

Geoquímica de Elementos Traza.

Ref: Using Geochemical Data. Rollinson. Chapter N°4.

Versión 1.0 por Felipe Espinoza.

Versión 2.0 por Luis López V.

Versión Final por Luis López V.

4.1- Introducción

Un elemento traza se define como un elemento que está presente en una roca en concentraciones menores al 0.1% (1000 ppm). La mayoría de los elementos traza si bien no forman especies minerales por si solos, son capaces de sustituir a los elementos mayores en los minerales formadores de roca.

Los elementos traza son importantes en estudios petrológicos ya que son mejores discriminantes entre procesos petrológicos que los elementos mayores.

4.1.1.- Clasificación de los elementos traza según su comportamiento geoquímico.

El criterio para establecer la clasificación de estos elementos es, ya sea su posición en la tabla periódica de los elementos o el comportamiento de estos en sistemas magmáticos. Varios grupos de elementos en la tabla periódica son de particular interés geoquímico (figura 4.1). El grupo más usado en este aspecto son los elementos con número atómico entre 57 y 71, los lantánidos o también llamados tierras raras (REE: rare earth elements). Otro grupo es el PGE (platinum group elements), también conocidos como los metales nobles. También cuenta el grupo de los metales de transición, incluyendo este ultimo elementos mayores tales como el Fe y Mg. Los elementos en cada uno de estos grupos tienen propiedades químicas similares, y por ende se espera que tengan un comportamiento geoquímico similar.

Cuando el manto terrestre es fundido, los elementos traza pueden mostrar preferencia por ya sea la fase líquida o la fase sólida (mineral), por lo tanto son llamados elementos incompatibles y compatibles, respectivamente.

Existen grados de compatibilidad e incompatibilidad y los elementos traza variarán en su comportamiento en fundidos de diferente concentración; por ejemplo, el fósforo (P) es incompatible en una mineralogía mantélica, pero en fundidos graníticos, aun estando concentrado como elemento traza, su comportamiento será el de un elemento compatible (concentrado en la estructura del apatito).

Es de gran ayuda subdividir los elementos incompatibles según su razón carga-radio, llamado *potencial iónico*. Los cationes pequeños y muy cargados son conocidos como 'high field strength elements (HFSE)' (potencial ionico > 2), y los cationes grandes de pequeña carga son conocidos como 'low field strength elements (LFSE)' (potencial iónico < 2), mas conocidos como LILE (large ion lithophile elements). Los elementos con radio ionico pequeño y relativamente bajos en carga tienden a ser compatibles (elementos mayores y metales de

transición). Con todo lo expuesto anteriormente, podemos decir que elementos de similar carga y tamaño tendrán un comportamiento geoquímico similar (figura 4.2).

Los HFSE incluye a los lantánidos Sc e Y, y Th, U, Pb, Zr, Hf, Ti, Nb y Ta. Los pares de elementos Hf-Zr, y Nb-Ta son muy similares en carga y tamaño y por ende muestran comportamientos geoquímicos similares. Los elementos LILE incluyen Cs, Rb, K y Ba. A estos hay que agregarle Sr, Eu divalente y Pb divalente (estos tres elementos con radio ionico y carga casi idéntica).

4.2.- Controles en la distribución de los elementos traza.

Los mecanismos por los cuales los elementos traza están presentes en los minerales son tres: *adsorción*, *oclusión* y *solución sólida* (sustitución isomorfa). En la *adsorción*, los iones extraños se albergan en la superficie del mineral, en una capa difusa que se forma como resultado de la atracción que ejercen los átomos más exteriores, sólo parcialmente enlazados en la estructura. En la *oclusión*, los elementos traza, junto con otras impurezas (inclusiones fluidas, otros minerales, etc.), son primero adsorbidas en la superficie del cristal y más tarde incorporadas al mismo como consecuencia de su rápido crecimiento. Finalmente, el mecanismo de la *solución sólida*, el elemento traza entra en la estructura del mineral, sustituyendo a un elemento mayoritario en un lugar determinado dentro de la red del mineral. De aquí en adelante solo se considerará el mecanismo de solución sólida, ya que es el único de los tres que puede ser descrito recurriendo a las propiedades termodinámicas del sistema. Debido a las bajas concentraciones es necesario establecer una relación entre actividad y concentración. Si la mezcla es ideal, esta relación está dada por la “Ley de Raoult”:

$$a_i = X_i \quad [4.1]$$

Donde: a_i es la actividad del elemento traza en el mineral huésped y X_i es su concentración.

Comúnmente, éste no es el caso ya que el comportamiento de los elementos traza tanto en fundidos como en los minerales es frecuentemente no ideal, por lo que su actividad se puede decir que es directamente proporcional a su concentración (“Ley de Henry”):

$$a_i^j = k_i^j X_i^j \quad [4.2]$$

Donde: k_i^j es la constante de la ley de Henry (una constante de proporcionalidad para el elemento traza i en el mineral j).

4.2.1.- Coeficiente de Partición.

La distribución de los elementos traza en las distintas fases puede ser descrita mediante el *coeficiente de distribución* o también llamado *coeficiente de partición* (McIntire, 1963). Este coeficiente es principalmente usado en la geoquímica de elementos traza y describe la distribución de estos elementos entre el mineral y el fundido.

Este coeficiente queda definido por:

$$K_d = [C^{\text{mineral}}/C^{\text{fundido}}]_{\text{elemento}} \quad [4.3]$$

Donde: K_d es el coeficiente de distribución de Nernst; C es la concentración del elemento traza expresada en ppm o en % en peso.

Si el elemento traza en cuestión presenta un coeficiente de partición <1 , decimos que éste tiene preferencia por el fundido y lo llamamos *incompatible*, de lo contrario si el coeficiente es >1 , éste elemento tendrá preferencia por el sólido y por tanto se le denominará *compatible*.

Ahora bien, cuando se considera la evolución de un líquido magmático, es necesario establecer las relaciones de equilibrio del mismo con el conjunto de fases minerales que están interviniendo. En este caso, el coeficiente de partición se cuantifica por el coeficiente de distribución global (D^i), el cual es la suma de los productos de los coeficientes de distribución individuales y de la proporción en peso (x_α) de cada mineral α en el sistema. Es decir:

$$D^i = x_\alpha D^i_{\alpha/liq} + y_\beta D^i_{\beta/liq} + \dots + z_\omega D^i_{\omega/liq}. \quad [4.4]$$

Así, el criterio para la denominación de los elementos traza con respecto a su compatibilidad/incompatibilidad en un determinado sistema obedece a los ya expuesto anteriormente (D^i mayor o menor que 1).

Hasta el momento hemos visto el coeficiente de partición como un valor constante y bien determinado, pero la realidad nos dice que este coeficiente puede variar dependiendo de las condiciones de presión, temperatura, composición, actividad del oxígeno, química del cristal, contenido de agua en el fundido, etc. La figura 4.3 muestra un poco estos efectos en los coeficientes de partición para REE en esfenos (Green & Pearson, 1986);

- (a) Composición: En términos generales podemos decir que la composición tanto del fundido como del cristal es el factor mas importante con respecto a lo expuesto anteriormente (i.e. si el fundido es básico o ácido), por lo que cuando se entregan valores en tablas, éstos suelen estar agrupados según el contenido de sílice en el fundido y según el tipo de roca (figura 4.4).
- (b) Temperatura: El coeficiente de partición está en función de la temperatura. Ejemplo: El coeficiente de partición para el Lu entre olivino y basalto, y Lu y Hf entre clinopiroxeno y basalto, disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, el efecto de la temperatura no esta aislado al de la composición (figura 4.3).
- (c) Presión: La influencia de la presión ha sido deficientemente evaluada. Sin embargo, Schimizu (1974) ha determinado que en los clinopiroxenos, el K_d de Sr, K, Ba, Rb y Cs sufre un ligero aumento al disminuir la presión. Otros estudios (Green y Pearson (1983, 1986)) en esfenos y clinopiroxenos han demostrado que este coeficiente tiene un aumento sistemático en los K_d de La, Sm, Ho y Lu al aumentar la presión de 7.5 a 30 Kbar (figura 4.5).
- (d) Actividad del oxígeno: El mejor ejemplo que muestra el efecto de la actividad del oxígeno en el coeficiente de partición es el de la distribución de Eu^{2+} entre plagioclasa y fundido basáltico (Drake & Weill, 1975). Hay un orden de magnitud en la diferencia de los coeficientes de reparto para el Eu entre condiciones atmosféricas y las condiciones relativamente reductores encontradas en basaltos (figura 4.6). esto se explica debido a que el Eu^{2+} se forma en condiciones de baja actividad de oxígeno, mientras que el Eu^{3+} se forma en condiciones de alta actividad del oxígeno. Eu^{2+} y Eu^{3+} tienen muy diferentes coeficientes de reparto entre la plagioclasa y el fundido (Eu^{2+} es mucho más compatible que Eu^{3+}).

Los coeficientes de partición en basaltos y andesitas basálticas (45-57% SiO₂) (según TAS) para las tierras raras quedan resumidos en la figura 4.8. Aquellos observados en los líquidos andesíticos (57-63% SiO₂) están resumidos en la figura 4.9 y para aquellos líquidos dacíticos, riolíticos y riolíticos (>63%) en la figura 4.10.

Los valores para las tierras raras (REE) comparados en riolitas, basaltos y andesitas muestran un orden de magnitud de diferencia para los minerales piroxeno y hornblenda (mayor para los fundidos riolíticos), ya que estos minerales presentan una pequeña pero medible anomalía de Eu. Los valores para las tierras raras livianas en granate son mayores y la anomalía de Eu en las plagioclasas es mucho mayor.

4.2.2.- Controles geológicos en la distribución de los elementos traza.

Los estudios concernientes a los elementos traza necesitan de un conocimiento previo de las condiciones en la cual los procesos geológicos controlaron su distribución. Para ello, existen modelos matemáticos disponibles para modelarlos, por lo que necesitaremos los conceptos básicos que sirven de base para entenderlos (Box 4.1).

Cualquier fuente de rocas que ha sido sujeta a alteración hidrotermal o a metamorfismo está propensa a sufrir movilidad en sus elementos. Esto es indispensable saberlo ya que cualquier estudio petrogenético se basa en que el sistema no ha sido perturbado en cuanto a sus concentraciones.

De manera generalizada, los elementos incompatibles que pertenecen al grupo LFSE (Cs, Sr, K, Rb, Ba -figura 4.2-) son móviles, mientras que los HFSE son inmóviles. Este último grupo incluye a las tierras raras (REE), Sc, Y, Th, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta y P (Pearce, 1983). En suma, los metales de transición Mn, Zn y Cu tienden a ser móviles, particularmente a altas temperaturas, mientras que Co, Ni, V y Cr son inmóviles (salvo excepciones). Humphries (1984) demostró que no existe una simple relación entre el grado de movilidad de las tierras raras y el tipo de roca o el grado de metamorfismo.

Un caso especial para la movilización de los elementos trazas es la deshidratación del piso oceánico (ocean floor) subductado, un proceso que se piensa ligado a la formación de magmas calcoalcalinos. Pearce (1983) sugirió que los elementos Sr, K, Rb, Ba, Th, Ce, P y Sm se comportan como móviles bajo estas circunstancias.

Con respecto a la fusión parcial (Partial melting), dos tipos de este fenómeno son descritos; *Fusión parcial en equilibrio* (Batch Melting), en el cual el fundido generado está continuamente reaccionando y re-equilibrándose con la fase sólida residual, hasta que las condiciones mecánicas del sistema permiten el escape de este 'batch' de magma y. La *Fusión parcial fraccionada* (Fractional Melting), también llamada *fusión de Rayleigh*, consiste en la generación de pequeñas cantidades de fundido que son removidos instantáneamente de la fuente. En este último caso, el equilibrio es alcanzado sólo entre el líquido generado y la superficie de los granos minerales de la fuente. Las modelaciones matemáticas para estos dos tipos de fusiones son:

(a) Fusión Parcial: Si consideramos la concentración de un elemento traza en el fundido C_1 relativo a su concentración en la fuente no fundida C_0 , tenemos:

$$C_L/C_o = 1/[D_{RS} + F(1 - D_{RS})], \quad [4.5]$$

Y si consideramos la concentración del elemento traza en el residuo no fundido C_s relativo a la fuente no fundida C_o , tendríamos:

$$C_s/C_o = D_{RS}/[D_{RS} + F(1 - D_{RS})], \quad [4.6]$$

Donde D_{RS} es el coeficiente de partición global del sólido residual y F es el porcentaje de fusión parcial.

El caso más sencillo para modelar es el de fusión modal, es decir, cuando los minerales contribuyen al fundido en la misma proporción que su concentración en la roca, y queda descrita por:

$$C_L/C_o = 1/[D_o + F(1-D_o)] \quad [4.7]$$

Tomando el caso más sencillo, en que D es calculado para el residuo no fundido, tenemos que el grado de enriquecimiento o empobrecimiento relativo al líquido original (C_L/C_o) para diferentes valores de F y D lo podemos observar en la figura 4.11(a). Cuando D es pequeño, tenemos que $C_L/C_o = 1 / F$, y por ende se marca el límite para el enriquecimiento para los elementos trazas en fusión parcial en equilibrio (área sombreada en figura 4.11(a)). Si F es pequeño, tenemos que $C_L/C_o = 1 / D$, y marca el máximo enriquecimiento posible para un elemento incompatible, y un máximo empobrecimiento en elementos compatibles relativos a la fuente original.

El enriquecimiento y empobrecimiento en el sólido residual en equilibrio con el fundido es mostrado en la figura 4.11(b), igualmente para distintos valores de F y D . Pequeños grados de fusión empobrecerán el residuo significativamente en elementos incompatibles, mientras que los elementos compatibles, a pequeños grados de fusión mantendrán una concentración cercana a la inicial. Cox et al. (1979) usó estas relaciones para estimar el contenido promedio de elementos compatibles tales como Ni y Cr en el manto superior a partir de la composición de nódulos ultramáficos desde el cual un fundido habría sido extraído.

(b) Fusión fraccionada: Existen dos versiones en cuanto a las ecuaciones de fusión fraccionada; una considera la formación de solo un fundido, mientras que la otra considera el líquido agregado formado por la acumulación de un gran número de pequeños incrementos de fundidos. Si asumimos que durante la fusión fraccionada las fases minerales entran al fundido en las mismas proporciones en que se encuentran en la fuente, entonces la concentración de un elemento traza en el líquido relativo a la roca parental para un fundido incremental dado queda definida por la expresión:

$$C_L/C_o = (1/D_o) * (1-F)^{(1/D_o-1)} \quad [4.8]$$

Donde F es la fracción del fundido removido desde la fuente y D_o es el coeficiente de partición global para la fase sólida original antes del comienzo de la fusión. La ecuación para el sólido residual es:

$$C_s/C_o = (1-F)^{(1/D_o-1)} \quad [4.9]$$

Nota: estas ecuaciones pueden hacerse más complejas en la medida que los minerales no fundan en las mismas proporciones modales en que se encuentran en la fuente.

4.3.- Las Tierras Raras (REE).

Las tierras raras (REE) son los elementos traza mas utilizados y tienen importantes implicancias en petrología ígnea, sedimentaria y metamórfica. Las REE comprenden la serie de elementos metálicos con número atómico entre 57 y 71 (La → Lu -tabla 4.4-). Además, el elemento Y con un radio iónico similar al del Ho es a veces incluido.

4.3.1.- La química de las Tierras Raras.

Las REE tienen entre sí propiedades químicas y físicas similares. Esto viene del hecho de que ellas forman iones estables de carga 3+ de similar tamaño. Las pequeñas pero significativas diferencias en el comportamiento geoquímico son debidas al constante decrecimiento observado en el tamaño iónico a medida que aumentamos el número atómico (“contracción de los lantánidos”). Estas pequeñas diferencias en tamaño y comportamiento son aprovechadas por procesos petrológicos, que conllevan al fraccionamiento de las REE. Este último es el fenómeno usado en geoquímica para estudiar la génesis de fuentes de rocas (magmas) y para descifrar los procesos petrológicos.

4.3.2.- La presentación de las Tierras Raras como datos.

Las concentraciones de las REE en las rocas son usualmente normalizadas a una referencia estándar, la que comúnmente consiste en los valores de los meteoritos condriticos. Estos meteoritos han sido elegidos ya que se piensa que están relativamente no-fraccionados desde la formación del sistema solar. Sin embargo, las concentraciones de las REE en el sistema solar son muy variables debido a las diferentes estabilidades de los distintos átomos. Las REE con número atómico par son más estables y por ende más abundantes, mientras que aquellas con número atómico impar son más inestables, por lo que se forma un patrón de zig-zag en un diagrama de composición-abundancia (figura 4.19). Por esto, la normalización a condritos tiene dos funciones principales: elimina la variación que existe entre los elementos con número atómico e impar (en otras palabras, elimina el patrón de zig-zag), y también permite identificar cualquier proceso de fraccionación que halla afectado la roca desde su formación (modelo condritico). Los valores y razones de valores normalizados son denotados por el subíndice ‘N’ (por ejemplo: Ce_N , $(La/Ce)_N$).

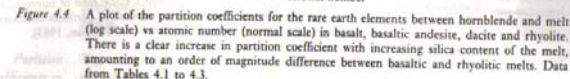
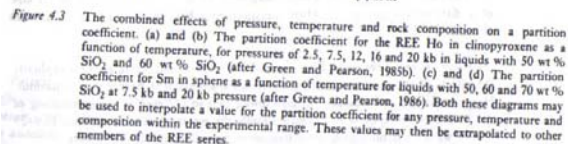
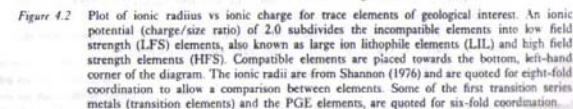
La REE son frecuentemente presentados en un diagrama de concentración v/s número atómico, en la que la concentración está normalizada al valor de condritico referencial, en escala logarítmica de base 10. Al unir los puntos de las concentraciones mediante líneas rectas observamos lo que se llama “patrón de REE”, de mucho interés petrológico (figura 4.20). En esta última figura podemos observar la denominada ‘anomalía de Eu’, caso frecuente en análisis químicos. Esta anomalía la podemos cuantificar comparando el valor medido para el Eu con un valor ‘esperado’ que se obtiene al interpolar los valores normalizados de Sm y Gd (esta interpolación se denomina Eu^*), y así tenemos que la razón Eu/Eu^* que corresponde a la anomalía de Eu. Un valor de mayor que 1 indica una anomalía positiva, mientras que un valor menor a 1 indica una anomalía negativa.

Las dificultades con la normalización a condritos está en que la concentración condrítica es variable, por lo que se han propuesto un gran número de sets de valores normalizadores (tabla 4.5), e incluso se han presentado los valores no estandarizados. Algunos autores usan un valor 'condrítico promedio', mientras que otros prefieren usar los condritos 'C1' como los más representativos de la composición original de la nebulosa solar.

El grado de fraccionamiento de un patrón observado en las REE puede expresarse por la concentración de una tierra rara liviana (La o Ce) dividida por la concentración de una tierra rara pesada (Yb o Y). Ambos valores normalizados a condritos. La razón $(La/Yb)_N$ es frecuentemente graficado contra Ce_N o Yb_N , y es una medida del grado de fraccionamiento de las REE a medida que cambia el contenido de las REE.

Rare earth
elements

Figure 4.1 The periodic table of the elements, showing three main groups of trace elements, which are often treated together in geochemistry because of their relative positions in the table. These are the elements of the first transition series, the platinum group elements and the rare earth elements. The elements which are shaded are also important trace elements in geochemistry.



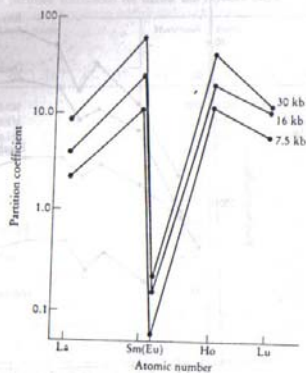


Figure 4.5 The partition coefficients for selected REE between sphene and a silicic melt of intermediate composition, plotted as a function of pressure. There is an increase in partition coefficient with increasing pressure in the range 7.5 to 30 kb (after Green and Pearson, 1983).

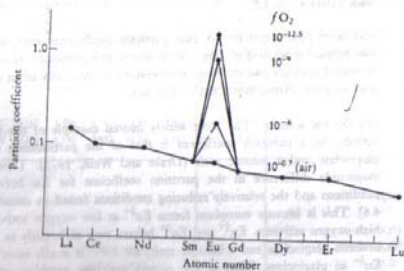


Figure 4.6 The partition coefficient for Eu between plagioclase and a basaltic melt plotted as function of oxygen activity (fO_2) compared with other REE (after Drake and Weill, 1975).

i.e. \log_{10} vs ionic radius (in Ångströms; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), they showed that the partition coefficients of elements carrying the same ionic charge in the same mineral/melt system exhibit a smooth curve (Figure 4.7). Curves for different ionic charge tend to be parallel to each other for the same mineral/melt system. Such

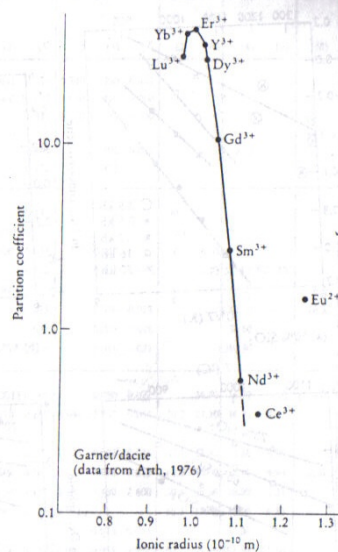


Figure 4.7 A plot of partition coefficient vs ionic radius (from Shannon, 1976) on an Onuma diagram, for the REE between garnet and dacite (data from Arth, 1976). The trivalent REE and Y (with the exception of Ce) define a smooth curve.

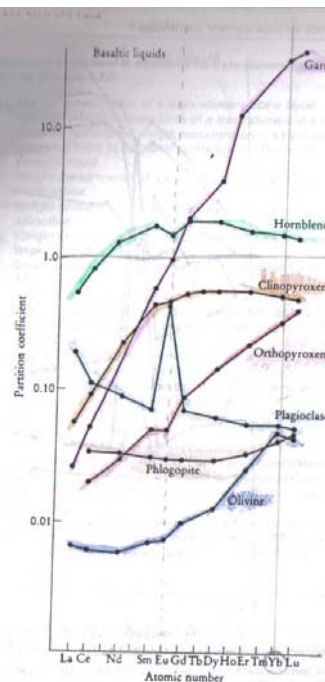


Figure 4.8 A plot of partition coefficient vs atomic number for the REE in common minerals in basaltic melts. Data from Table 4.1. (The hornblende data are for a basaltic andesite.)

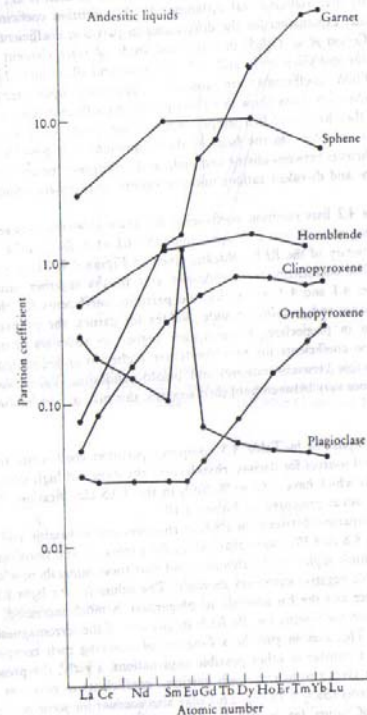


Figure 4.9 A plot of partition coefficient vs atomic number for the REE in common minerals in andesitic melts. Data from Table 4.2.

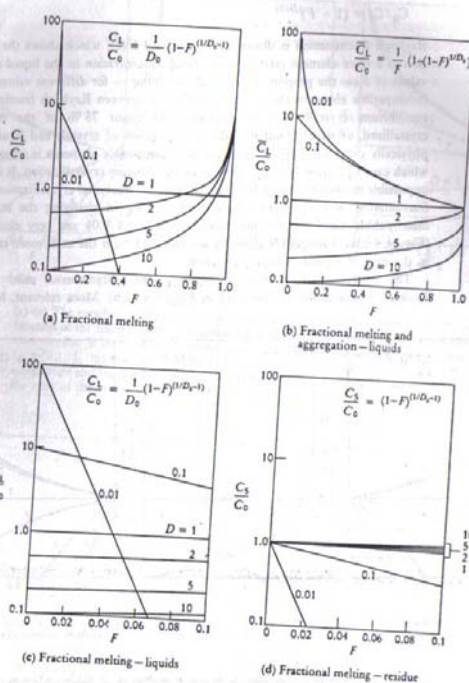


Figure 4.12 (a) The enrichment of a trace element in a melt relative to its source (C_L/C_0) as a function of the fraction of melting (F), during fractional melting for different values of bulk partition coefficient (D). During fractional melting only a very small melt fraction is produced and it is instantly removed from the source. (b) The enrichment of a trace element in a melt relative to its source (C_L/C_0) as a function of fraction of melting (F) and bulk partition coefficient (D) during fractional melting. In this case small melt fractions are removed instantly from the source but aggregate together. This process produces very similar results to that of batch melting. (c) An enlargement of (a) between values of F of 0 and 0.1. (d) The enrichment of a trace element in the residual solid relative to the concentration in the original source (C_0/C_0) as a function of F between values of 0 and 0.1.

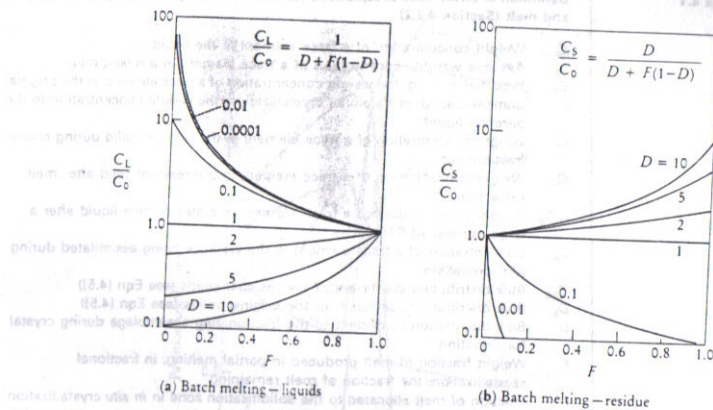


Figure 4.11 (a) The enrichment of a trace element in a partial melt relative to its concentration in the source (C_L/C_0) during batch partial melting with changing degrees of melting (F). The numbered curves are for different values of the bulk partition coefficient D . At small degrees of melting, compatible elements are greatly depleted relative to the source whereas incompatible elements are greatly enriched to a maximum of $1/F$. The shaded region is the area in which enrichment is impossible. (b) Enrichment and depletion of a trace element in the residue relative to the original source (C_0/C_0) with changing degrees of melting (F) for different values of bulk partition coefficient (D).

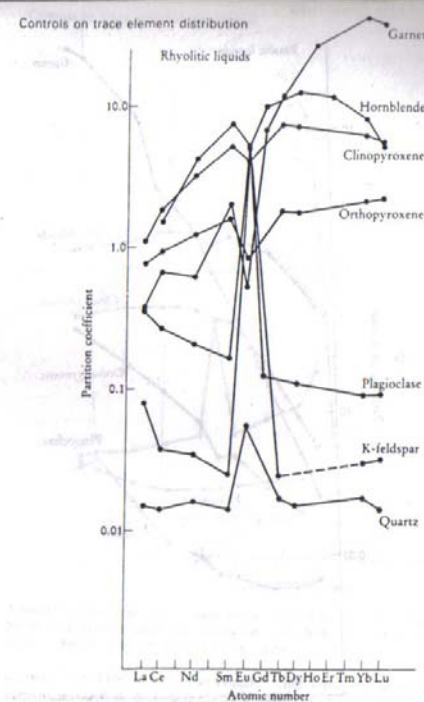


Figure 4.10 A plot of partition coefficient vs atomic number for the REE in common minerals in rhyolitic melts. Data from Table 4.3.

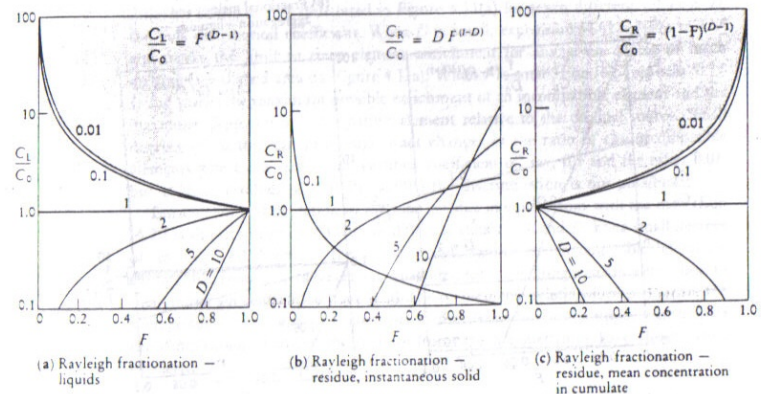


Figure 4.13

(a) The enrichment of a trace element in a melt relative to its concentration in the parental melt (C_L/C_0) as a function of the fraction of remaining liquid (F) during Rayleigh fractionation for different values of bulk partition coefficient (D). The limiting value of C_L/C_0 is $1/F$ and the shaded area is the region of impossible values. (b) The enrichment of a trace element in the instantaneous solid, i.e. the solid which is produced and then immediately removed during crystal fractionation, relative to the parental liquid (C_R/C_0) as a function of the fraction of remaining liquid and bulk partition coefficient. (c) The enrichment of a trace element in the residue, i.e. the mean concentration in the cumulate, relative to the parental liquid (C_R/C_0) as a function of the fraction of remaining liquid and bulk partition coefficient (D). Diagrams (a) to (c) are read from right to left, as the value of F decreases with fractional crystallization.

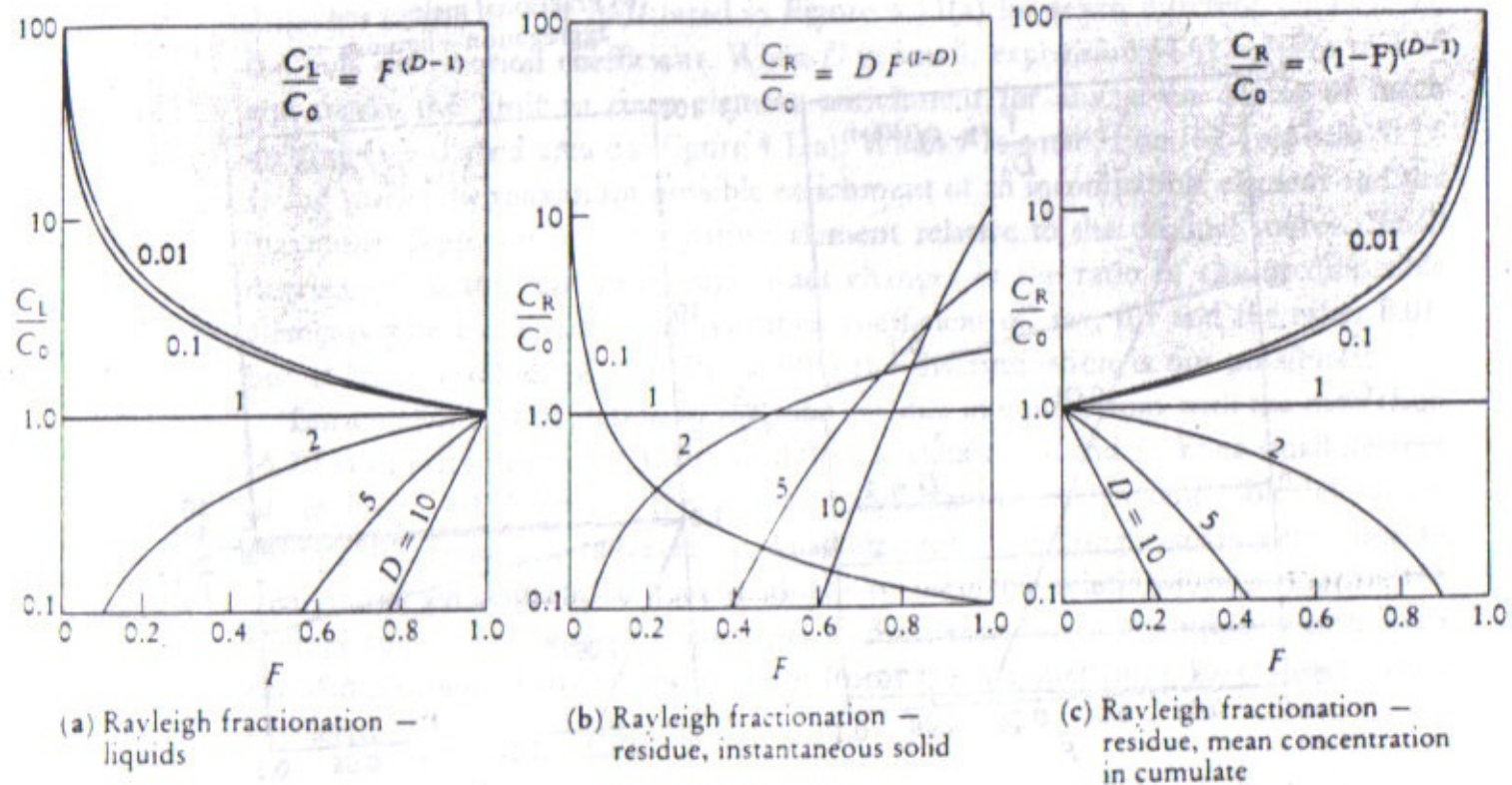


Figure 4.13

(a) The enrichment of a trace element in a melt relative to its concentration in the parental melt (C_L/C_0) as a function of the fraction of remaining liquid (F) during Rayleigh fractionation for different values of bulk partition coefficient (D). The limiting value of C_L/C_0 is $1/F$ and the shaded area is the region of impossible values. (b) The enrichment of a trace element in the instantaneous solid, i.e. the solid which is produced and then immediately removed during crystal fractionation, relative to the parental liquid (C_R/C_0) as a function of the fraction of remaining liquid and bulk partition coefficient. (c) The enrichment of a trace element in the residue, i.e. the mean concentration in the cumulate, relative to the parental liquid (C_R/C_0) as a function of the fraction of remaining liquid and bulk partition coefficient (D). Diagrams (a) to (c) are read from right to left, as the value of F decreases with fractional crystallization.

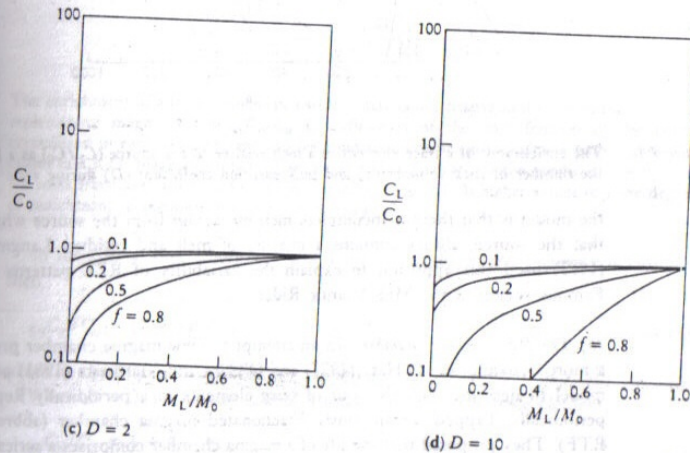
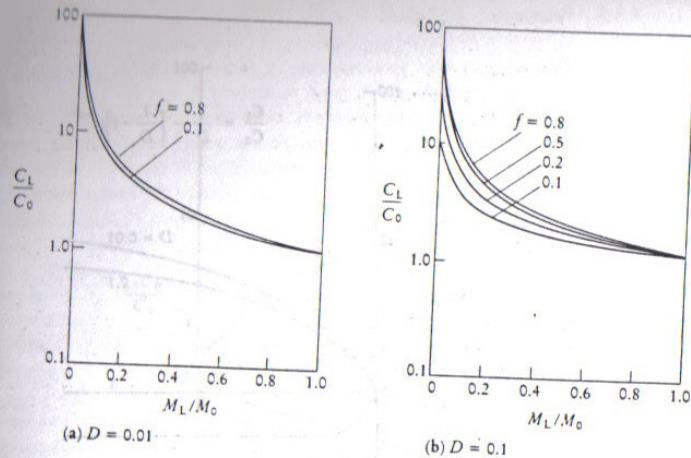


Figure 4.14 (a)–(d) The enrichment of a trace element in a melt relative to the parent melt (C_L/C_0) as a function of the fraction of remaining melt (M_L/M_0) — the ratio of the mass of the liquid to the mass of the magma chamber), bulk partition coefficient ($D = 0.01, 0.1, 2, 10$) and the fraction of magma in the solidification zone which is returned to the magma chamber ($f = 0.1, 0.2, 0.5, 0.8$) during *in situ* crystallization.

where r is the ratio of the assimilation rate to the fractional crystallization rate, C_A is the concentration of the trace element in the assimilated wallrock and f' is described by the relation

$$f' = F^{-(r+D)/(r-1)}$$

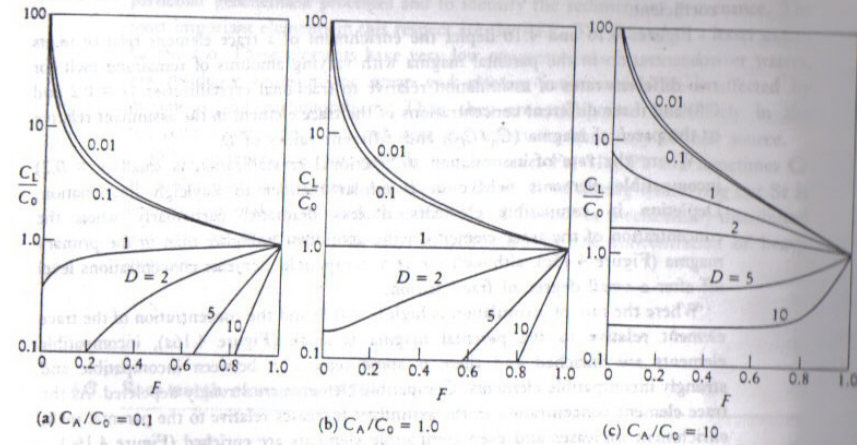


Figure 4.15 (a)–(c) The enrichment of a trace element in a melt relative to the parental melt (C_L/C_0) as a function of the fraction of the remaining liquid (F) and the ratio of the concentration of the trace element in the assimilated country rock to the concentration in the parental liquid ($C_A/C_0 = 0.1, 1, 10$) and the bulk partition coefficient ($D = 0.01, 0.1, 1, 2, 5, 10$) during assimilation and fractional crystallization (AFC). The calculated curves are for the case where the ratio of the rate of assimilation to fractional crystallization (r) is 0.2.

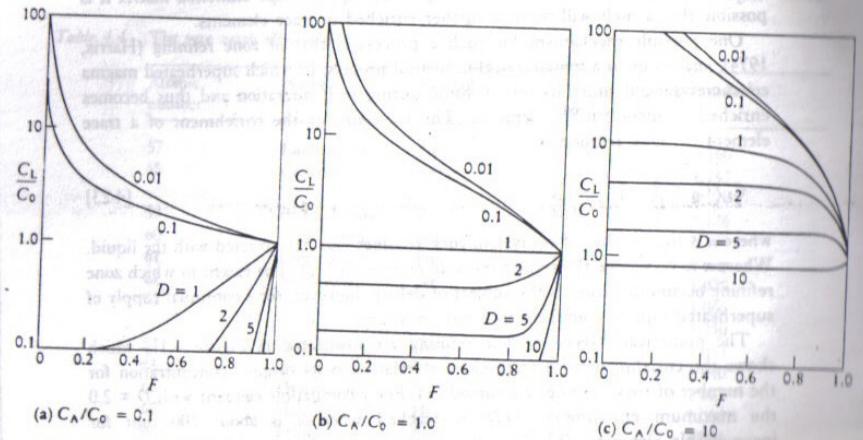


Figure 4.16 (a)–(c) The enrichment of a trace element in a melt relative to the parental melt (C_L/C_0) as a function of the fraction of the remaining liquid (F) and the ratio of the concentration of the trace element in the assimilated country rock to the concentration in the parental liquid ($C_A/C_0 = 0.1, 1, 10$) and the bulk partition coefficient (D) during assimilation and fractional crystallization (AFC). The calculated curves are for the case where the ratio of the rate of assimilation to fractional crystallization (r) is 0.8.

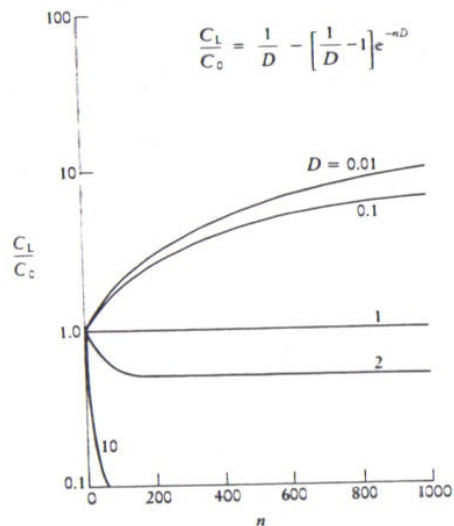


Figure 4.17 The enrichment of a trace element in a melt relative to the source (C_L/C_0) as a function of the number of rock volumes (n) and bulk partition coefficient (D) during zone refining.

... that there is incomplete melt extraction from the source which means

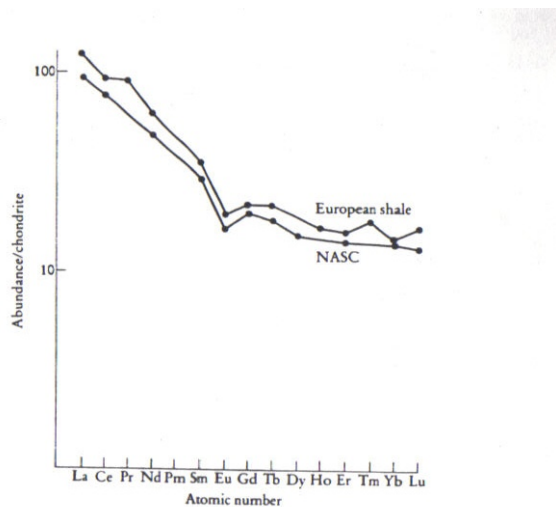


Figure 4.21 Rare earth element abundances in North American Shale Composite (NASC) and European shale, normalized to chondritic values. Data from Table 4.7, columns 5 and 6; normalizing values from Table 4.5, column 4.

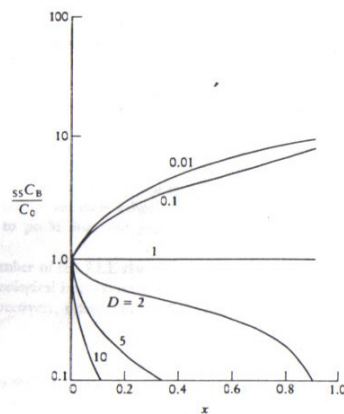


Figure 4.18 The enrichment of a trace element in a steady-state liquid relative to the concentration in the replenishing magma batch ssC_B/C_0 as a function of the mass fraction of the liquid crystallized in each cycle (x) and the bulk partition coefficient (D) after a large number of cycles in a RTF magma chamber. The curves shown here are for the condition $y = 0.1$, i.e. the mass fraction of the liquid escaping in each cycle is 0.1. At higher values of y the degree of enrichment of incompatible elements is reduced.

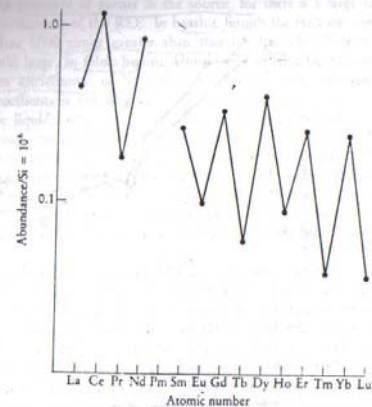


Figure 4.19 Rare earth element abundances (log scale) in the solar system plotted against atomic number. Data from Anders and Ebihara (1982), normalized to $Si = 10^6$ atoms. Elements with even atomic numbers have higher abundances than those with odd atomic numbers.

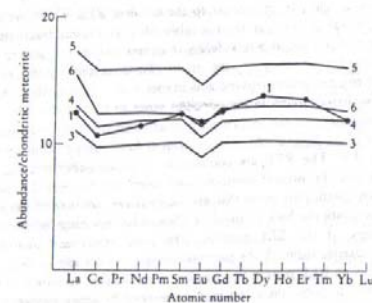


Figure 4.20 Rare earth element abundances normalized to chondritic meteorite values plotted against atomic number for an Archaean tholeiitic basalt (sample 11 — Rollinson, 1983). The same sample has been normalized using five different sets of values; the numbers refer to the columns of normalizing values listed in Table 4.5.

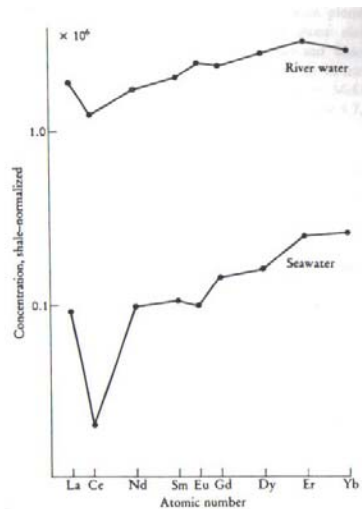


Figure 4.22 Concentrations of rare earth elements in average seawater and average river water normalized to NASC. The data are given in Table 4.6, columns 9 and 10. Normalizing values are from Table 4.6 column 5. Note that the concentrations in seawater and river water are quoted in mol kg^{-1} and must in this case be multiplied by the atomic weight. Concentrations shown are $\times 10^{-6}$.

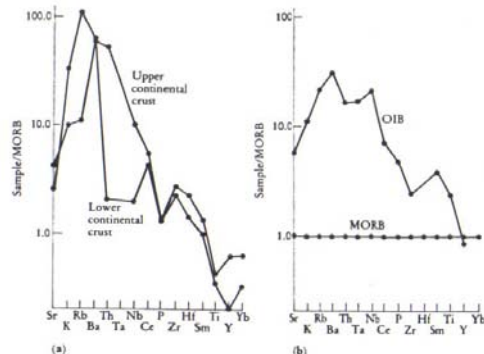


Figure 4.26 Trace element concentrations normalized to the composition of average MORB and plotted as in Figure 4.25. The normalizing values are those of Saunders and Tarney (1984) with additions from Sun (1980) — Table 4.7, column 11. (a) Upper and lower continental crust from Weaver and Tarney (1984) — data in Table 4.8; (b) Average N-type MORB from Saunders and Tarney (1984) and OIB from Sun (1980) — data in Table 4.8.

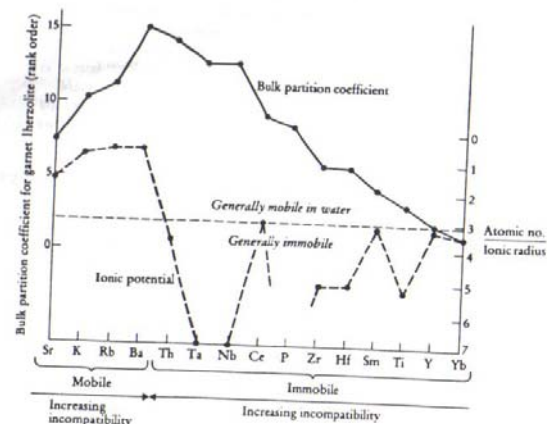


Figure 4.25 The petrogenetic variables that determine the order of elements in the MORB-normalized spider diagram of Pearce (1983). The ionic potential (broken line and right-hand scale) is the ratio of the atomic number to ionic radius and is a measure of the mobility of an element in aqueous fluids. Elements with a low ionic potential (<3 , i.e. above the dotted line) are generally mobile in water whereas those with a higher ionic potential are generally immobile. (Note that P has an ionic potential which plots off-scale.) The bulk partition coefficient for an element between garnet/therzolite and a small percentage melt is a measure of incompatibility (left-hand scale). The immobile elements are plotted in rank order starting with the most compatible element (on the right). The mobile elements are ordered in a similar way so that element incompatibility increases from the edge to the centre of the diagram.

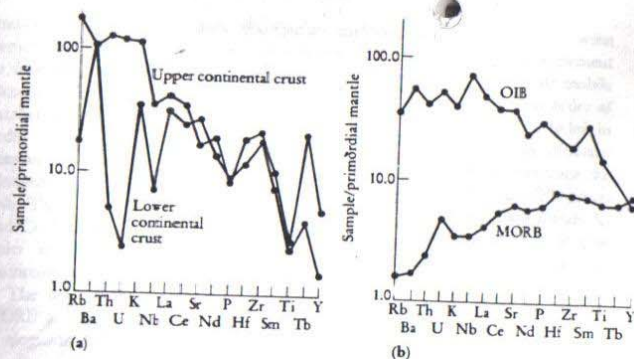


Figure 4.23 Trace element concentrations normalized to the composition of the primordial mantle and plotted from left to right in order of increasing compatibility in a small fraction melt of the mantle. The normalizing values are those of McDonough *et al.* (1992) — Table 4.7, column 4. (a) Upper and lower continental crust from Weaver and Tarney (1984) — data in Table 4.8; (b) Average N-type MORB from Saunders and Tarney (1984) and OIB from Sun (1980) — data in Table 4.8.

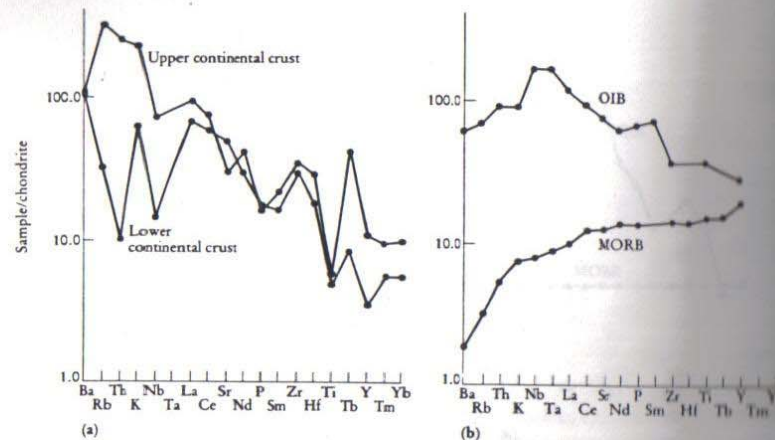


Figure 4.24 Trace element concentrations normalized to the composition of chondritic meteorites and plotted from left to right in order of increasing compatibility in a small fraction melt of the mantle. The normalizing values are those of Thompson (1982) — Table 4.7, column 6. (a) Upper and lower continental crust from Weaver and Tarney (1984) — data in Table 4.8; (b) Average N-type MORB from Saunders and Tarney (1984) and OIB from Sun (1980) — data in Table 4.8.

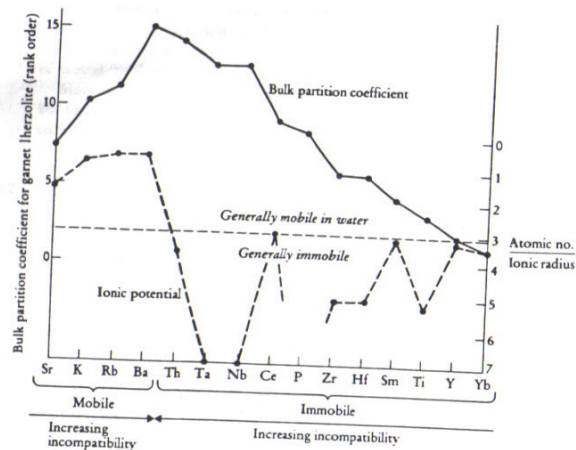


Figure 4.25 The petrogenetic variables that determine the order of elements in the MORB-normalized spider diagram of Pearce (1983). The ionic potential (broken line and right-hand scale) is the ratio of the atomic number to ionic radius and is a measure of the mobility of an element in aqueous fluids. Elements with a low ionic potential (<3 , i.e. above the dotted line) are generally mobile in water whereas those with a higher ionic potential are generally immobile. (Note that P has an ionic potential which plots off-scale.) The bulk partition coefficient for an element between garnet/lherzolite and a small percentage melt is a measure of incompatibility (left-hand scale). The immobile elements are plotted in rank order starting with the most compatible element (on the right). The mobile elements are ordered in a similar way so that element incompatibility increases from the edge to the centre of the diagram.

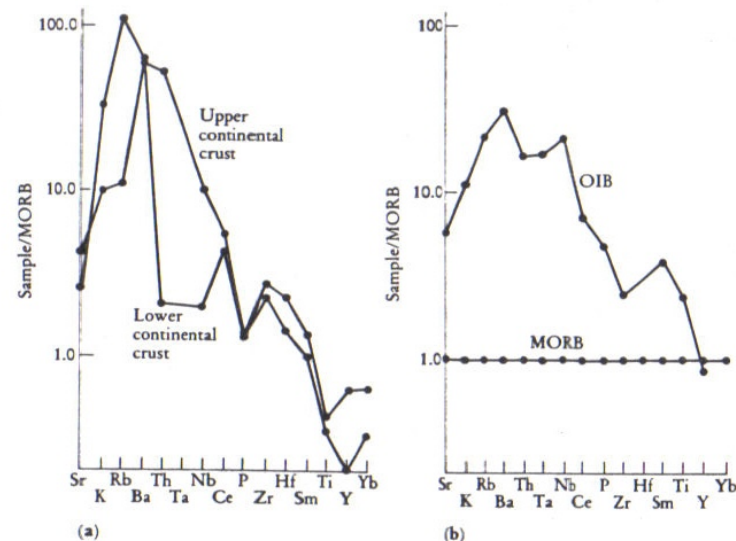


Figure 4.26 Trace element concentrations normalized to the composition of average MORB and plotted as in Figure 4.25. The normalizing values are those of Saunders and Tarney (1984) with additions from Sun (1980) — Table 4.7, column 11. (a) Upper and lower continental crust from Weaver and Tarney (1984) — data in Table 4.8; (b) Average N-type MORB from Saunders and Tarney (1984) and OIB from Sun (1980) — data in Table 4.8.

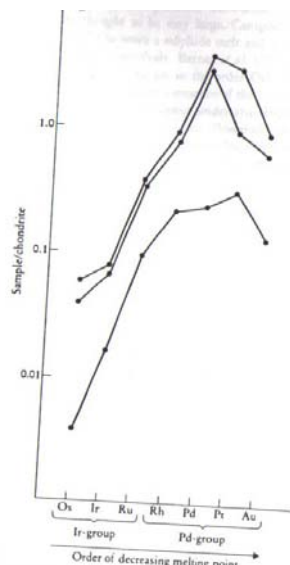


Figure 4.27 Chondrite-normalized platinum group element plot. The data are for komatiite-massive sulphide ores from Alexo Mine, northern Ontario (from Barnes and Naldrett, 1986). The chondrite-normalizing values are given in Table 4.11, column 2 and are taken from Naldrett and Duke (1980).

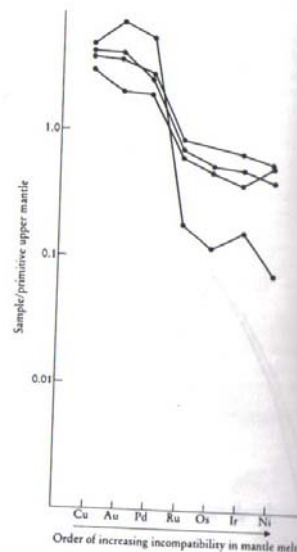


Figure 4.28 Primitive upper mantle-normalized platinum group element (plus Ni, Cu and Au) plot (after Bruggmann *et al.*, 1987). The data are for Gorgona Island komatiites from Bruggmann *et al.* (1987). The normalizing values are also taken from the compilation of Bruggmann *et al.* (1987) and are given in Table 4.11, column 4.

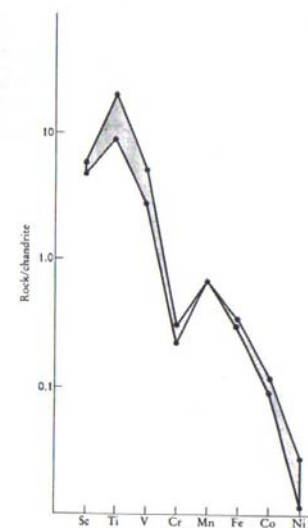


Figure 4.29 Transition metal concentrations in MORB (from Langmuir *et al.*, 1977) normalized to chondritic values. The normalizing values are taken from Langmuir *et al.* (1977) with the exception of Fe, which was taken from Wood *et al.* (1979b) — Table 4.12.

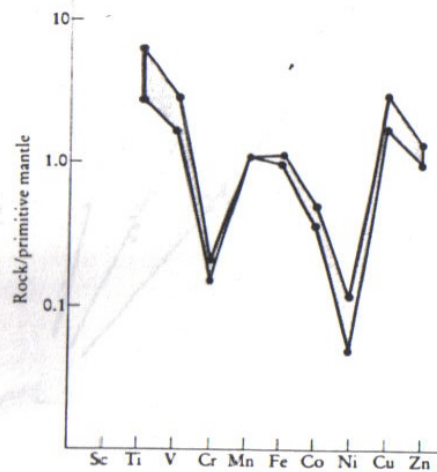


Figure 4.30 Transition metal concentrations in MORB (from Langmuir *et al.*, 1977) normalized to primitive mantle values. The normalizing values are taken from Sun (1982) — Table 4.12, column 6.

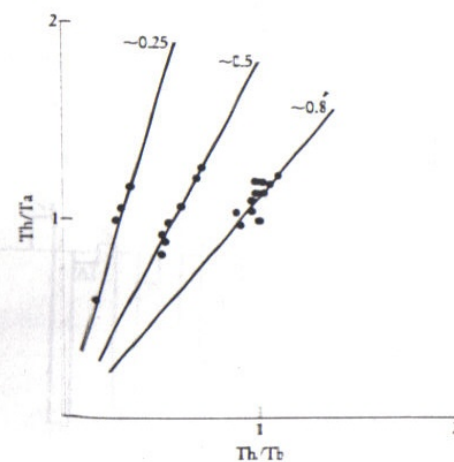


Figure 4.31 Bivariate ratio plot of Th/Ta vs Th/Tb for basalts from the Red Sea Rift (data from Eissen *et al.*, 1989). The three trends showing (Th/Tb)/(Th/Ta) ratios of approximately 0.25, 0.5 and 0.8 are thought to indicate three different mantle sources.

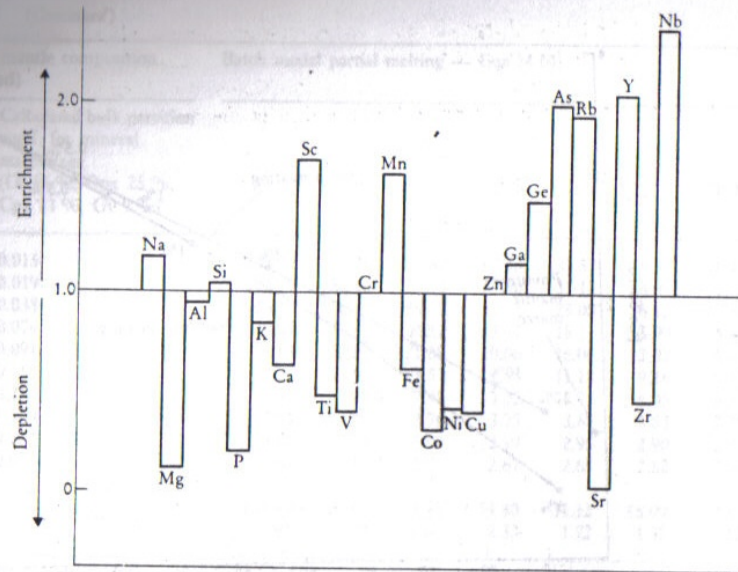


Figure 4.32 Enrichment-depletion diagram showing the enrichment factors for selected major and trace elements from the Bishop's tuff, arranged in order of increasing atomic number. The diagram compares the relative concentrations of the early and late members of the Bishop's tuff and is thought to be a measure of the zonation of the magma chamber. Data from Hildreth (1981).

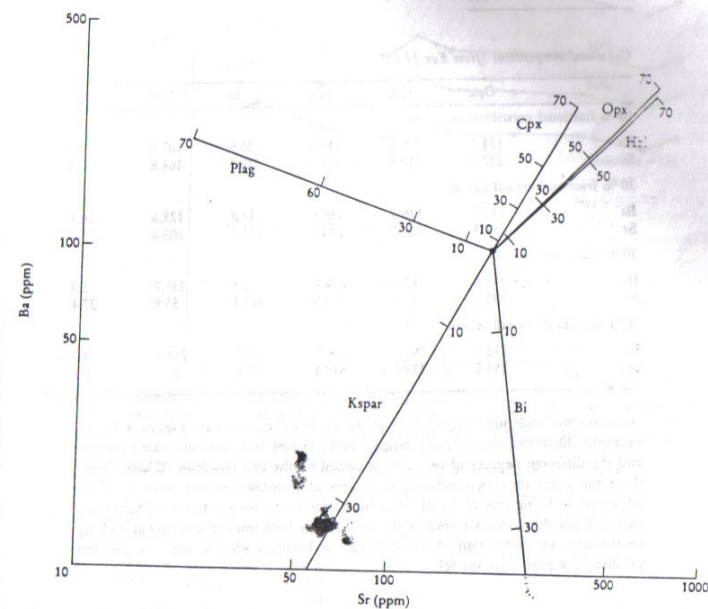


Figure 4.33 Mineral vector diagram showing fractional crystallization trends in a granitic source containing 200 ppm Sr and 100 ppm Ba. Fractionation trends are shown for 10, 30, 50 and 70 % fractional crystallization of the minerals clinopyroxene (Cpx), orthopyroxene (Opx), hornblende (Hbl), biotite (Bi), orthoclase (Kspar) and plagioclase (Plag). The direction of the lines shows the compositional change in the residual liquid when the specified phase is progressively removed during fractional crystallization. The partition coefficients for Ba and Sr are taken from Table 4.3 and the vectors calculated from the Rayleigh fractionation equation (Eqn [4.18]). Details of the calculation are given in Table 4.13. The logarithmic scale is used to produce a straight-line trend.

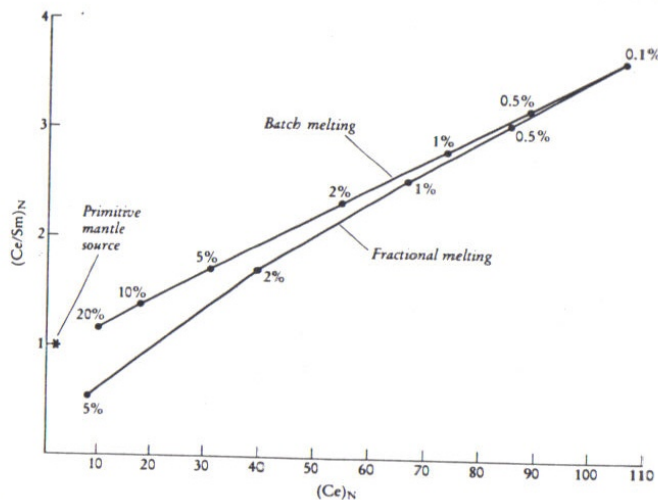


Figure 4.34 Vector diagram showing the change in normalized $(Ce/Sm)_N$ vs Ce concentrations during the partial melting of a primitive mantle source with the mineralogy: olivine 55%, orthopyroxene 25%, clinopyroxene 11% and garnet 9%. The initial normalized concentrations of Ce and Sm in the primitive mantle were taken as 2.12 and 2.19 respectively. The vector for modal batch melting between 0.1% and 20% melting was calculated from Eqn [4.10]. The vector for single melt increments formed during modal fractional melting between 0.1 and 5% melting was calculated from Eqn [4.11]. The partition coefficients were taken from Table 4.1. Details of the calculation are given in Table 4.14 and the same data are also illustrated in Figure 4.36.

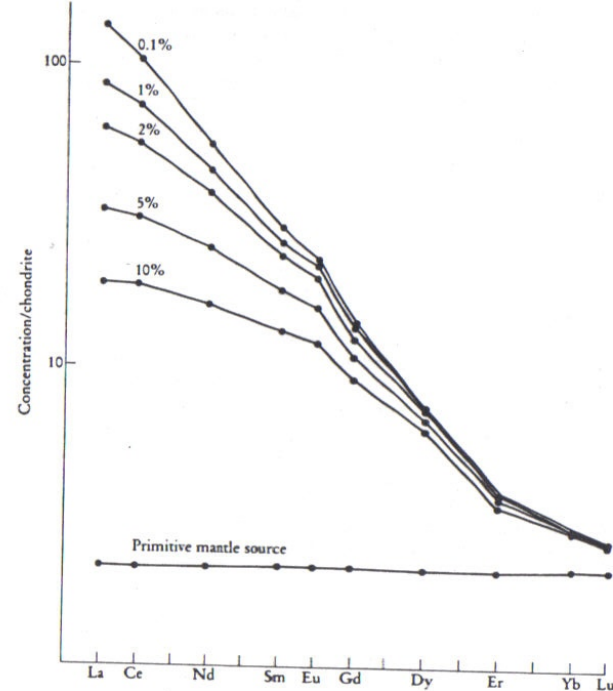


Figure 4.36 Chondrite-normalized REE patterns calculated for modal batch partial melting of a primitive mantle source with *ca* 2.15 chondritic concentration of REE and with the mineralogy — olivine 55%, orthopyroxene 25%, clinopyroxene 11% and garnet 9%. Curves are shown for 0.1 to 10% partial melting. The calculations were made for the ten REE shown using Eqn [4.10] — see Table 4.14 for the details.

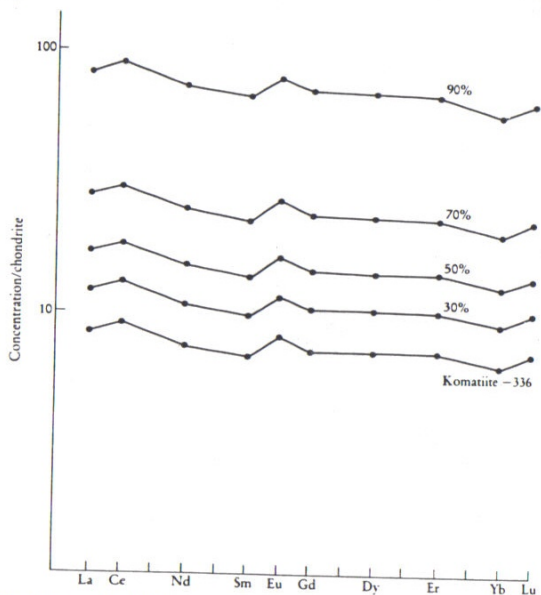


Figure 4.35 Chondrite-normalized REE patterns calculated for olivine fractionation from a komatiite melt (komatiite-336) at 30%, 50%, 70% and 90% fractional crystallization. The partition coefficients were taken from Table 4.1. The details of the calculations made for each of the ten REE shown using Eqn [4.18] are given in Table 4.15.

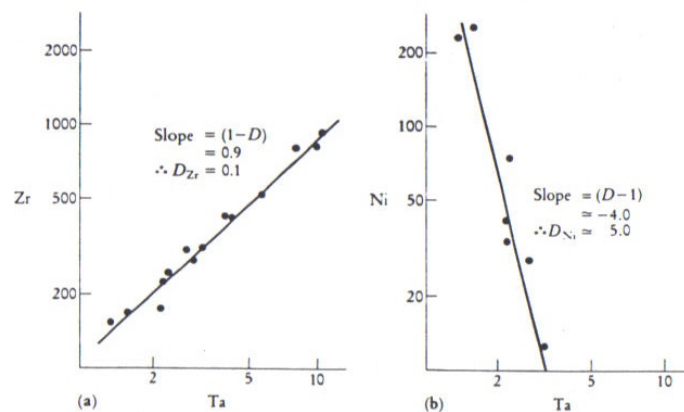


Figure 4.37 Log-log trace element plots showing the calculation of the bulk partition coefficient D during crystal fractionation, after the method of Allegre *et al.* (1977). (a) Plot of moderately incompatible element Zr against highly incompatible element Ta . The slope of the logarithmic plot is 0.9; hence the bulk partition coefficient $D = 0.1$. (b) Plot of compatible element Ni against highly incompatible element Ta . The slope of the logarithmic plot is *ca* -4.0 , hence the bulk partition coefficient D is *ca* 5.

Box 4.1

Definition of terms used in equations for trace element partitioning between solid and melt (Section 4.2.2)

C_L	Weight concentration of a trace element in the liquid
\bar{C}_L	Average weight concentration of a trace element in a mixed melt
C_0	In partial melting, the weight concentration of a trace element in the original unmelted solid; in fractional crystallization, the weight concentration in the parental liquid
C_R	Weight concentration of a trace element in the residual solid during crystal fractionation
C_S	Weight concentration of a trace element in the residual solid after melt extraction
ssS_B	Weight concentration of a trace element in a steady-state liquid after a large number of RTF cycles
C_A	Concentration of a trace element in the wallrock being assimilated during AFC processes
D_{RS}	Bulk distribution coefficient of the residual solids (see Eqn [4.5])
D_0	Bulk distribution coefficient of the original solids (see Eqn [4.5])
D	Bulk distribution coefficient of the fractionating assemblage during crystal fractionation
F	Weight fraction of melt produced in partial melting; in fractional crystallization, the fraction of melt remaining
f	Fraction of melt allocated to the solidification zone in <i>in situ</i> crystallization which is returned to the magma chamber
f'	A function of F , the fraction of melt remaining in AFC processes
Kd	Mineral/melt partition coefficient
M_L	Mass of the liquid in <i>in situ</i> crystallization
M_0	Total mass of the magma chamber <i>in situ</i> crystallization
n	Number of rock volumes processed during zone refining
P	Bulk distribution coefficient of minerals which make up a melt (see Eqn [4.9])
r	Ratio of the assimilation rate to the fractionation rate in AFC processes
x	Mass fraction of the liquid crystallized in each RTF cycle
y	Mass fraction of the liquid escaping in each RTF cycle

Table 4.1 Mineral/melt partition coefficients for basaltic and basaltic andesite liquids

	Olivine	Orthopyroxene	Clinopyroxene	Hornblende	Phlogopite	Plagioclase	Garnet	Magnetite	Sphene
Rb	0.0098	0.022	0.031	0.29	3.06	0.071	0.042		
Sr	0.0140	0.040	0.060	0.46	0.081	1.830	0.012		
Ba	0.0099	0.013	0.026	0.42	1.090	0.230	0.023		
K	0.0068	0.014	0.038	0.96		0.170	0.015		
(Ref)				(6)		(6)	(7) (8)		
Y	0.010	0.18	0.900	1.00	0.03	0.030	9.00	0.20	
Ti	0.020	0.10	0.400	1.50	0.90	0.040	0.30	7.50	
Zr	0.012	0.18	0.100	0.50	1.5640	0.048	0.0121	0.10	
Hf	0.013		0.263	0.50	1.5335	0.051	0.0115	0.45	0.140 0.250 2.0-4.0
Nb	0.010	0.15	0.005	0.80	1.00	0.010	0.02	0.40	4.65
Ta			0.013				0.06	1.0-10	13
Th			0.030	0.50		0.010			
U	0.002		0.040	0.10		0.010			
(Ref)	(1) (2)	(1)	(1) (2)	(3) (4) (6)	(1)	(1) (2) (6)	(1) (7) (8)	(5)	
La	0.0067		0.056	0.25 0.5442		0.190 0.1477	0.001 0.026	1.5-3.0	
Ce	0.0069 0.0060	0.02	0.15 0.092	0.20 0.32 0.8430	0.034	0.120 0.111 0.0815	0.03 0.007 0.051	1.3-3.0	
Pr	0.0066 0.0059	0.03	0.31 0.230	0.33 1.3395	0.032	0.081 0.090 0.0551	0.07 0.026	1.0-3.0	
Nd	0.0066 0.0070	0.05	0.50 0.445	0.52 1.40 1.8035	0.031	0.067 0.072 0.0394	0.29 0.102 0.600	1.1-2.2	
Eu	0.0068 0.0074	0.05	0.51 0.474	0.40 1.20 1.5565	0.030	0.340 0.443 1.1255	0.49 0.243 1.000	0.6-1.5	
Gd	0.0077 0.0100	0.09	0.61 0.556	0.63 2.0165	0.03	0.063 0.071 0.0310	0.97 0.680 2.100		
Tb			0.570	1.30			0.705	1.0-2.0	
Dy	0.0096 0.0130	0.15	0.68 0.582	0.64 2.0235	0.030	0.055 0.063 0.0228	3.17 1.940 4.100		
Ho							1.675 13.200		
Er	0.0110 0.0256	0.23	0.65 0.583	0.55 1.7400	0.034	0.063 0.057 0.0202	6.56 4.700		
Tm								1.0-2.0	
Yb	0.0140 0.0491	0.34	0.62 0.542	0.49 1.20 1.6420	0.042	0.067 0.056 0.0232	11.50 6.167 35.60	0.9-1.8	
Lu	0.0160 0.0454	0.42	0.56 0.506	0.43 1.10 1.5625	0.046	0.06 0.053 0.0187	11.90 6.950 41.00		
Ni	5.9-29	5	1.5-14	6.8				29.0	
Co	6.60	2-4	0.5-2.0	2.00			0.7-1.8 0.955 0.660	7.4	
V	0.06	0.6	1.35	3.40				26.0	
Cr	0.70	10	34	12.5			0.6-2.9 1.345 0.060	153.0	
Sc	0.17	1.2	1.7-3.2	2.2-4.2			8.500 2.600		
Mn	1.45	1.4	0.3-1.2						

Data from compilation of Arth (1976); compilation of Pearce and Norry (1979); Green *et al.* (1989); Schöck (1979); Fujimaki *et al.* (1984); Dostal *et al.* (1983); compilation of Henderson (1982); Leeman and Lindstrom (1978); Lindstrom and Weill (1978); Green and Pearson (1987). REE data: (1) compilation of Arth (1976); (2) Fujimaki *et al.* (1984); (3) basaltic compositions (Arth, 1976); Eu from Green and Pearson (1985a); (4) basaltic andesite (Dostal *et al.*, 1983); (5) Schöck (1979); (6) mean of two basaltic andesites $\text{SiO}_2 = 55\%$ and 57% from Fujimaki *et al.* (1984); (7) mean of 2 basalts + 1 basaltite + 1 alkali olivine basalt (Irving and Frey, 1978); (8) hawaiite ($\text{SiO}_2 = 48.7\%$) (Irving and Frey, 1978).

Table 4.2 Mineral/melt partition coefficients for andesitic liquids

	Olivine	Orthopyroxene	Clinopyroxene	Hornblende	Plagioclase	Garnet	Magnetite	Sphene
(Ref.)		(8)	(7) (8)	(3,8)	(5) (8) (7)	(7)	(7)	(4)
Rb		0.022	0.020 0.013	0.040	0.053 0.070	0.010	0.010	
Sr		0.032	0.080 0.033	0.2-0.4	2.82 1.600 1.800		0.010	0.060
Ba		0.013	0.020 0.040	0.100	0.503 0.155 0.160		0.010	
K		0.014	0.020 0.011	0.33	0.117 0.110	0.010	0.010	
(Ref.)	(6,7)	(6) (7)	(6) (7)	(6,7)	(6) (5) (7)	(2,6)	(6,7)	(4)
Y	0.010	0.450	1.500	2.500	0.060 0.013	11.00	0.500	
Ti	0.03	0.250	0.400	3.00	0.050	0.500	9.000	
Zr	0.010	0.046 0.100	0.162 0.270	1.400	0.013 0.010	0.500	0.200	
Hf		0.051 0.100	0.173 0.250		0.015	0.570		
Nb	0.010	0.350	0.300	1.300	0.025		1.000	6.100
Ta								17.000
Th	0.010	0.050	0.010	0.150	0.010		0.100	
(Ref.)		(1) (7) (8)	(1) (7) (8)	(3)	(1) (5) (8) (7)	(2)	(7)	(4)
La	0.031		0.047	0.500	0.302 0.228	0.076		2.00
Ce	0.028 0.050 0.030	0.084 0.250 0.508			0.221 0.136 0.186 0.200	0.200		
Pr								
Nd	0.028	0.047 0.183	0.645		0.149 0.115 0.143			
Sm	0.028 0.100 0.082	0.377 0.750 0.954	1.2-3.0		0.102 0.077 0.117 0.110	1.250	0.300	10.000
Eu	0.028 0.120 0.069	0.800 0.681			1.214 0.079 0.376 0.310	1.520	0.250	
Gd	0.039	0.132 0.583	1.350		0.067 0.056 0.050	5.200		
Tb						7.100		
Dy	0.076	0.212 0.774	1.460		0.050 0.045 0.126			
Ho				1.5-3.0		23.800		10.000
Er	0.153	0.314 0.708	1.330		0.045 0.040 0.034			
Tm								
Yb	0.254 0.460 0.438	0.633 0.900 1.300	1.2-2.1		0.041 0.029 0.050	53.000	0.250	
Lu	0.323	0.646 0.665			0.039 0.046 0.031	57.000		6.000
(Ref.)	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	(2,7)	(7)	
Ni	58.000	8.000	6.000	10.000	0.010	0.600	10.000	
Co		6.000	3.000	13.000	0.010	1.800	8.00	
V	0.080	1.100	1.100	32.000	0.010	8.000	30.000	
Cr	34.000	13.000	30.000	30.000	0.010	22.000	32.000	
Sc	0.300	3.000	3.000	10.000	0.010	3.900	2.000	

(1) Fujimaki *et al.* (1984): sample No. 8.

(2) Irving and Frey (1978): andesite, $\text{SiO}_2 = 60.79\%$ wt %

(3) Green and Pearson (1985a): interpolated from Figure 3.

(4) REE: Green and Pearson (1983): at 7.5 kb; values increase with pressure. Nb, Ta: Green *et al.* (1989).

(5) Drake and Weill (1975): Eu value for Eu²⁺.

(6) Pearce and Norry (1979): intermediate compositions.

(7) Compilation of Gill (1981): Zr in Cpx: Watson and Ryerson (1986).

(8) Philpotts and Schnetzler (1970); and Schnetzler and Philpotts (1970).

Table 4.3 Mineral/melt partition coefficients for dacitic and rhyolitic melts

(Ref.)	Orthopyroxene				Clinopyroxene				Hornblende		Biotite				Garnet	
	(2)	(3)	(4)	(7)	(2)	(3)	(4)	(7)	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(5)
Rb	0.003				0.032				0.014	3.260	2.240	3.200	4.200	0.009		
Sr	0.009				0.516				0.022	0.120		0.447		0.015		
Ba	0.003		(1.10)		0.131		(1.40)		0.044	6.360	9.700	23.533	5.367	0.017		
K	0.002	0.605			0.037				0.081					0.200		
Ca												3.000	2.300			
Pb												0.767				
Y	1.000		<1.1		4.000		3.100		6.000		0.030	1.233		35.000		
Ti	0.400				0.700				7.000					1.200		
Zr	0.200			0.033	0.600		0.184		0.310	4.000		1.197		1.200		
Hf		0.200	(0.00)	0.031		0.633	(0.00)	0.247				0.703	0.600		3.300	
Nb	0.800				0.800					4.000		6.367				
Ta		0.165	(1.14)			0.263	(0.75)					1.567	1.340			
Th		0.130	(6.53)			0.150	(5.99)					0.997	1.227			
U		0.145	(0.28)				(0.21)					0.773	0.167			
La		0.780	<0.4	0.015		1.110	0.600	0.015				5.713	3.180		0.390	
Ce	0.150	0.930	<0.4	0.016	0.500	1.833	1.000	0.044	0.899	1.520	0.037	0.320	4.357	2.803	0.350	0.690
Pr																
Nd	0.220	1.250	<0.9	0.016	1.110	3.300	2.100	0.166	2.890	4.260	0.044	0.290	2.560	2.233	0.530	0.603
Sm	0.270	1.600	(7.87)	0.017	1.670	5.233	(10.65)	0.457	3.990	7.770	0.058	0.260	2.117	1.550	2.660	2.035
Eu	0.170	0.825	(2.85)		1.560	4.100	(5.00)	0.411	3.440	5.140	0.145	0.240	2.020	0.867	1.500	0.515
Gd	0.340			0.027	1.850			0.703	5.480	10.000	0.082	0.280			10.500	6.975
Th		1.850	(5.50)			7.533	(9.25)					1.937	1.053		11.900	
Dy	0.460	1.800	(3.85)	0.041	1.930	7.300	(8.90)	0.776	6.200	13.000	0.097	0.290	1.720	0.823	28.600	
Ho																28.050
Er	0.650			0.072	1.800			0.699	5.940	12.000	0.162	0.350			42.800	
Tm																
Yb	0.860	2.200	(2.35)	0.115	1.580	6.367	(4.55)	0.640	4.890	8.380	0.179	0.440	1.473	0.537	39.900	43.475
Lu	0.900	2.250	(2.70)	0.154	1.540	5.933	(4.30)	0.683	4.530	5.500	0.185	0.330	1.617	0.613	29.600	39.775
Ni																
Co			(140)			(72)							88.667		2.625	
V																
Cr													19.650	5.233	3.700	
Sc		18.000	(22.0)			53.000	(89.50)						13.633	15.567	15.950	
Mn		45.500	(57.0)			32.667	(28.35)						124.330	10.367		

(1) Rb-K and REE: Arth (1976), dacites; Hbl Zr value from Watson and Harrison (1983).

(2) Rb-K and REE: Arth (1976), rhyolites; Y-Nb Pearce and Norry (1979), acid magmas.

(3) Nash and Creer (1985), rhyolites — SiO₂ 71.9–76.2 wt %.(4) Mahood and Hildreth (1983), high-silica rhyolites — SiO₂ 75–77.5 wt %. For pyroxenes, values in parentheses (Mahood & Hildreth, 1983); other values: Michael (1988).(5) Irving and Frey (1978), dacites and rhyolites — SiO₂ 62.89–70.15 wt %.(6) Fujimaki (1986), dacites — SiO₂ 63.21–64.86 wt %.(7) Fujimaki et al. (1984), dacite No. 7 — SiO₂ 70.81 wt %.

(8) Nb-Ta: Green and Pearson (1987), trachyte. REE interpolated from Figure 3 of Green et al. (1989).

Mag- netite	Ilmenite		Quartz		Plagioclase			K-feldspar			Apatite	Zircon		Sphene	Allanite		
(2)	(3)	(3)	(3)	(1)	(2)	(3)	(2)	(3)	(4)	(2)	(6)	(4)	(6)	(8)	(4)	(9)	(Ref.)
			0.041	0.048	0.041	0.105	0.340	1.750	0.487								Rb
				2.840	4.400	15.633	3.870	5.400	3.760								Sr
			0.022	0.360	0.308	1.515	6.120	11.450	4.300								Ba
			0.013	0.263	0.100												K
			0.029			0.105	0.195	0.032				3.15					Ca
						0.972	2.473										Pb
2.000					0.100	0.130				40							Y
12.500			0.038		0.050					0.1							Ti
0.800					0.100	0.135		0.030		0.1	0.64						Zr
	1.883	3.100	0.030		0.148		0.033	0.017		0.73	3193.5	977.50			18.9		Hf
2.500					0.060					0.1				6.3			Nb
	3.167	106.000	0.008		0.035		0.010	0.019			47.50			16.5	3.1		Ta
	0.463	7.500	0.009		0.048		0.023	0.018			76.80				484.0	168.0	Th
	0.517	3.200	0.025		0.093		0.048	0.021			340.50				15.5	<6.7	U
	1.223	7.100	0.015			0.380		0.080	0.072		14.50	16.90	4.18	4.0	2594.5	820.0	La
	1.640	7.800	0.014	0.240	0.270	0.267	0.044	0.037	0.046	34.7	21.10	16.75	4.31		2278.5	635.0	Ce
	2.267	7.600	0.016	0.170	0.210	0.203	0.025	0.035	0.038	57.1	32.80	13.30	4.29		1620.0	463.0	Pr
	2.833	6.900	0.014	0.130	0.013	0.165	0.018	0.025	0.025	62.8	46.00	14.40	4.94	21.0	866.5	205.0	Nd
	1.013	2.500	0.056	2.110	2.150	5.417	1.130	4.450	2.600	30.4	25.50	16.00	3.31		111.0	81.0	Sm
				0.900	0.097	0.125	0.011			56.3	43.90	12.00	6.59		130.0		Eu
	3.267	6.500	0.017				0.025	0.033			37.00				273.0	71.0	Gd
	2.633	4.900	0.015	0.086	0.064	0.112	0.006	0.055	0.052	50.7	34.80	101.50	47.40		136.5		Th
														19.0			Dy
				0.084	0.055		0.006			37.2	22.70	135.00	99.80				Ho
	1.467	4.100	0.017	0.077	0.049	0.090	0.012	0.030	0.015	23.9	15.40	527.00	191.0		30.8	8.9	Er
	1.203	3.600	0.014	0.062	0.046	0.092	0.006	0.033	0.031	20.2	13.80	641.50	264.5	10.0	33.0	7.7	Tm
																	Yb
																	Lu
								0.240				16.00			42.5		Ni
																	Co
	109.00	3.000										189.50			380.0		V
	10.633	5.900	0.012		0.053		0.023	0.040			68.65				55.9		Cr
	32.000	115.000	0.039		0.365		0.022				1.52				18.1		Sc
																	Mn

Leeman and Lindstrom (1978) formulated a complex partition coefficient that included the composition effect. They showed that Ni partitioning between olivine and basalt is temperature-dependent and concluded that, in this case, composition is less important than temperature in determining the partition coefficient.

(c) Pressure One of the most convincing demonstrations of the effect of pressure on partition coefficients is the work of Green and Pearson (1981, 1986) on the

Table 4.4 The rare earth elements

Atomic number	Name	Symbol	Ionic radius for eight-fold coordination *	
57	Lanthanum	La	La ³⁺	1.160
58	Cerium	Ce	Ce ³⁺	1.143
			Ce ⁴⁺	0.970
59	Praesodymium	Pr	Pr ³⁺	1.126
60	Neodymium	Nd	Nd ³⁺	1.109
61	Promethium	Pm	Not naturally occurring	
62	Samarium	Sm	Sm ³⁺	1.079
63	Europium	Eu	Eu ³⁺	1.066
			Eu ²⁺	1.250
64	Gadolinium	Gd	Gd ³⁺	1.053
65	Terbium	Tb	Tb ³⁺	1.040
66	Dysprosium	Dy	Dy ³⁺	1.027
67	Holmium	Ho	Ho ³⁺	1.015
68	Erbium	Er	Er ³⁺	1.004
69	Thulium	Tm	Tm ³⁺	0.994
70	Ytterbium	Yb	Yb ³⁺	0.985
71	Lutetium	Lu	Lu ³⁺	0.977
39	Yttrium	Y	Y ³⁺	1.019

* From Shannon (1976), in Ångstroms (10^{-10} m).