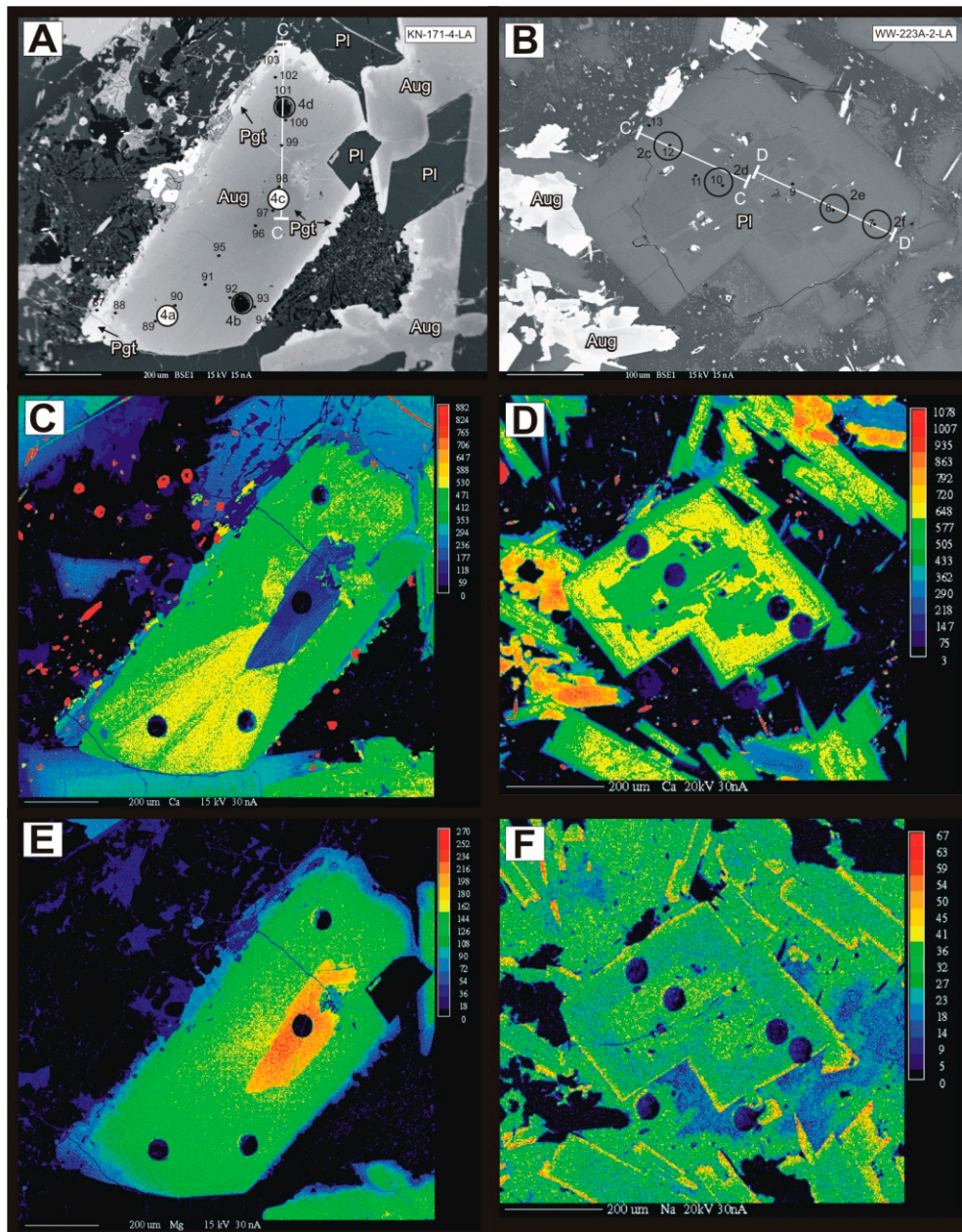


Figura 2. Imagens de BSE de cristais de clinopiroxênio e plagioclásio. A: cristal de clinopiroxênio com zoneamento reverso. B: cristal de plagioclásio com zoneamento reverso. Círculos não preenchidos (análises de LA-ICP-MS), círculos preenchidos análises de EPMA. Abreviações recomendadas pela IUGS: PI=plagioclásio, Aug=augita, Pgt=pigeonita e Op=mineral opaco. Perfis B-B' e C-C' para cristal de clinopiroxênio e plagioclásio. Mapas de distribuição de raios-X característicos nos cristais de clinopiroxênio e plagioclásio (C e D) Ca, (E) Mg e (F) Na mostrando os *spots* das análises de LA-ICP-MS.

Tabela 2. Elementos maiores (EPMA peso %), elementos traço e ETR (LA-ICP-MS ppm) e seus respectivos coeficientes de distribuição D em zoneamento de núcleo, intermédio e borda de cristais de clinopiroxênio.

Amostra	KN-141-3-LA - Clinopiroxênio 3							KN-171-4-LA - Clinopiroxênio 4							
	Borda	Inter	Núcleo	Rocha	D			Interm.	Interm.	Interm.	Média	Núcleo	Rocha	D	
	3c aug	3b aug	3a aug	Total	Borda	Interm.	Núcleo	4a aug	4b aug	4d aug		4c pgt	Total	Interm.	Núcleo
SiO ₂	47,80	48,52	49,69	50,02	0,96	0,97	0,99	49,58	49,86	50,30	49,91	52,58	51,67	0,97	1,02
Al ₂ O ₃	0,86	1,25	1,49	13,00	0,07	0,10	0,11	1,34	1,80	1,50	1,55	0,81	12,85	0,12	0,06
FeO _{calc}	23,11	18,26	13,36	13,39	1,73	1,36	1,00	17,12	15,15	17,10	16,46	18,46	13,47	1,22	1,37
MgO	10,56	12,08	15,13	5,19	2,03	2,33	2,91	12,65	13,62	14,74	13,67	22,52	4,60	2,97	4,89
CaO	14,07	16,91	17,26	9,44	1,49	1,79	1,83	16,84	17,06	14,79	16,23	4,43	8,88	1,83	0,50
Na ₂ O	0,12	0,24	0,27	2,36	0,05	0,10	0,11	0,22	0,22	0,22	0,22	0,04	2,43	0,09	0,02
K ₂ O	0,01	0,01	0,00	1,07	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95	0,00	0,00
TiO ₂	0,65	0,86	0,92	2,57	0,25	0,34	0,36	0,93	1,06	0,93	0,97	0,36	2,59	0,38	0,14
Total	100,00	100,00	100,00	100,37				100,00	100,00	100,00		100,00	100,20		
Sc	130,00	130,00	115,00	37,00	3,51	3,51	3,11	172,00	167,00	144,00	161,00	50,50	41,00	3,93	1,23
Ti	4673,00	6977,00	6555,00	15420,00	0,30	0,45	0,43	6705,00	7399,00	6218,00	6774,00	2399,00	15558,00	0,44	0,15
V	153,00	411,00	536,00	481,00	0,32	0,85	1,11	420,00	662,00	561,00	547,67	210,00	420,00	1,30	0,50
Cr	2,10	3,20	1,59	95,00	0,02	0,03	0,02	3,00	6,99	7,18	5,72	163,00	47,00	0,12	3,47
Co	55,40	57,40	55,40	49,00	1,13	1,17	1,13	67,90	64,20	67,40	66,50	84,90	42,00	1,58	2,02
Ni	33,60	65,50	87,40	34,00	0,99	1,93	2,57	59,60	89,90	90,90	80,13	212,00	16,00	5,01	13,25
Cu	1,00	1,50	0,95	202,00	0,00	0,01	0,00	1,00	0,72	0,78	0,83	1,30	229,00	0,00	0,01
Zn	129,00	76,90	52,40	99,00	1,30	0,78	0,53	78,20	62,90	64,10	68,40	93,60	105,00	0,65	0,89
Rb	0,07	0,10	0,08	22,80	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04	0,06	0,05	0,06	20,74	0,00	0,00
Sr	13,80	20,20	15,70	370,87	0,04	0,05	0,04	14,10	12,90	9,07	12,02	1,09	230,27	0,05	0,00
Y	73,80	26,70	16,60	34,60	2,13	0,77	0,48	31,10	27,10	24,60	27,60	5,02	45,01	0,61	0,11
Zr	53,40	23,10	14,20	175,64	0,30	0,13	0,08	24,60	24,30	18,70	22,53	2,48	206,04	0,11	0,01
Nb	0,14	0,12	0,06	18,91	0,01	0,01	0,00	0,09	0,06	0,05	0,06	0,03	16,57	0,00	0,00
Mo	0,12	0,38	0,18	2,00	0,06	0,19	0,09	0,32	0,20	0,19	0,24	0,23	2,00	0,12	0,12
Cs	0,04	0,06	0,04	0,20	0,20	0,30	0,20	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,20	0,12	0,20
Ba	0,35	0,35	0,35	377,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,20	0,15	0,19	0,24	272,00	0,00	0,00
La	5,96	1,56	0,96	23,98	0,25	0,07	0,04	1,55	1,00	1,18	1,24	0,03	23,88	0,05	0,00
Ce	20,30	5,98	3,53	52,77	0,38	0,11	0,07	5,42	4,24	3,71	4,46	0,24	52,87	0,08	0,00
Pr	3,73	1,35	0,65	6,30	0,59	0,21	0,10	1,25	0,89	0,85	1,00	0,06	6,59	0,15	0,01
Nd	22,50	8,36	4,91	27,50	0,82	0,30	0,18	8,49	6,55	4,82	6,62	0,30	29,59	0,22	0,01
Sm	7,07	3,79	2,06	6,05	1,17	0,63	0,34	2,83	2,44	2,01	2,43	0,27	7,29	0,33	0,04
Eu	1,52	0,87	0,46	2,07	0,73	0,42	0,22	0,84	0,75	0,54	0,71	0,04	2,39	0,30	0,02
Gd	10,80	5,53	1,95	6,37	1,70	0,87	0,31	4,99	3,67	3,29	3,98	0,29	8,28	0,48	0,04
Tb	1,95	0,78	0,44	1,02	1,90	0,76	0,43	0,93	0,64	0,57	0,71	0,12	1,44	0,49	0,09
Dy	11,70	5,41	3,18	5,85	2,00	0,92	0,54	6,59	5,33	4,47	5,46	1,04	8,22	0,66	0,13
Ho	2,77	1,21	0,55	1,17	2,37	1,04	0,47	1,49	0,91	0,93	1,11	0,31	1,62	0,69	0,19
Er	7,45	3,19	1,69	3,44	2,16	0,93	0,49	3,84	2,88	2,45	3,06	0,81	4,94	0,62	0,16
Tm	1,17	0,33	0,18	0,49	2,40	0,68	0,37	0,55	0,33	0,35	0,41	0,09	0,70	0,59	0,13
Yb	6,99	2,87	1,36	3,05	2,29	0,94	0,45	3,60	2,42	2,43	2,82	0,54	4,30	0,66	0,13
Lu	1,49	0,38	0,26	0,43	3,47	0,89	0,61	0,45	0,38	0,28	0,37	0,07	0,62	0,60	0,11
Hf	1,89	1,24	0,87	4,61	0,41	0,27	0,19	1,06	1,04	1,00	1,03	0,20	5,51	0,19	0,04
Ta	0,02	0,04	0,02	1,08	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	1,02	0,03	0,03
Pb	4,82	0,97	0,20	3,00	1,61	0,32	0,07	1,29	0,56	2,09	1,31	2,78	15,00	0,09	0,19
Th	0,16	0,05	0,02	2,68	0,06	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	2,27	0,01	0,01
U	0,03	0,03	0,02	0,56	0,05	0,05	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,46	0,04	0,04

Interm= intermédio, aug=augita and pgt=pigeonita.

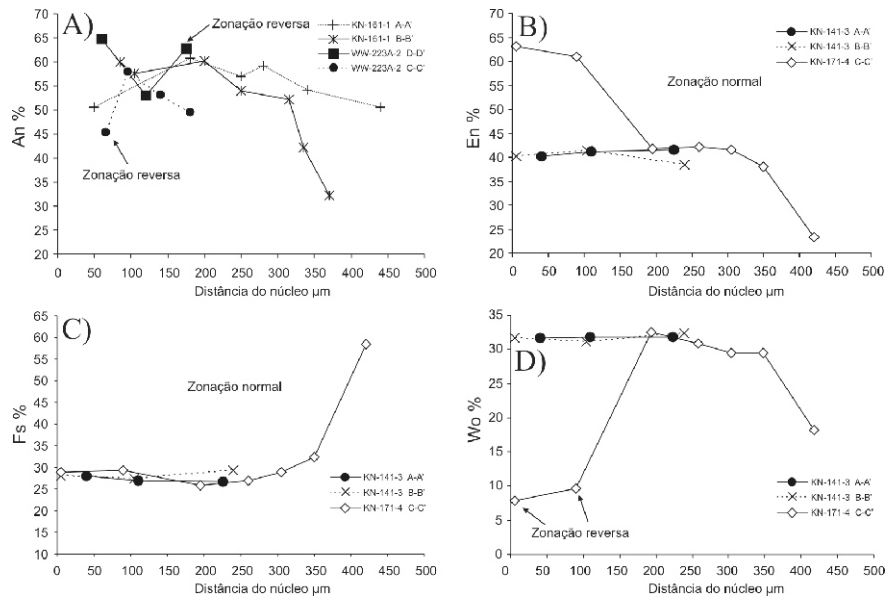


Figura 3. Diagramas binários de distribuição de An, En, Fs e Wo % versus distância do núcleo (μm). A: amostras de plagioclásios com variações de Ca em zoneamento reverso. B: amostras de clinopiroxênio identificando zoneamento normal de Mg do núcleo para a borda. C: variação normal da distribuição de Fe do núcleo para a borda em amostras de clinopiroxênio. D: variação da distribuição de Ca em cristais de clinopiroxênio de zoneamento reverso.

Tabela 3. Elementos maiores (EPMA peso %), elementos traço e ETR (LA-ICP-MS ppm) e seus respectivos coeficientes de distribuição D em zoneamento de núcleo, intermédio e borda de cristais de plagioclásio.

Amostra	WW-223A-2-LA - plagioclásio 2								KN-161-1-LA - plagioclásio 1										
	Interm.		Média	Núcleo		Média	Rocha Total	D		Borda		Núcleo		Média	Rocha Total	D			
	2c	2f		2d	2e			Interm.	Núcleo	1a	1b	1c	1d			Borda	Interm.	Núcleo	
SiO ₂	52,37	51,77	52,07	54,76	54,02	54,39	54,76	0,95	0,99	55,53	53,54	52,43	53,81	53,12	51,96	1,07	1,03	1,02	
Al ₂ O ₃	27,90	28,55	28,22	26,70	27,23	26,96	12,29	2,30	2,19	25,98	27,01	28,07	26,92	27,49	13,09	1,98	2,06	2,10	
FeO _{calc}	0,89	1,02	0,95	0,64	0,63	0,64	13,34	0,07	0,05	0,55	0,62	0,53	0,53	0,53	13,18	0,04	0,05	0,04	
MgO	0,12	0,13	0,13	0,12	0,10	0,11	3,32	0,04	0,03	0,05	0,12	0,11	0,11	0,11	4,62	0,01	0,03	0,02	
CaO	12,25	13,02	12,64	10,47	11,22	10,85	7,38	1,71	1,47	9,01	11,12	12,17	10,65	11,41	8,81	1,02	1,26	1,30	
Na ₂ O	4,62	4,04	4,33	5,49	5,19	5,34	2,72	1,59	1,96	6,42	5,39	4,74	5,42	5,08	2,54	2,53	2,12	2,00	
K ₂ O	0,41	0,35	0,38	0,56	0,48	0,52	1,15	0,33	0,45	0,57	0,32	0,33	0,49	0,41	0,99	0,58	0,32	0,41	
TiO ₂	0,05	0,06	0,05	0,08	0,07	0,08	1,92	0,03	0,04	0,06	0,08	0,06	0,04	0,05	2,15	0,03	0,04	0,02	
Total	100,00	100,00		100,00	100,00		99,82			100,00	100,00	100,00	100,00		100,04				
Sc	1,00	0,84	0,92	1,08	0,87	0,97	39,00	0,02	0,02	2,52	0,74	0,86	0,79	0,83	39,00	0,06	0,02	0,02	
Ti	709,00	461,00	585,00	645,00	459,00	552,00	11520,00	0,05	0,05	551,00	690,00	523,00	437,00	480,00	12918,00	0,04	0,05	0,04	
V	6,36	4,36	5,36	3,26	2,36	2,81	550,00	0,01	0,01	1,57	6,01	6,54	5,07	5,81	377,00	0,00	0,02	0,02	
Co	2,32	1,57	1,95	2,91	1,63	2,27	47,80	0,04	0,05	1,05	0,90	0,81	0,74	0,78	48,00	0,02	0,02	0,02	
Ni	0,36	0,31	0,33	0,66	0,32	0,49	6,10	0,05	0,08	0,29	0,29	0,29	0,27	0,28	20,00	0,01	0,01	0,01	
Cu	20,40	11,80	16,10	27,50	10,80	19,15	140,70	0,11	0,14	2,17	2,48	3,73	3,08	3,41	208,00	0,01	0,01	0,02	
Zn	9,34	12,90	11,12	12,00	8,78	10,39	51,00	0,22	0,20	8,80	6,96	4,60	4,87	4,74	102,00	0,09	0,07	0,05	
Rb	27,90	12,30	20,10	20,60	9,62	15,11	61,70	0,33	0,24	1,02	0,57	0,54	0,61	0,57	24,77	0,04	0,02	0,02	
Sr	436,00	309,00	372,50	527,00	387,00	457,00	227,70	1,64	2,01	812,00	716,00	504,00	443,00	473,50	301,71	2,69	2,37	1,57	
Y	1,57	0,55	1,06	1,36	0,63	0,99	32,40	0,03	0,03	2,87	0,17	0,12	0,15	0,14	36,78	0,08	0,00	0,00	
Zr	19,60	5,09	12,35	10,80	3,65	7,23	179,60	0,07	0,04	1,47	0,06	0,03	0,03	0,03	173,96	0,01	0,00	0,00	
Nb	2,09	0,65	1,37	1,23	0,46	0,85	12,50	0,11	0,07	0,07	0,07	0,03	0,03	0,03	15,48	0,00	0,00	0,00	
Mo	0,16	0,09	0,13	0,19	0,09	0,14	1,60	0,08	0,09	0,16	0,16	0,16	0,10	0,13	2,00	0,08	0,08	0,07	
Cs	1,14	0,33	0,73	0,96	0,31	0,64	2,30	0,32	0,28	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,20	0,15	0,10	0,15	
Ba	183,00	115,00	149,00	237,00	161,00	199,00	454,70	0,33	0,44	418,00	140,00	79,00	77,80	78,40	356,00	1,17	0,39	0,22	
La	4,42	2,05	3,24	4,19	2,48	3,34	23,50	0,14	0,14	4,12	1,19	0,90	0,73	0,81	22,13	0,19	0,05	0,04	
Ce	13,60	4,25	8,93	9,83	5,71	7,77	53,00	0,17	0,15	8,37	2,10	1,48	1,37	1,43	48,40	0,17	0,04	0,03	
Pr	1,09	0,43	0,76	0,83	0,52	0,67	6,87	0,11	0,10	0,78	0,18	0,16	0,18	0,17	5,84	0,13	0,03	0,03	
Nd	3,32	1,34	2,33	2,48	1,98	2,23	28,80	0,08	0,08	3,14	0,70	0,66	0,63	0,65	25,24	0,12	0,03	0,03	
Sm	0,58	0,24	0,41	0,48	0,21	0,35	6,32	0,06	0,05	0,85	0,12	0,13	0,09	0,11	5,73	0,15	0,02	0,02	
Eu	0,90	0,51	0,70	1,24	0,80	1,02	1,55	0,45	0,66	3,54	0,86	0,44	0,27	0,35	1,94	1,82	0,44	0,18	
Gd	0,36	0,20	0,28	0,26	0,10	0,18	6,25	0,04	0,03	0,84	0,12	0,14	0,10	0,12	6,04	0,14	0,02	0,02	
Tb	0,06	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	1,10	0,04	0,03	0,10	0,01	0,02	0,01	0,02	1,02	0,10	0,01	0,01	
Dy	0,37	0,10	0,23	0,16	0,12	0,14	6,09	0,04	0,02	0,52	0,06	0,06	0,07	0,07	5,91	0,09	0,01	0,01	
Ho	0,06	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	1,13	0,04	0,02	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	1,15	0,10	0,01	0,01	
Er	0,21	0,06	0,13	0,09	0,05	0,07	3,20	0,04	0,02	0,27	0,04	0,04	0,02	0,03	3,58	0,08	0,01	0,01	
Tm	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,45	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,51	0,05	0,02	0,02	
Yb	0,15	0,07	0,11	0,13	0,03	0,08	3,12	0,04	0,03	0,24	0,05	0,05	0,04	0,05	3,21	0,07	0,02	0,01	
Lu	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,44	0,04	0,03	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	0,47	0,10	0,02	0,03	
Hf	0,26	0,10	0,18	0,22	0,07	0,14	4,80	0,04	0,03	0,08	0,05	0,04	0,05	0,05	4,42	0,02	0,01	0,01	
Ta	0,11	0,03	0,07	0,05	0,03	0,04	0,70	0,10	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,91	0,01	0,01	0,01	
Pb	6,60	8,29	7,45	6,97	5,52	6,25	1,40	5,32	4,46	1,73	1,24	1,49	4,23	2,86	13,00	0,13	0,10	0,22	
Th	0,91	0,29	0,60	0,42	0,23	0,33	7,70	0,08	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	2,44	0,01	0,00	0,01	
U	0,60	0,22	0,41	0,50	0,16	0,33	1,50	0,27	0,22	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,47	0,02	0,02	0,03	

Interm= intermédio.

A tabela 3 mostra a distribuição dos elementos maiores e traços em cristais de plagioclásio com zoneamento normal e reverso. As concentrações de SiO₂ e Na₂O (peso %) aumentam do núcleo para borda e concentrações de Al₂O₃ e CaO (peso %) diminuem do núcleo para a borda do cristal. Contudo, a amostra WW-223A-2-LA (Fig. 2B) possui zoneamento inverso, evidenciada pela diminuição das concentrações de Al₂O₃, FeO_{total}, MgO e CaO (peso %) da borda para o núcleo do cristal e aumento das concentrações de SiO₂, Na₂O, K₂O e TiO₂ (peso %) da borda para o núcleo.

Nos elementos traço e terras raras, esta correlação também é identificada, principalmente nos elementos compatíveis no plagioclásio, D > 1

(Sr e Eu). Estes elementos possuem correlações positivas com o elemento Na em substituições no sistema Ca²⁺Al³⁺ ↔ Na⁺Si⁴⁺. A semelhança das características físico-químicas destes elementos com o Na⁺ (0,95 Å octaédrica) são identificadas quando comparamos a distribuição destes elementos nos zoneamentos de borda, intermédio e núcleo dos cristais de plagioclásio estudados. Esta correlação de elementos maiores e traços com as diferentes zoneamentos dos minerais são identificadas na figura 3A.

A tabela 4 mostra os valores do coeficiente de distribuição para minerais de clinopiroxênio e plagioclásio em basaltos e andesitos basálticos, obtidas por diversos autores nas últimas décadas.

Tabela 4. Coeficientes de distribuição D de clinopiroxênio e plagioclásio em basalto e andesito basáltico compilados por 37 autores. Em branco=não encontrado.

	Clinopiroxênio		Plagioclásio			Clinopiroxênio		Plagioclásio	
	Basalto	Andesito basáltico	Basalto	Andesito basáltico		Basalto	Andesito basáltico	Basalto	Andesito basáltico
Sc	1,42 ⁽¹⁾ -3,3 ⁽²⁾	2,2-3,5 ⁽³⁾	0,008 ⁽²⁾ -0,1 ⁽⁴⁾		Ce	0,017 ⁽²⁶⁾ -1,05 ⁽²⁸⁾	0,09 ⁽²⁹⁾ -0,58 ⁽²⁰⁾	0,016 ⁽¹⁷⁾ -0,2 ⁽¹¹⁾	0,06 ⁽⁸⁾ -0,14 ⁽⁷⁾
Ti	0,37 ⁽¹⁾ -0,45 ⁽⁵⁾	0,19-0,34 ⁽³⁾	0,038 ⁽⁶⁾	0,04-0,057 ⁽⁷⁾	Pr	0,04 ⁽³⁰⁾ -0,626 ⁽⁹⁾	0,635-1,012 ⁽²⁰⁾	0,063 ⁽¹⁹⁾ -0,17 ⁽¹¹⁾	0,035-0,13 ⁽⁷⁾
V	0,74 ⁽⁶⁾ -4,82 ⁽¹⁾	0,5-7,2 ⁽⁸⁾	0,01 ⁽⁶⁾	0,022-0,032 ⁽⁷⁾	Nd	0,06 ⁽³⁰⁾ -0,69 ⁽²⁸⁾	0,5 ⁽⁸⁾ -1,31 ⁽²⁰⁾	0,014 ⁽¹⁷⁾ -0,168 ⁽¹⁹⁾	0,026 ⁽⁷⁾ -0,15 ⁽⁸⁾
Cr	2,94-26,91 ⁽⁹⁾	9,7 ⁽³⁾ -70 ⁽⁸⁾	0,02 ⁽⁶⁾ -0,6 ⁽⁴⁾	0,075 ⁽⁷⁾	Sm	0,462 ⁽⁵⁾	0,50 ⁽³⁶⁾ -0,445 ⁽³⁷⁾	0,067 ⁽³⁶⁾ -0,072 ⁽³⁷⁾	0,0394 ⁽³⁷⁾
Mn	0,55-1,31 ⁽¹²⁾	1,2-1,8 ⁽³⁾	0,04 ⁽¹³⁾ -0,07 ⁽⁶⁾		Eu	0,2 ⁽³⁰⁾ -0,87 ⁽¹⁸⁾	0,09 ⁽⁸⁾ -1,2 ⁽²⁰⁾	0,062 ⁽¹⁹⁾ -1,526 ⁽¹⁸⁾	0,06 ⁽⁸⁾ -0,79 ⁽⁷⁾
Co	0,68-1,22 ⁽¹²⁾	1,2 ⁽¹⁰⁾ -2,4 ⁽³⁾	0,07-0,5 ⁽⁴⁾		Gd	0,24-0,84 ⁽³¹⁾	0,778-1,24 ⁽²⁰⁾	0,004 ⁽⁷⁾ -0,066 ⁽¹¹⁾	0,016 ⁽⁷⁾ -0,08 ⁽⁸⁾
Ni	1,2-10 ⁽¹⁴⁾	4 ⁽¹⁰⁾ -10 ⁽³⁾	0,04-0,5 ⁽⁴⁾		Tb	0,28-1,124 ⁽⁹⁾	0,57 ⁽¹⁰⁾ -1,33 ⁽²⁰⁾	0,013 ⁽²⁾ -0,11 ⁽⁴⁾	0,04-0,061 ⁽⁷⁾
Cu	0,071 ⁽²⁾ -0,36 ⁽¹⁵⁾	0,05 ⁽¹⁰⁾ -0,69 ⁽³⁾	0,004 ⁽²⁾ -0,17 ⁽⁶⁾	0,07-0,38 ⁽³⁾	Dy	0,256 ⁽³²⁾ -1,18 ⁽²⁸⁾	0,764-1,09 ⁽²⁰⁾	0,018 ⁽³³⁾ -0,314 ⁽¹⁹⁾	0,011 ⁽⁷⁾ -0,06 ⁽⁸⁾
Zn	0,5 ⁽⁶⁾	0,24-0,31 ⁽¹⁰⁾	0,11 ⁽⁶⁾ -0,18 ⁽¹³⁾		Ho	0,3-1 ⁽³⁰⁾	0,712-1,13 ⁽²⁰⁾	0,011 ⁽²⁾ -0,048 ⁽¹¹⁾	
Rb	0,011 ⁽¹¹⁾ -0,13 ⁽⁴⁾	0,01-0,04 ⁽⁸⁾	0,016 ⁽¹⁶⁾ -0,3 ⁽⁴⁾	0,008 ⁽⁷⁾ -0,19 ⁽⁸⁾	Er	0,259 ⁽³²⁾ -1,17 ⁽²⁸⁾	0,615-0,922 ⁽²⁰⁾	0,018 ⁽¹⁹⁾ -0,041 ⁽¹¹⁾	0,005 ⁽⁷⁾ -0,06 ⁽²⁷⁾
Sr	0,04 ⁽¹⁷⁾ -0,44 ⁽¹⁸⁾	0,6-0,9 ⁽⁸⁾	1,55 ⁽¹⁷⁾ -10 ⁽⁴⁾	1,3 ⁽⁸⁾ -3,5 ⁽⁷⁾	Tm	0,2 ⁽³⁰⁾ -1,047 ⁽⁹⁾		0,036 ⁽¹¹⁾	
Y	0,29-1,71 ⁽⁹⁾	0,66-1,12 ⁽²⁰⁾	0,023-0,03 ⁽¹⁹⁾	0,01-0,038 ⁽⁷⁾	Yb	0,178 ⁽²³⁾ -1,14 ⁽³¹⁾	0,09-1,03 ⁽²⁰⁾	0,004 ⁽¹⁷⁾ -0,04 ⁽³⁴⁾	0,004 ⁽⁷⁾ -0,3 ⁽⁸⁾
Zr	0,001 ⁽⁹⁾ -0,7 ⁽²¹⁾	0,235-0,382 ⁽²⁰⁾	0,01 ⁽²²⁾ -0,27 ⁽⁴⁾	0,0009 ⁽⁷⁾	Lu	0,006 ⁽⁹⁾ -1,12 ⁽²⁸⁾	0,55-0,6 ⁽¹⁰⁾	0,007 ⁽¹⁹⁾ -0,037 ⁽³³⁾	0,031-0,043 ⁽²⁷⁾
Nb	0,004-0,065 ⁽²¹⁾	0,025-0,121 ⁽²⁰⁾	0,01 ⁽¹¹⁾	0,008-0,045 ⁽⁷⁾	Hf	0,004 ⁽⁹⁾ -0,48 ⁽⁴⁾	0,3 ⁽¹⁰⁾ -0,589 ⁽²⁰⁾	0,01 ⁽¹¹⁾ -0,13 ⁽⁴⁾	0,02 ⁽¹⁰⁾
Mo				0,39 ⁽⁷⁾	Ta	0,011-0,261 ⁽²¹⁾	0,013 ⁽³⁶⁾	0,04-0,08 ⁽⁴⁾	0,027-0,11 ⁽⁷⁾
Cs	0,001 ⁽²³⁾ -0,13 ⁽⁴⁾	0,026-0,048 ⁽²⁰⁾	0,13 ⁽⁴⁾ -1 ⁽¹³⁾	0,022-0,067 ⁽⁷⁾	Pb	0,005 ⁽²⁴⁾ -0,014 ⁽⁵⁾	0,102-0,126 ⁽²⁰⁾	0,36 ⁽¹¹⁾ -0,76 ⁽¹³⁾	0,18-1,07 ⁽⁷⁾
Ba	0,0001 ⁽²⁴⁾ -0,05 ⁽⁵⁾	0,002 ⁽²⁵⁾ -0,2 ⁽⁸⁾	0,183 ⁽¹⁹⁾ -3,6 ⁽⁴⁾	0,03 ⁽⁸⁾ -1,45 ⁽⁷⁾	Th	0,0003 ⁽¹¹⁾ -0,04 ⁽⁴⁾	0,019-0,038 ⁽²⁰⁾	0,05-0,09 ⁽⁴⁾	0,01 ⁽¹⁰⁾ -0,19 ⁽⁷⁾
La	0,002 ⁽²⁶⁾ -0,21 ⁽⁹⁾	0,12 ⁽¹⁰⁾ -0,4 ⁽²⁰⁾	0,02 ⁽¹⁷⁾ -0,3 ⁽¹¹⁾	0,075 ⁽⁷⁾ -0,227 ⁽²⁷⁾	U	0,0003 ⁽²³⁾ -0,06 ⁽³⁵⁾	0,02 ⁽²⁰⁾ -0,04 ⁽¹⁰⁾	0,06-0,1 ⁽⁴⁾	0,01 ⁽¹⁰⁾ -0,34 ⁽⁷⁾

(1)=Jenner *et al.* 1993; (2)=Paster *et al.* 1974; (3)=Ewart *et al.* 1973; (4)=Villemant *et al.* 1981; (5)=Hauri *et al.* 1994; (6)=Bougault & Hekinian, 1974; (7)=Dunn & Sen, 1994; (8)=Reid, 1983; (9)=Skulski *et al.* 1994; (10)=Dostal *et al.* 1983; (11)=McKenzie & O'Nions, 1991; (12)=Dale & Henderson, 1972; (13)=Kravchuk *et al.* 1981; (14)=Duke, 1976; (15)=Hart & Dunn, 1993; (16)=Matsui *et al.* 1977; (17)=McKay *et al.* 1994; (18)=Sun *et al.* 1974; (19)=Bindeman *et al.* 1998; (20)=Larsen, 1979; (21)=Forsythe *et al.* 1994; (22)=McCallum & Charette, 1978; (23)=Watson *et al.* 1987; (24)=Beattie, 1993; (25)=Hart & Brooks, 1974; (26)=Frey, 1969; (27)=Drake & Weill, 1975; (28)=Nagasawa, 1973; (29)=Gaetani & Grove, 1995; (30)=Irving & Frey, 1984; (31)=Hack *et al.* 1994; (32)=Sobolev *et al.* 1996; (33)=Schnetzler & Philpotts, 1970; (34)=Ringwood, 1970; (35)=Benjamin *et al.* 1978; (36)=Arth, 1976 e (37)=Fujimaki *et al.* 1984.

4. Conclusões

Fraturas, zoneamento químico, inclusões minerais e alterações influenciam diretamente nos valores do coeficiente de distribuição quando analisamos o cristal por inteiro utilizando técnicas sem resolução espacial (XRF e AAS). Com os resultados químicos obtidos de rocha total (AAS, XRF, ICP-ES e ICP-MS) e LA-ICP-MS de elementos traços e terras raras foi possível calcular os valores do coeficiente de distribuição para os diversos zoneamentos do cristal e foi possível comparar as variações dos elementos traços com elementos

maiores nos minerais de clinopiroxênio e plagioclásio.

O zoneamento irregular dos elementos Ca e Mg nas figuras 2C e 2E sugerem fracionamento perturbado por possíveis modificações das condições de T, P, fO₂ e composição química do líquido. Os valores de elementos maiores identificam que no início da cristalização deste cristal de clinopiroxênio (KN-171-4-LA) houve a estabilidade de clinopiroxênio de baixo teor de Ca (pigeonita) e posterior estabilidade do clinopiroxênio de alto teor de Ca (augita) até este cristal atingir o equilíbrio em mais baixa tempe-

ratura (pigeonita).

As técnicas de LA-ICP-MS e EPMA possuem um grande potencial de aplicação para a determinação do coeficiente de distribuição por zoneamento em minerais ígneos e abre portas para o entendimento da cristalização em diferentes contextos: pressão, temperatura, fugacidade de oxigênio, fugacidade de enxofre e composição química do líquido.

Agradecimentos- O primeiro autor agradece o CNPq e CAPES pela bolsa de estudos e a CPRM (Serviço Geológico do Brasil) pelo apoio e cedência de algumas amostras de *sills* utilizadas neste estudo. O projeto PRONEX-FAPERGS "Minerais Estratégicos do sul do Brasil", coordenado por Léo A. Hartmann, ofereceu apoio financeiro e a Stuttgart Universität ofereceu apoio de infra-estrutura e pessoal.

Referências

- Arth, J.G. 1976. Behaviour of trace elements during magmatic processes – a summary of theoretical models and their applications. U.S. Geological Survey Journal of Research, 4: 41-47.
- Beattie, P. 1993. The effect of partial melting of spinel peridotite on uranium series disequilibria: constraints from partitioning studies. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 379-391.
- Benjamin, T., Heuser, W.R. & Burnett, D.S. 1978. Laboratory studies of actinide partitioning relevant to (super 244) Pu chronometry. In: Merrill, R.B. (Ed.) *Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference*. Pergamon, New York. 1: 1.393-1.406.
- Bindeman, I.N., Davis, A.M. & Drake, M.J. 1998. Ion microprobe study of plagioclases-basalt partition experiments at natural concentration levels of trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(7): 1175-1193.
- Bougault, H. & Hekinian, R. 1974. Rift valley in the Atlantic Ocean near 36 degrees 50'N; petrology and geochemistry of basalt rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 24(2): 249-261.
- Dale, I.M. & Henderson, P. 1972. The Partition of Transition Elements in Phenocryst-Bearing Basalts and the Implications about Melt Structure. 24 th - International Geological Congress. 10: 105-111.
- Dostal, J., Dupuy, C., Carron, J.P., Dekerneison, M. & Maury, R.C. 1983. Partition-Coefficients of Trace-Elements - Application to Volcanic-Rocks of St-Vincent, West-Indies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3): 525-533.
- Drake, M.J. & Weill, D.F. 1975. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺, and Other Rees between Plagioclases Feldspar and Magmatic Liquid - Experimental Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(5): 689-712.
- Duke, J.M. 1976. Distribution of the period four transition elements among olivine, calcic clinopyroxene and mafic silicate liquid; experimental results. *Journal of Petrology*, 17(4): 499-521.
- Dunn, T. & Sen, C. 1994. Mineral/Matrix Partition-Coefficients for Ortho-Pyroxene, Plagioclases, and Olivine in Basaltic to Andesitic Systems - a Combined Analytical and Experimental-Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2): 717-733.
- Ewart, A., Bryan, W.B. & Gill, J.B. 1973. Mineralogy and Geochemistry of the Younger Volcanic Islands of Tonga, S. W. Pacific. *Journal of Petrology*, 14(3): 429-465.
- Forsythe, L.M., Nielsen, R.L. & Fisk, M.R. 1994. High-Field-Strength Element Partitioning between Pyroxene and Basaltic to Dacitic Magmas. *Chemical Geology*, 117 (1-4): 107-125.
- Frey, F.A. 1969. Rare earth abundances in a high-temperature peridotite intrusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(11): 1429-1447.
- Fujimaki, H., Tatsumoto, M. & Aoki, K. 1984. Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between phenocrysts and groundmasses. Proceedings of the fourteenth lunar and planetary science conference, Part 2. *J. Geophysical Research*, 89: B662-B672.
- Gaetani, G.A. & Grove, T.L. 1995. Partitioning of Rare-Earth Elements between Clinopyroxene and Silicate Melt - Crystal-Chemical Controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (10): 1951-1962.
- Hack, P.J., Nielsen, R.L. & Johnston, A.D. 1994. Experimentally determined rare-Earth element and Y partitioning behavior between clinopyroxene and basaltic liquids at pressures up to 20 kbar. *Chemical Geology*, 117: 89-105.
- Hart, S.R. & Brooks, C. 1974. Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 1.799-1.806.
- Hart, S.R. & Dunn, T. 1993. Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113: 1-8.
- Hauri, E.H., Wagner, T.P. & Grove, T.L. 1994. Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. *Chemical Geology*, 117: 149-166.
- Irving, A.J. & Frey, F.A. 1984. Trace-Element Abundances in Megacrysts and Their Host Basalts - Constraints on Partition-Coefficients and Megacryst Genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(6): 1201-1221.
- Jenner, G.A., Foley, S.F., Jackson, S.E., Green, T.H., Fryer, B.J. & Longerich, H.P. 1993. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23-24): 5099-5103.
- Kravchuk, I.K., Chernysheva, I. & Urosov, S. 1981. Element distribution between plagioclases and groundmass as an indicator for crystallization conditions of the basalts in the southern vent of Tolbachik. *Geochemistry International*, 17: 18-24.
- Larsen, L.M. 1979. Distribution of Rees and Other Trace-Elements between Phenocrysts and Peralkaline Undersaturated Magmas, Exemplified by Rocks from the Gardar Igneous Province, South Greenland. *Lithos*, 12(4): 303-315.

- Matsui, Y., Onuma, N., Nagasawa, H., Higuchi, H. & Banno, S. 1977. Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Tectonics*, 100: 315-324.
- McCallum, I.S. & Charette, M.P. 1978. Zr and Nb partition coefficients: implications for the genesis of mare basalts, creep, and sea floor basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 859-869.
- McKay, G., Le, L., Wagstaff, J. & Crozaz, G. 1994. Experimental partitioning of rare Earth elements and strontium: constraints on petrogenesis and redox conditions during crystallization of Antarctic angrite Lewis Cliff 86010. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2.911-2.919.
- McKenzie, D. & O'Nions, R.K. 1991. Partial melt distributions from inversion of rare Earth element concentrations. *Journal of Petrology*, 32: 1,021-1,091.
- Nagasawa, H. 1973. Rare-Earth distribution in alkali rocks from Oki-Dogo Island, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 39: 301-308.
- Paster, T.P., Schauwecker, D.S. & Haskin, L.A. 1974. The behavior of some trace elements during solidification of the Skaergaard layered series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(10): 1,549-1,577.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R. & Chenery, S.P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. - *Geostandards Newsletter*, 21, S. 115-144.
- Reid, F. 1983. Origin of the Rhyolitic Rocks of the Taupo Volcanic Zone, New-Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 15(4): 315-338.
- Ringwood, A.E. 1970. Petrogenesis of Apollo 11 basalts and implications for lunar origin. *Journal of Geophysical Research* 75(32): 6.453-6.479.
- Schnetzler, C.C. & Philpotts, J.A. 1970. Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts; II. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(3): 331-340.
- Skulski, T., Minarik, W. & Watson, E.B. 1994. High-Pressure Experimental Trace-Element Partitioning between Clinopyroxene and Basaltic Melts. *Chemical Geology*, 117(1-4): 127-147.
- Sobolev, A.V., Migdisov, A.A. & Portnyagin, M.V. 1996. Incompatible element partitioning between clinopyroxene and basalt liquid revealed by the study of melt inclusions in minerals from Troodos lavas, Cyprus. *Petrology*, 4(3): 307-317.
- Sun, C.O., Williams, R.J. & Sun, S.S. 1974. Distribution coefficients of Eu and Sr for plagioclases-liquid and clinopyroxene-liquid equilibria in oceanic ridge basalt; an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38 (9): 1.415-1.433.
- Villemant, B., Jaffrezic, H., Joron, J.L. & Treuil, M. 1981. Distribution Coefficients of Major and Trace-Elements - Fractional Crystallization in the Alkali Basalt Series of Chaîne-Des-Puys (Massif Central, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(11): 1.997-2.016.
- Watson, E.B., Othman, D.B., Luck, J.M. & Hofmann, A.W. 1987. Partitioning of U, Pb, Cs, Yb, Hf, Re and Os between Chromian Diopsidic Pyroxene and Haplobasaltic Liquid. *Chemical Geology*, 62 (3-4): 191-208.