AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Datation à haute précision par l'^{26}Al de l'histoire du disque d'accrétion

Tu-Han LUU



Thèse de doctorat

présentée en vue d'obtenir le titre de

Docteur de l'Université de Lorraine (Spécialité : **Géosciences**)

Soutenance le 29 Novembre 2013, à 14h30, dans l'amphithéâtre du CRPG

En présence du jury composé de MM :

Rapporteurs	Jean-Alix Barrat	Professeur, Université de Bretagne Occidentale
	Bernard Bourdon	DR, ENS Lyon
Examinateurs	Bernard Marty	Professeur, CRPG-CNRS Nancy
	Andreas Pack	Professeur, Universität Göttingen
Invité	Matthieu Gounelle	Professeur, MNHN Paris
Directeur de thèse	Marc Chaussidon	DR, CRPG-CNRS Nancy
Co-directeur de thèse	Jean-Louis Birck	DR, IPG Paris

Remerciements

Bon bin voilà, après quatre années au Club Med Nancy, euh pardon, quatre années de dur et intense labeur partagées entre le CRPG et l'IPGP, voici le temps de rendre mon manuscrit. " Enfin ! " diront certains, " depuis le temps qu'elle nous enquiquine à errer entre les bureaux R01, R08 et 305 (et la pinède !)..." Mais oui, en effet ; comme quoi, il ne faut jamais désespérer ! Voici donc venu pour moi le temps de remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à faire de ces 4 années une période pas si cauchemardesque que cela, et sans qui je ne serais peut-être pas arrivée jusqu'au bout. Et là, attention, la liste est longue ! (et encore, douée comme je suis, ma main à couper que je vais oublier des personnes, et je m'excuse auprès d'elles par avance....)

En premier lieu, Marc, mon directeur de thèse, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, sur un sujet ô combien passionnant et dans des conditions que beaucoup de thésards envieraient. Mais aussi, et surtout, pour m'avoir maintenu sa confiance, même dans les moments où ça allait moins bien (notre discussion en juillet dernier m'a vraiment aidée à me remettre dans le bain).

Ensuite, bien évidemment, Bibi, mon co-directeur de thèse, qui me connaît depuis maintenant 6 années (le pauvre...), et qui est celui qui m'a fait découvrir les joies du travail en salle blanche et la patience nécessaire à la spectrométrie de masse à haute précision. Sans oublier notre périple en Nouvelle-Zélande, vraiment super !

Pour soutenir une thèse, il faut un jury, et donc des personnes qui se dévouent pour lire un manuscrit (ca va, le mien n'était pas si gros...), et apporter des critiques constructives. J'en profite donc ici pour remercier Jean-Alix Barrat, Bernard Bourdon, Andreas Pack, Bernard Marty et Matthieu Gounelle pour ce travail.

Tout au long de ces quatre années, j'ai eu l'occasion de faire de très belles rencontres. Tout d'abord, la dream team : un immense merci à Aurelia, Ev et Sarah pour les soirées, les sorties vosgiennes et le soutien au quotidien (réel ou virtuel).

Le bureau des ITAs ensuite : un très grand merci à Catherine, Mamie, Aimeryc, et même le strasbourgeois (il se reconnaîtra) pour m'avoir accueillie dans votre bureau ! Parfois, contre votre volonté, il faut bien le dire, mais que de bons moments et d'apéros partagés. Je rajoute bien évidemment à ce quatuor, Bruno, Nono, Yannick, Laurent Zimm, et Isa. Je retiendrai notamment avec les uns ce magnifique week-end à Pierre Percée, et à toi Isa, merci pour tous les bons moments passés à Ville (un petit merci à Pascalou au passage !). Une petite pensée spéciale ici pour Le Gros, nos parties de pétanque l'été, entre midi, vont beaucoup me manquer.

Je tiens également à remercier l'équipe sonde ionique, notamment Claire, Denis, Etienne, Champ, Ritesh et Andrei, pour avoir eu la patience de m'apprendre un petit peu du langage sonde

ionique. Un merci également à Nath pour m'avoir soutenue, notamment lors d'une session particulièrement difficile sur le Neptune Plus, mais aussi pour les supers moments passés hors labo. Aurélie, comment aurais-je pu faire les nombreux aller-retours entre Paris et Nancy si tu n'avais pas été là... Un grand merci donc pour t'être occupée de mes nombreuses missions. Enfin, toutes les personnes qui ont partagé mon quotidien au CRPG et qui ont contribué à égayer mes journées : les copains thésards bien évidemment (Fatima, Maia, Guigui, Pti Ju, Romain, Camille, Martinou, Puch,... je ne vous cite pas tous mais je ne vous oublie pas), Flo et Thomson pour les parties de tennis (entre autres), Gaston, Tix et François pour leur bonne humeur au quotidien (même si la pétro, voilà quoi....), Jaja pour notamment cette soirée chez Ahmed, Laurie, Larry, Jojo, Johanna, Laurette, Piou-Piou, Yves, Julien ("alors, ca avance ? !"), PH, Guillaume, Pete, Christophe, et j'en oublie sûrement....

Une mention toute particulière pour le groupe Double Scotch ! Bidou, Denis, Alice, Claire, Bernie, Larry et Bruno, vous tenir compagnie lors de vos répèts a toujours été un très grand plaisir, ainsi qu'être votre photographe officielle lors de vos concerts (toujours triomphants ! !). Je retiendrai tout particulièrement ce concert dans la Meuse, ainsi que notre séjour florentin qui fut mémorable, un de mes meilleurs souvenirs de vacances ! ! ! Un grand merci donc à vous tous pour m'avoir accueillie dans la troupe, et encore plus à celui (qui se reconnaîtra) qui m'a incitée à venir aux répèts les premières fois.

Je n'oublie pas non plus les IPGiens qui m'ont soutenue tout au long de ma thèse, et même bien avant pour certains.

Dans le labo Geocosm : Ju et Pascale pour toujours avoir été là quand j'ai eu besoin d'un dépannage sur le Neptune, Claire et Lorraine mes deux copines de galère, Guillaume et Delphine mes premiers co-bureaux (que de week-ends passés ensemble !), Mike le seul l'unique, Françoise pour m'avoir appris la chimie du magnésium, mais aussi pour les nombreuses heures passées à discuter de tout et de rien, pareil pour toi Jean-Louis. Je n'oublie pas Delphine, Caroline, Nathalie, Alkis, Manu, Christa, et bien évidemment ce cher Eric pour nos parties de tennis et toutes les bonnes tranches de rire qu'on a pu se payer dans le bureau ! !

Je tiens également à remercier Elodie, Oanez et Kisscool pour leur soutien sans faille, ainsi que Stef et Jennifer mes deux copines tectoniciennes (et oui, personne n'est parfait !).

Pour finir, merci à mes parents pour m'avoir permis d'en être là aujourd'hui, et à toi ma sister pour toujours avoir été à mes côtés depuis toutes ces années...

Tutu

Table des matières

1 Introduction générale **11**

1.1 La formation du Système Solaire 13

1.1.1 Le modèle standard de la nébuleuse solaire 13

1.1.2 Les météorites, vestiges de la formation du Système Solaire 18

1.2 Les radiochronomètres 30

1.2.1 Les systèmes à longue période de désintégration 31

1.2.2 Les systèmes à courte période de désintégration 34

1.2.3 Intérêt et limites à l'utilisation des radioactivités éteintes 37

1.3 La systématique ^{26}Al-^{26}Mg 40

1.3.1 Notations 41

1.3.2 La notion d'âge modèle 41

1.3.3 Quel degré d'homogénéité (ou d'hétérogénéité) dans la distribution initiale de l'^{26}Al et des isotopes du magnésium ? 44

1.3.4 Quel rapport initial $(^{26}Al/^{27}Al)_0$? 45

1.4 Les problématiques de la thèse 49

1.4.1 L'origine des olivines riches en Mg : nébulaire vs planétaire. 49

1.4.2 Associer les analyses in-situ et en roche totale sur des chondres d'Allende . 50

2 Développements analytiques **53**

2.1 La préparation des échantillons 55

2.2 La procédure de purification sur résine échangeuse d'ions 55

2.2.1 Principe d'une chromatographie liquide/solide sur résine échangeuse d'ions 56

2.2.2 La chimie de séparation du magnésium 57

2.3 La mesure des compositions isotopiques en Mg : la spectrométrie de masse à haute-précision 60

2.3.1 Le principe général d'un spectromètre de masse 60

2.3.2 La recherche de mesures isotopiques à haute précision 66

2.4 Mise en évidence des facteurs limitant la précision finale des données 70

2.4.1 Les variations du bruit de fond des cages de Faraday 70

2.4.2 Le fractionnement isotopique instrumental 72
2.5 Calcul des compositions isotopiques finales et des erreurs associées 76
2.5.1 MC-SIMS 76
2.5.2 HR-MC-ICPMS 77
2.5.3 La reproductibilité externe et la justesse des mesures 81
2.6 Conclusion 86

3 Résultats : chondres, olivines réfractaires, différenciation planétaire 101
3.1 Résumé des principaux résultats 103
3.1.1 Sur l'origine et la formation des chondres 103
3.1.2 Des olivines réfractaires parmi les précurseurs des chondres ? 109
3.2 Papiers en cours d'écriture 119
3.2.1 " Constraints on the formation and history of chondrules from the Allende carbonaceous chondrite (CV3) from a Mg-isotope study combining MC-SIMS and HR-MC-ICPMS " - Article sur le point d'être soumis à PNAS . . 119
3.2.2 " Mg and O isotopic constraints on the origin of Mg-rich refractory olivines from Allende (CV3) " - Article sur le point d'être soumis à EPSL 119
3.2.3 " Timing of metal-silicate differentiation in the Eagle Station pallasite parent body " - Article soumis à CR Géosciences 119

4 Conclusion et perspectives 197

A Développements analytiques 205
A.1 La chimie de séparation du magnésium 207
A.2 Les variations du bruit de fond des cages de Faraday 209
A.3 Le fractionnement isotopique instrumental 212
A.4 La reproductibilité externe et la justesse des mesures 214
A.5 Les interférences isobariques 218

B Différenciation métal-silicate des planétésimaux 219

C Origine et histoire des chondres 223

D Origine des olivines réfractaires riches en Mg 230

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 La formation du Système Solaire

1.1.1 Le modèle standard de la nébuleuse solaire

Les analyses chimiques et isotopiques en laboratoire avec des instruments analytiques de plus en plus précis, combinées à l'amélioration des performances des ordinateurs, ont permis respectivement, de préciser la chronologie et les échelles de temps des processus d'accrétion et d'évolution thermique, mais aussi d'établir des simulations hautement réalistes de la dynamique de l'accrétion des planètes telluriques (Fig. 1.1 et 1.2, cf. Dauphas and Chaussidon [2011] et Morbidelli et al. [2012] pour des articles de synthèse).

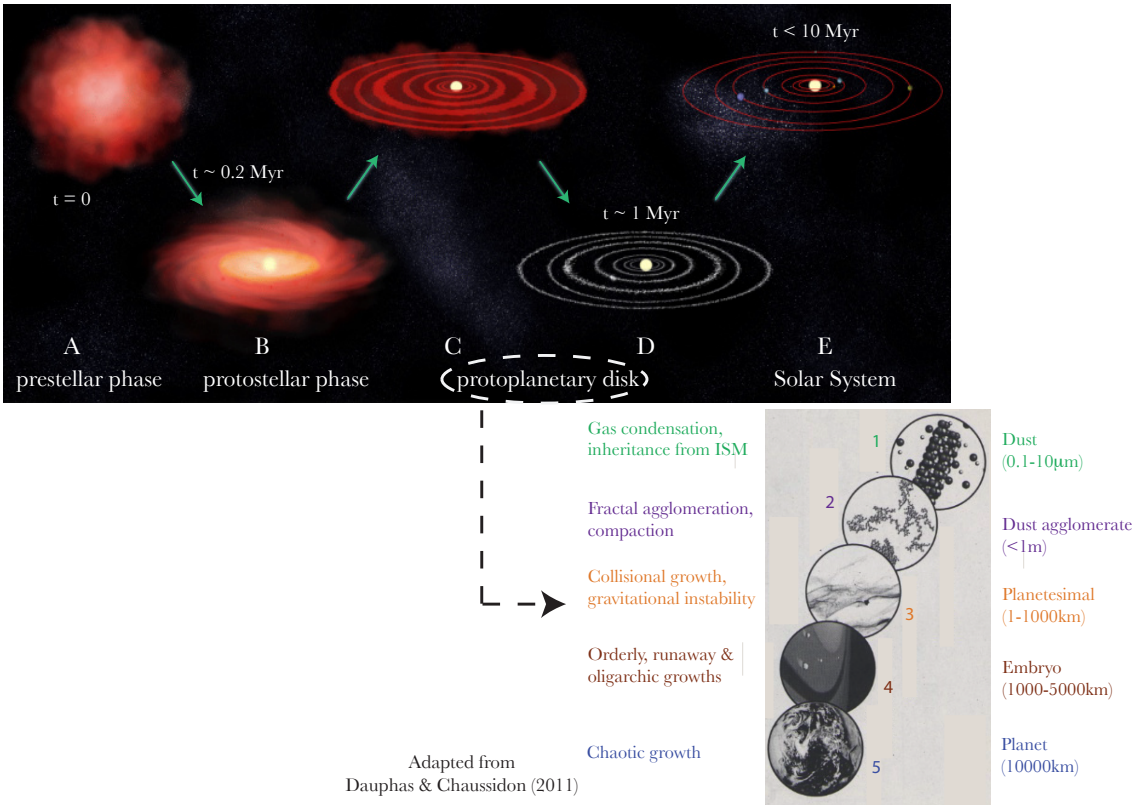


FIGURE 1.1 – Le modèle standard de la nébuleuse solaire. Différentes étapes ont été nécessaires pour construire l'architecture du Système Solaire tel que nous le connaissons. Les échelles de temps pour passer des poussières de la nébuleuse aux planètes, en passant par les planétésimaux et les embryons planétaires, restent cependant mal connues.

Des étoiles massives en fin de vie (supernovae) projettent dans le milieu interstellaire une part significative de la matière qu'elles ont synthétisée au cours de leur existence, en plus ou moins grande quantité selon la nature de l'étoile (e.g. 95% dans le cas d'une supernova de type II). Cette matière se ré-accrète pour former des nuages moléculaires froids, constitués de gaz et de poussières de silicates, d'hydrocarbures et de glaces : c'est la phase dite de nébuleuse présolaire, qui constitue le point de départ de la formation du Système Solaire tel que nous le connaissons aujourd'hui

[Montmerle et al., 2006, Chambers and Halliday, 2007].

Au bout de millions d'années, lorsque l'environnement au sein du nuage moléculaire est suffisamment dense, le nuage s'effondre sur lui-même sous l'effet de la gravité, et s'échauffe jusqu'à déclencher des réactions de fusion nucléaire : l'étoile devient alors visible en émettant de la lumière. Cette phase d'effondrement s'est faite rapidement, en moins de 10^5 ans [Feigelson and Montmerle, 1999, Montmerle et al., 2006]. En parallèle, la matière qui n'a pas été accrétée pour former l'étoile se met en rotation dans un plan autour de l'étoile sous l'effet de la gravité et par conservation du moment cinétique, empêchant ainsi que l'ensemble de la matière ne converge vers le coeur : le disque protosolaire se forme alors dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Le disque de poussières autour de l'étoile diminue ensuite avec le temps (ce qui se traduit par une diminution de l'excès de rayonnements IR avec le temps) suite à la formation d'objets de taille croissante [Feigelson and Montmerle, 1999], le passage du gaz aux planètes se faisant par différentes étapes qui ne se succèdent pas simplement, mais se recoupent dans le temps (cf. plus loin).

Ainsi, selon le modèle standard de la nébuleuse solaire, les poussières de la nébuleuse (entre 0.1 et 10 μm) se condensent à partir du gaz nébulaire suite au refroidissement du disque [Grossman, 1972, Grossman and Larimer, 1974], puis coagulent en grains de taille millimétrique à centimétrique par effondrement gravitationnel [Johansen et al., 2008] en moins de 50 ka. Ces grains entrent ensuite en collision pour conduire à la formation de petits corps, ou planétésimaux (entre 1 et 1000 km).

A noter que la formation des planétésimaux n'était possible que si le rapport (densité de solide/densité de gaz) était supérieur à une certaine valeur limite locale [Johansen et al., 2009]. D'autre part, un gradient radial de température existait dans le disque au moment de la formation des planétésimaux, avec notamment les planétésimaux de la partie interne du disque secs et pauvres en éléments volatils.

Ensuite, la population de planétésimaux dans le disque protoplanétaire finit par devenir suffisamment massive pour que la dynamique d'accrétion devienne gouverner par l'attraction gravitationnelle entre planétésimaux : c'est la deuxième phase de l'accrétion qui commence, dite phase de "runaway growth", ou croissance boule de neige [Kokubo and Ida, 2000]. Durant cette phase, les plus gros planétésimaux, du fait de leur champ gravitationnel important, modifient les orbites des objets voisins : ils vont ainsi attirer les objets plus petits, et leur croissance va s'emballer [Greenberg et al., 1978], jusqu'à former des embryons planétaires dont la taille peut atteindre celle de Mars (entre 1000 et 5000 km). Cependant, plus les embryons sont gros, plus ils excitent les planétésimaux environnants, ce qui a pour effet d'augmenter leur vitesses relatives et de finalement ralentir leur croissance : ainsi, cette phase de "runaway growth" va s'arrêter une fois la masse des gros corps devenue trop importante [Ida and Makino, 1993] ; les perturbations des gros corps vont alors commencer à gouverner la dynamique.

En théorie, on pourrait s'attendre à ce que les petits corps continuent de grandir, pour se rapprocher de la taille des embryons planétaires. Cependant, en réalité, les différences de vitesse relative importantes entre les petits corps et les embryons planétaires vont empêcher les petits corps de s'accréter les uns aux autres. Au contraire, les collisions entre petits corps vont entraîner leur cassure ; ils ne participent donc qu'à la croissance des embryons planétaires. C'est la phase dite de "oligarchic growth" [Chambers, 2006, Kokubo and Ida, 1998, 2000].

La durée de la phase de "runaway growth" dépend de différents paramètres, tels que la dynamique locale, la taille des planétésimaux, et la densité locale de matériel solide disponible. Ce dernier paramètre est d'ailleurs le facteur limitant la taille maximale des embryons planétaires une fois la phase de "runaway growth" achevée [Lissauer, 1987]. Les simulations prédisent que les embryons planétaires formés atteindraient une masse lunaire à martienne, à 1 UA, en 10^5-10^6 ans, séparés les uns des autres par quelques centièmes d'UA.

La formation des planètes géantes est étroitement liée aux phases de "runaway et oligarchic growth" des embryons planétaires. En effet, au-delà de la ligne des glaces ("snow line") entre 2 et 4 UA, les températures basses rendent possible la condensation de la glace d'eau, ce qui a pour effet d'accroître la densité de surface des solides, ainsi que la masse de l'embryon (e.g. Kokubo and Ida [2002], Ciesla and Cuzzi [2006]). Le formation des noyaux massifs des planètes géantes reste néanmoins mal comprise. Il a été proposé que les processus de migration convergente aient pu rassembler ces embryons, favorisant leur accrétion mutuelle rapide [Morbidelli et al., 2008, Lyra et al., 2010, Sandor et al., 2011], puis, une fois formés, les noyaux ont commencé à accréter des atmosphères massives d'hydrogène et d'hélium prélévés au disque protoplanétaire, ce qui donna par la suite les planètes géantes telles que nous les connaissons. Ainsi, les planètes géantes se seraient formées rapidement, avant la dernière étape menant à la formation des planètes telluriques, et de fait l'évolution dynamique de ces planètes géantes a dû influencer cette dernière étape d'accrétion.

La présence du gaz de la nébuleuse a pour effet de stabiliser le système composé des planétésimaux et des embryons planétaires, car elle réduit leur excentricité orbitale de manière continue. Par contre, une fois le gaz disparu, les excentricités orbitales vont croître rapidement, amenant les orbites des différents embryons planétaires à se croiser, jusqu'à la collision. Ces interactions dynamiques entre embryons planétaires, ou entre embryons et planétésimaux, aboutissent in fine à la formation des planètes telluriques d'environ 10 000 km [Chambers and Wetherill, 1998] accompagnée d'épisodes de fusion (partielle ou totale) faisant suite à ces impacts géants : au début de leur histoire, ces planètes sont globalement différenciées, avec des océans de magma en surface. Les simulations montrent que l'accrétion de ces petites planètes telluriques de la taille de la Terre a dû se faire sur des orbites stables, dans la région située entre 0.5 et 2 UA, sur une échelle de temps de quelques dizaines de millions d'années ($\sim$ 30-100 Ma, e.g. Chambers and Wetherill [2001], Raymond et al. [2004, 2005], O'Brien et al. [2006]), en accord avec les études isotopiques utilisant

les radioactivités éteintes [Yin et al., 2002, Touboul et al., 2007].

A ce stade de l'évolution du disque, le gaz nébulaire qui n'a pas été acrrété est perdu par photo-évaporation [Alexander, 2008, Hollenbach et al., 2000].

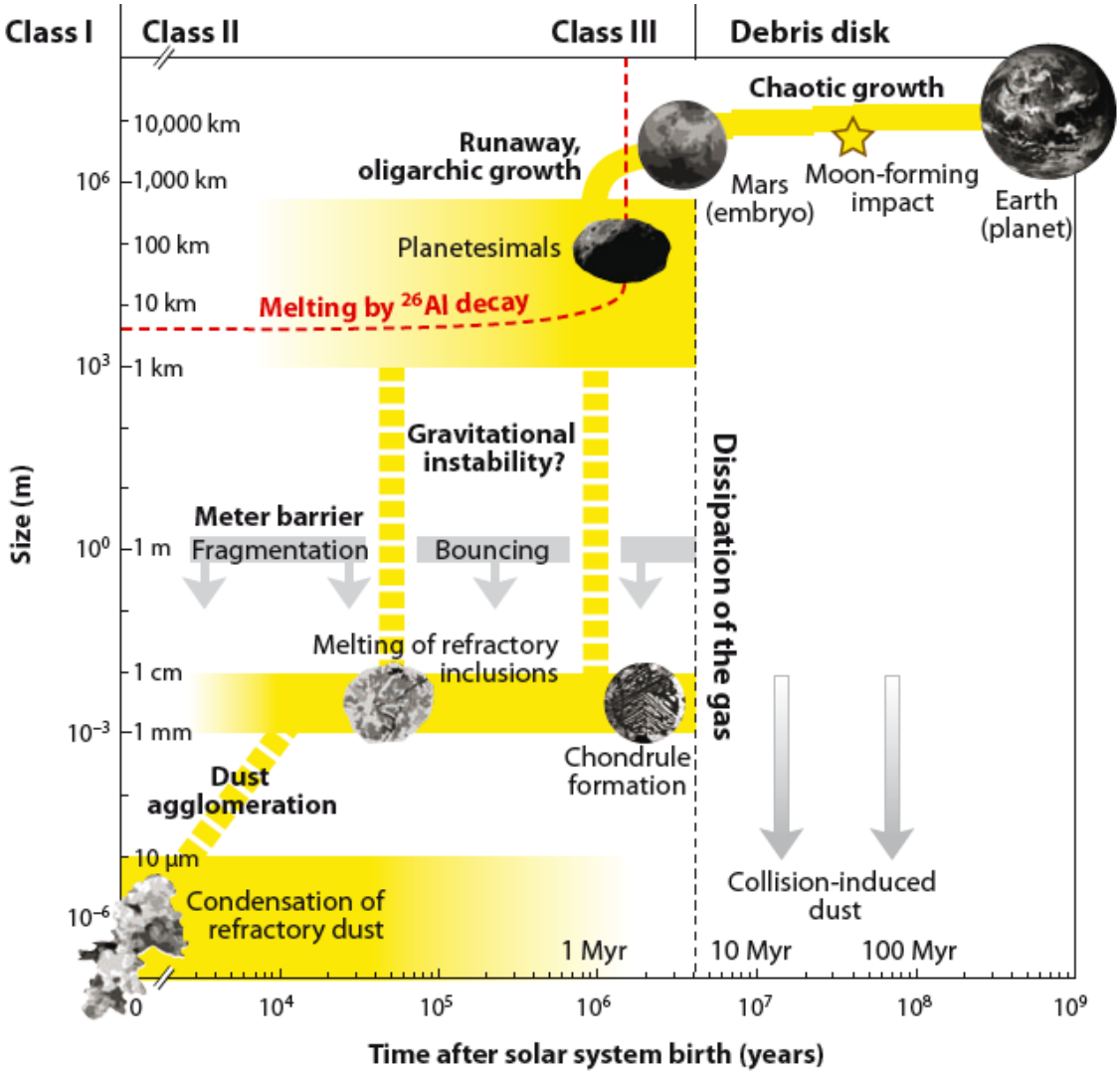


Figure 1.2 – Les radioactivités éteintes ont permis d'apporter quelques contraintes de temps sur les grands processus jalonnant l'histoire du Système Solaire. Pour les cosmochimistes, le temps t=0, correspondant à la transition des étoiles de classe I vers des étoiles de classe II, aurait été marqué par la condensation des poussières. Puis l'agglomération en des grains de taille millimétrique à centimétrique se serait faite en moins de 50 ka après la condensation, ces objets étant préservés dans le disque pendant environ 4 Ma. S'en serait suivie la formation de planétésimaux, pendant quelques millions d'années. Les processus de "runaway et oligarchic growth" auraient ensuite conduit à la formation d'embryons planétaires de la taille de Mars, sur une échelle de temps de quelques millions d'années. La Terre, quant à elle, se serait formée par croissance chaotique, sur une échelle de temps de quelques dizaines de millions d'années. [Dauphas and Chaussidon, 2011]

Ce modèle standard de formation du Système Solaire pose néanmoins quelques problèmes, concernant par exemple la formation des planétésimaux, celle des planètes géantes, ou encore la chronologie de la croissance planétaire et de la différenciation.

Ainsi, les objets de taille millimétrique à centimétrique étant supposés avoir un faible temps de résidence dans le disque d'accrétion, il est difficile de comprendre le passage de petits grains à des planétésimaux. Cuzzi et al. [2008] et Johansen et al. [2007] ont proposé de faire appel à la présence de turbulences dans le disque à cette époque pour aider à la formation d'amas qui atteindront une densité suffisante pour résister à l'instabilité gravitationnelle et dépasser la barrière du mètre. Dans ce modèle, dit gravo-turbulent, les planétésimaux seraient le résultat d'essaims denses de petites particules rassemblées sous l'effet de la gravité, concentrés localement dans le disque (là où la densité de gaz est la plus forte, ou bien dans les régions entre les vortex, selon la taille des particules), et dont la taille va croître sous l'effet de la turbulence du disque. Ce modèle résout le problème de la barrière du mètre, et explique la formation de planétésimaux de 100 km de diamètre, voire plus. La distribution en taille des objets dans la ceinture d'astéroïdes et dans la ceinture de Kuiper, régions dans lesquelles la majorité de la masse est concentrée dans des objets de 100 km de diamètre, semble confirmer ce modèle [Morbidelli et al., 2009, Weidenschilling, 2010].

D'autre part, si les modèles d'accrétion dans le Système Solaire interne permettent de reproduire un système avec quelques planètes similaires aux planètes telluriques du point de vue de la masse, ils ne parviennent cependant pas facilement à reproduire un système comparable au nôtre du point de vue des orbites de ces planètes [Chambers and Wetherill, 1998].

Par ailleurs, l'ensemble des simulations indiquent que les planètes "synthétiques" produites dans la zone où se situe actuellement la planète Mars ($\sim$ 1.5 UA) sont systématiquement beaucoup plus massives que la vraie planète Mars [Wetherill, 1991, Chambers, 2001, Raymond et al., 2009]. Outre le problème de sa masse, un problème demeure également concernant le temps nécessaire à son accrétion : en effet, il semblerait que Mars se soit formée très rapidement (en quelques millions d'années seulement), comme les astéroïdes, et donc bien plus rapidement que la Terre [Dauphas and Pourmand, 2011].

D'autre part, les théoriciens ne parviennent également que très difficilement à modéliser la formation des planètes géantes gazeuses de notre Système Solaire, notamment parce que les modélisations semblent indiquer que le temps nécessaire à la formation de ces planètes par accrétion excéderait largement le temps de dissipation du gaz de la nébuleuse (i.e. $>$ 20 Ma, contre 10 Ma pour la dissipation du gaz nébulaire).

Les résultats des simulations de l'accrétion des planètes telluriques sont cependant fortement dépendants d'un certain nombre d'hypothèses, posées au départ, comme par exemples :

• Le fait que les collisions entre embryons planétaires soient parfaitement accrétionnelles, c'est-à-dire que lorsque deux embryons entrent en collision, ils se combinent pour former un unique corps ; ceci est bien évidemment une grosse simplification, et il semblerait plutôt qu'en réalité

seule la moitié des collisions donne lieu à une accrétion [Kokubo and Genda, 2010].

• Le fait que pour des raisons de computation, toutes les simulations soient faites avec le disque de solides situé entre 0.5 et 1.5 UA, c'est-à-dire sans prendre en compte les planètes géantes ; or le résultat du processus de formation des planètes telluriques est fortement dépendant des propriétés du disque protoplanétaire, telles que la densité de surface, le profil de densité de surface, la densité en roche totale des protoplanètes, etc.... [Kokubo et al., 2006].

• Par définition, les planètes géantes ont dû être entièrement formées avant que le gaz de la nébuleuse ne se soit totalement dissipé, et donc bien avant que la formation des planètes telluriques ne soit achevée. De fait, dans la plupart des simulations, l'architecture orbitale des planètes géantes est considérée comme une caractéristique environnementale du système solaire interne, c'est-à-dire posée comme une condition initiale dans les simulations. Levison and Agnor [2003] ont montré que le nombre, la masse et la localisation des planètes telluriques étaient en fait directement liés à l'amplitude d'excitation dynamique subie par les embryons planétaires aux alentours de 1 UA, paramètre lui-même relié à la proximité, la masse et l'excentricité des planètes géantes.

Enfin, des inconnues demeurent concernant la chronologie des différents événements formateurs du Système Solaire. Des études récentes montrent ainsi que ces différentes étapes se seraient déroulées bien plus rapidement que ce qui était communément admis. Ainsi, (i) la formation, dans la partie interne du disque, de grains de taille centimétrique à partir des poussières nébulaires, aurait été très rapide (< 50 ka), (ii) la formation des planétésimaux aurait ensuite commencé très tôt et se serait étalée sur plusieurs millions d'années, puis (iii) les embryons planétaires se seraient formés en quelques millions d'années, et enfin (iv) les planètes telluriques auraient atteint leur taille finale plusieurs dizaines de millions d'années après la naissance du Soleil. Cependant, ces échelles de temps continuent à susciter de larges débats.

1.1.2 Les météorites, vestiges de la formation du Système Solaire

Au cours de ce travail, les observations astronomiques des objets stellaires jeunes et les modélisations ont été laissées de côté, au profit de l'étude en laboratoire des premiers millions d'années du Système Solaire à partir d'objets très anciens : les météorites. En effet, considérées comme les vestiges de la formation du Système Solaire, elles sont les plus à même de porter les traces des processus de formation précoces.

Leur classification

La classification des météorites (Fig. 1.3) en météorites primitives (ou chondrites) et météorites différenciées repose sur des critères chimiques et texturaux, alors que leur classification plus fine en classes, groupes et types pétrographiques se base sur des arguments minéralogiques, chimiques, pétrographiques et isotopiques (e.g. Krot et al. [2003], Weisberg et al. [2006]).

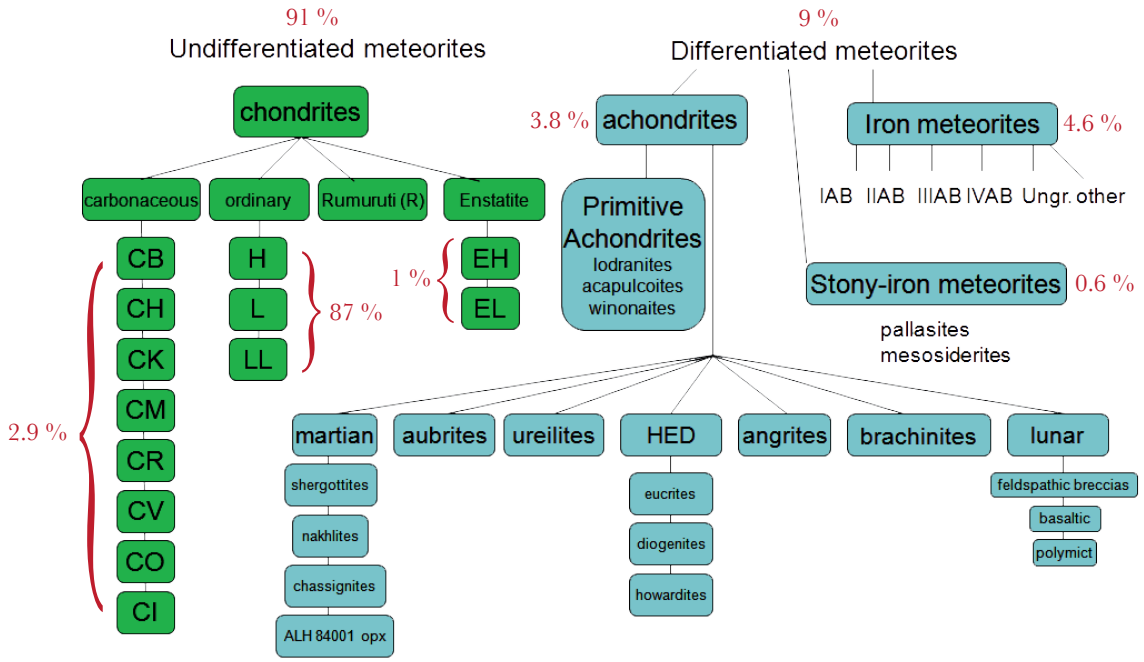


FIGURE 1.3 – Classification des météorites. Les proportions indiquées ont été calculées d'après les données de Krot et al. [2003].

Les chondrites

Parmi les météorites, les chondrites sont particulièrement intéressantes.

La chimie et la minéralogie suggèrent que les trois principales classes de chondrites se seraient formées à des températures décroissantes : les chondrites à enstatite aux températures les plus élévées, puis les chondrites ordinaires, et enfin les chondrites carbonées.

Par ailleurs, les observations spectroscopiques relient ces trois classes à trois types d'astéroïdes différents. Ainsi, les chondrites à enstatite seraient liées aux astéroïdes de type E [Fornasier et al., 2008], majoritaires dans la région Hungaria (1.8 UA) ; les chondrites ordinaires seraient elles reliées aux astéroïdes de type S [Binzel et al., 1996], majoritaire dans la ceinture interne (2.1-2.8 UA) ; enfin les chondrites carbonées seraient reliées aux astéroïdes de type C [Burbine et al., 2000], majoritaires dans la ceinture externe (au-delà de 2.8 UA).

D'autre part, les caractéristiques texturales de ces météorites suggèrent qu'elles n'ont pas été soumises à de trop fortes températures lors de leur séjour sur leur corps parent, ce qui a empêché leur fusion et leur différentiation. Les chondrites sont constituées principalement de chondres (petites sphérules composées principalement de minéraux silicatés de haute température tels que l'olivine et le pyroxène), d'inclusions réfractaires riches en Ca et Al (ou CAIs, composées de minéraux de haute température, tels que le spinelle, la mélilite et la pérovskite), et de nodules de métal et de sulfures, le tout cimenté par une matrice à grains fins (composée majoritairement de silicates hydratés, de carbonates et de sulfures, mais dans laquelle on peut également retrouver

des olivines isolées, cf. plus loin). Les proportions des différents constituants sont très variables d'un groupe de chondrite à un autre (Fig. 1.4).

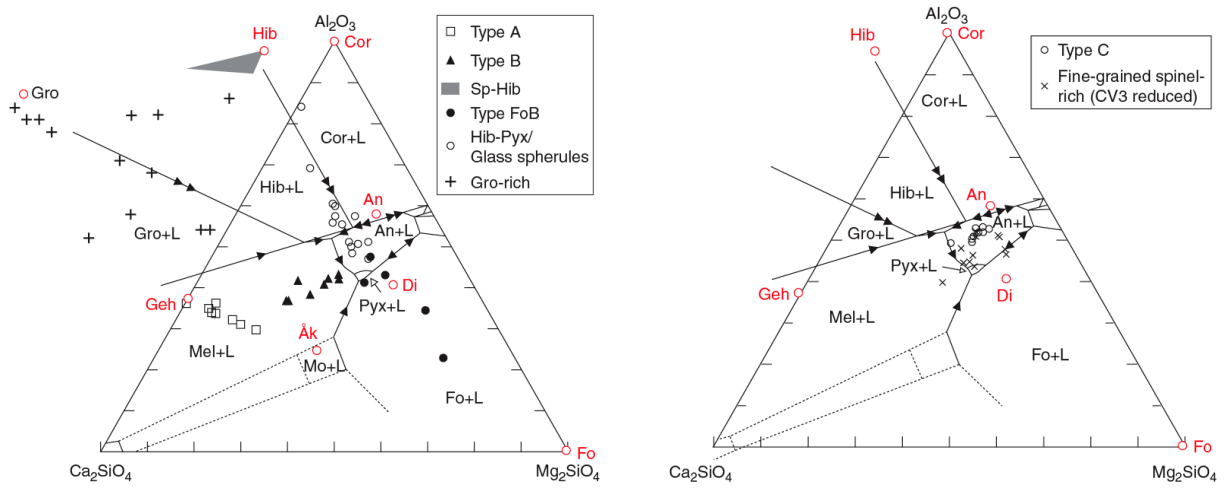
Group	*Refract. lith./Mg rel. CI* [a]	*CAI and AOA* (vol.%)	*Chondrule average diameter* (mm)	*Chondrules* (vol.%)[b]	*Metal* (vol.%)	*Matrix* (vol.%)[c]	*Fall frequency*[d] (%)	*Examples*
Carbonaceous								
CI	1.00	<0.01	none	<5	<0.01	95	0.5	Ivuna, Orgueil
CM	1.15	5	0.3	20	0.1	70	1.6	Murchison
CO	1.13	13	0.15	40	1–5	30	0.5	Ornans
CV	1.35	10	1.0	45	0–5	40	0.6	Vigarano, Allende
CR	1.03	0.5	0.7	50–60	5–8	30–50	0.3	Renazzo
CH	1.00	0.1	0.02–0.09	~70	20	5	0	ALH 85085
CB_a	1.0	<0.1	~5	40	60	<5	0	Bencubbin
CB_b	1.4	<0.1	~0.5	30	70	<5	0	QUE 94411
CK	1.21	4	0.8	15	<0.01	75	0.2	Karoonda
Ordinary								
H	0.93	0.01–0.2	0.3	60–80	8	10–15	34.4	Dhajala
L	0.94	<0.1	0.5	60–80	3	10–15	38.1	Khohar
LL	0.90	<0.1	0.6	60–80	1.5	10–15	7.8	Semarkona
Enstatite								
EH	0.87	<0.1	0.2	60–80	8	<0.1–10	0.9	Qingzhen, Abee
EL	0.83	<0.1	0.6	60–80	15	<0.1–10	0.8	Hvittis
Other								
K	0.9	<0.1	0.6	20–30	6–9	70	0.1	Kakangari
R	0.95	<0.1	0.4	>40	<0.1	35	0.1	Rumuruti

Figure 1.4 – Scott and Krot [2003] ont compilé les abondances relatives en inclusions réfractaires, chondres, Fe-Ni métal et matrice, permettant de différencier les différents groupes de chondrites. a : rapport moyen des éléments lithophiles réfractaires (Ca, Al et Ti) par rapport au magnésium, et normalisé aux chondrites CI. b : inclut les fragments de chondres et les minéraux silicatés isolés. c : inclut les fragments constitués de grains fins, constituant l'ensemble de la matrice pour les chondrites CH et CB. d : basée sur 918 chutes de météorites différenciées et de chondrites classées [Grady, 2000].

Les inclusions réfractaires

Les CAIs (Fig. 1.5) sont classiquement classées suivant leur caractéristiques pétrographiques [Grossman, 1975]. On distingue ainsi les CAIs à grains fins des CAIs à gros grains. Une subdivision existe parmi les CAIs à gros grains : les CAIs de type A contiennent majoritairement de la mélilite, les CAIs de type B du pyroxène (calcique) et les CAIs de type C de l'anorthite primaire. Quant aux CAIs à grains fins, elles se répartissent entre les CAIs riches en spinelle et les CAIs riches en forstérite (aussi appelées AOAs, pour "ameboid olivine aggregates").

L'ensemble des minéraux présents dans les CAIs est caractérisé par des températures de vaporisation supérieures à 1300 K. En fait, la minéralogie primaire des CAIs ressemble aux premières phases minérales qui théoriquement condenseraient lorsqu'un gaz de composition solaire refroidit (Fig. 1.6).



(a) (b)

FIGURE 1.5 – Composition en roche totale des principaux types de CAIs, projetées à partir du spinelle ($MgAl_2O_4$) dans un plan Al_2O_3-Mg_2SiO_4-Ca_2SiO_4. Abbréviations : Sp-Hib = sphérules de spinelle et d'hibonite, Hib-Pyx = sphérules d'hibonite et de pyroxène, FoB = CAI de type B à bordure de forstérite, Cor = corindon, Gro = grossite, An = anorthite, Di = diopside, Mel = mélilite (Geh = gehlenite + Åk = åkermanite), Mo = monticellite, Fo = forsterite, L = liquide.

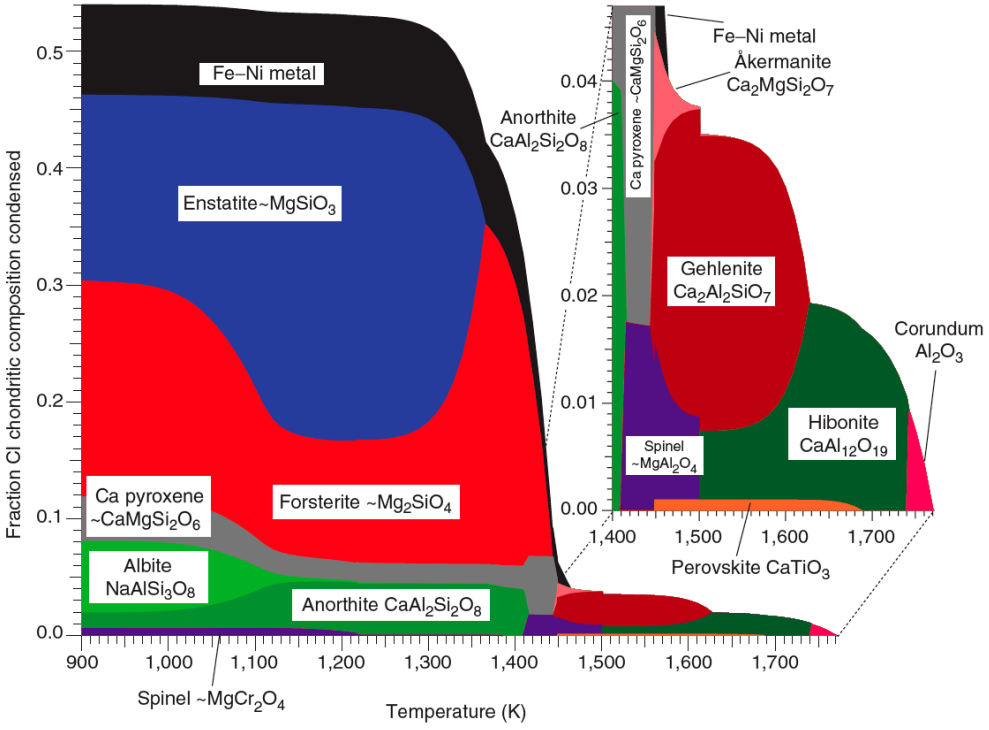


FIGURE 1.6 – Davis and Richter [2003], d'après Yoneda and Grossman [1995], ont prédit la séquence de condensation d'un gaz de composition solaire pour une pression totale de 10^{-3} atm.

Les CAIs sont des objets très importants en cosmochimie ; ce sont les plus vieux objets du Système Solaire : les plus vieilles CAIs ont été datées à 4 568.2 $^{+0.2}_{-0.4}$ Ma [Bouvier and Wadhwa, 2010], à travers la datation par la méthode U/Pb. Cependant, si l'âge des CAIs faisait consensus il y a encore moins de trente ans, l'amélioration de la précision sur l'âge (± 0.2-0.3 Ma maintenant, contre ± 1 Ma précédemment) a mis en évidence des âges discordants entre les mesures réalisées par différents groupes à travers le monde. La raison de ces différences n'est pas encore claire à ce jour, mais ces différences en âge sont une limitation pour l'utilisation des radiochronomètres de courte période (cf. paragraphe 1.2.3).

Les chondres

Les chondres, eux, ont une minéralogie plus simple, caractérisée par la présence d'olivine ((Fe, Mg)$_2$SiO$_4$), d'orthopyroxène ((Fe, Mg)SiO$_3$) et de clinopyroxène ((Fe, Mg, Ca)SiO$_3$), en proportions relatives variables. Ces minéraux majoritaires coexistent avec des minéraux accessoires tels que le plagioclase ($CaAl_2Si_2O_8$, $NaAlSi_3O_8$), le spinelle ($MgAl_2O_4$), la kamacite (Fe-Ni), la chromite ($FeCr_2O_4$), ou encore la troïlite (FeS). Entre ces minéraux se trouve la mésostase, une phase vitreuse ou microcristallisée présente également en proportion variable.

La chimie des chondres indiquent l'existence de trois types : les chondres riches en Al, les chondres riches en silice, et les chondres riches en Fe et Mg (dits chondres ferromagnésiens), le dernier type rassemblant la très grande majorité des chondres. Les chondres ferromagnésiens peuvent être classés suivant leurs caractéristiques chimiques (ici leur teneur en FeO) en chondres de type I (pauvres en FeO) et chondres de type II (riches en FeO), la limite étant placée arbitrairement à 10% atomique [McSween, 1977, Scott and Taylor, 1983]. Une subdivision à l'intérieur de chaque type existe, notamment en chondres de type IA, IB, IIA et IIB, les lettres A et B indiquant une constitution principalement (i.e. > 80% vol.) d'olivine ou de pyroxène, respectivement (Fig. 1.7).

Il existe également une classification des chondres basée sur des critères texturaux [Gooding and Keil, 1981], et permettant de distinguer deux classes.

La première, les chondres porphyriques (environ 80% des chondres), regroupe des chondres constitués de cristaux (sub-)automorphes d'olivine et de pyroxène entourés d'une mésostase. Cette classe se subdivise en trois groupes suivant l'abondance d'olivine par rapport au pyroxène : ainsi, les chondres porphyriques à olivine (PO, Fig. 1.7 a et d) auront au moins 10 fois plus d'olivine que de pyroxène, en volume, alors que les chondres porphyriques à pyroxène (PP, Fig. 1.7 c et f) auront un rapport inverse, les chondres porphyriques à olivine et pyroxène (POP, Fig. 1.7 b et e) se situant entre ces deux pôles.

La deuxième classe, les chondres non-porphyriques, rassemble les chondres restants : on y retrouve les chondres à olivine barrée (BO, Fig. 1.8 a et b), les chondres à pyroxène radié (RP,

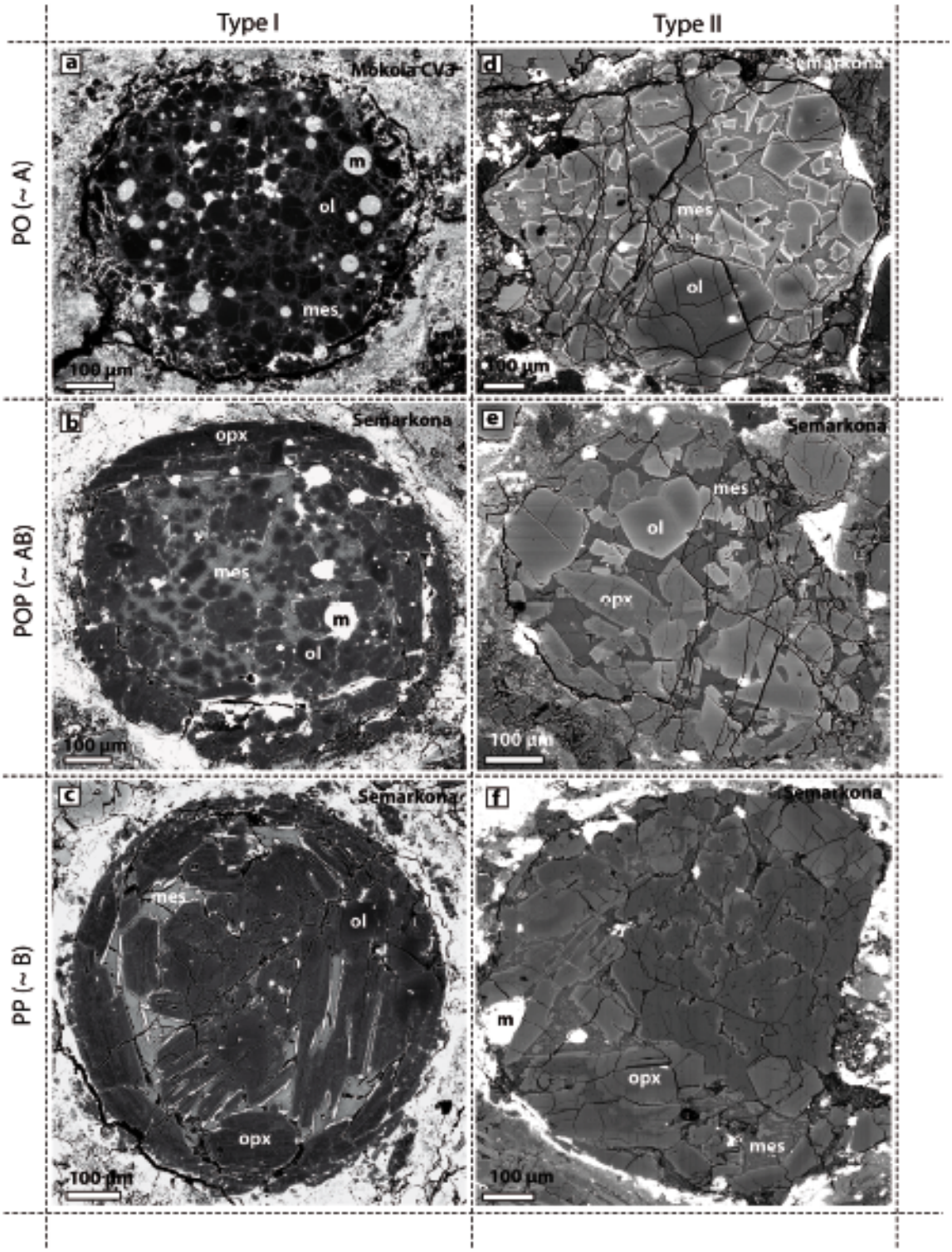


FIGURE 1.7 – Images en électrons rétrodiffusés de chondres porphyriques des météorites Mokoia (CV3) et Semarkona (LL3.0), avec des type I (a à c) et des type II (d à f). La proportion en pyroxène croît du haut (type A) vers le bas (type B). Abbréviations : ol = olivine, opx = orthopyroxène, mes = mésostase et m = Fe-Ni métal. (extrait de la thèse de J. Villeneuve, CRPG-CNRS, 2010)

Fig. 1.8 c à e), les chondres cryptocristallins (CC, Fig. 1.8 f), les chondres granulaires à olivine et/ou pyroxène (GO, GP et GOP, suivant la même logique que les chondres porphyriques) et les chondres métalliques (M).

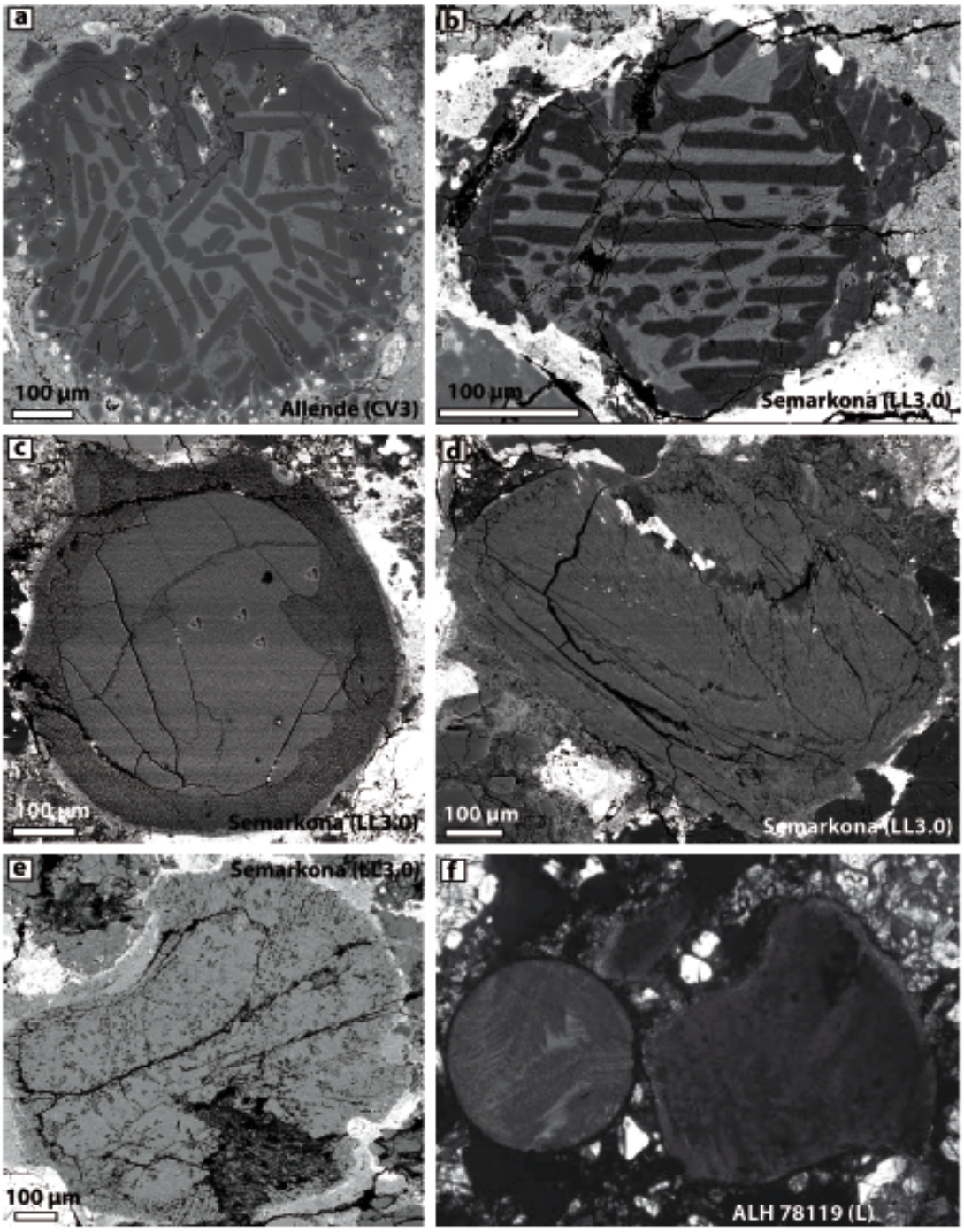


Figure 1.8 – Images en électrons rétrodiffusés (a à e) et microscope optique (f) de chondres à olivine barrée des météorites Allende (CV3, a) et Semarkona (LL3.0, b), de chondres à pyroxène radié de la météorite Semarkona (c à e) et de chondres cryptocristallins de la météorite ALH 78119 (f, Lauretta et al. [2006]). (extrait de la thèse de J. Villeneuve, CRPG-CNRS, 2010)

Les chondres barrés sont constitués exclusivement de lattes parallèles d'olivine. Les chondres radiés sont quant à eux constitués d'éventail de pyroxène, avec un ou plusieurs points de départ en bordure du chondre. Les chondres cryptocristallins sont, pour leur part, constitués de verre avec des cristaux dendritiques micrométriques. Les chondres granulaires sont constitués de petits cristaux d'olivine et de pyroxène xénomorphes dans une mésostase vitreuse, et de fait sont assez similaires aux chondres porphyriques. Enfin, les chondres métalliques correspondent à des assemblages de Fe-Ni métal avec de la troïlite, auxquelx s'additionnent quelques minéraux accessoires tels que la schreibersite et/ou du Cu natif.

Les abondances des différentes classes de chondres dans les chondrites ordinaires (OCs) sont données dans le tableau ci-dessous :

Abréviation	POP	PO	PP	RP	BO	CC	GOP	M
Abondance dans les OCs	47-52 %	15-27 %	9-11 %	7-9 %	3-4 %	3-5 %	2-5 %	$< 1\%$

TABLE 1.1 – Abondances des différentes classes de chondres dans les chondrites ordinaires (OCs).

Ces différences de textures seraient liées à des différences de composition chimique, et donc des différences de température de liquidus. Des régimes thermiques différents durant les épisodes de fusions conduiraient également à cette variabilité texturale. Ainsi, une fusion partielle conduira à des chondres porphyriques car le pic de température étant en-deçà du liquidus, des sites de nucléation pourront être préservés et les cristaux pourront donc croître, leur taille et leur nombre dépendant, entre autre, des vitesses de refroidissement [Radomsky and Hewins, 1990, Lofgren, 1996]. Par contre, une fusion totale, pour laquelle le pic de température sera supérieure au liquidus, donnera des chondres radiés et barrés [Hewins and Radomsky, 1990, Radomsky and Hewins, 1990, Lofgren, 1996, Faure et al., 2003, Hewins et al., 2005].

Les chondres représentant le constituant majoritaire (jusqu'à 80% vol.) des chondrites, il est indispensable de comprendre leur origine et leur processus de formation, avant de chercher à comprendre plus globalement l'histoire de la formation du Système Solaire.

Les grandes questions liées à l'origine et à la formation des chondres

L'origine des précurseurs des chondres, le moment de leur formation et les âges de fusion des chondres, ainsi que la nature des évènements de haute température responsables de la formation de ces chondres, sont autant de questions qui, en fait, restent à ce jour encore mal comprises. Derrière ces questions se trouvent des problèmes très importants, comme par exemple la possibilité qu'une partie des précurseurs des chondres de type I soient des fragments de planétésimaux formés et détruits dans le premier million d'années de la vie du disque. D'autre part, les âges des chondres

pourraient peut-être fournir des informations sur la physique du disque d'accrétion, comme par exemple les moyens (i) de préserver les chondres de l'accrétion au Soleil pendant 2 ou 3 Ma, (ii) de transporter à des distances astéroïdales les fragments des planétésimaux précurseurs des chondres de type I, (iii) de mélanger les précurseurs des chondres, (iv) d'expliquer les différences de composition entre chondrites et les hétérogénéités isotopiques telles que celle de l'oxygène, etc...

Modèle de formation et précurseurs des chondres ?

Le modèle canonique de formation des chondres stipule une formation en système fermé à partir de dustballs (aggrégats condensés lors du refroidissement du gaz nébulaire) qui ont été chauffés à haute température jusqu'à former des gouttelettes fondues, qui vont ensuite cristalliser lors du refroidissement et former des chondres. Les événements de chauffe ont dû être très rapides (flash heating), pour ne pas laisser aux chondres le temps de re-réagir avec le gaz nébulaire [Grossman and Wasson, 1983a,b, Grossman et al., 1988, Grossman, 1988, Rubin and Wasson, 1988, Hewins, 1991, Jones, 1994]. L'absence de preuve d'évaporation dans les chondres, ainsi que la préservation d'hétérogénéités chimique et isotopique [Wood, 1996] abondent dans ce sens. Dans ce modèle, la diversité des chondres (du point de vue chimique et isotopique) aurait été héritée des précurseurs. Ce modèle canonique ne permet cependant pas de réconcilier toutes les observations sur les chondres, notamment leur très grande diversité (pétrologique, chimique et isotopique), ainsi que la présence de minéraux reliques dans les chondres [Nagahara, 1981, 1983, Rambaldi, 1981, Jones, 1996, Kunihiro et al., 2004, Pack et al., 2004, Ruzicka et al., 2007], Jones [1996] ayant estimé que ces minéraux reliques étaient présents dans au moins 15% des chondres.

D'autres précurseurs pour les chondres ont été invoqués. Pour certains, les chondres se seraient formés à partir de liquides ayant directement condensés à partir du gaz nébulaire [Nelson et al., 1972, Blander et al., 2001, 2004], ce modèle présentant l'avantage d'être compatible avec l'absence de fractionnement isotopique par distillation de Rayleigh dans les chondres. Cependant, les conditions requises (pression $> 10^{-3}$ bar et densité de poussières > 100-1000 fois la densité nébulaire) sont très au-delà des valeurs nébulaires canoniques [Ebel and Grossman, 2000]. De plus, la présence de minéraux reliques dans différents types de chondres va à l'encontre de ce modèle de formation par condensation directement à partir du gaz nébulaire.

Il a également été proposé que les chondres se soient formés par agrégation de poussières et de gouttelettes de liquide chaud [Wood, 1996], dans un modèle de formation simple continu en une seule étape, plus rapide que le modèle canonique, ce qui permettrait de conserver les hétérogénités (chimiques et isotopiques) entre les chondres [Wood and Holmberg, 1994]. Les chondres présentant ces textures particulières sont cependant peu nombreux.

L'existence de minéraux reliques, de fragments de chondres et d'olivines riches en Mg isolées dans la matrice des chondres suggèrerait plutôt que la fragmentation des chondres suite à des

impacts et le recyclage de générations antérieures de chondres [Nagahara, 1983, Jones, 1996, Pack et al., 2004] joueraient un rôle central dans la formation des chondres [Alexander et al., 1989, Alexander, 1996, Jones, 1996]. Libourel et al. [2006], Chaussidon et al. [2008] ont récemment montré que les olivines magnésiennes des chondres de type I seraient reliques : en effet, elles ne semblent pas être à l'équilibre chimique et isotopique avec la mésostase qui les entoure, et ne peuvent par conséquent pas avoir cristallisé à partir du liquide des chondres. De fait, Libourel and Krot [2007] ont préféré proposer un scénario dans lequel les chondres de type I se seraient formés par interaction de precurseurs provenant de la partie mantellique de planétésimaux différenciés puis fragmentés par des impacts, avec le gaz nébulaire (Fig. 1.9).

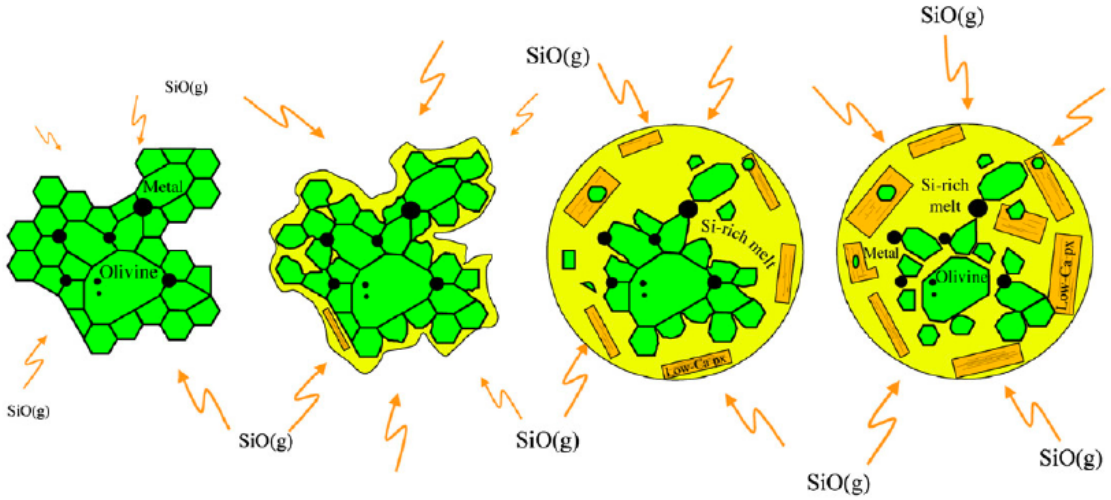


FIGURE 1.9 – Modèle de formation des chondres de type I proposé par Libourel and Krot [2007]. Suite à un événement de chauffe, l'assemblage d'olivine et de métal issu d'un planétésimal différencié va interagir avec le gaz nébulaire. L'enrichissement en éléments volatils et modérément volatils (Si) qui s'en suit va entraîner la dissolution des grains d'olivines reliques, pour former une nouvelle phase minérale, l'orthopyroxène.

Système ouvert ou système fermé ?

Cette question d'une formation en système ouvert ou fermé est en fait largement reliée à la nature des précurseurs des chondres.

En effet, une formation et évolution des chondres en système fermé implique que les chondres n'ont pas interagi avec le gaz nébulaire les entourant, et que de fait ils n'ont pas perdu leurs éléments volatils et modérément volatils au cours des événements de chauffe (e.g. Rubin and Wasson [1988], Hewins [1991], Jones [1994]). Dans ce scénario, les compositions chimique et isotopique des chondres seraient innées, c'est-à-dire que les chondres riches en volatils seraient issus de précurseurs riches en volatils, et que de fait les précurseurs seraient chimiquement et isotopiquement fractionnés. Par ailleurs, ce scénario implique des événements de chauffe très rapides (flash heating), afin que

les chondres ne perdent pas leurs volatils par évaporation. Ce scénario pose néanmoins quelques problèmes ; il ne permet par exemple pas d'expliquer l'existence de minéraux reliques [Libourel et al., 2006], les déséquilibres isotopiques en oxygène entre les olivines et la mésostase de chondres de type I [Chaussidon et al., 2008], ou encore les gradients de compositions chimiques en Si, Na et K du coeur vers la bordure des chondres [Libourel et al., 2003].

Par ailleurs, le mécanisme de fusion des chondres le plus largement accepté est la fusion par ondes de chocs (cf. sous-partie suivante). Ce scénario prédit des temps de chauffe beaucoup trop longs pour permettre d'éviter l'évaporation des éléments volatils, et ne semble dons pas réconciliable avec une formation et évolution des chondres en système fermé.

Une formation et évolution des chondres en système ouvert est, à ce jour, privilégiée. Dans ce scénario, les chondres ont pu interagir avec le gaz nébulaire, et subir des processus d'évaporation [Alexander, 1996, Hewins et al., 1996, Sears et al., 1996, Galy et al., 2000, Alexander and Wang, 2001] et de condensation [McSween, 1977, Tissandier et al., 2002, Libourel et al., 2003]. Ce scénario présente l'avantage de pouvoir expliquer bon nombre de caractéristiques pétrographiques, chimiques et isotopiques observées dans les chondres. Par exemple, la diversité des compositions chimiques globales des chondres pourrait s'expliquer, non pas par l'existence de précurseurs fractionnés, mais plutôt par des conditions de chauffe (durée, température,...) variables, et donc une perte plus ou moins conséquente des éléments volatils. Ce modèle permettrait ainsi d'expliquer pourquoi les chondres les plus riches en éléments réfractaires (type I) sont les plus petits [Sears et al., 1996], mais aussi l'existence des gradients de compositions chimiques avec des enrichissements en éléments volatils vers la bordure des chondres. D'autre part, ce scénario est également réconciliable avec la présence de minéraux reliques dans les chondres. Enfin, l'interaction entre le gaz nébulaire et les chondres serait à l'origine des hétérogénéités dans les compositions isotopiques en oxygène entre les olivines, pyroxènes et mésostase des chondres [Clayton, 2004, Chaussidon et al., 2008].

Comment les chondres ont-ils été fondus ?

S'il a été proposé par le passé des mécanismes de fusion des chondres dans un environnement planétaire, les modèles qui prévalent désormais situent la formation des chondres dans un environnement nébulaire (voir Boss [1996], Desch et al. [2005], Sanders and Taylor [2005], Hutchison et al. [2005] pour des articles de synthèse). Quel que soit le modèle proposé ("nebula lightning", éruptions magnétiques, condensation directement à partir de la nébuleuse, ondes de chocs liées aux amas de gaz interstellaire, chocs accrétionnels, jets bipolaires émis par le soleil jeune), il doit pouvoir se réconcilier avec les observations pétrographiques, chimiques et isotopiques faites sur les chondres, telles que l'abondance des chondres, les compositions chimiques et les multiples épisodes de chauffe, les durées de formation des chondres et des CAIs.

Ainsi, à ce jour, deux mécanismes principaux se font concurrence pour expliquer la formation et la fusion des chondres.

Le premier modèle, ou modèle du vent X, proposé par Shu et al. [1996, 1997, 2001], stipule que les pulses d'énergie émis par le soleil jeune suite à des variations du champ magnétique auraient permis de fournir suffisamment de chaleur pour fondre les précurseurs des CAIs et des chondres. Les CAIs se seraient alors formées dans une région proche du soleil ($\sim$ 0.06 UA), appauvrie en gaz (cette région est appélée anneau de reconnexion), alors que les chondres se seraient formés plus loin du soleil, dans une région riche en gaz, proche de la région X (Fig. 1.10). Les CAIs et les chondres auraient ensuite été projetés vers la partie externe du disque le long des lignes de champ magnétique, sous l'effet du vent X.

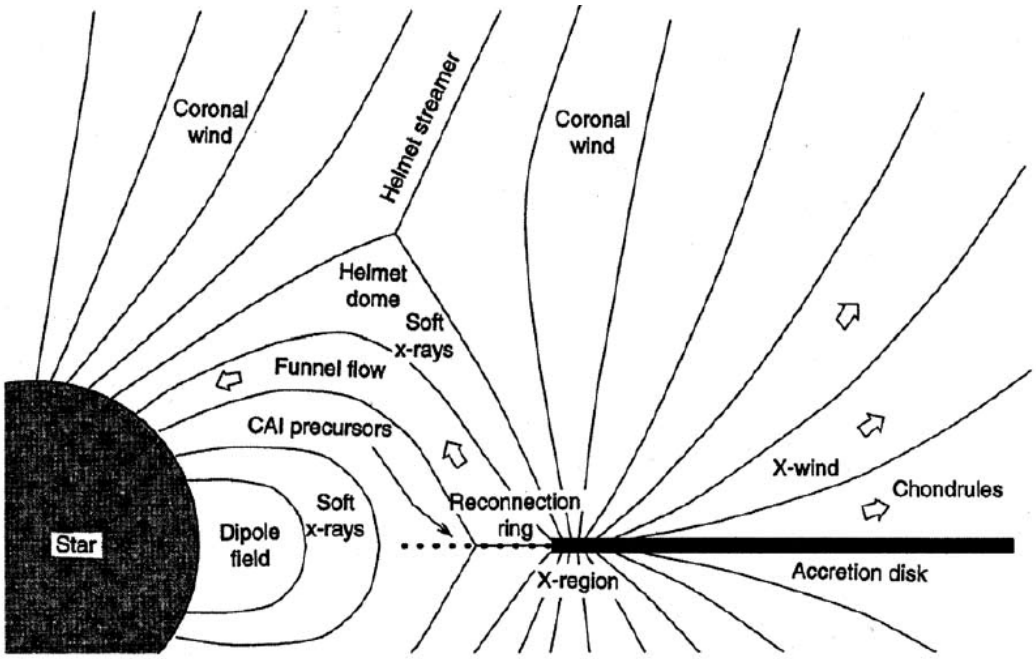


FIGURE 1.10 – Shu et al. [1996, 1997, 2001] ont proposé le modèle du vent X pour expliquer la formation des CAIs et des chondres. Les CAIs et les chondres auraient été projetés vers la région d'accrétion des chondrites le long des lignes de champ magnétique, sous l'effet du vent X.

Le second modèle (qui est aussi le plus populaire) propose que la fusion des chondres soit le résultat de la propagation des ondes de chocs dans le disque d'accrétion [Desch and Connolly, 2002, Ciesla and Hood, 2002], à une distance d'environ 1 UA. Ce scénario permet d'expliquer les vitesses de refroidissement des chondres par une dissipation de la chaleur à une vitesse variable, en fonction de l'environnement proche du chondre (autres chondres ou gaz chaud). Dans ce modèle, les CAIs se seraient formées dans une région proche du soleil ($\sim$ 0.06 UA), avant d'être projetées dans la région de formation des chondres par le vent solaire (Fig. 1.11). La nature et l'origine des ondes de chocs restent cependant encore à préciser [Boss and Durisen, 2005].

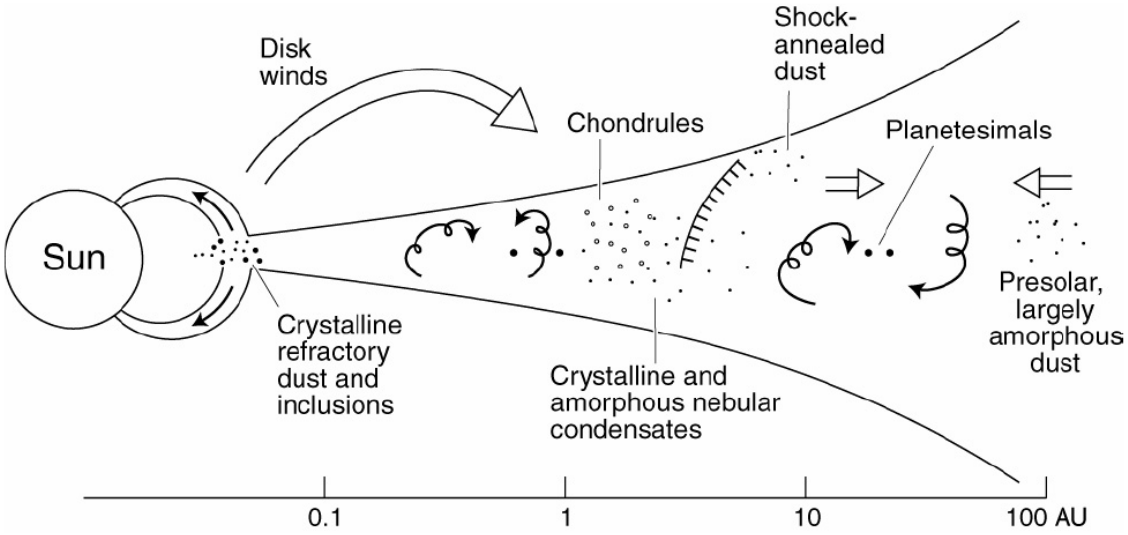


Figure 1.11 – Scott and Krot [2005] ont proposé une formation des CAIs et des chondres suite à la propagation d'ondes de choc dans le disque d'accrétion.

1.2 Les radiochronomètres

Une approche possible pour mieux comprendre la mise en place de l'architecture du Système Solaire est de recourir aux radiochronomètres. Ceux-ci reposent sur la radioactivité naturelle d'isotopes présents dans la nébuleuse au moment où la formation de l'étoile démarre. Ainsi, un isotope père radioactif (P*) se désintègre en un isotope fils radiogénique (F), et à tout moment t on peut écrire :

$$P_t = P_0 \times e^{-\lambda t}, \tag{1.1}$$

$$F_t = F_0 + P_0 - P_t, \tag{1.2}$$

avec λ la constante de désintégration de P*.

De manière générale, les radiochronomètres ne peuvent être utilisés que si (i) les différents constituants de l'échantillon à dater sont cogénétiques, et (ii) les isotopes père radioactif et fils radiogénique ont évolué en système fermé depuis la formation de l'objet d'intérêt.

Chaque couple P*-F est caractérisé par une demi-vie ($\tau_{1/2} = \ln(2)/\lambda$), qui correspond à la durée au bout de laquelle la quantité initiale de P* a diminué de moitié (Fig. 1.12).

Les radiochronomètres se répartissent en deux catégories, selon la durée de leur demi-vie.

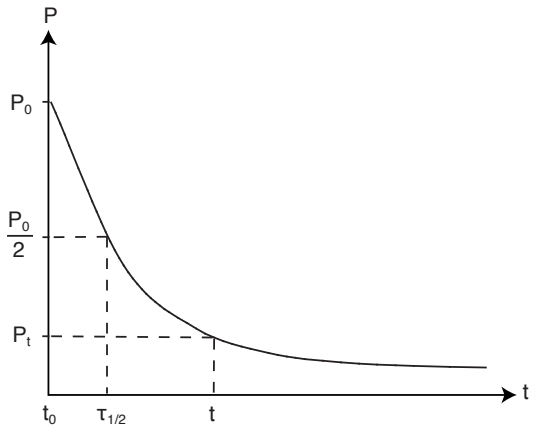


FIGURE 1.12 – Le nombre d'atomes d'un isotope radioactif décroît dans le temps suivant une loi de type exponentielle.

1.2.1 Les systèmes à longue période de désintégration

Les isotopes à longue période de désintégration radioactive ($\tau_{1/2} > 500$ Ma) forment les chronomètres absolus (e.g. système U-Pb). Pour ces systèmes, les isotopes radioactifs sont présents au moment de la naissance du Système Solaire, et il en reste encore des quantités mesurables de nos jours.

La loi d'évolution de l'isotope fils radiogénique, en système fermé, est la suivante :

$$\left(\frac{F}{F_S}\right)_t = \left(\frac{F}{F_S}\right)_0 + \left(\frac{P}{F_S}\right)_t (e^{\lambda t} - 1), \tag{1.3}$$

avec λ la constante de désintégration de P^* et F_S l'isotope stable du fils.

Dans ce cas-ci, l'isochrone (correspondant à la corrélation linéaire entre les excès d'isotopes fils radiogéniques et le rapport de concentration P/F_S) donne directement accès à l'âge de fermeture du système (Fig. 1.13).

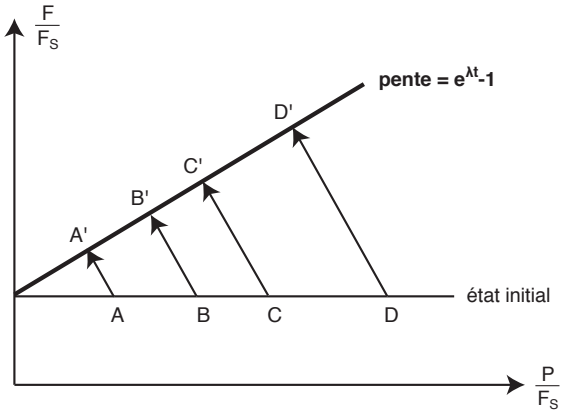


Figure 1.13 – Principe de la méthode isochrone pour un chronomètre absolu, dans le cas d'une isochrone interne (i.e. entre différents minéraux d'un même objet). A l'état initial, les quatre minéraux A, B, C et D ont le même rapport isotopique $\left(\frac{F}{F_S}\right)_0$, mais des rapports de concentration $\left(\frac{P}{F_S}\right)_0$ différents. En système fermé, l'isotope père radioactif (P*) se désintègre en isotope fils radiogénique (F), et les rapports évoluent de manière à définir une isochrone permettant d'accéder à l'âge de fermeture du système (t).

Cet âge de fermeture isotopique (t) est en fait lié à la température de fermeture (t_c) du système isotopique [Dodson, 1973]. Ainsi, pour une température plus basse que la température de fermeture isotopique, le système est dit fermé : la diffusion est de fait trop lente pour permettre une homogénéisation isotopique, et la composition isotopique n'est alors plus modifiée. Cette température de fermeture varie d'un élément à un autre, avec jusqu'à plusieurs ordres de grandeur de différence [Richter et al., 2003].

Un moyen d'expliquer physiquement cette température de fermeture est de considérer les potentielles migrations d'éléments (ou d'isotopes) au sein des structures cristallines, celles-ci se faisant par diffusion. La diffusion à l'état solide est un processus thermiquement contrôlé, suivant une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \times e^{\frac{-E}{RT}}, \tag{1.4}$$

et en dessous d'une certaine température (T), i.e. la température de fermeture (t_c), le flux sortant lié à la diffusion devient négligeable devant le flux entrant lié à la désintégration radioactive.

Dodson [1973] a cependant montré que cette température est dépendante de nombreux paramètres, tels que l'énergie d'activation (E), la géométrie des grains (A), la température initiale de fermeture ($(t_c)_i$), le coefficient de diffusion (D_0), la taille des grains (a) et la vitesse de refroidissement de la roche considérée (τ), suivant :

$$t_c = \frac{E/R}{ln\left(\frac{A \times (t_c)_i^2 \times D_0/a^2}{\tau \times E/R}\right)}, \tag{1.5}$$

avec R la constante des gaz parfaits.

Prenons ici l'exemple de la diffusion du Mg dans la mélilite, une des phases minérales majoritaires des CAIs. Ito and Ganguly [2009] ont déterminé expérimentalement les paramètres de la loi d'Arrhénius (Table 1.2), pour ensuite calculer la température de fermeture isotopique du radiochronomètre Al-Mg dans la mélilite, en considérant une géométrie de grain cylindrique et des vitesse de refroidissement à des températures initiales comprises entre 650 et 1200°C. La gamme de composition pour la mélilite (entre $Åk_{20}$ et $Åk_{60}$) et la taille de grains choisies reposent sur les données observationnelles de Grossman [1980] dans des CAIs. La figure 1.14 montre ainsi pour exemple les variations de la température de fermeture du système en fonction de la température initiale, dans les mélilites, pour une vitesse de refroidissement de 0.5°C/h (les vitesses de refroidissement pour les CAIs étant supposées comprises entre 0.5 et 50°C/h [MacPherson et al., 1984, Stolper and Paque, 1986]).

		Log D_0 (m^2/s)	E (kJ/mol)
Åkermanite	a	-7.59 ± 0.33	254 ± 8
	c	-9.30	228
Gehlenite	a	-8.30 ± 0.89	251 ± 21
	c	-6.11 ± 0.43	336 ± 11
$Åk_{70}Ge_{30}$	a	-8.52	241

TABLE 1.2 – Paramètres de la loi d'Arrhénius $D = D_0 \times e^{-E/(RT)}$ déterminés expérimentalement par Ito and Ganguly [2009].

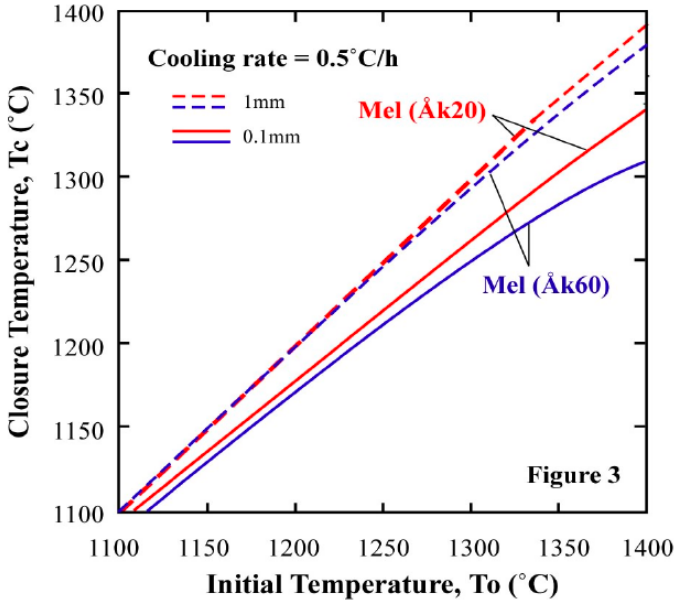


FIGURE 1.14 – Variations de la température de fermeture du système en fonction de la température initiale, dans les mélilites, pour une vitesse de refroidissement de 0.5°C/h [Ito and Ganguly, 2009].

Ce paramètre " température de fermeture isotopique " soulève le problème suivant : l'utilisation dans un même objet de différents chronomètres. En effet, des études expérimentales en laboratoire ont permis de montrer que dans la nébuleuse, les CAIs et les chondres se sont refroidis très rapidement, i.e. de 0.1 à 10 K/h pour les CAIs [Stolper and Paque, 1986] jusqu'à plusieurs milliers de degrés kelvin par heure pour les chondres [Lofgren, 1989, Radomsky and Hewins, 1990], ce qui indique que l'hypothèse des fermetures isotopiques synchrones aurait été satisfaite. Dans ces objets, les différents radiochronomètres ne se trouveraient donc pas affectés et dateraient bien un même événement, à la précision actuelle des mesures. Cependant, ce n'est pas toujours le cas, par exemple pour les processus magmatiques et métamorphiques ayant eu lieu sur les corps parents des météorites. Il est donc nécessaire de différencier les âges de cristallisation dans la nébuleuse (pour une CAI ou un chondre), des âges de métamorphisme (pour une chondrite métamorphisée) ou de refroidissement (pour une météorite différenciée).

1.2.2 Les systèmes à courte période de désintégration

Les radioactivités de courte période ($\tau_{1/2} < 500$ Ma), ou radioactivités éteintes, forment les chronomètres relatifs (systèmes ^{26}Al-^{26}Mg, ^{53}Mn-^{53}Cr,...). Ce sont elles qui vont nous intéresser dans cette étude.

Ces isotopes radioactifs de courte période sont aujourd'hui éteints, mais leur présence dans les premiers milliers d'années du Système Solaire primitif a été révélée suite à la découverte d'excès de leur isotope fils radiogénique dans de nombreux composants des météorites. Ces excès étant linéairement corrélés au rapport $\frac{P_S}{F_S}$ (constant dans le temps, mais variable d'un minéral à un autre, par exemple à cause des différences de coefficients de partage), et l'équation de bilan, en système fermé, d'un isotope à courte période étant la suivante :

$$\left(\frac{F}{F_S}\right)_t = \left(\frac{F}{F_S}\right)_0 + \left(\frac{P}{P_S}\right)_0 \times \left(\frac{P_S}{F_S}\right)_t, \tag{1.6}$$

on parle alors d'isochrone.

Dans ce cas-ci, l'isochrone ne donne pas directement accès à l'âge de fermeture du système, mais au rapport isotopique au moment de la fermeture, noté $\left(\frac{P}{P_S}\right)_0$ (Fig. 1.15). Pour un système isotopique donné, la différence des rapports isotopiques $\left(\frac{P}{P_S}\right)_0$ entre différents objets va se traduire en terme de différence d'âge entre ces objets, à la condition qu'ils se soient formés à partir d'un même réservoir, dans lequel l'isotope père était distribué de manière homogène.

La force de la datation par les radioactivités éteintes est d'arriver à une très bonne résolution temporelle pour des événements ayant eu lieu très tôt dans l'histoire du Système Solaire, et ce du fait de la courte demi-vie du chronomètre, et donc de l'évolution rapide du rapport $\left(\frac{P}{P_S}\right)$ au cours du temps (Fig. 1.16).

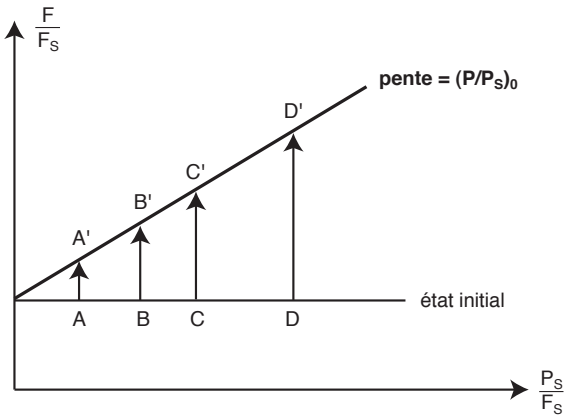


FIGURE 1.15 – Principe de la méthode isochrone pour les radioactivités éteintes. L'isochrone donne ici accès au rapport isotopique $\left(\frac{P}{P_S}\right)_0$, au moment de la fermeture du système.

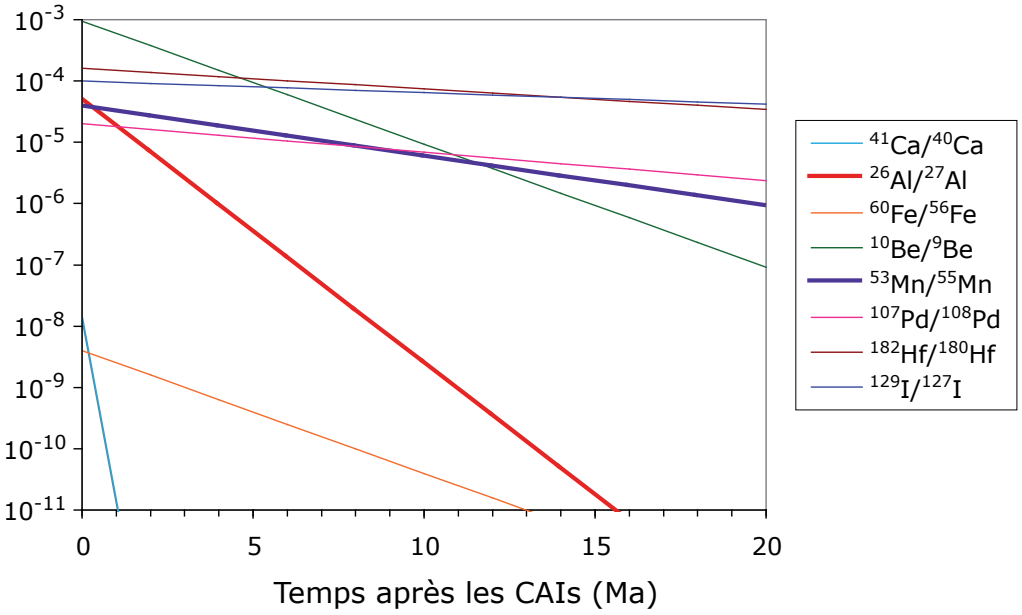


FIGURE 1.16 – La courte demi-vie des chronomètres relatifs induit une décroissance rapide du rapport $\left(\frac{P}{P_S}\right)$, ce qui permet de différencier des événements ayant eu lieu tôt dans l'histoire du Système Solaire.

La découverte de ces radioactivités éteintes (Table 1.3) a donc permis des avancées majeures dans la compréhension des grands processus jalonnnant l'histoire de notre Système Solaire. Ainsi, la découverte des radioisotopes ^{10}Be et ^{60}Fe, et la compréhension de leur origine (irradiation pour le ^{10}Be, nucléosynthèse stellaire (dans une supernova) pour le ^{60}Fe), ont permis d'apporter des informations sur l'environnement, le contexte astrophysique dans lequel notre Soleil s'est formé. La formation très tôt dans l'histoire du disque des inclusions réfractaires a quant à elle pu être mise en évidence grâce aux radiochronomètres ^{26}Al-^{26}Mg et ^{41}Ca-^{41}K. Enfin, des processus de

différenciation planétaire ont également pu être datés, par les radioactivités éteintes ^{53}Mn-^{53}Cr, ^{107}Pd-^{107}Ag et ^{182}Hf-^{182}W pour la formation du noyau (différenciation métal-silicate), et ^{129}I-^{129}Xe pour le dégazage de l'atmosphère à partir du manteau.

Isotope père	Isotope fils	Demi-vie (en Ma)	Rapport isotopique initial	Références	Commentaires
^{7}Be	^{7}Li	1.46×10^{-7}	^{7}Be/^{9}Be = $0.0061(\pm0.0013)$	Chaussidon et al. [2006a]	c
^{10}Be	^{10}B	1.387	^{10}Be/^{9}Be = $7.5(\pm2.5) \times 10^{-4}$	McKeegan et al. [2000] Chaussidon and Gounelle [2007]	a
^{26}Al	^{26}Mg	0.717	^{26}Al/^{27}Al = $5.23(\pm0.13) \times 10^{-5}$	Lee et al. [1976] Jacobsen et al. [2008]	a
^{41}Ca	^{41}K	0.102	^{41}Ca/^{40}Ca = $\sim 4.2 \times 10^{-9}$	Liu et al. [2012]	b
^{53}Mn	^{53}Cr	3.74	^{53}Mn/^{55}Mn = $6.28(\pm0.66) \times 10^{-6}$	Birck and Allègre [1985], Trinquier et al. [2008] Shukolyukov and Lugmair [2006]	a
^{60}Fe	^{60}Ni	2.62	^{60}Fe/^{56}Fe = $5.8(\pm1.3) \times 10^{-9}$	Shukolyukov and Lugmair [1993] Quitté et al. [2010], Tang and Dauphas [2012]	b
^{107}Pd	^{107}Ag	6.5	^{107}Pd/^{108}Pd = $5.9(\pm2.2) \times 10^{-5}$	Chen and Wasserburg [1996] Schönbächler et al. [2008]	b
^{129}I	^{129}Xe	15.7	^{129}I/^{127}I = $1.19(\pm0.20) \times 10^{-4}$	Jeffery and Reynolds [1961] Swindle and Podosek [1988], Brazzle et al. [1999]	a
^{146}Sm	^{142}Nd	103	^{146}Sm/^{144}Sm = $8.4(\pm0.5) \times 10^{-3}$	Lugmair and Galer [1992] Prinzhofer et al. [1992], Boyet et al. [2010]	a
^{182}Hf	^{182}W	8.9	^{182}Hf/^{180}Hf = $9.72(\pm0.44) \times 10^{-5}$	Kleine et al. [2002], Yin et al. [2002] Burkhardt et al. [2008]	a

Table 1.3 – Tableau récapitulant les radiochronomètres de courte période couramment utilisés en cosmochimie. a : l'isotope père était présent au moment de la formation du Système Solaire et son abondance initiale a été mesurée précisément dans certains composants primitifs des météorites. b : il existe des preuves fortes de la présence de l'isotope père, même si son abondance initiale n'est pas encore connue avec certitude. c : la présence de l'isotope père a été signalée dans certaines études, mais son existence ne fait pas encore l'unanimité.

Un isotope radioactif étant considéré comme mort quand 99% de sa quantité initiale ont disparu, l'utilisation des radioactivités éteintes se trouve alors limitée à la datation d'événements plus vieux que 6-7 fois la demi-vie $\tau_{1/2}$ du système considéré. Ceci peut se comprendre par :

$$\frac{P_t}{P_0} \approx 1\% \rightarrow e^{-\lambda t} \approx 1\% \rightarrow e^{-\frac{ln(2)}{\tau_{1/2}} \times n \times \tau_{1/2}} \approx 1\% \rightarrow n \approx 6-7. \quad (1.7)$$

Cette limitation est cependant fortement dépendante des limites de détection et précisions sur la détermination du rapport $(P/P_S)_0$. La figure 1.16 montre pour exemple le cas de la systématique ^{26}Al-^{26}Mg. A ce jour, le plus bas rapport $(^{26}Al/^{27}Al)_0$, déduit des diagrammes isochrones, a été reporté par Schiller et al. [2010] dans l'angrite d'Orbigny. Ce rapport de $3.88(\pm0.27)\times10^{-7}$ correspond à un âge de $5.11^{+0.08}_{-0.07}$ Ma après la formation des CAIs, soit 7 demie-vies (Fig. 1.17, losange bleu).

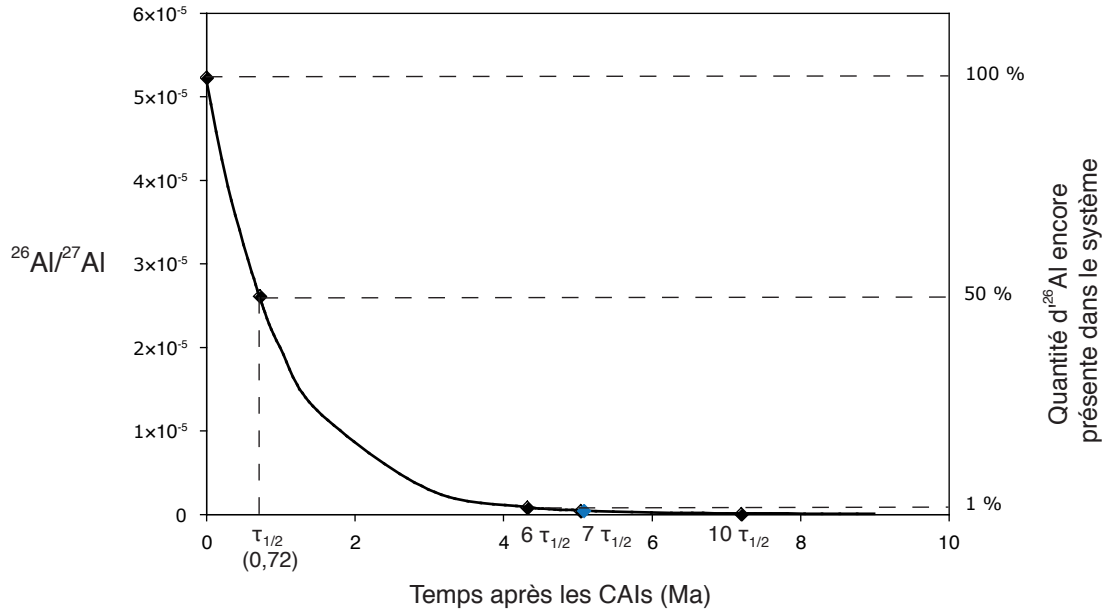


FIGURE 1.17 – Les radioactivités éteintes ne sont valables que sur une période équivalente à 6-7 fois leur demi-vie.

1.2.3 Intérêt et limites à l'utilisation des radioactivités éteintes

L'obtention d'âges absolus à partir des radioactivités éteintes est possible : elle nécessite "juste" un recalage sur une échelle de temps absolue.

Pour cela, un objet non perturbé, c'est-à-dire un objet non ouvert où tous les chronomètres sont cohérents, est daté par les deux méthodes (courte et longue période). Le calage des deux échelles de temps (relative et absolue) peut alors se faire si le rapport isotopique $(P/P_S)_0$ de l'objet dans le système de courte période et son âge absolu dans le système de longue période sont connus précisément. Il est nécessaire que les deux systèmes isotopiques datent le même événement et aient des fermetures isotopiques synchrones : l'objet daté doit avoir refroidi suffisamment rapidement pour qu'une éventuelle différence de température de fermeture des deux systèmes isotopiques n'implique pas une différence d'âge, à la précision actuelle des mesures.

La figure 1.18 montre le calage des systèmes de courte période ^{26}Al-^{26}Mg et ^{53}Mn-^{53}Cr sur le système U-Pb, qui demeure à ce jour l'unique chronomètre absolu avec une résolution temporelle suffisante pour recouper la datation par les radioactivités éteintes.

La température de fermeture du système Pb-Pb (définie par l'arrêt de la diffusion du Pb dans les pyroxènes pauvres en Ca) est d'environ 900-1000 ℃ [Cherniak, 2001], alors que celle du système Al-Mg (définie par l'arrêt de la diffusion du Mg dans l'anorthite) est plus proche de 700–800 ℃ [La Tourrette and Wasserburg, 1998]. Ganguly et al. [2007] ont estimé la température de fermeture du système Mn-Cr (dans l'eucrite Serra de Mage) à environ 830–980 ℃.

Les données sont présentées pour les CAIs et les chondres, composants majoritaires des météorites primitives, mais aussi pour les angrites, qui sont des météorites considérées comme n'ayant subi ni choc, ni métamorphisme. Le rapport $^{26}Al/^{27}Al$ de $5.23(\pm0.13)\times10^{-5}$, défini pour une série de CAIs par Jacobsen et al. [2008], est calé sur l'âge ^{207}Pb-^{206}Pb de 4567.11($\pm$0.16) Ma déterminé sur la CAI E60 d'Efremovka [Amelin et al., 2006], alors que le rapport $^{53}Mn/^{55}Mn$ de $1.25(\pm0.07)\times10^{-6}$ de l'angrite équilibrée LEW 86010 [Lugmair and Shukolyukov, 1998] est calé sur l'âge ^{207}Pb-^{206}Pb de 4557.84($\pm$0.52) Ma de cette même angrite [Lugmair and Galer, 1992]. On peut noter que Amelin [2008] a reporté pour cette angrite LEW 86010 un âge Pb-Pb de 4558.55($\pm$0.15) Ma ; utiliser cette valeur comme point de calage du chronomètre relatif ^{53}Mn-^{53}Cr sur l'échelle de temps absolue ^{207}Pb-^{206}Pb augmenterait les âges Mn-Cr de 0.8 Ma.

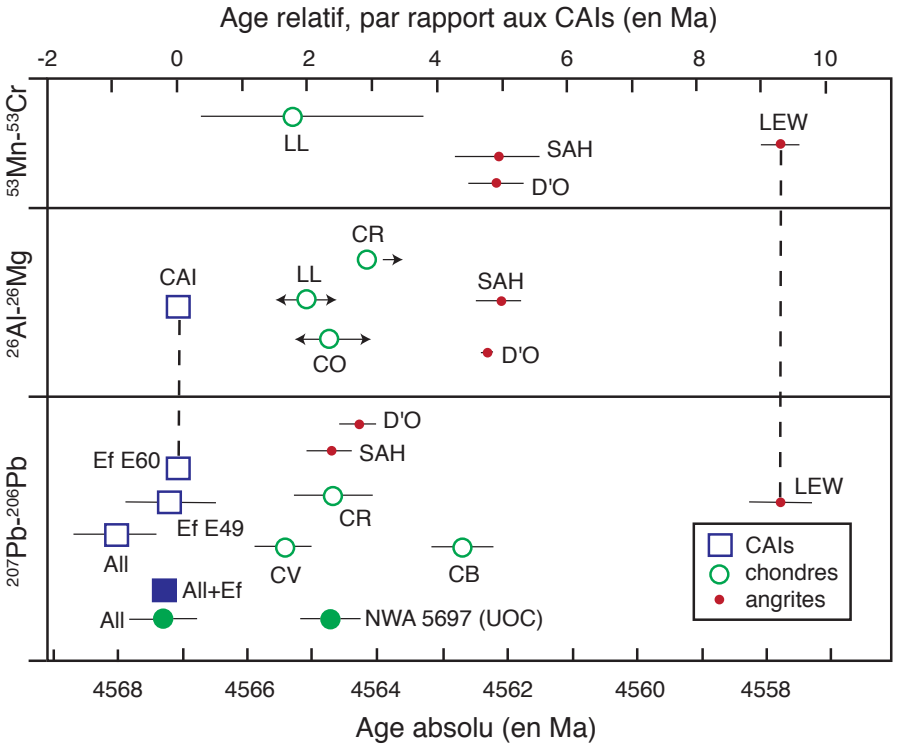


Figure 1.18 – Âges donnés par les chronomètres absolu (U-Pb) et relatifs (^{53}Mn-^{53}Cr et ^{26}Al-^{26}Mg) pour les CAIs, chondres et angrites (figure adaptée de Scott and Sanders [2009]). Les lignes verticales symbolisent les deux points de calage (voir texte). Les abréviations des noms des météorites sont les suivantes : SAH pour Sahara 99555, D'O pour D'Orbigny, LEW pour Lewis 86010, Ef pour Efremovka, All pour Allende. LL, CR, CO, CV, CB font référence à différents groupes de chondrites. Les figurés pleins correspondent aux données récentes de Connelly et al. [2012], corrigées de l'uranium pour les CAIs.

On peut voir sur cette figure que si les trois chronomètres semblent donner des chronologies cohérentes pour certains objets, des incohérences persistent néanmoins. Ainsi, les angrites d'Orbigny et Sahara 99555 semblent avoir le même âge (4562 Ma) par les chronomètres ^{26}Al-^{26}Mg et

^{53}Mn-^{53}Cr, ce qui suggèrerait que ces deux échelles de temps sont bien alignées. Cependant, cet âge de 4562 Ma n'est pas réconcialiable avec l'âge ^{207}Pb-^{206}Pb de 4564.5 Ma reporté pour ces angrites.

Une manière d'expliquer ce décalage serait de reconsidérer la justesse des âges ^{207}Pb-^{206}Pb des CAIs. Le tableau 1.4 montre en effet l'existence de petites variations dans l'âge des CAIs, selon l'étude considérée (jusqu'à $\sim$ 1 Ma de différence). Ces différences d'âges reportées par les différents laboratoires ne sont cependant pas encore comprises.

Météorite/Echantillon	Groupe	Age (Ma)	Référence
Allende	CV3	4568.05±0.65	Amelin et al. [2002a]
Allende	CV3	4567.7±0.9	Connelly et al. [2008]
Allende AJEF	CV3	4567.60±0.36	Jacobsen et al. [2008]
Efremovka E49	CV3	4567.2± 0.7	Amelin et al. [2002b]
Efremovka E60	CV3	4567.11±0.16	Amelin et al. [2006]
NorthWest Africa 2364	CV3	$4568.2\ ^{+0.2}_{-0.4}$	Bouvier and Wadhwa [2010]
Allende + Efremovka	CV3	4567.30±0.16	Connelly et al. [2012]

TABLE 1.4 – Ages ^{207}Pb-^{206}Pb reportés par différents laboratoires pour des CAIs contenues dans les chondrites carbonées CV3.

Par ailleurs, des mesures à haute précision des isotopes de l'uranium dans des CAIs et l'angrite d'Orbigny [Brennecka et al., 2010a,b, Connelly et al., 2012] ont mis en évidence des variations du rapport ^{235}U/^{238}U, qui était jusqu'à lors considéré comme constant pour tous les objets du Système Solaire et égal à la valeur terrestre de 1/137.88. Brennecka et al. [2010a,b] ont proposé que cette variabilité serait liée à la décroissance radioactive de l'isotope de courte période ^{247}Cm ($\tau_{1/2}$ = 15.6 Ma) en ^{235}U. Connelly et al. [2012] quant à eux proposent que la variabilité du rapport ^{235}U/^{238}U dans les CAIs refléterait plutôt des processus de fractionnement dépendant de la masse intervenus lors de la formation de ces objets, et non une décroissance du ^{247}Cm pour laquelle une corrélation entre les rapports ^{235}U/^{238}U et ^{144}Nd/^{238}U devrait être observée, ce qui n'est pas le cas. Quoi qu'il en soit, les variations observées du rapport ^{235}U/^{238}U dans les météorites impliqueraient un décalage des âges ^{207}Pb-^{206}Pb jusqu'à lors reportés pour les CAIs vers des âges plus jeunes de $\sim$ 0.5 à 1 Ma. Amelin et al. [2010] ont reporté un âge de 4567.18(±0.50) Ma pour une CAI de type B de la météorite Allende, âge calculé pour la première fois avec un rapport ^{235}U/^{238}U mesuré. Ceci reste néanmoins insuffisant pour expliquer le décalage signalé plus haut de $\sim$ 2.5 Ma concernant l'âge des angrites d'Orbigny et Sahara 99555.

D'autre part, Connelly et al. [2012] ont récemment reporté un très court intervalle de temps pour la formation des CAIs des CVs (Efremovka et Allende), correspondant à un âge de 4567.30(±0.16) Ma, alors que les âges reportés pour les chondres dans cette même étude s'échelonnent entre

4567.32(±0.42) Ma (Allende) et 4564.71(±0.30) Ma (NWA 5697, UOC). Ces nouvelles données semblent réfuter le point de vue jusqu'à lors admis de l'existence d'un intervalle de temps de 2 à 4 Ma entre la formation des CAIs et celle des chondres, en faveur d'une formation des chondres ayant commencé en même temps que celle des CAIs, pour se poursuivre ensuite pendant $\sim$ 3 Ma.

Il reste donc encore à ce jour des problèmes non résolus en matière de chronométrie fine des premiers millions d'années de l'histoire du Système Solaire.
L'étude réalisée au cours de cette thèse s'est intéressée plus spécifiquement au système ^{26}Al-^{26}Mg.

1.3 La systématique ^{26}Al-^{26}Mg

Depuis sa découverte par Lee et al. [1976], le système de courte période ^{26}Al-^{26}Mg (demi-vie de 0.72 Ma) est utilisé pour étudier la formation du Système Solaire, notamment en datant la formation des CAIs et des chondres, ou encore pour déterminer les temps d'accrétion et de différenciation des planétésimaux.

Il n'y a en fait à ce jour, pas de consensus sur la demi-vie de l'^{26}Al. La valeur de 0.72 Ma est la valeur recommandée, correspondant à une moyenne pondérée de demi-vies mesurées de quatre manières différentes, correspondant aux quatre différentes voies de désintégration de l'^{26}Al (Fig. 1.19).

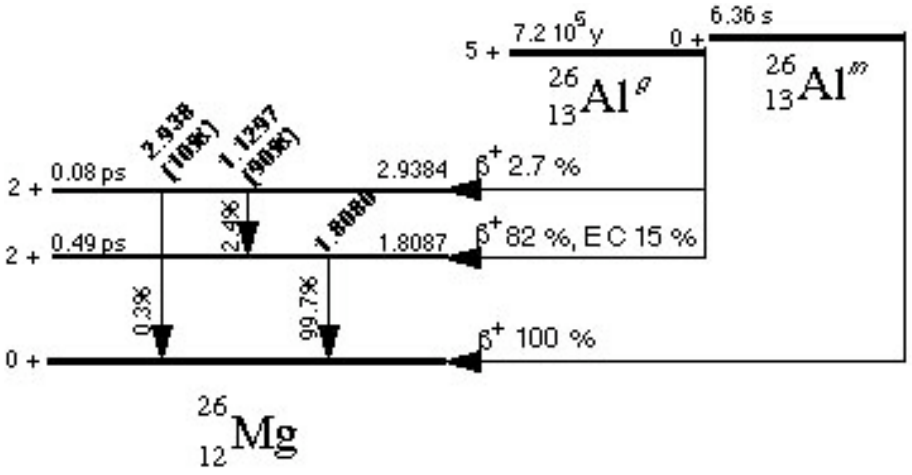


Figure 1.19 – Les différentes voies de désintégration de l'^{26}Al.

Il s'agit ainsi de la moyenne pondérée de :
• $7.16(\pm0.32)\times10^5$ ans et $8.73(\pm0.30)\times10^5$ ans [Rightmire et al., 1959],
• $7.05(\pm0.24)\times10^5$ ans, par activité spécifique et spectrométrie de masse [Norris et al., 1983],
• $7.8(\pm0.5)\times10^5$ ans, par activité spécifique à partir d'une source produite par ^{26}Mg(p,n) pour produire de l'^{26}Al (le nombre d'atomes d'^{26}Al dans la source ayant été estimé en mesurant les sections efficaces de réaction) [Thomas et al., 1983],

• 7.02($\pm$0.56)$\times 10^5$ ans, en comptant les atomes de ^{26}Al qui ne se sont pas désintégrés dans la source de l'AMS (Accelerator Mass Spectrometry) [Middleton et al., 1983].

Le magnésium possède par ailleurs trois isotopes naturels :

Isotope	24	25	26
Masse	23.985 041 700	24.985 836 920	25.982 592 929
Abondance naturelle	78.99 %	10.00 %	11.01 %

TABLE 1.5 – Abondance naturelle des différents isotopes du Mg.

Notons que Al et Mg sont des éléments réfractaires et lithophiles ; de fait, ils sont peu sensibles aux processus de fractionnement métal-silicate.

1.3.1 Notations

Toutes les données seront par la suite exprimées avec la notation δ^xMg (x = 25 ou 26), qui correspond à la déviation relative du rapport ^{x}Mg/^{24}Mg de l'échantillon par rapport à une valeur de référence, exprimée en ‰. Le standard international DSM-3 (du métal de Mg pur) est conventionnellement utilisé comme référence.

$$\delta^{25,26}Mg = \left[\frac{\left(\frac{^{25,26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{éch}}{\left(\frac{^{25,26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM-3}} - 1 \right] \times 1000, \tag{1.8}$$

avec (^{25}Mg/^{24}Mg)$_{DSM3} = 0.126887$ et (^{26}Mg/^{24}Mg)$_{DSM3} = 0.139863$. Ces rapports ont été calculés pour un δ^{26}Mg du DSM 3 par rapport au standard international SRM 980, noté $\delta^{26}Mg^{DSM3}_{SRM980}$, de 3.90($\pm$0.03)‰ (2 s.e.) [Galy et al., 2001, Bolou-Bi et al., 2009].

A noter que des rapports ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg du DSM 3 de plutôt 0.1269141($\pm$0.0000029, 2σ) et 0.1396906($\pm$0.0000067, 2σ), respectivement, ont également été publiés [Bizzarro et al., 2011].

Les excès ou déficits en ^{26}Mg seront exprimés avec la notation Δ^{26}Mg, ou encore avec la notation δ^{26}Mg* s'il s'agit d'excès de ^{26}Mg dus à la décroissance in-situ du ^{26}Al radioactif.

1.3.2 La notion d'âge modèle

Comme il a déjà été dit, la systématique ^{26}Al-^{26}Mg permet, par l'intermédiaire de la méthode isochrone, de dater des événements ayant eu lieu durant les premiers millions d'années de l'histoire du disque. Cependant, une isochrone ne peut être obtenue que si les objets utilisés pour la déterminer présentent des rapports ^{27}Al/^{24}Mg mesurables et variables.

Néanmoins, pour des objets tels que les olivines (olivines des chondres par exemple), il est également possible de remonter à leur âge de cristallisation ou de condensation. En effet, l'olivine étant un minéral dans lequel l'aluminium se trouve à l'état de trace, le δ^{26}Mg* mesuré dans l'olivine est en réalité représentatif du δ^{26}Mg* du liquide à partir duquel cet olivine a cristallisé ou du gaz à partir duquel elle s'est condensée, aucun excès supplémentaire en ^{26}Mg n'ayant été apporté après le processus de cristallisation ou de condensation.

Ainsi, dans le cas d'un modèle simple d'évolution à un stade à partir d'un liquide de composition chondritique (i.e. avec un rapport ^{27}Al/^{24}Mg chondritique de 0.101 [Lodders, 2003]) différencié en même temps que les CAIs, il est possible de connaître l'âge modèle de cristallisation d'une olivine en comparant directement son δ^{26}Mg* avec la courbe de croissance théorique des isotopes du Mg (Fig. 1.20, courbe violette). Cette dernière est calée par le rapport $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ et le $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_i$, déterminés par des analyses en roche totale de CAIs de la météorite Allende (losange violet, $5.23(\pm0.13)\times10^{-5}$ et -0.040($\pm$0.029)‰, [Jacobsen et al., 2008]), et est calculée pour un rapport ^{27}Al/^{24}Mg chondritique.

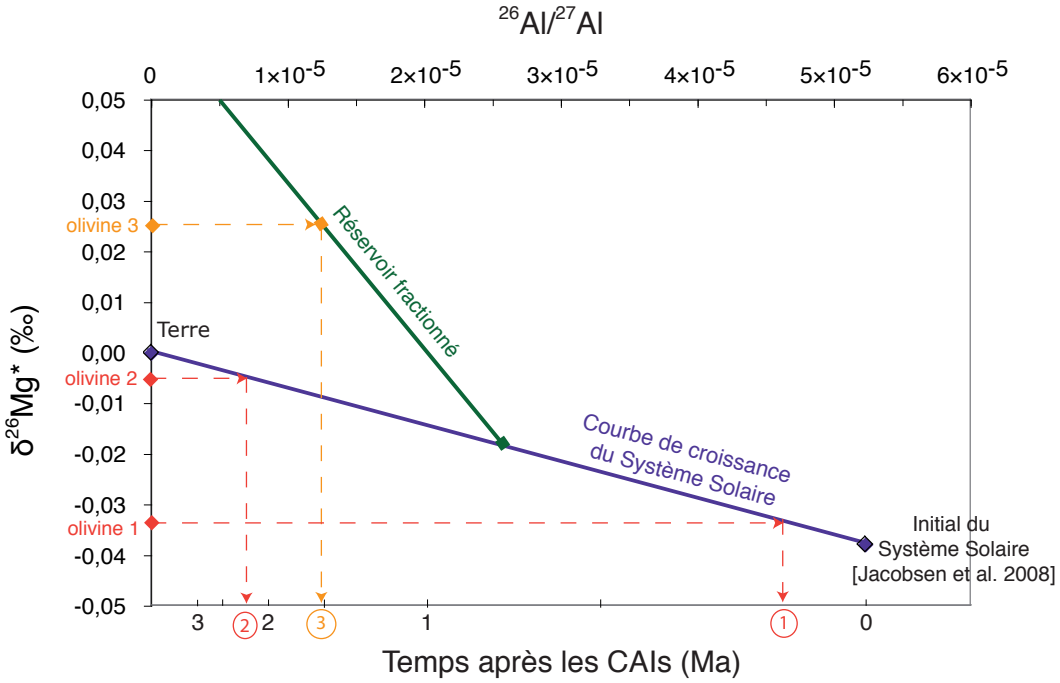


Figure 1.20 – Détermination des âges modèles de cristallisation des olivines par comparaison des δ^{26}Mg* mesurés dans les olivines avec la courbe de croissance du Système Solaire pour les isotopes du magnésium (courbe violette). Cette dernière est calée par le rapport $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ et le $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_i$, déterminés par des analyses en roche totale de CAIs de la météorite Allende (losange violet, $5.23(\pm0.13)\times10^{-5}$ et -0.040($\pm$0.029)‰, [Jacobsen et al., 2008]), et est calculée pour un rapport ^{27}Al/^{24}Mg chondritique de 0.101 [Lodders, 2003]. Le δ^{26}Mg* mesuré peut être interprété de différentes manières, selon l'environnement de formation considéré pour les olivines (cf. texte).

Suivant ce modèle, une différence entre le δ^{26}Mg* de deux olivines se traduira en terme de différence d'âge de cristallisation. Par exemple, une olivine avec un δ^{26}Mg* de -0.033‰ (Fig. 1.20, olivine 1) a cristallisé 0.15 Ma après les CAIs, alors qu'une olivine avec un δ^{26}Mg* de -0.005‰ (Fig. 1.20, olivine 2) a cristallisé 2.15 Ma après les CAIs.

Le modèle d'évolution à un stade ne permet cependant pas d'expliquer des valeurs de δ^{26}Mg* positives (Fig. 1.20, olivine 3). Dans le cas présenté, une façon d'expliquer une olivine avec un δ^{26}Mg* de 0.025‰ est de recourir à un modèle d'évolution à au moins deux stades : le réservoir des isotopes du Mg, initialement chondritique, a évolué avec un fractionnement précoce (à $\sim$ 0.75 Ma après les CAIs dans cet exemple) du rapport Al/Mg, exprimé sous la forme ^{27}Al/^{24}Mg (qui passe ici de 0.101 à 0.5).

On comprend bien ici que les valeurs de δ^{26}Mg* peuvent être interprétées différemment, selon le contexte de formation considéré pour les olivines [Villeneuve et al., 2009, 2011], i.e. condensation à partir du gaz nébulaire (évolution à un stade) ou cristallisation à partir d'un liquide fractionné (évolution à au moins deux stades).

Une limitation importante dans la reconstitution des âges modèles réside dans la détermination du rapport ^{27}Al/^{24}Mg du liquide parent. En effet, si en théorie ce dernier peut être recalculé à partir du rapport ^{27}Al/^{24}Mg mesuré dans le minéral en faisant intervenir les coefficients de partage de l'aluminium et du magnésium entre le minéral et le liquide ($D_X^{minéral-liquide} = [X]_{minéral}/[X]_{liquide}$, avec [X] la concentration (wt%) d'Al ou Mg dans la phase considérée), dans la pratique ces coefficients de partage sont assez mal connus. Récemment, Grant and Wood [2010] ont mené des expériences en laboratoire pour étudier les mécanismes de substitution des ions 1+ et 3+ dans l'olivine. Ces expériences, réalisées à une pression de 1 atm, montrent que l'aluminium est très incompatible dans la forstérite (pôle magnésien de l'olivine), avec un D_{Al}^{Fo-liq} de 0.006($\pm$0.0005), constant quelle que soit la teneur en Al dans le liquide. Le coefficient de partage du Mg entre l'olivine et le liquide est lui plus mal connu, les données D_{Mg}^{ol-liq}disponibles dans la littérature variant entre 1.5 et 4.2 [Kennedy et al., 1993]. Cette incertitude dans la détermination du rapport ^{27}Al/^{24}Mg du liquide parent va entraîner une incertitude sur la détermination de l'âge de différentiation du liquide parent (i.e. le moment où le liquide parent a perdu sa composition chondritique).

Enfin, il existe une limite importante à l'utilisation de la systématique ^{26}Al-^{26}Mg comme chronomètre : l'^{26}Al et les isotopes du magnésium doivent avoir été à un moment donné homogénéisés dans la nébuleuse solaire.

1.3.3 Quel degré d'homogénéité (ou d'hétérogénéité) dans la distribution initiale de l'^{26}Al et des isotopes du magnésium ?

La découverte des isotopes radioactifs à courte période dans des composants météoritiques implique que ceux-ci étaient présents dans le disque d'accrétion lorsque les différents composants des météorites se sont formés. Le nuage moléculaire s'étant effondré sur une courte échelle de temps ($< 10^5$ ans), ces isotopes radioactifs ont nécessairement été créés quasiment en même temps que la formation du Système Solaire (origine dite de "dernière minute"). Le processus qui a conduit à leur production fut longtemps débattu.

Ainsi, il y a encore une dizaine d'années, deux modèles étaient classiquement opposés pour expliquer l'origine du ^{26}Al, chacun correspondant à un contexte astrophysique différent de formation du Système Solaire.

L'hypothèse communément admise à l'époque faisait référence à une production de l'^{26}Al par nucléosynthèse stellaire : l'^{26}Al aurait été produit dans une étoile massive (supernova ou étoile AGB) en fin de vie se trouvant à proximité du Système Solaire naissant, puis suite à l'explosion de cette étoile il aurait été injecté dans le Système Solaire en formation, où il aurait ensuite été homogénéisé. Ce modèle avait pour conséquence que le système ^{26}Al-^{26}Mg pouvait effectivement être utilisé comme radiochronomètre.

Cependant, la découverte des isotopes ^{10}Be [McKeegan et al., 2000] et ^{7}Be [Chaussidon et al., 2006a,b] dans les CAIs, a relancé le débat sur l'origine des isotopes à courte période, les isotopes ^{7}Be et ^{10}Be étant produits par des réactions de spallation. Ainsi, ce deuxième modèle (ou modèle du vent X, Shu et al. [1997]) stipule que le processus d'irradiation d'une partie du disque d'accrétion (plus précisément le gaz et la poussière constitutifs de la partie interne (froide et ionisée) du disque d'accrétion) par les rayons cosmiques émis par le Soleil jeune aurait produit l'^{26}Al. Celui-ci aurait ensuite été transporté dans la zone d'accrétion des chondrites par le vent X, où il aurait été incorporé dans les premiers objets solides du Système Solaire [Gounelle et al., 2001, 2006, Chaussidon and Gounelle, 2007]. Ainsi, les objets formés près du jeune Soleil auraient plus d'^{26}Al que les objets formés plus loin : les variations d'abondance initiale en ^{26}Al refléteraient donc des niveaux d'exposition aux rayonnements solaires différents. Le système ^{26}Al-^{26}Mg n'aurait alors aucune signification chronologique.

Des modèles théoriques d'irradiation semblent néanmoins montrer que ce processus n'est pas suffisamment efficace pour expliquer à lui seul les abondances d'^{26}Al, mesurées notamment dans les CAIs [Duprat and Tatischeff, 2007].

Un moyen d'apporter une réponse à cette question est d'être capable de comparer les excès en ^{26}Mg mesurés à haute précision dans des échantillons formés à des moments différents dans le disque d'accrétion avec les δ^{26}Mg* prédits en faisant l'hypothèse d'une distribution homogène.

Villeneuve et al. [2009] ont conclu à une distribution homogène à ± 10% de l'^{26}Al et des isotopes du Mg dans le disque au moment de la formation des CAIs, en se basant sur des analyses in-situ par sonde ionique de chondres de la météorite Semarkona (UOC, pour Unequilibrated Ordinary Chondrite). Un tel degré d'homogénéisation semble favoriser l'hypothèse de l'injection du ^{26}Al dans le disque d'accrétion suite à l'explosion d'une supernova proche [Boss, 2007, Gounelle and Meynet, 2012].

Ce résultat a cependant été récemment remis en question par une étude basée sur la mesure des compositions isotopiques de Mg à haute précision en roche totale par HR-MC-ICPMS (2.5 ppm de précision sur les δ^{26}Mg*, Bizzarro et al. [2011]) d'inclusions réfractaires (CAIs et AOAs) de chondrites carbonées [Larsen et al., 2011]. Les auteurs, en faisant l'hypothèse que les CAIs et les AOAs se soient formées (i) au cours du même épisode de condensation, et (ii) à partir du même réservoir, ont défini une isochrone ^{26}Al combinant les données CAIs et AOAs, de pente $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ = 5.252(±0.019)×10^{-5} et d'ordonnée à l'origine $(\delta^{26}Mg^*)_0$ = -0.0159(±0.0014)‰. Cette valeur d'ordonnée à l'origine est plus positive que la valeur de -0.040(±0.029)‰ attendue dans le cas d'une distribution homogène du ^{26}Al et des isotopes du Mg dans le disque d'accrétion [Jacobsen et al., 2008], et signifierait donc une hétérogénéité dans la distribution de ces isotopes. Néanmoins, les AOAs semblant présenter des compositions chimiques légèrement moins réfractaires que les CAIs, l'hypothèse d'une formation contemporaine des CAIs et des AOAs peut être discutée. Ainsi, en considérant que les AOAs se soient formées légèrement plus tard que les CAIs, une isochrone ^{26}Al associant les deux jeux de données n'aurait aucune signification chronologique. Les données publiées par Larsen et al. [2011] ont donc été reconsidérées, en séparant cette fois-ci CAIs et AOAs. L'isochrone ^{26}Al recalculée à partir des CAIs seules est identique à celle déterminée par Jacobsen et al. [2008], alors que l'isochrone ^{26}Al recalculée à partir des AOAs uniquement présente une pente $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ de 5.09(±0.31)×10^{-5} et une ordonnée à l'origine $(\delta^{26}Mg^*)_i$ de -0.013(±0.005)‰, ce qui serait cohérent avec une formation des AOAs environ 35 000 ans après la formation des CAIs. Ces AOAs auraient donc condensé à partir de précurseurs formés en même temps que les CAIs, mais ayant évolué pendant environ 35 000 ans en système fermé avec un rapport ^{27}Al/^{24}Mg d'environ 2, ce scénario permettant d'expliquer les excès en ^{26}Mg mesurés.

Ainsi, l'hypothèse d'une distribution homogène dans le disque de l'^{26}Al et des isotopes du Mg à ± 10% proposée par Villeneuve et al. [2009] resterait valable, et le système ^{26}Al-^{26}Mg pourrait donc bien être utilisé comme radiochronomètre.

1.3.4 Quel rapport initial $(^{26}Al/^{27}Al)_0$?

Si le système ^{26}Al-^{26}Mg permet d'établir une chronologie relative de formation des objets d'intérêt, il est également possible de remonter à des âges absolus de formation, mais seulement en recalant la chronologie relative basée sur cette systématique de manière la plus précise possible sur un chronomètre absolu (cf. paragraphe 1.2.3). Pour cela, il est nécessaire de connaître l'initial

du Système Solaire : ce rapport $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ a été recherché dans les CAIs, considérés comme les plus vieux objets du Système Solaire [Amelin et al., 2002b].

MacPherson et al. [1995] ont compilé l'ensemble des rapports $^{26}Al/^{27}Al$ mesurés jusqu'à lors, principalement par sonde ionique, dans des CAIs et des minéraux riches en Al de chondrites carbonées. Ils ont montré que les rapports $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ des objets mesurés se répartissaient suivant une distribution bimodale, avec des pics à 0 et $\sim 4.5\times10^{-5}$, respectivement (Fig. 1.21).

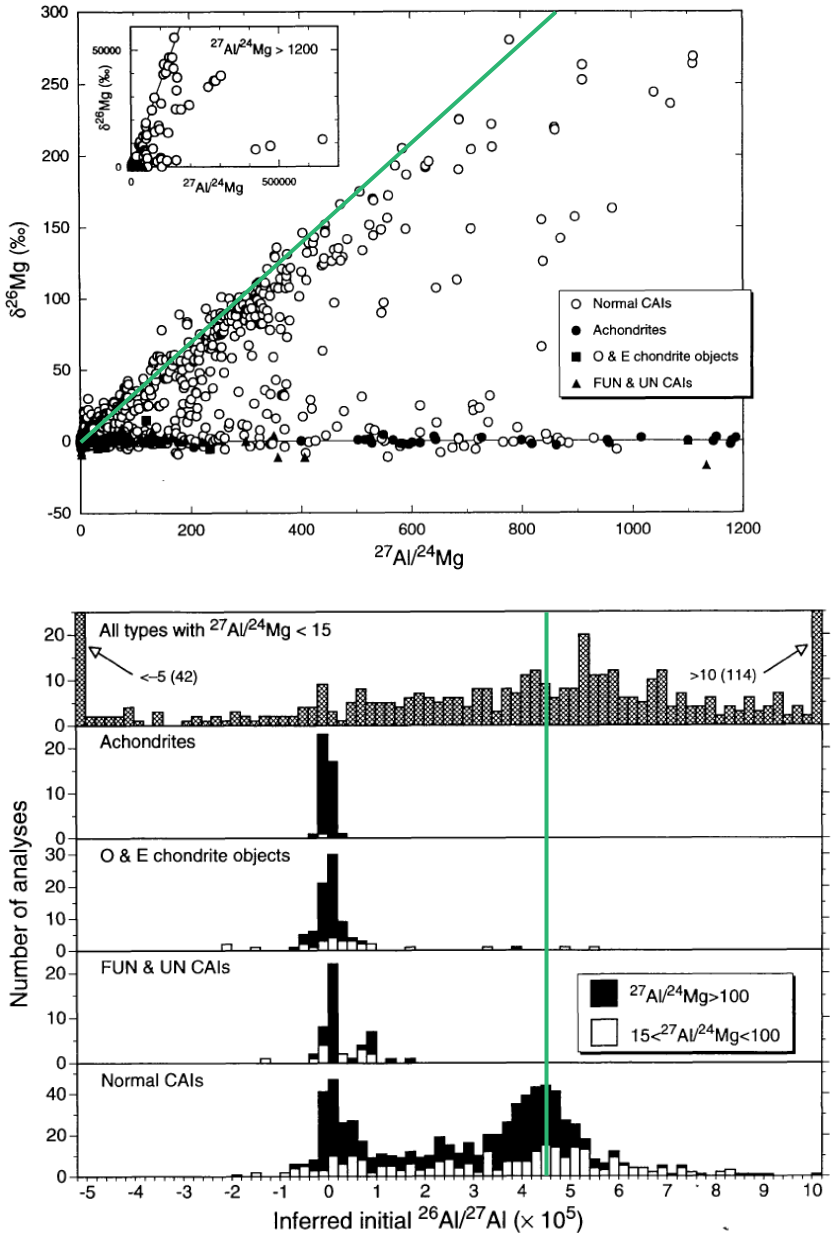


Figure 1.21 – Les mesures effectuées par sonde ionique avant 1995 dans des CAIs et des minéraux riches en Al de chondrites carbonées ont permis de discriminer un rapport $^{26}Al/^{27}Al$ canonique de $\sim 4.5\times10^{-5}$ [MacPherson et al., 1995].

Le rapport $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ proche de zéro correspond à deux types d'objets, (i) des grains riches en hibonite présents dans des chondrites de type CM2 et des inclusions de type FUN (pour Fractionated and Unknown Nuclear effects) contenues dans des chondrites de type CV3, dans lesquelles des anomalies isotopiques non dues à la radioactivité ont été observées (en ^{48}Ca, ^{54}Cr ou ^{50}Ti par exemple) , et (ii) des CAIs "normales" mais dont l'étude pétrologique montre qu'elles ont été altérées après leur formation.

Par ailleurs, la très grande majorité des rapports $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ inférieurs à 0 ou supérieurs à 5×10^{-5} correspond à des phases pour lesquelles le rapport $^{27}Al/^{24}Mg$ est inférieur à 100 ; or les mesures avec un rapport $^{27}Al/^{24}Mg$ inférieur à 100 (mais surtout inférieur à 15) sont moins fiables du point de vue de leur précision, mais aussi de leur justesse. Des rapports $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ supérieurs à 5×10^{-5} (dits supra-canoniques) mesurés dans des phases pauvres en Al ($^{27}Al/^{24}Mg$ compris entre 100 et 200) ont quant à eux été interprétés comme résultant d'une perturbation isotopique secondaire à l'échelle de l'inclusion, suite à des échanges, redistributions isotopiques, entre l'anorthite et la mélilite [Wasserburg and Papanastassiou, 1982, Podosek et al., 1991, Simon and Young, 2011].

Ainsi, en ne considérant que les inclusions "normales" et dont le rapport $^{27}Al/^{24}Mg$ a été mesuré précisémment, les auteurs ont conclu que les points restants se regroupent autour d'un rapport initial $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ de $\sim 4.5\times10^{-5}$, défini par la suite comme le rapport canonique. Par extension, il a été considéré que ce rapport, mesuré dans les CAIs, donnait l'initial $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ du Système Solaire.

Jacobsen et al. [2008] ont par la suite ré-évalué le rapport initial $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ à $5.23(\pm0.13)\times10^{-5}$ suite à des mesures en roche totale de compositions isotopiques du Mg à haute précision de CAIs de la météorite Allende (CV3). Il sera considéré dans la suite de cette étude comme le rapport initial du Système Solaire, à partir duquel les autres âges relatifs seront calculés. Ce rapport indique que la formation des CAIs d'Allende (de la formation des précurseurs des CAIs à la cristallisation de ces CAIs) est un processus court, un rapport $^{26}Al/^{27}Al$ déterminé à $\pm$ 0.13×10^{-5} impliquant une durée de formation inférieure à 30 000 ans.

Une étude plus récente [MacPherson et al., 2010] consistant à déterminer avec une haute précision les isochrones internes d'un ensemble de CAIs de la météorite Vigarano (CV3) confirme le rapport raffiné de Jacobsen et al. [2008]. Les deux CAIs primaires (non fondues) analysées donnent des isochrones avec un rapport initial $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ de $5.13(\pm0.10)\times10^{-5}$ et $5.25(\pm0.28)\times10^{-5}$, respectivement. Par ailleurs, ils ont également analysé des CAIs altérées (modifiées thermiquement) dans lesquelles les rapports $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ varient entre $4.24(\pm0.36)\times10^{-5}$ et $5.17(\pm0.31)\times10^{-5}$. Ces mesures dans des CAIs primaires et ignées semblent indiquer que la condensation primaire pour donner des CAIs à grains fins a été suivie de près (intervalle de temps inférieur à 50 000 ans) par la fusion puis la recristallisation de ces dernières pour donner des CAIs à grains plus grossiers (Fig.

1.22).

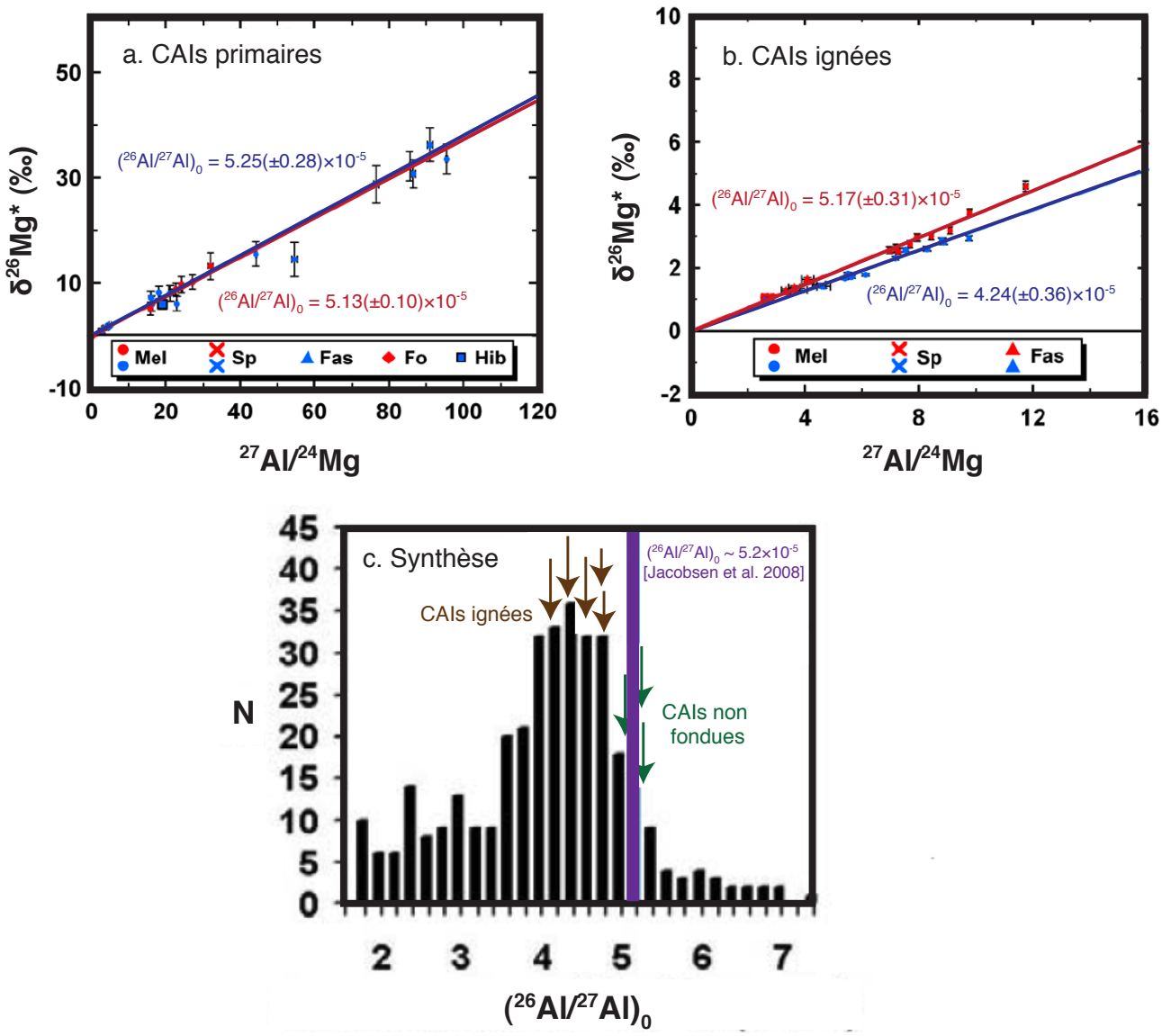


Figure 1.22 – Les mesures des compositions isotopiques en Mg à haute précision dans des CAIs primaires ont permis de raffiner le rapport initial $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ à $\sim 5.2\times10^{-5}$ [Jacobsen et al., 2008, MacPherson et al., 2010]. L'étude, associant mesures dans des CAIs primaires et ignées, montre qu'il a fallu moins de 50 000 ans pour passer de poussières de taille micrométrique à des objets de taille centimétrique [MacPherson et al., 2010].

1.4 Les problématiques de la thèse

Ce travail s'est attaché à étudier les compositions isotopiques en Mg des olivines riches en Mg (olivines présentes dans les chondres porphyritiques de type I (réduits) et olivines isolées dans la matrice des chondrites) et des chondres de la météorite Allende. Les olivines de la pallasite Eagle Station ont également été analysées.

L'origine des olivines réfractaires riches en Mg est controversée : il a été proposé que certaines d'entre elles seraient reliques [Libourel and Chaussidon, 2011], i.e. héritées d'une génération antérieure de planétésimaux. Un moyen de mieux comprendre leur origine serait d'arriver à établir une chronologie relative (basée sur la systématique ^{26}Al-^{26}Mg) entre ces olivines riches en Mg, la formation des chondres et les processus de différentiation planétaire.

1.4.1 L'origine des olivines riches en Mg : nébulaire vs planétaire.

Les olivines riches en Mg présentent une grande gamme de valeurs de Δ^{17}O, dont l'origine est encore peu claire. Des analyses à haute précision des isotopes de l'oxygène [Wiechert et al., 2001, Greenwood et al., 2005] ont montré que des objets différenciés tels que la Terre, Mars, la Lune, ou encore l'astéroïde Vesta, ont chacun une valeur de Δ^{17}O ($\Delta^{17}O=\delta^{17}O-0.52*\delta^{18}O$) qui lui est propre. Ceci traduit la possibilité d'utiliser cette systématique comme traceur de source, i.e. pour déterminer l'origine, établir un lien génétique entre différents objets.

Dans le cas des olivines réfractaires riches en Mg, l'hypothèse conventionnelle était de considérer que les variations en Δ^{17}O reflétaient des variations dans le disque d'accrétion, à travers une ou plusieurs générations de chondres [Rudraswami et al., 2011, Nagahara, 1981, Jones, 1996]. Cela sous-entendait que ces olivines se soient formées dans un environnement nébulaire, soit par condensation directement à partir du gaz de la nébuleuse, soit par cristallisation à partir d'un liquide provenant de la fusion de précurseurs ayant un rapport Al/Mg chondritique. La découverte d'une distribution modale du Δ^{17}O dans ces olivines indiquerait alors une formation soit à partir de plusieurs réservoirs gazeux bien distincts, soit à partir de différentes générations de chondres.

Cependant, certaines caractéristiques pétrographiques (texture granoblastique et jonction triple entre grains), chimiques et isotopiques (différents Δ^{17}O entre les différents minéraux constitutifs d'un chondre) ont amené d'autres auteurs à proposer une origine planétaire pour une large fraction de ces olivines riches en Mg [Tissandier et al., 2002, Libourel et al., 2006, Libourel and Krot, 2007, Chaussidon et al., 2008, Libourel and Chaussidon, 2011]. Dans ce scénario, un planétésimal aurait subi une différenciation métal-silicate, avec une fusion partielle. Sa surface aurait alors été recouverte d'un océan de magma, à partir duquel les olivines riches en Mg auraient cristallisé. Le planétésimal se serait ensuite fragmenté suite à des collisions avec des astéroïdes, et les olivines auraient alors été éjectées du manteau puis transportées dans le disque d'accrétion par l'instabilité gravitationnelle jusque dans la région de formation des chondres. Dans ce cas de figure, la distribution modale des Δ^{17}O impliquerait l'existence de plusieurs planétésimaux parents (au

moins 6). Cette hypothèse présente l'avantage de pouvoir expliquer les valeurs de δ^{26}Mg* supra-chondritiques (i.e. > 0). En effet, les valeurs de δ^{26}Mg* positives ne peuvent s'expliquer que si les olivines ont cristallisé à partir de liquides ayant un rapport Al/Mg très fractionné (i.e > 0.101). Ces liquides supra-chondritiques peuvent être obtenus en considérant un océan magmatique dont le rapport Al/Mg est fractionné suite à la cristallisation de l'olivine riche en Mg, ou suite à une évaporation partielle (l'Al étant plus réfractaire que le Mg [Floss et al., 1996], le Mg s'évapore avant et le liquide restant se trouve alors appauvri en Mg).

A noter que dans certains chondres de type I, les olivines riches en Mg ont le même Δ^{17}O que le pyroxène et le verre environnants [Rudraswami et al., 2011]. Dans ces cas particuliers, le caractère relique des olivines réfractaires ne peut pas être établi à partir de la composition isotopique en O.

Ainsi, les olivines étant virtuellement dépourvues d'Al, mesurer leur composition isotopique en Mg (par sondes ioniques (MC-SIMS) dans cette étude) permettra de remonter à celle de leur source : il s'agira alors de la composition isotopique dont elles ont hérité pendant leur condensation à partir du gaz de la nébuleuse ou pendant leur cristallisation soit dans une génération antérieure de chondres, soit dans le manteau d'un planétésimal. Quant aux compositions isotopiques en O, des études [Ryerson et al., 1989, Ruzicka et al., 2007, Boesenberg et al., 2007] ont montré que la diffusion de l'oxygène dans les grains d'olivine est très lente, rendant peu probable une ré-équilibration de l'O durant les très courts épisodes de fusion des chondres. Ceci conforte donc l'idée que les compositions isotopiques en O mesurées dans les olivines sont également représentatives du réservoir à partir duquel elles se sont formées. Connaître l'origine de ces olivines, ainsi que leur mode de formation, permettra de mieux comprendre les modèles de formation des chondrites et d'évolution du Système Solaire primitif.

1.4.2 Associer les analyses in-situ et en roche totale sur des chondres d'Allende

Les chondres se sont formés à partir de précurseurs condensés à partir du gaz nébulaire ; leur formation a été suivie d'épisodes de haute température, parmi lesquels des épisodes de fusion et recristallisation. Si ces épisodes de haute température se sont déroulés en système fermé, les compositions en roche totale (les isotopes Al et Mg, et le rapport Al/Mg) n'ont pas dû être affectées. De ce fait, les isochrones en roche totale donneraient théoriquement accès aux compositions isotopiques en Al et Mg des précurseurs, et dateraient ainsi la condensation des grains précurseurs, le fractionnement du rapport Al/Mg se produisant car l'Al est plus réfractaire que le Mg. A l'inverse, les analyses in-situ permettent de chercher l'existence d'isochrones internes (i.e. entre différents minéraux d'un même chondre), et permettraient de dater le fractionnement de Al et Mg s'étant produit cette fois-ci au cours du dernier épisode de fusion/recristallisation des différents minéraux constitutifs du chondre.

Ainsi, mesurer sur les mêmes chondres les compositions isotopiques en Mg in-situ (par sondes

ioniques) et en roche totale (par HR-MC-ICPMS) devrait permettre de reconstruire l'histoire de ces composants de haute température des météorites, et ce des premiers épisodes de condensation aux derniers processus de fusion ou re-fusion.

Cette volonté de mesurer très précisément les compositions isotopiques en Mg par MC-SIMS **et** HR-MC-ICPMS dans des échantillons extraterrestres, pour notamment établir une chonologie relative fine, par la systématique ^{26}Al-^{26}Mg, entre les olivines riches en Mg, la formation des chondres et les processus de différentiation planétaire, a nécessité au préalable d'optimiser les protocoles analytiques. Ceci a consisté (i) à développer, dans la continuité de la thèse de Johan Villeneuve (soutenue au CRPG en juillet 2010), une routine de mesure des isotopes du Mg à très haute précision par MC-SIMS et une procédure de traitement des données pour limiter au maximum les éventuels biais analytiques pouvant affecter la précision des résultats isotopiques finaux (δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et Δ^{26}Mg), et (ii) à établir une procédure de traitement des données obtenues par HR-MC-ICPMS qui soit cohérente avec, analogue à, celle mise au point pour les mesures par MC-SIMS. Ces deux points ont fait l'objet de deux articles, respectivement publié dans *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* et en préparation pour *Geostandard and Geoanalytical Research.*

Chapitre 2

Développements analytiques

Les mesures des rapports isotopiques se font avec des spectromètres de masse, de construction spécialement orientée vers les mesures à très haute précision, ce qui est nécessaire étant donné que les anomalies recherchées sont très petites.

L'amélioration des précisions sur les mesures des différents rapports isotopiques repose donc sur les développements les plus récents en matière d'instrumentation au spectromètre de masse (HR-MC-ICP-MS Neptune et ims 1270 et 1280 HR2), mais aussi sur des méthodes de séparation chimique propre des éléments d'intérêt (ici, Mg).

2.1 La préparation des échantillons

Différents échantillons ont été analysés au cours de cette étude : des olivines riches en Mg et des chondres de la météorite Allende, ainsi que des olivines de la pallasite Eagle Station.

Les olivines riches en Mg, analysées par sonde ionique, étaient contenues dans trois sections polies de la météorite Allende.

Les chondres, mesurés en bulk et in-situ, ont été extraits de la météorite Allende par un procédé de cryoclastie dans l'eau : cette procédure de cassage en alternant gel dans l'azote liquide et dégel aux ultrasons permet de fragiliser la roche, et de la décomposer en fragments encore plus petits, à partir desquels on isolera les objets d'intérêt. L'intérêt d'utiliser de l'eau est que l'eau s'infiltre dans les fissures de la roche et gonfle au dégel, fragilisant la roche, et facilitant ainsi son éclatement. Les chondres ont ensuite été triés à la pince sous une loupe binoculaire, puis montés de manière individualisée dans de la résine puis polis, afin de permettre les analyser par sonde ionique. Une fois les mesures in-situ réalisées, les chondres ont été sortis de la résine, légèrement ultasonnés dans de l'acétone, et les éventuels derniers bouts de résine restés collés ont été retirés à la pince sous une loupe binoculaire, avant que ces chondres ne subissent le protocole de chimie décrit ci-dessous.

Enfin, pour les olivines de la pallasite Eagle Station, les mesures par sonde ionique ont été faites soit dans des olivines séparées par cryoclastie, soit dans des olivines contenues dans une section polie. Les mesures bulk ont quant à elles été réalisées en attaquant 5.15 mg d'olivines préalablement séparées par cryoclastie.

2.2 La procédure de purification sur résine échangeuse d'ions

Avant toute mesure en roche totale au spectromètre de masse (cas du HR-MC-ICPMS), il est nécessaire de séparer l'élément d'intérêt (ici le Mg) des autres éléments constitutifs de nos olivines ou chondres, et ce afin d'optimiser la précision des mesures avec le spectromètre de masse, notamment en limitant au maximum les problèmes d'effets de matrice, mais aussi d'interférences isobariques, au moment de la mesure des rapports isotopiques.

2.2.1 Principe d'une chromatographie liquide/solide sur résine échangeuse d'ions

La séparation chimique se fait par chromatographie sur des colonnes contenant des résines échangeuses d'ions (Fig. 2.1) : on parle de chromatographie liquide/solide, le processus élémentaire étant représenté par un cycle d'adsorption/désorption suivant des coefficients de partage différents d'un élément à un autre.

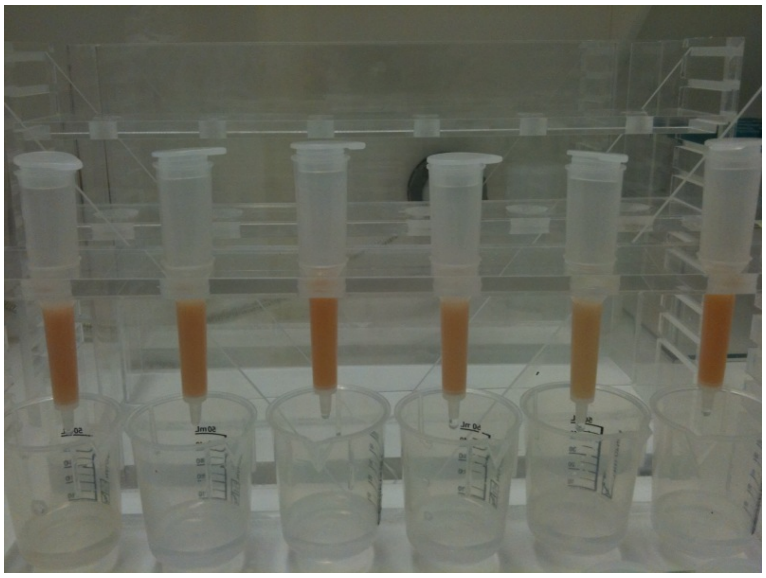


Figure 2.1 – Photographie de colonnes contenant des résines échangeuses d'ions.

Le mécanisme de migration et de séparation des éléments chimiques sur ces résines repose sur le principe théorique dit du "modèle des plateaux", qui assimile la colonne à un empilement fictif de plateaux, un plateau théorique correspondant à un disque de la colonne pour lequel la concentration de l'élément chimique d'intérêt dans la phase fluide est en équilibre avec la concentration moyenne dans la phase solide de cet élément.

Ainsi, si la chromatographie est un phénomène dynamique et continu dans la réalité, cette théorie considère que chaque élément se déplace par une suite d'étapes, chaque étape correspondant à un nouvel état d'équilibre de TOUTE la colonne. On distingue l'étape où l'élément est fixé sur la résine et est donc immobile (adsorption), et l'étape pendant laquelle l'élément migre dans la colonne en étant dissout dans la phase liquide (désorption) ; entre deux migrations successives, on admet que les phases ont le temps de se ré-équilibrer.

L'enchaînement des étapes reproduit la migration des fluides dans la colonne, mais les équilibres successifs font de cette théorie un modèle statique.

La qualité de la séparation est définie par le paramètre H, qui correspond à la hauteur équivalente d'un plateau théorique (HEPT) et est défini par : H = h/N, avec h la hauteur de la colonne et N le nombre de plateaux théoriques.

Pour mieux comprendre le principe, prenons l'exemple d'une colonne que l'on va découper en cinq plateaux théoriques (d'où les cinq lignes du tableau 2.1). L'élément introduit en entrée de la colonne a un coefficient de distribution K égal à 1.

On regarde les cinq états d'équilibre successifs de la colonne (d'où les cinq colonnes du tableau).

Au premier état d'équilibre, l'élément d'intérêt (64 mg en introduction) se trouve concentré dans le premier plateau, en se répartissant comme suit : 32 mg sont adsorbés sur la résine, 32 mg restent dissouts dans la phase fluide. A l'équilibre suivant, les deux premiers plateaux sont mis en jeu : dans le premier plateau, la moitié (car K=1) de la quantité précédemment fixée sur la résine part dans la phase fluide du deuxième plateau ; en parallèle, la moitié de la quantité précédemment dissoute dans la phase fluide se retrouve fixée sur la résine dans le deuxième plateau.

De proche en proche, le soluté se répartit sur les différents plateaux comme indiqué dans la dernière colonne.

		1^{er} état d'équilibre	2^{e} état d'équilibre	3^{e} état d'équilibre	4^{e} état d'équilibre	5^{e} état d'équilibre
1^{er} plateau	résine	32	16	8	4	2
	liquide	32	16	8	4	2
2^{e} plateau	résine	0	16	16	12	8
	liquide	0	16	16	12	8
3^{e} plateau	résine	0	0	8	12	12
	liquide	0	0	8	12	12
4^{e} plateau	résine	0	0	0	4	8
	liquide	0	0	0	4	8
5^{e} plateau	résine	0	0	0	0	2
	liquide	0	0	0	0	2

TABLE 2.1 – Illustration du modèle des plateaux : la migration de 64mg d'un soluté (K=1) dans une colonne est schématisée par un tableau de N lignes (plateaux théoriques) et n colonnes (équilibres successifs).

Ainsi donc, des éléments présentants des coefficients de partage différents progressent différemment dans la colonne (i.e pas à la même vitesse), ce qui permet de les séparer.

2.2.2 La chimie de séparation du magnésium

En pratique, une fois séparés et triés, les objets d'intérêt ont d'abord été mis en solution, de manière individualisée, par une attaque acide utilisant un mélange 1 :1 d'acides HF :HNO_3 concentrés, à 150°C pendant une journée, l'HF étant le seul acide à pouvoir détruire les silicates. Les réseaux des minéraux ont donc été détruits, et les ions qui étaient dans la roche se sont retrouvés en solution. Le Mg a ensuite été séparé des autres éléments (Si, Fe, Al, Mg, Na, Ca, Mn, Cr, Ni,...) suivant le protocole de chimie développé par Edward Tipper au cours de sa thèse [Tipper et al., 2008]. Suivant ce protocole, le Mg a été purifié sur trois colonnes chromatographiques

successives :

Résines	Acides	Eléments séparés
AG®1-X8 (2mL)	HCl 9N	Mn & Fe, et un peu de Ti
AG®50W-X12 (1mL)	HCl 1N	Al, Na, Cr, K, Ca & le Ti restant
AG®50W-X12 (1mL)	HCl 6N	Les éléments restants, **sauf Mg**

Table 2.2 – Procédure de chimie utilisée pour séparer le Mg des autres éléments constitutifs de la matrice de l'échantillon.

Ainsi, concernant les éléments constitutifs de la matrice d'une olivine :

• Au cours de la première chimie (sur une résine anionique AG®1-X8), l'élution en HCl 9N permet de récupérer le Mg en début d'élution, alors que des éléments tels que Fe, Mn et Ti sont retenus sur la colonne (Fig. 2.2.a).

• La deuxième chimie (sur une résine cationique AG®50W-X12) permet quant à elle d'abord d'éliminer l'Al ainsi que le Ti et le Fe restants par une élution en HF 0.5N, puis une élution en HCl 0.4N permet de faire avancer le Mg dans la colonne, ce Mg étant finalement récupéré en HCl 1N (Fig. 2.2.b). A noter que le Ca, non représenté sur la figure, est en réalité retenu sur la colonne tant que l'élution se fait en HCl dilué. Cependant, une fois la fraction Mg récupérée, il est possible de collecter la fraction Ca par une élution en HCl 6N.

• Enfin, la troisième chimie (également sur une résine cationique AG®50W-X12) correspond en fait à une répétition quasiment à l'identique de la deuxième chimie, pour s'assurer de la bonne séparation du Mg.

L'intégralité de la procédure de chimie a été réalisée dans une salle propre, c'est-à-dire une salle mise en surpression avec de l'air soigneusement filtré, afin de limiter la contamination par les poussières présentes dans l'air urbain (99.99% des particules de 0.3 μm et plus sont éliminées). L'ensemble du matériel utilisé était en téflon, ce matériau présentant l'avantage d'être inerte à tous les acides et de bien supporter les hautes températures. Il est en outre facile à laver, et ne garde pas la contamination des échantillons précédents (pas d'effet de mémoire).

Le rendement des colonnes était supérieur à 98%, alors que le blanc de chimie étaient inférieurs à 10 ng de Mg. Pour exemple, voici les chiffres pour trois blancs totaux de chimie mesurés en avril 2011 sur le HR-MC-ICPMS Neptune de l'IPG Paris :
Blanc 1 : 0.5 mL de HF cc + 0.5 mL de HNO_3 cc $\rightarrow$ 0.58 V sur le ^{24}Mg $\rightarrow$ 7.58 ng de Mg.
Blanc 2 : 0.4 mL de HF cc + 0.4 mL de HNO_3 cc $\rightarrow$ 0.67 V sur le ^{24}Mg $\rightarrow$ 8.76 ng de Mg.
Blanc 3 : 0.6 mL de HF cc + 0.6 mL de HNO_3 cc $\rightarrow$ 0.70 V sur le ^{24}Mg $\rightarrow$ 9.15 ng de Mg.
A noter que ces blancs de chimie avaient été repris dans 1 mL de HNO_3 2% avant d'être mesurés au HR-MC-ICPMS, et que dans la même session d'analyse un standard de DSM-3 à 100 ppb de Mg donnait 7.65 V de signal sur le ^{24}Mg.

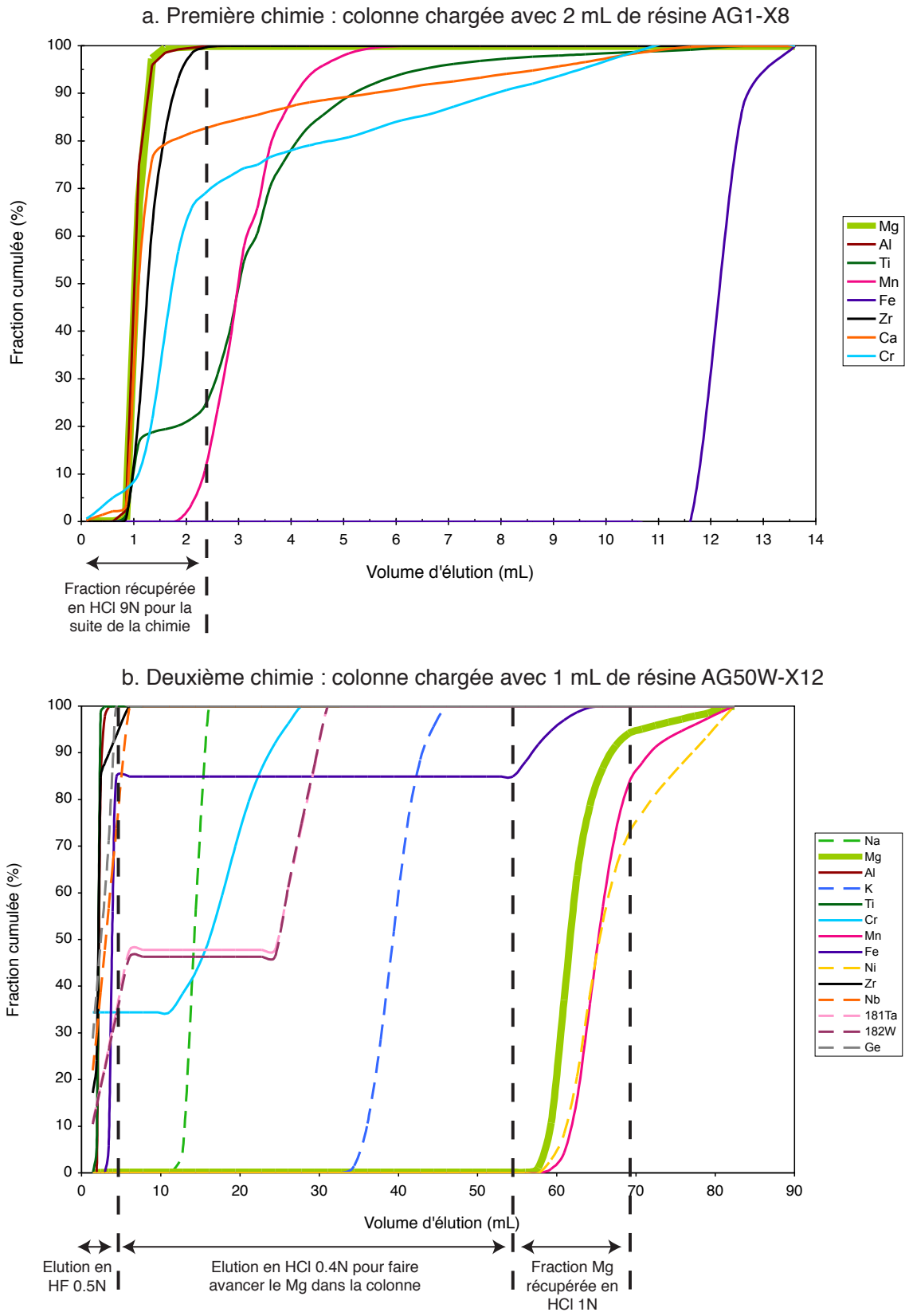


FIGURE 2.2 – Pics d'élution montrant la bonne séparation chimique du Mg des autres éléments constitutifs de la matrice par chromatographie sur résines échangeuses d'ions.

2.3 La mesure des compositions isotopiques en Mg : la spectrométrie de masse à haute-précision

Suite à une amélioration technique continue conduisant à la construction d'outils analytiques toujours plus performants, la nouvelle génération de spectromètres de masse à multicollection est 20 à 30 fois plus précise que la génération précédente. Des précisions analytiques de moins de 5 ppm en valeurs relatives peuvent désormais être obtenues sur la mesure des rapports isotopiques.

Des analyses en roche totale, ainsi que des analyses in-situ, ont été réalisées au cours de cette thèse. Ainsi, les compositions isotopiques en Mg ont été mesurées en roche totale avec les spectromètres de masse à source plasma (HR-MC-ICPMS) Neptune Thermo Fisher Scientific de l'IPG Paris et Neptune Plus Thermo Fisher Scientific du CRPG-CNRS Nancy. Quant aux analyses in-situ, elles ont été réalisées avec les sondes ioniques (MC-SIMS) Cameca ims 1270 et ims 1280HR2 du CRPG-CNRS Nancy.

2.3.1 Le principe général d'un spectromètre de masse

Un spectromètre de masse se décompose en trois grandes parties : la source d'ions (variable d'un type de spectromètre à un autre), les champs magnétique et électrostatique, et le système de détection (Fig. 2.3). Sa fonction est de séparer les ions émis par la source suivant leur rapport masse/charge.

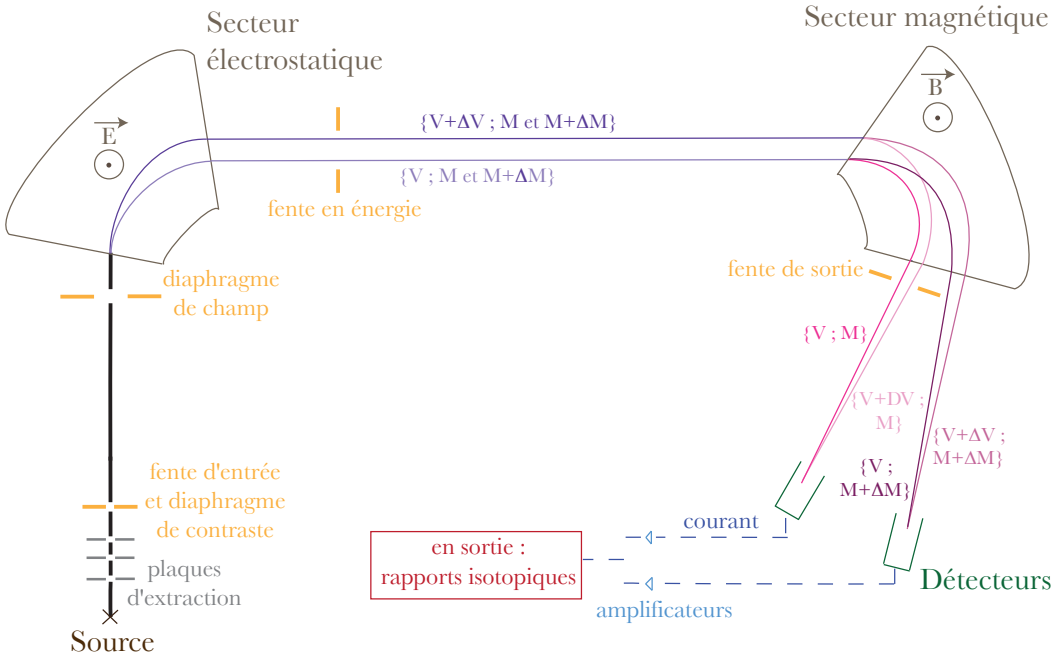
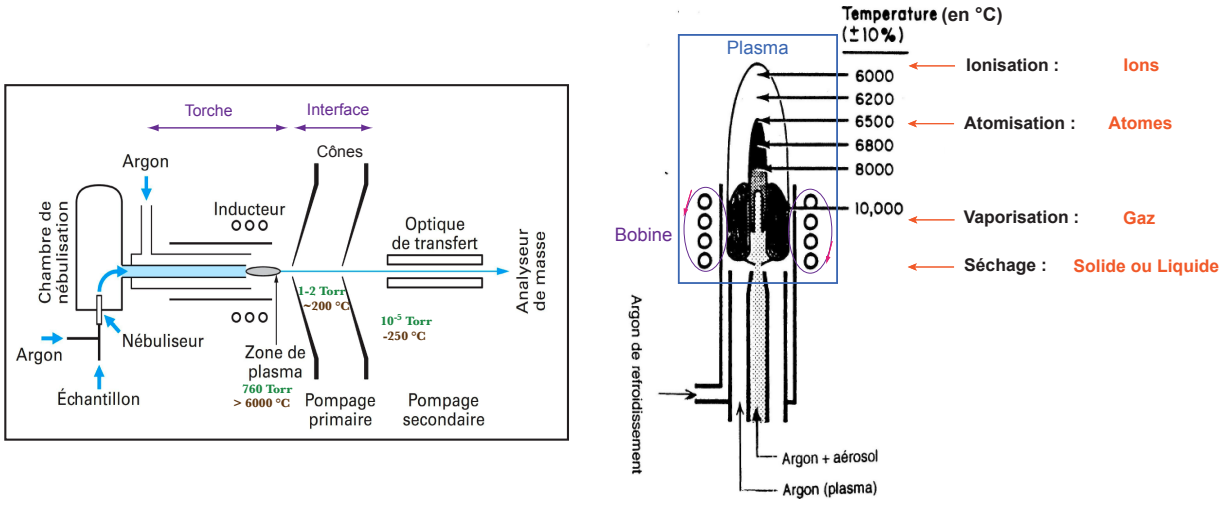


Figure 2.3 – Principe général d'un spectromètre de masse.

La source d'ions

La source d'un HR-MC-ICPMS (high-resolution multi-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry) est une torche à plasma (Fig. 2.4). Dans ce type de spectromètre de masse, le résidu obtenu en fin de séparation chimique est dissout dans de l'acide (HNO_3 dilué à $\sim$ 2%). La solution ainsi formée est injectée dans la source du spectromètre à une vitesse d'environ 50 μL/min, puis nébulisée (c'est-à-dire mise sous forme de brouillard, aérosol) dans un flux d'argon variant entre 0.7 et 1.1 L/min. La chambre de nébulisation est chauffée pour aider à réduire la formation de gouttelettes de solvant en son sein. Dans le cas où le travail se fait en plasma dit "sec" (c'est-à-dire que le solvant est éliminé), les aérosols sont transportés par le flux d'argon de la chambre de nébulisation à une unité de désolvatation (ici, l'Apex) dans laquelle les vapeurs de solvant passent à travers une membrane pour être ensuite éliminées par un flux d'argon vers l'extérieur. L'analyte quant à lui est transféré vers un plasma d'argon à 10 000°C (créé et maintenu par un champ électromagnétique de très haute fréquence).

L'argon y est partiellement ionisé ($Ar^+ + e^-$) sous l'influence d'une forte différence de potentiel (2000 V). L'ionisation des éléments d'intérêt provient ensuite de l'échange avec l'argon : M°+Ar^+ $\rightarrow$ M^++Ar°. La partie centrale du flux de particules est ensuite extraite via un système de cônes (en Ni ou Cu ?), qui permet notamment de faire passer progressivement la solution injectée (i) de 6000°C dans le plasma à -250°C après l'interface, et (ii) de la pression atmosphérique qui règne dans le plasma à un vide plus poussé ($< 10^{-5}$ Torr après l'interface).



(a) (b)

FIGURE 2.4 – Principe de fonctionnement d'une torche à plasma. (a) est d'après Bouchoux and Sablier [2005].

Une sonde ionique (MC-SIMS, pour multi-collection secondary ion mass spectrometry) possède une source par bombardement ionique : un duoplasmatron (Fig. 2.5) est utilisé pour les mesures des isotopes du Mg. Il permet de bombarder l'échantillon avec des ions O^-, O_2^-, O_2^+ ou Ar^+.

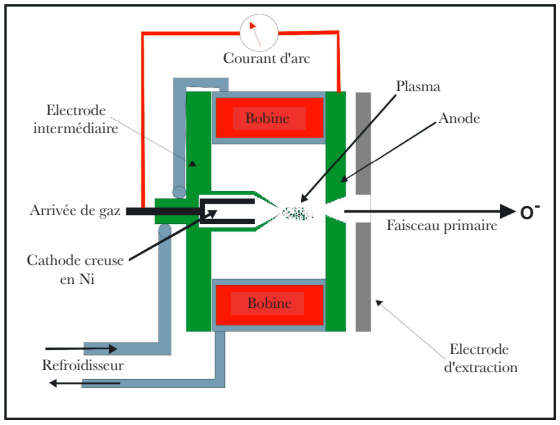


Figure 2.5 – Schéma d'un duoplasmatron [image courtesy of CAMECA].

En fait, un plasma est créé dans la source, à partir d'un flux de O_2, par fuite du gaz à travers la cathode creuse de nickel. Ce plasma est ensuite confiné par l'électrode intermédiaire (confinement physique) et la bobine (confinement magnétique). Au final, le faisceau d'ions primaires de grande énergie (quelques keV) produit dans le duoplasmatron est extrait à travers une anode percée, et accéléré pour aller bombarder la surface solide (préalablement polie) de l'échantillon à analyser. Suite à ce bombardement, des ions, dits secondaires, sont arrachés des couches atomiques situées près de la surface de l'échantillon (les premiers nanomètres) ; ce sont eux qui seront ensuite analysés (Fig. 2.6).

A noter que les ions primaires sont filtrés magnétiquement avec un aimant primaire (PBMF), avant de taper la surface de l'échantillon, afin de limiter au maximum les éventuelles particules parasites issues du gaz ou des métaux constitutifs de la source.

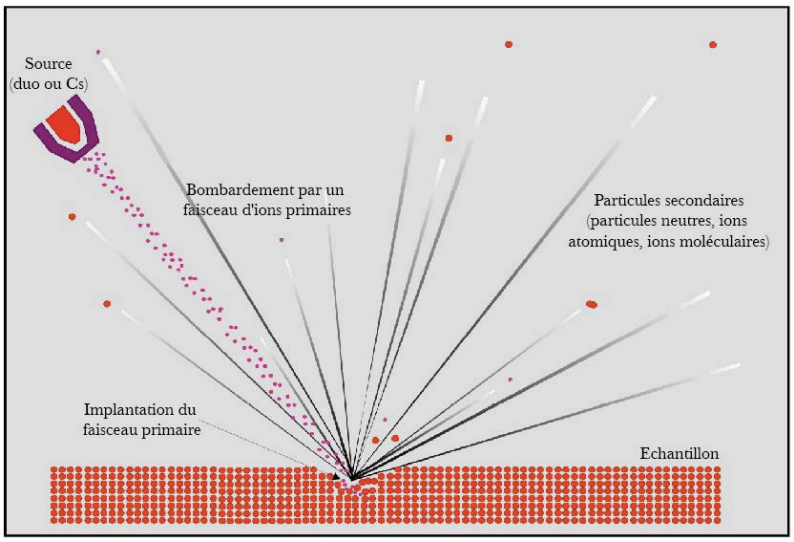


Figure 2.6 – Bombardement par un faisceau d'ions primaires pour extraire les ions qui composeront le faisceau secondaire à analyser.

Ainsi, contrairement aux analyses en roche totale par HR-MC-ICPMS, les sondes ioniques permettent de faire des analyses isotopiques sur une échelle locale (faisceau primaire de quelques microns de diamètre), i.e en in-situ dans des minéraux contenus dans des échantillons qui ont été préalablement polis afin que la surface bombardée par le faisceau primaire soit plane.

Quel que soit le type de spectromètre de masse, une fois les ions sortis de la source, ils sont accélérés et focalisés par une différence de potentiel uniforme (notée U) de 10 kV, répartie sur une série de plaques dont le potentiel est ajusté pour focaliser au mieux le faisceau d'ions à analyser, et ainsi obtenir un faisceau d'ions le plus fin, intense, possible (pour notamment minimiser l'effet du bruit de fond instrumental). La focalisation est également optimisée par des jeux de lentilles électrostatiques et de déflecteurs associés.

Les secteurs électrostatique et magnétique

En fonction du type de spectromètre de masse, i.e. si la source produit des ions dispersés en énergie, une focalisation en énergie est nécessaire avant le passage dans l'aimant : c'est le cas pour le HR-MC-ICPMS et la sonde ionique. On parle alors de spectromètre de masse à double focalisation, les focalisations en énergie et en masse étant assurées respectivement par des champs électrostatique et magnétique, circulaires et uniformes, à l'intérieur desquels la force appliquée est perpendiculaire à la trajectoire des ions.

Dans le secteur électrostatique, des ions caractérisés par la même énergie initiale (en sortie de source) seront focalisés au même endroit dans la fente en énergie, alors que des ions avec des énergies initiales différentes auront des rayons de courbure différents.

Le rayon de courbure R_E (en m) est donné par la formule :

$$R_E = \frac{2 \times V}{E}, \tag{2.1}$$

avec : V l'énergie cinétique initiale d'un ion donné (en eV), et E la valeur du champ électrostatique (en V/m).

Le faisceau passe ensuite dans un secteur magnétique, qui va permettre la séparation des différents ions (particules chargées) en fonction de leur rapport masse/charge, suivant l'équation :

$$R_B = \frac{1}{B}\sqrt{\frac{2Um}{q}}, \tag{2.2}$$

avec : R_B le rayon de courbure de la trajectoire (en m), B le champ magnétique (en Tesla), U la différence de potentiel (en V), m la masse de l'isotope (en kg), q la charge de l'ion (en C).

Ainsi, les ions lourds seront moins déviés par le champ magnétique que les ions légers du fait de leur plus grande inertie.

A noter que cette relation vient du fait qu'à l'intérieur du spectromètre de masse, un ion ne décrira une trajectoire circulaire que si la force centrifuge équilibre la force magnétique.

Il est extrêmement important d'avoir un vide très poussé ($< 10^{-8}$ Torr) dans tout l'instrument pour (i) éviter les arcs électriques dans la source, et (ii) garder les trajectoires régulières en empêchant les collisions des ions avec les molécules d'air résiduelles dans le tube (pour un tel vide, le libre parcours moyen d'une molécule d'air avant d'en rencontrer une autre est de 40 km ; ainsi, pour un trajet dans le spectromètre de masse de 4m, un ion sur 10 000 percutera une molécule d'air).

Le système de détection

Les faisceaux d'ions séparés (larges d'environ 0.4 mm) sont finalement collectés dans des détecteurs qui peuvent être soit des cages de Faraday (Fig. 2.7.a), soit des multiplicateurs d'électrons (Fig. 2.7.b). Le nombre de détecteurs varie en fonction du spectromètre de masse considéré, et le choix du système de détection est fonction de l'intensité des ions à mesurer.

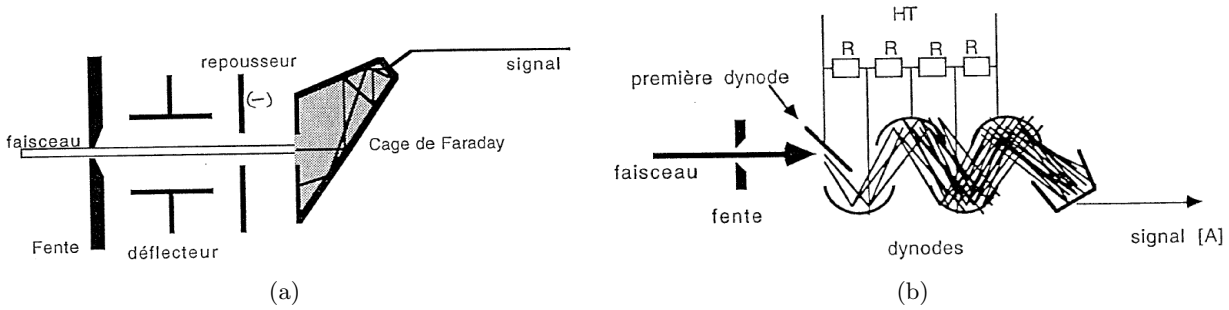


Figure 2.7 – Les systèmes de détection : (a) une cage de Faraday, (b) un multiplicateur d'électrons.

Pour des intensités secondaires comprises entre 10^{-9}A et 10^{-13} A, les ions sont collectés dans des cages de Faraday, qui sont des cages en graphite ou en or (ces matériaux émettant peu d'électrons secondaires et d'ions secondaires), larges de 1 mm, calibrées les unes par rapport aux autres et fonctionnant en parallèle. Pour éviter que le peu d'électrons secondaires produits par l'impact des ions sur le fond des cages ne sorte (car un électron sortant équivaut à un ion positif détecté en plus), les cages de Faraday sont profondes et un repousseur d'électrons est positionné à l'entrée de la cage. Les cages de Faraday présentent un rendement proche de 1 ; ce rendement est caractéristique d'une cage donnée, mais reste très stable dans le temps. Le bruit de fond quant à lui, varie entre 3.10^3 et 3.10^6 coups par seconde (cps) selon la cage considérée, et peut fluctuer de manière importante au cours du temps.

On peut noter ici que le passage de l'unité "cps" à l'unité "volt" se fait suivant l'équation :

$$\text{U (en V)} = \text{R (en } \Omega\text{)} \times \text{I (en cps)} \times \text{charge élémentaire } (= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C, avec C = A.s}) \tag{2.3}$$

Ainsi, par exemple, une intensité de 1.5×10^8 cps sur l'isotope ^{25}Mg (typiquement ce qu'on obtient lors des mesures à la sonde dans de l'olivine) équivaut à 2.4 V de signal sur le ^{25}Mg, avec une résistance 10^{11} Ω associée à la cage de Faraday.

Dans le cas où les intensités secondaires sont inférieures à 10^{-13} A, un multiplicateur d'électrons est utilisé pour améliorer (par 1000 ?) la sensibilité du système de collection. Ce système est constitué d'un ensemble de dynodes (jusqu'à 17 en général, mais parfois plus), d'un alliage Cu-Be ou Ag-Mg, ces alliages favorisant l'émission d'électrons secondaires. Cette chaîne de dynodes sert donc à produire des électrons secondaires en cascade : chaque fois qu'un électron secondaire s'impacte sur une dynode, il émet en moyenne deux autres électrons. Une haute tension (500 V à plusieurs kV) est appliquée aux extrémités des dynodes : ce champ électrostatique permet d'accélérer et de focaliser le faisceau d'électrons secondaires sur la surface des dynodes. En sortie, le signal amplifié est collecté dans une cage de Faraday. A noter que le rendement de conversion des ions secondaires en électrons secondaires diminue avec le temps, et est fonction de l'élément chimique considéré, ainsi que de l'isotope considéré. Le bruit de fond sur un multiplicateur d'électrons est très faible, normalement inférieur à 0.1 cps, mais très souvent inférieur à 0.01 cps.

Les multiplicateurs d'électrons présentent cependant ce qu'on appelle un temps mort, qui correspond au temps nécessaire à un électron secondaire produit à la surface de la première dynode pour traverser toute la chaîne de dynodes. Concrètement, pendant cet intervalle de temps, aucun nouveau événement (signal électrique) ne peut être compté : les intensités mesurées sont donc sous-estimées. En pratique, cet intervalle de temps est déterminé en observant le changement dans le rapport des signaux suite à un changement d'intensité. Le modèle classique utilisé pour corriger les intensités mesurées (I_m) du temps mort est le suivant :

$$I_c = \frac{I_m}{1 - I_m \times \tau} \tag{2.4}$$

avec I_c l'intensité corrigée du temps mort et τ le temps mort du compteur d'ions.
En parlant en rapport isotopique, on a alors :

$$\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{vrai} = \left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{mes} \times \frac{1 - \tau \times I_{(^{24}Mg)_{mes}}}{1 - \tau \times I_{(^{x}Mg)_{mes}}} \sim \left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{mes} \times [1 - \tau(I_{(^{24}Mg)_{mes}} - I_{(^{x}Mg)_{mes}})] \tag{2.5}$$

avec x = 25 ou 26, et mes = mesuré.

En sortie, un picoampèremètre va mesurer le débit d'ions dans le détecteur. Chaque impact d'ion secondaire étant converti en un électron, la mesure de la valeur relative des courants créés par chaque faisceau d'ions permettra alors de déterminer l'abondance relative de chacun des isotopes.

2.3.2 La recherche de mesures isotopiques à haute précision

La multicollection

Au cours de cette thèse, que ce soit pour les analyses par HR-MC-ICPMS ou MC-SIMS, les isotopes du Mg ont été mesurés sur des cages de Faraday, en mode multicollection, c'est-à-dire que plusieurs canaux (= ensembles {collecteur + amplificateur}) placés sur le trajet des faisceaux séparés mesurent simultanément les courants d'ions correspondant aux différents isotopes.

La multicollection permet ainsi (i) de gagner du temps, et (ii) de gagner en précision sur les mesures des rapports isotopiques car le bruit résultant d'irrégularités dans l'émission d'ions (e.g. dérive de l'intensité au cours du temps) est réduit lors de la mesure de rapports, comparé à une mesure absolue d'intensité.

La résolution en masse

La résolution en masse traduit la capacité du spectromètre de masse à séparer deux ions de rapport masse/charge proche. Elle est définie par le rapport M/ΔM, avec ΔM correspondant à la plus petite différence de masse pour laquelle il est possible de séparer convenablement le pic de masse M du pic de masse M+ΔM (Fig. 2.8).

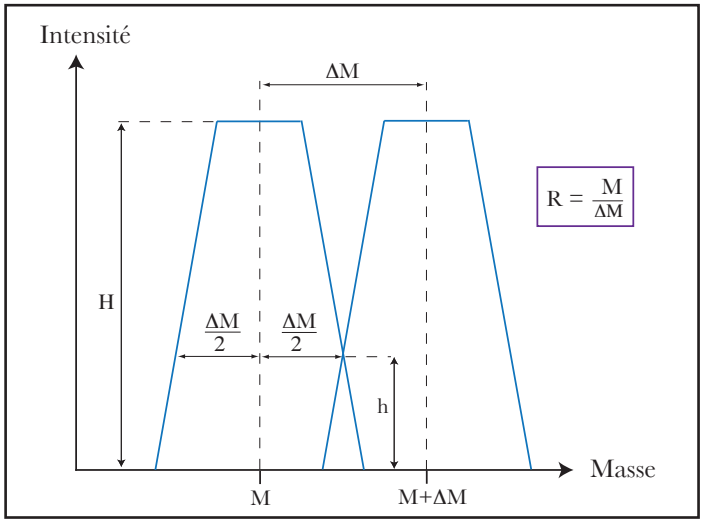


Figure 2.8 – Illustration de ce qu'est la résolution en masse, d'après Bouchoux and Sablier [2005].

On remarque que ΔM désigne également la largeur du pic de masse M, mesurée à 10% de sa hauteur maximale.

Deux pics voisins sont considérés comme étant bien séparés ("résolus") si la vallée qui les sépare ne dépasse pas une certaine hauteur h, posée à 10% de la hauteur du pic de masse M.

Les pics sont visualisables en faisant varier le champ magnétique de manière à ce que le pic entre dans la fente collecteur (Fig. 2.9).

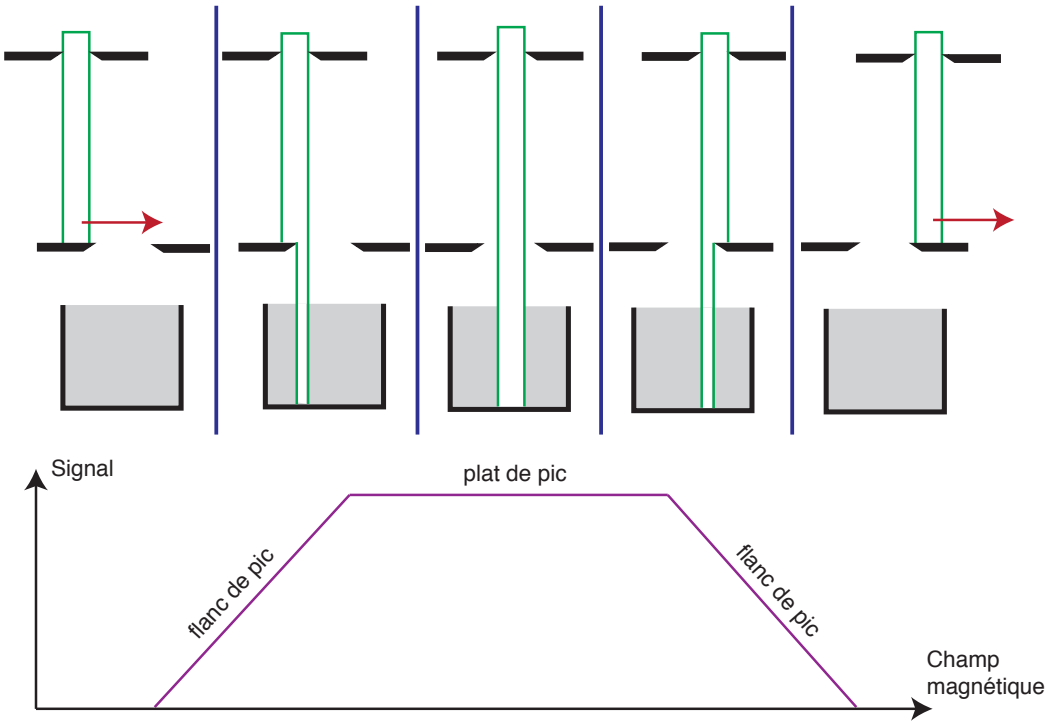
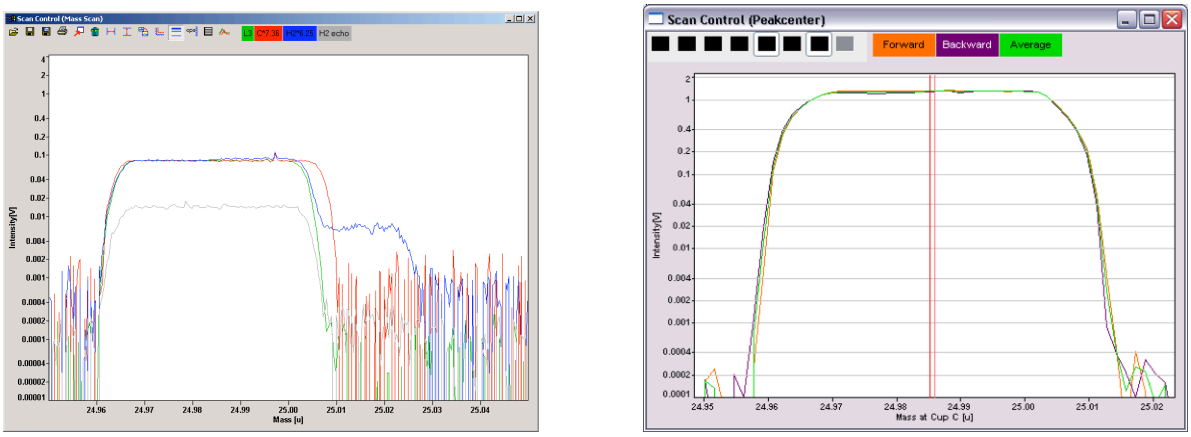


FIGURE 2.9 – La visualisation du pic se fait en balayant le champ magnétique pour faire passer le pic devant la fente collecteur. Ainsi, quand le faisceau entre dans la fente collecteur, le signal augmente, jusqu'à atteindre un plat de pic quand le faisceau entre entièrement dans la fente. Le signal finit par rediminuer quand le faisceau ressort.

Dans la pratique, la chimie de séparation (pour les analyses en roche totale) et les réglages du spectromètre de masse (largeur des fentes) permettent de limiter au maximum les interférences isobariques, tout en gardant (i) un signal suffisamment élevé pour permettre les mesures, et (ii) des pics suffisamment plats pour avoir des mesures stables et précises.

L'analyse de petits objets (ici des chondres de moins de 300 μm de diamètre) implique de faibles teneurs en Mg. Le passage à la moyenne résolution en masse pour les analyses par HR-MC-ICPMS a néanmoins été nécessaire suite à la présence occasionnelle d'une interférence à la masse 26 (Fig. 2.10), et implique de sacrifier $\sim$ 80% du signal.



(a) (b)

Figure 2.10 – Différence de forme de pics obtenus lors d'analyses par HR-MC-ICPMS sur la masse 26 (courbe bleue) entre la basse résolution de masse pour laquelle un épaulement est visible occasionnellement (a), et la moyenne résolution pour laquelle l'interférence sur la masse 26 a disparu (b).

Les mesures par sonde ionique ont été faites à basse résolution en masse, mais en veillant à maintenir un vide poussé dans la chambre dans laquelle l'échantillon à analyser est bombardé par le faisceau primaire afin de s'affranchir de la présence d'hydrures $^{24}MgH^+$ sur le pic de ^{25}Mg (Fig. 2.11). Ainsi, pour un vide dans la chambre $< 3\times10^{-9}$ torr, la contribution de $^{24}MgH^+$ sur le ^{25}Mg n'excède pas les 10^{-6} en relatif.

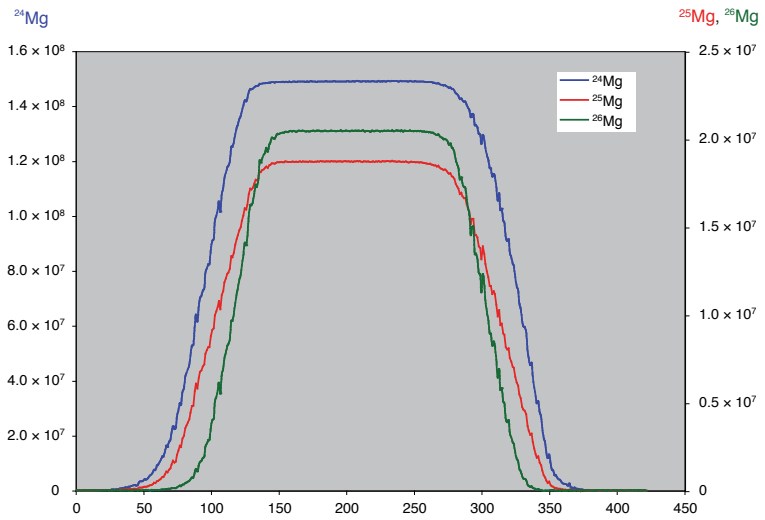


Figure 2.11 – Forme des pics obtenus lors de mesures de compositions isotopiques en Mg par MC-SIMS.

Il est important de noter ici que les M/ΔM donnés dans les études par sonde ionique et par

spectrométrie de masse à source plasma ne sont pas directement comparables, car ils ne sont pas calculés de la même manière. En effet, en ICP-MS, il convient plutôt de parler de pouvoir de résolution, calculé par rapport à la largeur du flanc de pic entre 5 et 95 % de la hauteur maximale, alors qu'en sonde ionique, il s'agit d'une vraie résolution en masse, déterminée en prenant la largeur du pic à 10% de la hauteur.

Ainsi, prenons par exemple le calcul à 10% de la hauteur du pic, pour avoir une idée de la correspondance entre les deux types de machine. En sonde ionique, une multicollection réglée en " slit#1", " slit#2 " ou " slit#3 " donnera une résolution de $\sim$ 2500, $\sim$ 5000 ou $\sim$ 8000, respectivement, alors qu'à l'ICP-MS, un réglage avec la fente LR (Low Resolution), MR (Medium Resolution) ou HR (High Resolution) donnera une résolution de $\sim$ 600-700, $\sim$ 3500 ou $\sim$ 5000-6000, respectivement.

La méthode de mesure

Dans le but d'obtenir des hautes précisions sur les données finales (rapports $^{25}Mg/^{24}Mg$ et $^{26}Mg/^{24}Mg$, ainsi que les excès en ^{26}Mg), un long temps de comptage (durée d'une analyse) est nécessaire pour améliorer la statistique de comptage et donc améliorer les précisions finales. Il est également nécessaire d'avoir un rapport signal/bruit le plus haut possible pour s'affranchir au maximum d'un éventuel effet lié bruit de fond des cages de Faraday utilisés pour compter les isotopes d'intérêt.

Ainsi, pour les mesures des compositions isotopiques en Mg par HR-MC-ICPMS, les solutions (standards et échantillons) ont été introduites à 300 ppb, ce qui en moyenne résolution ($M/\Delta M = 4$ 500) donnait environ 10 V de signal sur la masse 24. Les intensités des isotopes ^{24}Mg, ^{25}Mg et ^{26}Mg ont été mesurées en multicollection sur les cages de Faraday L3, C et H3, respectivement. Chaque analyse comprenait deux blocs de douze cycles, un bracketing (cf. plus loin pour la définition) complet (quatre passages de standards, avec trois passages du même échantillon intercalés) durant environ une heure. La ligne de base a été contrôlée avant chaque début de mesure. Des balayages de la masse 21.5 à 30.5 ont également été effectués avant les mesures isotopiques pour contrôler la présence d'éventuelles interférences résiduelles.

Concernant la mesure des isotopes du Mg par MC-SIMS, l'intensité du faisceau primaire d'O^- était ajustée de manière à obtenir un taux de comptage du ^{24}Mg dans les olivines supérieur à 10^9 coups par seconde. Une analyse durait typiquement 425 s, incluant un total de 150 s de pre-sputtering et 275 s de comptage (en fait, 25 cycles de 10 s de temps de comptage chacun, avec 1 s de temps d'attente entre chaque) simultané des intensités des isotopes ^{24}Mg, ^{25}Mg, ^{26}Mg et ^{27}Al sur les cages de Faraday L'2, C, H1 et H'2, respectivement. Les rendements et les bruits de fond des cages de Faraday ont été intercalibrés au début de chaque session d'analyses, puis le bruit de fond des différentes cages était remesuré pendant le pré-sputtering précédent chaque analyse.

2.4 Mise en évidence des facteurs limitant la précision finale des données

En spectrométrie de masse, les rapports isotopiques mesurés sont différents des rapports isotopiques vrais de l'échantillon pour différentes raisons, qui vont être détaillées dans la suite. La procédure de traitement des données (i.e les corrections effectuées sur les rapports bruts mesurés) doit donc être faite de manière à minimiser au mieux les biais analytiques sur les résultats isotopiques finaux (δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et Δ^{26}Mg).

2.4.1 Les variations du bruit de fond des cages de Faraday

Que ce soit dans le cas des analyses par MC-SIMS ou HR-MC-ICPMS, les rapports isotopiques bruts (i.e. ceux sortis par les logiciels) sont corrigés des gains et bruits de fonds des cages de Faraday, mesurés avant chaque analyse. Cependant, la figure 2.12 montre que ces bruits de fond peuvent varier de manière plus ou moins importante au cours du temps.

Ainsi, si les bruits de fond des cages de Faraday semblent varier de manière importante au cours d'une journée sur le MC-SIMS, ils semblent plus stables sur le HR-MC-ICPMS, avec néanmoins quelques pics aléatoires.

Lors des mesures par MC-SIMS, ces variations, associées au premier ordre à des variations cycliques de température dans la pièce dans laquelle se trouve le spectromètre de masse, doivent donc être corrigées [Luu et al., 2013]. Pour se faire, une interpolation linéaire entre deux mesures successives est systématiquement effectuée pour corriger les rapports isotopiques ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg bruts. Ainsi, si n_1 et n_2 représentent les intensités secondaires (en cps) de deux isotopes du magnésium, et Δb_1 et Δb_2 les différences (en cps) entre les bruits de fond mesuré et interpolé pour les deux isotopes considérés, alors le rapport isotopique n_1/n_2 corrigé peut s'écrire :

$$\frac{n_1+\Delta b_1}{n_2+\Delta b_2} = \frac{n_1\left(1+\frac{\Delta b_1}{n_1}\right)}{n_2\left(1+\frac{\Delta b_2}{n_2}\right)} \approx \frac{n_1}{n_2}\left(1+\frac{\Delta b_1}{n_1}-\frac{\Delta b_2}{n_2}\right). \tag{2.6}$$

Ceci revient à dire que la variation en pourmille du rapport isotopique n_1/n_2 peut s'écrire :

$$\left[\left(\frac{\frac{n_1+\Delta b_1}{n_2+\Delta b_2}}{\frac{n_1}{n_2}}\right)-1\right]\times 1000 = \left(\frac{\Delta b_1}{n_1}-\frac{\Delta b_2}{n_2}\right)\times 1000. \tag{2.7}$$

Au final, les compositions isotopiques brutes exprimées en notation delta peuvent être corrigées des variations du bruit de fond des cages de Faraday (notées "corrbdf") comme suit :

$$(\delta^x Mg)_{corrbdf} = (\delta^x Mg)_{brut} + \frac{\Delta b_1}{n_1}\times 1000 - \frac{\Delta b_2}{n_2}\times 1000, \quad \text{avec x = 25 ou 26.} \tag{2.8}$$

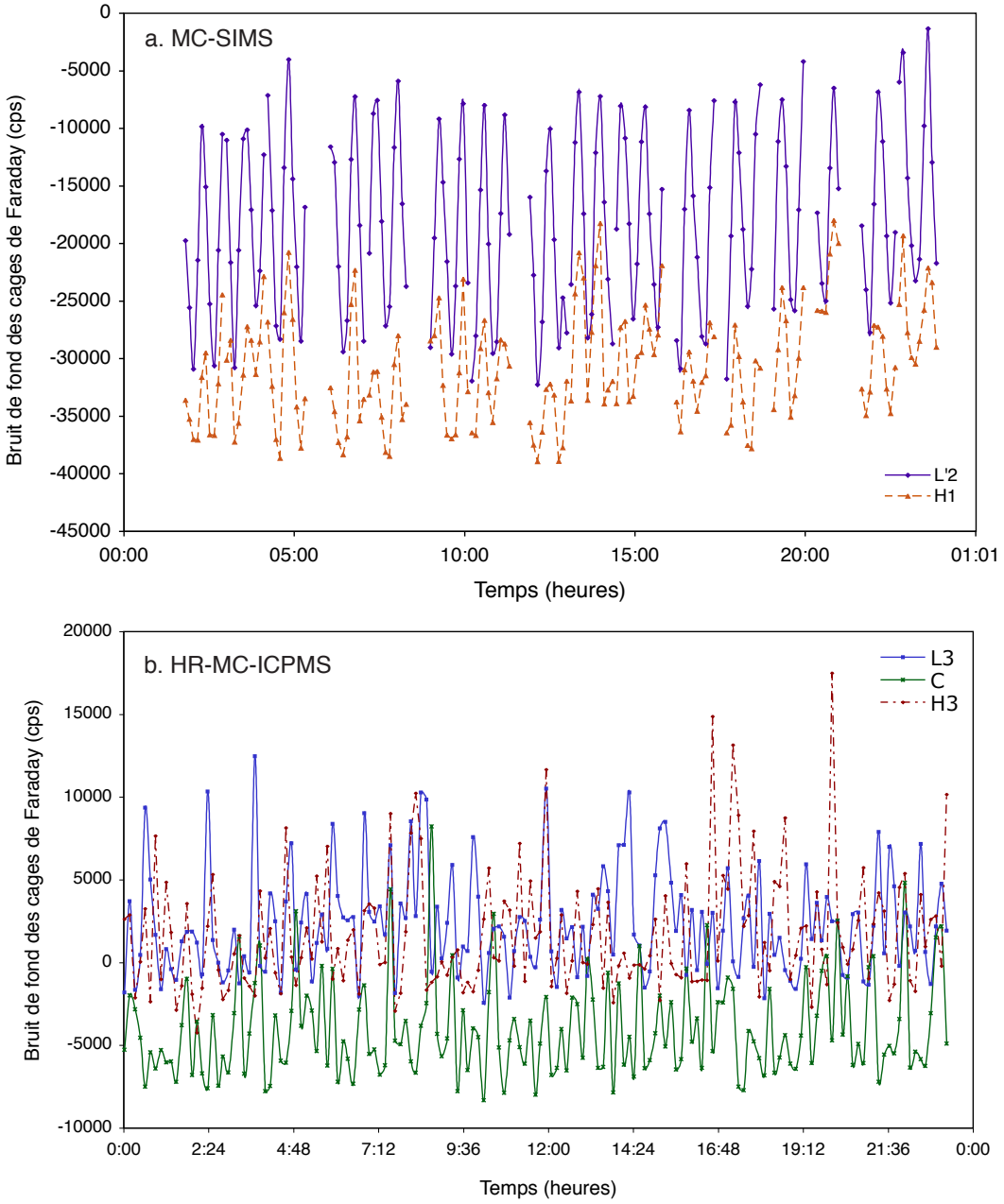


FIGURE 2.12 – Evolution sur 24 heures du bruit de fond des cages de Faraday de la sonde ionique 1280 HR2, avec une résistance 10^{10} Ω sur la L'2 et une 10^{11} Ω sur la H1 (a) et du spectromètre de masse à source plasma Neptune, avec des résistances 10^{11} Ω sur toutes les cages de Faraday (b).

La correction des variations du bruit de fond des cages de Faraday a deux effets notables (Fig. 2.13). Tout d'abord, la correction à effectuer étant d'autant plus importante que les intensités des différents isotopes du Mg sont faibles, l'effet de la correction sera plus visible pour les minéraux ou verres pauvres en Mg, ou dans le cas où les rendements secondaires en Mg seront plus faibles. C'est notamment le cas pour les pyroxènes et les spinelles, comparés aux olivines. D'autre part, l'intensité du ^{24}Mg étant environ 8 fois plus grande que celles des isotopes ^{25}Mg et ^{26}Mg, la

correction des variations du bruit de fond aura un effet non-dépendant de la masse et affectera donc les excès ou déficits en ^{26}Mg calculés à partir des rapports ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg (avec Δ^{26}Mg changeant au maximum de 10 ppm pour les olivines, Fig. 2.13).

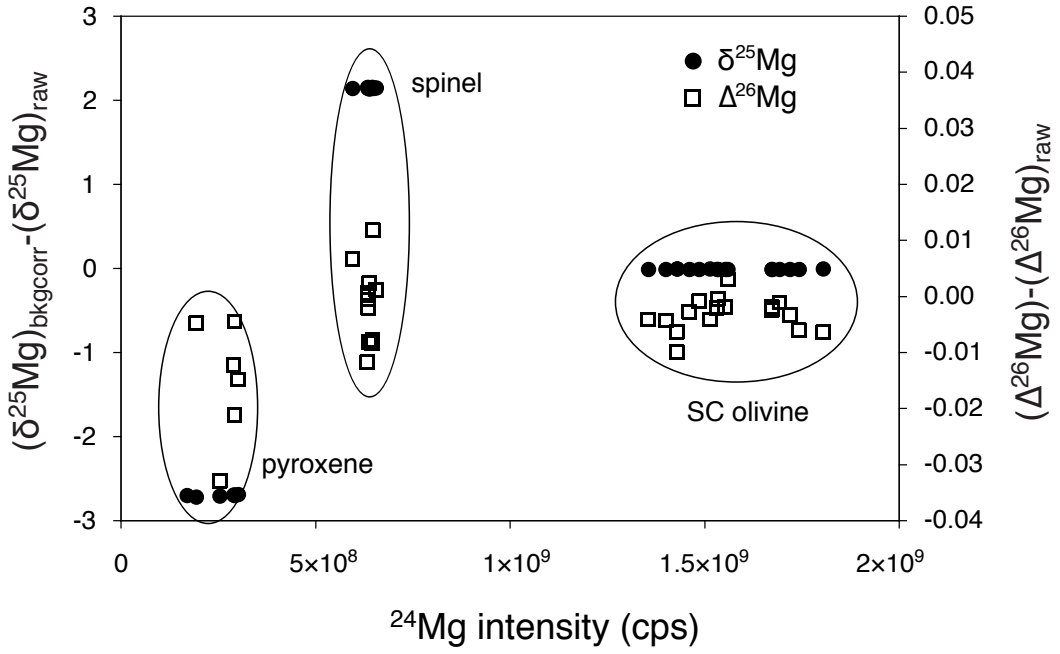


Figure 2.13 – La correction des variations du bruit de fond des cages de Faraday a deux effets notables. D'une part, les valeurs de δ^{25}Mg (points noirs) et δ^{26}Mg (non montrées ici) se trouvent modifiées, l'effet étant plus visible sur les minéraux pauvres en Mg (pyroxène, spinelle) comparés aux minéraux riches en Mg (olivines). D'autre part, cette correction modifie également les valeurs de Δ^{26}Mg (carrés blancs), cette correction indépendante de la masse résultant des différences d'abondances relatives (et donc d'intensités secondaires) entre les différents isotopes du Mg [Luu et al., 2013].

2.4.2 Le fractionnement isotopique instrumental

Le fractionnement instrumental, noté α_{inst}, est défini comme la différence entre la composition isotopique mesurée (et corrigée des variations du bruit de fond des cages de Faraday dans le cas des analyses par MC-SIMS), et la composition isotopique vraie. Pour les isotopes du Mg, on a :

$$\alpha_{inst}^{x/24} = \frac{\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{mesuré}}{\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{vrai}}, \tag{2.9}$$

avec x = 25 ou 26, et les indices "mesuré" et "vrai" correspondant au rapport mesuré et au rapport vrai, respectivement.

Il a été montré que les effets de matrice sur le fractionnement instrumental suivent au premier ordre les fractionnements isotopiques naturels entre minéraux, ou entre minéraux et liquides. Ainsi,

par exemple, Deloule et al. (1991) ont montré que le fractionnement instrumental lors de la mesure du rapport D/H dans les amphiboles est très fortement dépendant de la matrice, et suit une systématique très proche de celle observée pour les fractionnements isotopiques naturels du rapport D/H entre l'eau et l'amphibole. Les effets de matrice sur le fractionnement instrumental du D/H avaient été calibrés à partir d'échantillons synthétiques et naturels caractérisés par un rapport masse/charge des cations octahédriques des amphiboles variable.

Cette étroite relation entre fractionnements instrumental et naturel a également été observée pour d'autres éléments, et par différents laboratoires, d'où l'idée de calibrer le fractionnement instrumental par analogie avec les fractionnements naturels.

La loi exponentielle ($\alpha_{inst}^{25/24} = (\alpha_{inst}^{26/24})^{\beta}$) étant la plus utilisée pour décrire les fractionnements des isotopes du Mg dans les échantillons terrestres et extraterrestres, par analogie, elle sera aussi utilisée pour calibrer le fractionnement isotopique instrumental à l'intérieur du spectromètre de masse. En pratique, cette loi de fractionnement instrumental est déterminée à partir d'une régression linéaire avec le logiciel Isoplot 3.00 (Ludwig, 2000) entre les valeurs de $\ln(\alpha_{inst}^{25/24})$ et $\ln(\alpha_{inst}^{26/24})$ mesurées pour différents standards, et s'écrit comme suit :

$$ln(\alpha_{inst}^{26/24}) = \frac{ln(\alpha_{inst}^{25/24}) - b}{\beta_{inst}}, \quad \text{ou encore} \quad \alpha_{inst}^{25/24} = exp(b) \times (\alpha_{inst}^{26/24})^{\beta_{inst}}. \tag{2.10}$$

L'apparition du terme "b" (ou "exp(b)") est empirique, et montre que la loi de fractionnement instrumental n'est pas purement dépendante de la masse.

En sonde ionique

En MC-SIMS, le fractionnement instrumental est produit à différents endroits dans la machine, mais principalement au moment de l'ionisation, extraction et accélération des ions secondaires. Ce fractionnement est faible ($\sim$ quelques ‰/amu), et varie selon le minéral ou le verre considéré (Fig. 2.14). Ces effets de matrice résultent de la variabilité des énergies de vibration des liaisons impliquant les isotopes du Mg dans les différents minéraux ou verres, ces liaisons chimiques étant donc plus ou moins facilement cassées au moment du bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire.

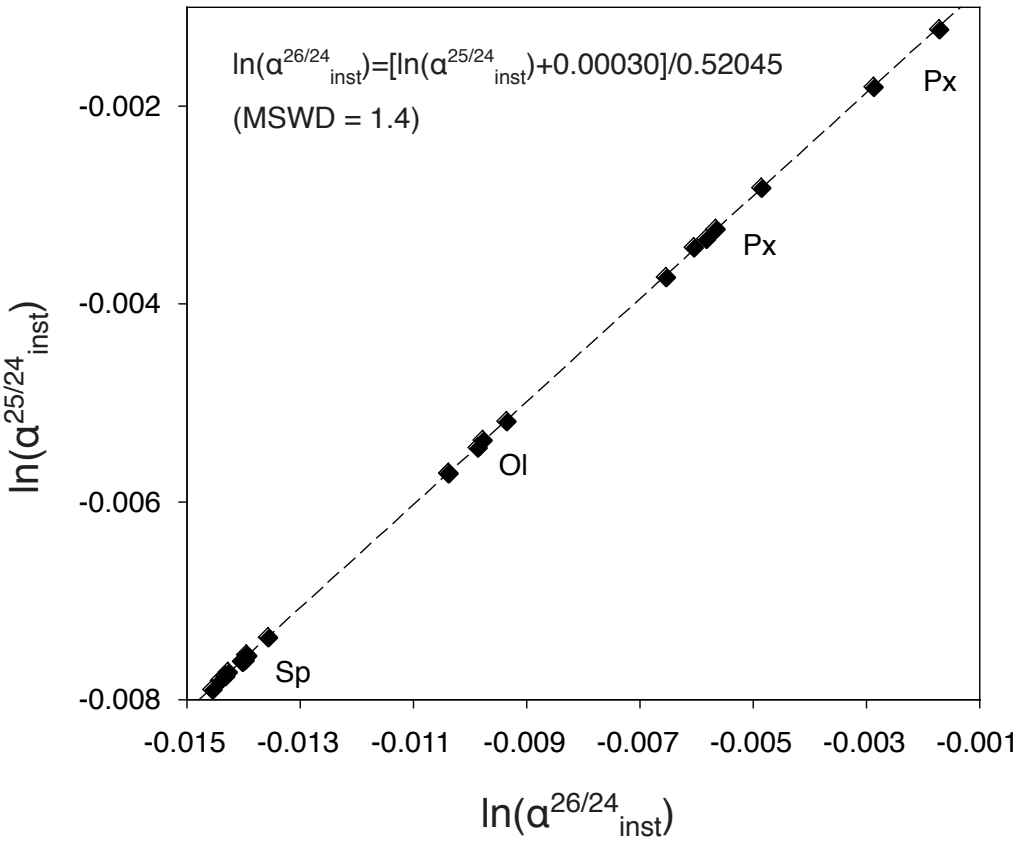


Figure 2.14 – Exemple de loi de fractionnement instrumental, calibrée lors d'une session d'analyses par MC-SIMS en utilisant des matériaux de référence aux compositions chimiques variables (olivine de San Carlos, spinelle de Burma, verre pyroxénique). La pente et l'intercept sont calculés en utilisant le logiciel Isoplot 3.00 [Ludwig, 2003]. Les valeurs de $\ln(\alpha_{inst}^{25/24})$ présentent de larges variations qui reflètent en fait d'importants effets de matrice, liés à des différences, selon le minéral considéré, dans les énergies de vibration des liaisons dans lesquelles les isotopes du Mg sont impliqués [Luu et al., 2013].

Ce processus est dépendant de la masse, mais il faut noter que d'autres phénomènes se déroulant dans le spectromètre de masse (mais contribuant dans une moindre mesure au fractionnement isotopique instrumental) peuvent affecter les faisceaux d'ions secondaires et produire un fractionnement indépendant de la masse (e.g. faisceaux d'ions $^{24}Mg^{+}$, $^{25}Mg^{+}$ et $^{26}Mg^{+}$ pas parfaitement alignés et donc coupés par la fente d'entrée, ou encore aberrations hors axe entraînant de petites différences dans la forme des pics des différents isotopes du Mg).

Le fractionnement instrumental est calibré en début de chaque session analytique par des mesures de standards de composition chimique différente (olivines de San Carlos, MORB, spinelle de Burma, pyroxène).

En spectrométrie de masse à source plasma

En HR-MC-ICPMS, le fractionnement instrumental est très important (> 60‰/amu) et dérive avec le temps (Fig. 2.15).

Ce fractionnement instrumental est ici produit dans le plasma d'argon, au sein duquel des collisions entre ions vont préférentiellement dévier les isotopes légers de la trajectoire préférentielle par rapport aux isotopes plus lourds : l'extraction et la transmission vers le reste du spectromètre de masse sont ainsi meilleures pour les isotopes lourds. Le fractionnement instrumental peut aussi être produit au cours du processus d'ionisation, dans le cas par exemple d'une dissociation incomplète des éléments présents dans la solution injectée et/ou à une ionisation imparfaite des éléments dissociés ($X^{\circ}+Ar^{+} \rightarrow X^{+}+Ar^{\circ}$). Le fractionnement instrumental est cependant considéré identique pour les standards et les échantillons.

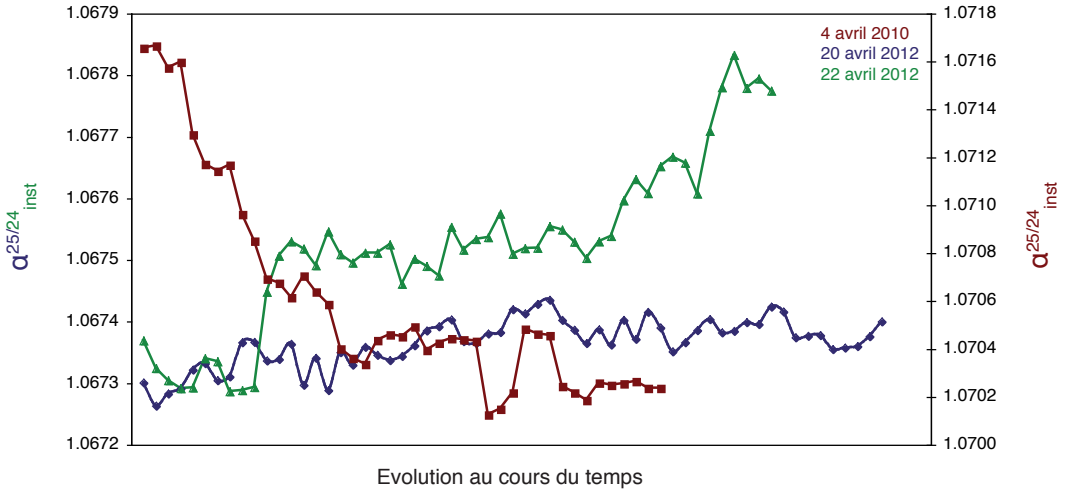


FIGURE 2.15 – En spectrométrie de masse à source plasma, le fractionnement instrumental peut fortement dériver au cours du temps.

Pour contrôler la dérive du fractionnement instrumental, la technique du " standard-sample-satandard bracketing" est utilisée (Fig. 2.16), avec le DSM-3 comme standard [Galy et al., 2001]. Cette méthode consiste à alterner la mesure d'un standard, d'un échantillon, d'un standard, et ainsi de suite, pour ainsi suivre l'évolution du fractionnement instrumental.

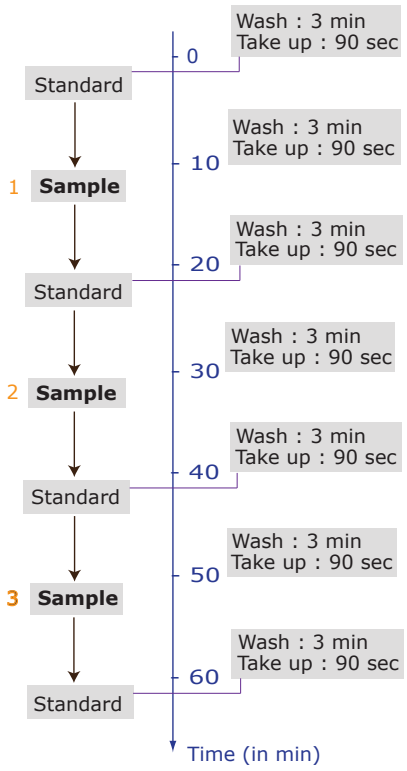


Figure 2.16 – La technique du bracketing, utilisée pour contrôler la dérive du fractionnement instrumental lors des analyses par HR-MC-ICPMS.

2.5 Calcul des compositions isotopiques finales et des erreurs associées

2.5.1 MC-SIMS

La procédure de traitement de données pour les mesures par MC-SIMS a été entièrement décrite en détail dans Luu et al. [2013].

Les valeurs de δ^{25}Mg et δ^{26}Mg sont en fait calculées à partir des rapports ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg vrais (i.e. corrigés des variations du bruit de fond des cages de Faraday et du fractionnement instrumental), respectivement, et sont reportées par rapport au standard international DSM-3, suivant la formule :

$$\delta^{x}Mg = \left[\frac{\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{éch}}{\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM-3}} - 1 \right] \times 1000, \tag{2.11}$$

avec x = 25 ou 26, et $(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{DSM-3} = 0.126887$ et $(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{DSM-3} = 0.139863$. Ces rapports ont été calculés pour un δ^{26}Mg du DSM-3 par rapport au standard international SRM 980, noté $\delta^{26}\text{Mg}^{DSM-3}_{SRM980}$, de 3.90(±0.03) ‰ (2 s.e.) [Galy et al., 2001, Bolou-Bi et al., 2009].

L'erreur associée à une mesure individuelle ($2\sigma_{(\delta^{x}Mg)_{indiv}}$) est calculée comme la somme qua-

dratique de (i) la reproductibilité externe déterminée à partir d'analyses de standards ($2\sigma_{(\delta^x Mg)_{std}}$), et (ii) l'erreur interne dépendante de la statistique de comptage ($2\sigma_{(\delta^x Mg)_{corrbdf}}$), suivant :

$$2\sigma_{(\delta^x Mg)_{indiv}} = \sqrt{\left[2\sigma_{(\delta^x Mg)_{std}}\right]^2 + \left[2\sigma_{(\delta^x Mg)_{corrbdf}}\right]^2}, \text{ avec x = 25 ou 26.} \tag{2.12}$$

Les excès ou déficits en ^{26}Mg (Δ^{26}Mg, en ‰) sont quant à eux directement calculés à partir des rapports isotopiques vrais, comme suit :

$$(\Delta^{26} Mg)_{indiv} = \left[\frac{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)^{éch}_{vrai}}{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM-3} \times \left[\frac{\left(\frac{^{25}Mg}{^{24}Mg}\right)^{éch}_{vrai}}{\left(\frac{^{25}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM-3}}\right]^{1/\beta}} - 1 \right] \times 1000, \tag{2.13}$$

avec $\beta = \beta_{Terre}$ (=0.521) ou $\beta_{mét}$ (=0.514). Le β_{Terre} est utilisé pour calculer le Δ^{26}Mg d'échantillons terrestres, et correspond en fait à des processus de fractionnement isotopique du Mg à l'équilibre. Les travaux de Davis et al. ont pour leur part montré que le $\beta_{mét}$ de 0.514 semble décrire le mieux la plupart des processus de fractionnement isotopique du Mg ayant affecté les échantillons extra-terrestres, dans la mesure où ces fractionnements ont eu lieu principalement au cours de processus d'évaporation et/ou de condensation.

Pour un échantillon donné, le Δ^{26}Mg "final" est calculé comme la moyenne pondérée des n mesures individuelles. L'erreur associée à ce Δ^{26}Mg "final" est calculée comme suit :

$$2\sigma_{(\Delta^{26} Mg)_{final}} = 2 \times \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{(\sigma_i^2)_{(\Delta^{26} Mg)_{indiv}}}}}, \tag{2.14}$$

pour lequel $\sigma_{(\Delta^{26} Mg)_{indiv}}$ correspond à l'erreur associée à la mesure individuelle d'un échantillon, calculée comme la somme quadratique de (i) la reproductibilité externe des standards ($2\sigma_{(\Delta^{26} Mg)_{std}}$) et (ii) l'erreur interne due à la statistique de comptage, selon :

$$2\sigma_{(\Delta^{26} Mg)_{indiv}} = \sqrt{\left[2\sigma_{(\Delta^{26} Mg)_{std}}\right]^2 + \left[2\sigma_{(\delta^{26} Mg)_{corrbdf}}\right]^2 + \left[\frac{2}{\beta} \times \sigma_{(\delta^{25} Mg)_{corrbdf}}\right]^2}, \tag{2.15}$$

avec $\beta = \beta_{Terre}$ ou $\beta_{mét}$.

A noter que la corrélation entre les erreurs sur les rapports ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg n'est pas prise en compte, car cela tendrait à réduire artificiellement les erreurs.

2.5.2 HR-MC-ICPMS

Les méthodes classiques de traitement des données

Les méthodes classiques calculent les compositions isotopiques (δ^{25}Mg et δ^{26}Mg) d'un échantillon en comparant directement les rapports isotopiques (^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg) mesurés pour

cet échantillon avec les rapports isotopiques mesurés pour les deux standards DSM-3 qui encadrent directement cet échantillon, suivant l'équation :

$$(\delta^x Mg)^i_{éch} = \left(\frac{\left(\frac{^xMg}{^{24}Mg}\right)^i_{éch}}{moy\left(\left(\frac{^xMg}{^{24}Mg}\right)^{i-1}_{DSM-3}; \left(\frac{^xMg}{^{24}Mg}\right)^{i+1}_{DSM-3}\right)} - 1 \right) \times 1000, \tag{2.16}$$

avec x = 25 ou 26, l'indice *éch* signifiant échantillon, et les exposants *i-1, i, i+1* désignant la position (le numéro de ligne) dans la séquence de mesures (chaque échantillon étant encadré par deux standards DSM-3).

Young and Galy [2004] ont proposé de calculer les compositions isotopiques des échantillons en passant par la notation δ' qui permet de linéariser la loi de fractionnement instrumental dans un diagramme δ^{25}Mg' vs δ^{26}Mg', alors que cette loi pourrait présenter une courbure dans un diagramme δ^{25}Mg vs δ^{26}Mg. Ainsi, dans ce cas-ci, les valeurs de δ^{25}Mg et δ^{26}Mg de l'échantillon sont calculées à partir des valeurs de δ^{25}Mg' et δ^{26}Mg' de cet échantillon, ces dernières étant elles-mêmes calculées par différence avec les d^{25}Mg' et d^{26}Mg' des standards.

Ainsi, posons :

$$(d^x Mg')^i = ln\left(\frac{\left(\frac{^xMg}{^{24}Mg}\right)^{mes,i}}{\left(\frac{^xMg}{^{24}Mg}\right)^{vrai}_{DSM-3}} \right) \times 1000, \tag{2.17}$$

avec x = 25 ou 26, l'exposant *mes* correspondant au rapport mesuré (de l'échantillon ou bien du DSM-3 utilisé pour le bracketing), et les rapports isotopiques ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg vrais du DSM-3 étant égaux à 0.126887 et 0.139863, respectivement.

Il vient alors que :

$$(\delta^x Mg')^i_{éch} = (d^x Mg')^i_{éch} - moy\left((d^x Mg')^{i-1}_{DSM-3}; (d^x Mg')^{i+1}_{DSM-3}\right), \tag{2.18}$$

avec les exposants *i-1, i, i+1* désignant la position dans la séquence de mesures.

Et enfin :

$$(\delta^x Mg')_{éch} = 1000 \times ln\left(\frac{(\delta^x Mg)_{éch} + 1000}{1000}\right). \tag{2.19}$$

Le point important à souligner ici est que dans les deux méthodes classiques de traitement des données reportées ci-dessus, les valeurs de δ^{25}Mg et δ^{26}Mg des échantillons sont calculées indépendamment l'une de l'autre, i.e. sans déterminer et utiliser la loi de fractionnement instrumental qui les relie dans un diagramme δ^{25}Mg vs δ^{26}Mg.

La procédure de traitement des données développée dans cette étude

L'approche développée dans cette étude vise à faire un parallèle avec la procédure de traitement de données mise au point pour les analyses par sonde ionique (cf. section précédente), notamment

en passant par la détermination de la loi de fractionnement instrumental des isotopes du Mg grâce aux mesures du DSM-3 pour ensuite calculer les compositions isotopiques en Mg des échantillons.

Les rapports ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg mesurés pour les DSM-3 servant à "bracketer" sont ainsi utilisés pour définir la loi de fractionnement instrumental, qui toujours par analogie avec la loi exponentielle, va être exprimée sous la forme :

$$ln(\alpha_{mes}^{25/24}) = \beta \times ln(\alpha_{mes}^{26/24}) + b, \quad \text{avec} \quad \alpha_{mes}^{x/24} = \frac{\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM-3}^{mes}}{\left(\frac{^{x}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM-3}^{vrai}}. \tag{2.20}$$

Dans le cas d'une session analytique au cours de laquelle le fractionnement instrumental reste stable, il est possible de calculer un $\alpha_{inst}^{25/24}$ et un $\alpha_{inst}^{26/24}$ moyens à l'échelle d'une séquence et de les utiliser pour corriger les mesures de la-dite séquence.

Cependant, ce n'est pas toujours possible. Ainsi, dans le cas où le fractionnement instrumental dérive de trop avec le temps, l'astuce a été d'ajuster manuellement les paramètres pente (β_{inst}) et ordonnée à l'origine (b) de la loi de manière à garder le $(\Delta^{26}\text{Mg})_{DSM-3}$ moyen d'une séquence donnée égal à 0.0000 ‰. Ainsi, pour un couple (β_{inst}-b) donné, un ($\alpha_{inst}^{26/24}$) est recalculé (noté ($\alpha_{recalc}^{26/24}$)) à partir du ($\alpha_{inst}^{25/24}$) en utilisant la loi de fractionnement instrumental qui les lie, puis le $(\Delta^{26}\text{Mg})_{DSM-3}$ est calculé comme :

$$(\Delta^{26}Mg)_{DSM-3} = \left(\frac{\alpha_{mes}^{26/24}}{\alpha_{recalc}^{26/24}} - 1\right) \times 1000. \tag{2.21}$$

Au final, différents couples sont possibles, tout en veillant à garder un β_{inst} compris entre 0.511 et 0.521, représentatif des processus naturels qui peuvent fractionner les isotopes du magnésium. A noter que pour une séquence analytique donnée, la valeur de b sera d'autant plus différente de 0 que la valeur de β_{inst} sera grande (Table 2.3 et Fig. 2.17).

Pente (β_{inst})	Ordonnée à l'origine (b)
0.511	-0.000 872 90
0.514	-0.001 260 75
0.518	-0.001 777 82
0.521	-0.002 165 65

TABLE 2.3 – Exemples de couples (β_{inst}-b) caractérisant la loi de fractionnement instrumental pour une séquence analytique donnée.

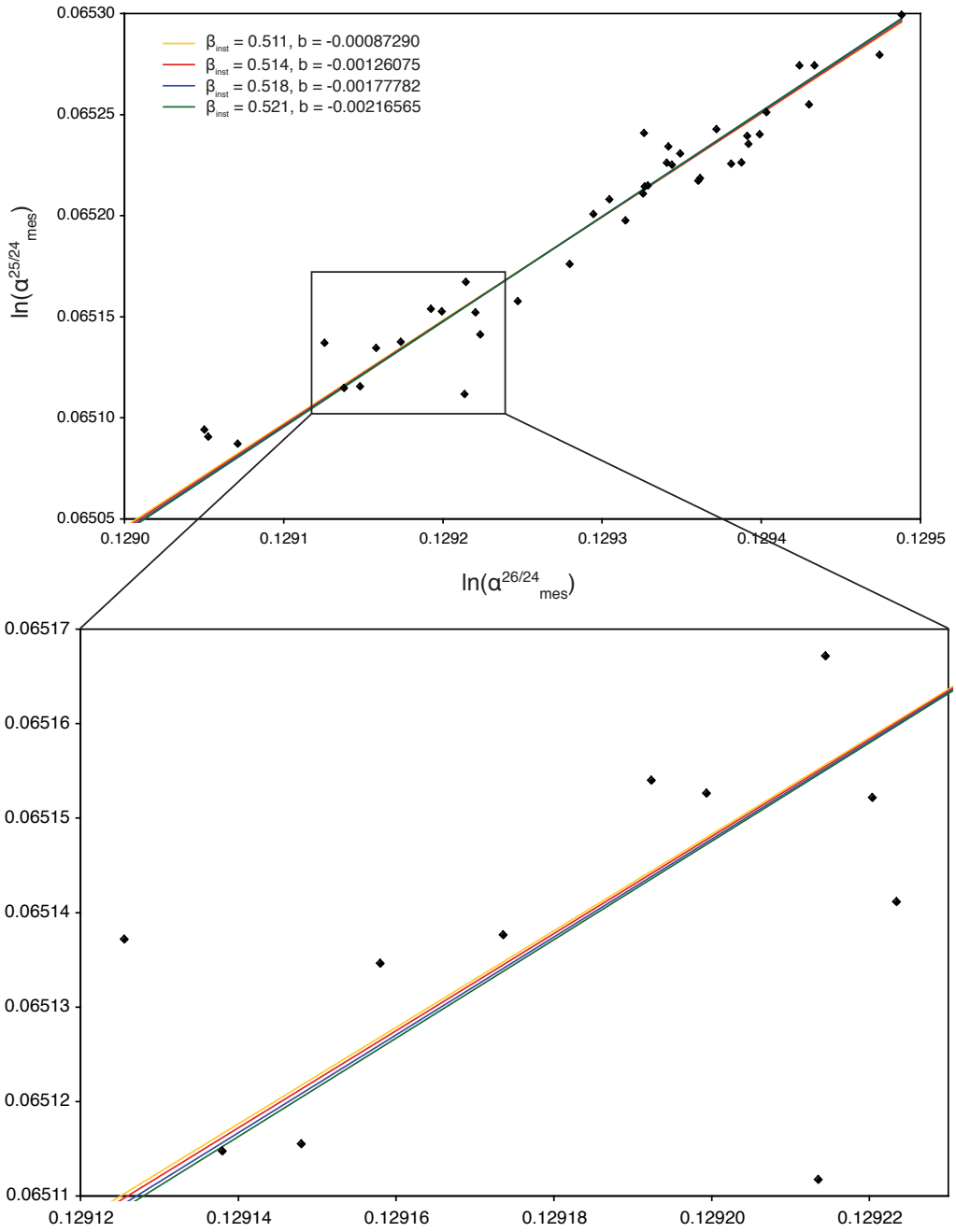


Figure 2.17 – Exemples de couples (β_{inst}-b) caractérisant la loi de fractionnement instrumental pour une séquence analytique donnée.

Une fois les ($\alpha_{recalc}^{26/24}$) du DSM-3 déterminés, les compositions isotopiques en Mg (δ^{25}Mg et δ^{26}Mg) vraies des échantillons (i.e. corrigés du fractionnement instrumental et de sa dérive) sont calculés comme suit :

$$(\delta^{26}Mg)_{éch}^{vrai} = \left[\frac{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{éch}^{mes}}{\frac{(\alpha_{interp}^{26/24})_{éch}}{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM-3}^{vrai}}} - 1 \right] \times 1000, \tag{2.22}$$

avec l'indice "éch" correspondant à l'échantillon dont la composition isotopique est recherchée, et le paramètre $(\alpha^{26/24}_{interp})_{éch}$ correspondant au $(\alpha^{26/24})$ de l'échantillon obtenu par interpolation linéaire entre les deux $(\alpha^{26/24}_{recalc})_{DSM-3}$ qui encadrent l'échantillon.
Et :

$$(\delta^{25}Mg)^{vrai}_{éch} = \left[\frac{\left(\frac{^{25}Mg}{^{24}Mg}\right)^{mes}_{éch}}{(\alpha^{25/24})_{éch}} \Big/ \left(\frac{^{25}Mg}{^{24}Mg}\right)^{vrai}_{DSM-3} - 1 \right] \times 1000, \tag{2.23}$$

avec $(\alpha^{25/24})_{éch}$ calculé en utilisant la loi de fractionnement instrumental déterminée précédemment, soit $(\alpha^{25/24})_{éch} = [(\alpha^{26/24}_{interp})_{éch}]^{\beta inst} \times \exp(b)$.

Enfin, les excès ou déficits en ^{26}Mg de l'échantillon sont obtenus suivant la relation :

$$(\Delta^{26}Mg)_{éch} = (\delta^{26}Mg)^{vrai}_{éch} - \frac{(\delta^{25}Mg)^{vrai}_{éch}}{\beta}, \tag{2.24}$$

avec $\beta = 0.514$ ou 0.521 selon l'échantillon étudié.

Tout comme pour les mesures par MC-SIMS, la valeur de Δ^{26}Mg "finale" d'un échantillon donné correspond en réalité à la moyenne pondérée des n mesures individuelles.

Les erreurs sont également calculées de la même manière que pour les analyses par sonde ionique, avec notamment l'erreur sur le Δ^{26}Mg d'une mesure individuelle donnée par :

$$2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{indiv}} = \sqrt{\left[2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{std}}\right]^2 + \left[2\sigma_{(\delta^{26}Mg)_{mesuré}}\right]^2 + \left[\frac{2}{\beta} \times \sigma_{(\delta^{25}Mg)_{mesuré}}\right]^2}, \tag{2.25}$$

avec $\beta = \beta_{Terre}$ ou $\beta_{mét}$,
et l'erreur associée au Δ^{26}Mg "final" calculée suivant :

$$2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{final}} = 2 \times \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{(\sigma_i^2)_{(\Delta^{26}Mg)_{indiv}}}}}, \tag{2.26}$$

2.5.3 La reproductibilité externe et la justesse des mesures

Concernant les analyses isotopiques par HR-MC-ICPMS, des solutions pures de Mg (DSM-3, Paris-1 et Cambridge-1) et un basalte terrestre (Be-N) ont servi de standards. Les compositions isotopiques (δ^{25}Mg et δ^{26}Mg) mesurées pour ces standards sont en accord avec les données précédemment reportées par Tipper et al. [2008] et Bolou-Bi et al. [2009] (Table 2.4.a).

Les compositions isotopiques en Mg obtenues suivant la méthode de Young and Galy [2004] sont également reportées (Table 2.4.b) pour comparaison avec la méthode développée au cours de ce travail : les deux méthodes de traitement des données donnent des résultats de δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et Δ^{26}Mg identiques (Fig. 2.18).

	δ^{26}Mg (‰)	2 s.e.	δ^{25}Mg (‰)	2 s.e.	Δ^{26}Mg (‰)	2 s.e.	n	β
DSM-3	-0.029	0.030	-0.017	0.017	0.001	0.016	10	0.521
Paris-1	-2.708	0.024	-1.391	0.017	0.000	0.015	10	0.514
Cambridge-1	-2.598	0.042	-1.339	0.020	0.011	0.015	10	0.514
Be-N C1	-0.347	0.025	-0.173	0.016	-0.012	0.014	11	0.521
Be-N C2	-0.350	0.011	-0.180	0.007	-0.006	0.014	12	0.521
Be-N C3	-0.323	0.032	-0.167	0.020	0.000	0.014	12	0.521
moyenne	*-0.340*	*0.014*	*-0.173*	*0.009*	*-0.006*	*0.008*	*35*	

(a)

	δ^{26}Mg (‰)	2 s.e.	δ^{25}Mg (‰)	2 s.e.	Δ^{26}Mg (‰)	2 s.e.	n	β
DSM-3	-0.020	0.026	-0.012	0.015	0.003	0.012	9	0.521
Paris-1	-2.711	0.016	-1.391	0.017	-0.005	0.027	10	0.514
Cambridge-1	-2.600	0.034	-1.335	0.015	-0.002	0.017	8	0.514
Be-N C1	-0.329	0.017	-0.167	0.016	-0.009	0.025	12	0.521
Be-N C2	-0.352	0.015	-0.185	0.008	0.003	0.014	11	0.521
Be-N C3	-0.338	0.018	-0.172	0.016	-0.007	0.022	11	0.521
moyenne	*-0.339*	*0.010*	*-0.174*	*0.008*	*-0.005*	*0.012*	*34*	

(b)

Table 2.4 – Compositions isotopiques en Mg des trois solutions pures de Mg (DSM-3, Paris-1, Cambridge-1) et du basalte terrestre (Be-N, dont trois aliquotes d'une même solution-mère ont été passées en chimie sur trois jeux de colonnes différents pour contrôler la reproductibilité de la séparation chimique du Mg) utilisés comme standards dans cette étude. Elles ont été obtenues a) suivant l'approche développée au cours de ce travail et consistant à déterminer et utiliser la loi de fractionnement instrumental qui relie les δ^{25}Mg et δ^{26}Mg dans un diagramme des trois isotopes du Mg, ou b) suivant l'approche développée par Young and Galy [2004] et consistant à utiliser la notation δ' linéarisant la loi de fractionnement instrumental. A noter que dans le tableau (a), les valeurs moyennes de Δ^{26}Mg correspondent à des moyennes pondérées.

Il est important de noter ici que contrairement au DSM-3 et à Be-N, les standards Paris-1 et Cambridge-1 ont été fractionnés cinétiquement [Galy et al., 2003, Young and Galy, 2004], c'est pourquoi leur Δ^{26}Mg est calculé avec un β de 0.514, alors qu'un β de 0.521 est utilisé pour calculer les Δ^{26}Mg de DSM-3 et Be-N (cf. équation 2.24).

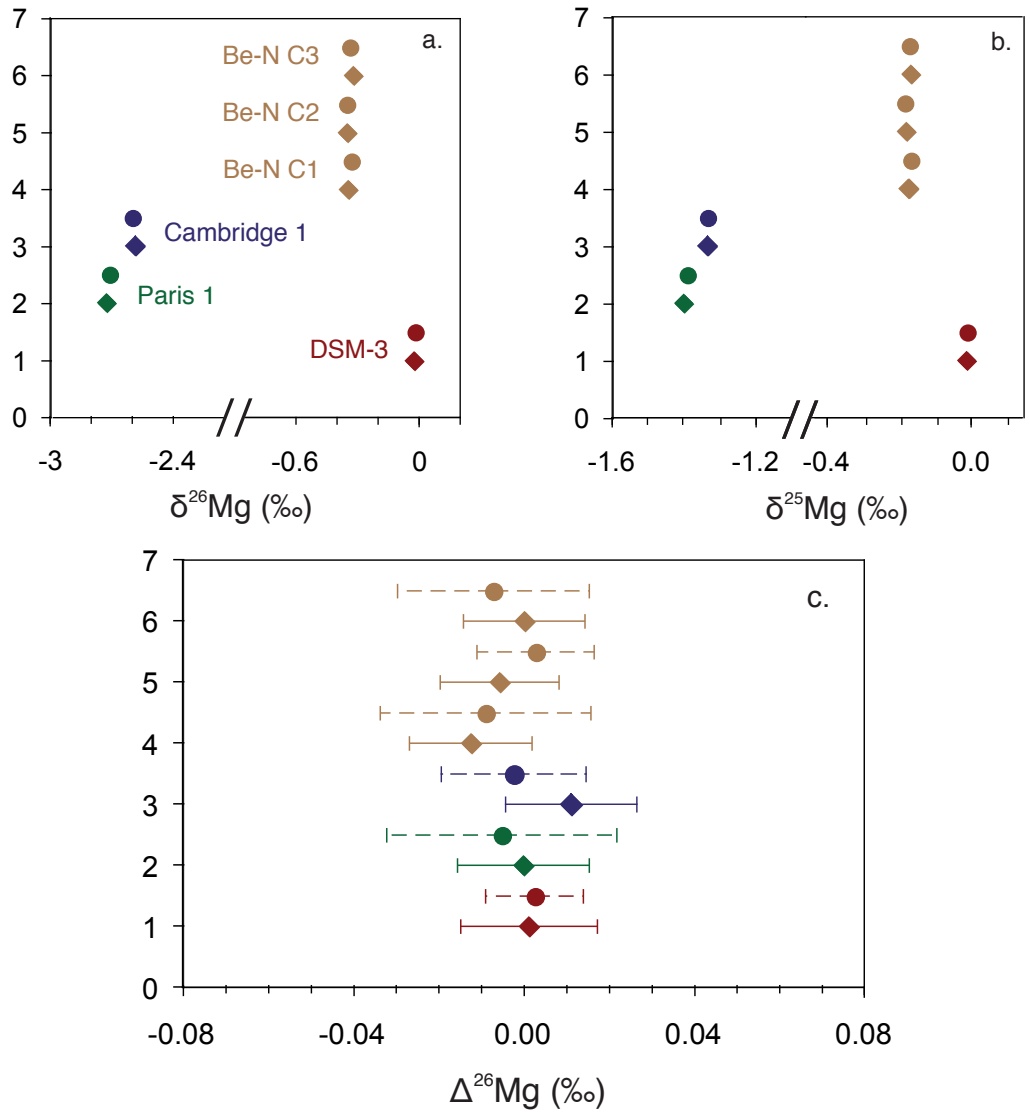


FIGURE 2.18 – Comparaison entre les compositions isotopiques (δ^{26}Mg, δ^{25}Mg et Δ^{26}Mg) des standards (DSM-3, Paris-1, Cambridge-1, Be-N) obtenues par la méthode développée au cours de cette étude (losanges) et par celle de Young and Galy [2004] (ronds). Les barres d'erreur ne sont pas visibles en (a) et (b) car elles sont plus petites que la taille du figuré.

Etant donné l'existence de plusieurs couples (β_{inst}-b) possibles pour caractériser la loi de fractionnement instrumental d'une séquence analytique donnée mesurée par spectrométrie de masse à source plasma, les effets sur les compositions isotopiques en Mg finales, résultant de l'utilisation d'un couple ou d'un autre, ont été étudiés. La table 2.5 montre pour exemple les données obtenues pour les standards mesurés dans la séquence analytique pour laquelle les couples (β_{inst}-b) ont été reportés dans la table 2.3. Au degré de précision actuel des mesures, les compositions isotopiques des standards (δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et Δ^{26}Mg) semblent rester inchangées quel que soit le couple (β_{inst}-b) considéré.

	β_{inst} = 0.511, b = -0.0008729				β_{inst} = 0.514, b = -0.00126075				β_{inst} = 0.518, b = -0.00177782				β_{inst} = 0.521, b = -0.00216565				
	δ^{26}Mg	δ^{25}Mg	Δ^{26}Mg	2 s.e.	δ^{26}Mg	δ^{25}Mg	Δ^{26}Mg	2 s.e.	δ^{26}Mg	δ^{25}Mg	Δ^{26}Mg	2 s.e.	δ^{26}Mg	δ^{25}Mg	Δ^{26}Mg	2 s.e.	n
DSM-3	-0.044	-0.022	-0.005	0.020	-0.044	-0.022	-0.005	0.020	-0.044	-0.022	-0.005	0.020	-0.044	-0.022	-0.005	0.020	6
Paris-1	-2.722	-1.396	-0.005	0.022	-2.723	-1.396	-0.006	0.022	-2.724	-1.396	-0.007	0.022	-2.725	-1.396	-0.008	0.022	6
Cambridge-1	-2.600	-1.339	0.004	0.021	-2.601	-1.339	0.003	0.021	-2.603	-1.339	0.002	0.021	-2.603	-1.339	0.001	0.021	6
Be-N	-0.324	-0.165	-0.006	0.021	-0.323	-0.165	-0.005	0.021	-0.323	-0.165	-0.004	0.021	-0.322	-0.165	-0.004	0.021	8

Table 2.5 – Compositions isotopiques en Mg des standards selon la loi de fractionnement instrumental considérée pour une séquence analytique donnée. Les différents couples (β_{inst}-b) considérés sont ceux reportés dans la table 2.3. Quel que soit le couple (β_{inst}-b) considéré, les valeurs finales de δ^{26}Mg, δ^{25}Mg et Δ^{26}Mg restent inchangées, aux barres d'erreur près. A noter que ces dernières sont de ± 0.05 ‰, ± 0.03 ‰ et ± 0.02 ‰ pour les δ^{26}Mg, δ^{25}Mg et Δ^{26}Mg, respectivement.

Les standards mesurés en MC-SIMS (Fig. 2.19) et HR-MC-ICPMS (Fig. 2.20) ne présentent donc pas d'excès ou de déficit significatif en ^{26}Mg (Δ^{26}Mg = 0 ‰ dans les barres d'erreur), ce qui est en accord avec l'origine terrestre de ces standards. Pour rappel, la notation Δ^{26}Mg représente l'écart à la droite de fractionnement instrumental, une fois toutes les corrections effectuées.

La reproductibilité externe est du même ordre de grandeur pour les mesures par MC-SIMS et HR-MC-ICPMS, i.e. ± 0.04 ‰ (2 s.d.) et ± 0.05 ‰ (2 s.d.), respectivement.

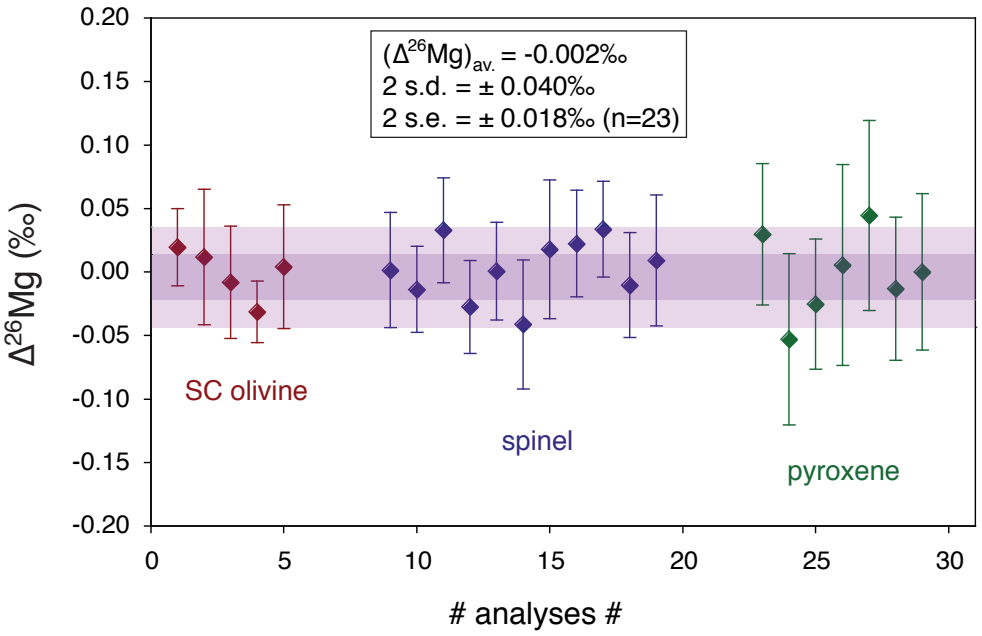


FIGURE 2.19 – Reproductibilité externe obtenue lors des analyses par MC-SIMS [Luu et al., 2013], sur des standards terrestres (olivine de San Carlos et spinelle de Burma) et synthétique (pyroxène).

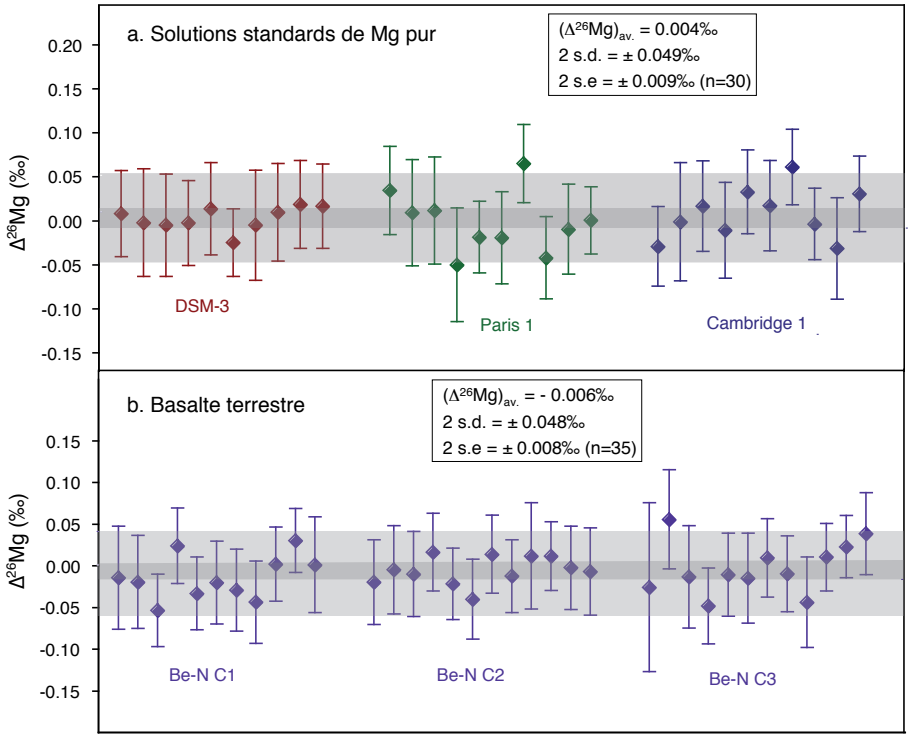


Figure 2.20 – Reproductibilité externe obtenue lors des analyses par HR-MC-ICPMS. a. Sur des solutions pures de magnésium (DSM-3, Paris 1, Cambridge 1). b. Sur un géostandard passé en chimie (le basalte terrestre Be-N).

2.6 Conclusion

Répondre aux questions scientifiques soulevées au cours de cette thèse (notamment la possibilité d'établir une chronologie relative la plus précise possible d'événements s'étant produits durant les premiers millions d'années de l'histoire du système solaire grâce au radiochronomètre ^{26}Al-^{26}Mg) impliquait d'être capable de déterminer avec une très grande précision les compositions isotopiques en magnésium (rapports ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg, ainsi que les excès en ^{26}Mg) dans des échantillons, parfois peu concentrés en Mg.

Pour cela, des protocoles de mesures, mais surtout des procédures de traitement des données, ont été développés au cours de cette thèse, afin d'optimiser la justesse et la précision des résultats isotopiques finaux. Des facteurs limitants tels que les variations du bruit de fond des cages de Faraday ou les effets de matrice sur le fractionnement instrumental ont ainsi pu être mis en évidence pour les mesures des isotopes du Mg par MC-SIMS. Pour les mesures par HR-MC-ICPMS, une comparaison entre la méthode classique de bracketing et une méthode analogue au traitement de données de MC-SIMS (à savoir utiliser la loi de fractionnement isotopique instrumental reliant les δ^{25}Mg et δ^{26}Mg mesurés) a montré que la deuxième méthode n'améliorait en rien les précisions des données finales (δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et Δ^{26}Mg), et que les données restaient les mêmes, aux barres

d'erreur près.

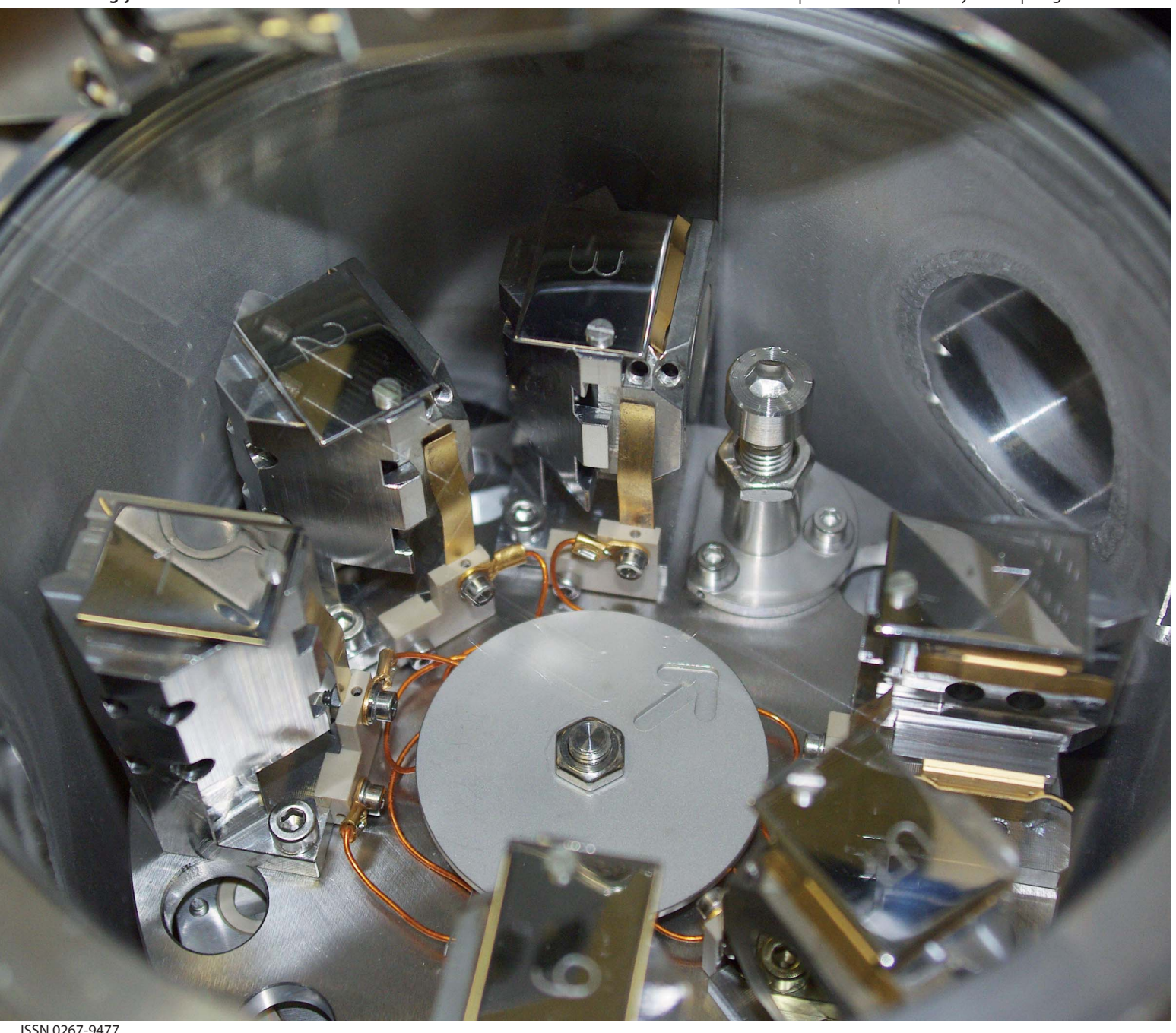
Au final, une fois ces effets instrumentaux corrigés, il semble que les excès en ^{26}Mg ne puissent être déterminés à mieux que ± 40 ppm.

JAAS

Journal of Analytical Atomic Spectrometry

www.rsc.org/jaas

Volume 28 | Number 1 | January 2013 | Pages 1–164



ISSN 0267-9477

RSC Publishing

HOT PAPER

Tu-Han Luu *et al.*

High precision Mg isotope measurements of meteoritic samples by secondary ion mass spectrometry

JAAS

RSC Publishing

PAPER

High precision Mg isotope measurements of meteoritic samples by secondary ion mass spectrometry

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 67

Tu-Han Luu,*[ab] Marc Chaussidon,[a] Ritesh Kumar Mishra,[a] Claire Rollion-Bard,[a] Johan Villeneuve,[c] Gopalan Srinivasan[d] and Jean-Louis Birck[b]

The possibility of establishing an accurate relative chronology of the early solar system events based on the decay of short-lived ^{26}Al to ^{26}Mg (half-life of 0.72 Myr) depends on the level of homogeneity (or heterogeneity) of ^{26}Al and Mg isotopes. However, this level is difficult to constrain precisely because of the very high precision needed for the determination of isotopic ratios, typically of $\pm$5 ppm. In this study, we report for the first time a detailed analytical protocol developed for high precision *in situ* Mg isotopic measurements (^{25}Mg/^{24}Mg and ^{26}Mg/^{24}Mg ratios, as well as ^{26}Mg excess) by MC-SIMS. As the data reduction process is critical for both accuracy and precision of the final isotopic results, factors such as the Faraday cup (FC) background drift and matrix effects on instrumental fractionation have been investigated. Indeed these instrumental effects impacting the measured Mg-isotope ratios can be as large or larger than the variations we are looking for to constrain the initial distribution of ^{26}Al and Mg isotopes in the early solar system. Our results show that they definitely are limiting factors regarding the precision of Mg isotopic compositions, and that an under- or over-correction of both FC background instabilities and instrumental isotopic fractionation leads to important bias on δ^{25}Mg, δ^{26}Mg and Δ^{26}Mg values (for example, olivines not corrected for FC background drifts display Δ^{26}Mg values that can differ by as much as 10 ppm from the truly corrected value). The new data reduction process described here can then be applied to meteoritic samples (components of chondritic meteorites for instance) to accurately establish their relative chronology of formation.

Received 25th June 2012
Accepted 18th October 2012

DOI: 10.1039/c2ja30187c

www.rsc.org/jaas

1 Introduction

Variations of the Mg isotopic composition of meteoritic materials can be understood at first order to be the sum of (i) mass-dependent isotopic fractionations due to processes such as evaporation or condensation and (ii) the decay of short-lived ^{26}Al to ^{26}Mg (half-life of 0.72 Myr). Calcium-, aluminum-rich inclusions (CAIs), that are the oldest dated solids formed in the accretion disk around the early sun,[1–3] display large ^{26}Mg excesses.[4] They can be used to define the initial ^{26}Al/^{27}Al ratio ($5.23\ (\pm 0.13) \times 10^{-5}$ (ref. 5 and 6)) that anchors the ^{26}Al-based chronology. However, the ^{26}Al–^{26}Mg system can be used as a chronometer only under the assumption that ^{26}Al and Mg isotopes were homogenized early in the accretion disk.

The level of homogeneity (or heterogeneity) is difficult to constrain precisely. One way is to be able to compare ^{26}Mg excesses measured with high precision in samples formed at various ages in the accretion disk with ^{26}Mg excesses predicted assuming homogeneity. For a solar ^{27}Al/^{24}Mg ratio of 0.101 (ref. 7) (this ratio being estimated from CI chondrites, and not the solar photosphere), ^{26}Mg produced from the total decay of an initial ^{26}Al/^{27}Al ratio of 5.23×10^{-5} increases the ^{26}Mg/^{24}Mg ratio by $\sim$38 ppm. The magnitude of ^{26}Mg excesses measured *in situ* by MC-SIMS (multi-collection secondary ion mass spectrometry) in ferromagnesian chondrules (chondrules are mm sized objects which were melted and quenched in the accretion disk and they constitute the major high-temperature component of primitive meteorites) from ordinary chondrites does support a $\pm$10% homogeneous distribution of ^{26}Al and Mg isotopes at the time of CAI formation in the disk.[8] This view has been challenged[9] from very high precision bulk analyses ($\pm$2.5 ppm for ^{26}Mg excesses[10]) of refractory components of carbonaceous chondrites (CAIs and amoeboid olivine aggregates) by HR-MC-ICPMS (high-resolution multi-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry).

One key to the debate is the development of high precision for Mg isotopic measurements, both bulk and *in situ*. In fact, the studied objects (*i.e.* CAIs) underwent, after their formation from precursors condensed from the gas, several high temperature events including melting and re-crystallization. If

[a]*Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) – INSU CNRS – Université de Lorraine – UPR 2300, 15 Rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France. E-mail: luu@crpg.cnrs-nancy.fr*

[b]*Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris Cité, 1 rue Jussieu, 75238 Paris Cedex 05, France*

[c]*Institut des Sciences de la Terre d'Orléans – UMR 6113 – CNRS/Université d'Orléans, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France*

[d]*Center for Earth Sciences, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India*

melting/crystallization occurred in a closed system, it did not modify the bulk compositions (Mg and Al isotopes and Al/Mg ratio) so that a bulk ^{26}Al isochron gives theoretically access to the Al and Mg isotopic compositions of the precursors and thus dates condensation. At variance *in situ* analysis by MC-SIMS allows us to look for the existence of a ^{26}Al mineral isochron within one object, which would date the partitioning of Al and Mg between the different constituent minerals during the last melting/crystallization event. The combination of bulk and *in situ* data should allow us to reconstruct the history of the high temperature components of meteorites, from early condensation events to late melting and re-melting processes.

A high precision Mg isotopic measurement method has already been developed for HR-MC-ICPMS.[10] However, bulk analyses by HR-MC-ICPMS require a large sample size and do not allow us to determine mineral isochrons because of the high spatial resolution required in the case of the early solar system objects.

Here we describe the analytical protocol developed for high precision Mg isotopic measurements (^{25}Mg/^{24}Mg and ^{26}Mg/^{24}Mg ratios, as well as ^{26}Mg excess) of meteoritic samples by MC-SIMS on ~30–40 μm analytical spots. This protocol is a further refinement of that developed by Villeneuve *et al.*[8,11] Other groups are developing these measurements[12–15] but their procedure is not yet described in full detail. The factors limiting the precision are assessed. An example of application to the study of several components of chondritic meteorites is given.

2 Data acquisition

Mg-isotope ratios and Al/Mg ratios are measured using the CRPG-CNRS (Nancy) CAMECA large radius ims 1270 and ims 1280HR2 ion microprobes (some instrument configuration and capabilities of MC-SIMS can be found in Benninghoven *et al.*[16] and de Chambost[17]). Gold coated or carbon coated polished thick sections of samples are sputtered by a 13 kV O^- static primary beam and positive secondary ions of Al and Mg isotopes are extracted and accelerated at 10 kV. The intensity of the primary beam is set to produce the highest possible count rate for secondary ions (*i.e.* $>1 \times 10^9$ counts per second (cps) on $^{24}Mg^+$, in olivines), while keeping the beam diameter small enough to allow the analysis of individual mineral phases in chondrules or CAIs: for instance a ~30 nA primary beam intensity corresponds to a ~30–40 μm spot size. The secondary ions are analyzed at a mass resolution $M/\Delta M = 2500$ (using exit slit #1 of the multicollector) in multicollection mode using four Faraday cups (FCs): L′2, C, H1 and H′2, for ^{24}Mg, ^{25}Mg, ^{26}Mg and ^{27}Al, respectively. Such a low mass resolution is chosen to maximize the flatness of the three Mg peaks though the interference of the hydride $^{24}MgH^+$ on ^{25}Mg (with vacuum in the sample chamber below 3×10^{-9} Torr, the contribution of $^{24}MgH^+$ to ^{25}Mg is less than 10^{-6} relative) is not totally resolved (a $M/\Delta M$ of 3559 would be required). However measurements made at higher mass resolution ($M/\Delta M = 6000$ using exit slit #2) have shown that the contribution of the hydride to ^{25}Mg remains less than a few cps, *i.e.* $<\sim 10^{-8}$ relative for ^{25}Mg (whose intensity is greater than a few 10^8 cps in olivines) if the vacuum in the chamber is $<3 \times 10^{-9}$ Torr.

Each analysis of a new sample mount starts by a manual setting of the Z position of the mount to keep constant the distance between the sample surface and the front plate of the immersion lens. When possible, different grains of different international and in-house standards are included with the sample(s) to analyze in the same mount. In addition, different mounts containing standards are also analyzed in between mounts containing samples and standards. Generally, analyses are automatically chained. A chain of analyses can include both depth profiles (in that case no more than 7 measurements are done at the same spot) and analyses at different spots on a same grain or on different grains (standard or sample) close to each other in the mount (in that case the sample stage is moved, only over a short distance, but allowing much more analyses to be done, the number depending on the spot size). Whatever the case the primary beam never moves. One typical analysis lasts for 425 s, including a total of 150 s presputtering and 275 s simultaneous counting of the intensities of $^{24}Mg^+$, $^{25}Mg^+$, $^{26}Mg^+$ and $^{27}Al^+$ (25 cycles of 10 s counting time separated by 1 s waiting time). During presputtering, first the background of each FC is measured (the secondary beam is deflected from the entrance of the magnet by the deflector Y of the coupling lens LC1C) and, second, an automatic centering of the secondary beam is performed (using secondary intensity measured for ^{24}Mg) either in the field aperture (using transfer lenses deflectors LTdefxy) with the ims 1270 or in both the field aperture and the contrast aperture (using transfer lenses deflectors DTFAxy and DTCAxy) with the ims 1280HR2. This automatic centering allows the correction of the secondary beam trajectory for possible small deviations due to imperfect alignment or flatness of the sample. In addition to these centerings, the charging of the sample is automatically monitored (and the secondary high voltage readjusted of a few volts if necessary) by scanning the energy distribution of secondary ions. The nuclear magnetic resonance (NMR) field sensor is used on the ims 1280HR2 to control and stabilize the magnetic field since no peak jumping is required because of the use of multi-collection.

3 Data reduction

At the level of precision required for Mg isotope analysis of extraterrestrial materials (*e.g.* 10 ppm or better on ^{26}Mg excesses noted Δ^{26}Mg, see Section 3.5 for definition) the procedure of data reduction is critical to avoid introduction of any analytical bias in the final isotopic results. This is particularly critical for MC-SIMS analysis for two major reasons. First, in MC-SIMS all measurements are direct measurements of isotopic compositions while in HR-MC-ICPMS, thanks to the standard–sample bracketing technique which cannot be used for SIMS, only differences of isotopic compositions are measured, thus eliminating most of the instrumental isotopic fractionations. Second, significant matrix effects are present and have a major influence on instrumental fractionation. However, MC-SIMS has the advantage of a much lower instrumental fractionation, one order of magnitude less, than HR-MC-ICPMS. The approach developed to calibrate precisely and to correct for

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2013

instrumental fractionation is described in the following, as well as the propagation of errors due to these different corrections.

In the following, Mg isotopic compositions will be expressed either as isotopic ratios or as delta values. The $\delta^{25,26}$Mg notation is the relative deviation, in per mil (‰), of the $^{25,26}Mg/^{24}Mg$ ratio from a reference isotopic composition (noted $(\delta^{x}Mg)_{DSM\ 3}$ when the DSM 3 international standard is used).

$$(\delta^{x}\mathrm{Mg})_{\mathrm{DSM\ 3}} = \left[\frac{\left(\frac{^{x}\mathrm{Mg}}{^{24}\mathrm{Mg}}\right)_{\mathrm{sample}}}{\left(\frac{^{x}\mathrm{Mg}}{^{24}\mathrm{Mg}}\right)_{\mathrm{DSM\ 3}}} - 1\right] \times 1000,$$

where x stands for 25 or 26.

The reference isotopic composition used to calculate the raw Mg-isotope ratios is that of SRM 980, with $^{25}Mg/^{24}Mg = 0.12663$ and $^{26}Mg/^{24}Mg = 0.13932$,[18] because the DSM 3 Mg-isotope ratios are determined relative to the SRM 980 international standard. A re-evaluation of these ratios has recently been published ($^{25}Mg/^{24}Mg = 0.126896$ and $^{26}Mg/^{24}Mg = 0.139652$ (ref. 10)). However, as explained in the following, because most of the data reduction is made using isotopic ratios and not delta values, and because instrumental fractionation is calibrated from the analyses of different standards, the final corrected delta values are independent of the values taken as the reference isotopic ratios.

The capital delta notation (Δ^{26}Mg, in ‰) will also be used hereafter to express ^{26}Mg excesses or deficits relative to a given mass fractionation law. In the case of a mass fractionation law for Mg isotopes characterized by a coefficient of 0.521 (see Section 3.5 for more details), the Δ^{26}Mg value is calculated according to:

$$\Delta^{26}\mathrm{Mg} = \delta^{26}\mathrm{Mg} - \frac{\delta^{25}\mathrm{Mg}}{0.521}.$$

Note that Ogliore *et al.*[19] have recently shown that in SIMS the mean of isotopic ratios determined from individual measurement cycles at low count rates is biased, yielding a long-run averaged ratio that is systematically higher than the true ratio. However, this effect is completely negligible at the high count rates used to measure the Mg-isotope ratios discussed in this paper.

3.1 Raw data and outlier rejection

The measured isotopic ratios averaged over 25 cycles and corrected only for the yields (determined from the Cameca calibration routine[20] at the beginning of each analytical session) and the backgrounds (determined during pre-sputtering) of the four Faraday cups are named raw data (*e.g.* $(^{25}Mg/^{24}Mg)_{raw}$). Several instrumental parameters are automatically registered with the raw data. Thus for each measurement raw data are accompanied by (i) the x and y sample positions (in μm) and a picture of the sample in reflected light through the ion probe microscope at the beginning of sputtering, (ii) the sample chamber pressure (in Torr), (iii) the primary beam intensity (in A), (iv) the transfer deflectors values (LTdefxy for the ims 1270; DTFAxy and DTCAxy for the ims 1280HR2) which are automatically centered, (v) the drift of the secondary high voltage (in V) which is determined automatically, (vi) the background of the four FCs (in cps), (vii) the secondary intensities of $^{24}Mg^{+}$, $^{25}Mg^{+}$, $^{26}Mg^{+}$ and $^{27}Al^{+}$ (in cps), (viii) the $^{25}Mg/^{24}Mg$, $^{26}Mg/^{24}Mg$ and $^{26}Mg/^{25}Mg$ isotopic ratios, expressed in the δ^{x}Mg notation (with $x = 25$ or 26 for ratios to ^{24}Mg) with their associated 1σ error (1 s.e., $n = 25$), a 2 standard deviation (2 s.d.) threshold being used to reject outliers within the 25 cycles (rejections of δ^{25}Mg, δ^{26}Mg and $^{27}Al/^{24}Mg$ are independent so that rejected δ^{25}Mg and δ^{26}Mg, if any, could correspond to different cycles), and (ix) the $^{27}Al/^{24}Mg$ ratio and its associated 1σ error.

Results for which anomalies were observed during the analytical procedure were systematically discarded. They are identified from any of the following criteria: (i) secondary intensity normalized to the primary beam intensity lower (by 20% or more) than the typical value observed on standards of similar matrix, (ii) spikes in the background measured for the FCs during pre-sputtering, (iii) anomalous charge (more than 15 V) of the sample (if any, it likely results from an incomplete charge compensation due to ageing of the mount metallization or its local removal when spots are close to each other), (iii) anomalously large re-centering of the transfer deflectors (in excess of ±7 V), (iv) low statistic on either the δ^{25}Mg or δ^{26}Mg values (worse than 0.05‰, 1 s.e.). In addition, the samples are systematically observed after analyses with optical microscopy (or secondary electron microscopy) to discard analyses which would correspond to spots not entirely within a grain or spots touching a crack or an inclusion.

3.2 FC background drift

Significant drifts of FC backgrounds take place, primarily due to cyclic temperature variations (worst conditions for the air conditioning system result in an amplitude lower than ±0.4 °C over one day) in the ion probe room. As FC backgrounds are measured during the pre-sputtering at the beginning of each measurement, the raw $^{25}Mg/^{24}Mg$ and $^{26}Mg/^{24}Mg$ ratios are systematically corrected for the background drift using a linear interpolation between two successive analyses. Note that the background variations of L′2, H1 and H′2 are correlated within each other, whereas they can be anti-correlated with the background variations of C.

If n_1 and n_2 are two count rates (in cps) for two Mg isotopes and Δb_1 and Δb_2 the drifts (in cps) estimated for their background variations from linear interpolation (Δ = measured background − extrapolated background), then the corrected n_1/n_2 isotope ratio writes:

$$\frac{n_1 + \Delta b_1}{n_2 + \Delta b_2} = \frac{n_1\left(1 + \frac{\Delta b_1}{n_1}\right)}{n_2\left(1 + \frac{\Delta b_2}{n_2}\right)} \approx \frac{n_1}{n_2} \times \left(1 + \frac{\Delta b_1}{n_1} - \frac{\Delta b_2}{n_2}\right),$$

It then comes that the per mil variations of the n_1/n_2 ratio can be expressed as:

$$\left[\left(\frac{n_1+\Delta b_1}{\frac{n_2+\Delta b_2}{\frac{n_1}{n_2}}}\right)-1\right]\times 1000=\left(\frac{\Delta b_1}{n_1}-\frac{\Delta b_2}{n_2}\right)\times 1000$$

So that finally, the delta values can be corrected for the background instabilities according to: $(\delta^x\mathrm{Mg})_{\mathrm{bkgcorr}}=(\delta^x\mathrm{Mg})_{\mathrm{raw}}+\frac{\Delta b_1}{n_1}\times 1000-\frac{\Delta b_2}{n_2}\times 1000$, with $x=25$ or 26.

Two effects of this correction for drifts of background are significant (Fig. 1). Firstly, because the magnitude of the correction increases when count rates on the different Mg isotopes decrease, this correction will have a larger impact on Mg-poor minerals or glasses or in the case of lower Mg secondary yield. This is the case for pyroxene and spinel relative to olivine. Secondly, because the count rates are about eight times lower on ^{25}Mg and ^{26}Mg relative to ^{24}Mg, the effect of the correction is non-mass dependent and impacts upon the magnitude of the ^{26}Mg excesses that can be calculated from the ^{25}Mg/^{24}Mg and ^{26}Mg/^{24}Mg ratios (with a maximum of 10 ppm change for olivines, Fig. 1).

3.3 Instrumental fractionation

Instrumental isotopic fractionation is produced in SIMS analysis during the extraction and acceleration of secondary ions from the sample, their analysis (transfer optic, electrostatic and magnetic sectors) in the mass spectrometer and their counting in the collectors of the multicollector. Instrumental fractionation resulting from differential breaking of chemical bonds in the sample depending on their vibration energies is a mass-dependent fractionation. Some phenomena which are minor contributors to the isotopic fractionation taking place in the spectrometer can be mass-independent, for example when improper tuning of the transfer optic results in the $^{24}Mg^+$, $^{25}Mg^+$ and $^{26}Mg^+$ ion beams not to be perfectly centered in the cross-over plane where they can be cut differently by the entrance slit of the spectrometer. In addition, improper tuning of the coupling optic (which refocuses the secondary beam between the electrostatic and magnetic sectors) may result in different off-axis aberrations of the secondary beam in the focal plane of the magnet (where the collectors are) and thus in slight differences of peak shapes for the three Mg isotopes and consequently some mass-independent fractionation. Because instrumental isotopic fractionation is primarily mass-dependent, it is generally named instrumental mass fractionation, but one important criterion of proper tuning of the spectrometer is to minimize the mass-independent component of instrumental fractionation, which is indicated by the intercept in its calibration (see below).

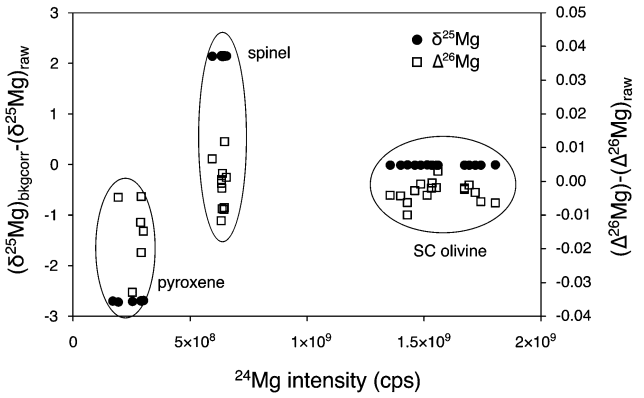


Fig. 1 The correction for drifts of Faraday cup backgrounds using a linear interpolation between two successive analyses impacts upon both δ^{25}Mg (black dots) and δ^{26}Mg values (not shown), with a more important effect on Mg-poor minerals (spinel, pyroxene) compared to Mg-rich minerals (olivines for instance). The background correction also affects Δ^{26}Mg values (open squares): this non-mass dependent correction is due to lower count rates on ^{25}Mg and ^{26}Mg compared to ^{24}Mg, with a maximum of 10 ppm change for olivines for instance.

Instrumental fractionation (α_{inst}) is defined for Mg isotopes as:

$$\alpha_{\mathrm{inst}}^{x/24}=\left(\frac{^x\mathrm{Mg}}{^{24}\mathrm{Mg}}\right)_{\mathrm{bkgcorr}}\Big/\left(\frac{^x\mathrm{Mg}}{^{24}\mathrm{Mg}}\right)_{\mathrm{true}}$$

where x stands for 25 or 26 and the subscripts bkgcorr and true stand for the ratio corrected for drifts of FC background and for the true isotope ratio, respectively. A set of terrestrial reference materials and international standards made of various mantle minerals (San Carlos olivine; Burma spinel; spinel, orthopyroxene and clinopyroxene from a peridotite xenolith from the Vitim volcanic field in Siberia;[21] orthopyroxene and clinopyroxene from pyroxenites BZCG (also known as BZ-37) and BZ-226 from Zabargad Island in the Red Sea[22]) and rocks (CLDR015V, BHVO and BCR2, three terrestrial basalt glasses), and of synthetic glasses (Bacati; glasses of anorthitic, pyroxenic and melilitic (Åk#70) compositions; two NIST SRM glasses[23]) is used to determine α_{inst} (Table 1). Because of the very small variation range of δ^{26}Mg in mantle rocks and high temperature minerals,[24] all standard mantle minerals are considered to have the same ^{26}Mg/^{24}Mg and ^{25}Mg/^{24}Mg ratios as San Carlos olivine ($\delta^{26}\mathrm{Mg}_{\mathrm{DSM\ 3}}=-0.25$ (± 0.04)‰ (2 s.d., $n=29$ (ref. 25)), ^{26}Mg/^{24}Mg = 0.1398284 ($\pm$0.0000010), ^{25}Mg/^{24}Mg = 0.1268705 ($\pm$0.0000005)), but measurements by MC-ICPMS are going on to check that for the few synthetic glasses.

Matrix effects on instrumental fractionation have been shown to follow a systematic often similar to that observed for natural isotopic fractionations between mineral or between minerals and fluids, as shown for example for D/H in amphiboles and micas.[26] By analogy with the exponential law ($\alpha_{\mathrm{inst}}^{25/24}=(\alpha_{\mathrm{inst}}^{26/24})^{\beta}$) generally used[27] to express Mg isotopic fractionations for terrestrial or meteoritic samples, the instrumental fractionation law is determined from a linear regression (with the Isoplot 3.00 software[28]) between $\ln(\alpha_{\mathrm{inst}}^{25/24})$ and $\ln(\alpha_{\mathrm{inst}}^{26/24})$ measured for the different international and in-house standards. The instrumental law is always of the following form:[29]

$$\ln(\alpha_{\mathrm{inst}}^{26/24})=[\ln(\alpha_{\mathrm{inst}}^{25/24})-b]/\beta_{\mathrm{inst}}$$

with β_{inst} varying between 0.51075 and 0.52045 and the intercept b slightly different from 0 with values typically from -0.00058 to -0.00030. Values of β_{inst} and of b appear to vary

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2013

Table 1 Chemical composition for some major elements, and Al/Mg yield, of the terrestrial reference materials and international standards used in this study

Standards	SiO_2[e] (wt%)	Al_2O_3[e] (wt%)	MgO[e] (wt%)	$^{27}Al/^{24}Mg$[e] (atomic)	$^{27}Al/^{24}Mg$[f] (ion microprobe)	Al/Mg yield
San Carlos olivine[a]	40.33	0.03	48.87	6.14×10^{-4}	4.67×10^{-4}	0.76
Eagle Station (MNHN) olivine[a]	39.29	2.72×10^{-3}	42.69	6.37×10^{-5}	6.36×10^{-5}	1.00[g]
Clinopyroxene BZCG (Zabargad)[b]	50.35	7.05	14.11	0.50	0.38	0.76
Clinopyroxene BZ 226 (Zabargad)[b]	51.36	4.49	15.35	0.29	0.23	0.80
Clinopyroxene 313-3 (Vitim)[c]	52.84	5.81	15.52	0.37	0.28	0.75
Orthopyroxene BZ 226 (Zabargad)[b]	54.14	3.85	31.20	0.12	0.10	0.78
Orthopyroxene 313-3 (Vitim)[c]	55.16	3.73	32.94	0.11	0.09	0.77
Spinel (Burma)[a]	0.02	71.66	27.88	2.57	1.86	0.72
Spinel 86-1 (Vitim)[c]	0.06	57.33	20.9	2.75	2.07	0.75
Basaltic glass MORB CLDR015V[a]	50.43	15.83	8.43	1.88	1.41	0.75
Basaltic glass BHVO (Hawaii)[a]	49.90	13.50	7.23	1.87	1.41	0.75
Basaltic glass BCR2 (Columbia river)[a]	54.10	13.50	3.59	3.76	2.97	0.79
Synthetic anorthitic glass[a]	44.05	34.66	1.79	19.41	14.83	0.76
Synthetic melilitic glass[a]	41.00	11.00	7.00	1.57	1.10	0.70
Synthetic pyroxenic glass[a]	44.38	14.78	11.21	1.32	1.04	0.79
Synthetic glass Bacati[a]	31.01	30.74	10.29	2.99	2.41	0.81
Synthetic glass Al20[a]	48.68	20.09	9.52	2.11	1.66	0.79
Synthetic glass Al10[a]	55.05	10.41	11.37	0.92	0.74	0.81
Synthetic glass Al5[a]	58.31	5.11	11.17	0.46	0.38	0.83
Synthetic glass NIST SRM 614[d]	71.83	2.29	0.01	435.85	336.90	0.77
Synthetic glass NIST SRM 610[d]	69.06	2.20	0.08	28.84	21.82	0.76
Hibonite (Madagascar)[a]	0.88	73.70	2.91	25.35	15.95	0.63

[a] Chemical composition data coming from this study. [b] Chemical composition data coming from Decitre (2000). [c] Chemical composition data coming from Ionov *et al.* (1993). [d] Chemical composition data coming from Gao *et al.* (2002). [e] Indicates that the 1σ error is typically $\pm$2% for SiO_2, Al_2O_3 and MgO analyses and for the resulting $(^{27}Al/^{24}Mg)_{atomic}$ ratio. [f] Indicates that the 1σ error is typically better than $\pm$1.5% for $(^{27}Al/^{24}Mg)_{ion\ microprobe}$ measurements. [g] The 1σ error on the Al/Mg yield of Eagle Station olivine is $\pm$0.30.

independently between different analytical sessions. This instrumental law can be expressed as:

$$\alpha_{inst}^{25/24} = \exp(b) \times (\alpha_{inst}^{26/24})^{\beta_{inst}}$$

where it is clear that it differs slightly from a purely mass dependent law because of the term $\exp(b)$.

For b very close to 0, one can approximate the above equation by:

$$\alpha_{inst}^{25/24} \approx (\alpha_{inst}^{26/24})^{\beta_{inst}}.$$

Large variations of $\alpha_{inst}^{25/24}$ due to matrix effects, *i.e.* caused by variations of vibrational energies of the bonds involving Mg isotopes in minerals or glasses having different chemical compositions, are present among silicates and oxides (Fig. 2). In the case of olivines for instance, a similar effect as previously reported for O isotopes[30] exists for Mg isotopes. Values of $\alpha_{inst}^{25/24}$ increase by ~1‰/amu from Fo#79 (olivine from the Eagle Station pallasite) to Fo#88 (San Carlos olivine), and this trend can be linearly extrapolated to determine $\alpha_{inst}^{25/24}$ for olivines with Fo# > 88. Similarly for melilite, a change of 1.9‰/amu is observed between two melilite glasses having different Al/Mg ratios. Matrix effects between silicates and oxides are of similar magnitude, *e.g.* ~2‰/amu between pyroxene and spinel.

When the instrumental fractionation law has been properly determined, the $(^{25}Mg/^{24}Mg)_{bkgcorr}$ ratio of a given sample is corrected for the appropriate value of $\alpha_{inst}^{25/24}$ determined from the calibration based on standards with different compositions. Then, the corresponding value of $\alpha_{inst}^{26/24}$ is calculated from the instrumental fractionation law (using the values determined for

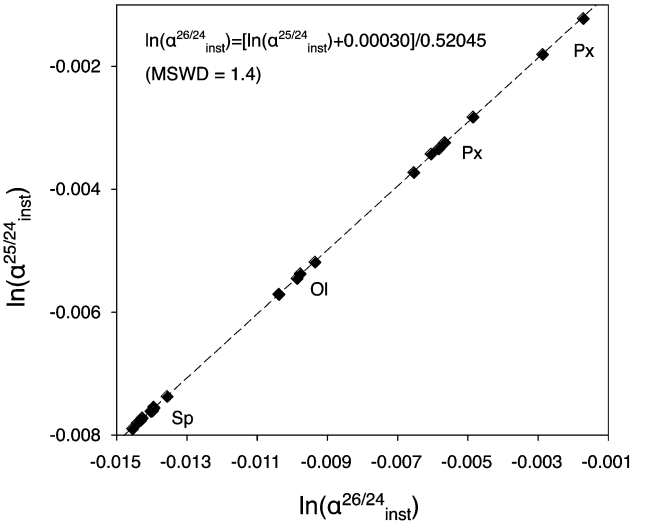


Fig. 2 Example of an Mg isotopic instrumental fractionation law, calibrated using reference materials with different compositions (San Carlos olivine, Burma spinel and synthetic pyroxene). Slope and intercept are calculated using the Isoplot 3.00 software.[28] Large variations of $\ln(\alpha_{inst}^{25/24})$ values are present among silicates and oxides, and are linked to matrix effects which result from variations of vibrational energies of the bonds involving Mg isotopes in minerals or glasses having different chemical compositions.

β_{inst} and b) and is used to correct the $(^{26}Mg/^{24}Mg)_{bkgcorr}$ ratio. The two Mg-isotope ratios obtained are considered as the "true isotopic ratios" of the sample, in the sense that they are corrected for all ion probe instrumental effects and seem the closest possible to the true values.

3.4 Determination of $(\delta^{25}Mg)_{DSM\ 3}$ and $(\delta^{26}Mg)_{DSM\ 3}$

The $(\delta^{25}Mg)_{DSM\ 3}$ and $(\delta^{26}Mg)_{DSM\ 3}$ values are calculated from the $(^{25}Mg/^{24}Mg)_{true}$ and $(^{26}Mg/^{24}Mg)_{true}$ ratios, respectively (see above), and are expressed with respect to the DSM 3 standard.

The 2σ error on the $\delta^{25}Mg$ value of an individual measurement $(2\sigma_{(\delta^{25}Mg)_{ind-meas}})$ is calculated as the quadratic sum of (i) the external reproducibility determined from repetitive analyses of standards of same matrix as the sample $(2\sigma_{(\delta^{25}Mg)_{std}})$ and (ii) the internal error due to the counting statistic $(2\sigma_{(\delta^{25}Mg)_{bkgcorr}})$ according to:

$$2\sigma_{(\delta^{25}Mg)_{ind-meas}} = \sqrt{\left(2\sigma_{(\delta^{25}Mg)_{std}}\right)^2 + \left(2\sigma_{(\delta^{25}Mg)_{bkgcorr}}\right)^2}$$

The component which dominates by far in the error is the external reproducibility (typically not better than ±0.150‰ for olivine for instance) which is one order of magnitude higher than the counting statistic error (typically better than ±0.021‰ for olivine for instance). The 2σ error on the $\delta^{26}Mg$ value of an individual measurement $(2\sigma_{(\delta^{26}Mg)_{ind-meas}})$ is calculated similarly.

3.5 Calculation of ^{26}Mg excess or deficit and error propagation

The ^{26}Mg excesses or deficits, written in capital delta notation $\Delta^{26}Mg$ (in ‰), are calculated directly from the true isotopic ratios using the following relationship:

$$\Delta^{26}Mg = \left[\frac{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)^{sample}_{true}}{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM\ 3} \times \left[\frac{\left(\frac{^{25}Mg}{^{24}Mg}\right)^{sample}_{true}}{\left(\frac{^{25}Mg}{^{24}Mg}\right)_{DSM\ 3}} \right]^{1/\beta}} - 1 \right] \times 1000,$$

with $\beta = \beta_{Earth}$ or β_{met} (see below), $(^{25}Mg/^{24}Mg)_{DSM\ 3} = 0.126887$, $(^{26}Mg/^{24}Mg)_{DSM\ 3} = 0.139863$. These ratios were calculated from $(\delta^{26}Mg)^{DSM\ 3}_{SRM\ 980} = 3.90\ (\pm 0.03)‰\ (2\ s.e.)$, $(\delta^{26}Mg)^{DSM\ 3}_{SRM\ 980}$ standing for the $\delta^{26}Mg$ of DSM 3, expressed with respect to the SRM 980 international standard.[31,32] However, the isotopic homogeneity of the SRM 980 standard has been challenged.[33] Calculation with $(\delta^{26}Mg)^{DSM\ 3}_{SRM\ 980} = 3.40\ (\pm 0.13)‰$ (ref. 33) results in a 0.007‰ decrease in $\Delta^{26}Mg$ values for extraterrestrial materials (that remains within the error bar of the $\Delta^{26}Mg$ value calculated with $(\delta^{26}Mg)^{DSM\ 3}_{SRM\ 980} = 3.9‰$), whereas no change is seen for terrestrial materials. This is because the β value used to calculate $\Delta^{26}Mg$ values for terrestrial samples is 0.521 (β_{Earth}, corresponding to equilibrium Mg isotopic fractionations[34]), and 0.514 for meteoritic olivines (β_{met}).[35] This value of 0.514 for β_{met} has been shown to describe at best most cosmochemical Mg isotope fractionations since they are kinetic, occurring mostly through evaporation and/or condensation processes.[36,37]

The 2σ internal error (2 s.e. or 2σ) on $\Delta^{26}Mg$ due to counting statistic errors on the $^{26}Mg/^{24}Mg$ and $^{25}Mg/^{24}Mg$ ratios is given by:

$$2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)} = \sqrt{\left(2\sigma_{(\delta^{26}Mg)_{bkgcorr}}\right)^2 + \left(\frac{2}{\beta} \times \sigma_{(\delta^{25}Mg)_{bkgcorr}}\right)^2}$$

with $\beta = \beta_{Earth}$ or β_{met}, and $(\sigma_{(\delta^{25}Mg)_{bkgcorr}})$ and $(\sigma_{(\delta^{26}Mg)_{bkgcorr}})$ the errors on the isotope ratios due to counting statistic, typically for an olivine ±0.014‰ and ±0.021‰, respectively. To be conservative, the correlation of errors between the $^{26}Mg/^{24}Mg$ and $^{25}Mg/^{24}Mg$ ratios are not taken into account since it could tend to artificially decrease the errors. Note that the relationship between the errors on the isotope ratios and the errors on the delta values is given, for instance for $\delta^{25}Mg$, by:

$$\sigma_{(^{25}Mg/^{24}Mg)} = \frac{0.12663}{10^3} \times \sigma_{(\delta^{25}Mg)}$$

The 2σ error on the $\Delta^{26}Mg$ value of an individual measurement $(2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{ind-meas}})$ is then calculated as the quadratic sum of (i) the external reproducibility determined from repetitive analyses of standards $(2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{std}})$ which is of ±0.010‰ for the session shown in Fig. 2 for example, and (ii) the internal error due to the counting statistic according to:

$$2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{ind-meas}} = \sqrt{\left(2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{std}}\right)^2 + \left(2\sigma_{(\delta^{26}Mg)_{bkgcorr}}\right)^2 + \left(\frac{2}{\beta} \times \sigma_{(\delta^{25}Mg)_{bkgcorr}}\right)^2}.$$

When several measurements (n), *e.g.* different spots in the same object (such as an isolated olivine or a chondrule), give $\Delta^{26}Mg$ values which are identical within $\pm 2\sigma$ then a mean $\Delta^{26}Mg$ value is calculated for this sample as the weighted mean of the n measurements. The 2σ error associated with this weighted mean is given by:

$$2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{weighted-mean}} = 2 \times \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{(\sigma_i^2)_{(\Delta^{26}Mg)_{ind-meas}}}}}$$

Finally an important comment must be made concerning the differences between the errors on the $\delta^{25}Mg$ and $\delta^{26}Mg$ values and the error on the $\Delta^{26}Mg$ value. Because variations of mass fractionation follow the instrumental fractionation law (in the three Mg isotopes diagram) they do not introduce errors on $\Delta^{26}Mg$ values. Thus for olivines values of $(2\sigma_{(\Delta^{26}Mg)_{ind-meas}})$ are typically of 0.06‰ while values of $(2\sigma_{(\delta^{25}Mg)_{ind-meas}})$ or $(2\sigma_{(\delta^{26}Mg)_{ind-meas}})$ are of 0.20‰ and 0.39‰, respectively, for the session shown in Fig. 2. An interesting

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2013

application of this observation is that several Δ^{26}Mg measurements can be made on a small grain (*e.g.* <150 μm) successively at the same spot (*i.e.* by depth profiling). This is a way to improve the precision on the Δ^{26}Mg value when the grain is too small to make several analyses at different locations. Fig. 3b shows the results of seven such depth profiles made on San Carlos olivines (each depth profile corresponds to five to seven successive analyses). Each depth profile gives Δ^{26}Mg values of 0‰ within their 2 s.e. of typically ±0.015‰ (the 2 s.d. for each spot varying from 0.028‰ to 0.034‰) despite a significant change of instrumental fractionation with depth in the sample, which results in a range of variation for δ^{25}Mg and δ^{26}Mg values of 0.4‰ and 0.8‰, respectively (Fig. 3a and Table 2).

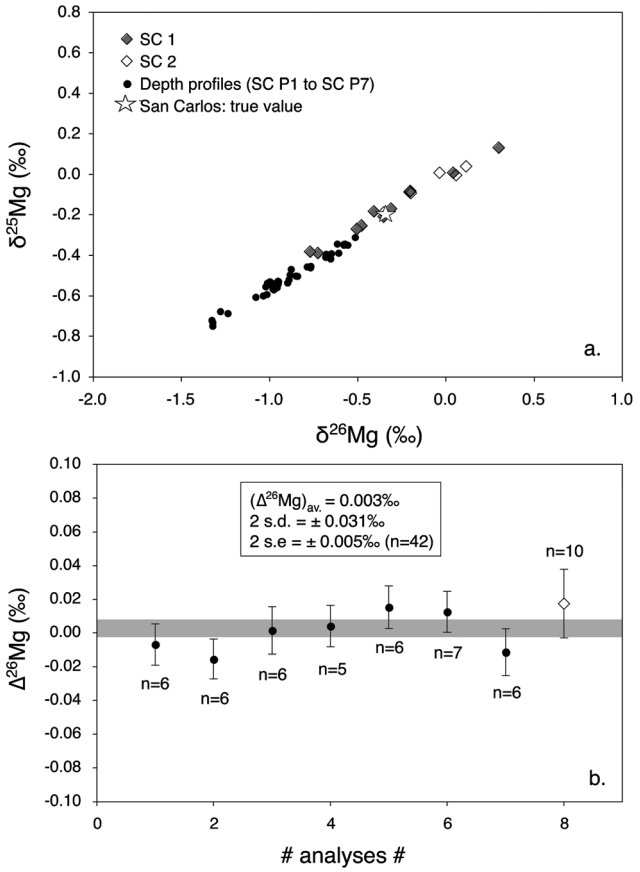


Fig. 3 Mg isotopic compositions of San Carlos olivines (Fo#88) measured using two different protocols: either single measurements at different spots (black (SC1) and open (SC2) diamonds, corresponding to two different separated San Carlos olivine grains) or depth profiles (black dots). All data are corrected for matrix effects. The true Mg-isotope composition of San Carlos olivines is also plotted (open star). (a) Three Mg-isotope diagram showing that the two types of data follow the same fractionation law (even if the fractionation is in average stronger for depth profiles). Error bars, typically better than ±0.11‰ on δ^{25}Mg values and ±0.22‰ on δ^{26}Mg values for this analytical session, are not shown for simplicity. (b) Averages of analyses made by depth profiles at different spots (*n* is the number of analyses in a given depth profile, black dots) compared to the average of the single analyses (n = 10) made at different spots (open diamond). Both types of measurements show Δ^{26}Mg values correctly determined at 0‰ within 2 s.e. Thus, depth profiles can be used in small samples to obtain a precision on Δ^{26}Mg values similar to that obtained from averaging several analyses made at different locations.

3.6 Precision reached for the determination of ^{26}Mg excess or deficit

Fig. 4 shows typical results of Δ^{26}Mg measurements for two international and one in-house standards run during one analytical session. The standards show no significant excess or deficit in ^{26}Mg, consistent with their terrestrial origin. The external reproducibility is better than ±0.04‰ (2 s.d., $n = 23$) and the 2σ error on the mean of all analyses of standards is ±0.018‰ (2 s.e., $n = 23$).

The major source of errors on Δ^{26}Mg values that can be identified in the procedure described here, if an improper treatment of the data is performed, is the correction for instrumental fractionation. Because the instrumental fractionation law is always slightly different from the cosmochemical mass fractionation law and from the terrestrial mass fractionation law, an over-correction or an under-correction of instrumental fractionation (due to a poor calibration of matrix effects) will result in an error on Δ^{26}Mg value (Fig. 5). For instance, correcting for an improper Fo content (*e.g.* Fo#100 instead of Fo#88 for San Carlos olivines) leads to an absolute error on Δ^{26}Mg value of ~±5 ppm. Similarly, using an improper β value (*e.g.* β_{met} instead of β_{Earth} for San Carlos olivines) can lead to a maximum absolute error of ~±30 ppm on Δ^{26}Mg (Fig. 5 and Table 3).

3.7 Al and Mg relative ion yields

When the ^{26}Mg excesses in meteoritic samples are presumed to be due to the *in situ* decay of short-lived ^{26}Al, isochron diagrams are built to determine the ^{26}Al/^{27}Al ratio at the time of isotopic closure. For that, the ^{27}Al/^{24}Mg ratios must be determined very precisely in order to minimize the error on the ^{26}Al/^{27}Al (*e.g.* an error of ±1.3% (see below) in a CAI with ^{26}Al/^{27}Al = 5×10^{-5} introduces an error of ~±1.3% on the ^{26}Al/^{27}Al ratio). Because elemental secondary ion yields show strong differences between different elements (and different matrices) that cannot be predicted precisely enough from theoretical grounds,[38] they must be calibrated precisely using a set of standards that covers the chemical variability of the samples to analyze.

The Al/Mg relative yield is defined by the ratio between the measured and the true Al/Mg (or ^{27}Al/^{24}Mg) ratios:

$$\text{Yield}_{(\text{Al/Mg})} = \left(\frac{^{27}\text{Al}}{^{24}\text{Mg}}\right)_{\text{meas}} \Big/ \left(\frac{^{27}\text{Al}}{^{24}\text{Mg}}\right)_{\text{true}}$$

Thus the Al/Mg yield is determined from analyses of international and in-house standards and can then be used to correct measurements of samples. Results of the calibration of the Al/Mg yield for various silicates and oxides are then shown in Table 1. Note that all silicates show (for this analytical session) an averaged Al/Mg yield of 0.77 (±0.05, 2 s.d.) with an associated 2 s.e. of 1.3% ($n = 28$), while oxides such as hibonites show significantly different yields (0.629 (±0.001, 1 s.e.) in this session). Minerals that contain trace amounts of Al, such as olivine, show the same Al/Mg yield as Al-rich silicates within the error (1.00 (±0.30, 1 s.e.) for olivine from the Eagle Station pallasite, having a Al_2O_3 content of ~0.0027 wt%).

Table 2 Mg isotopic compositions of olivines from the San Carlos terrestrial reference material (Fo#88)

Name	Description	δ^{25}Mg (‰)	2 s.e	δ^{26}Mg (‰)	2 s.e	Δ^{26}Mg (‰)	2 s.e	*n*
SC 1	Separated grain	−0.180	0.103	−0.343	0.206	0.017	0.020	10
SC 2	Separated grain	−0.058	0.059	−0.118	0.126	−0.006	0.023	7
Average						*0.007*	*0.015*	*17*
SC P1	Separated grain – profile no. 1	−0.514	0.029	−0.912	0.067	−0.007	0.012	6
SC P2	Separated grain – profile no. 2	−0.522	0.032	−0.939	0.078	−0.015	0.012	6
SC P3	Separated grain – profile no. 3	−0.493	0.049	−0.862	0.092	0.002	0.014	6
SC P4	Separated grain – profile no. 4	−0.346	0.025	−0.582	0.043	0.004	0.012	5
SC P5	Separated grain – profile no. 5	−0.379	0.024	−0.631	0.035	0.015	0.013	6
SC P6	Separated grain – profile no. 6	−0.552	0.026	−0.969	0.048	0.013	0.012	7
SC P7	Separated grain – profile no. 7	−0.694	0.042	−1.263	0.079	−0.011	0.014	6
Average						*0.003*	*0.005*	*42*
Average						**0.002**	**0.009**	

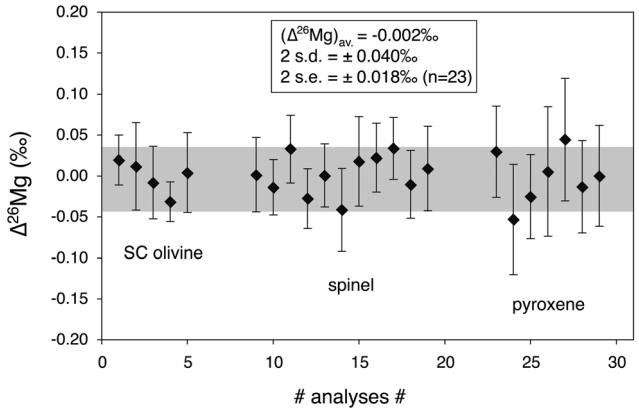


Fig. 4 ^{26}Mg excess or deficit (expressed with the Δ^{26}Mg notation, see text) obtained for three reference materials with different chemical compositions (the same as in Fig. 2) measured within one analytical session ($n = 23$). They show no significant excess or deficit in ^{26}Mg, consistent with their terrestrial origin. The typical external reproducibility (2 s.d.) is better than ±0.04‰ while the 2σ error of each individual measurement is typically better than ±0.06‰. The 2σ error on the mean of all analyses of reference materials (2 s.e.) is better than ±0.02‰.

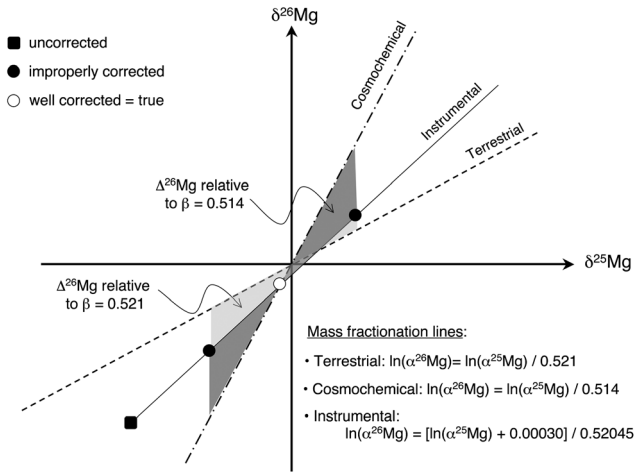


Fig. 5 Schematic effect in a three Mg isotope diagram of an improper correction for instrumental isotopic fractionation on the determination of the Δ^{26}Mg value of meteoritic samples. The open dot stands for the isotopic composition after appropriate corrections (see text). In this example no ^{26}Mg excess is obtained since the open dot is sitting on the cosmochemical fractionation line (see text). The two black dots represent wrong corrections of instrumental fractionation in which the matrix effect was under- or over-estimated: this results in "wrong" apparent ^{26}Mg excess or deficit relative to the cosmochemical line (dark grey field). Using erroneously the terrestrial line instead of the cosmochemical line also results in "wrong" ^{26}Mg excess or deficit (light grey field).

The 2σ error on the ^{27}Al/^{24}Mg ratio is calculated for an individual measurement by summing in a quadratic way the counting error (typically ±2% (2 s.e.) relative in an olivine and ±0.2% (2 s.e.) in a mineral like spinel where Al and Mg are major elements) and the two sigma external reproducibility on the standards (typically ±8% (2 s.e.) in an olivine and ± 1.2% (2 s.e.) in an Al-rich mineral).

4 Examples of the implications of high precision Mg isotopic analyses of components of chondritic meteorites

Using this method, the construction of high precision ^{26}Al isochrons for chondrules and CAIs is within the reach of *in situ* analysis using ion microprobes. Both the slope (from which the initial $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ ratio is deduced) and the $(\delta^{26}Mg^*)_0$ intercept (this notation standing for ^{26}Mg excesses or deficits linked to ^{26}Al *in situ* decay) can be precisely determined. This gives theoretically access to the crystallization age (calculated from the $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ ratio), and to the ^{26}Al model age of the precursors (calculated from the $(\delta^{26}Mg^*)_0$ value with an appropriate evolution model).

Table 3 Effect on the instrumental fractionation of an improper matrix effect correction on San Carlos olivines (Fo#88). The use of an improper Fo content and/or an improper β (β_{Earth} or β_{met}) value both impacts upon the final Δ^{26}Mg value (see text). The 2 s.e. on Δ^{26}Mg values is ±0.024‰ whatever the case. Fo# = MgO/(FeO + MgO) (wt%/wt%)

		Δ^{26}Mg (‰)	
	δ^{25}Mg (‰)	$\beta_{Earth} = 0.521$	$\beta_{met} = 0.514$
Fo#79	−0.997	−0.010	0.016
Fo#88	−0.058	−0.006	−0.004
Fo#100	1.199	−0.001	−0.031

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2013

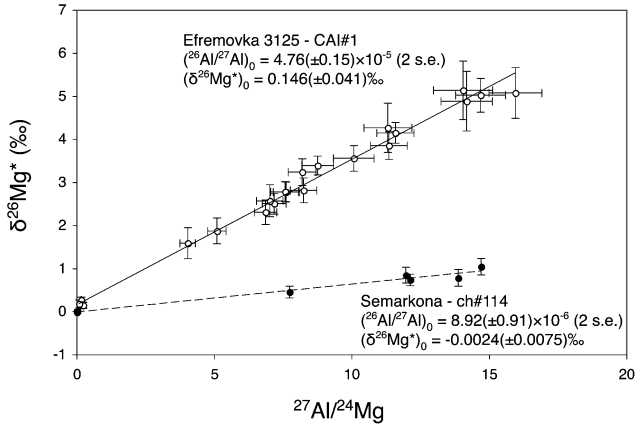


Fig. 6 Two ^{26}Al isochrons measured for one CAI from the Efremovka CV3 carbonaceous chondrite (MSWD = 1.15, data from Mishra and Chaussidon, 2012) and for one chondrule from the Semarkona LL3 ordinary chondrite (MSWD = 0.71, data from Villeneuve *et al.*, 2009). A gap ranging from 1.2 to 4 Myr between the ^{26}Al ages of CAIs and chondrules is generally deduced from ^{26}Al studies assuming a homogeneous distribution of ^{26}Al and Mg isotopes in the accretion disk.

Fig. 6 shows as an example of two ^{26}Al isochrons measured for one CAI from the Efremovka CV3 carbonaceous chondrite (data from Mishra and Chaussidon[39]) and for one chondrule from the Semarkona LL3 ordinary chondrite.[8] The CAI isochron has a $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ of 4.76 (±0.15) × 10^{-5} and a $(\delta^{26}Mg^*)_0$ of 0.146 (±0.041)‰, while the chondrule isochron has a $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ of 8.92 (±0.91) × 10^{-6} and a $(\delta^{26}Mg^*)_0$ of −0.0024 (±0.0075)‰. If interpreted in a simple model considering that there was a time zero when the inner accretion disk was homogenized to $(^{26}Al/^{27}Al)_i = 5.23 \times 10^{-5}$ and $(\delta^{26}Mg^*)_i = -0.038$‰,[5,6,8] the two isochrons imply that the last melting/crystallization event for the CAI and the chondrule took place $0.10^{+0.03}_{-0.03}$ Myr and $1.86^{+0.11}_{-0.10}$ Myr, respectively, after the time zero. A 1.2 to 4 Myr age difference between CAIs and chondrules is a general conclusion of ^{26}Al studies interpreted under the assumption of an homogeneous distribution of ^{26}Al in the inner solar system,[8] which would be consistent with the latest accretion models considering progressive gravitational collapse of mm sized particles concentrated by turbulence in the nebular gas (see review by Dauphas and Chaussidon[40]).

The different $(\delta^{26}Mg^*)_0$ observed for the CAI and the chondrule can be understood as reflecting different origins and histories for their precursors. The simplest model would be for the chondrule that the precursors were condensed from the nebular gas at 1.86 Myr (age given by the $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ of the chondrule isochron): ^{26}Al decay in the nebular gas with a $^{27}Al/^{24}Mg$ of 0.101 for 1.86 Myr would result in a $\delta^{26}Mg^*$ of −0.007‰. For the CAI, the simplest model is that its precursors were condensed at time zero and then evolved in a closed system with the bulk $^{27}Al/^{24}Mg$ ratio of the CAI of 6.3, leading to the build up of a $\delta^{26}Mg^*$ of 0.146‰ in 0.10 Myr. However more complicated scenarios are possible[13,35] depending on the model considered.

High precision Mg-isotope measurements are also possible for Mg-rich and Al-poor phases (*i.e.* phases with a low Al/Mg ratio). This is the case for Mg-rich refractory olivines (either isolated olivines or olivines in porphyritic type I chondrules), whose ^{26}Al model ages could be constrained. These Mg-rich olivines may have various origins. Because they are virtually devoid of Al no radiogenic in-growth of ^{26}Mg takes place, so that their Mg isotopic composition will reflect that of their source, *i.e.* the nebular gas from which they condensed, the chondrule melt from which they crystallized,[41–43] or the planetesimal mantle from which they crystallized.[44–48] For a given model, the precision on the ^{26}Al model age calculations of these Mg-rich refractory olivines is highly dependent on the precision on both the Δ^{26}Mg value and the $^{27}Al/^{24}Mg$ ratio. For instance for a parent melt with a $^{27}Al/^{24}Mg$ ratio of 2.5, a precision of ±0.016‰ on Δ^{26}Mg leads to a precision on the age of ±0.02 Ma (data from Luu *et al.*[49]).

5 Conclusion

The analytical protocol and data reduction process described in this study allow high precision to be reached for Mg isotopic measurements ($^{25}Mg/^{24}Mg$ and $^{26}Mg/^{24}Mg$ ratios, as well as ^{26}Mg excess) by MC-SIMS. This method minimizes analytical bias on the final Mg-isotope results, which is very important at the level of precision targeted in cosmochemistry (better than 10 ppm absolute error on the calculation of the final ^{26}Mg excess or deficit).

This new possibility of reaching very high precision for Mg-isotope analyses opens new perspectives in geo- and cosmochemistry fields. For instance natural processes such as biomineralization could be better understood by more accurately constraining the induced fractionation.

Acknowledgements

The authors want to thank Laurent Tissandier for providing the Bacati glass. This work was supported by grant from European Research Council (ERC grant FP7/2007–2013 Grant Agreement no. [226846] Cosmochemical Exploration of the first two Million Years of the Solar System—CEMYSS). This is CRPG-CNRS contribution n°2206.

References

1 A. Bouvier and M. Wadhwa, *Nat. Geosci.*, 2010, **3**, 637–641.
2 Y. Amelin, A. N. Krot, I. D. Hutcheon and A. A. Ulyano, *Science*, 2002, **297**, 1678–1683.
3 J. Connelly, Y. Amelin, A. N. Krot and M. Bizzarro, *Astrophys. J.*, 2008, **675**, L121–L124.
4 T. Lee, D. A. Papanastassiou and G. J. Wasserburg, *Geophys. Res. Lett.*, 1976, **3**, 109–112.
5 K. Thrane, M. Bizzarro and J. A. Baker, *Astrophys. J.*, 2006, **646**, L159–L162.
6 B. Jacobsen, Q. Z. Yin, F. Moynier, Y. Amelin, A. N. Krot, K. Nagashima, I. D. Hutcheon and H. Palme, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, **272**, 353–364.
7 K. Lodders, *Astrophys. J.*, 2003, **591**, 1220–1247.
8 J. Villeneuve, M. Chaussidon and G. Libourel, *Science*, 2009, **325**, 985–988.

9 K. K. Larsen, A. Trinquier, C. Paton, M. Schiller, D. Wielandt, M. A. Ivanova, J. N. Connelly, A. Nordlund, A. N. Krot and M. Bizzarro, *Astrophys. J.*, 2011, **735**, L37.

10 M. Bizzarro, C. Paton, K. Larsen, M. Schiller, A. Trinquier and D. Ulfbeck, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 565–577.

11 J. Villeneuve, M. Chaussidon and G. Libourel, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, **301**, 107–116.

12 G. J. MacPherson, E. S. Bullock, P. E. Janney, N. T. Kita, T. Ushikubo, A. M. Davis, M. Wadhwa and A. N. Krot, *Astrophys. J.*, 2010, **711**, L117–L121.

13 G. J. MacPherson, N. T. Kita, T. Ushikubo, E. S. Bullock and A. M. Davis, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, **331–332**, 43–54.

14 N. T. Kita and T. Ushikubo, *Meteorit. Planet. Sci.*, 2012, **47**, 1108–1119.

15 N. T. Kita, T. Ushikubo, K. B. Knight, R. A. Mendybaev, A. M. Davis, F. M. Richter and J. H. Fournelle, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, **86**, 37–51.

16 *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends*, ed. A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer and H. W. Werner, Wiley, New York, 1987, p. 1227.

17 E. de Chambost, F. Hillion, B. Rasser and H. N. Migeon, in *SIMS VIII Proceedings*, ed. A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tumpner and H. W. Werner, New York, John Wiley, 1991, pp. 207–210.

18 E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, E. L. Garner and W. R. Shields, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 1966, **70**, 453–458.

19 R. C. Ogliore, G. R. Huss and K. Nagashima, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2011, **269**, 1910–1918.

20 E. de Chambost, *User's Guide for Multicollector Cameca IMS 1270*, Cameca, Courbevoie, France, 1997.

21 D. A. Ionov, I. V. Ashchepkov, H.-G. Stosch, G. Witt-Eickschen and H. A. Seck, *J. Petrol.*, 1993, **34**, 1141–1175.

22 S. Decitre, PhD thesis, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS), Nancy, 2000.

23 S. Gao, X. Liu, H. Yuan, B. Hattendorf, D. Günther, L. Chen and S. Hu, *Geostand. Newsl.*, 2002, **26**, 181–196.

24 W. Yang, F.-Z. Teng and H.-F. Zhang, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, **288**, 475–482.

25 F.-Z. Teng, W.-Y. Li, S. Ke, B. Marty, N. Dauphas, S. Huang, F.-Y. Wu and A. Pourmand, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, **74**, 4150–4166.

26 E. Deloule, C. France-Lanord and F. Albarède, in *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*, ed. H. P. Taylor, Jr, J. R. O'Neil and I. R. Kaplan, 1991, pp. 53–62.

27 E. D. Young and A. Galy, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2004, **55**, 197–230.

28 K. R. Ludwig, *ISOPLOT 3: a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*, Berkeley Geochronology Centre Special Publication, vol. 4, 2003, p. 74.

29 F. Albarède and B. Beard, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2004, **55**, 113–152.

30 L. A. Leshin, A. E. Rubin and K. D. McKeegan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, **61**, 835–845.

31 A. Galy, N. S. Belshaw, L. Halicz and R. K. O'Nions, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2001, **208**, 89–98.

32 E. B. Boulou-Bi, N. Vigier, A. Brenot and A. Poszwa, *Geostand. Geoanal. Res.*, 2009, **33**, 95–109.

33 A. Galy, O. Yoffe, P. E. Janney, R. W. Williams, C. Cloquet, O. Alard, L. Halicz, M. Wadhwa, I. D. Hutcheon, E. Ramon and J. Carignan, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1352–1356.

34 E. D. Young, A. Galy and H. Nagahara, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, **66**, 1095–1104.

35 A. M. Davis, F. M. Richter, R. A. Mendybaev, P. E. Janney, M. Wadhwa and K. D. McKeegan, *36th Lunar Planet. Inst. Conf.*, League City, Texas, 2005.

36 A. M. Davis, A. Hashimoto, R. N. Clayton and T. K. Mayeda, *Nature*, 1990, **347**, 655–658.

37 A. M. Davis and F. M. Richter, in *Treatise on Geochemistry, Vol. 1: Meteorites, Planets, and Comets*, ed. A. M. Davis, H. D. Holland and K. K. Turekian, Oxford, Elsevier-Pergamon, 2003, pp. 407–430.

38 R. W. Hinton, *Chem. Geol.*, 1990, **83**, 11–25.

39 R. K. Mishra and M. Chaussidon, *43rd Lunar Planet. Sc. Conf.*, Texas, 2012.

40 N. Dauphas and M. Chaussidon, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2011, **39**, 351–386.

41 N. G. Rudraswami, T. Ushikubo, D. Nakashima and N. T. Kita, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, **75**, 7596–7611.

42 H. Nagahara, *Nature*, 1981, **292**, 135–136.

43 R. H. Jones, in *International Conference: Chondrules and the Protoplanetary Disk*, ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott, Cambridge University Press, 1996, pp. 163–172.

44 L. Tissandier, G. Libourel and F. Robert, *Meteorit. Planet. Sci.*, 2002, **37**, 1377–1389.

45 G. Libourel, A. N. Krot and L. Tissandier, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, **251**, 232–240.

46 G. Libourel and A. N. Krot, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, **254**, 1–8.

47 M. Chaussidon, G. Libourel and A. N. Krot, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, **72**, 1924–1938.

48 G. Libourel and M. Chaussidon, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, **301**, 9–21.

49 T.-H. Luu, M. Chaussidon and J.-L. Birck, *43rd Lunar Planet. Sc. Conf.*, Texas, 2012.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2013

Chapitre 3

Résultats : chondres, olivines réfractaires, différenciation planétaire

Les développements analytiques mis en place au cours de cette thèse et présentés dans le chapitre précédent nous ont permis d'aborder des problèmes cosmochimiques tels qu'essayer de mieux comprendre la formation et l'histoire des chondres, l'origines des olivines réfractaires et leur possible présence parmi les précurseurs des chondres, ou encore les processus de différenciation planétaire (en prenant l'exemple de la pallasite Eagle Station) avec l'idée que les olivines réfractaires pourraient s'être formées dans le manteau de planétésimaux différenciés très tôt.

3.1 Résumé des principaux résultats

3.1.1 Sur l'origine et la formation des chondres

Si les chondres présentent, dans l'ensemble, une minéralogie assez simple, avec principalement de l'olivine, du pyroxène et de la mésostase, leur diversité texturale est remarquable : chondres porphyriques, chondres à olivine barrée, chondres à pyroxène radié, chondres cryptocristallins, chondres granulaires à olivine et/ou pyroxène, chondres métalliques. Certains auteurs ont proposé que cette diversité texturale résulterait d'une variabilité dans les conditions de formation des chondres, avec par exemple des durées de chauffe et/ou de cristallisation différentes, ou encore des environnements de formation différents avec des interactions gaz-liquide par endroits (e.g. Cohen et al. [2004], Libourel et al. [2006]). D'autres expliquent cette diversité texturale des chondres par une diversité de leurs précurseurs, d'un point de vue de leur composition chimique ou de la taille des grains (e.g. Connolly Jr. et al. [1998], Hewins and Fox [2004]).

Notre approche a été d'étudier les chondres du point de vue du temps, par la systématique ^{26}Al-^{26}Mg, afin de préciser (i) la nature, l'origine des précurseurs des chondres et leur âge de condensation, mais aussi (ii) les intervalles de temps entre la formation des chondres et le dernier épisode de fusion, et enfin (iii) si l'évolution de ces objets a eu lieu en système ouvert ou fermé.

Les datations des chondres existent dans la littérature, mais les âges de formation reportés sont contradictoires (Fig. 3.1). Ainsi, les âges ^{26}Al semblent montrer l'existence d'un intervalle de temps de 1 à 4 Ma entre la formation des CAIs et celle des chondres (e.g. Villeneuve et al. [2009], Kita and Ushikubo [2012]), alors que des datations récentes Pb-Pb corrigées de l'U semblent au contraire indiquer que la formation des chondres aurait débuté en même temps que celle des CAIs [Connelly et al., 2012].

Pour essayer de résoudre cette apparente incohérence, 14 chondres de la météorite Allende (CV3) ont été étudiés pour leur composition isotopique en Mg (δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et δ^{26}Mg*), en roche totale par HR-MC-ICPMS (Neptune à l'IPG Paris et Neptune Plus au CRPG-CNRS Nancy) et en in-situ par sonde ionique (ims 1270 et ims 1280HR2, au CRPG-CNRS Nancy). Les chondres analysés incluent des chondres porphyriques (PO et PP) de type I (pauvre en FeO), mais aussi des chondres à olivines barrées (Fig. 3.2).

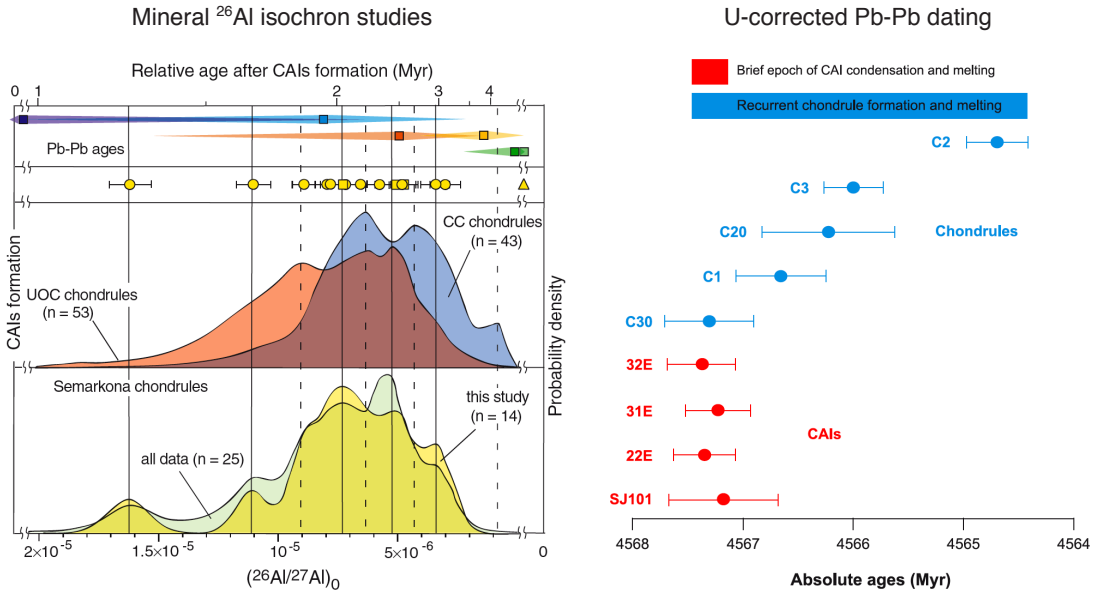


Figure 3.1 – Les datations existantes ne s'accordent pas sur l'âge de formation des chondres : (a) décalée de 1 à 4 Ma par rapport aux CAIs comme suggérées par les isochrones minérales ^{26}Al ou (b) contemporaine à la formation des CAIs comme suggérées par des datations Pb-Pb récentes ?

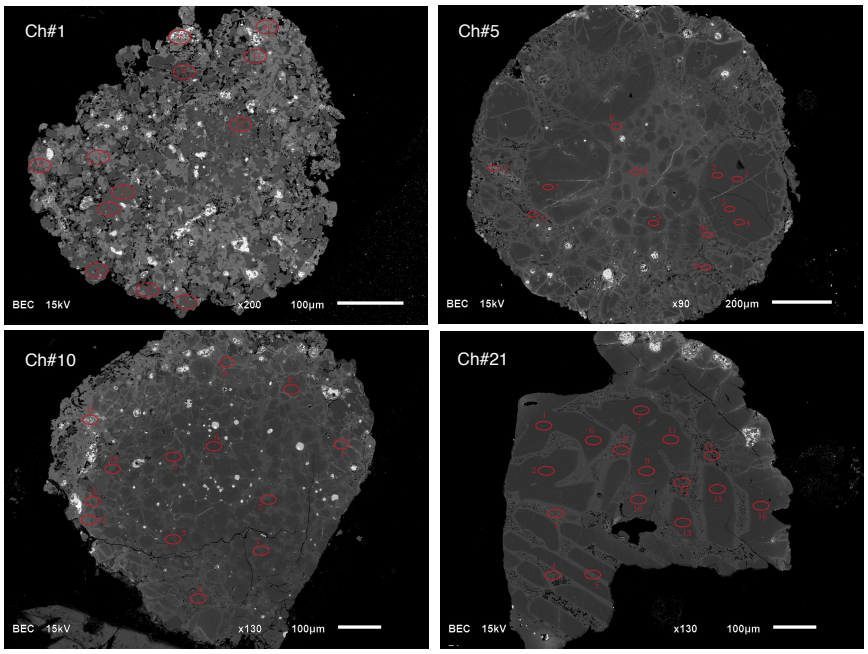


Figure 3.2 – Images en électrons rétrodiffusés de certains chondres analysés au cours de cette thèse, pour leur composition isotopique en Mg (δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et δ^{26}Mg*), en roche totale et en in-situ. Les ellipses rouges représentent les points de sonde ionique.

Les mesures des compositions isotopiques en Mg en roche totale par spectrométrie de masse à source plasma

Les mesures des compositions isotopiques en Mg en roche totale de ces 14 chondres montrent un résultat remarquable, à savoir que tous les points s'alignent sur une droite dans un diagramme isochrone (Fig. 3.3), de pente $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.}$ = 1.20(±0.13)×10^{-5} et d'initial $(\delta^{26}Mg^*)_{b.i.}$ = -0.005(±0.012)‰ (MSWD = 0.92).

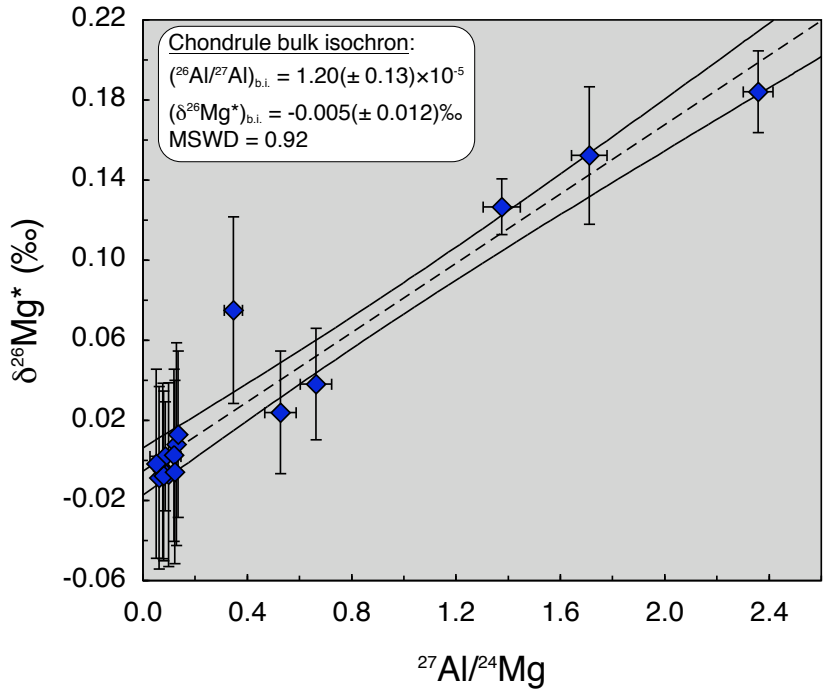


FIGURE 3.3 – L'isochrone ^{26}Al en roche totale mise en évidence dans cette étude de 14 chondres de la météorite Allende (CV3) se caractérise par une pente $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.}$ de 1.20(±0.13)×10^{-5} et un initial $(\delta^{26}Mg^*)_{b.i.}$ de -0.005(±0.012)‰ (MSWD = 0.92).

Cette isochrone n'est pas sans rappeler l'isochrone en roche totale des CAIs, de pente $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ = 5.25(±0.12)×10^{-5} et d'initial $(\delta^{26}Mg^*)_0$ = -0.034(±0.032)‰ (recalculées à partir des données de Jacobsen et al. [2008] et Larsen et al. [2011]). Il a été conclu de cette isochrone que toutes les CAIs se seraient formées en même temps, puis auraient évolué en système fermé sur une courte période de temps (< 40 ka d'après Jacobsen et al. [2008], < 4 ka d'après Larsen et al. [2011]). Un parallèle entre les deux isochrones en roche totale aboutirait à la conclusion que, tout comme pour les CAIs, tous les chondres se seraient formés en même temps, 1.52(±0.12) Ma après les CAIs, et auraient ensuite évolué en système fermé sur une courte période de temps (< 150 kyr d'après nos données, en considérant une erreur sur l'initial de ± 12 ppm quand le rapport $^{26}Al/^{27}Al$ valait 1.20(±0.13)×10^{-5}, et pour un rapport $^{27}Al/^{24}Mg$ moyen en roche totale de 1). Cependant, est-ce vraiment le cas, i.e. est-ce que tous les chondres se sont vraiment formés en même temps, sachant que des datations Pb-Pb semblent avoir mis en évidence l'existence de chondres plus anciens.

En combinant nos données avec les données existantes dans la littérature (Fig. 3.4), il apparaît qu'en réalité notre isochrone de chondres en roche totale n'est clairement définie "que" par 7 chondres (3 de notre étude, 2 de Bizzarro et al. [2004], un de Galy et al. [2000] et un de Villeneuve et al. [2009]). En réalité, un grand nombre de chondres (les chondres "normaux", pauvres en Al ($^{27}Al/^{24}Mg < 0.2$)) se situe à la fois sur l'isochrone en roche totale des CAIs et sur celle des chondres, ce qui ne permet pas de conclure quant à leur âge de formation. Neuf chondres (un de notre étude et 8 de Bizzarro et al. [2004]) se situent cependant clairement sur l'isochrone des CAIs. Enfin, 5 chondres (4 de Bizzarro et al. [2004] et un de Villeneuve et al. [2009]) se situent entre les deux isochrones. Le point important à noter ici est qu'absolument aucun chondre ne se

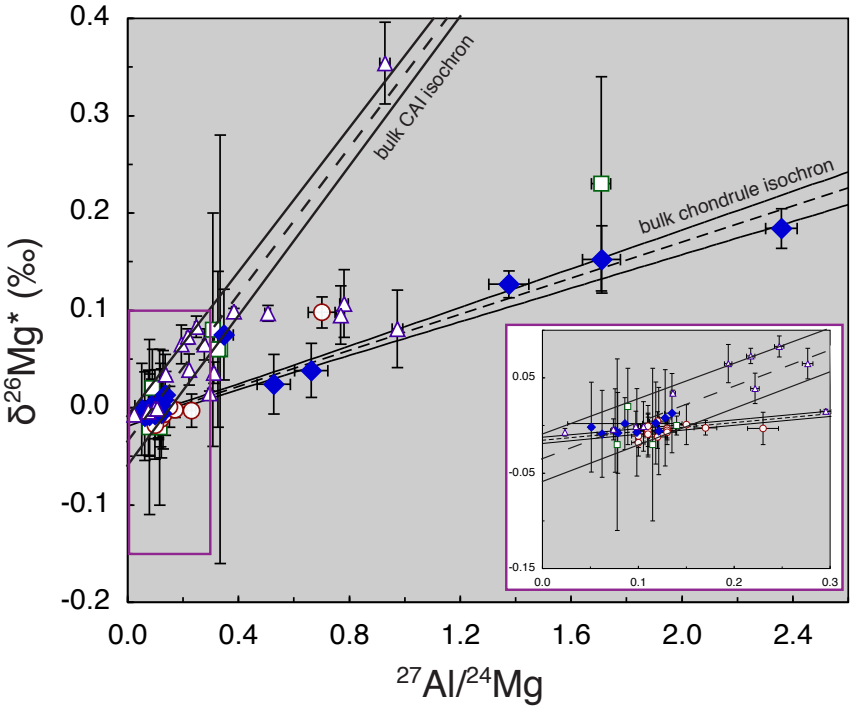


Figure 3.4 – L'ensemble des données de chondres disponibles montre qu'aucun chondre ne se situe en-dessous de l'isochrone définie dans notre étude (cf. Fig. 3.3). La formation des chondres a ainsi pu débuter en même temps que celle des CAIs, mais ne s'est pas étendue au-delà de 1.52($\pm$0.12) Ma après les CAIs. Les diamants bleus correspondent aux données de notre étude, les carrés verts aux données de Galy et al. [2000], les triangles violets à celles de Bizzarro et al. [2004] et les ronds rouges aux données de Villeneuve et al. [2009].

situe en dessous de l'isochrone en roche totale des chondres définie dans notre étude. Ainsi, les données semblent montrer que la formation des chondres aurait en fait commencé en même temps que celle des CAIs, pour se finir $\approx$ 1.5 Ma plus tard.

La suite logique de notre étude a été de nous intéresser aux précurseurs de ces chondres, notamment à leur âge de formation. Cette question n'est pas triviale. En effet, il n'est pas à

exclure que, par exemple, pour des chondres formés 1.5 Ma après les CAIs, leurs précurseurs aient pu se condenser contemporainement aux CAIs. L'idée a donc été d'essayer de déterminer si la condensation des précurseurs des chondres a eu lieu de manière épisodique ou continue durant les premiers 1.5 Ma de l'histoire du Système Solaire.

Les mesures des compositions isotopiques en Mg en in-situ par sonde ionique

Pour répondre à cette question, des mesures des compositions isotopiques du Mg in-situ ont été réalisées pour 8 des 14 chondres d'Allende discutés précédemment, et ce dans le but d'obtenir des isochrones minérales ^{26}Al (Fig. 3.5 a) et de recalculer les âges modèles ^{26}Al de condensation des précurseurs.

A une exception près, les isochrones minérales ^{26}Al reportées montrent un rapport $(^{26}\mathrm{Al}/^{27}\mathrm{Al})_i$ compris entre $3.48(\pm5.71)\times10^{-6}$ et $2.59(\pm1.53)\times10^{-5}$, c'est-à-dire inférieur ou égal à la pente de l'isochrone en roche totale des chondres, en tenant compte des barres d'erreur (Fig. 3.5 b). Un tel résultat est attendu, considérant qu'après leur formation à partir de précurseurs solides (cet âge de formation étant donné par l'isochrone en roche totale), les chondres ont subi un, ou plusieurs, épisode(s) de chauffe, et que les isochrones minérales datent en fait le dernier épisode de fusion/recristallisation. Considérant une évolution en système fermé de ces chondres, les pentes des isochrones minérales se traduisent par des âges de fusion/recristallisation compris entre $0.73^{+0.93}_{-0.48}$ Ma et $1.86^{+1.30}_{-0.56}$ Ma après les CAIs.

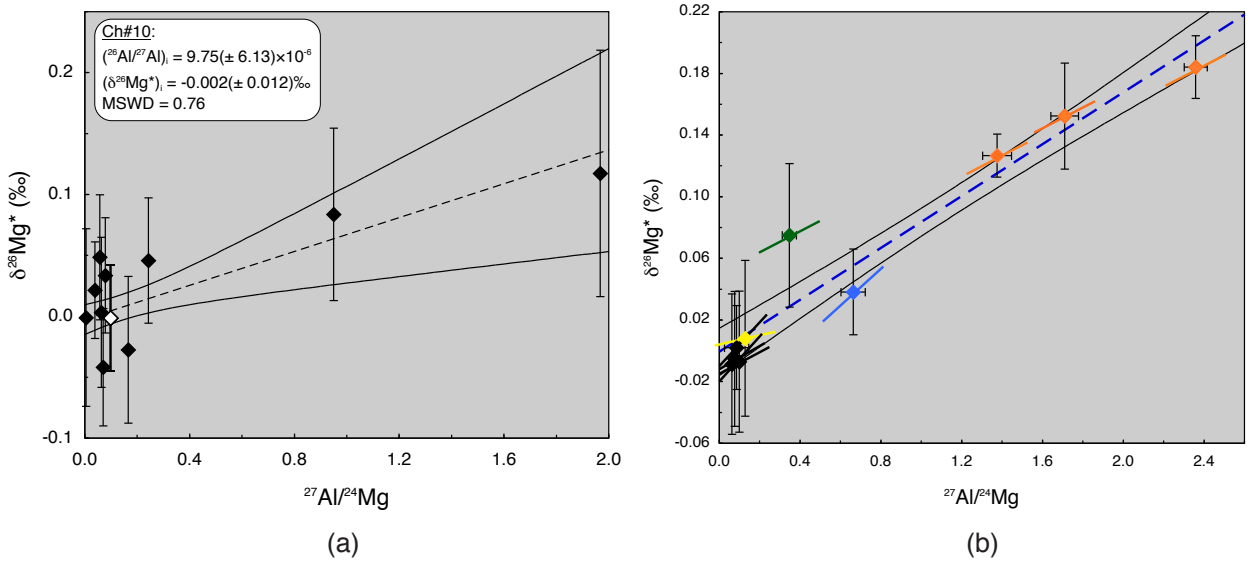


FIGURE 3.5 – (a) Exemple d'une isochrone minérale ^{26}Al de chondre, définie par les diamants noirs. A noter que la donnée en roche totale (diamant blanc) s'aligne parfaitement sur cette isochrone minérale. (b) De manière générale, les isochrones minérales (traits pleins) présentent des pentes inférieures ou égales à celle de l'isochrone en roche totale (pointillés bleus), comme attendu.

En reportant les pentes $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ et initiaux $(\delta^{26}Mg^*)_i$ des différentes isochrones minérales dans un diagramme d'évolution, il est possible de recalculer les âges modèles ^{26}Al d'extraction des précurseurs des chondres, par comparaison avec la courbe de croissance théorique des isotopes du Mg dans le Système Solaire (Fig. 3.6). Le chemin d'évolution rétrograde d'un chondre, du dernier épisode de haute température à l'extraction de ses précurseurs du gaz nébulaire, est déterminé en utilisant le rapport $^{27}Al/^{24}Mg$ en roche totale de ce chondre (qui va préciser la pente de la droite dans le diagramme d'évolution), et en faisant l'hypothèse d'une évolution du chondre en système fermé. L'âge modèle ^{26}Al d'extraction des précurseurs est donné par l'intersection entre le chemin d'évolution rétrograde et la courbe de croissance théorique du Système Solaire. Les données montrent par exemple que les précurseurs du chondre Ch#1 (représenté par le point vert sur la Fig. 3.6) ont dû être extraits de la nébuleuse très tôt, dans les premiers 0.4 Ma après la formation des CAIs, alors que les précurseurs du chondre Ch#B (le point orange sur la Fig. 3.6) n'ont pas pu se condenser après ≈ 1.5 Ma après les CAIs. De manière plus générale, la condensation des précurseurs des chondres semble avoir débuté très tôt, dans la continuité de celle des CAIs, pour se poursuivre ensuite sur une période d'environ 1.5 Ma, dans le disque d'accrétion.

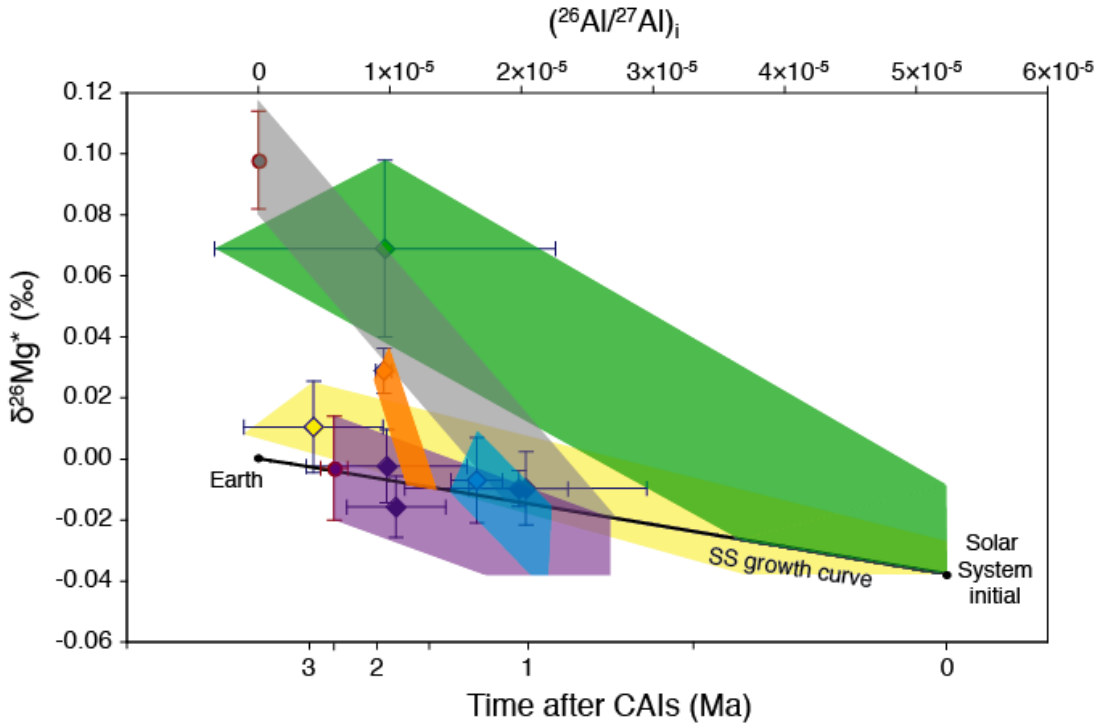


Figure 3.6 – Ages modèles ^{26}Al d'extraction des précurseurs des chondres du gaz nébulaire. Ces âges modèles sont obtenus à partir de la pente et de l'initial des isochrones minérales et par comparaison avec la droite d'évolution théorique des isotopes du Mg dans le Système Solaire. La pente du chemin d'évolution rétrograde est donnée par le rapport $^{27}Al/^{24}Mg$ en roche totale. La condensation des précurseurs des chondres semble avoir débuté dans la continuité de celle des CAIs et duré sur une période d'environ 1.5 Ma.

3.1.2 Des olivines réfractaires parmi les précurseurs des chondres ?

La nature de ces précurseurs fait quant à elle encore figure de question ouverte. Considérant que ces précurseurs se sont effectivement condensés très tôt, la séquence de condensation des minéraux majeurs à partir d'un gaz de composition solaire montre que les premiers silicates à se former en dehors des minéraux des CAIs sont les forstérites, des olivines riches en Mg, présentes dans les météorites soit à l'intérieur des chondres (Fig. 3.7 a), soit isolées dans la matrice (Fig. 3.7 b).

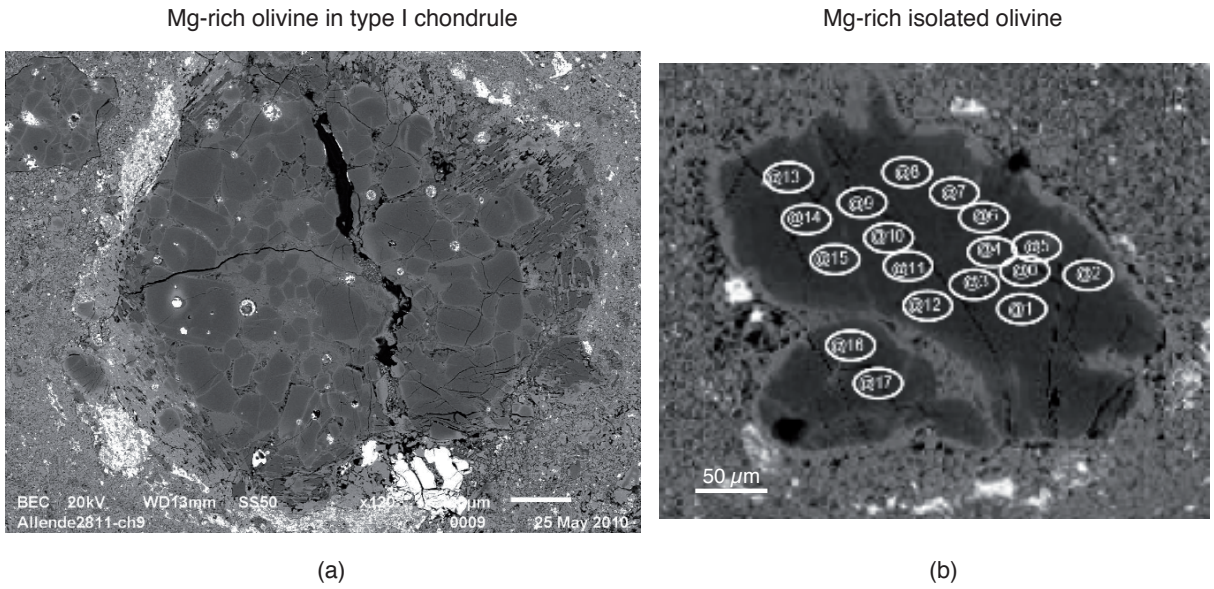


FIGURE 3.7 – Dans les météorites, les olivines réfractaires sont présentes soit (a) à l'intérieur des chondres, soit (b) de manière isolée dans la matrice. Les deux exemples présentés ici sont des forstérites de la météorite Allende (CV3).

Les compositions isotopiques en O de ces olivines réfractaires

Il a été montré, par la systématique des isotopes de l'O, que ces olivines réfractaires présentent un caractère relique dans certains chondres [Chaussidon et al., 2008] : leur valeur de Δ^{17}O diffère de celle de la mésostase les entourant (Fig. 3.8), impliquant que ces olivines réfractaires ont cristallisé à partir d'un liquide différent de la mésostase qui les entoure aujourd'hui. Le caractère relique des olivines réfractaires dans certains chondres sous-entend que ces olivines ont pu se former très tôt, avant les chondres, et donc figurer parmi les précurseurs de ces objets.

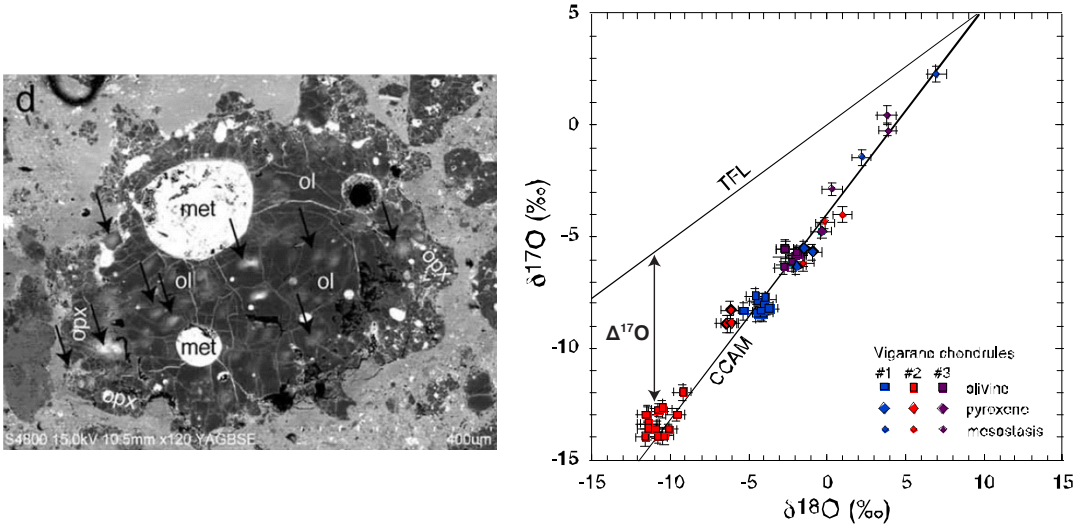


Figure 3.8 – Le déséquilibre isotopique observé entre les différents minéraux a permis de mettre en évidence le caractère relique des olivines réfractaires dans certains chondres [Chaussidon et al., 2008].

Pour essayer de confirmer ce scénario, des olivines riches en Mg (teneur en FeO $<$ 8 wt%) isolées dans la matrice (n = 12) mais aussi contenues à l'intérieur de chondres porphyriques de type I (n = 10) de la météorite Allende ont été analysées par sonde ionique (ims 1270 et ims 1280HR2 du CRPG-CNRS Nancy) pour leurs compositions isotopiques en O et Mg. Ces olivines présentent des valeurs de Δ^{17}O comprises entre -7 et -4‰, sans distinction significative entre les deux types d'olivines réfractaires (Fig. 3.9).

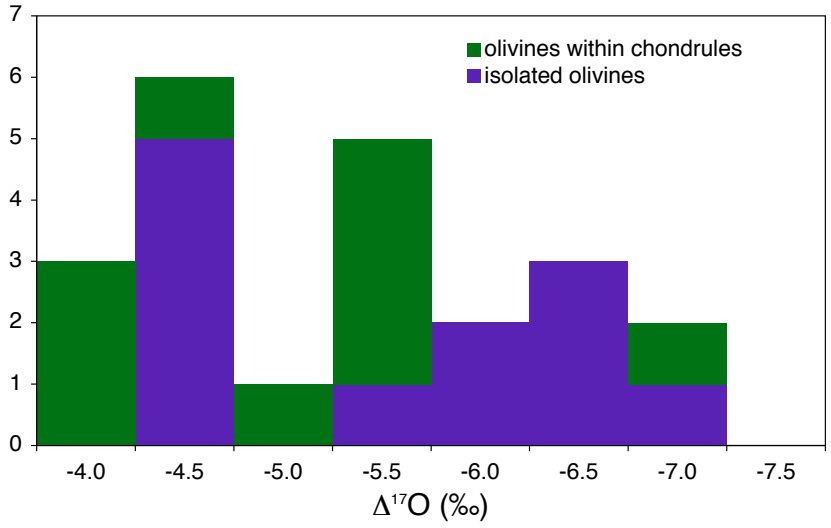


Figure 3.9 – Histogramme de distribution des valeurs de Δ^{17}O reportées pour 22 olivines réfractaires (12 olivines isolées dans la matrice et 10 olivines contenues dans des chondres porphyriques de type I) de la météorite Allende.

Différentes hypothèses ont été émises quant à l'origine des olivines réfractaires, telles que (i) une condensation directement à partir du gaz nébulaire (e.g. Weinbruch et al. [1993, 2000], Klerner [2001]), (ii) une cristallisation à partir d'un liquide réfractaire provenant de la fusion d'une génération antérieure de chondres (e.g. Nagahara [1981], Rudraswami et al. [2011]), (iii) une cristallisation fractionnée en système ouvert à partir d'un liquide réfractaire condensé [Pack et al., 2003, 2004], (iv) une cristallisation dans le manteau de planétésimaux pré-existants et fragmentés suite à des impacts (e.g. Libourel and Krot [2007]), sachant qu'il existe des planétésimaux présentant des valeurs de $\Delta^{17}O$ comparables à celles de nos olivines réfractaires (e.g. $(\Delta^{17}O)_{ESP}$ = -4.51‰, avec ESP = Eagle Station Pallasite [Clayton and Mayeda, 1996]).

Notre approche a été de recourir aux compositions isotopiques en Mg, et plus spécifiquement aux âges modèles ^{26}Al, pour essayer de choisir entre ces différents scénarios.

Les compositions isotopiques en Mg de ces olivines réfractaires

Les olivines isolées et les olivines de chondres présentent des valeurs de $\Delta^{26}Mg$ comprises entre -0.078(±0.019)‰ et +0.150(±0.012)‰ (Fig. 3.10). La moyenne des $\Delta^{26}Mg$ des olivines isolées est

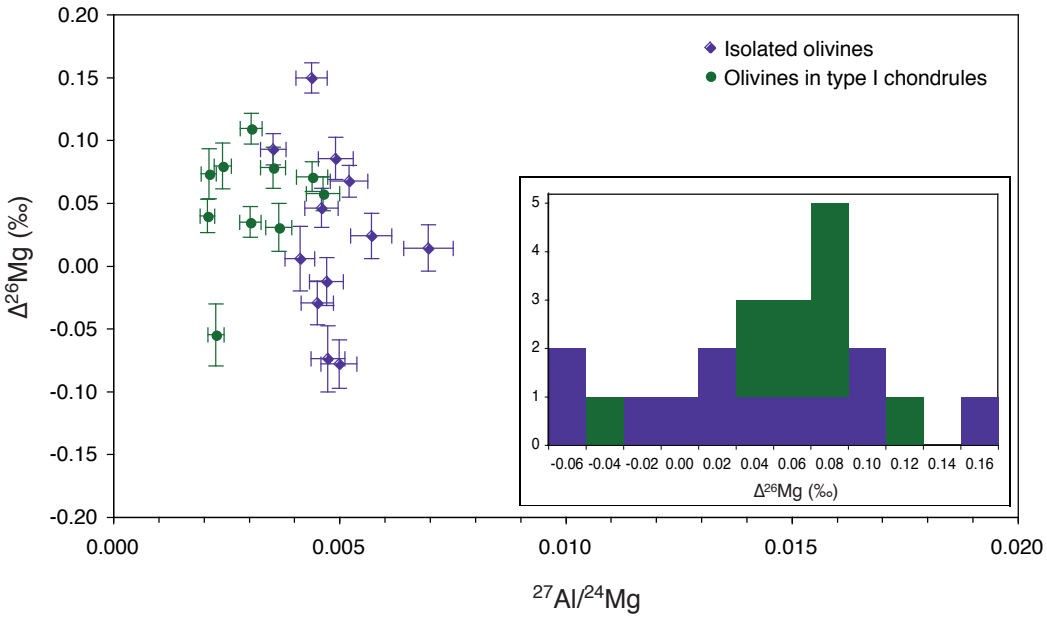


FIGURE 3.10 – Les olivines réfractaires montrent des valeurs de $\Delta^{26}Mg$ comprises entre -0.078(±0.019)‰ et +0.150(±0.012)‰, dans l'ensemble plus positives que l'initial du Système Solaire et les initiaux des chondres.

identique à celle des olivines de chondres, considérant leur erreur à 2 sigma : +0.024(±0.039)‰ pour les olivines isolées et +0.052(±0.028)‰ pour les olivines de chondres. Les valeurs de $\Delta^{26}Mg$ reportées ici pour les olivines réfractaires sont dans l'ensemble significativement plus positives que l'initial du Système Solaire défini à partir de l'isochrone en roche totale des CAIs ($(\delta^{26}Mg^*)_0$ =

-0.034(±0.032)‰, d'après les données de Jacobsen et al. [2008] et Larsen et al. [2011]), mais également plus élevées que les initiaux des chondres. De tels excès en ^{26}Mg ne sont donc pas uniquement restreints aux chondres alumineux, dans lesquels ils furent tout d'abord reportés (e.g. Galy et al. [2000], Villeneuve et al. [2009]).

Ces excès en ^{26}Mg ne résultent pas de la décroissance in-situ de l'^{26}Al, même en considérant la présence d'inclusions fluides. En effet, pour une olivine à Fo#98 avec une teneur en Al_2O_3 de 0.35 wt% formée quand le rapport ^{26}Al/^{27}Al valait 5.25×10^{-5}, un excès en ^{26}Mg de seulement 3 ppm serait produit une fois tout l'^{26}Al éteint. Par ailleurs, si les olivines réfractaires présentant des valeurs de Δ^{26}Mg inférieures ou égales à 0‰ pourraient être interprétées comme des condensats nébulaires, l'existence de nombreuses valeurs suprachondritiques (i.e. > 0‰) semblent réfuter une telle origine. Il semblerait plutôt que ces olivines réfractaires aient cristallisé à partir de liquides réfractaires (i.e. avec un rapport Al/Mg fractionné et élevé) ayant eu le temps de développer, avant que les olivines ne cristallisent, des excès en ^{26}Mg importants par décroissance radioactive de l'^{26}Al.

Un scénario alternatif serait donc de considérer que ces olivines aient pu cristalliser à partir de liquides condensés réfractaires. Les liquides parents des olivines réfractaires étudiées ici présentent un rapport ^{27}Al/^{24}Mg compris entre 3 et 10, ces rapports étant recalculés à partir des rapports ^{27}Al/^{24}Mg mesurés dans les olivines et en utilisant les coefficients de partage de l'Al et du Mg entre l'olivine et le liquide, respectivement de 0.006(±0.0005) [Grant and Wood, 2010] et ≈ 8.5 [Floss et al., 1996]. Si ces liquides s'étaient condensés à partir du gaz nébulaire en même temps que les CAIs, les excès en ^{26}Mg reportés pourraient alors s'y être développés très rapidement (Fig. 3.11), i.e. en moins de 110 ka (42(±76)ka en moyenne). Considérant maintenant que ces liquides réfractaires se soient condensés 1 Ma après la formation des CAIs, la durée nécessaire pour développer les excès en ^{26}Mg mesurés serait alors plus longue (en moyenne 78 ka, mais jusqu'à 230 ka), du fait d'une plus faible quantité d'^{26}Al.

Il est cependant difficile de concevoir comment ces liquides ont pu rester isolés du gaz nébulaire et demeurer liquides pendant de telles durées, sans subir d'évaporation significative ; or les valeurs de δ^{25}Mg proches de 0‰ ainsi que les données δ^{17}O-δ^{18}O ne définissant pas une droite de fractionnement de pente 0.52 dans un diagramme des 3 isotopes de l'O semblent indiquer l'absence d'un tel processus. Par ailleurs, une formation de ces olivines réfractaires par cristallisation à partir de liquides réfractaires condensés à partir du gaz nébulaire ne permet pas d'expliquer la tendance positive observée (pour la première fois !) entre les valeurs de Δ^{26}Mg et Δ^{17}O de nos olivines (Fig. 3.12).

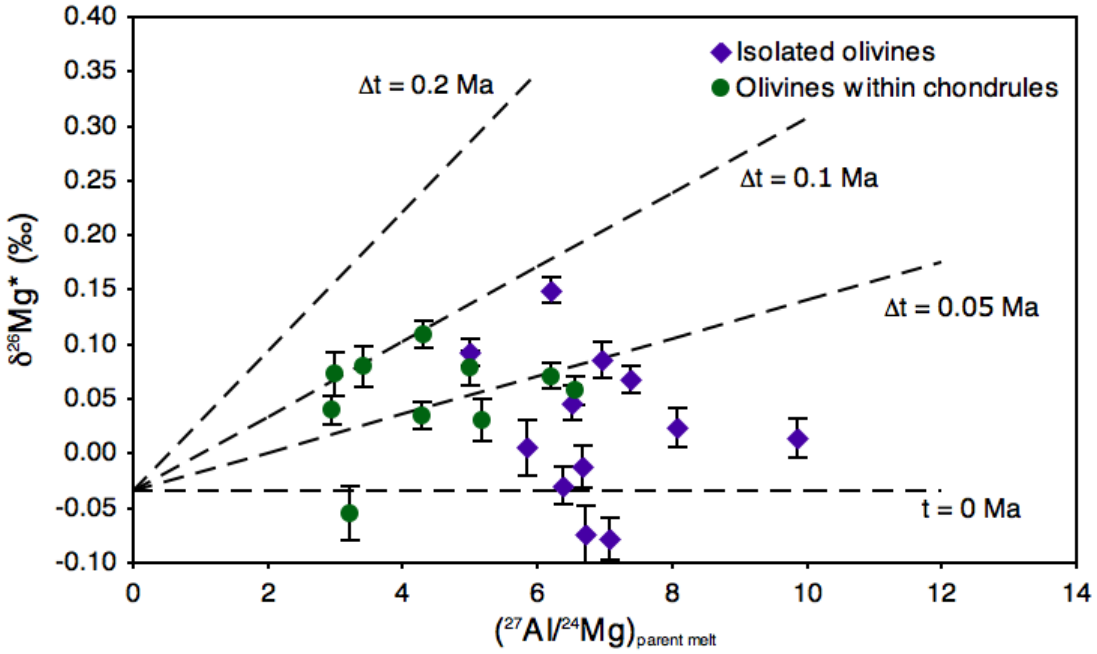


FIGURE 3.11 – Les excès en ^{26}Mg mesurés dans les olivines réfractaires, et hérités de leur liquide parent, ont pu se développer très rapidement dans ces liquides parents si ces derniers se sont condensés à partir du gaz nébulaire très tôt : moins de 110 ka sont nécessaires ($\approx$ 42 ka en moyenne) si les liquides parents se sont condensés en même temps que les CAIs.

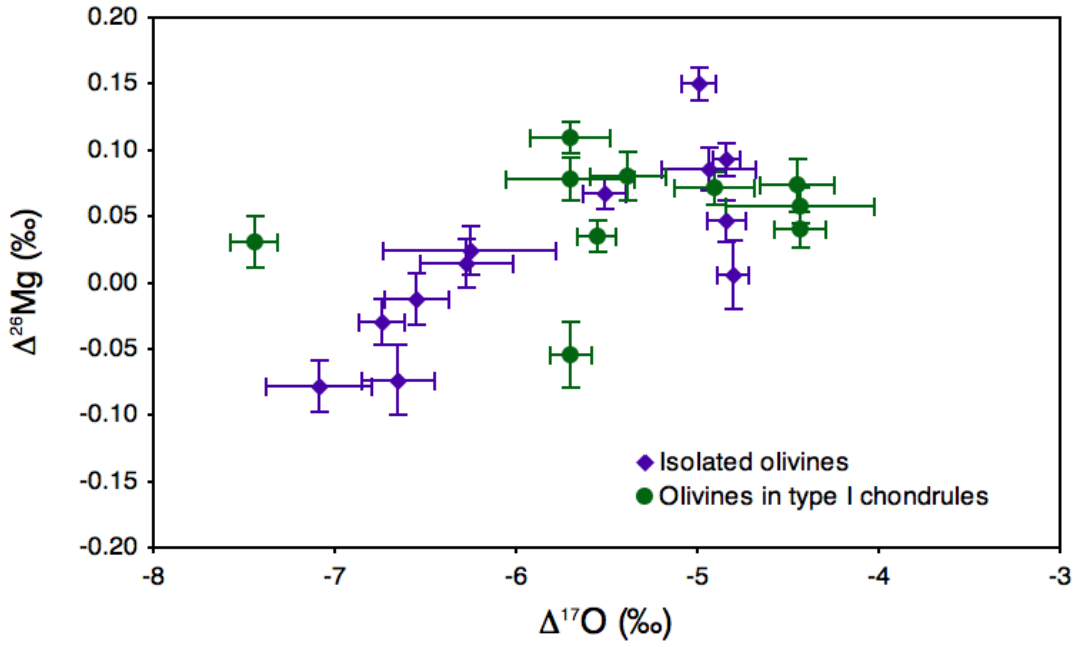


FIGURE 3.12 – La tendance positive observée entre les valeurs de Δ^{26}Mg et Δ^{17}O de nos olivines réfractaires reflète-t-elle un processus de mélange ?

Une alternative serait de considérer que cette tendance positive représenterait plutôt une droite de mélange. Les deux pôles classiques envisagés de prime abord, i.e. un mélange entre le gaz nébulaire canonique (Mg/O = 0.072, Δ^{26}Mg = -0.034‰, Δ^{17}O = -30‰) et des condensats nébulaires de type CAI (^{27}Al/^{24}Mg = 2.5, Δ^{26}Mg = 0.9‰, Δ^{17}O = - 30‰), ne permettent pas de reproduire la tendance observée. Les deux pôles nécessaires doivent avoir pour l"un, un fort rapport Al/Mg afin de développer les excès importants en ^{26}Mg, et pour l'autre être appauvri en ^{16}O par rapport au gaz nébulaire canonique. Considérons un condensat ayant une composition isotopique analogue à celle d'un chondre alumineux (Mg/O = 0.117, Δ^{26}Mg = 0.1‰ (cf. nos données de chondres discutées précédemment), Δ^{17}O = -3.52‰ (qui est la valeur en roche totale d'Allende [Clayton and Mayeda, 1999])). Un scénario dans lequel les olivines auraient cristallisé à partir d'un liquide réfractaire issu de la fusion de ce type d'analogue et ayant interagi avec un gaz appauvri en ^{16}O, permettrait alors de reproduire la tendance observée (Fig. 3.13).

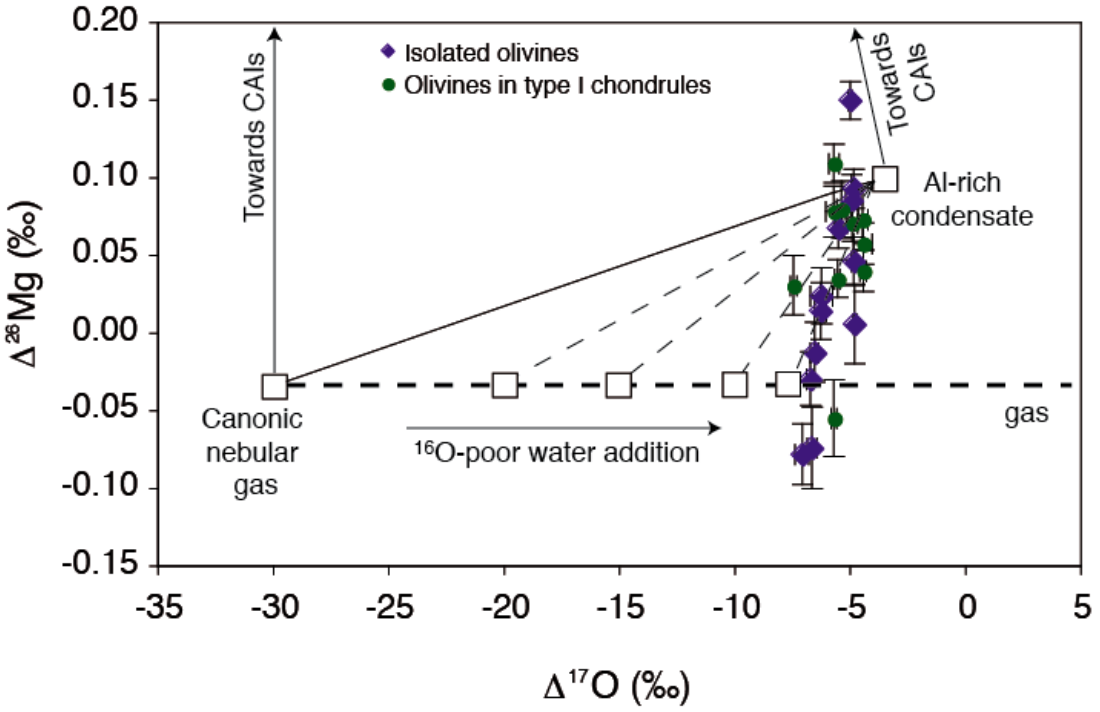


Figure 3.13 – Les olivines réfractaires pourraient avoir cristallisé à partir d'un liquide issu de la fusion d'analogues de chondres alumineux, ayant réagi avec un gaz nébulaire appauvri en ^{16}O par rapport au gaz canonique.

Le dernier scénario envisagé a été de considérer que les olivines réfractaires pourraient avoir cristallisé dans le manteau de planétésimaux différenciés et fragmentés très tôt.

La formation et la différenciation des corps parents ont commencé très tôt dans le disque protoplanétaire pour former la première génération de planétésimaux. Les météorites différenciées sont le résultat de corps parents qui ont été chauffés et ont fondu. Les particules de métal fondu, denses, se sont concentrées au centre du corps, entourées par le liquide silicaté, moins dense,

donnant ainsi naissance à un corps différencié, avec un noyau et un manteau. Cette évolution précoce des corps planétaires a été mise en évidence par le radiochronomètre de courte période ^{182}Hf-^{182}W ($\tau_{1/2} = 8.9$ Ma) qui a permis de dater la formation du noyau pour les corps parents des météorites de fer magmatiques [Kleine et al., 2005, 2009, Burkhardt et al., 2008, Markowski et al., 2006, 2007, Qin et al., 2008, Kruijer et al., 2012, 2013]. Ces météorites présentent des déficits en ^{182}W démontrant que la différenciation métal-silicate a eu lieu durant les premiers 1.5 Ma après la formation des CAIs (Fig. 3.14 a). Bottke et al. [2006] ont quant à eux montré que les premières générations de planétésimaux ont pu se fragmenter également très tôt (Fig. 3.14 b).

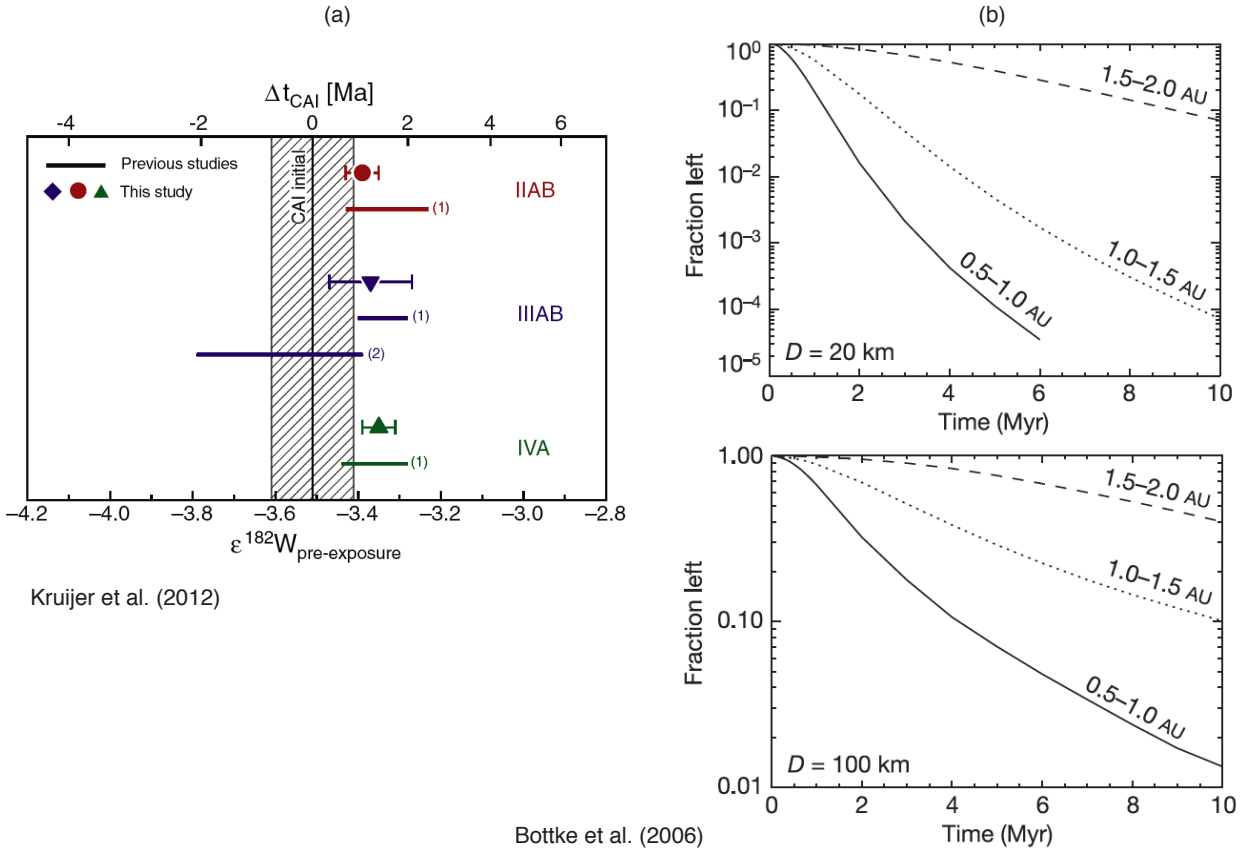


FIGURE 3.14 – (a) Kruijer et al. [2012] ont étudié la systématique Hf-W dans des météorites de fer, essentiellement ici celles caractérisées par un faible âge d'exposition aux rayons cosmiques. L'âge de formation du noyau associé à la valeur ϵ^{182}W moyenne pour les groupes IIAB, IIIAB et IVA indique une différenciation métal-silicate dans les premiers 1.5 Ma après la formation des CAIs. (b) Les premières générations de planétésimaux ont donc pu s'accréter et se différencier très tôt dans le disque, mais également se fragmenter dans la foulée, en moins de 2 Ma [Bottke et al., 2006].

Nous nous sommes intéressés au cas de la pallasite Eagle Station (ESP). Les pallasites sont des météorites pierro-ferreuses ($\sim$ 65 vol% d'olivine, $\sim$ 30 vol% de Fe-Ni métallique et $\sim$ 5 vol% de chromite, phosphate et troïlite [Buseck, 1977, Ulff-Møller et al., 1998]) qui présentent donc l'avantage de combiner parties silicatée et métallique. Eagle Station est particulièrement intéressante

car elle présente à la fois une chimie différente des autres pallasites (avec par exemple des teneurs élevées en Ni, Ge et Ir dans son métal, et une teneur élevée en fayalite dans ses olivines, [Scott, 1977]), et un déficit en ^{17}O plus important ($(\Delta^{17}O)_{ESP}$ = -4.51 ‰ [Clayton and Mayeda, 1996]) que les " Main Group pallasites " ($(\Delta^{17}O)_{MGP}$ = -0.28(±0.06) ‰ [Clayton and Mayeda, 1996]). L'âge de la différenciation métal-silicate du corps parent de ESP a donc été ici étudié à travers la systématique ^{26}Al-^{26}Mg dans les olivines (avec l'hypothèse sous-jacente que l'^{26}Al et les isotopes du Mg ont été homogénéisés très tôt dans le disque d'accrétion), l'intérêt de cette approche étant qu'ayant un rapport Al/Mg faible (sub-chondritique), les excès en ^{26}Mg mesurés ne résulteront pas d'une décroissance de l'^{26}Al en ^{26}Mg après cristallisation de l'olivine, mais reflèteront plutôt la composition du réservoir source, avant la différenciation (Fig. 3.15).

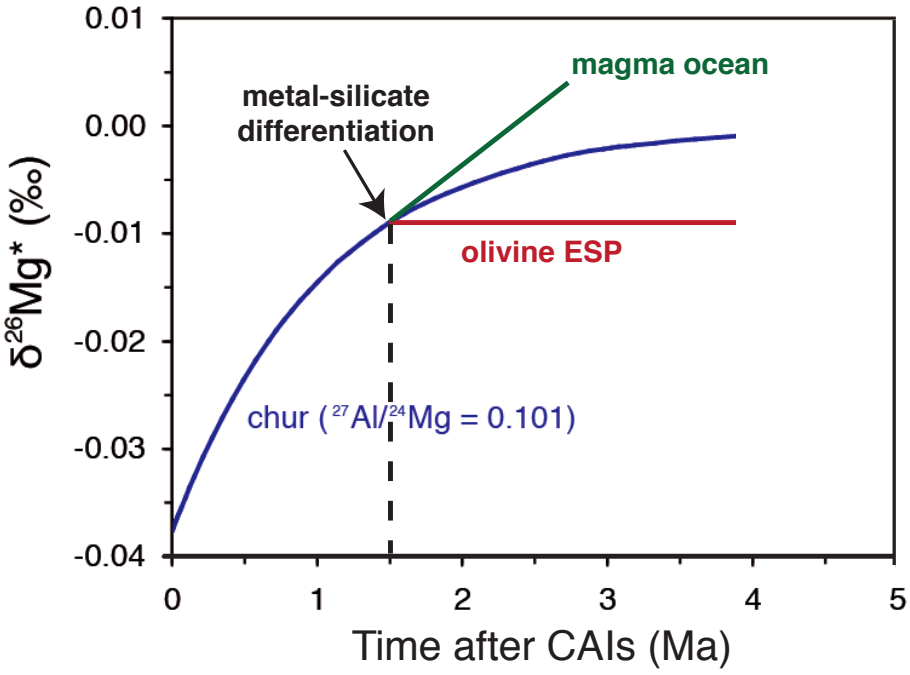


FIGURE 3.15 – Hypothèse d'un modèle d'évolution à deux stades pour la ségrégation du métal : un objet de composition totale chondritique (CHUR) va se différencier de manière instantanée, pour donner un noyau métallique entouré d'un manteau silicaté. En faisant l'hypothèse que la cristallisation des olivines et la ségrégation du métal ont eu lieu de manière synchrone et l'Al étant incompatible dans l'olivine, les excès en ^{26}Mg mesurés dans les olivines de ESP seraient alors effectivement hérités du moment de la différenciation métal-silicate du corps parent de ESP (le magnésium se concentrant dans la partie silicatée).

L'évolution théorique des excès radiogéniques en ^{26}Mg dans le manteau d'un corps différencié peut être exprimée comme suit :

$$(\delta^{26}Mg^*)^m_{t_n} = (\delta^{26}Mg^*)_0 + \left(\frac{^{26}Al}{^{27}Al}\right)_0 \times \left(\frac{^{27}Al}{^{26}Mg}\right)^{CHUR} \times (1 - e^{-\lambda_{26} t_n}) \times 10^3 \qquad (3.1)$$

avec t_n correspondant au moment de la formation du noyau, CHUR représentant un réservoir chon-

dritique non fractionné (CHondritic Unfractionated Reservoir), m le manteau et λ_{26} la constante de désintégration de l'^{26}Al.

Les compositions isotopiques en Mg dans les olivines d'ESP ont été mesurées à la fois par MC-SIMS et HR-MC-ICPMS (Fig. 3.16). Les mesures par sonde ionique, réalisées sur deux zones d'une section polie et deux grains d'olivine séparés (d'où les 4 points bleus de la Fig. 3.16), montrent des déficits en ^{26}Mg, allant de -0.024(±0.029)‰ à -0.002(±0.018)‰, avec un $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{moyen}^{MC-SIMS}$ de -0.011(±0.009)‰ (2 s.e., n = 26). Les analyses par HR-MC-ICPMS montrent des données cohérentes entre les 4 aliquotes (les 4 points verts) d'une solution mère de 5.15 mg d'olivines d'ESP dissous, avec un $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{moyen}^{HR-MC-ICPMS}$ de 0.000(±0.006)‰ (2 s.e., n = 63). Les deux jeux de données, MC-SIMS et HR-MC-ICPMS, ne montrent pas d'hétérogénéité significative, et donnent un $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{moyen}^{SIMS+ICP}$ de -0.003(±0.005)‰ (2 s.e., n = 89). Ce $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{moyen}^{SIMS+ICP}$ se traduit

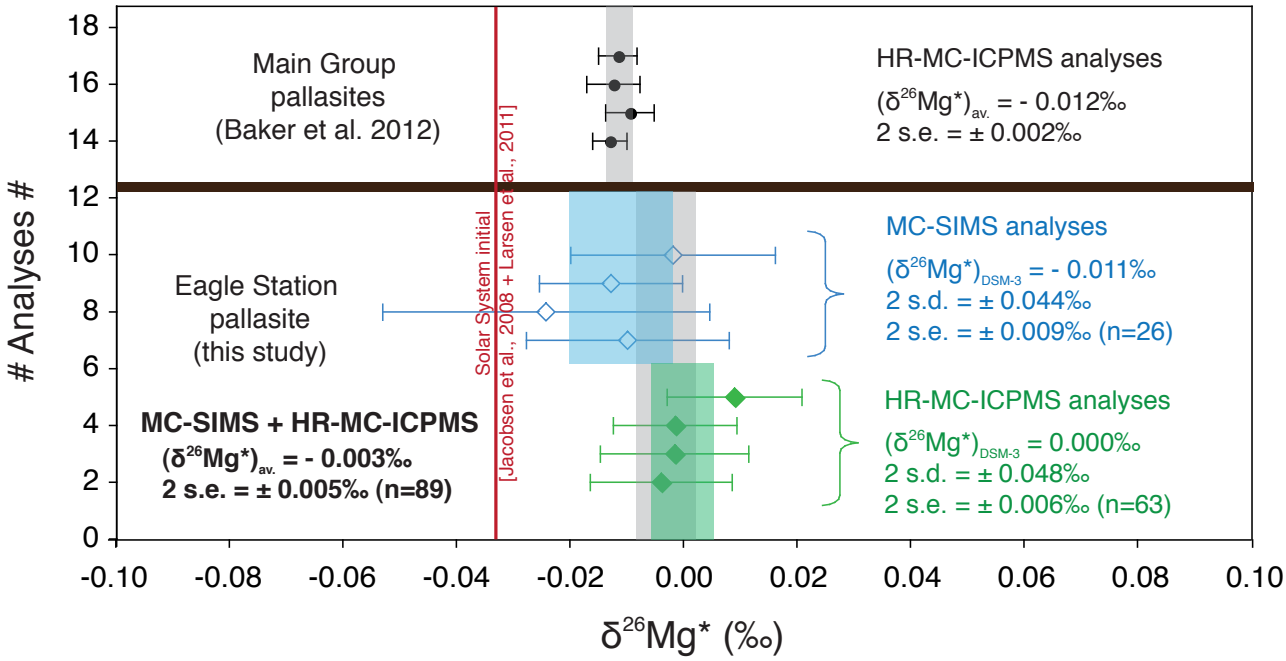


FIGURE 3.16 – Compositions isotopiques en Mg des olivines de la pallasite Eagle Station (cette étude) et de 4 " Main Group pallasites " [Baker et al., 2012]. Les olivines de ESP montrent un δ^{26}Mg* cohérent entre les mesures par MC-SIMS (-0.011(±0.009)‰, 2 s.e., n = 26, diamants bleus) et celles par HR-MC-ICPMS (0.000(±0.006)‰, 2 s.e., n = 63, diamants verts). La moyenne des deux jeux de données donne un $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{moyen}^{SIMS+ICP}$ de -0.003(±0.005)‰ (2 s.e., n = 89). Cette valeur est légèrement plus positive que le δ^{26}Mg* de -0.012(±0.002)‰ reporté par Baker et al. [2012] pour les olivines de quatre différentes Main Group pallasites (ronds noirs).

par une différenciation métal-silicate du corps parent d'ESP ayant eu lieu au plus tôt 2 Ma (mais possiblement 4 Ma) après la formation des CAIs, c'est-à-dire plus tardivement que pour les corps parents des météorites de fer magmatiques. Considérant un tel âge de différenciation, il semble

difficile de concevoir que les olivines réfractaires soient des fragments de chondres, sachant que notre étude sur les chondres d'Allende a daté la fin de la formation de ces objets 1.52(±0.12) Ma après la formation des CAIs. Néanmoins, la Fig. 3.17 montre qu'une fois le corps parent différencié, les excès en ^{26}Mg peuvent se développer très rapidement. Ainsi, il n'est pas totalement à exclure

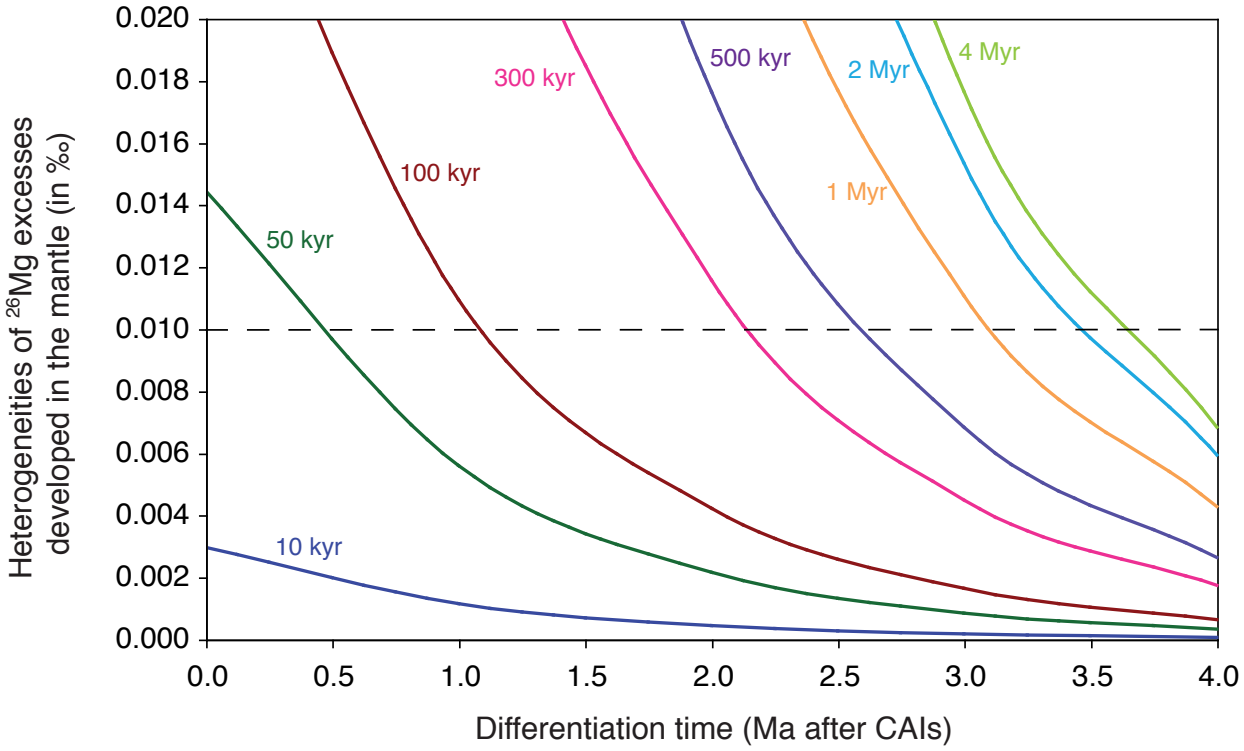


Figure 3.17 – Les excès en ^{26}Mg peuvent se développer très rapidement dans le liquide silicaté parent, à la condition que la différenciation sur le corps parent se soit faite très tôt dans l'histoire du Système Solaire.

que les olivines réfractaires puissent être d'origine planétaire et figurer parmi les précurseurs des chondres, mais il faut pour cela que la différenciation du planétésimal parent se soit faite très tôt, dans le premier Ma de l'histoire du Système Solaire.

Pour conclure, notre étude a permis de dater la fin de la formation des chondres 1.52(±0.12) Ma après la formation des CAIs, grâce à des mesures des compositions isotopiques en Mg en roche totale (par HR-MC-ICPMS) de 14 chondres de la météorite Allende. Les âges modèles ^{26}Al ont quant à eux permis de montrer que la condensation des précurseurs des chondres se serait faite dans la continuité des CAIs, sur une période avoisinant les 1.5 Ma. Parmi ces précurseurs, il n'est pas impossible de retrouver des olivines réfractaires, ces dernières pouvant être d'origine soit nébulaire (cristallisation à partir de liquides réfractaires provenant de la fusion d'analogues de chondres alumineux), soit planétaire (cristallisation dans le manteau d'un planétésimal différencié très tôt).

3.2 Papiers en cours d'écriture

3.2.1 " Constraints on the formation and history of chondrules from the Allende carbonaceous chondrite (CV3) from a Mg-isotope study combining MC-SIMS and HR-MC-ICPMS " - Article sur le point d'être soumis à PNAS

3.2.2 " Mg and O isotopic constraints on the origin of Mg-rich refractory olivines from Allende (CV3) " - Article sur le point d'être soumis à EPSL

3.2.3 " Timing of metal-silicate differentiation in the Eagle Station pallasite parent body " - Article soumis à CR Géosciences

CONSTRAINTS ON THE FORMATION AND HISTORY OF CHONDRULES FROM THE ALLENDE CARBONACEOUS CHONDRITE (CV3) FROM A MG-ISOTOPE STUDY COMBINING MC-SIMS AND HR-MC-ICPMS

Tu-Han Luu[a,b*], Edward D. Young[c], Matthieu Gounelle[d] and Marc Chaussidon[a]

[a] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) - INSU CNRS - Université de Lorraine - UPR 2300, 15 Rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

[b] Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris Cité, 1 rue Jussieu, 75238 Paris Cedex 05, France.

[c] Department of Earth and Space Sciences, University of California Los Angeles, 3806 Geology Building, 595 Charles E. Young Drive East, Los Angeles, CA 90095-1567, USA.

[d] Laboratoire de Minéralogie et de Cosmochimie du Muséum, UMR 7202, Muséum National d'Histoire Naturelle & CNRS, 75005 Paris, France.

* Corresponding author: luu@crpg.cnrs-nancy.fr

Keywords: Mg-isotope analyses, MC-SIMS, HR-MC-ICPMS, chondrule history, short-lived ^{26}Al.

Abstract

1. INTRODUCTION

During the critical period of the disk history, mixing of nebular gas and dust led to the formation of grains, and then planetesimals, which constituted the starting material for formation of planetary embryos and terrestrial planets (e.g. reviews by Dauphas and Chaussidon (2011) and Morbidelli et al. (2012)). However these formation and solid accretion processes (timing, duration,...) are not well constrained. Chondrites are the witnesses of this period that we have in the laboratory. These primitive meteorites have not undergone differentiation on their parent body, and as such the mineralogy and chemical and isotopic compositions they recorded are the ones they acquired at the time of their formation.

Chondrules, igneous silicate spherules, are the major constituents of chondrites. However the origin and history of these mm-sized objects are not well understood so far (see review by Zanda (2004)).

Indeed the last melting event erased all, or nearly all, the information regarding the nature of chondrule precursors. Petrological observations show that chondrules display an igneous feature, accompanied with a quite simple mineralogy (mostly olivine and pyroxene in variable relative proportions, and a mesostasis phase in between), but variable textures (porphyritic, barred, radial, cryptocrystalline, granular or glassy chondrules, Gooding and Keil (1981)). The chemistry of precursors is important as it will infer on whether the chondrule will be Al-rich or ferromagnesian (and then type I FeO-poor or type II FeO-rich chondrule, McSween, 1977; Scott and Taylor, 1983), as well as on the predominance of olivine, pyroxene or the coexistence of both within a single chondrule (Hewins, 1997; Hewins and Fox, 2004; Hewins et al., 2005). The chondrule textural variability could then reflect the one regarding either the chondrule formation conditions (gas-melt interactions, oxygen fugacity, heating and crystallization durations, e.g. Cohen et al., 2004; Hewins and Fox, 2004; Libourel et al., 2006), or the composition of chondrule precursors (chemistry, grain size, e.g. Connolly et al., 1998), and finally it is quite difficult to have hints to understand the chondrule origin and evolution before the last melting event. Some answers may come from relict Mg-rich olivine grains within chondrules, as it has been shown from textural, chemical and isotopic observations that they did not crystallize from the melt corresponding to the chondrule mesostasis (Libourel et al., 2006; Chaussidon et al., 2008). The authors have proposed that these relict grains actually formed before chondrules, in mantles of disrupted pre-existing differentiated planetesimals (Libourel et al., 2006; Libourel and Krot, 2007; Libourel and Chaussidon, 2011). If so, the origin of chondrule precursors could be linked to collisions between planetesimals, but the formation of chondrules took place in a nebula setting. Alternatively, it has also been proposed that Mg-rich olivines in type I chondrules directly condensed from the nebular gas (e.g. Weinbruch et al., 1993, 2000; Klerner, 2001), or were inherited from earlier generations of chondrules (e.g. Nagahara, 1981; Jones et al., 2000; Rudraswami et al., 2011).

Another approach to constrain the origin and history of chondrules is the use of the ^{26}Al-^{26}Mg systematics (Lee et al., 1976). However, as for all isotopic dating systems, the "ages" given by this systematics based on the radiogenic ^{26}Mg ingrowth resulting from the in situ decay of the short-lived ^{26}Al ($t_{1/2}$ = 0.72 Myr) can be considered as real only under the assumption that ^{26}Al and Mg isotopes were homogenized early in the accretion disk (Jacobsen

et al., 2008; Villeneuve et al., 2009), this time of homogenization being then considered as time "zero" for the isotope system. Assuming homogeneity, this systematics could allow to determine the age of chondrule precursor condensation or a time interval between the chondrule formation and the last melting event, for instance. Indeed if the high temperature events (melting/crystallization) underwent by chondrules occurred in a closed system, then the bulk composition (Mg and Al isotopes, as well as the Al/Mg ratio) will not be modified : a bulk ^{26}Al isochron would give access to the Al and Mg isotopic compositions of the chondrule precursors, and thus dates condensation. At variance in situ analyses allow to look for the existence of a ^{26}Al mineral isochron within one single chondrule, which would date the partitioning of Al and Mg between the different constituent minerals during the last melting/crystallization event. Previous mineral ^{26}Al isochron studies in chondrules have shown that these objects have recorded melting events that may have started as early as 1 Ma after the CAI formation and lasted for a few Ma (e.g. Kita et al. 2005, 2012; Villeneuve et al. 2009). Actually a 1 to 4 Myr age gap between CAI formation and chondrule melting is a general conclusion of ^{26}Al studies. This would be consistent with the lifetime of a classical T-Tauri (CTT) stars (e.g. Feigelson and Montmerle, 1999) combined with the latest accretion models, with regard to the progressive gravitational collapse of mm-sized particles concentrated by turbulence in the nebular gas (i.e. lifetime of dust particles and gas in the disk, see review by Dauphas and Chaussidon, 2011). However this view of an age difference between CAI and chondrule formation is challenged by U-corrected Pb-Pb dating (Connelly et al., 2012) that seems to show that the formation of chondrules may have started contemporaneously with CAIs. Finally, ^{26}Al model ages for the extraction of chondrule precursors from the nebula can also be calculated. Thus assuming a simple model of an evolution of the chondrule in closed system between the time of condensation of its precursors (the slope $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.}$ of the bulk isochron) and the time of the last melting event (the slope $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ of the mineral isochron), the retrograde Mg isotopic evolution path of the chondrule can be back-calculated from its present day composition, the magnitude of ^{26}Mg excesses depending only on the bulk ^{27}Al/^{24}Mg ratio of the chondrule and on the duration of the closed system evolution (Villeneuve et al., 2009).

In this study, we report Mg-isotope measurements on 14 FeO-poor type I chondrules from the Allende carbonaceous chondrite (CV3), combining in situ analyses on the ims 1270 and ims 1280HR2 ions microprobes (CRPG-CNRS Nancy) and bulk analyses using HR-MC-ICPMS (IPG Paris, CRPG-CNRS Nancy and UCLA), to investigate the melting time of chondrules compared to the time of their precursor condensation.

2. MATERIAL AND METHODS

Fourteen chondrules from the Allende carbonaceous chondrite were selected, including olivine-rich porphyritic (PO) and pyroxene-rich porphyritic (PP) FeO-poor type I chondrules, as well as barred chondrules (Table 1 and Fig. 1). Before Mg-isotope measurements, back-scattered electron (BSE) imaging was performed at CRPG-CNRS (Nancy) using a scanning electron microscope (SEM JEOL JSM-6510) equipped with an EDX Genesis X-ray detector, using 15 kV accelerating voltage, with 3 nA primary beam current. The forsterite content (Fo#) of olivines within chondrules was determined by EDX analyses using a CAMECA SX-50 electron microprobe (EPMA) at Service Camparis (University of Paris VI) following standard procedures. A 10 nA focused beam (≈ 4 μm), accelerated to 15 kV potential difference, was used for spot analyses of silicates with 20 s analysis times.

Porphyritic FeO-poor type I chondrules consist mainly in olivine or pyroxene aggregates (depending on PO or PP type, respectively), with minor parts of pyroxene or olivine (depending on the type), Al-rich mesostasis and some Fe-, Ni-metal blebs (Fig. 1).

In situ Mg-isotope ratios and Al/Mg ratios were measured using the CRPG-CNRS (Nancy) CAMECA large radius ims 1270 and ims 1280HR2 ion microprobes, following the procedure previously developed and described in Villeneuve et al. (2009, 2011) and Luu et al. (2013). Few specific details are given below. The intensity of the primary beam was set to produce the highest possible count rate for secondary ions (i.e. $> 1 \times 10^9$ counts per second on $^{24}Mg^+$, in olivines), while keeping the beam diameter small enough to allow analyses of individual mineral phases in chondrules. Hence a ≈ 30 nA O^- focused primary beam (≈ 30-40 μm spot size) accelerated at 13 kV was used. The generated secondary ions of Al and Mg isotopes were measured at a mass resolving power of ≈ 2500, in multicollection mode using four Faraday cups: L'2, C, H1 and H'2, for $^{24}Mg^+$, $^{25}Mg^+$, $^{26}Mg^+$ and $^{27}Al^+$, respectively. The vacuum in the sample chamber was kept below 5×10^{-9} torr to keep the contribution of the hydride $^{24}MgH^+$ to $^{25}Mg^+$ less than 10^{-6} relative. The measured Mg-isotope ratios were then corrected for the Faraday cup background drift and matrix effects on Mg instrumental fractionation (α_{inst}), while the measured Al/Mg ratios were corrected for the Al/Mg yield, calibrated from analyses of international and in house standards (San Carlos olivine, Burma

spinel, glass of pyroxenic composition). It has been shown that matrix effects on α_{inst} for Mg isotopes show variations of a few ‰ among all mineral analyzed (for instance ≈ 1 ‰/amu difference between olivine and pyroxene).

Bulk Mg isotopic compositions were measured on the ThermoFinnigan Neptune Plus HR-MC-ICPMS at CRPG-CNRS Nancy, on ThermoFinnigan Neptune HR-MC-ICPMS at IPG Paris and UCLA. After the Mg chemical separation step (Tipper et al., 2008), Mg residues were dissolved in a 2% HNO_3 solution and introduced into the plasma source using either the ThermoFinnigan stable introduction system (SIS, wet plasma), or an Apex desolvating nebulizer (dry plasma), combined with a jet and standard skimmer cones. Mg isotopes were analyzed at a mass resolution $M/\Delta M \approx 500$, in multi-collection mode using three Faraday cups: L3, C and H3, for $^{24}Mg^{+}$, $^{25}Mg^{+}$ and $^{26}Mg^{+}$, respectively. The sensitivity of the instrument was typically 16V/ppm and 90V/ppmMg on $^{24}Mg^{+}$, using the SIS and Apex introduction systems, respectively. Samples and standards were introduced into the plasma source at a concentration of 900 ppb through the SIS, and 300 ppb through the Apex. A standard-sample-standard bracketing procedure was utilized to monitor the instrumental fractionation drift, with the DSM-3 pure Mg metal as international standard (Galy et al., 2003). The bulk $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios were measured on an Agilent 7700X ICP-MS at CRPG-CNRS Nancy (Service SARM).

Final results are expressed with the $\delta^{25,26}Mg$ notation, which is the relative deviation of the $^{25,26}Mg/^{24}Mg$ ratio of the unknown sample from the isotopic composition of the DSM-3 (Dead Sea Mg pure Metal), in per mil (‰). The ^{26}Mg excesses or deficits (or $\Delta^{26}Mg$ values, in ‰) were calculated using $^{26}Mg/^{24}Mg = 0.13932$ and $^{25}Mg/^{24}Mg = 0.12663$ as normalization ratios (Catanzaro et al., 1966), and using an exponential mass fractionation law. Even if the exponent β value of this law remains debated, the use of $\beta = 0.511$ (Russell et al., 1978) or 0.514 (Davis et al., 2005) will not change the final $\Delta^{26}Mg$ values of this study by more than ± 0.015‰, i.e. less than the error bars. The external reproducibility on $\Delta^{26}Mg$ values, determined from repetitive analyses of standards, are in the same order of magnitude using MC-SIMS or HR-MC-ICPMS techniques, i.e. ± 0.04‰ (2 s.d.) and ± 0.05‰ (2 s.d.), respectively. The final 2σ error on $\Delta^{26}Mg$ is about twice better using MC-SIMS, i.e. ± 0.02-0.03‰ by MC-SIMS and ± 0.03-0.05‰ by HR-MC-ICPMS. Note that the $\delta^{26}Mg^{*}$ notation will refer to ^{26}Mg excesses due to in situ decay of ^{26}Al.

3. RESULTS

The bulk and in situ $\delta^{25}Mg$ values seem homogeneous between each other, and close to 0, ranging from -0.387(±0.046)‰ to -0.094(±0.050)‰ and from -0.482(±0.484)‰ to 1.231(±0.353)‰, respectively. This is consistent with the $\delta^{25}Mg$ chondrule values reported by Galy et al. (2000), which ranged from 1.57(±0.04)‰ to 2.49(±0.07)‰, considering a shift of ≈ 1.75‰ between values reported by these authors with respect to the SRM980 international standard and the $\delta^{25}Mg$ values reported with respect to the DSM-3 international standard (Galy et al., 2003). The $\delta^{25}Mg$ values reported in this study are not significantly different from the bulk value of the Allende carbonaceous chondrite, reported as -0.16(±0.03)‰ (Galy et al., 2003) and −0.190(±0.071)‰ (Schiller et al., 2010).

All chondrules display ^{26}Al mineral isochrons, which are characterized by variable MSWD (mean square weighted deviations). The MSWD of isochron regression is a measure of ratio of observed scatter of points (from best fit line, i.e., natural uncertainty) to the expected scatter (from assigned error and error correlation, i.e., analytical uncertainty). Its variability indicates more or less well-defined isochrons: it is generally considered that the data define a nice isochron if MSWD is near unity. In this study, five ^{26}Al mineral isochrons show a MSWD lower than unity (0.94, 0.35, 0.76, 0.75 and 0.68 for Ch#1, Ch#5, Ch#10, Ch#12 and Ch#21, respectively), while two others display a MSWD higher but still close to the unity (1.11 and 1.15 for Ch#A and Ch#B, respectively). The last one (Ch#C) shows a MSWD of 2.0. The ^{26}Al mineral isochrons display $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ values ranging from $3.48(\pm5.71)\times10^{-6}$ to $2.59(\pm1.53)\times10^{-5}$, and $(\delta^{26}Mg^*)_i$ ranging from -0.047(±0.024)‰ to 0.063(±0.029)‰, with variable ranges of $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios within a single chondrule (from a factor 10 variation in Ch#1 to a factor ≈ 335 variation in Ch#B), depending on the chondrule (Table 2a). These $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ values are consistent with previous ^{26}Al mineral isochrons obtained on LL3.0 (Hutcheon and Hutchison, 1989; Kita et al., 2000; Rudraswami et al., 2008; Villeneuve et al., 2009; Kita et al., 2012), CO3.0 (Kunihiro et al., 2004; Kurahashi et al., 2008; Kita et al., 2012) and Acfer 094 (Ungrouped C 3.0; Hutcheon et al., 2009; Ushikubo et al., 2010; Kita et al., 2012) chondrules, for which most $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ ratios range from 3×10^{-6} to 1×10^{-5}. Assuming ^{26}Al homogeneity in the inner solar system and a solar system initial of $(^{26}Al/^{27}Al)_0 = 5.25\times10^{-5}$ (Jacobsen et al., 2008; Larsen et al., 2011), the $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ ratios of the present chondrules imply melting ages mostly around 1.2 Ma after CAIs (total range from

0.73(+0.93/-0.48) to 1.86(+1.30/-0.56), with Ch#5 which seems younger (2.81 ± 1.00 Ma, Fig. 3).

The chondrules studied (n = 14) include some Al-rich chondrules (> 10 wt% bulk Al_2O_3), at least four (Ch#1, Ch#B, Ch#C and Ch#D), that is why the range of the bulk $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios measured varies from 0.051 to 2.359. These bulk $^{27}Al/^{24}Mg$ values are in the range of previous published bulk compositions for Al-rich chondrules (e.g. from ≈ 0.200 to 5.760 in MacPherson and Huss (2005); ≈ 0.800-0.900 in Nagahara et al. (2008)). Mg-isotope measurements for Al-rich chondrules have already been reported, but the maximum bulk $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios were of 1.708 in Galy et al. (2000) and 0.700 in Villeneuve et al. (2009). All the bulk measurements (Table 1 and Fig. 2), including Al-rich chondrules, define a ^{26}Al isochron with a slope $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.} = 1.20(\pm0.13)\times10^{-5}$ and an intercept $(\delta^{26}Mg^*)_{b.i.} = -0.005(\pm0.012)‰$ (MSWD = 0.92), clearly distinct from the bulk CAI isochron (Jacobsen et al., 2008). The ferromagnesian chondrule data from Galy et al. (2000, Allende chondrules) and Villeneuve et al. (2009, Semarkona chondrules) also plot on this bulk isochron. Taking into account the three data sets allows to define a bulk chondrule isochron, whose slope $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.}$ and intercept $(\delta^{26}Mg^*)_{b.i.}$ are $1.29(\pm0.10)\times10^{-5}$ and $-0.015(\pm0.003)‰$, respectively (MSWD = 0.96).

4. DISCUSSION

4.1. Consistency between the bulk chondrule ^{26}Al isochron and the mineral ^{26}Al isochrons

Considering that chondrules formed by melting in the nebular gas of solid precursors which formed either at the same time than chondrule melting or up to a few Ma before, the $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ ratio of mineral isochrons in chondrules are expected to be lower than (or equal to) the $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.}$ at the time of chondrule formation. The composition of the precursors can be approached from the bulk composition of the chondrules: the ^{26}Al mineral isochron dates the fractionation of Al relative to Mg during chondrule crystallization, while the bulk $\delta^{26}Mg^*$ value and $^{27}Al/^{24}Mg$ ratio of a chondrule reflect the bulk composition of its precursors and the time during which these precursors evolved in closed system before the last melting event. Because the present Allende chondrules define, from their bulk $\delta^{26}Mg^*$ values and $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios, a ^{26}Al isochron with a slope of $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.} = 1.20(\pm0.13)\times10^{-5}$ (Fig. 2), the

simplest first order interpretation would be to consider that this $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.}$ ratio dates the formation of chondrules. If so, all mineral isochrons in the present chondrules should have $(^{26}Al/^{27}Al)_i \leq 1.20(\pm0.13)\times10^{-5}$. Within errors, this is verified for all chondrules except one (Fig. 4), Ch#A for which the mineral isochron gives $(^{26}Al/^{27}Al)_i = 2.38(\pm0.70)\times10^{-5}$. Assuming an evolution in closed system for all the other chondrules from the present study, the differences between the $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ defined by the mineral isochrons and 1.20×10^{-5} would correspond to a range from 0 to 1.3(±0.3) Ma between the formation of chondrules and the last melting event undergone by these chondrules.

One potential bias in the comparison between the bulk composition (solution MC-ICPMS) and that derived from in situ analyses (SIMS) could be, in the case of a chondrule containing some heterogeneities (different components which do not plot on the same ^{26}Al isochron) that the ion probe analyses and the bulk analysis did not sample the same components in the chondrule. The presence of relict grains in chondrules, which did not homogenize isotopically during chondrule melting, has not been described yet for Mg isotopes but is well documented for O isotopes (e.g. Jones et al., 2004; Chaussidon and Libourel, 2008). Among the present chondrules, it is a matter of fact that Ch#A is an atypical type I chondrule in the sense that it contains something akin a barred-olivine chondrule (Fig. 1). This part is texturally different from the rest of the chondrule; it was not analyzed by ion microprobe but constitutes part of the bulk. However, because this inclusion in Ch#A is relict, it should have a $^{26}Al/^{27}Al$ ratio ≥ to that of the rest of the chondrule, which cannot explain why the mineral isochron would give a lower $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ than the bulk. A further argument indicating that there is no bias in the present approach is that combining bulk and in situ measurements (giving the same weight to both types of analyses, i.e. counting the bulk data as many times as the number of in situ data) yields ^{26}Al isochrons which have within errors the same slope than the ^{26}Al mineral isochrons (Table 2b and Fig. 3).

The discrepancy shown by Ch#A, i.e. a higher $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ ratio at the time of crystallization than that inferred at the time of chondrule formation, points to a more complicated history of chondrules than considered above. In fact, it could be explained in case of an open system evolution of the chondrule precursors before the last melting event. Considering for instance an Al-rich chondrule having precursors with a bulk $^{27}Al/^{24}Mg$ ratio of 2 which were condensed when $^{26}Al/^{27}Al = 5\times10^{-5}$ (i.e. ≈ 0.05 Ma after CAI formation), the $\delta^{26}Mg^*$ of ≈ 0.54‰ reached by such a chondrule when $^{26}Al/^{27}Al = 1\times10^{-5}$ (i.e. ≈ 1.72 Ma after CAI formation) would be reset to -0.03‰ (the gas value) in case of a total isotopic exchange of Mg isotopes with the nebular gas at that time. This would lead to the improper

idea that the precursors formed synchronously with chondrule melting, ≈ 1.74 Ma after CAI formation, and not much earlier. Any intermediate $\delta^{26}Mg^*$ value can be established in the precursors in case of partial Mg isotopic exchange with the gas. Though this cannot be ruled out, the fact that the present bulk chondrules define a single isochron strongly suggests that the bulk $\delta^{26}Mg^*$ values were not significantly modified by exchanges with the gas, since this would distribute more or less randomly the bulk $\delta^{26}Mg^*$ values depending on the intensity of Mg isotopic exchanges.

4.2. Is the bulk $\delta^{26}Mg^*$ of chondrules dating the age of chondrule precursors?

Bulk $\delta^{26}Mg^*$ values and $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios of CAIs define a very tight isochron with a slope of $(^{26}Al/^{27}Al)_0 = 5.25(\pm0.12)\times10^{-5}$ and an initial $(\delta^{26}Mg^*)_0 = -0.034(\pm0.032)‰$ (recalculated with data from Jacobsen et al. (2008) and Larsen et al. (2011)). Because the major process, which can fractionate the bulk $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios of CAIs, is condensation/evaporation, it is considered that this bulk CAI ^{26}Al isochron dates the condensation of CAIs, and anchores the isotope system. The small error on the slope ($\pm$ 0.05×10^{-5} in Thrane et al. (2006) or $\pm$ 0.12×10^{-5} in recalculated data from Jacobsen et al. (2008) and Larsen et al. (2011)) would translate into a ≈ 40 kyr maximum interval for formation of CAIs. By analogy, the bulk chondrule ^{26}Al isochron defined by the present samples (Fig. 2) could date the formation of chondrules 1.52(±0.12) Ma after CAIs (i.e. when $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.} = 1.20(\pm0.13)\times10^{-5}$).

There is no astrophysical rationale from, for instance, the temperature evolution of the inner region of the disk, which would justify why the formation of chondrules should be delayed by 1.5 Ma relative to that of CAIs. The existence of a bulk chondrule isochron is thus a very intriguing finding. Looking to this isochron in more details (Fig. 5) reveals that in fact a large fraction of the present bulk chondrules data and literature data plot also on the CAI bulk isochron. This is due to the fact that chondrules with low $^{27}Al/^{24}Mg$ bulk ratios cannot develop high enough $\delta^{26}Mg^*$ excesses which, taking into account analytical uncertainties, would allow to discriminate whether they plot on the CAI bulk isochron or on the present chondrule bulk isochron. The bulk chondrule isochron is actually unambiguously defined by 5 chondrules, all having $^{27}Al/^{24}Mg$ bulk ratios $\geq$ 0.2 (3 from this study, one from Galy et al. (2000) and one from Villeneuve et al. (2009)). One chondrule from this study (Ch#1 with $^{27}Al/^{24}Mg$= 0.347 and $\delta^{26}Mg^*$=0.075(±0.047)‰) plots definitely on the bulk CAI isochron

(Fig. 5). One Al-rich chondrule from Villeneuve et al. (2009) plots in between the two isochrons (Fig. 5).

It is quite unlikely that the deviation of the chondrules enriched in Al from the bulk CAI isochron, is due to their formation from a mixture of CAI-type precursors (refractory and condensed at the same time than CAIs) and solids formed later on (≈ 1.5 Ma after) by condensation from the nebular gas. Considering for the sake of the exercise CAI-type precursors (with a bulk $^{27}Al/^{24}Mg \approx 2$ and $\delta^{26}Mg^* \approx 0.7‰$), addition of less than 0.2% of this material to condensates with $^{27}Al/^{24}Mg \approx 1.3$ made from a nebular gas with $\delta^{26}Mg^* \approx -0.03‰$ is required to explain the bulk composition of Ch#B1. However, this mixing model is unable to explain the data obtained on chondrule Ch#B. The three fragments from Ch#B analyzed (Ch#B1, Ch#B2 and Ch#B3, Table 1) plot on the bulk chondrule isochron, which is nearly orthogonal to any mixing lines between realistic CAI-type precursors and solids condensed later from the nebular gas. Thus, the present data do indicate that chondrules, at least those enriched in Al, formed late, ≈ 1.5 Ma after CAIs. For Al-poor "normal" chondrules, the data are not precise enough to exclude that they formed nearly at the same time as CAIs. This is however required for chondrules which have crystallization ages close to that of CAIs (Connelly et al., 2012). A continuum of chondrule formation over ≈ 1.5 Ma after CAIs is not either excluded by the data, a statistical approach with much more chondrules being necessary to investigate this possibility.

4.3. Constraints from ^{26}Al model ages on the time difference between formation of chondrule precursors and the last melting event?

The initial $(\delta^{26}Mg^*)_i$ determined from the mineral ^{26}Al isochrons allow to calculate, under some simple assumptions, model ^{26}Al ages for the chondrule precursors and to test further whether their evolution occurred in closed or open system before chondrule melting. The ^{26}Al model ages of extraction of the precursors from the nebular gas can be obtained for each chondrule by comparing their $(\delta^{26}Mg^*)_i$ to the solar system growth curve of Mg isotopes (Fig. 6, red dashed line). This theoretical growth curve is anchored by the $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ and $(\delta^{26}Mg^*)_0$ of bulk CAIs ($5.25(\pm0.12)\times10^{-5}$ and - 0.034(±0.032)‰, respectively, from data by Jacobsen et al. (2008) and Larsen et al. (2011)) and is calculated for a solar $^{27}Al/^{24}Mg$ ratio of 0.101 (Lodders, 2003) estimated from CI chondrites. If for a given chondrule, the $(\delta^{26}Mg^*)_i$ plots above the solar system growth curve, then a growth curve of ^{26}Mg excesses in the

precursors can be calculated back in time from the $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ using the bulk $^{27}Al/^{24}Mg$ of the chondrule. The intersection of the growth curve of chondrule precursors and that for the solar system gives a model age for the precursors. The equation of these growth curves is given by:

$$(\delta^{26}Mg^*)_t = (\delta^{26}Mg^*)_0 + \frac{\left(\frac{^{26}Al}{^{27}Al}\right)_0 - \left(\frac{^{26}Al}{^{27}Al}\right)_{t_{extrac}}}{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{norm}} \times \left(\frac{^{27}Al}{^{24}Mg}\right)_{solar} \times 10^3 + \frac{\left(\frac{^{26}Al}{^{27}Al}\right)_{t_{extrac}} - \left(\frac{^{26}Al}{^{27}Al}\right)_t}{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{norm}} \times \left(\frac{^{27}Al}{^{24}Mg}\right)_{bulk}^{chondrule} \times 10^3$$

with $(\delta^{26}Mg^*)_0$ and $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ given by the CAI bulk isochron, the $(^{26}Mg/^{24}Mg)_{norm}$ being the ratio of normalization (0.13932), and the subscript t_{extrac} referring to the time of chondrule precursor extraction from the nebula. The extraction ages are thus given with respect to the time of CAI formation.

Six of the present chondrules (all Al-poor at the exception of Ch#2) plot on the solar system growth curve (Fig. 6). Because of the analytical uncertainties and of the low $^{27}Al/^{24}Mg$ bulk ratios (i.e. close to solar) of these chondrules, it is not possible to discriminate whether their precursors formed at the same time of that of CAIs and evolved in closed system until chondrule melting or if they were extracted from the nebular gas synchronously with chondrule melting. This is in fact another way to see what was already seen from the fact that their bulk $\delta^{26}Mg^*$ plots on the CAI bulk ^{26}Al isochron (see Fig. 5 and previous section). For Ch#1, Ch#B and Ch#C, which plot significantly above the solar system growth curve (Fig. 6), the situation is different. Model ages for the extraction of their precursors from the nebular gas can be calculated and are of 0(±0.4) Ma, 1.52(±0.09) Ma and 1.12(±0.20) Ma, respectively. This is similar to the model age of 0.85(±0.20) Ma calculated for Ch#137 from Semarkona in Villeneuve et al. (2009). These model ages support the conclusions made from the existence of a bulk chondrule isochron (see previous section and Fig. 5), with the bulk isochron dating the end of the formation of this set of chondrules, while chondrule precursors condensed in the continuity of CAI formation and over a period of ≈ 1.5 Myr.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by grant from European Research Council (ERC grant FP7/2007–2013 Grant Agreement no. [226846] Cosmochemical Exploration of the first two Million Years of the Solar System—CEMYSS). This is CRPG-CNRS contribution n°X.

6. REFERENCES

Bizzarro, M., Baker, J.A., Haack, H., 2004. Mg isotope evidence for contemporaneous formation of chondrules and refractory inclusions. Nature 431, 275–278.

Bizzarro, M., Baker, J.A., Haack, H., 2005. Mg isotope evidence for contemporaneous formation of chondrules and refractory inclusions (vol. 431, pg 275, 2004). Nature 435, 1280.

Boss, A.P., 1996. A concise guide to chondrule formation models. In: Hewins, R.H., Jones, R.H., Scott, E.R.D. (Eds.), International conference: chondrules and the protoplanetary disk. Cambridge University Press, pp. 257–263.

Catanzaro, E.J., Murphy, T.J., Garner, E.L., Shields, W.R., 1966. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium. J. Res. Nat. Bur. Stand. 70A, 453–458.

Chaussidon, M., Libourel, G., Krot, A.N., 2008. Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early Solar System. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 1924–1938.

Connelly J. N., Bizzarro M., Krot A. N., Nordlund A., Wielandt D., Ivanova M. A., 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. Science 338, 651-655.

Dauphas, N., Chaussidon, M. 2011. A perspective from extinct radionuclides on a young stellar object: the Sun ans its accretion disk. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 39, 351-386.

Davis, A.M., Richter, F.M., Mendybaev, R.A., Janney, P.E., Wadhwa, M., McKeegan, K.D., 2005. Isotopic mass fractionation laws and the initial solar system $^{26}Al/^{27}Al$ ratio. Lunar Planet. Sci. Conf. XXXVI.

Desch, S.J., Ciesla, F.J., Hood, L.L., Nakamoto, T., 2005. Heating of chondritic materials in solar nebula shocks. In: Krot, A.N., Scott, E.R.D., Reipurth, B. (Eds.), Chondrites and the Protoplanetary Disk: ASP Conference Series, pp. 849–872.

Feigelson E. D. and Montmerle T. 1999. High-energy processes in young stellar objects. Annual Review of Astronomy and Astrophysics 37:363–408.

Galy, A., Young, E.D., Ash, R.D., O'Nions, R.K., 2000. The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula. Science 290, 1751–1753.

Galy, A., Yoffe, O., Janney, P., Williams, R., Cloquet, C., Alard, O., Halicz, L., Wadhwa, M., Hutcheon, I., Ramon, E., Carignan, J., 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotoperatio

measurements. J. Anal. At. Spectrom. 18, 1352–1356.

Gooding, J.L., Keil, K., 1981. Relative abundances of chondrule primary textural types in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. Meteoritics 16, 17–43.

Hewins, R.H. 1997. Chondrules. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 25, 61–83.

Hewins, R.H., Fox, G.E., 2004. Chondrule textures and precursor grain size: An experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 917–926.

Hewins, R.H., Connolly, H.C., Lofgren, G.E. Jr., Libourel, G. 2005. Experimental constraints on chondrule formation. In Chondrites and the protoplanetary disk, edited by Krot A.N., Scott E. R. D. and Reipurth B. vol. 341. San Francisco: Astronomical Society of the Pacific. pp. 286–316.

Hutcheon, I.D., Hutchison, R., 1989. Evidence from the Semarkona ordinary chondrite for Al-26 heating of small planets. Nature 337, 238–241.

Hutcheon, I.D., Marhas, K.K., Krot, A.N., Goswami, J.N., Jones, R.H., 2009. ^{26}Al in plagioclase-rich chondrules in carbonaceous chondrites: Evidence for an extended duration of chondrule formation. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 5080–5099.

Hutchison, R., Bridges, J.C., Gilmour, J.D., 2005. Chondrules: chemical, petrographic and chronologic clues to their origin by impact. In: Krot, A.N., Scott, E.R.D., Reipurth, B. (Eds.), Chondrites and the Protoplanetary Disk: ASP Conference Series, pp. 933–950.

Jacobsen, B., Yin, Q.Z., Moynier, F., Amelin, Y., Krot, A.N., Nagashima, K., Hutcheon, I.D., Palme, H., 2008. ^{26}Al–^{26}Mg and ^{207}Pb–^{206}Pb systematics of Allende CAIs: canonical solar initial ^{26}Al/^{27}Al ratio reinstated. Earth Planet. Sci. Lett. 272, 353–364.

Jones, R.H., Saxton, J.M., Lyon, I.C., Turner, G., 2000. Oxygen isotopes in chondrule olivine and isolated olivine grains from the CO3 chondrite, ALHA77307. Meteoritics 35, 849–857.

Jones, R.H., Leshin, L.A., Guan, Y., Sharp, Z.D., Durakiewicz, T., Schilk, A.J., 2004. Oxygen isotope heterogeneity in chondrules from the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 3423–3438.

Jones, R.H., Grossman, J.N., Rubin, A.E., 2005. Chemical, mineralogical and isotopic properties of chondrules: clues to their origin. In: Krot, A.N., Scott, E.R.D., Reipurth, B. (Eds.), Chondrites and the Protoplanetary Disk: ASP Conference Series, pp. 251–285.

Kita, N.T., Nagahara, H., Togashi, S., Morishita, Y. 2000. A short duration of chondrule formation in the solar nebula: Evidence from 26Al in Semarkona ferromagnesian chondrules. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3913–3922.

Kita, N.T., Huss, G.R., Tachibana, S., Amelin, Y., Nyquist, L.E., Hutcheon, I.D., 2005. Constraints on the origin of chondrules and CAIs from short-lived and long-lived radionuclides. In: Krot, A.N., Reipurth, B. (Eds.), Chondrites and the protoplanetary disk: ASP Conference series, vol. 341, pp. 558–587.

Kita, N.T., Ushikubo, T., 2012. Evolution of protoplanetary disk inferred from ^{26}Al chronology of individual chondrules. Meteoritics & Planetary Science 47, 1108-1119.

Klerner, S., 2001. Materie im frühen Sonnensystem: Die Entstehung von Matrix, Chondren und refraktärem Forsterit. Ph.D. thesis. Universität zu Köln, 119 p.

Kunihiro, T., Rubin, A.E., McKeegan, K.D., Wasson, J.T., 2004. Initial Al-26 / Al-27 in carbonaceous chondrite chondrules: Too little Al-26 to melt asteroids. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 2947–2957.

Kurahashi, E., Kita, N.T., Nagahara, H., Morishita, Y., 2008. Al-26-Mg-26 systematics of chondrules in a primitive CO chondrite. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 3865–3882.

Larsen, K.K., Trinquier, A., Paton, C., Schiller, M., Wielandt, D., Ivanova, M.A., Connelly, J.N., Nordlund, A., Krot, A.N., Bizzarro, M., 2011. Evidence for magnesium isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. Astrophys. J. Lett. 735, L37.

Lee, T., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1976. Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for Al-26. Geophys. Res. Lett. 3, 109–112.

Libourel, G., Krot, A.N., Tissandier, L., 2006. Role of gas–melt interaction during chondrule formation. Earth Planet. Sci. Lett. 251, 232–240.

Libourel, G., Krot, A.N., 2007. Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. Earth Planet. Sci. Lett. 254, 1–8.

Libourel, G., Chaussidon, M. 2011. Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. Earth Planet. Sci. Lett. 301, 9–21.

Lodders, K., 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. Astrophys. J. 591, 1220–1247.

Luu, T.-H., Chaussidon, M., Mishra, R.K., Rollion-Bard, C., Villeneuve, J., Srinivasan, G., Birck, J.-L. 2013. High precision Mg isotope measurements of meteoritic samples by secondary ion mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. 28, 67-76.

MacPherson, G.J., Huss, G.R., 2005. Petrogenesis of Al-rich chondrules: Evidence from bulk compositions and phase equilibria. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 3099-3127.

McSween, H.Y. Jr., 1977. Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions from carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1843–1860.

Morbidelli, A., Lunine, J.I., O'Brien, D.P., Raymond, S.N., Walsh, K.J., 2012. Building terrestrial planets. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 40, 251-275.

Nagahara, H., 1981. Evidence for secondary origin of chondrules. Nature 292, 135-136.

Nagahara, H., Kita, N.T., Ozawa, K., Morishita, Y., 2008. Condensation of major elements during chondrule formation and its implication to the origin of chondrules. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 1442-1465.

Rudraswami, N.G., Goswami, J.N., Chattopadhyay, B., Sengupta, S.K., Thapliyal, A.P., 2008. Al-26 records in chondrules from unequilibrated ordinary chondrites: II. Duration of chondrule formation and parent body thermal metamorphism. Earth Planet. Sci. Lett. 274, 93–102.

Rudraswami, N.G., Ushikubo, T., Nakashima, D., Kita, N.T., 2011. Oxygen isotope systematics of chondrules in the Allende CV3 chondrite: High precision ion microprobe studies. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 7596-7611.

Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1075–1090.

Sanders, I.S., Taylor, G.J., 2005. Implications of ^{26}Al in nebular dust: formation of chondrules by disruption of molten planetesimals. In: Krot, A.N., Scott, E.R.D., Reipurth, B. (Eds.), Chondrites and the Protoplanetary Disk: ASP Conference Series, pp. 915–932.

Schiller, M., Handler, M., Baker, J.A. 2010. High-precision Mg isotopic systematics of bulk chondrites. Earth Planet. Sci. Lett. 297, 165–173.

Scott, E.R.D., Taylor, G.J., 1983. Chondrules and other components in C, O, and E chondrites: similarities in their properties and origins. Proceedings of the 14th Lunar and Planetary Science Conference, J. Geophys. Res. 88, 275–286.

Thrane, K., Bizzarro, M., Baker, J.A., 2006. Extremely brief formation interval for refractory inclusions and uniform distribution of 26Al in the early solar system. Astrophys. J. 646, L159–L162.

Tipper, E.T., Louvat, P., Capmas, F., Galy, A., Gaillardet, J., 2008. Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. Chem. Geol. 257, 65-75.

Ushikubo, T., Kimura, M., Nakashima, D., Kita, N.T., 2010. A combined study of the Al-Mg systematics and O isotope ratios of chondrules from the primitive carbonaceous chondrite Acfer 094 (abstract #1491). 41st Lunar Planet. Sci. Conf. CD-ROM.

Villeneuve, J., Chaussidon, M., Libourel, G., 2009. Homogeneous distribution of ^{26}Al in the solar system from the Mg isotopic composition of chondrules. Science 325, 985–988.

Villeneuve, J., Chaussidon, M., Libourel, G., 2011. Magnesium isotopes constraints on the origin of Mg-rich olivines from the Allende chondrite: nebula versus planetary? Earth Planet. Sci. Lett. 301, 107–116.

Weinbruch, S., Zinner, E., El Goresy, A., Steele, I.M., Palme, H., 1993. Oxygen isotopic composition of individual olivine grains from the Allende meteorite. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 2649–2661.

Weinbruch, S., Palme, H., Spettel, B., 2000. Refractory forsterite in primitive meteorites: condensates from the solar nebula? Meteoritics 35, 161–171.

Zanda, B., 2004. Chondrules. Earth Planet. Sci. Lett. 224, 1–17.

509 **Tables**

510

511 Table 1: Chemistry and Mg-isotope bulk data.

512

Chond.	Type	Fo# (%)	2σ (n)	$(^{27}Al/^{24}Mg)_{bulk}$	2σ	$\delta^{25}Mg$ (‰)	2σ	$\delta^{26}Mg^*$ (‰)	2σ	n
Ch#1	PP			0.347	0.035	-0.151	0.044	0.075	0.047	8
Ch#2	isolated olivine	96.85	0.72 (6)	0.135	0.008	-0.132	0.047	0.013	0.042	7
Ch#5	PO	99.35	0.49 (9)	0.128	0.006	-0.111	0.052	0.008	0.051	7
Ch#6	PO	98.95	0.80 (7)	0.118	0.014	-0.143	0.042	0.003	0.043	7
Ch#10	PO	97.13	0.98 (2)	0.099	0.002	-0.094	0.050	-0.007	0.046	7
Ch#12	PO	98.97	0.32 (3)	0.062	0.005	-0.174	0.043	-0.009	0.046	8
Ch#15	PO	98.24	0.53 (4)	0.078	0.003	-0.156	0.051	-0.008	0.042	7
Ch#18	Barred chondrule	99.55	0.05 (7)	0.121	0.001	-0.387	0.046	-0.006	0.046	7
Ch#20		99.06	0.16 (6)	0.051	0.002	-0.168	0.046	-0.002	0.047	7
Ch#21	Barred chondrule	98.18	0.47 (6)	0.076	0.005	-0.106	0.044	-0.005	0.044	7
Ch#A	PO	99		0.086	0.060			0.002	0.027	
Ch#B1				1.375	0.072			0.127	0.014	
Ch#B2	PO	94		1.710	0.068			0.152	0.034	
Ch#B3				2.359	0.057			0.184	0.020	
Ch#C	PO	95		0.663	0.060			0.038	0.028	
Ch#D	PO	99		0.527	0.060			0.024	0.031	

513

514 Fo# in olivines measured by electron microprobe

515

Table 2: ^{26}Al isochrons.

a) Mineral isochrons.

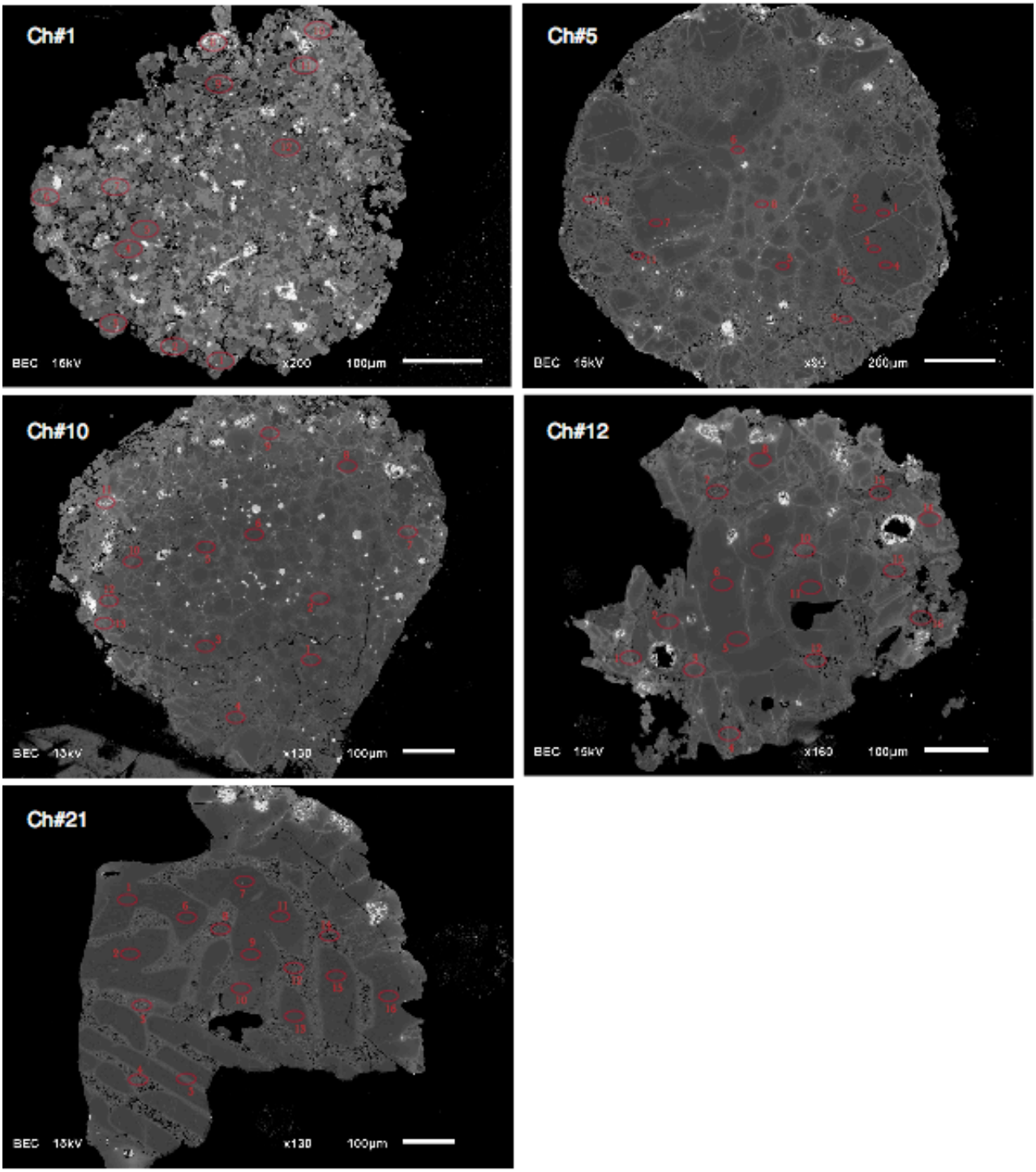
Chond.	$(^{26}Al/^{27}Al)_i$	2σ	$(\delta^{26}Mg^*)_i$ (‰)	2σ	n
Ch#1	2.59×10^{-5}	1.53×10^{-5}	0.063	0.029	10
Ch#5	3.48×10^{-6}	5.71×10^{-6}	0.018	0.026	9
Ch#10	8.78×10^{-6}	6.27×10^{-6}	0.008	0.019	10
Ch#12	2.29×10^{-5}	1.09×10^{-5}	-0.015	0.027	15
Ch#21	1.16×10^{-5}	3.76×10^{-6}	-0.047	0.024	15
Ch#A	2.38×10^{-5}	6.97×10^{-6}	-0.006	0.026	26
Ch#B	1.06×10^{-5}	1.39×10^{-6}	0.030	0.015	35
Ch#C	1.56×10^{-5}	1.95×10^{-6}	0.029	0.018	36

b) Isochrons combining bulk and in-situ measurements, giving the same weight to both types of analyses.

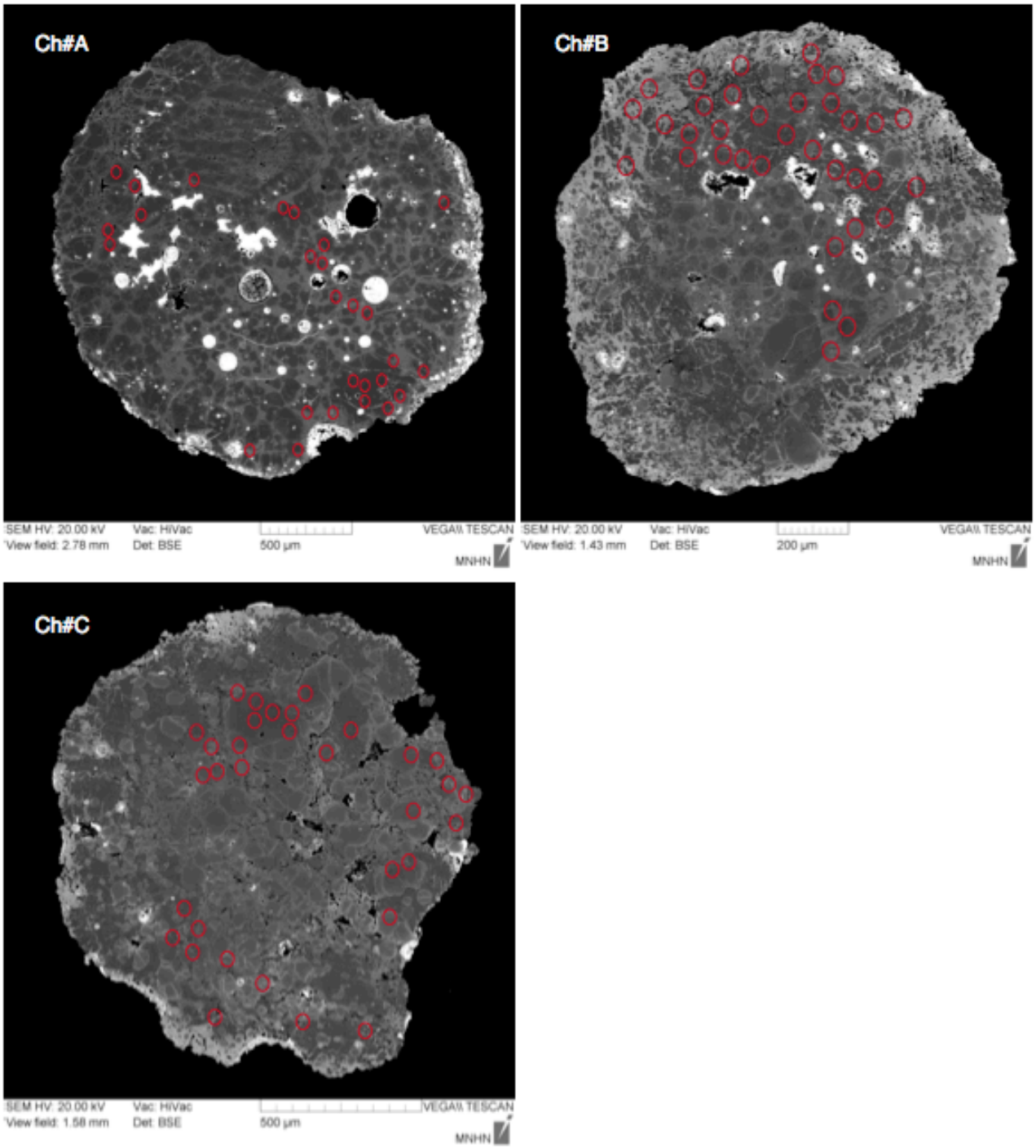
Chond.	$(^{26}Al/^{27}Al)_i$	2σ	$(\delta^{26}Mg^*)_i$ (‰)	2σ
Ch#1	0.96×10^{-5}	1.30×10^{-5}	0.069	0.029
Ch#5	4.18×10^{-6}	5.29×10^{-6}	0.011	0.015
Ch#10	9.75×10^{-6}	6.13×10^{-6}	-0.002	0.012
Ch#12	2.03×10^{-5}	0.92×10^{-5}	-0.010	0.012
Ch#21	1.05×10^{-5}	0.38×10^{-5}	-0.016	0.010
Ch#A	1.98×10^{-5}	0.38×10^{-5}	-0.010	0.006
Ch#B	9.52×10^{-6}	0.61×10^{-6}	0.029	0.007
Ch#C	1.66×10^{-5}	0.20×10^{-5}	-0.007	0.014

526 **Figures**

527



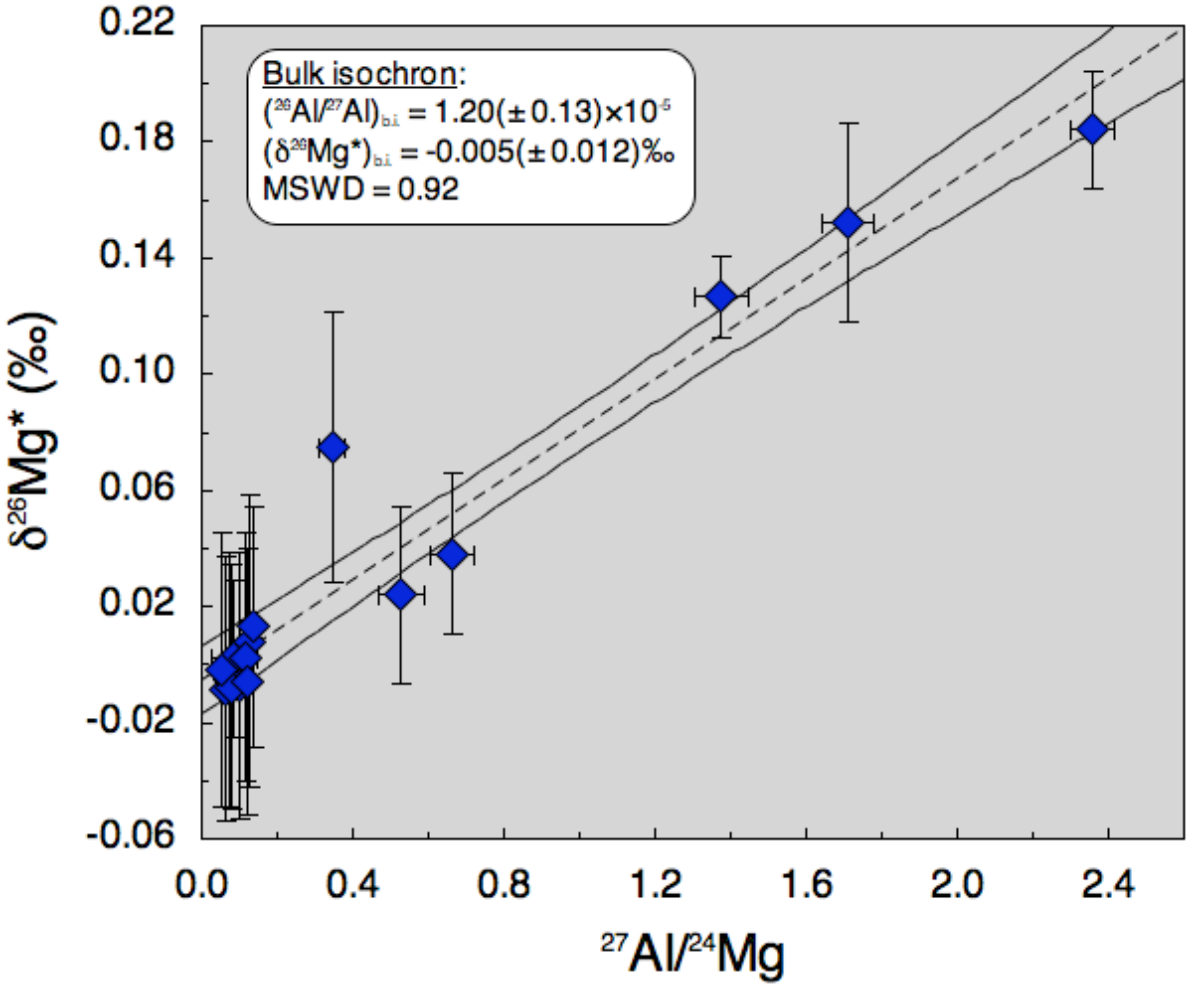
528



529
530

531 FIGURE 1: Chondrules studied for their Mg-isotope compositions, both by bulk and in-situ
532 techniques. It includes olivine-rich porphyritic (PO) and pyroxene-rich porphyritic (PP) FeO-
533 poor type I chondrules, as well as barred chondrules. They consist roughly in olivine or
534 pyroxene aggregates (depending on barred, PO or PP type), with minor parts of pyroxene or
535 olivine (depending on the type), Al-rich mesostasis and some Fe-, Ni-metal blebs. Red
536 ellipses indicate the location of ion microprobes measurements.

537

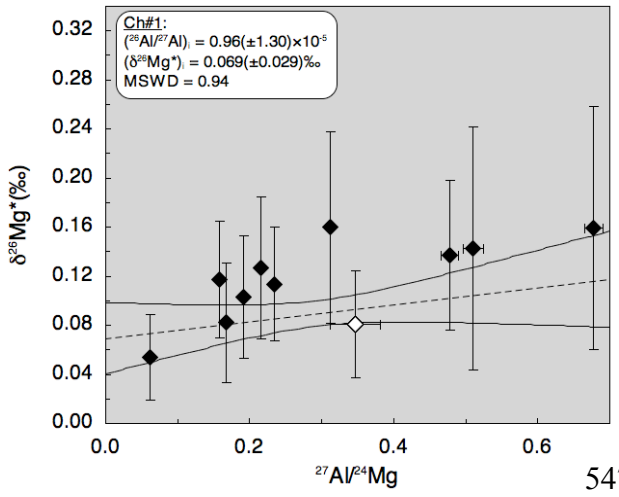


538
539

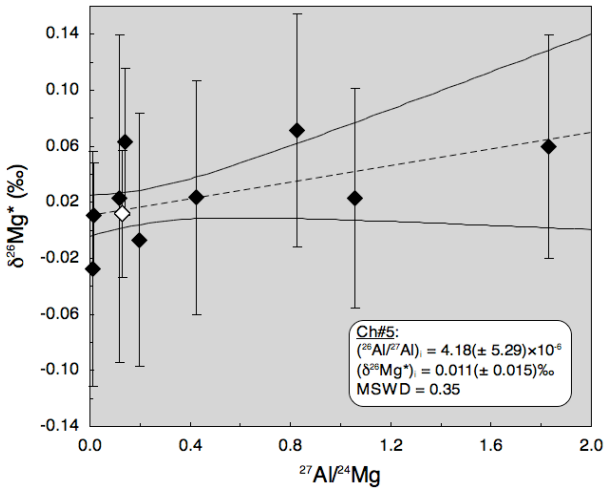
540 FIGURE 2: ^{26}Al-^{26}Mg isochron diagram for bulk chondrules (n = 14), hand-picked from the
541 Allende CV3 carbonaceous chondrite. The best-fit line yields a $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i}$ slope of
542 $1.20(\pm0.13)\times10^{-5}$, with an intercept $(\delta^{26}Mg^*)_{b.i.}$ of -0.005(±0.012)‰. Note that the three
543 points with the higher $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios actually correspond to three fragments of one single
544 chondrule.

545

546

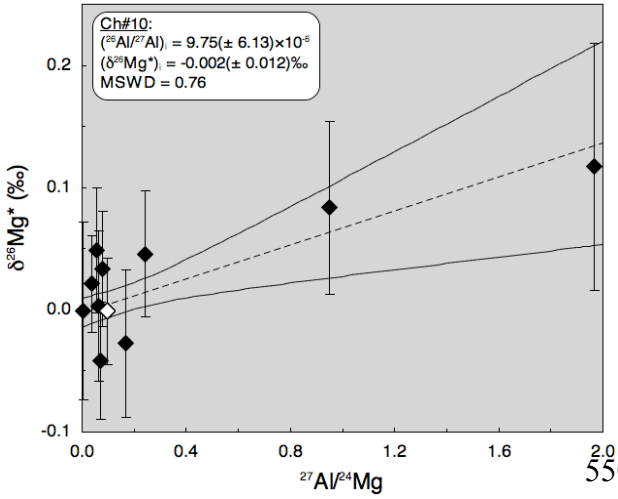


546

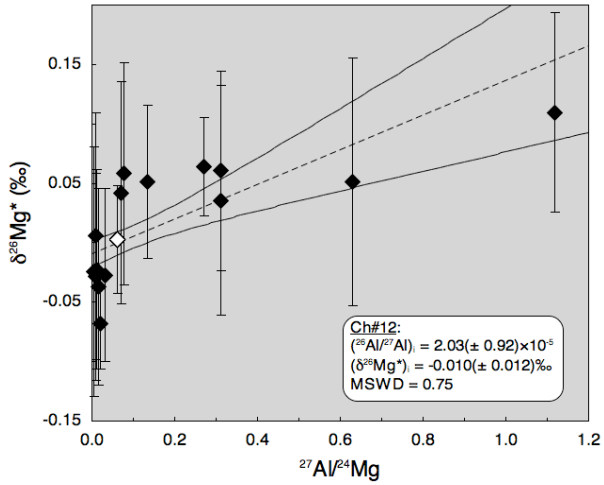


547

548

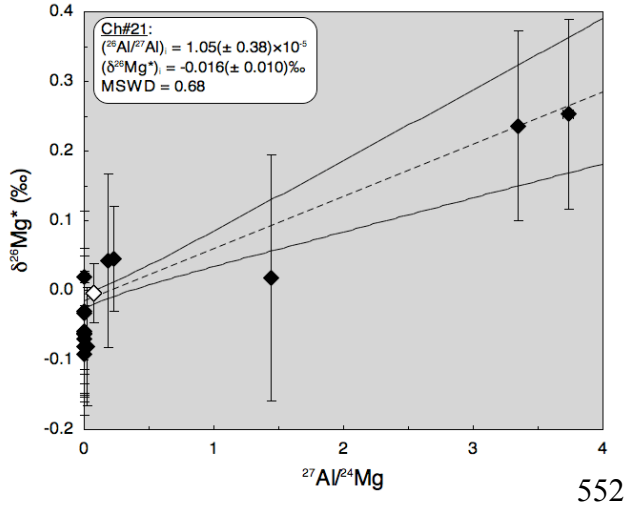


549

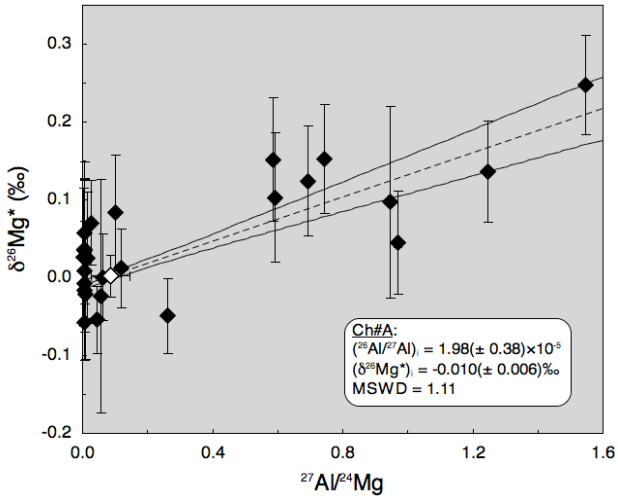


550

551



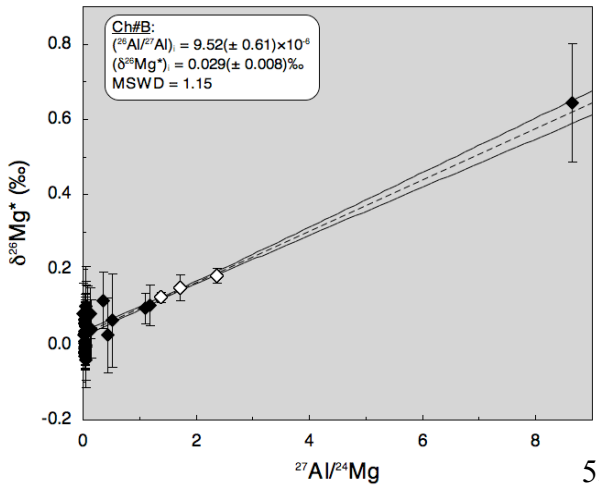
551

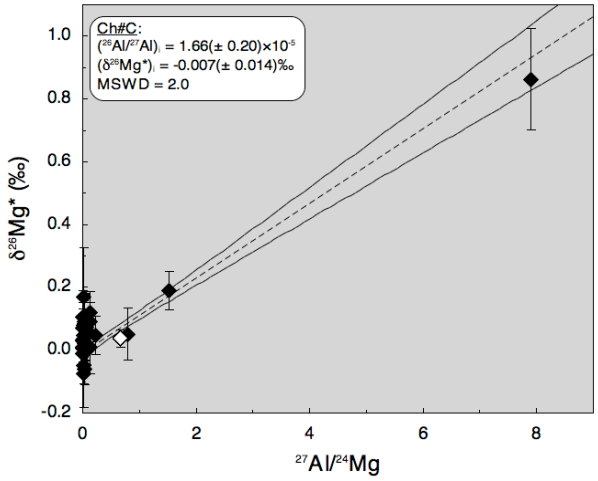


552

553

553

554 

555 

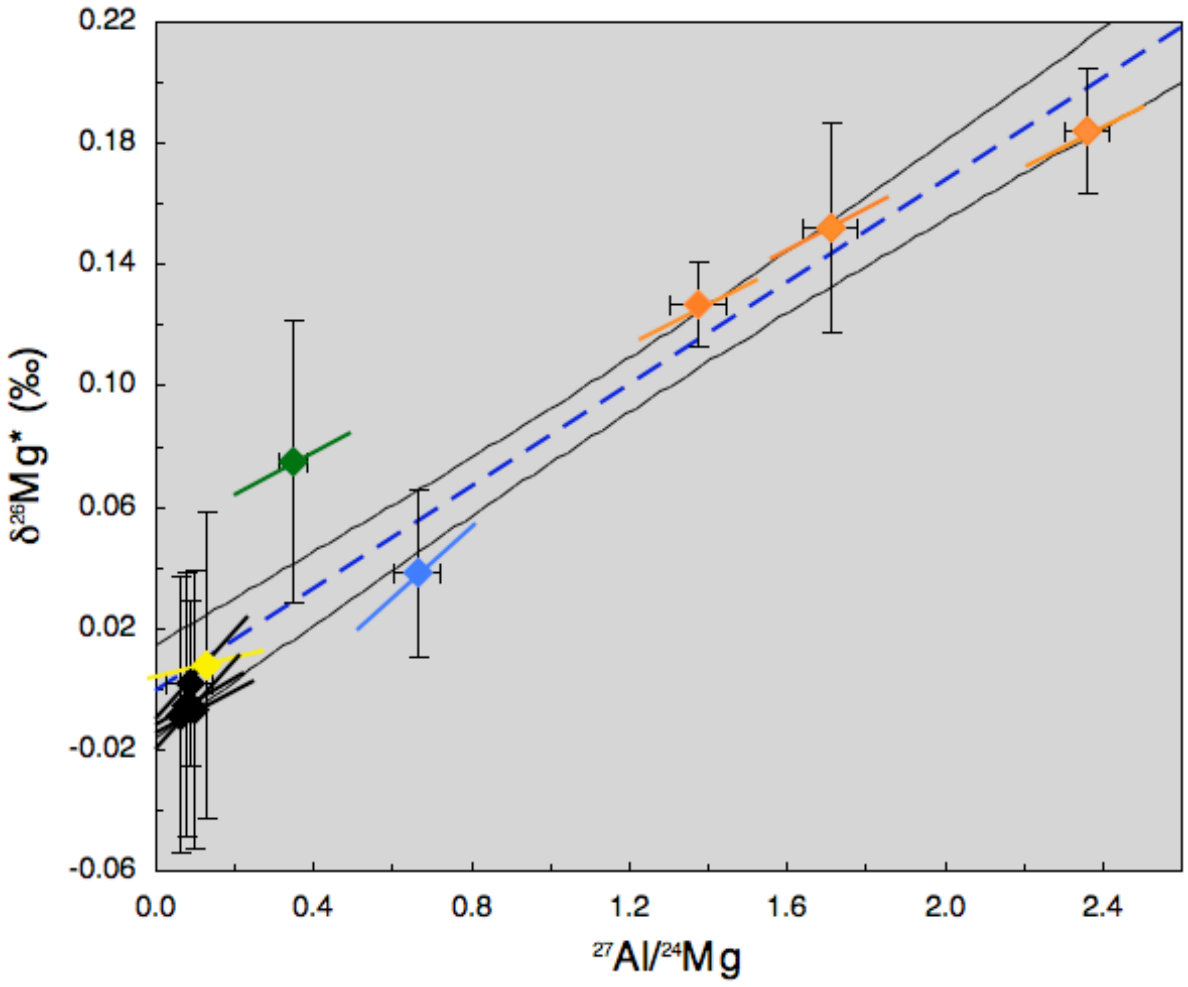
556

557 FIGURE 3: ^{26}Al isochrons combining bulk (open diamonds) and in situ (black diamonds)
558 measurements (giving the same weight to both types of analyses, i.e. counting the bulk data as
559 many times as the number of in situ data) yields $(^{26}Al/^{27}Al)_i$ that are within errors identical to
560 the slope of ^{26}Al mineral isochrons, the latter ranging from $2.59(\pm1.53)\times10^{-5}$ to
561 $3.48(\pm5.71)\times10^{-6}$.

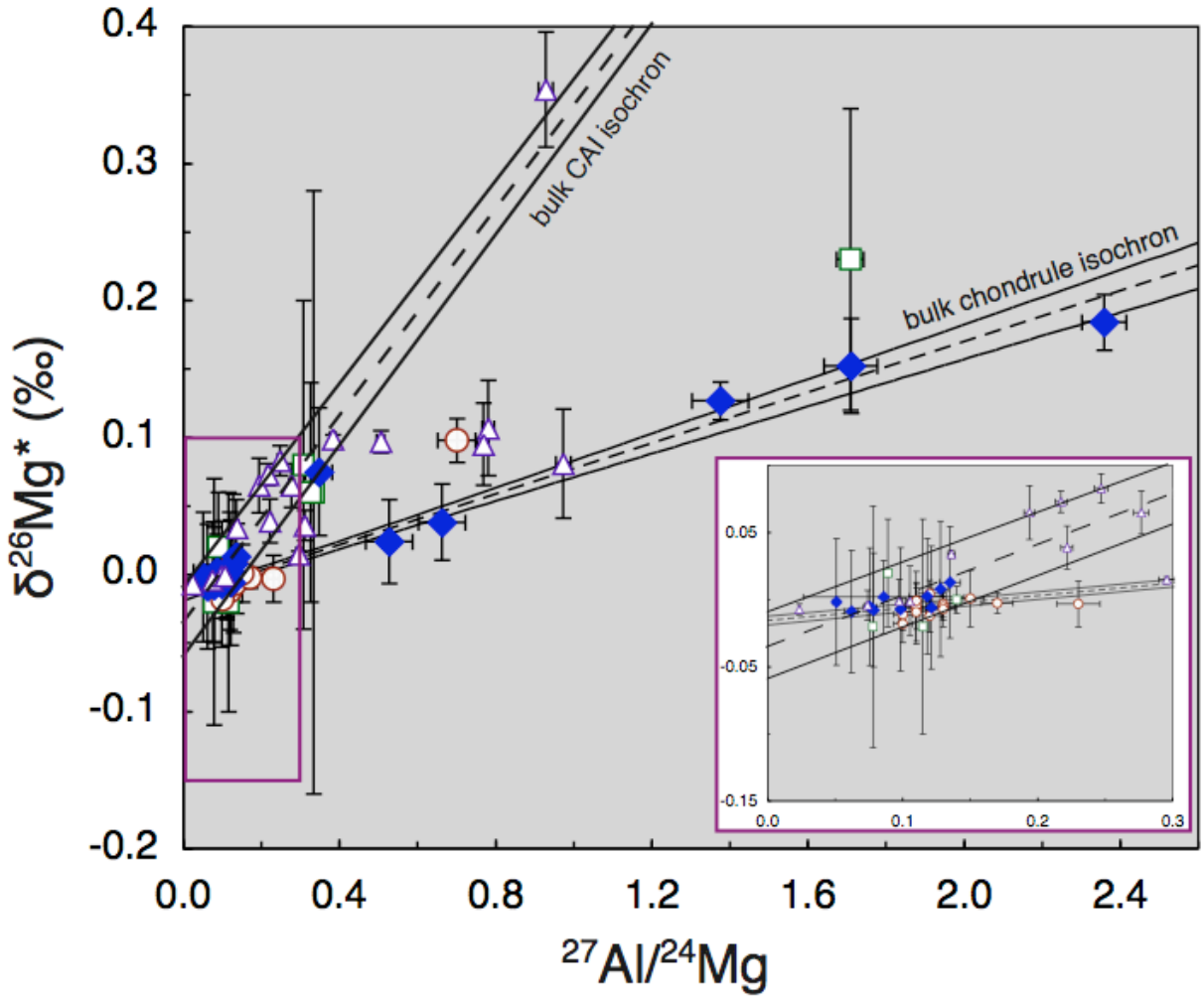
562

563

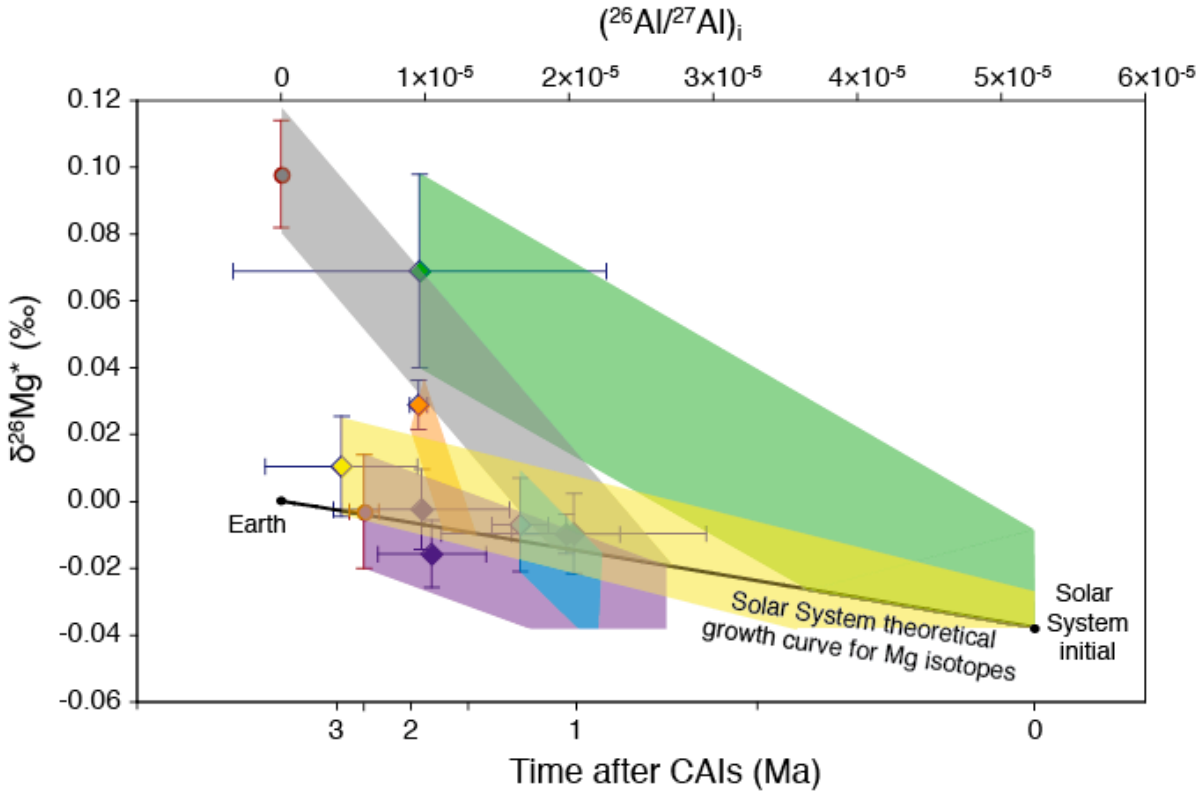
564



565
566
567 FIGURE 4: Comparison between bulk and mineral ^{26}Al isochrons. Each object is represented
568 by its measured bulk ^{27}Al/^{24}Mg ratio and δ^{26}Mg* value. The mineral ^{26}Al isochrons are
569 represented for each object by the thin lines passing through the bulk compositions. Except
570 for Ch#A (who looks to be an atypical type I chondrule in the sense that it contains something
571 akin a barred-olivine chondrule,) the other chondrule mineral isochrons show $(^{26}Al/^{27}Al)_i$
572 ratios lower than that of the bulk isochron (blue dashed line). Such a result is expected,
573 considering that chondrules formed by melting in the nebular gas of solid precursors which
574 formed either at the same time than chondrule melting or up to a few Ma before.



575
576
577 FIGURE 5: ^{26}Al-^{26}Mg isochron diagram for bulk chondrules, with data from the current study
578 (Allende chondrules, blue diamonds), Galy et al. (2000, Allende chondrules, open green
579 squares), Bizzarro et al. (2004, Allende chondrules, open purple triangles), and Villeneuve et
580 al. (2009, Semarkona chondrules, open red circles). If some chondrules plot on the bulk CAI
581 isochron and/or on the bulk chondrule isochron, while some others plot in between, none of
582 them plots below the isochron defined by the chondrules from the current study, indicating
583 that the bulk chondrule isochron inferred from the current study may date the end of the
584 chondrule formation, 1.52(±0.12) Ma after CAI formation.
585
586



587
588

589 FIGURE 6: Comparison of the Mg isotopic compositions of the Allende FeO-poor type I
590 chondrules studied to the solar system theoretical growth curve for Mg isotopes. This
591 theoretical growth curve (black line) is anchored by the $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ and $(\delta^{26}Mg^*)_0$ of bulk
592 CAIs $(5.25(\pm0.12)\times10^{-5}$ and - 0.034(±0.032)‰, respectively, from data by Jacobsen et al.,
593 2008 and Larsen et al., 2011) and is calculated for a solar $^{27}Al/^{24}Mg$ ratio of 0.101 (Lodders,
594 2003) estimated from CI chondrites. The retrograde Mg isotopic evolution paths (green area
595 for Ch#1 and orange area for Ch#B, for instance), back-calculated using the bulk $^{27}Al/^{24}Mg$
596 ratio and assuming an evolution of the chondrule in closed system, show that the precursors
597 of Ch#1 and Ch#B should have been extracted from the nebula within the first 0.4 Myr after
598 CAI formation and at ≈ 1.5 Ma after CAI formation, respectively. Note that we chose to stop
599 the retrograde evolution paths at $(^{26}Al/^{27}Al)_0 = 5.25(\pm0.12)\times10^{-5}$ or $(\delta^{26}Mg^*)_0 = -$
600 0.034(±0.032)‰, when necessary.

601

MG AND O ISOTOPIC CONSTRAINTS ON THE ORIGIN OF MG-RICH REFRACTORY OLIVINES FROM ALLENDE (CV3)

T.-H. Luu[a,b*], M. Chaussidon[a], J.-L. Birck[b]

[a] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) - Université de Lorraine - INSU CNRS, UPR 2300, 15 Rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

[b] Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe (IPGP), Sorbonne Paris Cité, 1 rue Jussieu 75238, Paris Cedex 05, France.

* Corresponding author: luu@crpg.cnrs-nancy.fr

Abstract

Introduction

Primitive meteorites (chondrites), which escaped significant metamorphism and differentiation on their parent body, are proxies of the mineralogy, chemical and isotopic compositions of the solids present in the accretion disk during the first few million years history of the solar system. Their main constituents are chondrules, which are classically divided from their chemical composition into two groups (McSween, 1977; Scott and Taylor, 1983): type I chondrules having FeO-poor olivines (< 8 wt% FeO) and type II chondrules having FeO-rich olivines (> 8 wt% FeO). A sub-population of these olivines is the so-called refractory forsterites which occur in unequilibrated chondrites either as isolated grains in the matrix or within chondrules, both in type I and type II chondrules, mostly as relict grains (Jones, 1992, 1996). Refractory forsterites are characterized by very low FeO content (< 1-2 wt %), very low Mn, Co and Ni contents (in the ppm range, Palme and Fegley, 1990), but high refractory lithophile element (RLE) contents (0.4–0.8 wt % of CaO, 0.2– 0.3 wt % of Al_2O_3, ≤ 0.15 wt % of TiO_2) and REEs (Steele et al., 1985; Steele, 1986a, 1986b, 1989; Klerner et al., 2000; Weinbruch et al., 2000; Klerner, 2001; Pack et al., 2003). Because FeO-poor refractory olivines are actually the first major silicate phase predicted to condense during

the cooling of a canonic solar gas (Larimer and Anders, 1967; Grossman, 1972; Ebel, 2000; Ebel and Grossman, 2000), they could have been formed shortly after the Ca-, Al-rich inclusions (CAIs). The origin of these refractory olivines, and the existence of a link between isolated and chondrules refractory olivines, is a key question to better understand the early evolution of the accretion disk, but remains controversial.

Refractory olivines were proposed to directly condense at high temperatures from the canonic nebular gas, which would explain their high Ca, Al, Ti and V concentrations (Reid et al., 1970; Fuchs et al., 1973; Grossman and Olsen, 1974; Olsen and Grossman, 1978; Steele, 1986b, 1989; Weinbruch et al., 1993, 2000; Klerner, 2001). A direct condensation origin is however difficult to envisage for olivine grains in the ~ 10 μm to ~ 500 μm size range. Alternatively, refractory olivines could have crystallized from very refractory (FeO-poor, CaO-rich and RLE-rich) melts in an earlier generation of type I chondrules. The fragments of this first generation of chondrules could be preserved as isolated olivines or be part of the precursors of second generations of type I and type II chondrules (McSween, 1977; Richardson and McSween, 1978; Roedder, 1981; Desnoyers, 1980; Nagahara, 1981; Jones, 1992, 1996; Leshin et al., 1997; Jones et al., 2000; Rudraswami et al., 2011). An argument for an igneous origin of refractory olivines is the common occurrence in them of melt inclusions (Fuchs et al., 1973; McSween, 1977; Roedder, 1981; Steele, 1991; Weinbruch et al., 2000; Pack et al., 2004, 2005). However, the presence of melt inclusions could also suggest that refractory olivines formed in association with refractory melt condensates (Varela et al., 2002; Pack and Palme, 2003; Pack et al., 2004). Furthermore, experimental determinations of Ca partitioning between olivine and liquid in conditions (temperature, dynamic crystallization) relevant to the formation of refractory olivines (Libourel, 1999; Pack and Palme, 2003) show that their parent melts must have been very Ca-rich (up to 20 wt% CaO). This is ≈ 15 times chondritic and at variance with the average CaO content of chondrules that rarely exceeds 5 wt% CaO (Gooding et al., 1983; Grossman and Wasson, 1983; Rubin and Wasson, 1987; Jones and Scott, 1989; Palme et al., 1992), which led Pack and Palme (2003) and Pack et al. (2004) to propose that refractory olivines may have formed by open system fractional crystallization from melt condensates which would be stabilized at a dust/gas ratio of 7-8 x solar and $P_{tot}= 10^{-3}$ bar.

Recently, another possible origin was proposed for the Mg-rich olivine (+ metal ± spinel) coarse-grained aggregates found in type I porphyritic chondrules from CV chondrites (Libourel and Krot, 2007): these aggregates would be fragments of the mantles of an early generation of planetesimals which underwent metal-silicate differentiation and disruption

within the first 1-2 Ma of the solar system. These aggregates are relict and predate the last chondrule melting event, as evidenced by the chemical composition of the glassy matrix in chondrules which is not on a subtraction line of Mg-rich olivine (Libourel et al., 2006) and also by the differences in $\Delta^{17}O$ between Mg-rich olivines and the glassy matrix (Chaussidon et al., 2008). This opens the possibility that the isolated refractory olivines have a same origin, since they share the same $\Delta^{17}O$ distribution (Libourel and Chaussidon, 2011).

Isotopic constraints on the origin of refractory olivines and the potential parentage between isolated and chondrule refractory olivines are restricted to O isotopes. Refractory olivines from different types of chondrites are typically enriched in ^{16}O compared to "normal" olivines, with $\Delta^{17}O$ as low as -10 ‰ (Weinbruch et al., 1993; Leshin et al., 1997; Pack et al., 2004). Thus they appear to form a distinct population of olivines, and can be "paired" with Mg-rich olivines having similar $\Delta^{17}O$ values (Libourel and Chaussidon, 2011). In several examples, O isotopes show clearly that the refractory and the Mg-rich olivines are relict to the chondrules (Jones et al., 2000; Pack et al., 2004; Chaussidon et al., 2008), but this is not always the case for Mg-rich olivines in chondrules (Rudraswami et al., 2011). At the moment, no refractory forsterite was found to have a $\Delta^{17}O$ value corresponding to that of a condensate made from a solar gas having a $\Delta^{17}O$ of ≈ -30 ‰, as recently determined from the solar wind captured by the GENESIS mission (McKeegan et al., 2011).

We explore in the following the additional constraints that can be brought on the origin of isolated and chondrule refractory olivines, from their Mg isotopic composition. Thanks to recent developments of high-precision Mg isotopic analysis by ion microprobe (Villeneuve et al., 2009; Luu et al., 2013), ^{26}Mg excesses, ascribed to the decay of short-lived ^{26}Al, can be determined to a precision which allows for the first time to constrain the age of the melt or gas parent to the olivines. We report in the following, major element compositions and O and Mg isotopic compositions of a set of 22 refractory olivines, either isolated (n = 12) or from type I chondrules (n = 10), from the CV3 chondrite Allende.

Analytical Procedures

Chemical composition determination

The refractory olivines of this study were selected from three different polished thin sections of Allende, named All3, All4 and All2811. Before isotopic measurements, back-scattered electron (BSE) imaging and energy dispersive X-ray (EDX) spectral analyses were performed at CRPG-CNRS (Nancy) using a scanning electron microscope (SEM JEOL JSM-6510) equipped with an EDX Genesis X-ray detector, using 15kV accelerating voltage, with 3 nA primary beam current. Quantitative analyses of the chemical composition of the olivines selected, for major (Mg, Fe, Si) and minor (Ca, Al, Mn, Cr, Na, Ti, Ni) elements, were determined by EDX analyses, using a CAMECA SX-50 electron microprobe (EPMA) at Service Camparis (University of Paris VI) following standard procedures. A 10 nA focused beam (≈ 4 μm), accelerated to 15 kV potential difference, was used for spot analyses of silicates with 20 s analysis times. Detection limits in silicates were 0.03 wt% for SiO_2, Al_2O_3, CaO and MgO, 0.04 wt% for Na_2O, K_2O and TiO_2, and 0.07 wt% for NiO, Cr_2O_3 and FeO.

Ion microprobe analytical techniques

O and Mg isotopic compositions, and Al/Mg concentration ratios, were measured with the CRPG-CNRS (Nancy) ion microprobes CAMECA ims 1270 and ims 1280HR2, using procedures previously developed and described elsewhere (Gurenko and Chaussidon, 2002; Rollion-Bard et al., 2003; Chaussidon et al., 2008; Villeneuve et al., 2009, 2011; Luu et al., 2013), and few specific details are given below. A primary cesium beam of ≈ 13 nA intensity and ≈ 30 μm size was used to measure O isotopic compositions. The generated $^{16}O^-$, $^{17}O^-$ and $^{18}O^-$ secondary ions were measured in multi-collection mode using three Faraday cups: L'2, FC2 and H1, respectively. The counting rate was typically kept higher than 6×10^6 counts per second (cps) on $^{18}O^-$, in olivines. The hydride interference of $^{16}OH^-$ on $^{17}O^-$ was limited at maximum by keeping the chamber vacuum below 5×10^{-9} torr. A ≈ 30 nA O^- focused primary beam (≈ 30-40 μm) accelerated at 13 kV, was used to measure Mg isotopic ratios and $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios. The generated secondary ions of Al and Mg isotopes were measured at a mass resolving power of ≈ 2500, in multi-collection mode using four Faraday cups: L'2, C, H1 and H'2, for $^{24}Mg^+$, $^{25}Mg^+$, $^{26}Mg^+$ and $^{27}Al^+$, respectively. The counting rate was typically

kept higher than 1×10^9 cps on $^{24}Mg^+$, in olivines. The hydride interference of $^{24}MgH^+$ on $^{25}Mg^+$ was suppressed by keeping the chamber vacuum below 5×10^{-9} torr. At such a high vacuum, the hydride contribution is typically less than 0.01 ‰.

Matrix effects on ion yields (Al relative to Mg) and Mg and O isotopic instrumental fractionation (α_{inst}) were determined using a set on in house and international standard silicate minerals (San Carlos olivine, Burma spinel, pyroxene) and glasses (of basaltic and pyroxene composition). Matrix effects on α_{inst} for Mg isotopes show variations of a few ‰ among all mineral analyzed (for instance ≈ 1 ‰/amu difference between olivine and pyroxene). The existence of matrix effects on instrumental fractionation is also well known for O isotopes (Hervig et al., 1992; Eiler et al., 1997; Leshin et al., 1997; Gurenko et al., 2001; Gurenko and Chaussidon, 2002). However, in the present study, variations of matrix effects on Mg and O isotopic instrumental fractionation were minimal as the analyses were restricted to Mg-rich refractory meteoritic olivines.

Final results are expressed with the $\delta^{25,26}Mg$ or $\delta^{17,18}O$ notation, which is the relative deviation of the $^{25,26}Mg/^{24}Mg$ or $^{17,18}O/^{16}O$ ratio of the unknown sample from the isotopic composition of the DSM-3 (Dead Sea Mg pure Metal) or SMOW (Standard Mean Ocean Water) international standard, respectively, in per mil (‰). The ^{26}Mg excesses or deficits (or $\Delta^{26}Mg$ values, in ‰) were calculated using $^{26}Mg/^{24}Mg = 0.13932$ and $^{25}Mg/^{24}Mg = 0.12663$ as normalization ratios (Catanzaro et al., 1966), and using an exponential mass fractionation law with an exponent β of 0.514 (Davis et al., 2005), as this value has been shown to describe at best most cosmochemical Mg isotope fractionations since they are kinetic, occurring mostly through evaporation and/or condensation processes (Davis et al., 1990; Davis and Richter, 2003). The external reproducibility on $\Delta^{26}Mg$ values, determined from repetitive analyses of standards is ± 0.04‰ (2 s.d.), while the final 2σ error on $\Delta^{26}Mg$ is ± 0.02-0.03‰.

Results

Analyses with SEM show that in the set of refractory olivines chosen, refractory isolated olivines, i.e. individual grains enclosed in a fine-grained matrix, have size ranging from ≈ 100 μm to ≈ 500 μm (Fig. 1, a and c), while refractory olivines hosted within porphyritic FeO-poor type I chondrules are smaller (not larger than ≈ 150 μm, in general). In chondrules, olivines are in close association with low-Ca pyroxene, vitreous Na-, Al-rich mesostasis and Fe, Ni-metal, and sometimes calcic plagioclase and spinel (Fig. 1, b and d).

The chemical composition of the olivines studied is typical of that of Mg-rich refractory olivines (Table 1), i.e. with Fo content (Fo# = MgO/(FeO+MgO), in wt%/wt%) > 92 %, and very low MnO and NiO contents (roughly < 0.1 %). Their refractory lithophile element contents are high, with CaO content ranging from 0.2 % to 0.6 %, Al_2O_3 content ranging from 0.1 % to 0.4 %, and TiO_2 content < 0.1 %. Within the present set of samples, isolated refractory olivines tend to be more Mg-, Ti-, Ca- and Al-rich (i.e more refractory) compared to olivines within type I chondrules. The CaO content of the olivines studied anticorrelates with their FeO content, for FeO content < 10 wt%, which is in agreement with previous studies (e.g. McSween, 1977; Leshin et al., 1997; Brearley and Jones, 1998; Pack et al., 2004).

Mg-isotope measurements show that the δ^{25}Mg values of Mg-rich refractory olivines from Allende show a small range of variation from -0.94(±0.19)‰ to +1.25(±0.42)‰. There is no significant difference between isolated olivines (mean δ^{25}Mg value of +0.04(±0.36)‰, 2 sigma error) and chondrule olivines (mean δ^{25}Mg value of +0.58(±0.27)‰, 2 sigma error). There is no correlation between the δ^{25}Mg values and the forsterite content, which demonstrates also that there was systematic bias introduced by the correction of matrix effect on instrumental fractionation. Mg-rich olivines show a significant range of variation of their Δ^{26}Mg values, from -0.078(±0.019)‰ to +0.150(±0.012)‰ for isolated olivines and from -0.055(±0.025)‰ to +0.109(±0.012)‰ for olivines within type I chondrules, with a tendency for a slightly higher range for isolated olivines (Table 2, Fig. 2). The mean Δ^{26}Mg values of isolated olivines and of chondrule olivines are identical within their two sigma errors, +0.024(±0.039)‰ and +0.052(±0.028)‰, respectively. They are significantly higher than the initial $(\Delta^{26}Mg)_0$ of the solar system, as defined from the bulk CAI isochron with $(\Delta^{26}Mg)_0$ (or $(\delta^{26}Mg^*)_0$) = -0.034(±0.032)‰ (data from Jacobsen et al., 2008 and Larsen et al., 2011). These data show that positive Δ^{26}Mg values are not restricted to Al-rich chondrules, where they were first reported (e.g. Galy et al., 2000; Villeneuve et al., 2009).

The oxygen isotopic compositions of the Mg-rich olivines show a small range of variation: δ^{17}O from -10.35(±0.23)‰ to -7.13(±0.31)‰ and δ^{18}O from -6.94(±0.36)‰ to -2.92(±0.35)‰ for isolated olivines, δ^{17}O from -11.02(±0.30)‰ to -7.26(±0.44)‰ and δ^{18}O from -6.88(±0.44)‰ to -4.87(±0.35)‰ for chondrule olivines (Table 3, Fig. 3). This is consistent with previous data by Pack et al. (2004) and Libourel and Chaussidon (2011). Within the present data set, olivines within chondrules tend to show a narrower range of variation of their oxygen isotopic compositions than isolated olivines. In a three O isotope

diagram (Fig. 3), most of the Mg-rich olivines plot between the Y&R line (Young and Russell, 1998) and the CCAM (Carbonaceous Chondrite Anhydrous Mineral, Clayton et al., 1977) line, which is consistent with previous studies (Weinbruch et al., 1993; Leshin et al., 1997; Pack et al., 2004; Libourel and Chaussidon, 2011). The Mg-rich refractory olivines studied are variably enriched in ^{16}O compared to the Allende parent body (Clayton and Mayeda, 1999), and their ^{16}O-excesses (defined as $\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52 \times \delta^{18}O$) range from -7.07(±0.29)‰ to -4.71(±0.09)‰ for isolated olivines and from -7.44(±0.13)‰ to -4.43(±0.14)‰ for chondrule olivines. The two types of olivine seem to have sampled the same oxygen isotopic reservoir, because they show the same ≈ 2.5‰ range of variation in $\Delta^{17}O$ values, and the same average $\Delta^{17}O$ value of -5.77(±0.51)‰ for isolated olivines and -5.38(±0.58)‰ for chondrule olivines. The oxygen and magnesium isotopic data show that there is a positive trend between the $\Delta^{26}Mg$ and $\Delta^{17}O$ values (Fig. 4). This has never been looked for and observed previously.

Discussion

1) Apparent inconsistency between $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios measured by electron microprobe and ion microprobe

The $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios measured by ion microprobe and by electron probe (Tables 1 and 2) are not consistent between each other (Fig. 5): electron probe data show similar restricted ranges for isolated olivines (from 0.0035 to 0.0070) and chondrule olivine (from 0.0021 to 0.0046) while ion probe data show a much larger range for chondrule olivines (from 0.0026 to 0.0209), the range being similar for isolated olivines (from 0.0019 to 0.0040). This is much probably due to the common presence of melt inclusions (which are Al-rich) in chondrule olivines (Fig. 1). Because the spot size (≈ 30-40 μm) for ion microprobe measurements (Mg isotopes and $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios) is much larger than the one used with the electron microprobe (≈ 4 μm), it is quite difficult to avoid melt inclusions during ion probe measurements. Calculations assuming that the ion probe beam mixes pure olivine ($^{27}Al/^{24}Mg \approx 0.002$) and melt inclusion ($^{27}Al/^{24}Mg \approx 2$) show that ≈ 1% only of melt inclusion is needed to explain a $^{27}Al/^{24}Mg$ of ≈ 0.02, instead of 0.002, measured by ion microprobe. Even if the melt inclusion has the same $\delta^{25}Mg$ value than the olivine, because it has a different chemical composition, there is matrix effect on the instrumental isotopic fractionation of Mg causing a difference in

the δ^{25}Mg of Mg emitted from the olivine and the melt inclusion. If no correction is applied for that this small fraction of Mg emitted from the melt inclusion will decrease the δ^{25}Mg value by ≈ 0.06‰, which can be neglected in the total error on δ^{25}Mg in olivine. Similarly, if the melt inclusion had time to develop a radiogenic excess in ^{26}Mg (e.g. δ^{26}Mg* of +0.60‰ after 2 Ma for a ^{27}Al/^{24}Mg of 2), then the bias due to the presence of melt inclusion on the Δ^{26}Mg value measured in olivine is of 0.01 x 0.60‰ = 6 ppm, which is again negligible on the total error on Δ^{26}Mg. Thus, only the ^{27}Al/^{24}Mg ratios can be biased by the presence of melt inclusions, and in the following discussion the ^{27}Al/^{24}Mg measured by electron probe will be considered. However, this discrepancy between ion probe and electron probe indicates the more common presence of melt inclusions in chondrule olivine than in isolated olivines.

2) Constraints from Mg and O isotopic compositions on the origin of the Mg-rich refractory olivines

The Mg-rich refractory olivines studied show either negative and positive Δ^{26}Mg values, with however mostly positive values. Many of these positive Δ^{26}Mg values are higher than any value that could reach the solar nebula gas by decay of ^{26}Al. In fact a theoretical growth curve of Mg isotopes can be calculated for the solar nebula gas taking (i) an initial for the solar nebula Mg and Al isotopic compositions corresponding to that given by the bulk CAI ^{26}Al isochron with $(^{26}Al/^{27}Al)_0 = 5.25(\pm0.12)\times10^{-5}$ and $(\delta^{26}Mg^*)_0 = -0.034(\pm0.032)$‰ (from data by Jacobsen et al., 2008 and Larsen et al., 2011), and (ii) a solar gas ^{27}Al/^{24}Mg ratio of 0.101 as defined from C1 chondrites (Lodders, 2003). This growth curve gives δ^{26}Mg* values (this notation is classically used for Δ^{26}Mg when the non mass-dependent ^{26}Mg excesses are considered to be due to ^{26}Al decay) which range from -0.034(±0.032)‰ at time zero to 0(±0.032)‰ when all ^{26}Al is extinct. It is thus clear that, if the lowest values found in the present Mg-rich olivines (-0.078(±0.019)‰ for an isolated olivine, and -0.055(±0.025)‰ for a chondrule olivine) are within error consistent with the solar system initial, many positive values (e.g. +0.068(±0.013)‰ or +0.150(±0.012)‰ for isolated olivines, +0.058(±0.013)‰ or +0.109(±0.012)‰ for chondrule olivines) are too high to be explained by the direct formation of the olivines from a "canonic" nebular gas. It is important to note that the ^{26}Mg excesses found in many of the Mg-rich olivines cannot be due to the in situ decay of ^{26}Al since their Al contents are low: even for a ^{26}Al/^{27}Al of 5.25×10^{-5}, a Al_2O_3

content of 0.35 wt% and a Fo# of 98%, a ^{26}Mg excess of 0.003‰ only is produced when all the ^{26}Al is extinct.

The presence of the positive Δ^{26}Mg values can be explained by two, non exclusive, hypotheses: (i) the olivines crystallized from Al-rich liquids which had enough time to develop ^{26}Mg excesses by radioactive decay of ^{26}Al, or (ii) the olivines condensed from (or crystallized from a liquid condensed from) a non canonic nebular gas, i. e. a gas with ^{26}Mg excesses relative to the growth curve of the canonic gas.

To test the first hypothesis, it is possible to calculate the time required for the Al-rich parent liquid of the refractory olivines to develop the ^{26}Mg excesses observed in these olivines. This can be done by calculating the ^{27}Al/^{24}Mg ratios of the parent liquids, from the ^{27}Al/^{24}Mg ratios observed in the olivines. The composition of the liquids in equilibrium with the refractory olivines was taken from data by Floss et al. (1996) who have studied experimentally the evaporation of a liquid having the bulk composition of Allende, and from experimental partitioning data between olivine and melt (Grant and Wood, 2010). Values of ≈ 8.5 and of 0.006(±0.0005) were used for the partition coefficients of Mg and Al, respectively, between refractory olivine and liquid. The δ^{26}Mg* of a liquid t year after its condensation from the nebular gas at time t_i is given by:

$$(\delta^{26}Mg^*)_{t+t_i}^{liquid} = (\delta^{26}Mg^*)_{t_i}^{gas} + \frac{\left(\frac{^{27}Al}{^{24}Mg}\right)_{liquid} \times \left(\frac{^{26}Al}{^{27}Al}\right)_{t_0} \times (1-e^{-\lambda t}) \times 10^3}{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{ref}},$$

$$\text{with } (\delta^{26}Mg^*)_{t_i}^{gas} = (\delta^{26}Mg^*)_{t_0}^{gas} + \frac{\left(\frac{^{27}Al}{^{24}Mg}\right)_{solar} \times \left(\frac{^{26}Al}{^{27}Al}\right)_{t_0} \times (1-e^{-\lambda(t_i-t_0)}) \times 10^3}{\left(\frac{^{26}Mg}{^{24}Mg}\right)_{ref}},$$

with $(\delta^{26}Mg^*)_{ti}$ the Mg isotopic composition of the gas at time t_i, $(^{27}Al/^{24}Mg)_{solar} = 0.101$ and $(^{26}Mg/^{24}Mg)_{ref} = 0.13932$. Assuming that the parent liquids of the olivines condensed from the gas very early, i.e. at the same time as CAIs, which implies that they had a composition corresponding to the initial of the solar system ($(^{26}Al/^{27}Al)_0 = 5.25\times10^{-5}$ and $(\delta^{26}Mg^*)_0 = -0.034$‰), then less than 107 ky are required for these liquids to develop the observed ^{26}Mg excesses before the crystallization of the olivines (Fig. 6). In average the time required is of 42(±76)ky (2 sigma). This duration is strikingly similar to that (≈ 25 ky) proposed for the duration of the condensation of CAI precursors before their incorporation into CAIs (Thrane et al., 2006; Jacobsen et al., 2008; Larsen et al., 2011). The value of 25 ky is derived from the

scatter of CAI compositions around the bulk CAI ^{26}Al isochron, which gives the maximum possible duration of ^{26}Al decay in the CAI precursors, assuming that they all condensed from a gas homogeneous in Al and Mg isotopic compositions. Alternatively, if it is considered that the parent liquids of the refractory olivines condensed 1 Ma after CAIs, because the level of ^{26}Al has decreased, the duration required for their isolation from the gas before olivine crystallization is longer, in average 78 ky, with maximum durations for isolated olivines of 207 ky and of 230 ky for chondrule olivines. The duration of isolation decreases with the Al content of the liquids, so that the most Al-rich olivines require a shorter isolation time of their parent liquids. It is difficult to conceive how the parent liquids could have remained liquid for such long durations in the nebula gas without undergoing significant evaporation. There is no indication of evaporation from the δ^{25}Mg values of the olivines which are all close to 0‰ (Table 2) or from their δ^{17}O-δ^{18}O values which do not define fractionation lines of slope 0.52 (Fig. 3). However, it is important to keep in mind that evaporation does not always result in an isotopic fractionation of the residual liquids (Richter et al., 2011). In conclusion, the Δ^{26}Mg values of the refractory olivines cannot exclude completely an origin by crystallization from liquids condensed from the nebular gas if these liquids condensed very early, but seem however difficult to reconcile with such an origin if the liquids have to remain isolated for long (50 - 100 ky) durations in the nebular gas. Invoking solidification of these liquids and remelting is an alternative, but which in fact is akin supposing that the refractory olivines come from the melting/crystallization of refractory precursors, which is not different, from the isotopic point of view, to say that they originate from refractory chondrules. In addition, it is important to note that the hypothesis of an origin from refractory liquids does not provide a direct explanation for the Δ^{26}Mg-Δ^{17}O trend, unless supposing that, during the few tens ky that the melts remained in the nebular gas, they underwent O isotopic exchange with a ^{16}O-poor component (e.g. ^{16}O-poor water, Yurimoto and Kuramoto, 2004; Young, 2007).

The second hypothesis is to consider that the refractory olivines formed from refractory liquids condensed from a nebular gas which was enriched in ^{26}Mg relative to the canonic gas, whose Mg isotopic composition is given by the solar nebula ^{26}Mg growth curve. The simplest process which can be considered to add ^{26}Mg to the nebular gas is the evaporation of solids which were formed early (with a high ^{26}Al/^{27}Al ratio) and which are Al-rich. The most obvious candidate is CAIs which formed when ^{26}Al/^{27}Al=5×10^{-5} and have in average bulk ^{27}Al/^{24}Mg ratios of 2-3, so that after 0.1 Ma they would develop ^{26}Mg excesses of ≈ 0.05‰ (≈ 0.32‰ after 0.5 Ma and ≈ 0.54‰ after 1Ma). FUN inclusions, which show

mass dependent oxygen isotopic variations characteristic of their partial evaporation in the nebular gas (e.g. Clayton and Mayeda, 1977; Davis et al., 2000), testify that a fraction of the CAI population was evaporated in the nebular gas. In addition, because CAIs are ^{16}O-rich, though they underwent isotopic exchanges during re-melting in the nebula increasing the Δ^{17}O values of some of their mineral phases (e.g. McKeegan et al., 1998; Scott and Krot, 2010), their evaporation in the gas could affect both the Δ^{26}Mg and the Δ^{17}O composition of the gas. This can be simulated by calculating the mixing relationships between different components in a Δ^{26}Mg versus Δ^{17}O space (Fig. 7). Several potential end-members can be considered: a reduced "canonic" solar gas (Mg/O = 0.072, Δ^{26}Mg = -0.034‰, Δ^{17}O = -30‰), nebular condensates of CAI-type composition (^{27}Al/^{24}Mg = 2.5, Δ^{26}Mg = 0.9‰, Δ^{17}O = -30‰), and other refractory solids such akin Al-rich chondrules (Mg/O = 0.117, Δ^{26}Mg = 0.1‰ for a ^{27}Al/^{24}Mg = 1.10 and an evaporation ≈ 2.85 Ma years after a formation when ^{26}Al/^{27}Al= 1.50x10^{-5}, Δ^{17}O = -3.52‰ taken here as the bulk of Allende (Clayton and Mayeda, 1999)). It is clear from Fig. 7 that the "pollution" of the nebular gas by evaporation of CAIs will result in a Δ^{26}Mg - Δ^{17}O trend orthogonal to that shown by the present refractory olivines, simply because CAIs are in general both ^{16}O-rich and ^{26}Mg-rich. In order to match the observed Δ^{26}Mg - Δ^{17}O trend, the two end-members which are required, have compositions corresponding to (i) the canonic nebular gas to which ^{16}O-poor water was added in order to reach a Δ^{17}O of ≈ -8‰ and (ii) Al-rich condensates which would have a Δ^{17}O close to the bulk of Allende (-3.5‰) and have developed a ≈ 0.1-0.2‰ excess of ^{26}Mg (Fig. 7). The co-existence in the accretion disk of these two components within the first 2 Ma, is likely, and could result of the progressive addition to the inner solar system of water ice coming from beyond the snow line (Yurimoto and Kuramoto, 2004; Young, 2007). However, it seems quite ad hoc to consider that refractory olivines could have formed from this very specific components : there is no reason why refractory olivines could not form from the canonic nebular gas, unless the lifetime of this reservoir was very short.

Finally it is important to stress that the range of Δ^{26}Mg values and the Δ^{26}Mg - Δ^{17}O trend shown by the refractory olivines can also be explained if the olivines originate from the break up of planetesimals which underwent global melting and metal-silicate differentiation, as proposed by Libourel and Krot (2007). This scenario offers the "simplest" explanation for the presence of positive Δ^{26}Mg values in the olivines (Villeneuve et al., 2011), since the differentiation and crystallization of Mg-rich olivines in the mantles of planetesimals will typically take several 10^5 years, long enough for significant radiogenic ^{26}Mg excesses to

develop. Thus, it is not confronted with the difficulty to preserve and stabilize individual droplets of liquids for 10^5 years in the nebular gas. In addition, data on a few anomalous pallasites (e.g. Eagle Station with $\Delta^{17}O$ = -4.51‰, Clayton and Mayeda, 1996) demonstrates that planetesimals having bulk ^{16}O-rich composition close to that of the refractory olivines, did exist in the disk. In this hypothesis, the $\Delta^{26}Mg$ - $\Delta^{17}O$ trend would require that the formation of these parent planetesimals took place during the evolution of the $\Delta^{17}O$ of the nebula from ^{16}O-rich to ^{16}O-poor, as previously proposed from data on CAIs and chondrules (e.g. Scott and Krot, 2010), and that the variations of $\Delta^{26}Mg$ reflect in part the time scale of this evolution.

Summary and conclusion

Three hypotheses were tested to explain our data and better constrain the origin of refractory Mg-rich olivines. The first one invokes a formation by crystallization from refractory liquids. In such a model, the parent liquids should have formed very early to allow ^{26}Mg excesses to develop, and thus refractory olivines would be very old (as old as CAIs). However this model arises the question of the preservation of such liquids in the nebular gas during the long durations (50 to 100 ky) needed for the ^{26}Mg excesses measured to develop. The second model consideres formation of these olivines by crystallization from liquids condensed from a gas contaminated by the evaporation of refractory solids. In such a scenario, the two end-members of the mixing model needed to explain the positive trend observed in a $\Delta^{26}Mg$ versus $\Delta^{17}O$ space are (i) the canonic nebular gas to which ^{16}O-poor water was added in order to reach a $\Delta^{17}O$ of ≈ -8‰ and (ii) Al-rich condensates which would have a $\Delta^{17}O$ close to the bulk of Allende (-3.5‰) and have developed a ≈ 0.1-0.2‰ excess of ^{26}Mg. The last scenario proposes a planetary origin for these olivines: they would have formed in the mantles of planetesimals, this model allowing to easily explain the high $\Delta^{26}Mg$ values measured.

If our data do not allow to choose between one model or another, they allow to better constrain the origin of the Mg-rich refractory olivines, regarding the durations needed for their formation.

Acknowledgements

This work was supported by grant from European Research Council (ERC grant FP7/2007–2013 Grant Agreement no. [226846] Cosmochemical Exploration of the first two Million Years of the Solar System—CEMYSS). This is CRPG-CNRS contribution n°X.

References

Brearley, A.J., Jones, R.H., 1998. Chondritic meteorites. Rev. Mineral. 36, 3-1-3-398.

Catanzaro, E.J., Murphy, T.J., Garner, E.L., Shields, W.R., 1966. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium. J. Res. Nat. Bur. Stand. 70A, 453–458.

Chaussidon, M., Libourel, G., Krot, A.N., 2008. Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early Solar System. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 1924–1938.

Clayton, R.N., Onuma, N., Grossman, L., Mayeda, T.K., 1977. Distribution of the presolar component in Allende and other carbonaceous chondrites. Earth Planet. Sci. Lett. 34, 209–224.

Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1977. Correlated oxygen and magnesium isotope anomalies in Allende inclusions, I: Oxygen. Geophys. Res. Lett. 4, 295–298.

Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1996. Oxygen isotope studies of achondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 1999–2017.

Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1999. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 2089–2104.

Davis, A.M., Hashimoto, A., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1990. Isotope mass fractionation during evaporation of Mg_2SiO_4. Nature 347, 655-658.

Davis, A.M., McKeegan, K.D., MacPherson, G.J., 2000. Oxygen isotopic compositions of individual minerals from the FUN inclusion Vigarano 1623-5. Meteorit. Planet. Sci. 35, A47.

Davis, A.M., Richter, F.M. 2003. Condensation and evaporation of Solar System materials. In: Davis, A.M., Holland H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry, Vol. 1 (Elsevier), pp. 407-430.

Davis, A.M., Richter, F.M., Mendybaev, R.A., Janney, P.E., Wadhwa, M., McKeegan, K.D.,

2005. Isotopic mass fractionation laws and the initial solar system $^{26}Al/^{27}Al$ ratio. Lunar Planet Sci Conf XXXVI.

Desnoyers, C., 1980. The Niger (I) carbonaceous chondrite and implications for the origin of aggregates and isolated olivine grains in C2 chondrites. Earth Planet. Sci. Lett. 47, 223–234.

Ebel, D., 2000. Variations on solar condensation: Sources of interstellar dust nuclei. J. Geophys. Res. Space Phys. 105, 10363–10370.

Ebel, D.S., Grossman, L., 2000. Condensation in dust-enriched systems. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 339–366.

Eiler, J.M., Graham, C., Valley, J. W., 1997. SIMS analysis of oxygen isotopes: matrix effects in complex minerals and glasses. Chem. Geol. 138, 221–244.

Floss, C., El Goresy, A., Zinner, E., Kransel, G., Rammensee, W., Palme, H., 1996. Elemental and isotopic fractionation produced through evaporation of the Allende CV chondrite: Implications for the origin of HAL-type hibonite inclusions. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 1975–1997.

Fuchs, L.H., Olsen, E., Jensen, K.J., 1973. Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. Smithsonian Contrib. Earth Sci., 10. 39 pp.

Galy, A., Young, E.D., Ash, R.D., O'Nions, R.K., 2000. The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula. Science 290, 1751–1753.

Gooding, J.L., Mayeda, T.K., Clayton, R.N., Fukuoka, T., 1983. Oxygen isotope heterogeneities, their petrological correlations, and implications for melt origins of chondrules in unequilibrated chondrites. Earth Planet. Sci. Lett. 63, 209–224.

Grant, K.J., Wood, B.J., 2010. Experimental study of the incorporation of Li, Sc, Al and other trace elements into olivines. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 2412–2428.

Grossman, L., 1972. Condensation in the primitive solar nebula. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 597–620.

Grossman, L., Olsen, E., 1974. Origin of the high-temperature fraction of C2 chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 38, 173–187.

Grossman, J.N., Wasson, J.T., 1983. Refractory precursor components of Semarkona chondrules and the fractionation of refractory elements among chondrules. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 759–771.

Gurenko, A.A., Chaussidon, M., Schmincke, H.-U., 2001. Magma transport and contamination beneath one intraplate volcano: evidence from large S and O isotope in glass inclusions and their host clinopyroxenes from Miocene basaltic hyaloclastites southwest of Gran Canaria (Canary islands). Geochim. Cosmochim. Acta 65, 4359–4374.

Gurenko, A.A., Chaussidon, M., 2002. Oxygen isotopic variations in primitive tholeiites of Iceland: evidence from a SIMS study of glass inclusions, olivine phenocrysts and pillow

rim glasses. Earth Planet. Sci. Lett. 205, 63–79.

Hervig, R.L., Williams, P., Thomas, R.M., Schauer, S.N., Steele, I. M., 1992. Microanalysis of oxygen isotopes in insulators by secondary mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 120, 45–63.

Jacobsen, B., Yin, Q.Z., Moynier, F., Amelin, Y., Krot, A.N., Nagashima, K., Hutcheon, I.D., Palme, H., 2008. ^{26}Al–^{26}Mg and ^{207}Pb–^{206}Pb systematics of Allende CAIs: canonical solar initial ^{26}Al/^{27}Al ratio reinstated. Earth Planet. Sci. Lett. 272, 353–364.

Jones, R.H., Scott, E.R.D., 1989. Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3.0) chondrite. Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 19th, pp. 523–536.

Jones, R.H., 1992. On the relationship between isolated and chondrule olivine grains in carbonaceous chondrite ALHA77307. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 467–482.

Jones, R.H., 1996. Relict grains in chondrules: Evidence for chondrule recycling. In: Hewins, R.H., Jones, R.H., Scott E.R.D. (Eds.), International conference: Chondrules and the protoplanetary disk (Cambridge University Press), pp. 163-172.

Jones, R.H., Saxton, J.M., Lyon, I.C., Turner, G., 2000. Oxygen isotopes in chondrule olivine and isolated olivine grains from the CO3 chondrite, ALHA77307. Meteoritics 35, 849–857.

Klerner, S., Jones, R.H., Palme, H., Shearer, C.K., 2000. Trace elements and cathodoluminescence in refractory forsterite from Allende and Kaba. Lunar Planet. Sci. 31, 1689.

Klerner, S., 2001. Materie im frühen Sonnensystem: Die Entstehung von Matrix, Chondren und refraktärem Forsterit. Ph.D. thesis. Universität zu Köln, 119 p.

Larimer, J.W., Anders, E., 1967. Chemical fractionation in meteorites. 2. Abundance patterns and their interpretation. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1239–1270.

Larsen, K.K., Trinquier, A., Paton, C., Schiller, M., Wielandt, D., Ivanova, M.A., Connelly, J.N., Nordlund, A., Krot, A.N., Bizzarro, M., 2011. Evidence for magnesium isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. Astrophys. J. Lett. 735, L37.

Leshin, L.A., Rubin, A.E., McKeegan, K.D., 1997. The oxygen isotopic composition of olivine and pyroxene from CI chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 835–845.

Libourel, G., 1999. Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for melt structure and calcium content of magmatic systems. Contrib. Mineral. Petrol. 136, 63–80.

Libourel, G., Krot, A.N., Tissandier, L., 2006. Role of gas–melt interaction during chondrule formation. Earth Planet. Sci. Lett. 251, 232–240.

Libourel, G., Krot, A.N., 2007. Evidence for the presence of planetesimal material among the

precursors of magnesian chondrules of nebular origin. Earth Planet. Sci. Lett. 254, 1–8.

Libourel, G., Chaussidon, M. 2011. Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. Earth Planet. Sci. Lett. 301, 9–21.

Lodders, K., 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. Astrophys. J. 591, 1220–1247.

Luu, T.-H., Chaussidon, M., Mishra, R.K., Rollion-Bard, C., Villeneuve, J., Srinivasan, G., Birck, J.-L. 2013. High precision Mg isotope measurements of meteoritic samples by secondary ion mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. 28, 67–76.

McKeegan, K.D., Leshin, L.A., Russell, S.S., MacPherson, G.J., 1998. Oxygen isotopic abundances in Calcium-Aluminium-rich inclusions from Ordinary chondrites: implications for nebular heterogeneity. Science 280, 414–418.

McKeegan, K.D., Kallio, A.P.A., Heber, V.S., Jarzebinski, G., Mao, P.H., Coath, C.D., Kunihiro, T., Wiens, R.C., Nordholt, J.E., Moses, R.W., Reisenfeld, D.B., Jurewicz, A.J.G., Burnett, D.S., 2011. The oxygen isotopic composition of the Sun inferred from captured solar wind. Science 332, 1528-1532.

McSween, H.Y. Jr., 1977. Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions from carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1843–1860.

Nagahara, H., 1981. Evidence for secondary origin of chondrules. Nature 292, 135-136.

Olsen, E., Grossman, L., 1978. On the origin of isolated olivine grains in type-2 carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 111–127.

Pack, A., Palme, H., 2003. Partitioning of Ca and Al between forsterite and silicate melt in dynamic systems with implications for the origin of Ca, Al-rich forsterites in primitive meteorites. Meteorit. Planet. Sci. 38, 1263–1281.

Pack, A., Shelley, M., O'Neill, H.St.C., Palme, H., 2003. An in-situ trace element study of refractory forsterites from different types of unequilibrated chondrites. Lunar Planet. Sci. 34, 1600.

Pack, A., Yurimoto, H., Palme, H., 2004. Petrographic and oxygen-isotopic study of refractory forsterites from R-chondrites Dar al Gani 013 (R3.5–6), unequilibrated ordinary and carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 1135–1157.

Pack, A., Palme, H., Shelley, J.M.G., 2005. Origin of chondritic forsterite grains. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 3159–3182.

Palme, H., Fegley, B. Jr., 1990. High-temperature condensation of iron-rich olivine in the solar nebula. Earth Planet. Sci. Lett. 101, 180–195.

Palme, H., Spettel, B., Kurat, G., Zinner, E., 1992. Origin of Allende chondrules. Lunar Planet. Sci. 23, 1021.

Reid, A.M., Bass, M.N., Fujita, H., Kerridge, J.F., Frederiksson, K., 1970. Olivine and pxyroxene in the Orgueil meteorite. Geochim. Cosmochim. Acta 34, 1253–1255.

Richardson, S.M., McSween, H.Y. Jr., 1978. Textural evidence bearing on the origin of isolated olivine crystals in C2 carbonaceous chondrites. Earth Planet. Sci. Lett. 37, 485–491.

Richter, F.M., Mendybaev, R.A., Christensen, J.N., Ebel, D., Graffney, A., 2011. Laboratory experiments bearing on the origin and evolution of olivine-rich chondrules. Meteorit. Planet. Sci. 46, 1152–1178.

Roedder, E., 1981. Significance of Ca–Al-rich silicate melt inclusions in olivine crystals from the Murchison type II carbonaceous chondrite. Bull. Minéral. 104, 339–353.

Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., France-Lanord, C., 2003. pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. Earth Planet. Sci. Lett. 215, 275–288

Rubin, A.E., Wasson, J.T., 1987. Chondrules, matrix and coarse-grained chondrule rims in the Allende meteorite: Origin, interrelationship and possible precursor components. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 1923–1937.

Rudraswami, N.G., Ushikubo, T., Nakashima, D., Kita, N.T., 2011. Oxygen isotope systematics of chondrules in the Allende CV3 chondrite: High precision ion microprobe studies. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 7596-7611.

Scott, E.R.D., Taylor, G.J., 1983. Chondrules and other components in C, O, and E chondrites: similarities in their properties and origins. Proceedings of the 14th Lunar and Planetary Science Conference, J. Geophys. Res. 88, 275–286.

Scott, E.R.D., Krot, A.N., 2010. Oxygen isotopic compositions and origins of calcium-aluminium-rich inclusions and chondrules. Meteorit. Planet. Sci. 36, 1307–1319.

Steele, I.M., Smith, J.V., Skirius, C., 1985. Cathodo-luminescence zoning and minor elements in forsterites from the Murchison (C2) and Allende (C3V) carbonaceous chondrites. Nature 313, 294–297.

Steele, I.M., 1986a. Cathodoluminescence and minor elements in forsterites from extraterrestrial samples. Amer. Mineral. 71, 966–970.

Steele, I.M., 1986b. Compositions and textures of relic forsterite in carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1379–1395.

Steele, I. M., 1989. Compositions of isolated forsterites in Ornans (CO3). Geochim. Cosmochim. Acta 53, 2069–2079.

Steele, I. M, 1991. High resolution scanning ion probe imaging and analysis of submicron inclusions in meteoritic forsterite. Lunar Planet. Sci. 22**,** 1325.

Thrane, K., Bizzarro, M., Baker, J.A., 2006. Extremely brief formation interval for refractory inclusions and uniform distribution of ^{26}Al in the early solar system. Astrophys. J. 646, L159–L162.

Varela, M.E., Kurat, G., Hoppe, P., Brandstatter, F., 2002. Chemistry of glass inclusions in olivines of the CR chondrites Renazzo, Acfer 182, and El Djouf 001. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 1663–1679.

Villeneuve, J., Chaussidon, M., Libourel, G., 2009. Homogeneous distribution of ^{26}Al in the solar system from the Mg isotopic composition of chondrules. Science 325, 985–988.

Villeneuve, J., Chaussidon, M., Libourel, G., 2011. Magnesium isotopes constraints on the origin of Mg-rich olivines from the Allende chondrite: nebula versus planetary? Earth Planet. Sci. Lett. 301, 107–116.

Weinbruch, S., Zinner, E., El Goresy, A., Steele, I.M., Palme, H., 1993. Oxygen isotopic composition of individual olivine grains from the Allende meteorite. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 2649–2661.

Weinbruch, S., Palme, H., Spettel, B., 2000. Refractory forsterite in primitive meteorites: condensates from the solar nebula? Meteoritics 35, 161–171.

Young, E.D., Russell, S.S., 1998. Oxygen reservoirs in the early solar nebula inferred from Allende CAI. Science 282, 452–455.

Young, E.D., 2007. Strange water in the solar system. Science 317, 211–212.

Yurimoto, H., Kuramoto, K., 2004. Molecular cloud origin for the oxygen isotope heterogeneity in the Solar System. Science 305, 1763–1766.

Tables

Table 1: Chemical composition for major elements measured by electron microprobe.

		Fo# (%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	FeO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)	MnO (wt%)	NiO (wt%)	TiO_2 (wt%)	Cr_2O_3 (wt%)	$^{27}Al/^{24}Mg$
Isolated olivines	All3-ol#1	96.89	54.07	41.73	3.09	0.28	0.43	0.07	0.03	0.06	0.23	0.0057
	All3-ol#4	98.49	55.22	42.40	1.51	0.23	0.38	0.00	0.01	0.04	0.18	0.0047
	All3-ol#5	95.25	52.99	41.43	4.71	0.20	0.30	0.04	0.09	0.04	0.19	0.0041
	All3-ol#8	99.37	55.51	42.74	0.63	0.35	0.43	0.03	0.00	0.07	0.22	0.0070
	All3-ol#36	99.40	55.48	42.75	0.59	0.25	0.56	0.01	0.06	0.07	0.21	0.0050
	All3-ol#47	98.52	55.22	42.31	1.48	0.23	0.45	0.01	0.03	0.07	0.18	0.0047
	All4-ol#22	98.95	55.43	42.42	1.05	0.24	0.45	0.06	0.04	0.06	0.21	0.0049
	All2811-ol#2	99.05	55.84	42.13	0.95	0.24	0.53	0.01	0.00	0.05	0.11	0.0044
	All2811-ol#3	99.09	55.73	41.91	0.91	0.26	0.49	0.01	0.01	0.05	0.08	0.0046
	All2811-ol#8	98.36	55.44	42.06	1.65	0.29	0.50	0.03	0.01	0.08	0.13	0.0052
	All2811-ol#9	99.27	55.77	42.06	0.74	0.25	0.57	0.01	0.00	0.08	0.10	0.0045
	All2811-ol#10	98.49	55.58	42.05	1.51	0.20	0.30	0.02	0.00	0.04	0.16	0.0035
Olivines in type I chondrules	All3-ch#7	93.52	51.89	41.10	6.41	0.16	0.19	0.11	0.06	0.01	0.07	0.0035
	All3-ch#31	96.42	53.58	42.21	3.55	0.11	0.19	0.15	0.03	0.02	0.15	0.0023
	All4-ch#3	96.63	53.93	41.95	3.35	0.15	0.37	0.06	0.02	0.04	0.08	0.0030
	All4-ch#4	98.55	55.39	42.05	1.45	0.23	0.59	0.03	0.03	0.09	0.12	0.0046
	All4-ch#27	97.36	54.28	42.43	2.62	0.10	0.29	0.11	0.03	0.01	0.11	0.0021
	All4-ch#29	96.27	53.93	41.60	3.73	0.21	0.22	0.03	0.04	0.02	0.20	0.0044
	All2811-ch#3	96.92	54.29	41.92	3.07	0.20	0.23	0.05	0.02	0.07	0.23	0.0036
	All2811-ch#4	94.97	53.07	41.65	4.99	0.11	0.38	0.05	0.02	0.05	0.15	0.0021
	All2811-ch#9	97.90	55.26	42.14	2.11	0.17	0.38	0.03	0.01	0.07	0.19	0.0030
	All2811-ch#14	97.16	54.60	41.78	2.85	0.13	0.20	0.08	0.02	0.07	0.26	0.0024

Table 2: $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios and Mg-isotope data measured by ion microprobes.

		$^{27}Al/^{24}Mg$	2 s.e.	$\delta^{25}Mg$ (‰)	2 s.e.	$\delta^{26}Mg$ (‰)	2 s.e.	$\Delta^{26}Mg$ (‰)	2 s.e.
Isolated olivines	All3-ol#1	0.0040	0.0015	-0.20	0.29	-0.37	0.56	0.024	0.018
	All3-ol#4	0.0032	0.0011	-0.15	0.39	-0.29	0.76	-0.012	0.019
	All3-ol#5	0.0043	0.0009	0.47	0.45	0.92	0.87	0.006	0.026
	All3-ol#8	0.0040	0.0011	0.85	0.18	1.67	0.36	0.014	0.018
	All3-ol#36	0.0026	0.0013	-0.94	0.19	-1.92	0.40	-0.078	0.019
	All3-ol#47	0.0029	0.0007	-0.88	0.60	-1.79	1.26	-0.074	0.026
	All4-ol#22	0.0036	0.0015	0.13	0.28	0.34	0.57	0.086	0.017
	All2811-ol#2	0.0021	0.0011	0.15	0.18	0.45	0.35	0.150	0.012
	All2811-ol#3	0.0020	0.0005	-0.36	0.07	-0.66	0.14	0.046	0.016
	All2811-ol#8	0.0036	0.0010	0.94	0.29	1.90	0.58	0.068	0.013
	All2811-ol#9	0.0019	0.0002	-0.23	0.05	-0.47	0.08	-0.029	0.017
	All2811-ol#10	0.0032	0.0016	0.70	0.25	1.45	0.48	0.093	0.013
Olivines in type I chondrules	All3-ch#7	0.0098	0.0044	0.54	0.27	1.14	0.56	0.078	0.016
	All3-ch#31	0.0037	0.0020	0.67	0.22	1.24	0.37	-0.055	0.025
	All4-ch#3	0.0124	0.0038	1.25	0.42	2.54	0.80	0.109	0.012
	All4-ch#4	0.0194	0.0117	1.18	0.73	2.35	1.39	0.058	0.013
	All4-ch#27	0.0209	0.0144	0.96	0.33	1.95	0.64	0.074	0.020
	All4-ch#29	0.0026	0.0009	0.37	0.26	0.80	0.50	0.071	0.012
	All2811-ch#3	0.0072	0.0030	0.32	0.11	0.66	0.21	0.031	0.019
	All2811-ch#4	0.0136	0.0104	0.09	0.27	0.21	0.53	0.040	0.013
	All2811-ch#9	0.0051	0.0046	0.45	0.11	0.91	0.21	0.035	0.012
	All2811-ch#14	0.0064	0.0016	-0.01	0.11	0.05	0.22	0.080	0.018

$\Delta^{26}Mg = \delta^{26}Mg - \delta^{25}Mg/0.514$

Table 3: O-isotope data measured by ion microprobes.

		$(\delta^{18}O)_{smow}$	2 σ	$(\delta^{17}O)_{smow}$	2 σ	$\Delta^{17}O$ (‰)	2 σ
Isolated olivines	All3-ol#1	-5.62	0.33	-9.18	0.63	-6.26	0.47
	All3-ol#4	-5.36	0.76	-9.33	0.39	-6.55	0.17
	All3-ol#5	-5.54	0.76	-7.59	0.39	-4.71	0.09
	All3-ol#8	-5.46	0.35	-9.11	0.42	-6.27	0.25
	All3-ol#36	-5.67	0.50	-10.01	0.35	-7.07	0.29
	All3-ol#47	-5.68	0.29	-9.50	0.35	-6.55	0.20
	All4-ol#22	-5.35	0.52	-7.72	0.41	-4.94	0.26
	All2811-ol#2	-2.92	0.35	-6.51	0.21	-4.99	0.10
	All2811-ol#3	-4.49	0.70	-7.17	0.43	-4.84	0.10
	All2811-ol#8	-4.78	0.17	-7.99	0.15	-5.51	0.12
	All2811-ol#9	-6.94	0.36	-10.35	0.23	-6.74	0.13
	All2811-ol#10	-4.40	0.62	-7.13	0.31	-4.84	0.08
Olivines in type I chondrules	All3-ch#7	-5.51	0.41	-8.56	0.50	-5.70	0.36
	All3-ch#31	-5.93	0.32	-8.78	0.25	-5.70	0.12
	All4-ch#3	-5.64	0.48	-8.71	0.32	-5.78	0.22
	All4-ch#4	-5.59	0.44	-7.34	0.59	-4.43	0.41
	All4-ch#27	-5.45	0.41	-7.29	0.19	-4.45	0.20
	All4-ch#29	-5.34	0.44	-7.68	0.40	-4.90	0.22
	All2811-ch#3	-6.88	0.44	-11.02	0.30	-7.44	0.13
	All2811-ch#4	-5.44	0.62	-7.26	0.44	-4.43	0.14
	All2811-ch#9	-5.78	0.32	-8.56	0.16	-5.56	0.10
	All2811-ch#14	-4.87	0.35	-7.91	0.31	-5.38	0.21

$\Delta^{17}O = \delta^{17}O - \delta^{18}O \times 0.52$

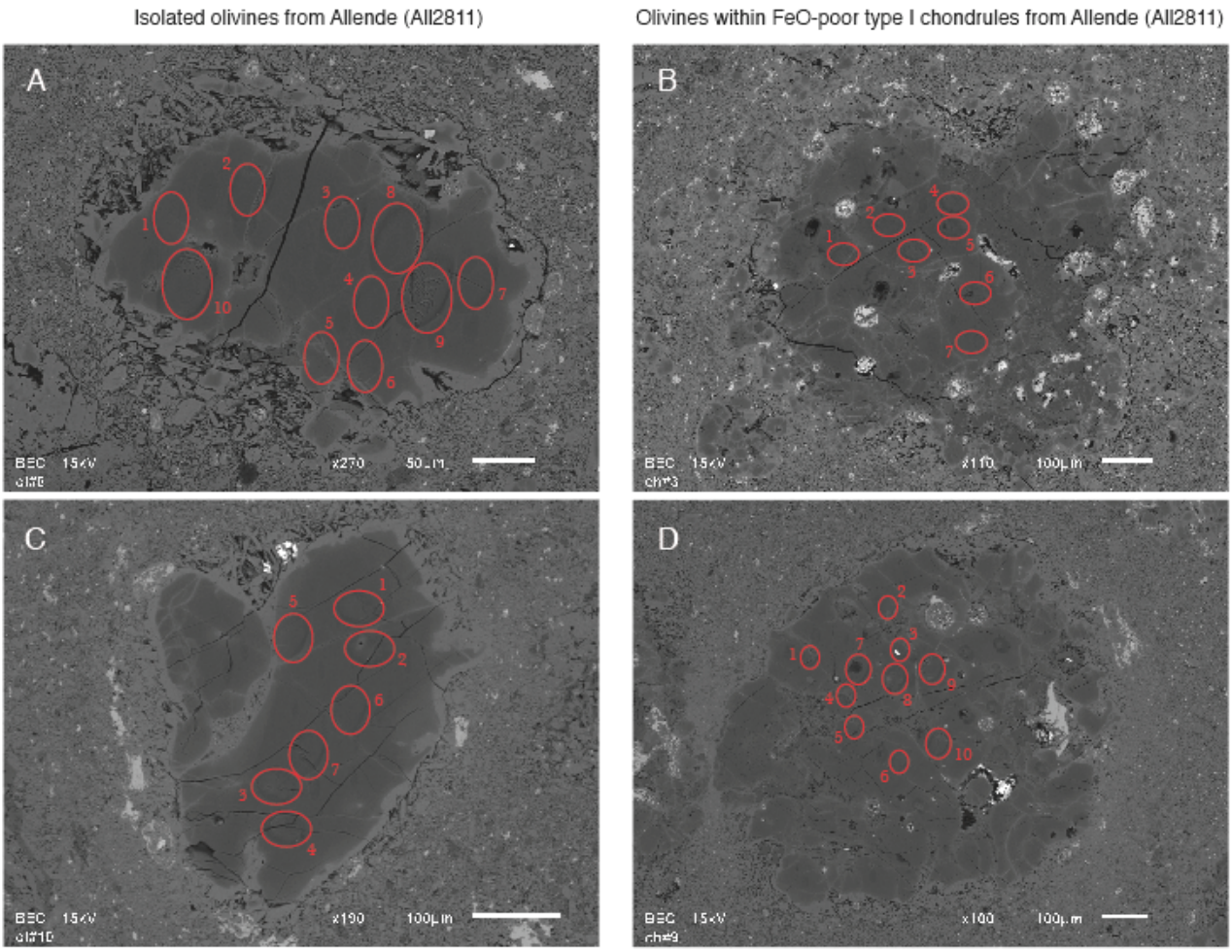


FIGURE 1: Representative types of isolated Mg-rich olivines (A: ol#8, C: ol#10) and porphyritic olivine FeO-poor type I chondrules (B: ch#3, D: ch#9) of Allende (here the All2811 polished thin section) studied for their Mg and O isotopic compositions (BSE images). The type I PO chondrules consist mainly of olivine aggregates with little Na-, Al-rich mesostasis and some Fe-, Ni-metal blebs. Red ellipses indicate the location of ion microprobes measurements over several analysis sessions.

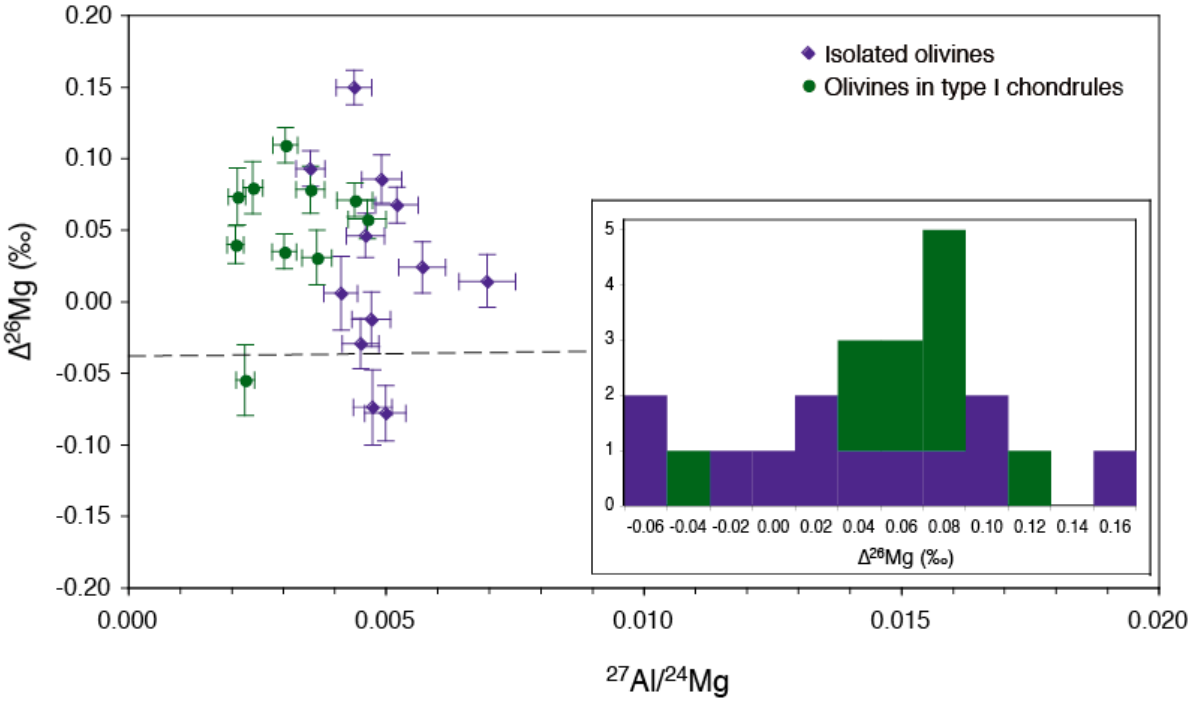


FIGURE 2: Mg-rich olivines show a significant range of variation of their $\Delta^{26}Mg$ values, from -0.078(±0.019)‰ to +0.150(±0.012)‰ for isolated olivines and from -0.055(±0.025)‰ to +0.109(±0.012)‰ for olivines within type I chondrules, with a tendency for a slightly higher range for isolated olivines (insert). The $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios represented here are the ones measured using electron microprobe, as an analytical artifact during ion microprobe measurements biased the $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios of olivines within chondrules (see text and Fig. 5). The dashed line represents maximum ^{26}Mg excess due to ^{26}Al decay in olivines and their melt inclusions. Error bars are 2 sigmas.

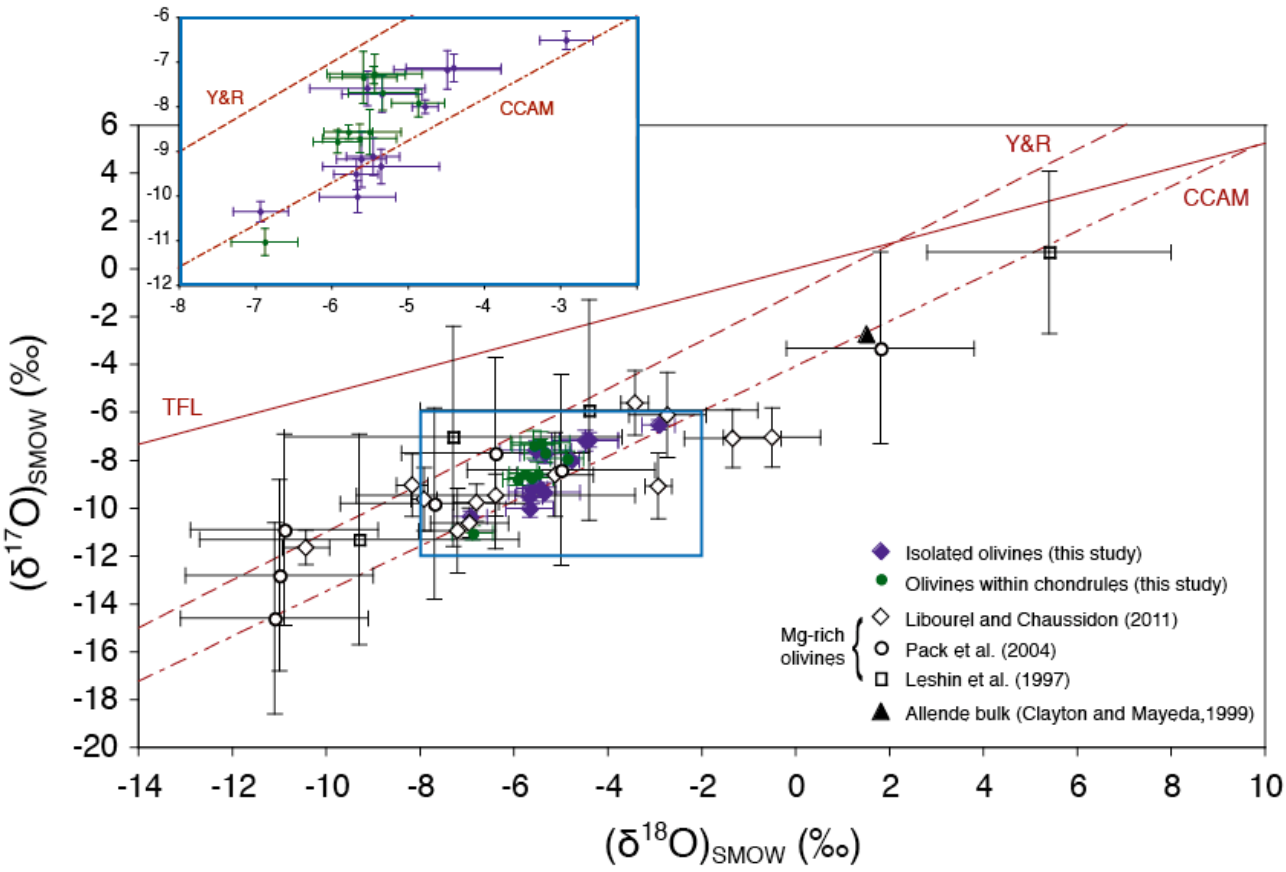


FIGURE 3: Oxygen isotopic compositions of Mg-rich isolated olivines and olivines within type I chondrules of Allende, plotted in a three O isotope diagram. The $\delta^{17}O$ and $\delta^{18}O$ values of the Mg-rich olivines studied (insert) range from -11 ‰ to -6.5 ‰ and from -7 ‰ to -3 ‰, respectively. This, as well as the fact that most of the Mg-rich olivines fall between the Y&R and the CCAM lines, is consistent with previous studies by Weinbruch et al. (1993), Leshin et al. (1997), Pack et al. (2004) and Libourel and Chaussidon (2011). Note that Mg-rich olivines show a ^{16}O-enrichment compared to the CV bulk (here represented with the bulk of Allende). TF represents the Terrestrial Fractionation line. The CCAM (Carbonaceous Chondrite Anhydrous Mineral) line is defined from data on Allende, with a slope of 0.94±0.02 and an intercept of 4.2 ‰ (Clayton et al., 1977). The Y&R line (Young and Russell, 1998) is defined from laser microprobe analyses of primary minerals in an Allende CAI (slope of 1.00±0.03 and intercept of 1.04 ‰). Error bars are 2 sigmas. Data from Weinbruch et al. (1993) are not plotted, due to the large error bars.

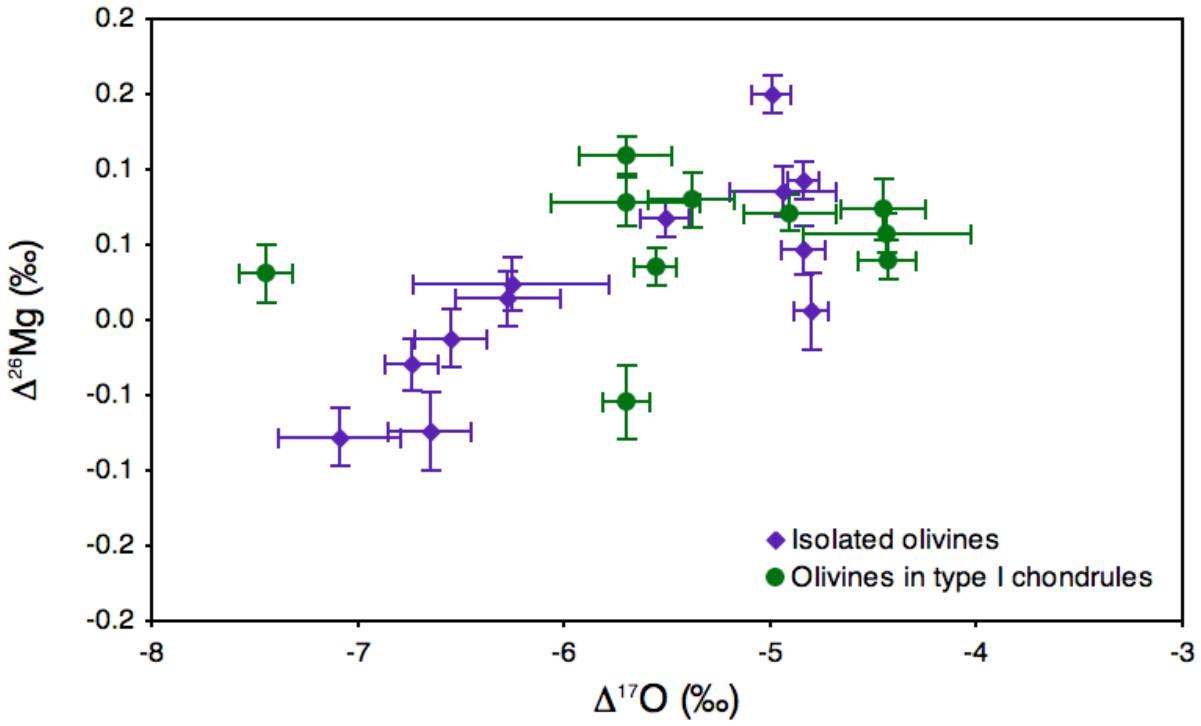


FIGURE 4: O-isotope and Mg-isotope measurements show a positive trend between the $\Delta^{26}Mg$ et $\Delta^{17}O$ values; this has never been observed previously.

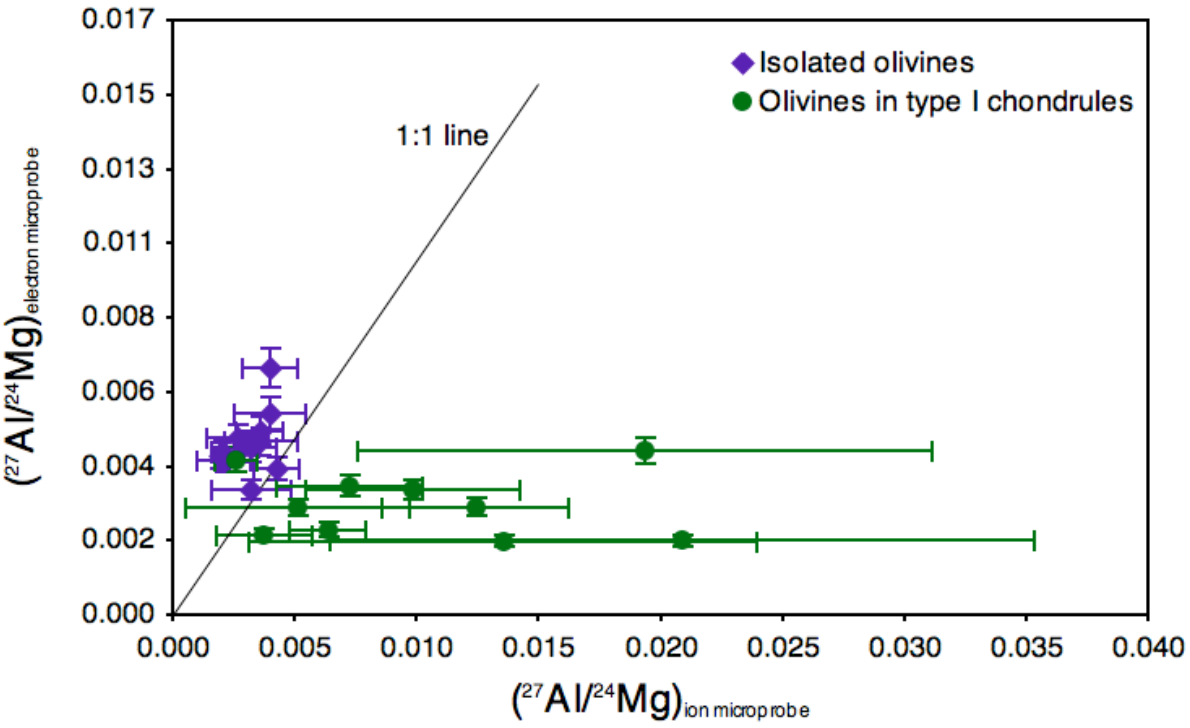


FIGURE 5: Comparison between the $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios measured either by electron microprobe or ion microprobe shows that if the two data sets are relatively consistent between each other for isolated olivines, the ratios measured by ion microprobe are much larger than that measured by electron microprobe for olivines within type I chondrules. This may be explained considering the occurrence of some heterogeneities (melt inclusions) within olivines from chondrules, that can not be avoided during Mg-isotope measurements using a ≈ 30-40 μm primary beam.

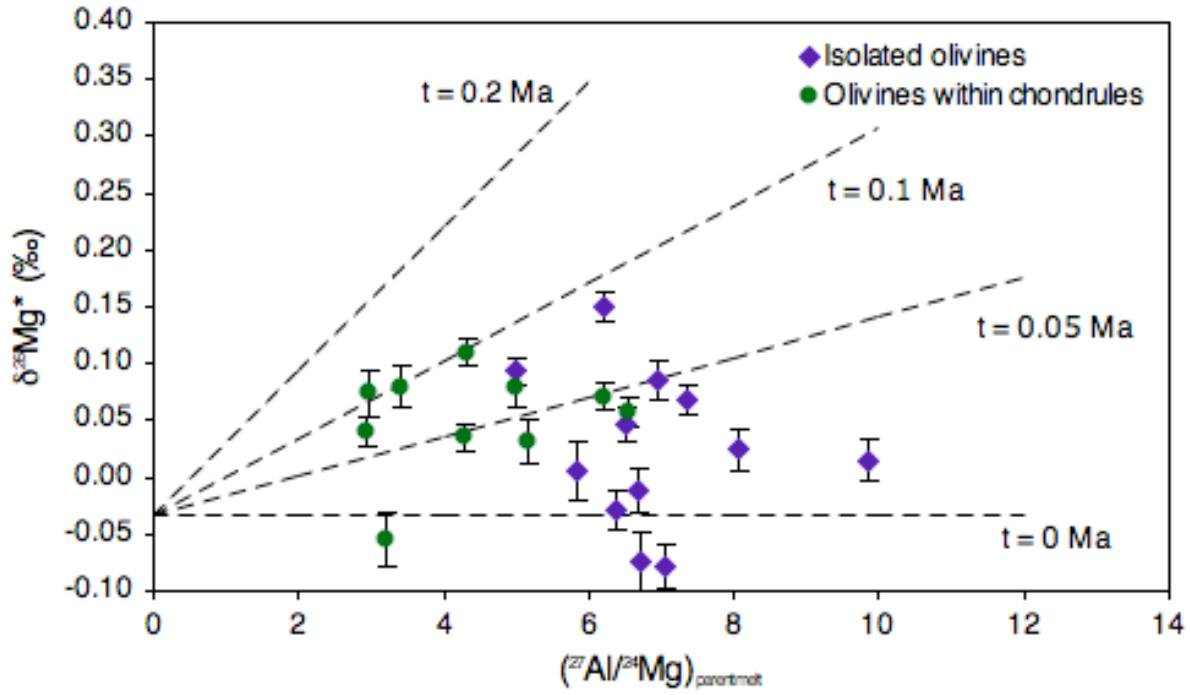


FIGURE 6: The $^{27}Al/^{24}Mg$ ratios of Mg-rich olivine parent melts (calculated using Al and Mg partition coefficients between forsterite and melt of 0.006(±0.0005) (Grant and Wood, 2010) and ≈ 8.5 (Floss et al., 1996), respectively), combined with the ^{26}Mg excesses measured in these olivines, show that for most of olivines, less than 50 000 yr are needed to develop the ^{26}Mg excesses observed (less than 0.1 Myr considering the whole Mg-rich olivine data set) if these liquids formed contemporaneously with CAIs.

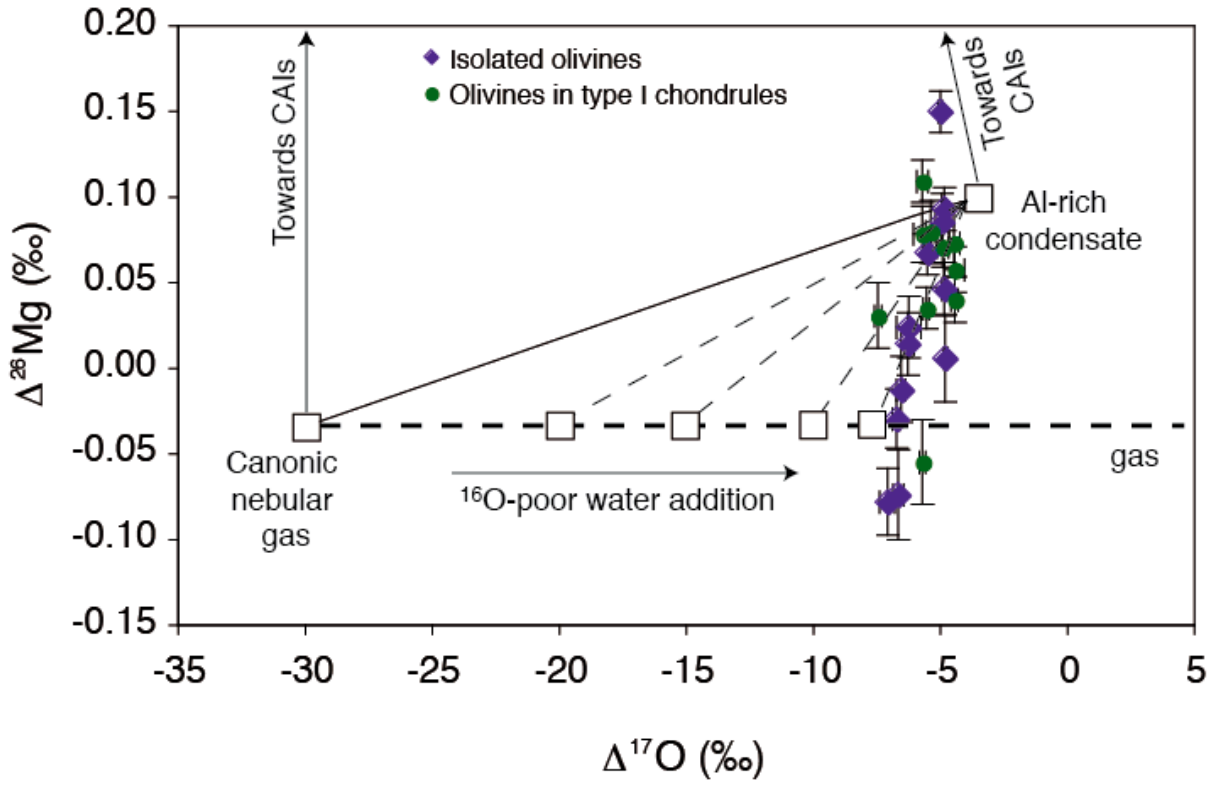


FIGURE 7: A mixing model between several potential end-members (a reduced canonic solar gas, nebular condensates of CAI-type composition and other refractory solids such as Al-rich chondrules for instance) show that the two end-members that explain at best our data should have compositions corresponding to (i) the canonic nebular gas to which ^{16}O-poor water was added in order to reach a Δ^{17}O of ≈ -8‰ and (ii) Al-rich condensates which would have a Δ^{17}O close to the bulk of Allende (-3.5‰) and have developed a ≈ 0.1-0.2‰ excess of ^{26}Mg.

Timing of metal-silicate differentiation in the Eagle Station pallasite parent body

T.-H. Luu[a,b,1], M. Chaussidon[a], J.-L. Birck[b]

[a] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) - INSU CNRS - Université de Lorraine - UPR 2300, 15 Rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

[b] Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe (IPGP), Sorbonne Paris Cité, 1 rue Jussieu 75238, Paris Cedex 05, France.

Received _____; accepted _____

ABSTRACT

The time of the metal-silicate differentiation of the Eagle Station pallasite (ESP) parent body was investigated using the ^{26}Al-^{26}Mg short-lived chronometer (half-life of 0.72 Myr). The Mg-isotope ratios were measured in ESP olivines by both MC-SIMS and HR-MC-ICPMS, allowing to check the consistency between the results given by two different analytical protocols and data reduction processes. Results show that the two datasets are consistent, with a $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_{av.}$ value of -0.003($\pm$0.005)‰ (2 s.e., n = 89). Such a value, associated with data from the ^{182}Hf-^{182}W short-lived systematics (half-life of 8.9 Myr), indicates an ESP parent body metal-silicate differentiation occurring most likely not earlier than $\sim$ 2 Ma after CAI formation. From the ^{27}Al/^{24}Mg ratios measured in ESP olivines using MC-SIMS, the duration of the olivine crystallization process was inferred to have lasted at least over 275 kyr, such a duration being consistent with cooling rates for bodies of such a size.

Keywords: Eagle Station pallasite, ^{26}Al-^{26}Mg short-lived chronometer, metal-silicate differentiation age

[1]Corresponding author: luu@crpg.cnrs-nancy.fr

1. INTRODUCTION

A major recent advance in our understanding of the formation of planetary bodies in the Solar System is the recognition that some of them accreted very early and differentiated into a metallic core surrounded by a silicate mantle within the first one or two Myr of Solar System history, when the Sun was still a T-Tauri forming star. The "time zero" of the Solar System is generally taken as that of the formation of the oldest known solids, the so-called CAIs (Ca-, Al-rich inclusions), which were assembled from refractory precursors condensed from the nebular gas within perhaps less than $\approx$ 40 000 years, 4567.30 $\pm$ 0.16 Myr ago, as shown by short-lived (^{26}Al) and long-lived (^{238}U, ^{235}U) chronometers (Thrane et al. 2006; Jacobsen et al. 2008; Larsen et al. 2011; Connelly et al. 2012). The ^{182}Hf-^{182}W systematics, short-lived ^{182}Hf decays to ^{182}W with a half-life of 8.9 Myr, of magmatic iron meteorites allows to date metallic core formation in their parent bodies at less than $\approx$ 1.5 Myr after CAI formation (Kleine et al. 2005, 2009; Burkhardt et al. 2008; Markowski et al. 2006, 2007; Qin et al. 2008; Kruijer et al. 2012, 2013). The differentiation of a silicate crust from the mantle of such early differentiated bodies probably occurred shortly after core formation, between 2 and 5 Myr after CAI formation, as suggested by the ^{26}Al-^{26}Mg systematics of achondritic meteorites (Baker et al. 2005; Bizzarro et al. 2005; Schiller et al. 2010; Spivak-Birndorf et al. 2009). These early differentiation processes are consistent with the rapid accretion timescales recently proposed in models taking into account turbulence to create regions in the accretion disk of high particle/gas ratio (Cuzzi et al. 2008; Johansen et al. 2007; Morbidelli et al. 2012).

Despite these recent advances, very few data exist to constrain the timing of silicate differentiation relative to that of metal differentiation in an early accreted planetesimal. Stony-iron meteorites named pallasites (65 vol% olivine, 30 vol% Fe-Ni metal, 5 vol% chromite, troilite and phosphate (Buseck 1977)) are of particular interest since they contain

fragments of the metal and silicate phases produced upon differentiation. Because the metal is devoid of Hf and the olivine is devoid of Al, the W and Mg isotopic compositions of the two phases were frozen at the time of differentiation, thus giving access, theoretically, to ^{26}Al model-age of silicate differentiation and to ^{182}Hf model-age of metal differentiation. Recent analytical developments for Mg-isotope measurements by MC-SIMS (Villeneuve et al. 2009, 2011; Luu et al. 2013) or HR-MC-ICPMS (Bizzarro et al. 2011) allow ^{26}Al model-ages to be as precise (or even more precise) than ^{182}Hf model-ages.

The present study is focused on the Eagle Station pallasite (ESP), this pallasite being of particular interest as it is chemically anomalous compared to other pallasites (e.g. high Ni, Ge and Ir in the metal, and high fayalite content in olivines, Scott (1977)). It is also enriched in ^{16}O [$(\Delta^{17}O)_{ESP}$ = -4.51‰, Clayton and Mayeda (1996)] compared to Main Group pallasites [$(\Delta^{17}O)_{MGP}$ = -0.28($\pm$0.06)‰, Clayton and Mayeda (1996)], indicating possibly that this pallasite formed either in a more inner region of the disk, or earlier than others. We report here Mg-isotope analyses by MC-SIMS (multi-collection secondary ion mass spectrometry) and HR-MC-ICPMS (high-resolution multi-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry) of olivines from ESP. This is the first study which associates bulk (HR-MC-ICPMS) and in situ (MC-SIMS) analyses conducted on the same samples in order to be able to look for any heterogeneities at different scales and thus to determine precisely the range of variation of the ^{26}Mg excesses due to ^{26}Al decay in the parent melts of the olivines. These results are combined with previous W isotope data (Quitté et al. 2005) to constrain the timing of metal and silicate differentiation on the parent body of ESP.

2. MATERIAL AND ANALYTICAL PROCEDURES

The olivines from ESP selected for MC-SIMS measurements belong to two different mounts, the first one being a polished section of this meteorite (hereafter ESP-M), and the second one containing two separated olivine grains (hereafter ESP 1 and ESP 2) as well as the standard minerals (San Carlos olivine, Burma spinel, pyroxene) used in this study. Mg isotopic compositions and Al/Mg concentration ratios were measured on both the polished section and the two individual grains, with the CRPG-CNRS (Nancy) ims 1280HR2, using procedures previously developed and described elsewhere (Villeneuve et al. 2009, 2011; Luu et al. 2013). For HR-MC-ICPMS measurements, a set (5.15 mg) of hand-picked separated olivines from ESP was digested in a 1:1 mixture of concentrated HF + HNO_3 acids at 100°C. The Mg chemical separation was performed according to Tipper et al. (2008), with 4 aliquots (hereafter ESP C2 to ESP C5) processed through 4 different sets of columns to also test the reproducibility of the chemical separation procedure. Mg isotopic compositions were measured using the IPG Paris Neptune HR-MC-ICPMS, via an Apex desolvatation system, at a mass resolution $M/\Delta M = 4500$. Under these conditions, a Mg solution of 300 ppb produced a signal of $\sim$ 10 V on mass 24. A standard-sample-standard bracketing procedure was utilized to monitor the instrumental fractionation drift, with the DSM-3 pure Mg metal as international standard (Galy et al. 2003).

Note that the Mg isotopic compositions of ESP olivines are expressed with the δ^{26}Mg* notation, classically used when the non mass-dependent ^{26}Mg excesses are considered to be due to ^{26}Al decay. A β of 0.521 was used to calculate the δ^{26}Mg* values according to $\delta^{26}Mg^* = \delta^{26}Mg - \delta^{25}Mg/\beta$. This value of β corresponds to equilibrium Mg isotopic fractionations akin those taking place during the differentiation of the mantle of the Earth. No hint for kinetic Mg isotopic fractionations, as evaporation (see discussion), exists in the present ESP data set.

3. RESULTS

The Mg-isotope data for olivines from the Eagle Station pallasite are given in Table 1 and plotted in Figure 1. Taking into account the whole MC-SIMS dataset, the ESP olivines display δ^{26}Mg* ranging from -0.024(±0.029)‰ to -0.002(±0.018)‰, with an average $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{av.}^{MC-SIMS}$ value of -0.011(±0.009)‰ (2 s.e., n = 26). The HR-MC-ICPMS analyses show data consistent within errors between the different aliquots, ranging from -0.004(±0.012)‰ to +0.009(±0.012)‰, with an average $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{av.}^{HR-MC-ICPMS}$ value of 0.000(±0.006)‰ (2 s.e., n = 63). The average MC-SIMS and HR-MC-ICPMS δ^{26}Mg* values are not statistically different. The average of all the measurements gives a $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{av.}^{SIMS+ICP}$ value of -0.003(±0.005)‰ (2 s.e., n = 89).

This $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{av.}^{SIMS+ICP}$ value is more positive than the δ^{26}Mg* value of -0.033(±0.008)‰ previously reported by Villeneuve et al. (2011). This discrepancy is probably partly due to an under-correction by Villeneuve et al. (2011) of the matrix effect on the instrumental fractionation in MC-SIMS, the olivines from ESP being more Fe-rich (Fo#79) compared to the San Carlos olivine standard (Fo#88) used to calibrate the instrumental fractionation (Luu et al. 2013). The correction of matrix effect using appropriate standards gives in this study an average δ^{25}Mg value measured by MC-SIMS of -0.125(±0.054)‰, consistent within errors with the value of -0.174(±0.006)‰ measured by HR-MC-ICPMS.

The $(\delta^{26}\text{Mg}^*)_{av.}^{SIMS+ICP}$ value reported in the present study is also slightly more positive than the one reported by Baker et al. (2012) for bulk olivines from four meteorites (Molong, Esquel, Brenham, Admire) belonging to the Main Group pallasites (MGP), measured by HR-MC-ICPMS. They reported a smaller δ^{26}Mg* value of -0.012(±0.002)‰ in average, indicative of a metal-silicate differentiation process occurring $\sim 1.24^{+0.40}_{-0.28}$ Ma after CAIs. However if the different groups of pallasites really originated on different parent bodies (as

suggested by their respective Δ^{17}O value), then the metal-silicate differentiation processes could have occurred at different times, leading to different δ^{26}Mg* values depending on which pallasite is considered.

4. IMPLICATION: TIMING OF METAL-SILICATE DIFFERENTIATION ON THE EAGLE STATION PALLASITE PARENT BODY

Planetary differentiation can be modeled at first order considering a two-stage evolution in which: (i) the planetesimal keeps its original chondritic composition between the time of its accretion t_0 and the time of differentiation of its metallic core t_c, (ii) core differentiation is considered to be instantaneous, and (iii) the mantle residue produced by the extraction of the metallic core undergoes silicate-silicate differentiation by extraction of silicate liquids from time t_c until the mantle has cooled to a point where it is fully crystallized (Ricard et al. 2009; Labrosse et al. 2007). The first major geochemical fractionation occurs for the Hf-W system at t_c when siderophile W is partitioned into the core, so that the W isotope composition of the metal reflects the timing of metal-silicate differentiation. The second one occurs after t_c during silicate-silicate differentiation when Mg is partitioned into the olivine crystallizing from the mantle, so that the Mg isotopic composition of the olivines reflects the timing of silicate-silicate differentiation. The theoretical evolution of radiogenic ^{26}Mg and ^{182}W excesses in function of the differentiation time can be expressed in mantle and core of a differentiated body using the two following equations, respectively:

$$(\delta^{26}Mg^*)_{t_c}^{mantle} = (\delta^{26}Mg^*)_{SSI} + \left(\frac{^{26}Al}{^{27}Al}\right)_{SSI} \times \left(\frac{^{27}Al}{^{26}Mg}\right)^{CHUR} \times (1 - e^{-\lambda_{26} t_c}) \times 10^3, \quad (1)$$

where t_c stands for the metal differentiation time, SSI for the Solar System Initial inferred from bulk CAIs [$(^{26}\mathrm{Al}/^{27}\mathrm{Al})_{SSI} = 5.23(\pm0.13)\times10^{-5}$ and $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_{SSI}$ = - 0.038($\pm$0.004)‰, from data by Jacobsen et al. (2008)], CHUR for CHondritic Unfractionated Reservoir (whose ^{27}Al/^{26}Mg ratio = 0.725, Lodders (2003)), and λ_{26} for the decay constant of ^{26}Al,

and:

$$(\epsilon^{182}W)^{core}_{t_c} \approx (\epsilon^{182}W)^{Allende} - \left(\frac{^{180}Hf}{^{182}W}\right)^{Allende} \times \left(\frac{^{182}Hf}{^{180}Hf}\right)_{SSI} \times e^{-\lambda_{182}t_c} \times 10^4, \quad (2)$$

where $(^{180}\mathrm{Hf}/^{182}\mathrm{W})^{Allende}$ ≈1.4734 (Kleine et al. 2004), $(^{182}\mathrm{Hf}/^{180}\mathrm{Hf})_{SSI} = 9.72(\pm0.44)\times10^{-5}$ (inferred from CAIs by Burkhardt et al. (2008)), λ_{182} standing for the decay constant of ^{182}Hf, and $(\epsilon^{182}\mathrm{W})^{Allende}$ = -2.08. The last parameter, in good agreement with the value of -2.0(±0.3) reported by Kleine et al. (2004), was recalculated using the following equation at the present day:

$$(\epsilon^{182}W)^{Allende} = (\epsilon^{182}W)_{SSI} + \left(\frac{^{180}Hf}{^{182}W}\right)^{Allende} \times \left(\frac{^{182}Hf}{^{180}Hf}\right)_{SSI} \times 10^4, \quad (3)$$

where $(\epsilon^{182}\mathrm{W})_{SSI}$ = -3.51(±0.1) (Burkhardt et al. 2012). We consider that the bulk composition of ESP is the same as the one of CV chondrites. These theoretical evolutions of radiogenic ^{26}Mg and ^{182}W excesses are represented in Figure 2, in which ESP is also plotted using the $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)^{SIMS+ICP}_{av.}$ of -0.003(±0.005)‰ of the present study and a ϵ^{182}W of ≈ -3.1 (the value of -3.4(±0.2) reported in Quitté et al. (2005) was recalculated with respect to a the terrestrial value of 0.864680, to be consistent with the $(\epsilon^{182}\mathrm{W})_{SSI}$ of -3.51(±0.1) reported by Burkhardt et al. (2012)). This is the only ϵ^{182}W value available in literature for the Eagle Station pallasite. However this is a minimum value, as it has not been corrected for cosmogenic effects. Indeed during cosmic ray exposure, a burnout of W isotopes caused by the interaction with thermal neutrons tends to decrease the ϵ^{182}W values (Masarik 1997; Leya et al. 2000, 2003), of for instance 0.086ϵ per 100 Myr of exposure for IAB irons (Schulz et al. 2009), leading to virtually older Hf-W ages if this effect is not corrected. ESP exposure age had already been measured a long time ago (Megrue 1968) using cosmogenic noble gases (^{3}He, ^{21}Ne, ^{38}Ar), and giving an average value of ≈ 40 Myr. Such a short exposure age would keep the ϵ^{182}W corrected for thermal neutron capture reactions within the errorbars of the raw ϵ^{182}W value. Recently, Kruijer et al. (2013) have shown that Pt isotopes should be used to quantify at best the cosmic ray-induced shifts on

W isotope compositions because both Pt and W isotopes are affected by neutron capture reactions in the (epi)thermal energy range at large depths. Such data are lacking for ESP. The differentiation age of ESP parent body inferred from a non corrected ϵ^{182}W value can be considered as a minimum age, most likely at least $\sim$ 2 Ma, but possibly 4 Ma, after CAI formation.

The duration of olivine crystallization in the mantle of the ESP parent body can be further constrained from the observed range of δ^{26}Mg* values in olivine. Olivine crystallization should progressively decrease the Mg/Al ratio of the remaining mantle. This is because Mg is compatible in olivine while Al is incompatible, with olivine-liquid partition coefficients (D_{Ol-Liq}) of $\approx$ 8.5 (Floss et al. 1996) and of 0.006($\pm$0.0005) (Grant and Wood 2010), respectively. The present MC-SIMS measurements do show a significant range of variation for the ^{27}Al/^{24}Mg ratio, from 1.20($\pm$0.16)$\times10^{-4}$ (in the polished section, n = 14) to 7.35($\pm$0.94)$\times10^{-4}$ (average of analyses in the separated olivine grains ESP 1 (n = 6) and ESP 2 (n = 6)), i.e. a factor 6-variation (Table 1). This range is best interpreted as reflecting magmatic differentiation due to progressive crystallization of olivines. Though evaporation loss of $\approx$ 80% of Mg from a magma ocean covering the ESP parent body could theoretically be responsible of this factor 6-variation, this is not consistent with the lack of significant δ^{25}Mg variations in the olivines (Table 1). In order to change by this factor of 6 the ^{27}Al/^{24}Mg ratio of the parent melts of the olivines, while keeping the $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)^{MC-SIMS}_{av.}$ value homogenous, at -0.011($\pm$0.009)‰, the crystallization sequence has to be fast enough. Considering a core differentiating at $\approx$ 2 Ma after CAIs (as shown by Fig. 2), this $\sim$ 10 ppm range indicates that the olivine crystallization process should have lasted no more than $\approx$ 275 kyr (Fig. 3), otherwise the δ^{26}Mg* range in the olivines would have been larger than observed. Such a duration looks consistent with cooling rates for bodies of such a size (La Tourrette and Wasserburg 1998; Hood et al. 2005; Hevey and Sanders 2006). At variance, considering a 4 Ma differentiation age, unrealistic crystallization times of more than $\sim$ 5

Myr are obtained.

At magmatic temperatures above 1200°C (high enough for differentiation to take place), the diffusion coefficient of Mg is $\sim 10^{-17}$ m^2/sec (Dohmen and Becker 2007). This implies that Mg isotopic heterogeneities would have been erased in $\sim$ 3 kyr over a distance of 1 mm and $\sim$ 300 kyr over 1 cm. Thus, to preserve the 10 ppm Mg isotopic heterogeneities in olivines over the timescales predicted by Figure 3, the present olivines should have been distant by at least 10 cm the one from the other. This is difficult to ascertain, but seems unlikely, considering that the olivines studied included one thin section and 2 separated grains for MC-SIMS analyses, and a part of another piece of the meteorite for HR-MC-ICPMS analyses. However, angular-olivine pallasites, such as the Eagle Station pallasite, are considered to have formed by mixing of fragments of mantle olivines with molten core metal during impacts (Scott and Taylor 1990). It is thus quite possible that during the impact, olivines distant of several meters were mixed together with the metal (La Tourrette and Wasserburg 1998; Hood et al. 2005; Hevey and Sanders 2006).

This work was supported by grant from European Research Council (ERC grant FP7/2007-2013 Grant Agreement no. [226846] Cosmochemical Exploration of the first two Million Years of the Solar System CEMYSS).

REFERENCES

Baker, J. A., M. Bizzarro, N. Wittig, J. Connelly, and H. Haack (2005), Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites, Nature, 436, 1127-1131.

Baker, J. A., M. Schiller, and M. Bizzarro (2012), ^{26}Al-^{26}Mg deficit dating ultramafic meteorites and silicate planetesimal differentiation in the early Solar System?, Geochim. Cosmochim. Acta, 77, 415-431.

Bizzarro, M., J. A. Baker, H. Haack, and K. L. Lundgaard (2005), Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from ^{26}Al-^{26}Mg chronometry, Astrophys. J., 632, L41-L44.

Bizzarro, M., C. Paton, K. Larsen, M. Schiller, A. Trinquier, and D. Ulfbeck (2011), High-precision Mg-isotope measurements of terrestrial and extraterrestrial material by HR-MC-ICPMSimplications for the relative and absolute Mg-isotope composition of the bulk silicate Earth, J. Anal. At. Spectrom., 26, 565-577.

Burkhardt, C., T. Kleine, B. Bourdon, H. Palme, J. Zipfel, J. M. Friedrich, and D. S. Ebel (2008), Hf-W mineral isochron for Ca,Al-rich inclusions: Age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals, Geochim. Cosmochim. Acta, 72, 6177-6197.

Burkhardt, C., T. Kleine, N. Dauphas, and R. Wieler (2012), Nucleosynthetic tungsten isotope anomalies in acid leachates of the Murchison chondrite: implications for Hafnium-Tungsten chronometry, Astrophys. J. Lett., 753, L6.

Buseck, P. R. (1977), Pallasite meteorites-mineralogy, petrology and geochemistry, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 711-740.

237 Clayton, R. N., and T. K. Mayeda (1996), Oxygen isotope studies of achondrites, Geochim.
238 Cosmochim. Acta, 60, 1999-2017.

239 Connelly, J. N., M. Bizzarro, A. N. Krot, Ö. Nordlund, D. Wielandt, and M. A. Ivanova
240 (2012), The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar
241 Protoplanetary Disk, Science, 338, 651-655.

242 Cuzzi, J. N., R. C. Hogan, and K. Shariff (2008), Toward Planetesimals: Dense Chondrule
243 Clumps in the Protoplanetary Nebula, Astrophys. J., 687, 1432-1447.

244 Dohmen, R., and H.-W. Becker (2007), Fe-Mg diffusion in olivine I: experimental
245 determination between 700 and 1,200°C as a function of composition, crystal
246 orientation and oxygen fugacity, Phys. Chem. Minerals, 34, 389-407.

247 Floss, C., A. El Goresy, E. Zinner, G. Kransel, W. Rammensee, and H. Palme (1996),
248 Elemental and isotopic fractionations produced through evaporation of the Allende
249 CV chondrite: Implications for the origin of HAL-type hibonite inclusions, Geochim.
250 Cosmochim. Acta, 60, 1975-1997.

251 Galy, A., O. Yoffe, P. E. Janney, R. W. Williams, C. Cloquet, O. Alard, L. Halicz, M.
252 Wadhwa, I. D. Hutcheon, E. Ramon, and J. Carignan (2003), Magnesium isotope
253 heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for
254 magnesium-isotope-ratio measurements, J. Anal. At. Spectrom., 18, 1352-1356.

255 Grant, K. J., and B. J. Wood (2010), Experimental study of the incorporation of Li, Sc, Al
256 and other trace elements into olivine, Geochim. Cosmochim. Acta, 74, 2412-2428.

257 Hevey, P. J., and I. S. Sanders (2006), A model for planetesimal meltdown by ^{26}Al and its
258 implications for meteorite parent bodies, Meteor. Planet. Sci., 41, 95-106.

Hood, L. L., F. J. Ciesla, and S. J. Weidenschilling (2005), Chondrule Formation in Planetesimal Bow Shocks: Heating and Cooling Rates. In ASP Conference Series 341: Chondrites and the Protoplanetary Disk (A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth, Eds.) Astronomical Society of the Pacific, San Francisco, 873-882.

Jacobsen, B., Q. Z. Yin, F. Moynier, Y. Amelin, A. N. Krot, K. Nagashima, I. D. Hutcheon, and H. Palme (2008), ^{26}Al-^{26}Mg and ^{207}Pb-^{206}Pb systematics of Allende CAIs: Canonical solar initial ^{26}Al/^{27}Al ratio reinstated, Earth Planet. Sci. Lett., 272, 353-364.

Johansen, A., J. S. Oishi, M. M. Mac Low, H. Klahr, T. Henning, and A. Youdin (2007), Rapid planetesimal formation in turbulent circumstellar disks, Nature, 448, 1022-1025.

Kleine, T., K. Mezger, C. Münker, H. Palme, and A. Bischoff (2004), ^{182}Hf-^{182}W isotope systematics of chondrites, eucrites, and martian meteorites: Chronology of core formation and early mantle differentiation in Vesta and Mars, Geochim. Cosmochim. Acta, 68, 2935-2946.

Kleine, T., K. Mezger, H. Palme, E. Scherer, and C. Münker (2005), Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies: evidence from ^{182}Hf-^{182}W in CAIs, metal-rich chondrites and iron meteorites., Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 5805-5818.

Kleine, T., M. Touboul, B. Bourdon, F. Nimmo, K. Mezger, H. Palme, S. B. Jacobsen, Q.-Z. Yin, and A. N. Halliday (2009), Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets, Geochim. Cosmochim. Acta, 73, 5150-5188.

Kruijer, T. S., M. Fischer-Gödde, P. Sprung, I. Leya, R. Wieler, and T. Kleine (2012),

Neutron capture on platinum and tungsten isotopes in iron meteorites: implications for Hf-W chronometry, 43^{rd} Lunar Planet. Sc. Conf., #1529.

Kruijer, T. S., M. Fischer-Gödde, T. Kleine, P. Sprung, I. Leya, and R. Wieler (2013), Neutron capture on Pt isotopes in iron meteorites and the Hf-W chronology of core formation in planetesimals, Earth Planet. Sci. Lett., 361, 162-172.

Labrosse, S., J. W. Hernlund, and N. Coltice (2007), A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle, Nature, 450, 866-869.

Larsen, K. K., A. Trinquier, C. Paton, M. Schiller, D. Wielandt, M. A. Ivanova, J. N. Connelly, A. Nordlund, A. N. Krot, and M. Bizzarro (2011), Evidence for Magnesium isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk, Astrophys. J. Lett., 735, L37.

La Tourrette, T., and G. J. Wasserburg (1998), Mg diffusion in anorthite: implications for the formation of early solar system planetesimals, Earth Planet. Sci. Lett., 158, 91-108.

Leya, I., R. Wieler, and A. N. Halliday (2000), Cosmic-ray production of tungsten isotopes in lunar samples and meteorites and its implications for Hf-W cosmochemistry, Earth Planet. Sci. Lett., 175, 1-12.

Leya, I., R. Wieler, and A. N. Halliday (2003), The influence of cosmic-ray production on extinct nuclide systems, Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 529-541.

Lodders, K. (2003), Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements, Astrophys. J., 591, 1220-1247.

Luu, T.-H., M. Chaussidon, R. K. Mishra, C. Rollion-Bard, J. Villeneuve, and G. Srinivasan (2013), High precision Mg isotope measurements of meteoritic samples by secondary ion mass spectrometry, J. Anal. At. Spectrom., 28, 67-76.

Markowski, A., G. Quitté, A. N. Halliday, and T. Kleine (2006), Tungsten isotopic compositions of iron meteorites: Chronological constraints vs. cosmogenic effects, Earth Planet. Sci. Lett., 242, 1-15.

Markowski, A., G. Quitté, T. Kleine, A. N. Halliday, M. Bizzarro, and A. J. Irving (2007), Hafniumtungsten chronometry of angrites and the earliest evolution of planetary objects, Earth Planet. Sci. Lett., 262, 214-229.

Masarik, J. (1997), Contribution of neutron-capture reactions to observed tungsten isotopic ratios, Earth Planet. Sci. Lett., 152, 181-185.

Megrue, G. H. (1968), Rare Gas Chronology of Hypersthene Achondrites and Pallasites, J. Geophys. Res., 73, 2027-2033.

Morbidelli, A., J. I. Lunine, D. P. O'Brien, S. N. Raymond, and K. J. Walsh (2012), Building Terrestrial Planets, Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 40, 251-275.

Qin, L., N. Dauphas, M. Wadhwa, J. Masarik, and P. E. Janney (2008), Rapid accretion and differentiation of iron meteorite parent bodies inferred from ^{182}Hf-^{182}W chronometry and thermal modeling, Earth Planet. Sci. Lett., 273, 94-104.

Quitté, G., J.-L. Birck, and C. J. Allègre (2005), Stony-iron meteorites: History of the metal phase according to tungsten isotopes, Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 1321-1332.

Ricard, Y., O. Srámek, and F. Dubuffet (2009), A multi-phase model of runaway core-mantle segregation in planetary embryos, Earth Planet. Sci. Lett., 284, 144-150.

Schiller, M., J. A. Baker, and M. Bizzarro (2010), ^{26}Al-^{26}Mg dating of asteroidal magmatism in the young Solar System, Geochim. Cosmochim. Acta, 74, 4844-4864.

Schulz, T., C. Münker, H. Palme, and K. Mezger (2009), Hf-W chronometry of the IAB iron meteorite parent body, Earth Planet. Sci. Lett., 280, 185-193.

328 Scott, E. R. D. (1977), Pallasites-metal composition, classification and relationships with
329 iron meteorites, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 349-360.

330 Scott, E. R. D., and G. J. Taylor (1990), Origins of pallasites at the core-mantle boundaries
331 of asteroids, 21^{st} Lunar Planet. Sc. Conf., #1119.

332 Scott, E. R. D. (2007), Impact origins for pallasites, 38^{th} Lunar Planet. Sc. Conf., #2284.

333 Spivak-Birndorf, L., M. Wadhwa, and P. Janney (2009), ^{26}Al-^{26}Mg systematics in D'Orbigny
334 and Sahara 99555 angrites: Implications for high-resolution chronology using extinct
335 chronometers, Geochim. Cosmochim. Acta, 73, 5202-5211.

336 Tipper, E. T., P. Louvat, F. Capmas, A. Galy, and J. Gaillardet (2008), Accuracy of stable
337 Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition
338 method, Chem. Geol., 257, 65-75.

339 Thrane, K., M. Bizzarro, and J. A. Baker (2006), Extremely brief formation interval for
340 refractory inclusions and uniform distribution of ^{26}Al in the early solar system,
341 Astrophys. J. Lett., 646, L159-L162.

342 Villeneuve, J., M. Chaussidon, and G. Libourel (2009), Homogeneous Distribution of ^{26}Al
343 in the Solar System from the Mg Isotopic Composition of Chondrules, Science, 325,
344 985-988.

345 Villeneuve, J., M. Chaussidon, and G. Libourel (2011), Magnesium isotopes constraints on
346 the origin of Mg-rich olivines from the Allende chondrite: Nebular versus planetary?,
347 Earth Planet. Sci. Lett., 301, 107-116.

This manuscript was prepared with the AAS LaTeX macros v5.2.

Table 1: Al-Mg isotope systematics of the Eagle Station Pallasite olivines.

	Name	Description	$^{27}Al/^{24}Mg$ (2 s.e.)	$\delta^{25}Mg$(‰)	2 s.e	$\delta^{26}Mg$ (‰)	2 s.e	$\delta^{26}Mg^*$ (‰)	2 s.e	n
MC-SIMS	ESP 1	separated grain - n°1	$7.07(\pm1.12)\times10^{-4}$	-0.178	0.136	-0.371	0.273	-0.010	0.018	6
	ESP 2	separated grain - n°2	$7.63(\pm1.57)\times10^{-4}$	0.007	0.054	-0.012	0.107	-0.024	0.029	6
	ESP-M 1	section - zone n°1	$1.22(\pm0.38)\times10^{-4}$	-0.119	0.109	-0.249	0.202	-0.013	0.013	6
	ESP-M 2	section - zone n°2	$1.19(\pm0.08)\times10^{-4}$	-0.190	0.074	-0.380	0.127	-0.002	0.018	8
	average			*-0.125*	*0.054*	*-0.263*	*0.103*	*-0.011*	*0.009*	*26*
HR-MC-ICPMS	ESP C2	aliquot n°2		-0.165	0.012	-0.320	0.021	-0.004	0.012	13
	ESP C3	aliquot n°3		-0.161	0.014	-0.313	0.021	-0.002	0.013	14
	ESP C4	aliquot n°4		-0.181	0.010	-0.349	0.022	-0.002	0.011	18
	ESP C5	aliquot n°5		-0.184	0.009	-0.346	0.012	0.009	0.012	18
	average			*-0.174*	*0.006*	*-0.334*	*0.010*	*0.000*	*0.006*	*63*
MC-SIMS + HR-MC-ICPMS								**-0.003**	**0.005**	**89**

$$\delta^{26}Mg^* = \delta^{26}Mg - \delta^{25}Mg/0.521.$$

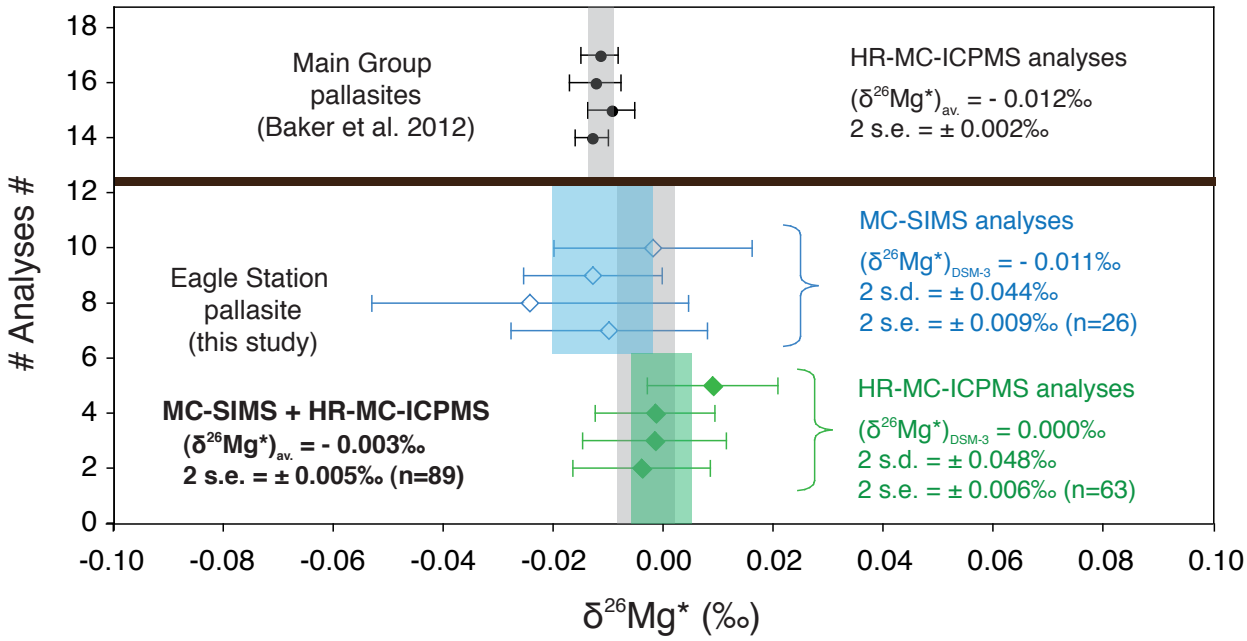


Fig. 1.— Magnesium isotope data for olivines from the Eagle Station pallasite (this study) and from Main Group pallasites (Baker et al. 2012). Olivines from ESP display a δ^{26}Mg* value consistent between MC-SIMS (-0.011(±0.009)‰, 2 s.e., n = 26, blue open diamonds) and HR-MC-ICPMS analyses (0.000(±0.006)‰, 2 s.e., n = 63, green diamonds). The average of both datasets gives a $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_{av.}$ value of -0.003(±0.005)‰ (2 s.e., n = 89), which is slightly more positive than the δ^{26}Mg* value of -0.012(±0.002)‰ reported by Baker et al. (2012) for olivines from four different Main Group pallasites (black dots).

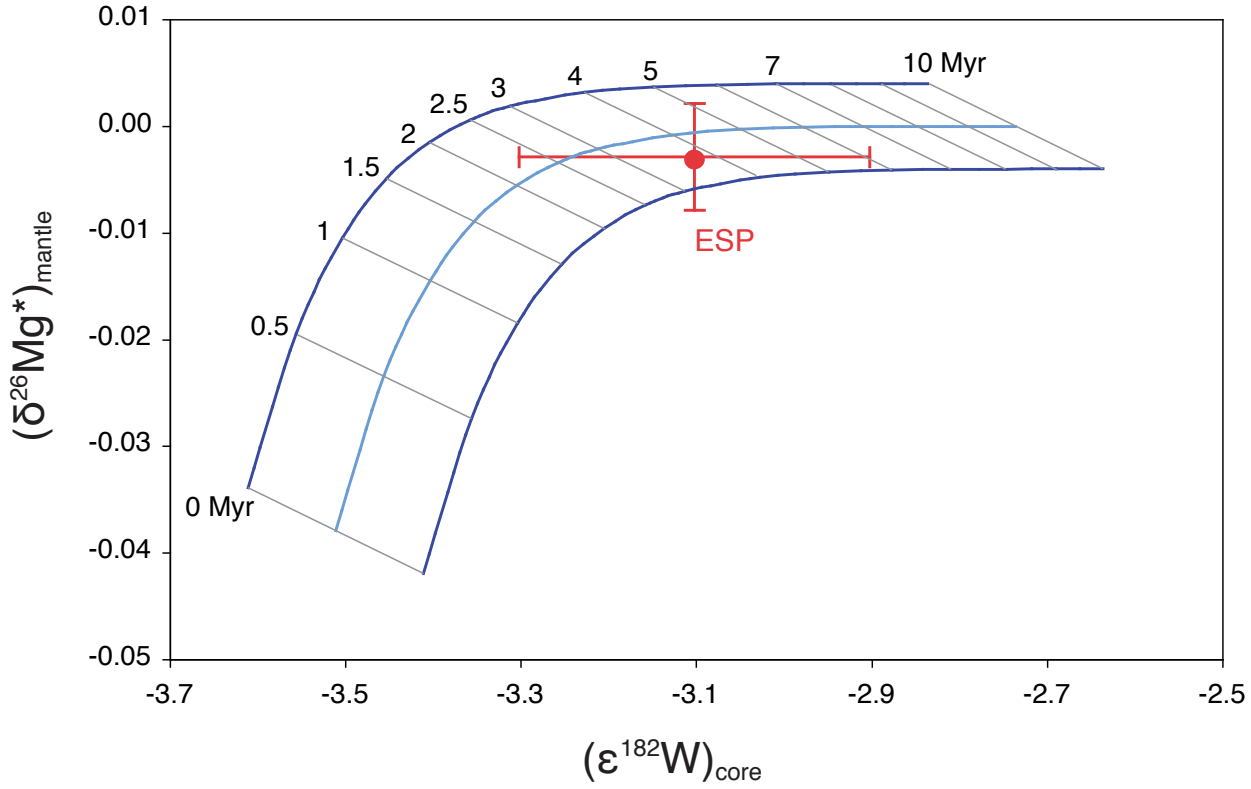


Fig. 2.— Theoretical evolution curves of radiogenic ^{26}Mg excesses in the mantle and ^{182}W excesses in the core of a chondritic parent body that underwent metal-silicate differentiation (light blue curve), in function of the differentiation time (see text for details). Combining ^{26}Al-^{26}Mg and ^{182}Hf-^{182}W systematics allows to constrain the metal-silicate differentiation age of the Eagle Station pallasite parent body. Metal segregation most likely occurred not earlier than $\sim$ 2 Ma, but possibly 4 Ma, after CAI formation. The error envelop (dark blue curves) is calculated from the 0.004‰ error on the $(\delta^{26}Mg^*)_{SSI}$ value from data by Jacobsen et al. (2008) and the 0.1ϵ error on the $(\epsilon^{182}W)_{SSI}$ value reported by Burkhardt et al. (2012).

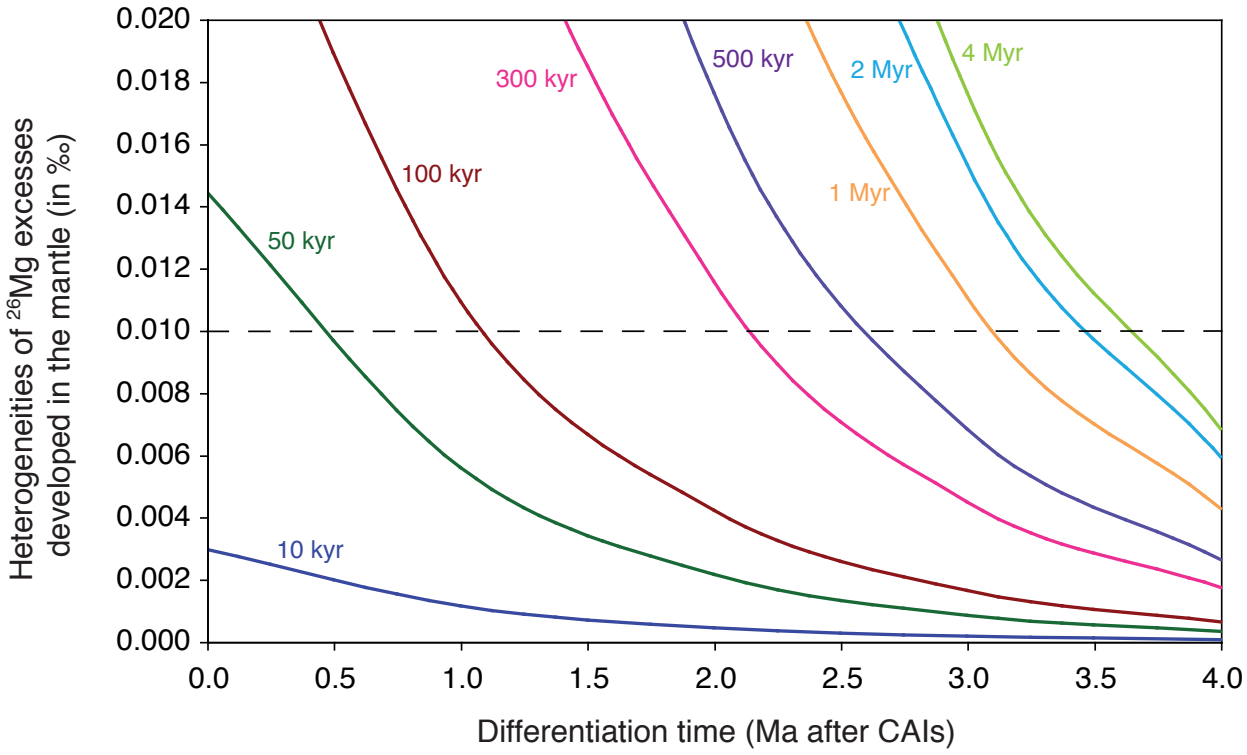


Fig. 3.— Difference $((\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_1\text{-}\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_{0.17})$ between the ^{26}Mg excesses developed by a liquid with $^{27}\mathrm{Al}/^{24}\mathrm{Mg} \approx 1$ (named $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_1$) and those developed by a liquid with $^{27}\mathrm{Al}/^{24}\mathrm{Mg} = 0.17$ (named $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_{0.17}$), in function of the differentiation time of the parent body and the duration of the olivine crystallization process (coloured lines). The $\sim$ 10 ppm range (dashed line) on the $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_{av.}^{MC-SIMS}$, combining with a differentiation time for the ESP parent body occurring not earlier than $\sim$ 2 Ma after CAIs, indicates that the olivine crystallization process should have lasted over at least 275 kyr, which looks consistent with cooling rates for bodies of such a size (La Tourrette and Wasserburg 1998; Hood et al. 2005; Hevey and Sanders 2006). Considering a 4 Ma differentiation age, unrealistic crystallization times of more than $\sim$ 5 Myr are obtained.

Chapitre 4

Conclusion et perspectives

La compréhension des premiers millions d'années de l'histoire du système solaire, notamment les échelles de temps des processus, ainsi que leur enchaînement, de la condensation du gaz et des poussières de la nébuleuse à la formation des planètes telluriques, nécessite une datation ultra-fine de ces événements. L'idée principale de ce projet de thèse a donc été de reconsidérer les études ^{26}Al avec des données plus précises, et en combinant deux techniques complémentaires, l'in-situ avec des analyses par sonde ionique (MC-SIMS) et les analyses en roche totale par spectromètre à source plasma (HR-MC-ICPMS). Cette conclusion va s'attacher dans un premier temps à rappeler les principaux résultats obtenus au cours de ces quatre années de thèse, avant d'évoquer les perspectives de recherche ouvertes par ce travail.

Dans le prolongement du travail effectué par Johan Villeneuve au cours de sa thèse, une partie importante de ma thèse a été consacrée au développement d'un protocole analytique et d'une procédure de traitement de données pour les mesures haute précision des isotopes du Mg par sonde ionique, à la fois sur les rapports ^{25}Mg/^{24}Mg et ^{26}Mg/^{24}Mg, mais aussi et surtout sur les excès en ^{26}Mg (noté Δ^{26}Mg). En effet, la possibilité, ou non, d'établir une chronométrie fine des premiers millions d'années de l'histoire du système solaire fondée sur la systématique ^{26}Al-^{26}Mg (demi-vie de 0.72 Ma) repose sur le degré d'homogénéité (ou d'hétérogénéité) de la distribution de l'^{26}Al et des isotopes du Mg, qui est difficile à déterminer précisément du fait des très hautes précisions nécessaires (typiquement meilleure que ± 10 ppm en erreur absolue sur le calcul des excès finaux en ^{26}Mg) pour espérer voir d'éventuelles variations dans la distribution initiale de ces isotopes. Ce développement analytique (détaillé dans le chapitre 2) a fait l'objet d'un article publié dans la revue *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, décrivant comment des effets instrumentaux tels que les variations du bruit de fond des cages de Faraday ou encore les effets de matrice sur le fractionnement instrumental pouvaient limiter la précision finale des compositions isotopiques de Mg tout en biaisant les valeurs finales de δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et Δ^{26}Mg. Par exemple, dans le cas des olivines météoritiques, une non-correction des variations du bruit de fond des cages de Faraday conduirait à des excès en ^{26}Mg finaux biaisés de ± 10 ppm (au plus) par rapport aux excès réels. De même, un effet de matrice mal corrigé entraînerait un biais de ± 45 ppm sur les excès en ^{26}Mg finaux, entre une olivine météoritique à Fo#79 et une olivine à Fo#100, par exemple.

Ces nouveaux protocoles analytiques et procédures de traitement des données, permettant de minimiser les biais analytiques et d'atteindre des hautes précisions pour les analyses des compositions isotopiques de Mg, ont ensuite été appliqués à l'étude d'échantillons extraterrestres en vue de mieux comprendre l'enchaînement des processus gouvernant les premiers millions d'années de l'histoire du système solaire (i.e. de la condensation des précurseurs à la différenciation des planétésimaux).

Le chapitre 3 rassemble l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse, sous la forme d'un résumé en français d'une quinzaine de pages, suivi de trois manuscrits d'articles soumis ou en cours de finalisation.

La première moitié du résumé a consisté à présenter les principaux résultats obtenus dans le cadre d'une étude des compositions isotopiques de Mg de 14 chondres de type I de la météorite Allende (CV3), mesurées à la fois par MC-SIMS et HR-MC-ICPMS, dans le but de mieux comprendre l'origine et l'histoire des ces objets, de la condensation de leurs précurseurs au dernier épisode de fusion. Cette étude a été motivée par le fait que l'histoire du disque, i.e de la condensation du gaz et des poussières de la nébuleuse à la formation des planétésimaux, puis plus tard des planètes telluriques, reste à ce jour encore très mal connue. Les chondrites étant les témoins de cette période dont nous disposons en laboratoire, et les chondres les constituants majoritaires de ces météorites primitives, il a semblé important de mieux comprendre ces objets avec l'idée sous-jacente qu'en retour il serait éventuellement possible de préciser les mécanismes régissant la formation des planétésimaux dans le système solaire primitif. Il est cependant difficile de remonter à la nature des précurseurs des chondres en se basant sur des observations pétrographiques et minéralogiques, car le dernier épisode de fusion a effacé ces informations. Etudier les chondres à travers la systématique ^{26}Al-^{26}Mg a donc semblé une alternative intéressante. En effet, en supposant une évolution des chondres en système fermé entre le moment de leur formation et le dernier épisode de fusion, la composition isotopique en roche totale permettra théoriquement de dater l'âge de formation des chondres, alors que les âges modèles ^{26}Al recalculés à partir des initiaux et pentes des isochrones minérales permettront de dater la condensation des précurseurs des chondres.

Les analyses en roche totale ont permis de mettre en évidence l'existence d'une isochrone pour les chondres, qui daterait la fin de la formation des chondres 1.52($\pm$0.12) Ma après la formation des CAIs. Les analyses in-situ ont, quant à elles, permis d'obtenir des isochrones minérales indiquant que le dernier épisode de fusion des chondres se serait déroulé entre environ 1.5 et 3 Ma après la formation des CAIs, ce qui est en accord avec les études précédentes. Les âges modèles ^{26}Al recalculés montrent que la condensation des précurseurs des chondres aurait en fait débuté très tôt, dans la continuité des CAIs, pour se finir $\approx$ 1.5 Ma plus tard.

Nous avons ensuite cherché à savoir quel pouvaient être ces précurseurs, en étudiant notamment les compositions isotopiques de Mg dans des olivines riches en Mg (teneur en FeO $<$ 8 wt%), à la fois isolées dans la matrice (n = 12) mais aussi contenues à l'intérieur des chondres porphyritiques de type I (n = 10), de la météorite Allende, dans le but de préciser leur origine. En effet, la séquence de condensation des minéraux majeurs à partir d'un gaz de composition solaire montre que les premiers silicates à se former en-dehors des minéraux des CAIs sont ces olivines riches en Mg (forstérites). L'origine de ces olivines réfractaires est par ailleurs controversée ; or comprendre

leur origine, ainsi que mettre en évidence l'existence éventuel d'un lien entre les olivines isolées et les olivines de chondres, pourraient permettre ensuite de mieux comprendre l'évolution précoce du disque d'accrétion. Il a été proposé que ces objets se soient condensés à haute température directement à partir du gaz nébulaire. D'autres modèles proposent une cristallisation de ces olivines à partir de liquides réfractaires condensés, ou encore à partir de liquides réfractaires dans une génération antérieure de chondres. Plus récemment, il a été proposé que ces olivines réfractaires auraient une origine planétaire : elles auraient alors cristallisé dans le manteau d'une génération antérieure de planétésimaux s'étant différenciés puis fragmentés par collisions dans les deux premiers millions d'années de l'histoire du système solaire. Les approches isotopiques sur l'origine des ces olivines, ainsi que sur un éventuel lien génétique entre olivines isolées et olivines de chondres, étaient jusqu'à lors restreintes aux isotopes de l'oxygène.

Cette étude a donc eu pour but d'apporter des données isotopiques supplémentaires pour préciser l'origine des ces olivines, à travers les isotopes du magnésium (combinés aux isotopes de l'O). Les résultats montrent que les valeurs de Δ^{26}Mg varient entre -0.078(±0.019)‰ et +0.150(±0.012)‰ pour les olivines isolées, et entre -0.055(±0.025)‰ et +0.109(±0.012)‰ pour les olivines des chondres, avec une moyenne des Δ^{26}Mg des olivines isolées similaire à celle des olivines des chondres, aux barres d'erreur près. Les valeurs de Δ^{17}O varient quant à elles entre -7.07(±0.29)‰ et -4.71(±0.09)‰ pour les olivines isolées, alors que les olivines des chondres présentent des Δ^{17}O variant entre -7.44(±0.13)‰ et -4.43(±0.14)‰. Le Δ^{17}O moyen des olivines isolées similaire à la moyenne des olivines des chondres, combiné au fait que les deux types d'olivines présentent la même gamme de variation ($\approx$ 2.5‰) dans leurs Δ^{17}O, semblent indiquer qu'olivines isolées et olivines des chondres de type I ont échantillonné le même réservoir (pour les isotopes de l'O). Enfin, une tendance positive entre les valeurs de Δ^{26}Mg et Δ^{17}O a été observée pour la première fois. Nos données semblent montrer que les olivines réfractaires auraient pu se former soit (i) par cristallisation à partir d'un liquide réfractaire (riche en Al) provenant de la fusion d'analogues de chondres alumineux, dans un environnement au sein duquel le liquide interagissait avec un gaz nébulaire appauvri en ^{16}O, soit (ii) dans le manteau de planétésimaux formés et différenciés très tôt.

Les résultats de cette thèse permettent d'ouvrir la perspective à des projets de recherche complémentaires.

Tout d'abord, si l'étude de la compositions isotopique en Mg des olivines de la pallasite Eagle Station a permis de déterminer un âge de différenciation, et une période de temps pour la cristallisation des olivines, comparer les résultats obtenus avec une étude par la systématique ^{182}Hf-^{182}W, et donc mesurer les excès en ^{182}W dans le métal de cette pallasite, permettrait de mieux préciser cet âge de différenciation métal-silicate. Ce projet, actuellement en attente, pourrait être réalisé avec la collaboration de Thomas Kruijer (ETH Zurich).

D'autre part, la mise en évidence, pour la première fois, d'une isochrone en roche totale pour

les chondres est très excitante. Il parait néanmoins judicieux d'augmenter le nombre de chondres analysés afin de mieux définir cette isochrone, mais également de diversifier les types de chondrites, afin de voir s'il s'agit d'une isochrone unique pour tous les chondres, ou alors s'il en existe plusieurs suivant le type de chondrites considéré.

Enfin, les isotopes de l'O mesurés dans les olivines riches en Mg de la météorite Allende, bien que peu abordés dans ce mémoire, ont permis de mettre en évidence sur un échantillonnage plus important l'existence de différents modes en Δ^{17}O. L'existence de ces valeurs discrètes, et non d'un continuum de valeurs de Δ^{17}O, favoriserait une origine planétaire pour ces olivines réfractaires, avec l'existence d'un faible nombre de planétésimaux parents. Si le Δ^{17}O permet d'établir une phylogénie entre différents objets, c'est également le cas pour les éléments traces tels que Ga, Ge, Ir et Ni (entre autres) qui ont permis d'établir une classification des météorites de fer. De fait, il serait intéressant d'analyser ces éléments traces dans les billes de métal des chondres porphyritiques de type I étudiés pour leur composition isotopique en O, afin de voir si les deux classifications se recoupent, ou pas. Les hautes résolutions en masse nécessaires pour mesurer ces éléments traces par sonde ionique en s'affranchissant convenablement des nombreuses interférences existantes à ces masses nécessitent au préalable un travail de développement analytique.

Annexe A

Développements analytiques

A.1 La chimie de séparation du magnésium

Volume cumulé (mL)	Masse cumulée (%)							
	Mg	Al	Ti	Mn	Fe	Zr	Ca	Cr
0.10	0	0	0	0	0	0	0.29	0.63
0.20	0	0	0	0	0	0	0.72	1.38
0.40	0	0	0	0	0	0	1.46	3.19
0.60	0	0	0	0	0	0	2.19	5.04
0.85	0.38	2.27	1.44	0	0	0.76	3.39	6.89
1.10	67.11	74.86	16.76	0	0	23.34	51.86	10.31
1.35	97.28	95.96	18.76	0	0	62.05	76.27	21.56
1.60	99.47	98.54	19.47	0	0	82.05	79.33	40.26
1.85	99.72	99.21	20.19	0.38	0	93.20	80.60	56.81
2.10	99.85	99.59	21.64	3.68	0	98.34	81.76	65.89
2.35	100	99.89	24.39	10.68	0	99.60	82.66	68.95
2.60	100	99.97	31.03	23.68	0	100	83.48	71.17
2.85	100	99.98	41.18	39.02	0	100	84.18	72.75
3.10	100	99.98	54.80	57.98	0	100	84.87	74.31
3.35	100	99.98	60.59	65.88	0	100	85.49	74.99
3.60	100	99.99	70.39	78.96	0	100	86.25	76.66
3.85	100	99.99	75.54	85.41	0	100	86.89	77.51
4.10	100	100	79.86	90.26	0	100	87.63	78.44
4.35	100	100	83.14	93.82	0	100	88.14	79.12
4.60	100	100	85.39	95.85	0	100	88.58	79.73
5.10	100	100	89.43	98.43	0	100	89.32	80.82
5.60	100	100	92.17	99.65	0	100	90.13	82.58
6.10	100	100	94.05	100	0	100	90.98	84.32
6.60	100	100	95.30	100	0	100	91.89	85.57
7.10	100	100	96.19	100	0	100	92.57	87.26
7.60	100	100	96.83	100	0	100	93.33	89.01
8.10	100	100	97.34	100	0	100	94.15	90.75
8.60	100	100	97.70	100	0	100	94.81	92.04
9.10	100	100	97.97	100	0	100	95.68	93.70
9.60	100	100	98.20	100	0	100	96.62	95.41
10.60	100	100	98.74	100	0	100	98.46	98.91
11.60	100	100	99.15	100	0	100	99.83	100
12.60	100	100	100	100	86.77	100	100	100
13.60	100	100	100	100	100	100	100	100

TABLE A.1 – Première étape d'élution du magnésium sur une résine anionique AG®1-X8 en HCl 9N.

Acide d'élution	Volume cumulé (mL)	Masse cumulée (%)													
		Na	Mg	Al	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr	Nb	^{181}Ta	^{182}W	Ge
HF 0.5N	1.4	0	0	0.02	0	0.02	34.44	0	0	0	17.16	21.98	10.87	10.51	28.83
	1.9	0	0.04	0.03	0	5.56	34.44	0	0	0	24.11	29.83	14.76	14.29	39.01
	2.4	0	0.11	83.80	0	98.63	34.44	0	0	0	84.69	38.66	18.76	18.34	49.31
	2.9	0	0.14	97.85	0	99.89	34.44	0	0.04	0	87.77	47.82	22.82	22.25	59.48
	3.4	0	0.19	99.73	0	99.93	34.44	0	5.79	0	89.86	56.84	26.88	26.21	71.24
	3.9	0	0.19	99.96	0	99.95	34.44	0	56.02	0	91.82	65.67	30.93	30.10	86.78
	4.4	0	0.19	99.97	0	99.99	34.44	0	84.96	0	93.83	73.83	34.86	33.88	100
HCl 0.4N	6.1	0	0.19	99.99	0	100	34.44	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	7.7	0	0.19	100	0	100	34.44	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	9.4	0	0.19	100	0	100	34.44	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	11.1	0	0.19	100	0	100	34.44	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	12.7	4.37	0.19	100	0	100	38.44	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	14.4	56.45	0.19	100	0	100	43.11	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	16.1	100	0.19	100	0	100	49.91	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	17.7	100	0.19	100	0	100	59.55	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	19.4	100	0.19	100	0	100	70.11	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	21.1	100	0.19	100	0	100	79.56	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	22.7	100	0.19	100	0	100	86.75	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	24.4	100	0.19	100	0	100	92.06	0	84.96	0	100	100	47.81	46.32	100
	26.1	100	0.19	100	0	100	96.28	0	84.96	0	100	100	61.03	61.25	100
	27.7	100	0.19	100	0	100	100	0	84.96	0	100	100	74.07	74.82	100
	29.4	100	0.19	100	0	100	100	0	84.96	0	100	100	87.05	87.56	100
	31.1	100	0.19	100	0	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	32.7	100	0.19	100	0	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	34.4	100	0.19	100	1.54	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	36.1	100	0.19	100	10.60	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	37.7	100	0.19	100	28.58	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	39.4	100	0.19	100	51.80	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	41.1	100	0.19	100	74.13	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	42.7	100	0.19	100	88.59	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	44.4	100	0.19	100	95.63	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	46.1	100	0.19	100	100	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	47.7	100	0.19	100	100	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	49.4	100	0.19	100	100	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	51.1	100	0.19	100	100	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	52.7	100	0.19	100	100	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
	54.4	100	0.19	100	100	100	100	0	84.96	0	100	100	100	100	100
HCl 1N	56.0	100	0.19	100	100	100	100	0	88.11	0	100	100	100	100	100
	57.7	100	1.17	100	100	100	100	0	91.83	0	100	100	100	100	100
	59.3	100	10.77	100	100	100	100	0.87	94.80	2.89	100	100	100	100	100
	60.9	100	37.05	100	100	100	100	4.31	97.06	8.45	100	100	100	100	100
	62.5	100	63.71	100	100	100	100	15.81	98.74	20.64	100	100	100	100	100
	64.2	100	78.72	100	100	100	100	36.23	99.71	38.28	100	100	100	100	100
	65.8	100	86.72	100	100	100	100	56.98	100	53.75	100	100	100	100	100
	67.4	100	91.60	100	100	100	100	73.19	100	65.17	100	100	100	100	100
	69.1	100	94.21	100	100	100	100	83.50	100	72.77	100	100	100	100	100
	70.7	100	95.10	100	100	100	100	87.90	100	77.18	100	100	100	100	100
	72.4	100	95.86	100	100	100	100	91.22	100	81.17	100	100	100	100	100
	74.1	100	96.56	100	100	100	100	93.25	100	84.49	100	100	100	100	100
	75.7	100	97.24	100	100	100	100	94.72	100	87.64	100	100	100	100	100
	77.4	100	97.92	100	100	100	100	96.07	100	90.65	100	100	100	100	100
	79.1	100	98.51	100	100	100	100	97.41	100	93.69	100	100	100	100	100
	80.7	100	99.74	100	100	100	100	98.77	100	96.95	100	100	100	100	100
	82.4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Table A.2 – Deuxième étape d'élution du magnésium sur une résine cationique AG®50W-X12, avec passages successifs de HF 0.5N, HCl 0.4N et HCl 1N.

A.2 Les variations du bruit de fond des cages de Faraday

Heure	Bruit de fond (cps)			Heure	Bruit de fond (cps)			Heure	Bruit de fond (cps)		
	L'2	C	H1		L'2	C	H1		L'2	C	H1
01:48	-19735	17	-33597	09:29	-21540	986	-36619	16:43	-15846	426	-31933
01:55	-25554	794	-35240	09:37	-29590	1124	-36925	16:50	-21187	597	-34551
02:02	-30883	1303	-36994	09:44	-23680	874	-36594	16:58	-28072	1015	-32027
02:10	-21438	722	-37052	09:51	-12645	388	-31201	17:05	-28705	1173	-31451
02:17	-9826	280	-31596	09:58	-7834	645	-23066	17:12	-15120	146	-26851
02:24	-15069	1071	-29478	10:06	-23404	868	-32837	17:20	-7564	773	-28070
02:31	-25245	1297	-36581	10:13	-31934	1399	-36405	17:42	-31748	611	-36416
02:39	-30591	1472	-36653	10:20	-28011	1002	-36634	17:50	-19320	789	-35744
02:46	-20575	908	-32161	10:28	-15322	100	-29095	17:57	-7705	58	-27064
02:53	-10483	1068	-24431	10:35	-7987	278	-26658	18:04	-12088	485	-29802
03:01	-11013	1372	-30092	10:42	-20011	971	-32915	18:11	-18769	871	-33749
03:08	-21636	1868	-28367	10:50	-29516	807	-35530	18:19	-25451	1143	-37522
03:15	-30762	1153	-37220	10:57	-28520	879	-31717	18:26	-22213	547	-37799
03:22	-20572	971	-35574	11:04	-17382	609	-28347	18:33	-10494	274	-30177
03:30	-10877	979	-31408	11:11	-8802	487	-28681	18:41	-6201	291	-30808
03:37	-10119	1050	-27185	11:19	-19180	989	-30619	19:05	-25657	-358	-34402
03:44	-17056	1277	-28380	11:55	-15950	188	-35516	19:13	-11127	224	-29195
03:52	-25374	1580	-31357	12:02	-22727	1087	-37491	19:20	-7498	400	-23808
03:59	-22343	721	-28534	12:09	-32240	1272	-38917	19:27	-13289	481	-26678
04:06	-12267	1104	-22857	12:17	-26788	1012	-36364	19:35	-24851	978	-35075
04:13	-7102	1009	-26780	12:24	-13693	380	-32635	19:42	-25802	997	-33193
04:21	-17107	1557	-32370	12:31	-10032	269	-32176	19:49	-17056	360	-29929
04:28	-27142	1418	-36985	12:38	-19655	798	-33134	19:57	-4179	167	-23808
04:35	-28304	1408	-38626	12:46	-29049	804	-38894	20:22	-17317	377	-25779
04:42	-13388	823	-25991	12:53	-24699	1017	-37699	20:30	-23446	629	-25839
04:50	-4013	925	-20748	13:00	-27756	1231	-31911	20:37	-24988	788	-25947
04:57	-14362	893	-26559	13:08	-23549	1040	-33646	20:44	-13424	346	-20874
05:04	-21998	1257	-34163	13:15	-11197	508	-24330	20:51	-6485	809	-17985
05:12	-28455	1206	-37732	13:22	-6815	574	-20763	20:59	-15224	628	-19976
05:19	-16837	428	-33454	13:30	-17413	1002	-22974	21:40	-18446	-86	-32615
06:04	-11574	-296	-32495	13:37	-28164	1527	-33592	21:48	-24012	1282	-34916
06:11	-12942	665	-34572	13:44	-26132	888	-27690	21:55	-27720	696	-32861
06:18	-21990	1161	-37262	13:51	-12114	890	-21889	22:02	-16572	-25	-27079
06:26	-29386	1328	-38305	13:59	-7190	908	-18234	22:09	-6824	1	-27225
06:33	-26686	604	-36767	14:06	-16405	974	-33908	22:17	-11127	722	-28034
06:40	-12674	523	-25267	14:13	-23068	1165	-32706	22:24	-19335	860	-32598
06:47	-7223	518	-22312	14:21	-28705	1515	-31959	22:31	-25143	902	-34736
06:55	-18403	252	-35373	14:28	-18718	1035	-33893	22:39	-19009	986	-30735
07:02	-28469	854	-33516	14:35	-8027	979	-27268	22:46	-5971	208	-25274
07:12	-20824	-66	-33136	14:43	-10840	966	-26745	22:53	-3401	411	-19301
07:19	-8700	380	-31142	14:50	-18279	1170	-33694	23:01	-14298	1184	-27725
07:26	-7543	519	-31080	14:57	-26533	879	-33236	23:08	-20157	958	-29874
07:34	-18075	762	-35075	15:04	-21744	890	-29802	23:15	-23209	717	-30455
07:41	-27144	737	-38117	15:12	-11146	762	-29450	23:22	-21342	722	-28474
07:48	-25475	575	-38459	15:19	-8120	582	-25322	23:30	-9779	680	-25752
07:56	-11635	307	-30494	15:26	-17413	1206	-27392	23:37	-1327	483	-22096
08:03	-5876	252	-27988	15:34	-23549	1205	-29622	23:44	-12942	1116	-23377
08:10	-16534	540	-35267	15:41	-27250	619	-27905	23:52	-21699	1287	-28974
08:17	-23707	565	-33939	15:48	-15273	120	-21904				
09:00	-29017	74	-28422	16:14	-28394	271	-33748				
09:07	-19515	0	-27976	16:21	-30848	388	-36319				
09:15	-9159	13	-24702	16:28	-17003	544	-30953				
09:22	-14665	711	-32287	16:36	-8424	382	-29383				

TABLE A.3 – Variations sur la journée du 28 février 2012 du bruit de fond des trois cages de Faraday servant à mesurer les isotopes du Mg à la sonde ionique 1280 HR2 du CRPG-CRNS Nancy.

Heure	Bruit de fond (cps)			Heure	Bruit de fond (cps)			Heure	Bruit de fond (cps)		
	L3	C	H3		L3	C	H3		L3	C	H3
00:01	-1802	-5272	2630	07:58	2701	-3523	1877	15:54	-753	-350	5974
00:10	3702	-1981	2895	08:07	8544	-5963	7844	16:03	3177	-4774	-1137
00:19	-1648	-2813	-2112	08:15	2804	-6664	10233	16:12	-460	-3362	-1129
00:28	467	-4551	45	08:24	10279	-3825	7499	16:20	3057	-6369	-1039
00:36	9364	-7492	3263	08:33	9849	-2451	-1655	16:29	-92	2263	-1061
00:45	5016	-5420	-2350	08:42	-551	8233	-1173	16:38	3015	-5338	14885
00:54	1669	-6407	7666	08:51	3386	-4318	-839	16:47	-1543	-2389	115
01:03	-1612	-5277	-1009	08:59	244	-5666	49	16:56	1931	-2413	5280
01:12	824	-6026	4863	09:08	2398	-4591	-755	17:04	5711	-898	4448
01:20	-394	-5974	1836	09:17	5895	440	329	17:13	76	-1600	13158
01:29	-1050	-7200	-2859	09:26	-905	-7772	779	17:22	-867	-7502	8915
01:38	1276	-3779	-1394	09:35	971	-2874	-1796	17:31	2666	-7713	2203
01:47	1855	-987	3567	09:43	707	-6497	-1171	17:39	4033	-4131	2844
01:56	1863	-6797	-1908	09:52	7574	-3977	-1755	17:48	-270	-4758	7957
02:04	1212	-3556	-4231	10:01	3985	-4496	-449	17:57	6130	-5776	-2052
02:13	-720	-6705	-1539	10:10	-2422	-8320	2642	18:06	-2156	-6812	1232
02:22	10348	-7595	2196	10:19	575	-1795	5720	18:15	2945	-1583	-486
02:31	1360	-3169	5326	10:27	2042	2952	308	18:23	472	-6653	4896
02:40	-14	-7435	-439	10:36	2187	-5134	117	18:32	1490	-5744	4615
02:48	-1198	-5686	-2222	10:45	1561	-7863	3733	18:41	-462	-4391	8765
02:57	-481	-6632	-1676	10:54	-2127	-4696	3183	18:50	-1105	-6109	-1002
03:07	1988	-3055	545	11:02	702	-3409	-194	18:59	-1582	-6428	438
03:16	-1266	1586	1635	11:11	2749	-5103	7217	19:08	225	-4413	2093
03:24	384	-6718	-929	11:20	2514	-6113	-1115	19:17	5944	-282	2224
03:33	-601	-4287	-1408	11:29	351	-3514	4933	19:26	1420	-6079	-2690
03:42	12462	-1237	-2009	11:38	-276	-7986	1499	19:35	3609	-3206	4284
03:51	-206	1040	4339	11:46	2590	-4900	1872	19:43	1350	-489	815
04:00	-548	-7767	293	11:56	10522	-2089	11670	19:52	3970	392	-1319
04:08	4175	-7459	2066	12:05	678	-6789	-1439	20:01	2501	-4699	17489
04:17	2501	-3200	-622	12:14	-1481	-6372	258	20:10	2483	2542	2412
04:26	-1829	-5934	-1874	12:22	3176	-4013	2887	20:19	-752	-4341	941
04:35	3691	-6052	8140	12:31	1468	-6512	-1836	20:27	-908	-837	-84
04:44	7201	-2926	339	12:40	2150	-2124	111	20:36	2928	-6191	822
04:52	-414	3110	-1366	12:49	-889	-2508	4312	20:45	3017	-4924	2556
05:01	2416	-3822	301	12:58	2167	-5750	5	20:54	-1147	-6077	5734
05:10	4138	-1996	2102	13:06	-816	200	-84	21:03	-1343	-281	-974
05:19	-1143	-2893	228	13:15	4096	-2242	2292	21:11	2223	390	2332
05:27	1187	-5349	5239	13:24	3238	-6368	4469	21:20	7895	-7208	4217
05:36	2913	-196	1262	13:33	5824	-6299	-1525	21:29	561	-5566	3119
05:45	835	-6229	7042	13:41	4320	-621	3651	21:38	6986	-5031	-2282
05:54	8376	-384	-977	13:50	482	-7852	-2421	21:46	4603	-5487	-1288
06:03	4013	-7202	857	13:59	7084	-1251	-190	21:55	-199	-3408	4555
06:12	2740	-4750	-1085	14:08	7113	-6158	577	22:04	3023	4829	5399
06:20	2563	-5806	1362	14:17	10272	-4490	-930	22:13	2183	-6336	-1073
06:29	2752	-7314	1984	14:25	1702	-6882	-144	22:22	725	-5389	-1730
06:39	-1998	-2843	-1889	14:34	1023	993	-127	22:31	7174	-5831	4123
06:48	9035	-1377	3147	14:43	-1504	-6382	-375	22:39	633	-6255	962
06:56	3063	-5527	3545	14:52	-544	-5899	425	22:48	-1303	-3052	2614
07:05	2482	-5252	3304	15:01	5269	-4277	2625	22:57	2179	1518	2837
07:14	3393	-6764	-113	15:09	8115	-2007	-2277	23:06	4760	2174	-205
07:23	1723	-6204	11	15:18	8501	-5066	4046	23:15	1923	-4900	10166
07:32	7085	4426	9005	15:28	4831	-2390	-40				
07:40	-1850	-4727	-2918	15:36	1920	-6455	-717				
07:49	3563	-4937	-1849	15:45	4079	-5839	-901				

Table A.4 – Variations sur la journée du 21 octobre 2012 du bruit de fond des trois cages de Faraday servant à mesurer les isotopes du Mg sur le Neptune de l'IPG Paris.

Nom	Intensité sur le ^{24}Mg (cps)	Données non corrigées			Données corrigées			Différence (corrigé - non corrigé)		
		δ^{25}Mg (‰)	δ^{26}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	δ^{26}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	δ^{26}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)
SC-20dec11@7	1.46×10^9	0.168	0.345	0.022	0.170	0.346	0.020	0.002	0.001	-0.003
SC-20dec11@8	1.43×10^9	-0.096	-0.162	0.022	-0.092	-0.165	0.012	0.003	-0.003	-0.010
SC-20dec11@9	1.43×10^9	-0.357	-0.688	-0.002	-0.350	-0.681	-0.008	0.007	0.007	-0.006
SC-20dec11@10	1.40×10^9	-0.020	-0.066	-0.027	-0.021	-0.071	-0.031	0.000	-0.005	-0.004
SC-20dec11@13	1.35×10^9	-0.358	-0.680	0.008	-0.356	-0.680	0.004	0.002	0.000	-0.004
All3-SC-22dec11@20	1.69×10^9	0.907	1.731	-0.012	0.908	1.731	-0.013	0.001	0.000	-0.001
All3-SC-22dec11@21	1.80×10^9	0.110	0.228	0.016	0.113	0.228	0.010	0.003	0.000	-0.006
All3-SC-22dec11@22	1.67×10^9	-0.093	-0.180	-0.001	-0.093	-0.180	-0.002	0.001	0.000	-0.002
All3-SC-22dec11@23	1.74×10^9	-0.014	-0.019	0.008	-0.011	-0.019	0.002	0.003	0.000	-0.006
All3-SC-22dec11@27	1.72×10^9	-0.517	-1.005	-0.012	-0.515	-1.004	-0.016	0.002	0.001	-0.003
All3-SC-22dec11@28	1.67×10^9	-0.791	-1.548	-0.030	-0.790	-1.549	-0.032	0.001	-0.001	-0.002
All3-SC-22dec11@29	1.53×10^9	-0.503	-0.957	0.009	-0.503	-0.957	0.009	0.000	0.000	0.000
All4-SC-24dec11@1	1.56×10^9	-0.138	-0.260	0.006	-0.138	-0.257	0.009	0.000	0.003	0.003
All4-SC-24dec11@2	1.55×10^9	-0.121	-0.246	-0.013	-0.123	-0.251	-0.015	-0.001	-0.004	-0.002
All4-SC-24dec11@3	1.53×10^9	-0.126	-0.227	0.016	-0.126	-0.229	0.014	0.000	-0.002	-0.002
All4-SC-24dec11@4	1.51×10^9	-0.123	-0.233	0.004	-0.119	-0.229	0.000	0.004	0.004	-0.004
All4-SC-24dec11@5	1.48×10^9	-0.135	-0.283	-0.023	-0.136	-0.285	-0.024	0.000	-0.002	-0.001
Spi-20dec11@1	6.53×10^8	-2.015	-3.864	0.000	0.144	0.278	0.001	2.159	4.142	0.001
Spi-20dec11@2	6.33×10^8	-2.447	-4.705	-0.014	-0.291	-0.572	-0.014	2.156	4.133	0.001
Spi-20dec11@3	5.92×10^8	-2.534	-4.832	0.026	-0.381	-0.698	0.033	2.153	4.134	0.007
Spi-20dec11@4	6.44×10^8	-2.372	-4.568	-0.020	-0.210	-0.430	-0.027	2.163	4.138	-0.008
Spi-20dec11@5	6.37×10^8	-2.397	-4.598	-0.002	-0.249	-0.476	0.001	2.149	4.122	0.003
Spi-20dec11@6	6.33×10^8	-2.198	-4.253	-0.039	-0.033	-0.105	-0.041	2.165	4.148	-0.002
Spi-20dec11@7	6.33×10^8	-2.252	-4.300	0.018	-0.101	-0.177	0.018	2.151	4.123	0.000
Spi-20dec11@8	6.43×10^8	-2.263	-4.309	0.030	-0.100	-0.169	0.022	2.163	4.139	-0.008
Spi-20dec11@9	6.46×10^8	-2.236	-4.265	0.022	-0.085	-0.130	0.034	2.151	4.135	0.012
Spi-20dec11@10	6.36×10^8	-2.201	-4.222	-0.002	-0.043	-0.093	-0.010	2.158	4.129	-0.008
Spi-20dec11@11	6.32×10^8	-2.259	-4.311	0.021	-0.097	-0.177	0.009	2.162	4.134	-0.012
Px-20dec11@1	2.90×10^8	1.624	3.154	0.034	-1.059	-2.002	0.030	-2.683	-5.156	-0.004
Px-20dec11@2	2.90×10^8	1.929	3.675	-0.032	-0.758	-1.507	-0.053	-2.687	-5.182	-0.021
Px-20dec11@3	2.98×10^8	2.105	4.034	-0.011	-0.573	-1.125	-0.025	-2.678	-5.159	-0.015
Px-20dec11@4	1.92×10^8	3.569	6.872	0.010	0.863	1.663	0.005	-2.706	-5.209	-0.005
Px-20dec11@6	2.51×10^8	2.537	4.894	0.019	-0.158	-0.316	-0.013	-2.694	-5.210	-0.033
Px-20dec11@7	2.87×10^8	2.015	3.883	0.012	-0.671	-1.288	0.000	-2.686	-5.171	-0.012

TABLE A.5 – Effet de la correction des variations du bruit de fond des cages de Faraday, par interpolation linéaire, sur les δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et Δ^{26}Mg mesurés par MC-SIMS dans trois minéraux standards (olivine de San Carlos, spinelle de Burma et verre pyroxénique).

A.3 Le fractionnement isotopique instrumental

Nom	$\ln(\alpha^{26/24}_{inst})$	2σ	$\ln(\alpha^{25/24}_{inst})$	2σ	Δ^{26}Mg (‰)	2σ
SC-20dec11@7	-0.009361	0.000019	-0.005185	0.000012	0.020	0.030
SC-20dec11@8	-0.009872	0.000029	-0.005447	0.000023	0.012	0.053
SC-20dec11@9	-0.010388	0.000024	-0.005705	0.000019	-0.008	0.044
SC-20dec11@10	-0.009778	0.000014	-0.005375	0.000009	-0.031	0.024
SC-20dec11@13	-0.010387	0.000024	-0.005711	0.000022	0.004	0.049
Spi-20dec11@1	-0.013572	0.000014	-0.007367	0.000022	0.001	0.045
Spi-20dec11@2	-0.014422	0.000022	-0.007802	0.000013	-0.014	0.034
Spi-20dec11@3	-0.014548	0.000019	-0.007892	0.000019	0.033	0.041
Spi-20dec11@4	-0.014280	0.000029	-0.007721	0.000011	-0.027	0.037
Spi-20dec11@5	-0.014326	0.000024	-0.007760	0.000015	0.001	0.038
Spi-20dec11@6	-0.013955	0.000032	-0.007544	0.000020	-0.041	0.051
Spi-20dec11@7	-0.014027	0.000032	-0.007613	0.000023	0.018	0.055
Spi-20dec11@8	-0.014019	0.000024	-0.007611	0.000017	0.022	0.042
Spi-20dec11@9	-0.013980	0.000020	-0.007596	0.000016	0.034	0.038
Spi-20dec11@10	-0.013943	0.000020	-0.007554	0.000018	-0.010	0.041
Spi-20dec11@11	-0.014027	0.000030	-0.007608	0.000022	0.009	0.052
Px-20dec11@1	-0.006546	0.000029	-0.003726	0.000024	0.030	0.056
Px-20dec11@2	-0.006050	0.000038	-0.003425	0.000029	-0.053	0.067
Px-20dec11@3	-0.005667	0.000022	-0.003240	0.000024	-0.025	0.051
Px-20dec11@4	-0.002881	0.000031	-0.001804	0.000038	0.005	0.079
Px-20dec11@5	-0.001721	0.000034	-0.001220	0.000035	0.044	0.075
Px-20dec11@6	-0.004858	0.000027	-0.002825	0.000025	-0.013	0.056
Px-20dec11@7	-0.005831	0.000032	-0.003338	0.000027	0.000	0.062

Table A.6 – Exemple de fractionnement instrumental en MC-SIMS, calibré au cours d'une session analytique courant décembre 2011, en utilisant des matériaux de référence aux compositions chimiques variables (olivine de San Carlos, spinelle de Burma et verre pyroxénique.

$\alpha^{25/24}_{inst}$		
4 avril 2010	20 avril 2012	22 avril 2012
1.071657	1.067301	1.067369
1.071666	1.067263	1.067324
1.071575	1.067283	1.067305
1.071599	1.067292	1.067292
1.071296	1.067322	1.067293
1.071173	1.067332	1.067340
1.071143	1.067305	1.067335
1.071169	1.067311	1.067287
1.070964	1.067366	1.067289
1.070852	1.067367	1.067293
1.070694	1.067337	1.067448
1.070677	1.067339	1.067507
1.070616	1.067364	1.067530
1.070706	1.067297	1.067519
1.070640	1.067341	1.067491
1.070588	1.067289	1.067546
1.070402	1.067351	1.067509
1.070363	1.067330	1.067496
1.070337	1.067359	1.067512
1.070437	1.067346	1.067512
1.070461	1.067337	1.067525
1.070453	1.067344	1.067461
1.070494	1.067361	1.067502
1.070397	1.067386	1.067490
1.070427	1.067392	1.067475
1.070445	1.067403	1.067554
1.070441	1.067368	1.067517
1.070434	1.067365	1.067534
1.070126	1.067381	1.067537
1.070151	1.067383	1.067575
1.070218	1.067420	1.067510
1.070485	1.067413	1.067519
1.070464	1.067429	1.067520
1.070457	1.067436	1.067555
1.070245	1.067403	1.067549
1.070218	1.067387	1.067529
1.070188	1.067365	1.067503
1.070260	1.067387	1.067530
1.070250	1.067363	1.067539
1.070256	1.067403	1.067597
1.070266	1.067372	1.067631
1.070238	1.067416	1.067608
1.070237	1.067390	1.067652
	1.067352	1.067668
	1.067366	1.067658
	1.067386	1.067608
	1.067404	1.067710
	1.067382	1.067780
	1.067385	1.067833
	1.067399	1.067779
	1.067396	1.067795
	1.067424	1.067775
	1.067417	
	1.067374	
	1.067377	
	1.067378	
	1.067356	
	1.067358	
	1.067360	
	1.067376	
	1.067401	

TABLE A.7 – Exemples de trois sessions analytiques sur le Neptune de l'IPG Paris au cours desquelles le fractionnement isotopique instrumental a dérivé plus ou moins fortement au cours du temps. Au sein d'une même séquence, 20 minutes séparent deux données successives.

A.4 La reproductibilité externe et la justesse des mesures

		β_{inst} = 0.511, b = -0.00087290		β_{inst} = 0.514, b = -0.00126075		β_{inst} = 0.518, b = -0.00177782		β_{inst} = 0.521, b = -0.00216565	
$(^{26}Mg/^{24}Mg)_{mes}$	$(^{25}Mg/^{24}Mg)_{mes}$	$\alpha^{26/24}{}_{recalc}$	$\Delta^{26}Mg$ (‰)	$\alpha^{26/24}{}_{recalc}$	$\Delta^{26}Mg$ (‰)	$\alpha^{26/24}{}_{recalc}$	$\Delta^{26}Mg$ (‰)	$\alpha^{26/24}{}_{recalc}$	$\Delta^{26}Mg$ (‰)
0.159175	0.135439	1.138091	-0.012	1.138091	-0.011	1.138090	-0.011	1.138089	-0.010
0.159160	0.135430	1.137939	0.028	1.137939	0.028	1.137940	0.028	1.137940	0.027
0.159152	0.135430	1.137930	-0.019	1.137931	-0.019	1.137931	-0.020	1.137932	-0.020
0.159143	0.135424	1.137843	0.004	1.137844	0.003	1.137845	0.002	1.137846	0.001
0.159141	0.135427	1.137893	-0.053	1.137894	-0.053	1.137894	-0.054	1.137895	-0.055
0.159119	0.135414	1.137677	-0.003	1.137679	-0.004	1.137681	-0.007	1.137683	-0.008
0.159125	0.135415	1.137695	0.019	1.137697	0.018	1.137699	0.016	1.137701	0.014
0.159129	0.135421	1.137797	-0.044	1.137798	-0.045	1.137800	-0.047	1.137801	-0.048
0.159132	0.135420	1.137782	-0.010	1.137783	-0.011	1.137785	-0.012	1.137786	-0.013
0.159126	0.135414	1.137679	0.039	1.137681	0.037	1.137684	0.035	1.137686	0.034
0.159199	0.135449	1.138254	-0.008	1.138253	-0.006	1.138251	-0.005	1.138249	-0.003
0.159173	0.135437	1.138057	0.003	1.138057	0.003	1.138057	0.004	1.138056	0.004
0.159168	0.135436	1.138035	-0.008	1.138034	-0.008	1.138034	-0.008	1.138034	-0.008
0.159176	0.135439	1.138089	-0.007	1.138089	-0.006	1.138088	-0.006	1.138087	-0.005
0.159179	0.135438	1.138074	0.024	1.138074	0.024	1.138073	0.025	1.138073	0.025
0.159184	0.135441	1.138112	0.021	1.138111	0.022	1.138111	0.022	1.138110	0.023
0.159189	0.135446	1.138199	-0.023	1.138197	-0.022	1.138196	-0.021	1.138195	-0.020
0.159183	0.135441	1.138121	0.013	1.138120	0.013	1.138119	0.014	1.138118	0.015
0.159180	0.135442	1.138128	-0.013	1.138128	-0.013	1.138127	-0.012	1.138126	-0.011
0.159185	0.135441	1.138122	0.019	1.138122	0.020	1.138121	0.020	1.138120	0.021
0.159182	0.135439	1.138090	0.030	1.138090	0.030	1.138089	0.031	1.138088	0.031
0.159178	0.135438	1.138071	0.025	1.138071	0.026	1.138070	0.026	1.138070	0.027
0.159185	0.135443	1.138147	0.002	1.138146	0.002	1.138145	0.003	1.138144	0.004
0.159190	0.135446	1.138198	-0.013	1.138197	-0.012	1.138196	-0.011	1.138195	-0.010
0.159197	0.135447	1.138210	0.018	1.138209	0.019	1.138207	0.020	1.138206	0.021
0.159190	0.135443	1.138155	0.021	1.138154	0.022	1.138153	0.023	1.138152	0.024
0.159173	0.135438	1.138065	-0.003	1.138065	-0.002	1.138064	-0.002	1.138064	-0.002
0.159183	0.135439	1.138091	0.035	1.138091	0.035	1.138090	0.036	1.138090	0.036
0.159177	0.135440	1.138101	-0.012	1.138101	-0.012	1.138100	-0.011	1.138100	-0.011
0.159166	0.135433	1.137980	0.025	1.137980	0.025	1.137980	0.025	1.137980	0.025
0.159175	0.135440	1.138109	-0.027	1.138109	-0.026	1.138108	-0.026	1.138107	-0.025
0.159173	0.135441	1.138124	-0.055	1.138123	-0.054	1.138122	-0.053	1.138122	-0.053
0.159156	0.135429	1.137926	0.013	1.137927	0.012	1.137927	0.012	1.137928	0.011
0.159171	0.135435	1.138028	0.018	1.138028	0.018	1.138027	0.018	1.138027	0.018
0.159173	0.135438	1.138066	-0.002	1.138066	-0.001	1.138065	-0.001	1.138065	-0.001
0.159170	0.135437	1.138051	-0.012	1.138051	-0.012	1.138050	-0.012	1.138050	-0.011
0.159146	0.135427	1.137887	-0.015	1.137888	-0.016	1.137889	-0.017	1.137890	-0.017
0.159153	0.135429	1.137927	-0.009	1.137928	-0.010	1.137928	-0.010	1.137929	-0.010
0.159157	0.135428	1.137902	0.037	1.137902	0.037	1.137903	0.036	1.137904	0.036
0.159145	0.135424	1.137845	0.012	1.137846	0.011	1.137847	0.010	1.137848	0.009
0.159129	0.135421	1.137789	-0.035	1.137791	-0.036	1.137792	-0.037	1.137793	-0.038
0.159149	0.135427	1.137894	-0.006	1.137895	-0.006	1.137895	-0.007	1.137896	-0.007
0.159155	0.135424	1.137927	0.005	1.137927	0.005	1.137928	0.005	1.137928	0.004
0.159155	0.135431	1.137960	-0.022	1.137960	-0.023	1.137960	-0.023	1.137961	-0.023
	moyenne		**0.0000**		**0.0000**		**0.0000**		**0.0000**
	2SD		**0.0462**		**0.0462**		**0.0463**		**0.0465**
	2σ		**0.0070**		**0.0070**		**0.0070**		**0.0070**

Table A.8 – Effet de l'ajustement de la loi de fractionnement instrumental pour garder le $\Delta^{26}Mg$ des standards de bracket moyenné sur une séquence (ici celle du 18 avril 2012) égal à 0.0000 ‰. Pour rappel, les rapports $^{26}Mg/^{24}Mg$ et $^{25}Mg/^{24}Mg$ vrais du DSM-3 utilisés sont de 0.139863 et 0.126887, respectivement.

	δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2 σ
DSM-3	-0.042	-0.026	0.008	0.049
	-0.122	-0.062	-0.002	0.061
	-0.050	-0.023	-0.005	0.058
	-0.018	-0.008	-0.002	0.048
	-0.068	-0.043	0.014	0.052
	0.038	0.033	-0.025	0.038
	-0.024	-0.010	-0.005	0.063
	0.027	0.009	0.010	0.056
	-0.041	-0.031	0.019	0.050
	0.006	-0.006	0.017	0.048
moyenne	**-0.029**	**-0.017**	**0.001**	
2 σ	**0.030**	**0.017**	**0.016**	
Paris-1	-2.723	-1.417	0.034	0.050
	-2.794	-1.441	0.009	0.060
	-2.692	-1.390	0.012	0.061
	-2.684	-1.354	-0.050	0.065
	-2.683	-1.370	-0.019	0.041
	-2.754	-1.406	-0.019	0.052
	-2.673	-1.407	0.065	0.044
	-2.702	-1.367	-0.042	0.047
	-2.694	-1.380	-0.010	0.051
	-2.679	-1.377	0.001	0.038
moyenne	**-2.708**	**-1.391**	**0.000**	
2 σ	**0.024**	**0.017**	**0.015**	
Cambridge-1	-2.590	-1.316	-0.029	0.045
	-2.716	-1.396	-0.001	0.067
	-2.631	-1.361	0.017	0.052
	-2.527	-1.293	-0.011	0.054
	-2.487	-1.295	0.033	0.048
	-2.651	-1.371	0.017	0.051
	-2.550	-1.342	0.061	0.043
	-2.618	-1.344	-0.004	0.041
	-2.624	-1.333	-0.031	0.058
	-2.582	-1.343	0.031	0.043
moyenne	**-2.598**	**-1.339**	**0.011**	
2 σ	**0.042**	**0.020**	**0.015**	

	δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2 σ
Be-N C1	-0.371	-0.186	-0.014	0.062
	-0.282	-0.137	-0.019	0.056
	-0.335	-0.147	-0.053	0.044
	-0.397	-0.219	0.024	0.045
	-0.432	-0.208	-0.033	0.044
	-0.339	-0.166	-0.020	0.050
	-0.350	-0.167	-0.029	0.049
	-0.322	-0.145	-0.044	0.050
	-0.347	-0.182	0.002	0.045
	-0.324	-0.184	0.030	0.038
	-0.317	-0.166	0.001	0.057
moyenne	**-0.347**	**-0.173**	**-0.012**	
2 σ	**0.025**	**0.016**	**0.014**	
Be-N C2	-0.324	-0.159	-0.020	0.051
	-0.366	-0.188	-0.005	0.053
	-0.363	-0.184	-0.010	0.051
	-0.325	-0.178	0.016	0.046
	-0.356	-0.174	-0.022	0.043
	-0.377	-0.175	-0.040	0.048
	-0.359	-0.194	0.014	0.047
	-0.352	-0.177	-0.012	0.044
	-0.347	-0.187	0.012	0.064
	-0.377	-0.203	0.012	0.041
	-0.327	-0.169	-0.002	0.050
	-0.331	-0.169	-0.007	0.052
moyenne	**-0.350**	**-0.180**	**-0.006**	
2 σ	**0.011**	**0.007**	**0.014**	
Be-N C3	-0.184	-0.083	-0.026	0.101
	-0.329	-0.201	0.056	0.059
	-0.370	-0.186	-0.013	0.061
	-0.378	-0.172	-0.048	0.045
	-0.363	-0.184	-0.011	0.050
	-0.343	-0.171	-0.015	0.054
	-0.281	-0.151	0.010	0.047
	-0.331	-0.167	-0.009	0.045
	-0.298	-0.132	-0.044	0.054
	-0.283	-0.153	0.010	0.041
	-0.342	-0.190	0.023	0.037
	-0.375	-0.216	0.039	0.049
moyenne	**-0.323**	**-0.167**	**0.000**	
2 σ	**0.032**	**0.020**	**0.014**	

TABLE A.9 – Compositions isotopiques en Mg de trois solutions pures de Mg (DSM-3, Paris-1 et Cambridge-1) et d'un standard de roche (le basalte Be-N), obtenues en déterminant la loi de fractionnement instrumental reliant les δ^{25}Mg et δ^{26}Mg dans le diagramme des trois isotopes du Mg. A noter que les valeurs de Δ^{26}Mg moyennées correspondent ici à des moyennes pondérées.

	δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)
DSM-3	-0.051	-0.026	0.000
	-0.042	-0.023	0.003
	-0.011	-0.008	0.004
	-0.054	-0.043	0.027
	0.051	0.033	-0.013
	-0.051	-0.010	-0.033
	0.028	0.009	0.011
	-0.043	-0.031	0.017
	-0.004	-0.006	0.006
moyenne	**-0.020**	**-0.012**	**0.003**
2 σ	**0.026**	**0.015**	**0.012**
Paris-1	-2.698	-1.417	0.059
	-2.766	-1.441	0.037
	-2.700	-1.390	0.003
	-2.698	-1.354	-0.064
	-2.708	-1.370	-0.043
	-2.742	-1.406	-0.008
	-2.693	-1.407	0.045
	-2.710	-1.367	-0.051
	-2.718	-1.380	-0.034
	-2.675	-1.377	0.004
moyenne	**-2.711**	**-1.391**	**-0.005**
2 σ	**0.016**	**0.017**	**0.027**
Cambridge-1	-2.577	-1.316	-0.017
	-2.646	-1.361	0.002
	-2.507	-1.293	0.009
	-2.642	-1.351	-0.014
	-2.598	-1.342	0.013
	-2.640	-1.344	-0.026
	-2.622	-1.333	-0.029
	-2.570	-1.343	0.043
moyenne	**-2.600**	**-1.335**	**-0.002**
2 σ	**0.034**	**0.015**	**0.017**
Be-N C1	-0.303	-0.170	0.023
	-0.274	-0.123	-0.039
	-0.322	-0.137	-0.059
	-0.315	-0.147	-0.034
	-0.353	-0.214	0.058
	-0.375	-0.203	0.014
	-0.350	-0.166	-0.031
	-0.370	-0.167	-0.050
	-0.338	-0.145	-0.060
	-0.320	-0.182	0.028
	-0.303	-0.184	0.051
	-0.327	-0.166	-0.009
moyenne	**-0.329**	**-0.167**	**-0.009**
2 σ	**0.017**	**0.016**	**0.025**
Be-N C2	-0.322	-0.159	-0.017
	-0.359	-0.188	0.003
	-0.372	-0.184	-0.018
	-0.307	-0.178	0.034
	-0.354	-0.174	-0.020
	-0.384	-0.194	-0.011
	-0.359	-0.177	-0.019
	-0.342	-0.187	0.018
	-0.381	-0.203	0.008
	-0.329	-0.193	0.042
	-0.358	-0.193	0.012
moyenne	**-0.352**	**-0.185**	**0.003**
2 σ	**0.015**	**0.008**	**0.014**
Be-N C3	-0.329	-0.201	0.056
	-0.365	-0.186	-0.008
	-0.350	-0.145	-0.070
	-0.369	-0.184	-0.016
	-0.359	-0.171	-0.031
	-0.292	-0.151	-0.001
	-0.337	-0.167	-0.016
	-0.291	-0.132	-0.037
	-0.313	-0.153	-0.020
	-0.347	-0.190	0.019
	-0.366	-0.216	0.047
moyenne	**-0.338**	**-0.172**	**-0.007**
2 σ	**0.018**	**0.016**	**0.022**

Table A.10 – Compositions isotopiques en Mg de trois solutions pures de Mg (DSM-3, Paris-1 et Cambridge-1) et d'un standard de roche (le basalte Be-N), obtenues suivant la méthode de Young and Galy [2004] consistant à utiliser la notation δ' pour linéariser la loi de fractionnement instrumental.

	β_{inst} = 0.511, b = -0.0008729				β_{inst} = 0.514, b = -0.00126075				β_{inst} = 0.518, b = -0.00177782				β_{inst} = 0.521, b = -0.00216565			
	δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2 σ	δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2 σ	δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2 σ	δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2 σ
DSM-3	-0.042	-0.026	0.008	0.049	-0.042	-0.026	0.008	0.049	-0.042	-0.026	0.008	0.049	-0.042	-0.026	0.008	0.049
	-0.122	-0.062	-0.002	0.061	-0.122	-0.062	-0.002	0.061	-0.123	-0.062	-0.003	0.061	-0.123	-0.062	-0.003	0.061
	-0.050	-0.023	-0.005	0.058	-0.050	-0.023	-0.006	0.058	-0.051	-0.023	-0.006	0.058	-0.052	-0.023	-0.007	0.058
	-0.018	-0.008	-0.002	0.048	-0.017	-0.008	-0.002	0.048	-0.017	-0.008	-0.002	0.048	-0.017	-0.008	-0.002	0.048
	-0.068	-0.043	0.014	0.052	-0.068	-0.043	0.013	0.052	-0.068	-0.043	0.013	0.052	-0.069	-0.043	0.013	0.052
	0.038	0.033	-0.025	0.038	0.038	0.033	-0.025	0.038	0.037	0.033	-0.026	0.038	0.037	0.033	-0.026	0.038
moy.	**-0.044**	**-0.022**	**-0.005**	**0.020**	**-0.044**	**-0.022**	**-0.005**	**0.020**	**-0.044**	**-0.022**	**-0.005**	**0.020**	**-0.044**	**-0.022**	**-0.005**	**0.020**
Paris-1	-2.723	-1.417	0.034	0.050	-2.724	-1.417	0.034	0.050	-2.724	-1.417	0.033	0.050	-2.725	-1.417	0.032	0.050
	-2.794	-1.441	0.009	0.060	-2.795	-1.441	0.008	0.060	-2.796	-1.441	0.007	0.060	-2.797	-1.441	0.006	0.060
	-2.692	-1.390	0.012	0.061	-2.694	-1.390	0.010	0.061	-2.696	-1.390	0.008	0.061	-2.697	-1.390	0.006	0.061
	-2.684	-1.354	-0.050	0.065	-2.684	-1.354	-0.051	0.065	-2.685	-1.354	-0.051	0.065	-2.685	-1.354	-0.052	0.065
	-2.683	-1.370	-0.019	0.041	-2.684	-1.370	-0.019	0.041	-2.685	-1.370	-0.020	0.041	-2.686	-1.370	-0.021	0.041
	-2.754	-1.406	-0.019	0.052	-2.755	-1.406	-0.020	0.052	-2.756	-1.406	-0.021	0.052	-2.757	-1.406	-0.022	0.052
moy.	**-2.722**	**-1.396**	**-0.005**	**0.022**	**-2.723**	**-1.396**	**-0.006**	**0.022**	**-2.724**	**-1.396**	**-0.007**	**0.022**	**-2.725**	**-1.396**	**-0.008**	**0.022**
Camb-1	-2.590	-1.316	-0.029	0.045	-2.591	-1.316	-0.030	0.045	-2.593	-1.316	-0.032	0.045	-2.594	-1.316	-0.033	0.045
	-2.716	-1.396	-0.001	0.067	-2.717	-1.396	-0.002	0.067	-2.719	-1.396	-0.004	0.067	-2.720	-1.396	-0.005	0.067
	-2.631	-1.361	0.017	0.052	-2.633	-1.361	0.015	0.052	-2.635	-1.361	0.013	0.052	-2.636	-1.361	0.012	0.052
	-2.527	-1.293	-0.011	0.054	-2.528	-1.293	-0.012	0.054	-2.529	-1.293	-0.013	0.054	-2.530	-1.293	-0.013	0.054
	-2.487	-1.295	0.033	0.048	-2.488	-1.295	0.032	0.048	-2.489	-1.295	0.032	0.048	-2.489	-1.295	0.031	0.048
	-2.651	-1.371	0.017	0.051	-2.651	-1.371	0.017	0.051	-2.652	-1.371	0.016	0.051	-2.652	-1.371	0.016	0.051
moy.	**-2.600**	**-1.339**	**0.004**	**0.021**	**-2.601**	**-1.339**	**0.003**	**0.021**	**-2.603**	**-1.339**	**0.002**	**0.021**	**-2.603**	**-1.339**	**0.001**	**0.021**
Be-N	-0.371	-0.186	-0.014	0.062	-0.370	-0.186	-0.013	0.062	-0.368	-0.186	-0.011	0.062	-0.367	-0.186	-0.010	0.062
	-0.282	-0.137	-0.019	0.056	-0.282	-0.137	-0.019	0.056	-0.282	-0.137	-0.019	0.056	-0.282	-0.137	-0.019	0.056
	-0.324	-0.159	-0.020	0.051	-0.324	-0.159	-0.019	0.051	-0.324	-0.159	-0.019	0.051	-0.324	-0.159	-0.019	0.051
	-0.366	-0.188	-0.005	0.053	-0.366	-0.188	-0.004	0.053	-0.366	-0.188	-0.004	0.053	-0.365	-0.188	-0.004	0.053
	-0.363	-0.184	-0.010	0.051	-0.363	-0.184	-0.009	0.051	-0.363	-0.184	-0.009	0.051	-0.362	-0.184	-0.008	0.051
	-0.184	-0.083	-0.026	0.101	-0.184	-0.083	-0.025	0.101	-0.183	-0.083	-0.025	0.101	-0.183	-0.083	-0.024	0.101
	-0.329	-0.201	0.056	0.059	-0.329	-0.201	0.056	0.059	-0.328	-0.201	0.057	0.059	-0.327	-0.201	0.058	0.059
	-0.370	-0.186	-0.013	0.061	-0.369	-0.186	-0.012	0.061	-0.368	-0.186	-0.011	0.061	-0.367	-0.186	-0.010	0.061
moy.	**-0.324**	**-0.165**	**-0.006**	**0.021**	**-0.323**	**-0.165**	**-0.005**	**0.021**	**-0.323**	**-0.165**	**-0.004**	**0.021**	**-0.322**	**-0.165**	**-0.004**	**0.021**

TABLE A.11 – Compositions isotopiques en Mg des standards selon la loi de fractionnement isotopique instrumental considérée, pour une séquence donnée (18 avril 2012). A noter que les valeurs de Δ^{26}Mg moyennées correspondent ici à des moyennes pondérées.

A.5 Les interférences isobariques

Les interférences isobariques correpondent à des espèces ioniques dont le rapport masse/charge avoisine celui des isotopes du magnésium, qui nous intéressent dans le cadre de ce travail. Ces interférences, susceptibles de perturber l'ionisation de l'échantillon, risquent également de contribuer aux pics du $^{24}Mg^+$, $^{25}Mg^+$ et $^{26}Mg^+$ si elles sont mal séparées, et ainsi de fausser les rapports isotopiques mesurés.
Elles proviennent principalement de la matrice de l'échantillon (non séparée) dans le cas des analyses isotopiques en in-situ (MC-SIMS), ou bien du gaz vecteur (argon) ou du milieu dans lequel le résidu solide est repris en fin de séparation chimique du Mg (acide HNO_3 dilué) dans le cas de la spectrométrie de masse à source plasma (HR-MC-ICPMS).

Sur l'isotope 24			Sur l'isotope 25			Sur l'isotope 26		
Espèces	Masse	M/ΔM	Espèces	Masse	M/ΔM	Espèces	Masse	M/ΔM
$^{54}Cr^{4-3}$	23.972 83	-1964	$^{50}Ti^{2+}$	24.972 39	-1858	$^{52}Cr^{2+}$	25.970 26	-2107
$^{54}Fe^{4-3}$	23.973 16	-2019	$^{50}Cr^{2+}$	24.973 02	-1949	$^{78}Se^{3+}$	25.972 46	-2565
$^{72}Ge^{3+}$	23.973 86	-2145	$^{50}V^{2+}$	24.973 58	-2038	$^{78}Kr^{3+}$	25.973 40	-2827
$^{49}Ti^{2+}$	23.973 97	-2167	$^{75}As^{3+}$	24.973 90	-2093	$^{26}\mathbf{Mg}^+$	**25.982 59**	**- - - -**
$^{48}Ca^{2+}$	23.976 26	-2731	$^{25}\mathbf{Mg}^+$	**24.985 84**	**- - - -**	$^{25}MgH^+$	25.993 66	+2347
$^{96}Zr^{4+}$	23.977 33	-3111	$^{24}MgH^+$	24.997 60	+3559	$^{12}CN^+$	26.003 07	+1269
$^{32}S^{3-2}$	23.979 06	-4011	$^{25}C_2{}^+$	25.003 36	+1426	$^{13}C_2{}^+$	26.006 71	+1077
$^{24}\mathbf{Mg}^+$	**23.985 04**	**- - - -**	$^{9}BeO^+$	25.007 11	+1175	^{10}BO	26.007 85	+1029
$^{23}NaH^+$	23.997 60	+1910	$^{12}C_2H^+$	25.007 82	+1137	$^{12}C_2H_2{}^+$	26.015 65	+786
$^{12}C_2{}^+$	24.000 00	+1603						

Table A.12 – Interférences possibles aux masses des isotopes du magnésium.
L'exposant "x-y" indique que l'espèce ionique a subi un échange une perte de charge après collision, passant d'une charge initiale x+ à une charge finale y+. Pour ces espèces, la masse réelle est obtenue en multipliant la masse de l'espèce chargée une fois, par le facteur (m/n^2) pour lequel (m) et (n) correspondent aux charges initiale et finale, respectivement. Les pointillés indiquent la masse M par rapport à laquelle la résolution en masse (M/ΔM) est donnée. Un M/ΔM négatif signifie que , alors qu'un M/ΔM positif indique .

Annexe B

Différenciation métal-silicate des planétésimaux

		$^{27}Al/^{24}Mg$	$\delta^{26}Mg$(‰)	$\delta^{25}Mg$(‰)	$\Delta^{26}Mg$ (‰)	2σ
MC-SIMS	ESP 1	9.16×10^{-4}	-0.469	-0.219	-0.049	0.039
		7.58×10^{-4}	-0.307	-0.165	0.009	0.028
		6.74×10^{-4}	-0.239	-0.137	0.024	0.038
		6.85×10^{-4}	0.114	0.082	-0.042	0.096
		7.18×10^{-4}	-0.417	-0.193	-0.047	0.064
		4.91×10^{-4}	-0.910	-0.438	-0.068	0.076
		moy. **7.07×10^{-4}**	**-0.371**	**-0.178**	**-0.010**	
		2σ **1.12×10^{-4}**	**0.273**	**0.136**	**0.018**	
	ESP 2	9.45×10^{-4}	-0.067	-0.025	-0.018	0.052
		10.1×10^{-4}	-0.123	-0.046	-0.034	0.089
		8.19×10^{-4}	-0.183	-0.078	-0.032	0.080
		5.29×10^{-4}	0.061	0.072	-0.078	0.073
		6.51×10^{-4}	0.141	0.074	0.000	0.097
		6.25×10^{-4}	0.097	0.048	0.005	0.061
		moy. **7.63×10^{-4}**	**-0.012**	**0.007**	**-0.024**	
		2σ **1.57×10^{-4}**	**0.107**	**0.054**	**0.029**	
	ESP-M 1	1.42×10^{-4}	-0.391	-0.201	-0.004	0.029
		1.11×10^{-4}	-0.472	-0.247	0.002	0.020
		0.69×10^{-4}	-0.467	-0.214	-0.056	0.029
		0.69×10^{-4}	-0.274	-0.142	-0.002	0.034
		1.62×10^{-4}	0.018	0.006	0.006	0.050
		1.77×10^{-4}	0.093	0.082	-0.065	0.068
		moy. **1.22×10^{-4}**	**-0.249**	**-0.119**	**-0.013**	
		2σ **0.38×10^{-4}**	**0.202**	**0.109**	**0.013**	
	ESP-M 2	1.24×10^{-4}	-0.351	-0.167	-0.031	0.065
		1.18×10^{-4}	-0.237	-0.091	-0.064	0.097
		1.11×10^{-4}	-0.513	-0.274	0.013	0.045
		1.12×10^{-4}	-0.726	-0.386	0.013	0.047
		1.01×10^{-4}	-0.481	-0.253	0.005	0.028
		1.32×10^{-4}	-0.283	-0.123	-0.048	0.071
		1.36×10^{-4}	-0.215	-0.091	-0.040	0.089
		1.17×10^{-4}	-0.237	-0.134	0.020	0.076
		moy. **1.19×10^{-4}**	**-0.380**	**-0.190**	**-0.002**	
		2σ **0.08×10^{-4}**	**0.127**	**0.074**	**0.018**	

TABLE B.1 – Compositions isotopiques en Mg et rapports $^{27}Al/^{24}Mg$ des olivines de la pallasite Eagle Station, mesurés sur 2 grains séparés (ESP 1 et ESP 2) et deux zones d'une section polie (ESP-M 1 et ESP-M 2), avec la sonde ionique ims 1280 HR2 du CRPG-CNRS (Nancy).

		δ^{26}Mg (‰)	δ^{25}Mg(‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2σ
HR-MC-ICPMS	ESP C2	-0.332	-0.188	0.028	0.046
		-0.272	-0.148	0.012	0.038
		-0.285	-0.137	-0.022	0.065
		-0.284	-0.159	0.022	0.047
		-0.257	-0.147	0.025	0.045
		-0.362	-0.174	-0.028	0.056
		-0.335	-0.148	-0.051	0.045
		-0.310	-0.149	-0.024	0.050
		-0.315	-0.172	0.015	0.052
		-0.321	-0.142	-0.049	0.039
		-0.372	-0.188	-0.012	0.041
		-0.346	-0.202	0.041	0.045
		-0.366	-0.186	-0.009	0.037
	moy.	**-0.320**	**-0.165**	**-0.004**	
	2σ	**0.021**	**0.012**	**0.012**	
	ESP C3	-0.370	-0.180	-0.024	0.039
		-0.278	-0.157	0.024	0.060
		-0.359	-0.209	0.043	0.055
		-0.346	-0.164	-0.030	0.046
		-0.330	-0.161	-0.020	0.053
		-0.338	-0.154	-0.042	0.054
		-0.279	-0.159	0.026	0.040
		-0.312	-0.139	-0.045	0.065
		-0.335	-0.175	0.000	0.073
		-0.292	-0.157	0.010	0.041
		-0.267	-0.148	0.018	0.049
		-0.253	-0.119	-0.025	0.058
		-0.270	-0.127	-0.026	0.046
		-0.355	-0.205	0.040	0.043
	moy.	**-0.313**	**-0.161**	**-0.002**	
	2σ	**0.021**	**0.014**	**0.013**	
	ESP C4	-0.234	-0.146	0.046	0.060
		-0.342	-0.180	0.003	0.051
		-0.417	-0.212	-0.011	0.053
		-0.268	-0.131	-0.016	0.048
		-0.348	-0.194	0.024	0.050
		-0.320	-0.181	0.028	0.046
		-0.373	-0.160	-0.066	0.049
		-0.343	-0.162	-0.033	0.053
		-0.358	-0.176	-0.019	0.049
		-0.322	-0.171	0.006	0.051
		-0.353	-0.191	0.014	0.048
		-0.341	-0.169	-0.015	0.034
		-0.324	-0.200	0.060	0.038
		-0.362	-0.203	0.028	0.053
		-0.375	-0.197	0.004	0.045
		-0.393	-0.198	-0.012	0.046
		-0.405	-0.206	-0.009	0.039
		-0.410	-0.189	-0.047	0.041
	moy.	**-0.349**	**-0.181**	**-0.002**	
	2σ	**0.022**	**0.010**	**0.011**	
	ESP C5	-0.336	-0.180	0.010	0.046
		-0.341	-0.198	0.039	0.052
		-0.285	-0.161	0.025	0.049
		-0.340	-0.163	-0.027	0.054
		-0.353	-0.160	-0.046	0.049
		-0.364	-0.178	-0.023	0.058
		-0.327	-0.159	-0.022	0.055
		-0.360	-0.199	0.021	0.064
		-0.310	-0.168	0.012	0.052
		-0.333	-0.166	-0.014	0.057
		-0.370	-0.200	0.014	0.049
		-0.376	-0.208	0.023	0.039
		-0.358	-0.207	0.038	0.044
		-0.324	-0.196	0.051	0.055
		-0.396	-0.205	-0.003	0.041
		-0.363	-0.204	0.029	0.058
		-0.346	-0.190	0.019	0.054
		-0.343	-0.178	-0.002	0.052
	moy.	**-0.346**	**-0.184**	**0.009**	
	2σ	**0.012**	**0.009**	**0.012**	

Table B.2 – Compositions isotopiques en Mg des olivines de la pallasite Eagle Station, mesurées sur 4 aliquotes (ESP C2, ESP C3, ESP C4 et ESP C5) passées sur 4 jeux de colonnes différents, avec le Neptune de l'IPG Paris.

Annexe C

Origine et histoire des chondres

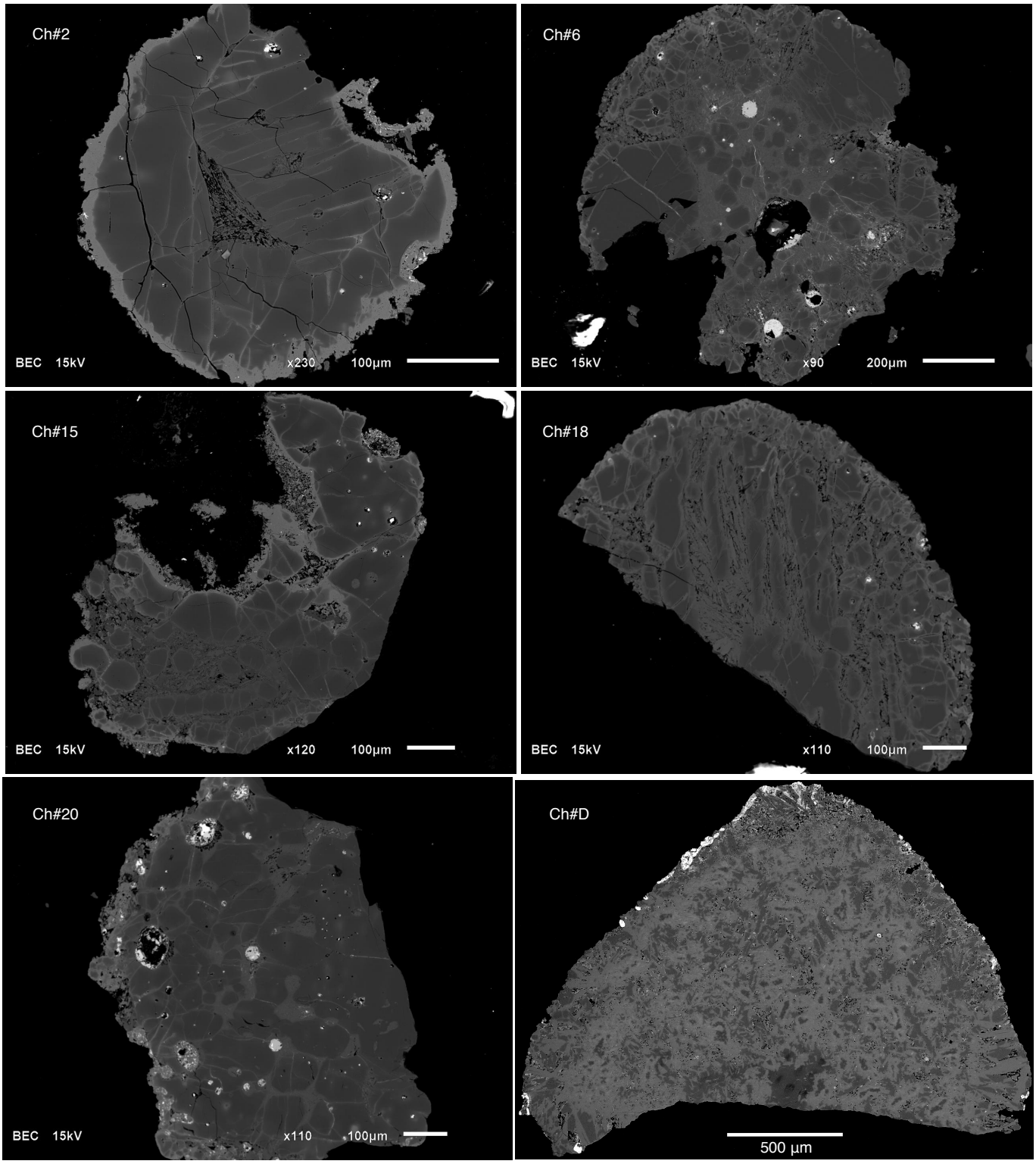


FIGURE C.1 – Photos des chondres pour lesquels seules les mesures en roche totale ont été présentées dans le papier.

	Ch#2	Ch#5	Ch#6	Ch#10	Ch#12	Ch#15	Ch#18	Ch#20	Ch#21
	97.85	99.66	99.65	96.64	99.17	97.57	99.49	99.15	98.52
	97.52	99.55	99.19	97.61	99.10	98.08	99.63	98.86	97.07
	95.87	99.72	99.61		98.65	98.79	99.54	98.89	98.33
Fo# (%)	96.25	99.66	96.74			98.51	99.54	98.92	98.22
de l'olivine	97.57	97.40	98.45				99.54	99.31	98.70
du chondre	96.04	99.50	99.56				99.63	99.22	98.22
		99.46	99.42				99.48		
		99.64							
		99.60							
moyenne	**96.85**	**99.35**	**98.95**	**97.13**	**98.97**	**98.24**	**99.55**	**99.06**	**98.18**

Table C.2 – Différents points de mesure ont été réalisés avec la sonde électronique CAMECA SX 50 (Service Camparis, Jussieu) afin de déterminer la teneur en forstérite des olivines présentes dans les chondres.

	Ch#1	Ch#2	Ch#5	Ch#6	Ch#10	Ch#12	Ch#15	Ch#18	Ch#20	Ch#21
rapport	0.3510	0.1395	0.1311	0.1150	0.0972	0.0604	0.0783	0.1181	0.0497	0.0716
$^{27}Al/^{24}Mg$	0.3277	0.1326	0.1250	0.1135	0.0987	0.0608	0.0772	0.1190	0.0512	0.0749
	0.3617	0.1332	0.1275	0.1261	0.0995	0.0651	0.0797	0.1268	0.0520	0.0810
moyenne	**0.3468**	**0.1351**	**0.1279**	**0.1182**	**0.0985**	**0.0621**	**0.0784**	**0.1213**	**0.0510**	**0.0758**

Table C.3 – Les rapports $^{27}Al/^{24}Mg$ des chondres ont été mesurés, sur une aliquote de la solution-mère obtenue après dissolution du chondre dans un mélange d'acides concentrés ($HF+HNO_3$), par ICP au service SARM (CRPG-CNRS Nancy).

	δ^{25}Mg (‰)	δ^{26}Mg* (‰)
Ch#1		0.082
		0.105
	-0.138	0.065
	-0.133	0.026
	-0.140	0.052
	-0.176	0.063
	-0.133	0.069
	-0.186	0.137
moyenne	**-0.151**	**0.075**
Ch#2		0.016
		0.007
	-0.112	0.001
	-0.104	-0.009
	-0.127	0.013
	-0.153	0.029
	-0.166	0.033
moyenne	**-0.132**	**0.013**
Ch#5		0.044
		-0.007
	-0.056	-0.053
	-0.098	-0.030
	-0.131	0.044
	-0.155	0.053
	-0.114	0.006
moyenne	**-0.111**	**0.008**
Ch#6		-0.021
		-0.007
	-0.159	0.030
	-0.123	0.015
	-0.138	-0.007
	-0.150	-0.017
	-0.148	0.026
moyenne	**-0.143**	**0.003**
Ch#10		-0.012
		0.029
	-0.141	0.036
	-0.111	-0.011
	-0.057	-0.040
	-0.097	-0.016
	-0.066	-0.037
moyenne	**-0.094**	**-0.007**

	δ^{25}Mg (‰)	δ^{26}Mg* (‰)
Ch#12		0.058
		-0.008
	-0.156	-0.048
	-0.153	-0.026
	-0.166	-0.017
	-0.180	-0.020
	-0.184	-0.012
	-0.203	0.003
moyenne	**-0.174**	**-0.009**
Ch#15		0.000
		-0.007
	-0.168	-0.002
	-0.096	-0.037
	-0.177	0.019
	-0.186	0.000
	-0.155	-0.026
moyenne	**-0.156**	**-0.008**
Ch#18		0.023
		0.026
	-0.396	0.015
	-0.388	-0.032
	-0.366	-0.025
	-0.359	-0.048
	-0.424	0.002
moyenne	**-0.387**	**-0.006**
Ch#20		0.003
		0.002
	-0.137	-0.057
	-0.151	-0.035
	-0.183	0.026
	-0.168	0.019
	-0.201	0.032
moyenne	**-0.168**	**-0.002**
Ch#21		0.020
		-0.022
	-0.083	-0.039
	-0.084	-0.023
	-0.120	0.002
	-0.131	0.024
	-0.112	0.001
moyenne	**-0.106**	**-0.005**

TABLE C.4 – Composition isotopique en Mg en roche totale des chondres analysés au cours de cette thèse. Les valeurs de δ^{26}Mg* regroupent des analyses sur le Neptune de l'IPG Paris et sur le Neptune Plus du CRPG-CNRS Nancy, alors que seules les mesures de l'IPG Paris ont été gardées concernant les valeurs de δ^{25}Mg, les effets de matrice étant mieux contrôlés.

	Mineral	$^{27}Al/^{24}Mg$	2σ	$\delta^{26}Mg^*$	2σ
Ch#A-point#1	ol	0.005	1.69E-05	0.036	0.091
Ch#A-point#2	px	0.586	1.42E-03	0.152	0.080
Ch#A-point#3	ol	0.014	1.19E-04	0.025	0.084
Ch#A-point#4	ol	0.004	1.35E-05	0.026	0.088
Ch#A-point#5	px	0.946	2.74E-03	0.097	0.123
Ch#A-point#6	ol	0.005	1.89E-05	0.035	0.092
Ch#A-point#7	ol	0.005	1.05E-05	0.057	0.091
Ch#A-point#8	ol	0.006	3.29E-05	0.036	0.089
Ch#A-point#9	ol	0.007	7.87E-05	0.009	0.063
Ch#A-point#10	ol	0.100	2.33E-04	0.084	0.074
Ch#A-point#11	ol	0.010	9.08E-05	-0.021	0.083
Ch#A-point#12	px	1.546	9.80E-03	0.247	0.063
Ch#A-point#13	ol	0.261	1.24E-03	-0.049	0.048
Ch#A-point#14	px	0.593	5.34E-03	0.103	0.083
Ch#A-point#15	ol	0.006	2.78E-05	-0.058	0.049
Ch#A-point#16	ol	0.007	8.05E-05	-0.008	0.044
Ch#A-point#17	ol	0.044	9.39E-04	-0.054	0.043
Ch#A-point#18	ol	0.005	6.36E-06	-0.016	0.054
Ch#A-point#19	px	0.970	1.07E-02	0.045	0.066
Ch#A-point#20	ol	0.118	1.01E-03	0.012	0.050
Ch#A-point#21	ol	0.061	3.86E-04	0.000	0.056
Ch#A-point#22	px	0.056	4.54E-04	-0.024	0.150
Ch#A-point#23	px	0.026	1.59E-04	0.070	0.054
Ch#A-point#24	px	1.246	2.87E-03	0.136	0.065
Ch#A-point#25	px	0.694	3.64E-03	0.124	0.071
Ch#A-point#26	px	0.743	5.04E-03	0.152	0.070
	bulk	0.08593	0.0596	0.0021	0.0272

(a)

	Mineral	$^{27}Al/^{24}Mg$	2σ	$\delta^{26}Mg^*$	2σ
Ch#B-point#1	ol	0.028	8.06E-05	0.036	0.078
Ch#B-point#2	ol	0.032	1.02E-04	0.056	0.051
Ch#B-point#3	ol	0.036	4.47E-04	0.059	0.074
Ch#B-point#4	ol	0.044	2.22E-04	0.070	0.066
Ch#B-point#5	px	0.353	6.71E-04	0.118	0.076
Ch#B-point#6	verre	8.636	6.53E-02	0.645	0.158
Ch#B-point#7	ol	0.053	2.28E-04	0.101	0.058
Ch#B-point#8	ol	0.076	3.93E-04	0.075	0.082
Ch#B-point#9	ol	0.007	3.31E-05	0.083	0.080
Ch#B-point#10	ol	0.128	5.84E-04	0.084	0.067
Ch#B-point#11	ol	0.043	5.36E-05	0.104	0.065
Ch#B-point#12	ol	0.029	2.41E-04	0.009	0.051
Ch#B-point#13	ol	0.032	6.20E-04	-0.006	0.049
Ch#B-point#14	ol	0.141	1.78E-03	0.042	0.078
Ch#B-point#15	ol	0.034	2.02E-04	0.004	0.067
Ch#B-point#16	ol	0.044	5.30E-04	0.000	0.044
Ch#B-point#17	ol	0.032	2.27E-04	-0.012	0.054
Ch#B-point#18	ol	0.042	6.72E-05	-0.040	0.055
Ch#B-point#19	ol	0.026	1.38E-04	0.008	0.040
Ch#B-point#20	ol	0.046	2.25E-04	0.048	0.161
Ch#B-point#21	ol	0.041	4.86E-04	0.052	0.048
Ch#B-point#22	ol	0.014	4.38E-05	0.025	0.047
Ch#B-point#23	ol	0.033	4.86E-04	-0.023	0.044
Ch#B-point#24	ol	0.035	3.36E-04	-0.017	0.037
Ch#B-point#25	ol	0.040	5.33E-04	-0.030	0.035
Ch#B-point#26	ol	0.038	5.02E-04	0.027	0.054
Ch#B-point#27	ol	0.034	1.67E-04	0.068	0.051
Ch#B-point#28	ol	0.026	3.19E-04	0.066	0.060
Ch#B-point#29	ol	0.040	6.54E-04	0.031	0.083
Ch#B-point#30	ol	0.056	4.19E-04	0.087	0.072
Ch#B-point#31	ol	0.033	2.18E-04	-0.020	0.035
Ch#B-point#32	px	1.094	2.35E-03	0.097	0.041
Ch#B-point#33	px	0.518	1.82E-02	0.066	0.124
Ch#B-point#34	px	0.444	4.76E-03	0.025	0.100
Ch#B-point#35	px	1.187	1.86E-02	0.105	0.053
	bulk	1.37539	0.0716	0.1267	0.014
	bulk	1.71004	0.0682	0.1523	0.0344
	bulk	2.35848	0.0568	0.1841	0.0204

(b)

	Mineral	$^{27}Al/^{24}Mg$	2σ	$\delta^{26}Mg^*$	2σ
Ch#C-point#1	ol	0.010	8.62E-05	0.078	0.080
Ch#C-point#2	ol	0.005	3.28E-05	0.069	0.081
Ch#C-point#3	ol	0.002	6.79E-06	0.106	0.083
Ch#C-point#4	ol	0.005	4.25E-05	0.033	0.098
Ch#C-point#5	px	1.529	1.36E-02	0.189	0.061
Ch#C-point#6	verre	7.898	1.19E-01	0.862	0.161
Ch#C-point#7	ol	0.032	1.32E-04	0.109	0.070
Ch#C-point#8	ol	0.010	1.48E-05	0.047	0.059
Ch#C-point#9	px	0.134	2.49E-04	0.121	0.066
Ch#C-point#10	ol	0.026	1.95E-04	0.046	0.045
Ch#C-point#11	ol	0.063	7.59E-04	0.010	0.056
Ch#C-point#12	ol	0.032	1.01E-04	0.092	0.088
Ch#C-point#13	ol	0.034	2.73E-04	0.021	0.056
Ch#C-point#14	ol	0.032	1.76E-04	0.084	0.036
Ch#C-point#15	ol	0.112	6.44E-04	0.056	0.059
Ch#C-point#16	ol	0.061	3.08E-04	0.073	0.046
Ch#C-point#17	ol	0.023	2.20E-04	-0.009	0.049
Ch#C-point#18	ol	0.020	3.56E-04	0.005	0.048
Ch#C-point#19	ol	0.000	2.00E-06	-0.010	0.053
Ch#C-point#20	ol	0.006	1.60E-05	0.006	0.047
Ch#C-point#21	ol	0.006	3.41E-05	0.008	0.044
Ch#C-point#22	ol	0.024	1.00E-04	0.070	0.051
Ch#C-point#23	ol	0.002	2.50E-05	0.009	0.052
Ch#C-point#24	px	0.016	4.21E-04	0.034	0.058
Ch#C-point#25	px	0.011	5.71E-04	0.170	0.156
Ch#C-point#26	ol?	0.122	6.48E-04	0.010	0.084
Ch#C-point#27	ol	0.011	2.86E-04	-0.049	0.058
Ch#C-point#28	ol	0.046	2.06E-04	0.014	0.045
Ch#C-point#29	ol	0.032	3.08E-04	0.014	0.044
Ch#C-point#30	px	0.230	1.35E-03	0.047	0.061
Ch#C-point#31	px	0.040	1.47E-03	-0.060	0.051
Ch#C-point#32	px	0.083	1.65E-03	0.002	0.077
Ch#C-point#33	ol	0.128	1.80E-03	0.089	0.061
Ch#C-point#34	px	0.785	1.18E-02	0.051	0.082
Ch#C-point#35	ol	0.020	1.99E-04	-0.074	0.107
Ch#C-point#36	ol	0.008	1.26E-05	0.028	0.048
	bulk	0.66276	0.0598	0.0382	0.0278

(c)

	Mineral	$^{27}Al/^{24}Mg$	2σ	$\delta^{26}Mg^*$	2σ
Ch#1-point#1	px	0.167	7.95E-04	0.082	0.049
Ch#1-point#2	px	0.511	1.44E-02	0.143	0.099
Ch#1-point#3	px	0.215	2.55E-03	0.127	0.058
Ch#1-point#4	px	0.312	1.96E-03	0.160	0.078
Ch#1-point#5	px	0.234	1.47E-03	0.113	0.046
Ch#1-point#6	px	0.478	1.20E-02	0.137	0.061
Ch#1-point#7	px	0.061	1.11E-04	0.054	0.035
Ch#1-point#8	px	0.158	8.54E-04	0.118	0.048
Ch#1-point#9	px	0.192	9.21E-04	0.103	0.050
Ch#1-point#10	px	0.678	1.24E-02	0.159	0.099
	bulk	0.3468	0.0348	0.081	0.044

	Mineral	$^{27}Al/^{24}Mg$	2σ	$\delta^{26}Mg^*$	2σ
Ch#5-point#1	ol	0.012	8.20E-05	-0.027	0.084
Ch#5-point#2	px	0.198	1.62E-03	-0.007	0.090
Ch#5-point#3	px	0.139	4.51E-04	0.063	0.053
Ch#5-point#4	px	0.016	1.36E-04	0.011	0.038
Ch#5-point#5	px	0.119	1.06E-04	0.023	0.117
Ch#5-point#6	ol	1.831	2.20E-03	0.060	0.080
Ch#5-point#7	ol	1.058	5.60E-03	0.023	0.079
Ch#5-point#8	ol	0.426	2.25E-03	0.023	0.083
Ch#5-point#9	px	0.827	2.54E-03	0.071	0.083
	bulk	0.1279	0.0062	0.012	0.045

	Mineral	$^{27}Al/^{24}Mg$	2σ	$\delta^{26}Mg^*$	2σ
Ch#10-point#1	ol	0.063	1.65E-04	0.003	0.062
Ch#10-point#2	ol	0.079	4.20E-05	0.034	0.047
Ch#10-point#3	ol	0.005	3.93E-05	-0.001	0.073
Ch#10-point#4	px	0.949	4.80E-03	0.084	0.071
Ch#10-point#5	ol	0.166	2.72E-04	-0.027	0.060
Ch#10-point#6	ol	0.058	2.76E-04	0.048	0.051
Ch#10-point#7	ol	0.038	3.55E-04	0.021	0.040
Ch#10-point#8	ol	0.070	6.61E-04	-0.042	0.048
Ch#10-point#9	px	1.967	5.82E-03	0.117	0.101
Ch#10-point#10	px	0.242	7.00E-04	0.046	0.051
	bulk	0.0985	0.0023	-0.001	0.043

(d)

Table C.5 – Ensemble des données permettant de définir les isochrones ^{26}Al minérales pour chaque chondre. Les données en roche totale sont également fournies. Les abréviations sont les suivantes : ol pour olivine, px pour pyroxène.

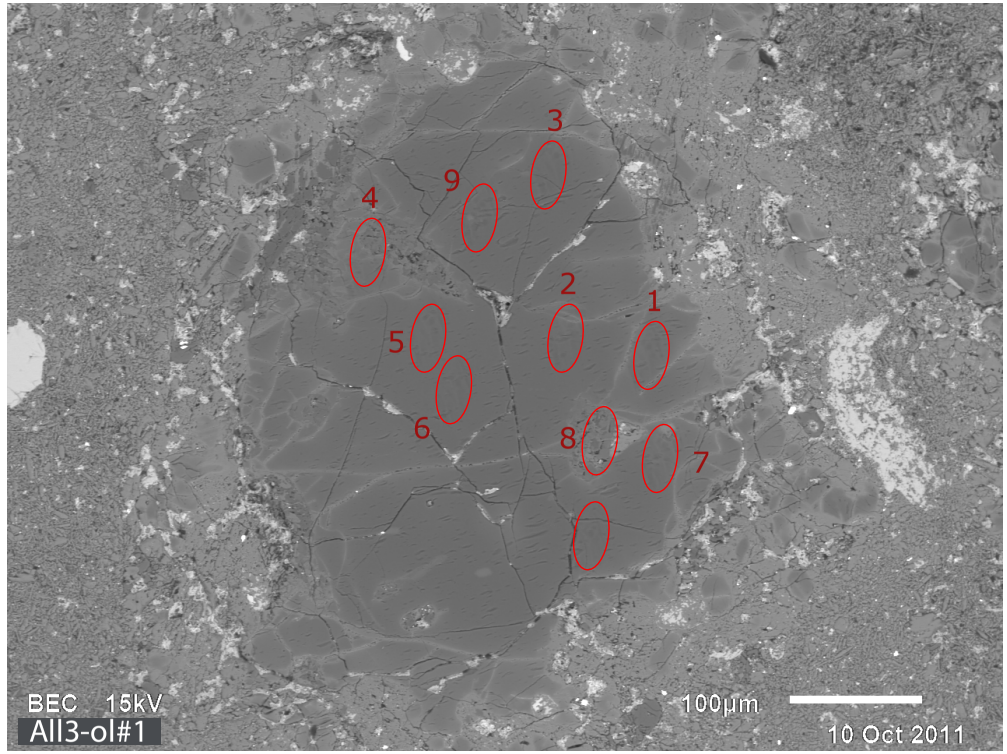
	Mineral	$^{27}Al/^{24}Mg$	2σ	$\delta^{26}Mg^*$	2σ
Ch#12-point#1	px	0.077	6.54E-05	0.058	0.093
Ch#12-point#2	px	0.631	3.51E-03	0.051	0.104
Ch#12-point#3	px	0.269	5.64E-03	0.064	0.041
Ch#12-point#4	ol	0.004	1.42E-05	-0.024	0.105
Ch#12-point#5	ol	0.009	4.64E-05	0.006	0.104
Ch#12-point#6	ol	0.071	3.07E-04	0.042	0.093
Ch#12-point#7	ol	0.031	2.10E-04	-0.027	0.073
Ch#12-point#8	ol	0.011	1.45E-04	-0.023	0.084
Ch#12-point#9	ol	0.016	3.48E-04	-0.037	0.083
Ch#12-point#10	ol	0.010	2.46E-04	-0.028	0.087
Ch#12-point#11	px	0.311	8.86E-04	0.036	0.097
Ch#12-point#12	px	0.311	1.79E-03	0.060	0.084
Ch#12-point#13	ol	0.021	8.75E-05	-0.068	0.038
Ch#12-point#14	px	0.134	5.48E-04	0.052	0.064
Ch#12-point#15	px	1.119	3.28E-03	0.110	0.084
	bulk	0.0621	0.0052	0.003	0.045

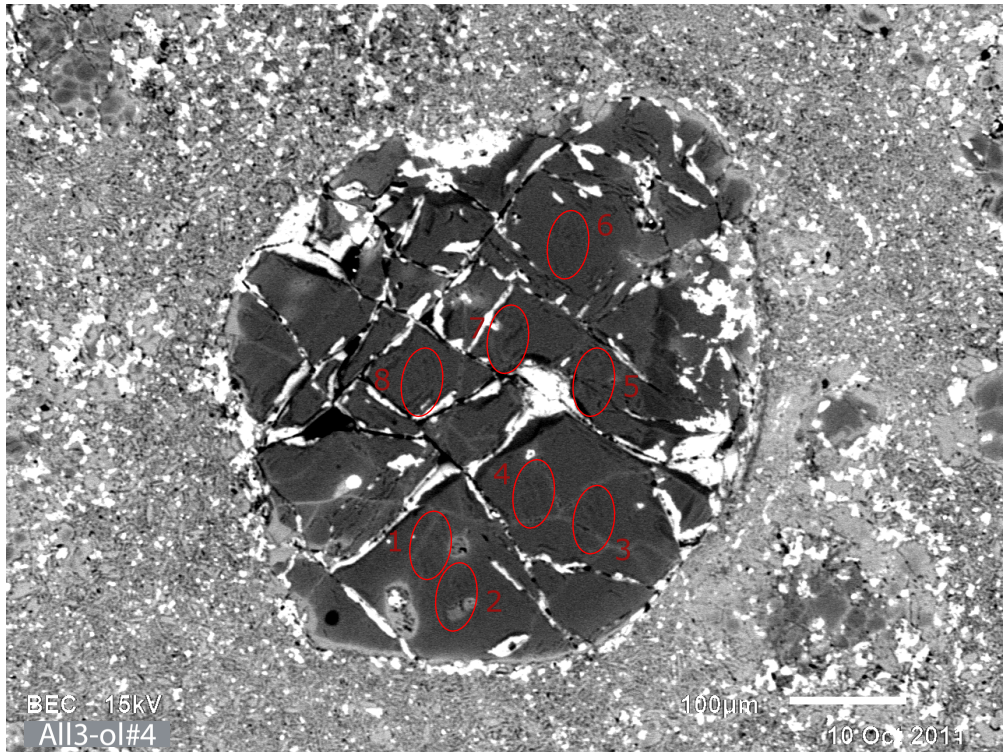
	Mineral	$^{27}Al/^{24}Mg$	2σ	$\delta^{26}Mg^*$	2σ
Ch#21-point#1	ol	0.002	3.25E-05	0.019	0.094
Ch#21-point#2	ol	0.002	6.09E-05	-0.080	0.100
Ch#21-point#3	px	1.439	1.28E-02	0.018	0.177
Ch#21-point#4	px	0.186	3.83E-04	0.043	0.125
Ch#21-point#5	ol	0.003	1.07E-05	-0.031	0.091
Ch#21-point#6	ol	0.001	2.58E-05	-0.059	0.074
Ch#21-point#7	px	0.229	1.49E-03	0.045	0.076
Ch#21-point#8	ol	0.002	3.22E-05	-0.061	0.086
Ch#21-point#9	ol	0.003	3.00E-05	-0.032	0.081
Ch#21-point#10	ol	0.002	3.16E-05	-0.091	0.069
Ch#21-point#11	px	3.733	4.19E-02	0.253	0.136
Ch#21-point#12	ol	0.002	3.70E-05	-0.063	0.090
Ch#21-point#13	px	3.347	4.18E-03	0.236	0.137
Ch#21-point#14	ol	0.001	2.22E-05	-0.069	0.081
Ch#21-point#15	ol	0.022	2.45E-04	-0.081	0.085
	bulk	0.0758	0.0048	-0.004	0.042

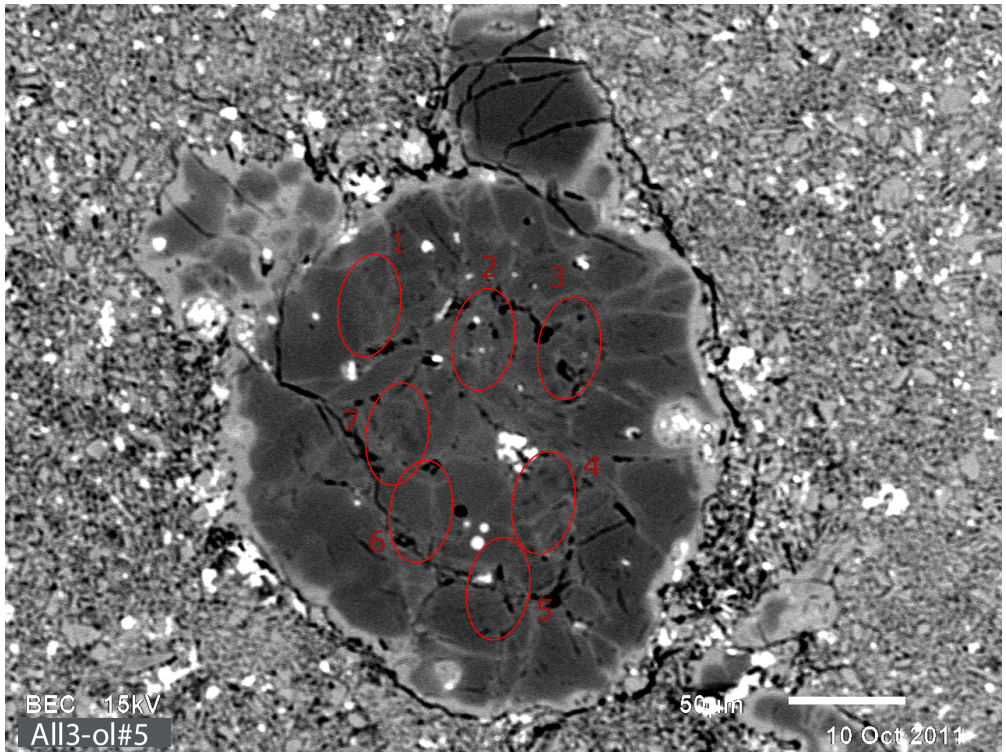
TABLE C.6 – Suite du tableau C5.

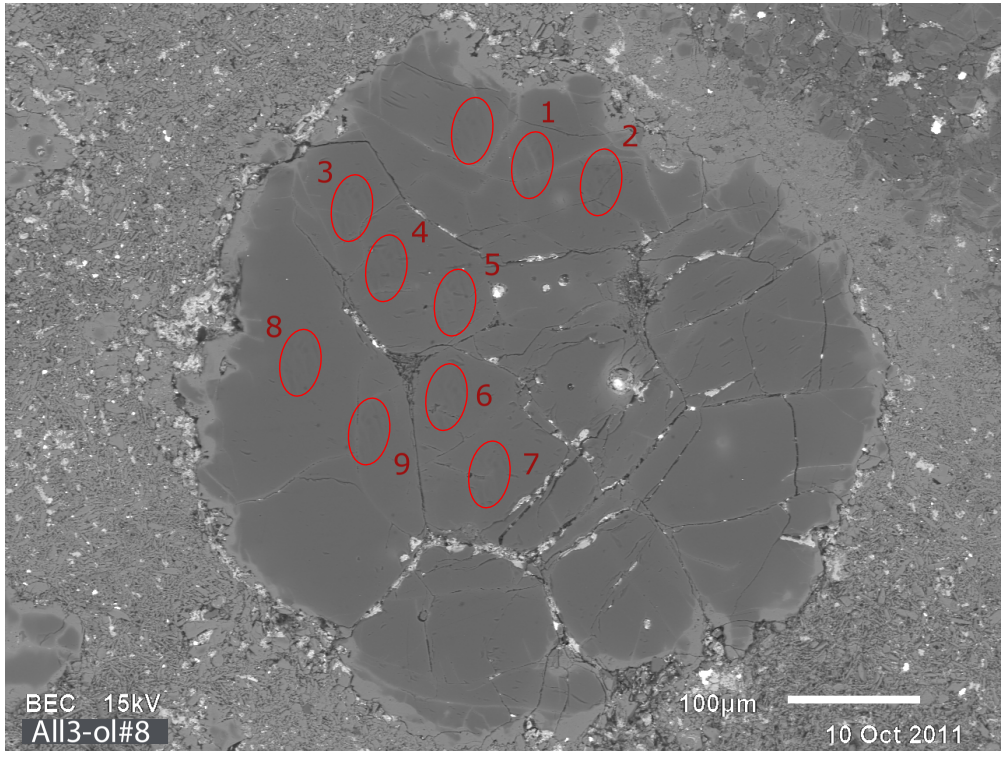
Annexe D

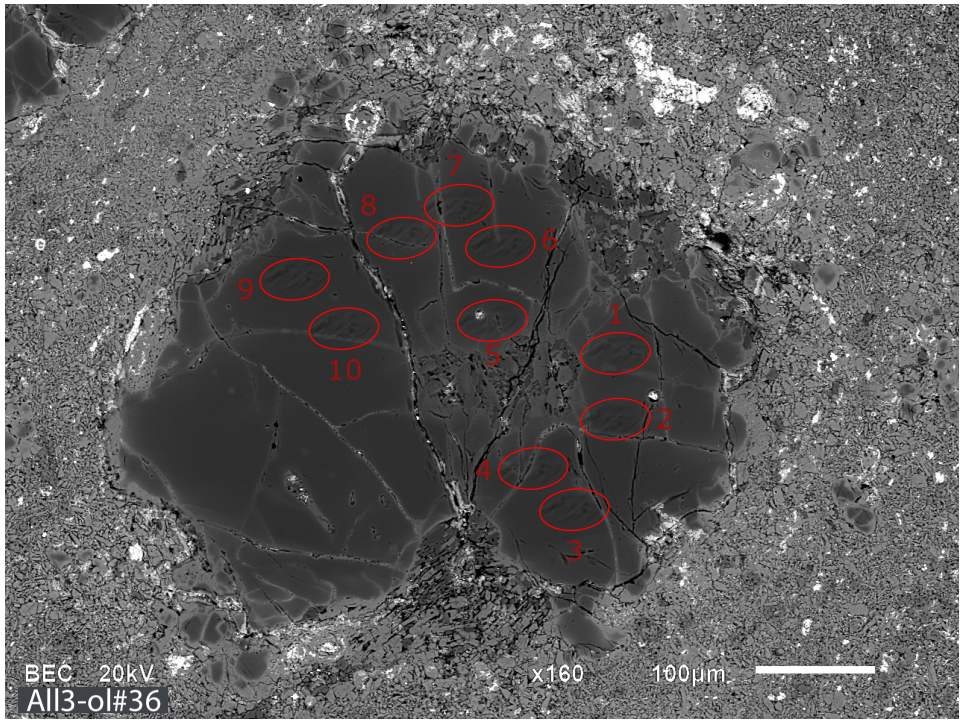
Origine des olivines réfractaires riches en Mg

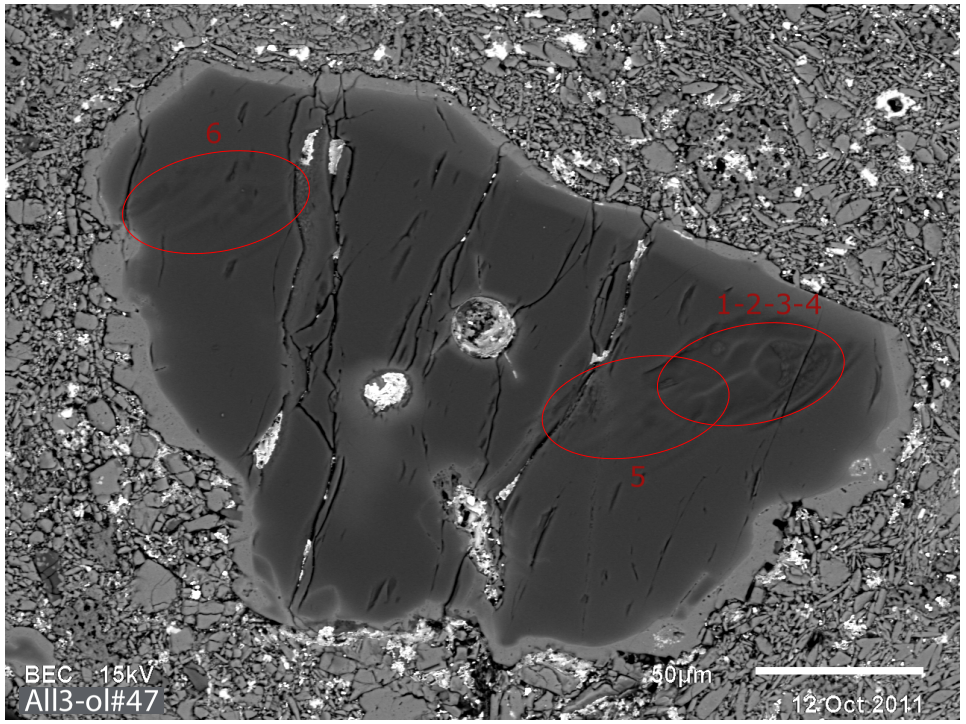

3
4
9
2
1
5
6
8
7
BEC 15kV
100µm
All3-ol#1
10 Oct 2011

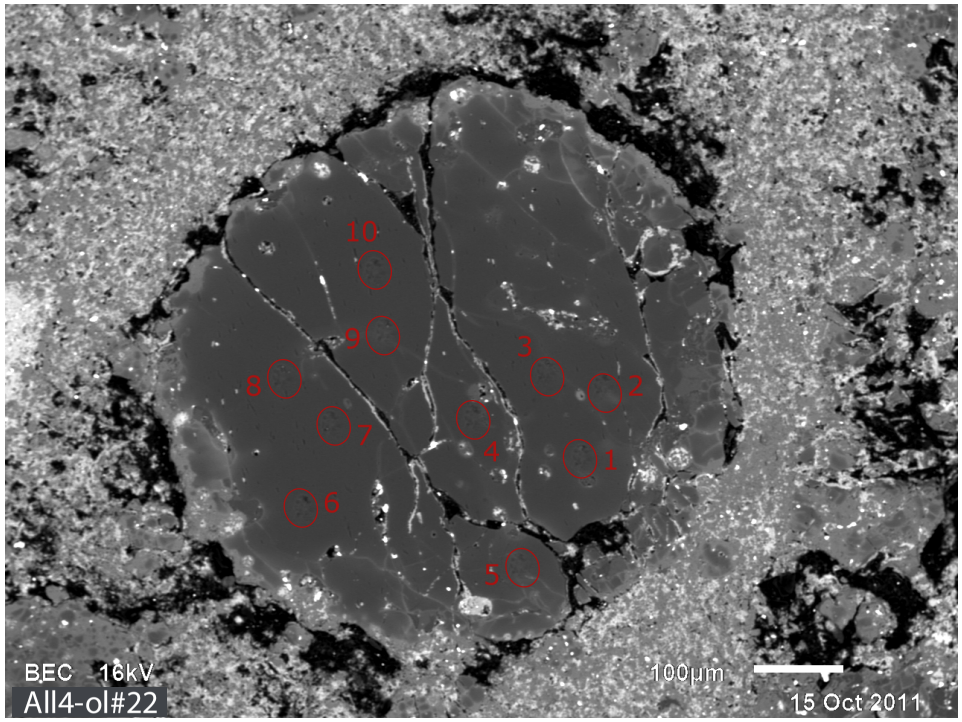

6
7
8
5
4
3
1
2
BEC 15kV
100µm
All3-ol#4
10 Oct 2011

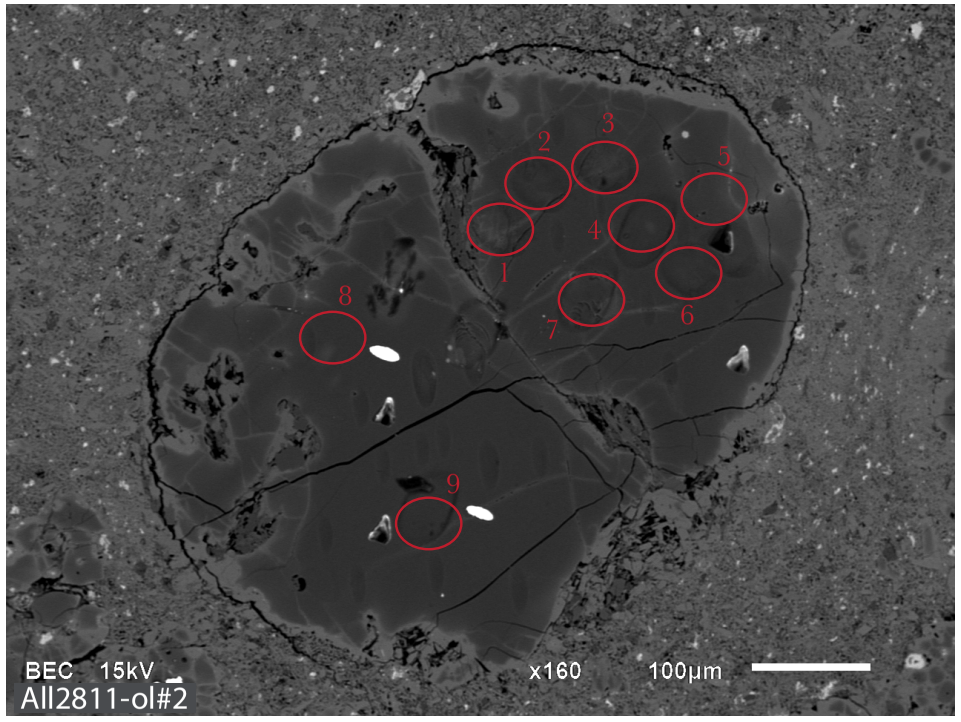

1
2
3
7
4
6
5
BEC 15kV
50µm
All3-ol#5
10 Oct 2011

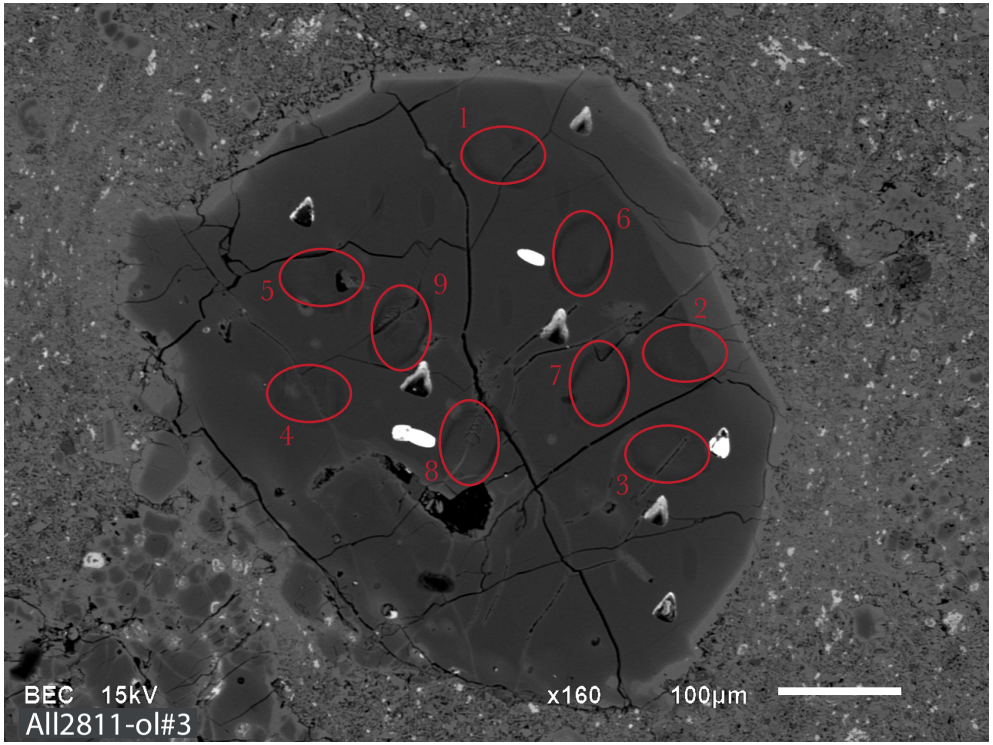

1
2
3
4
5
8
6
9
7
BEC 15kV
100µm
All3-ol#8
10 Oct 2011

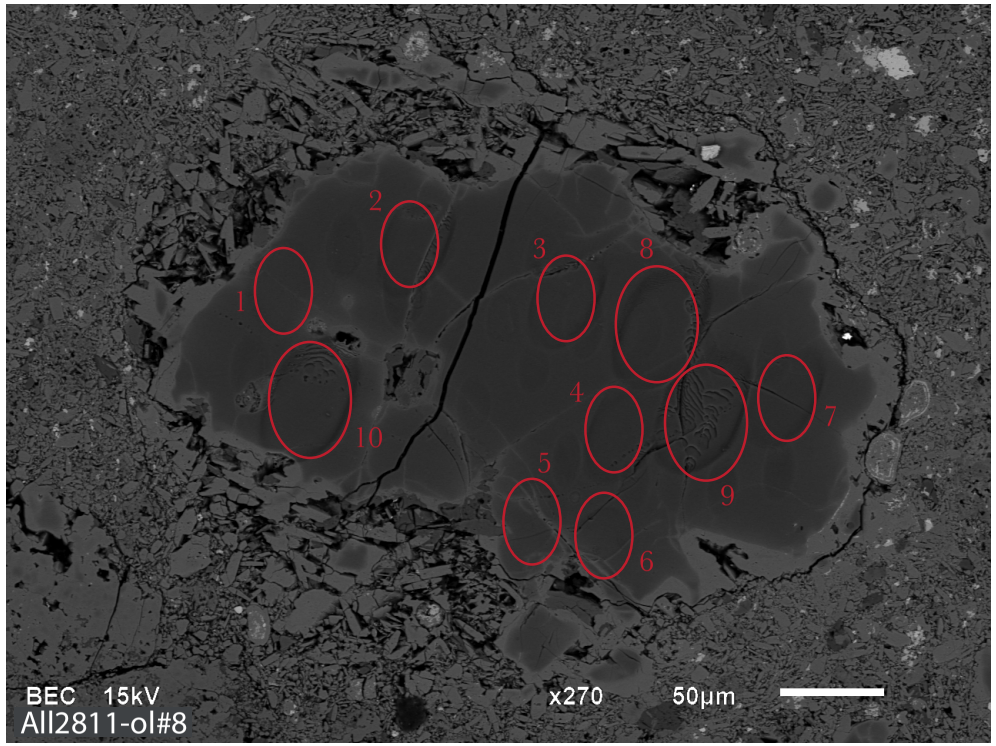

7
8
6
9
10
5
1
2
4
3
BEC 20kV
x160
100µm
All3-ol#36

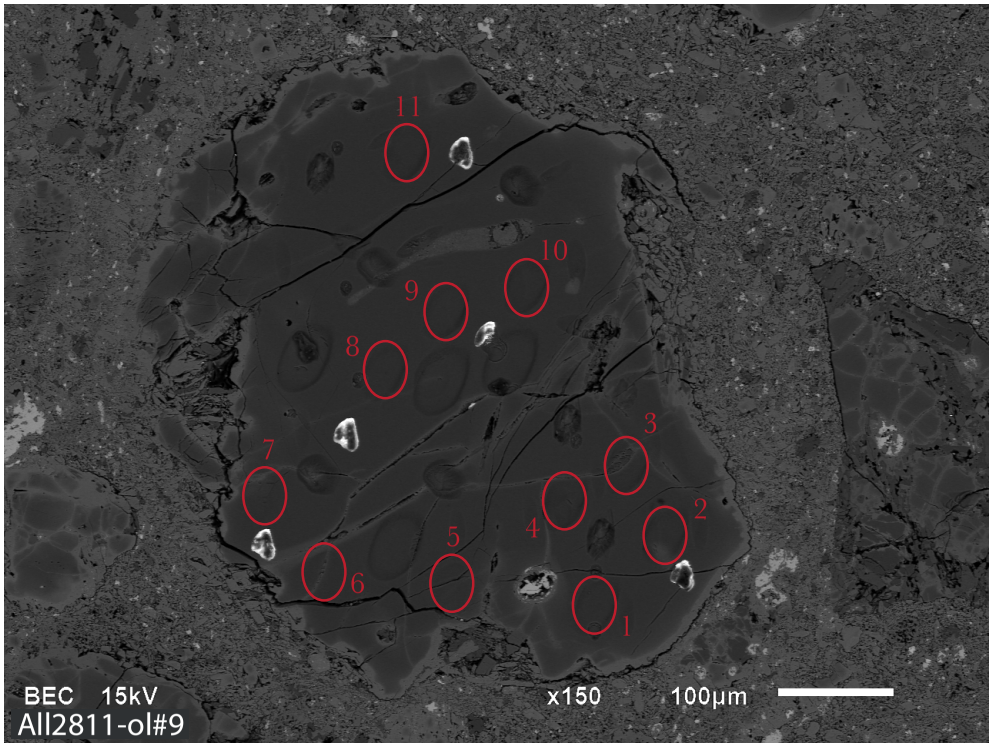

6
1-2-3-4
5
BEC 15kV
50µm
All3-ol#47
12 Oct 2011

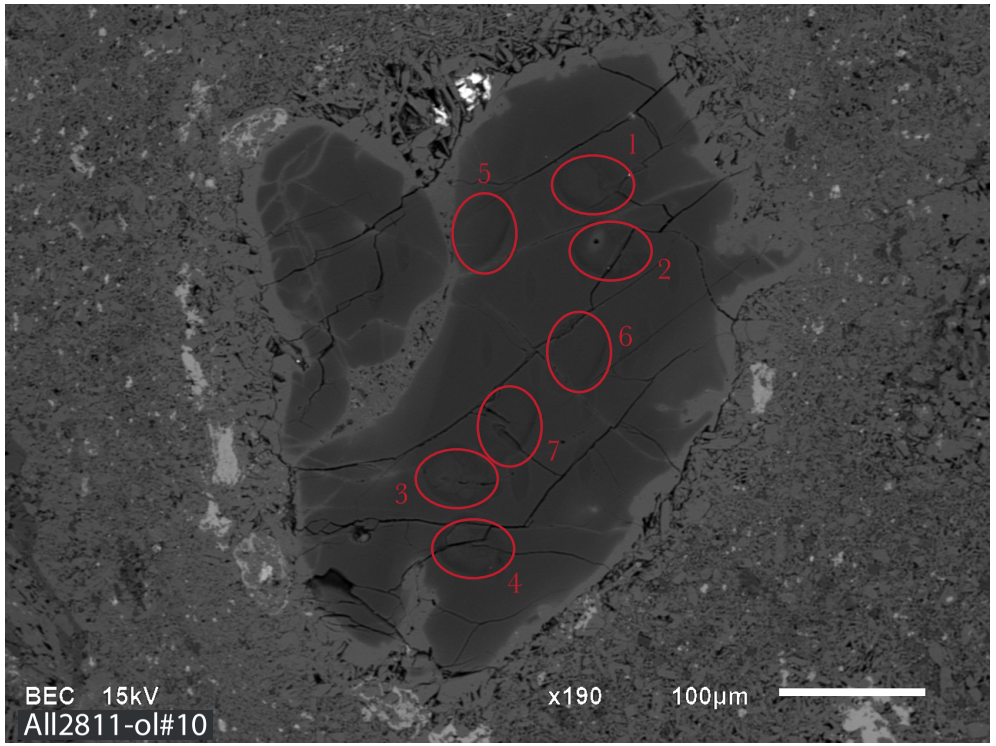

10
9
8
3
2
7
4
1
6
5
BEC 16kV
100µm
All4-ol#22
15 Oct 2011

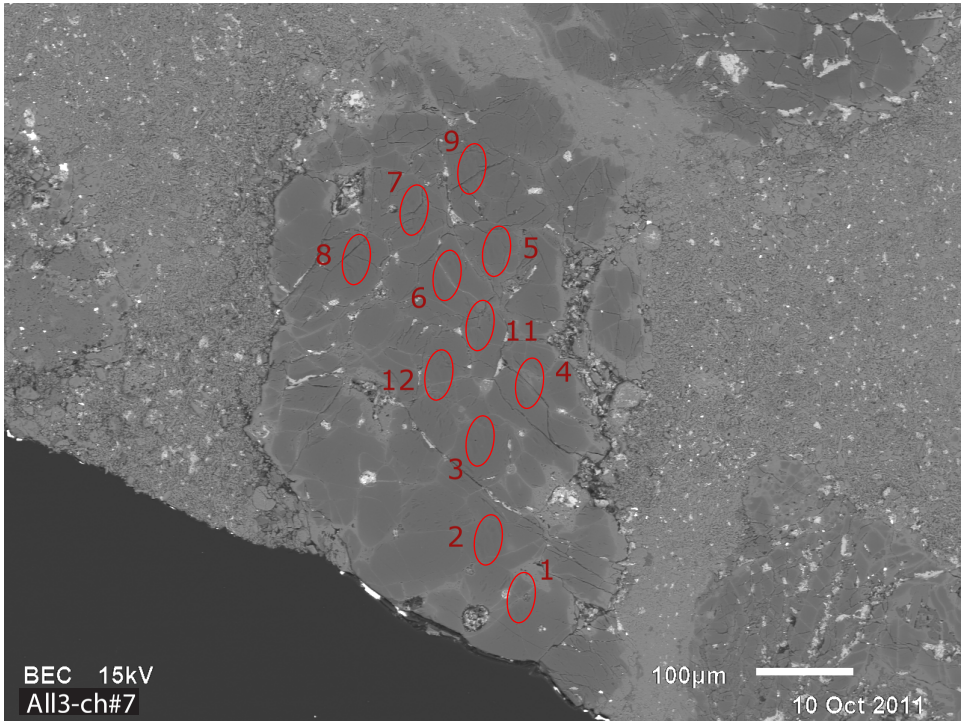

2
3
5
1
4
8
7
6
9
BEC 15kV
x160
100µm
All2811-ol#2

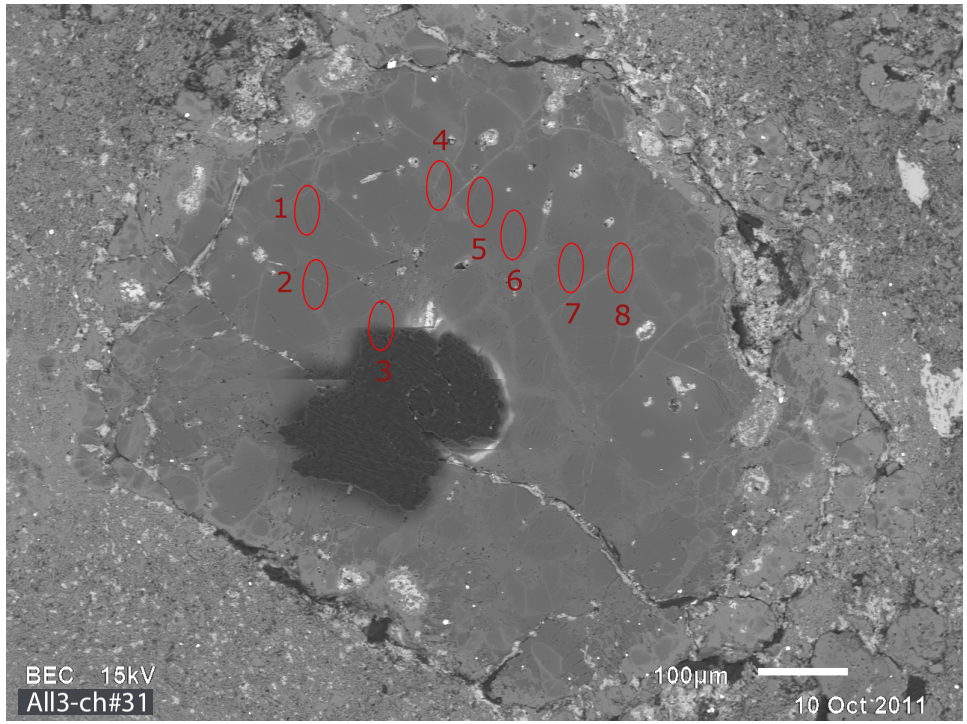

1
6
5
9
2
7
4
8
3
BEC 15kV
x160 100µm
All2811-ol#3

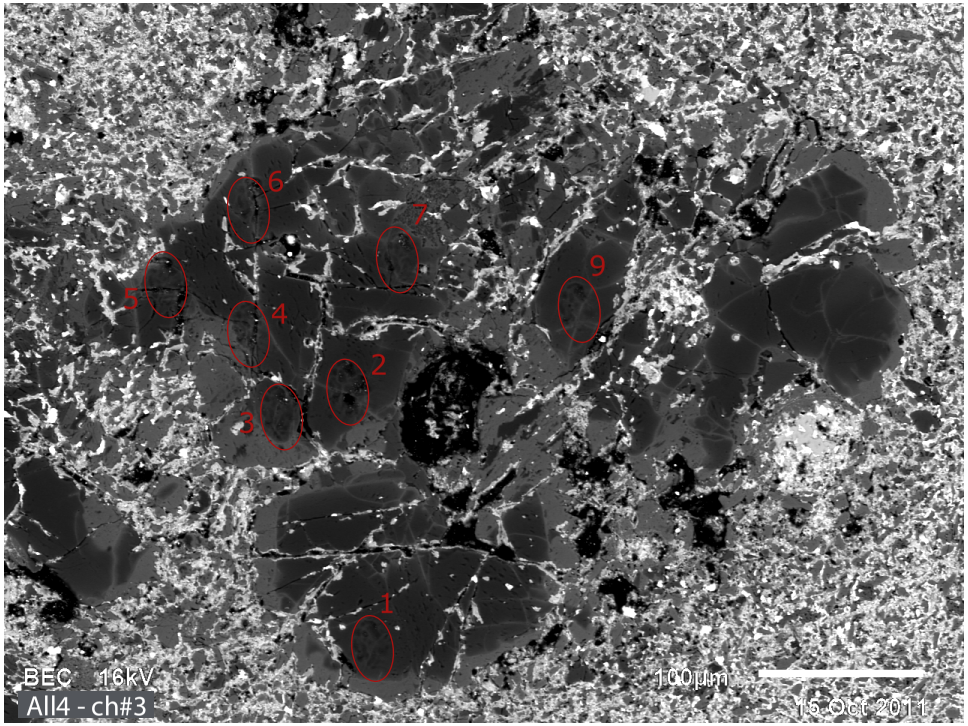

2
3
8
1
10
4
7
5
9
6
BEC 15kV
x270 50µm
All2811-ol#8

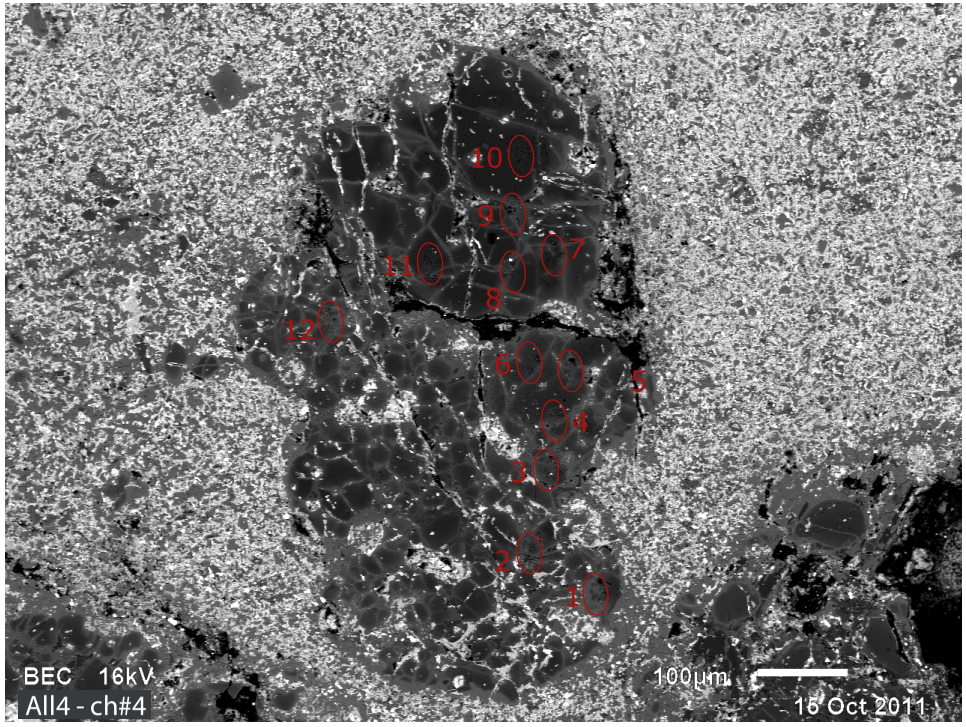

11
10
9
8
3
7
2
4
5
6
1
BEC 15kV
x150 100µm
All2811-ol#9

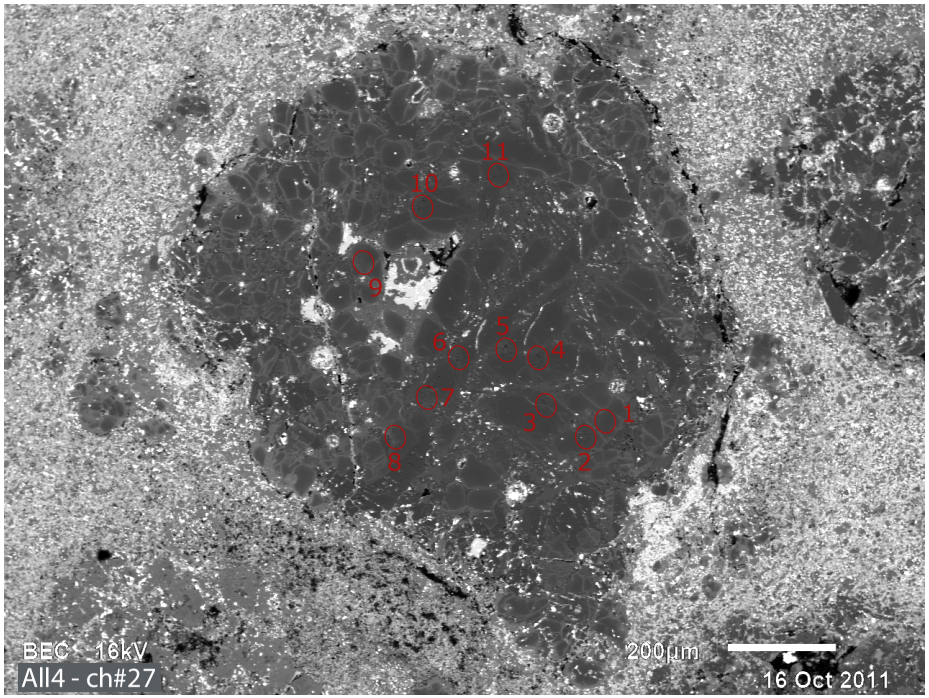

1
5
2
6
7
3
4
BEC 15kV
x190 100µm
All2811-ol#10

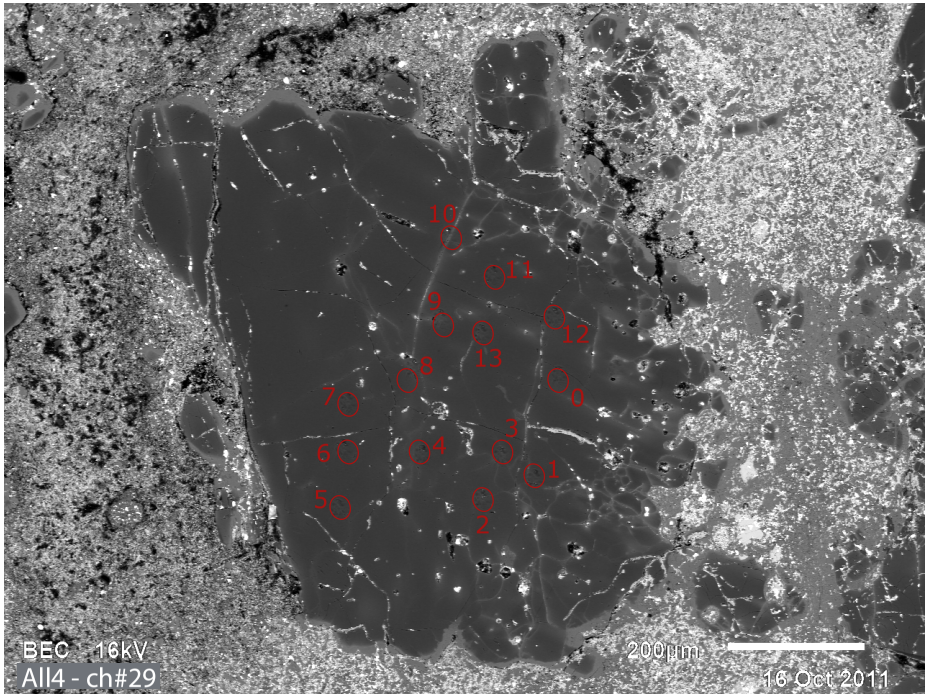

9
7
8
5
6
11
12
4
3
2
1
BEC 15kV
All3-ch#7
100µm
10 Oct 2011

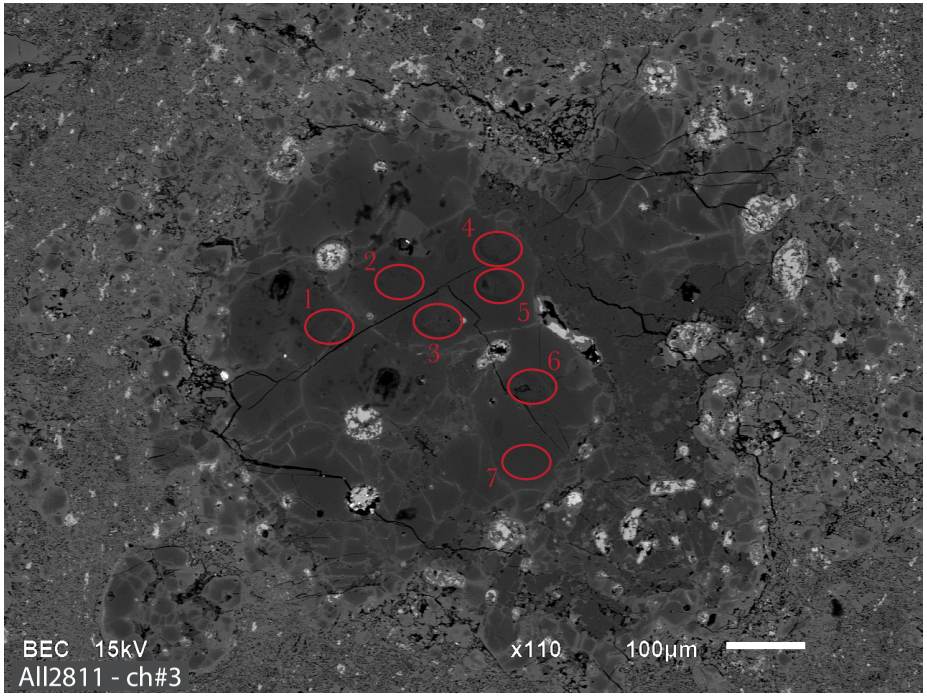

4
1
5
2
6
7
8
3
BEC 15kV
All3-ch#31
100µm
10 Oct 2011

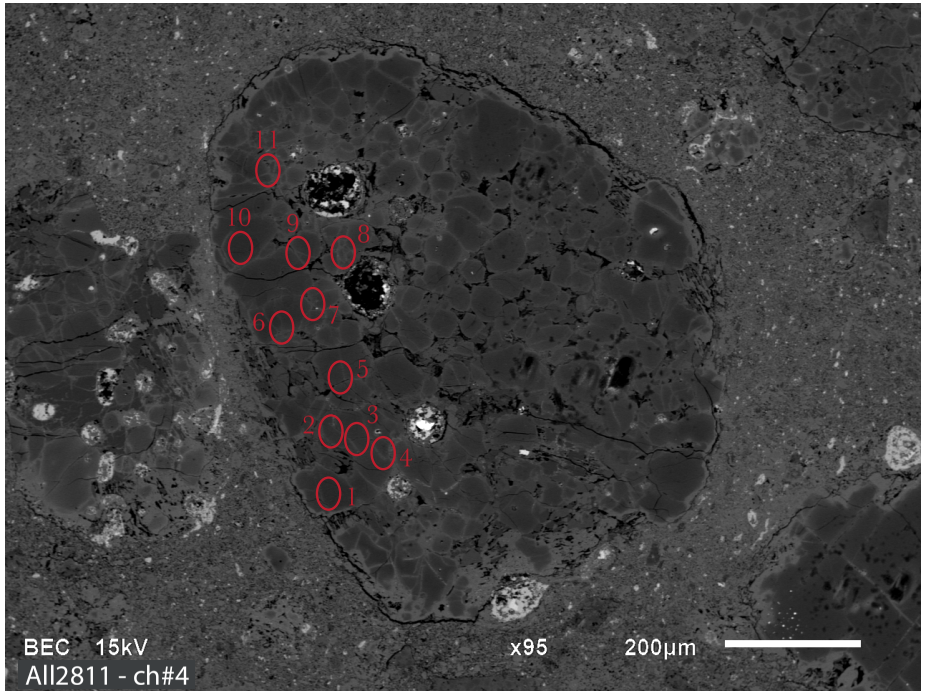

6
7
5
9
4
2
3
1
BEC 16kV
All4 - ch#3
100µm
15 Oct 2011

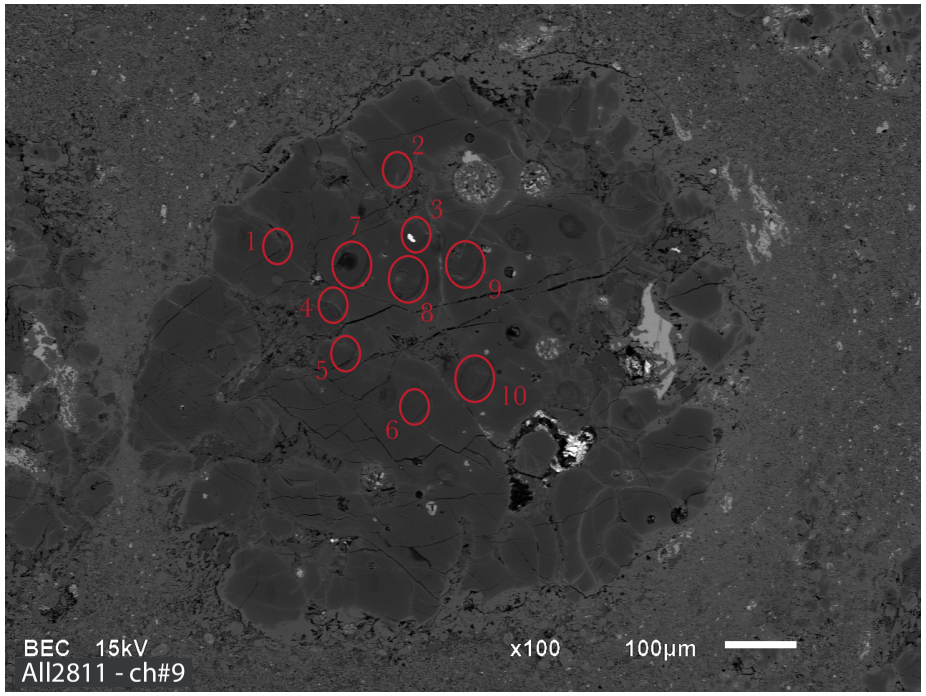

10
9
11
7
8
12
6
5
4
3
2
1
BEC 16kV
All4 - ch#4
100µm
15 Oct 2011

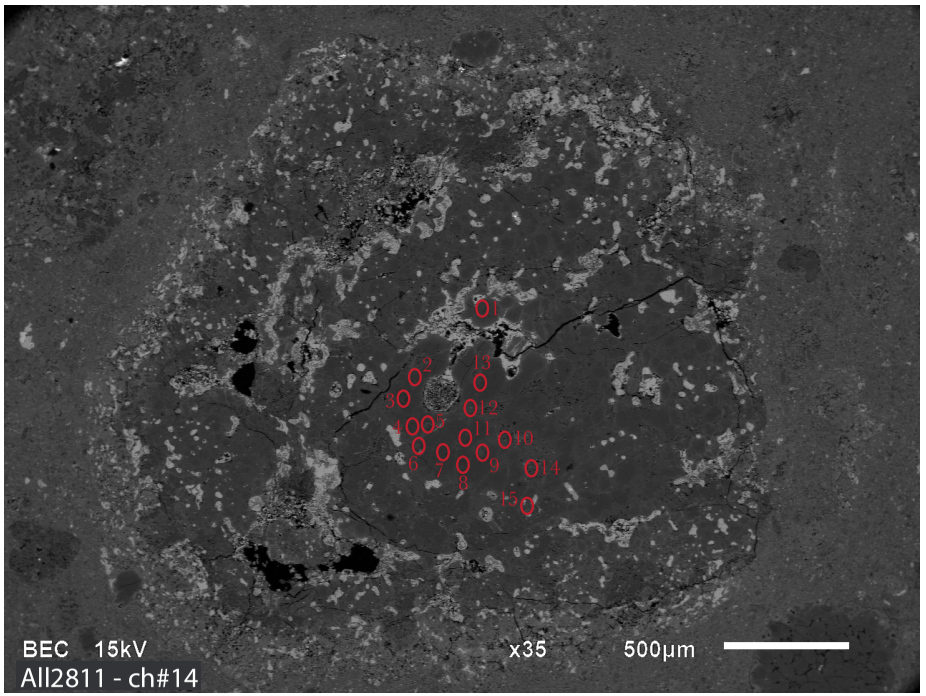

BEC 16kV
All4 - ch#27
200µm
16 Oct 2011


BEC 16kV
All4 - ch#29
200µm
16 Oct 2011


BEC 15kV
All2811 - ch#3
x110
100µm


BEC 15kV
All2811 - ch#4
x95
200µm


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
BEC 15kV
x100
100µm
All2811 - ch#9


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
BEC 15kV
x35
500µm
All2811 - ch#14

	MgO (wt%)	CaO (wt%)	FeO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	Fo# (%)
All3-ol#1	55.17	0.48	1.45	0.35	
	53.11	0.40	4.64	0.25	
	53.92	0.41	3.17	0.23	
moyenne	**54.07**	**0.43**	**3.09**	**0.28**	**96.89**
All3-ol#4	55.52	0.47	0.87	0.30	
	55.50	0.32	1.18	0.16	
	54.65	0.34	2.49	0.24	
moyenne	**55.22**	**0.38**	**1.51**	**0.23**	**98.49**
All3-ol#5	53.66	0.21	3.63	0.18	
	52.34	0.32	5.72	0.17	
	52.98	0.36	4.79	0.24	
moyenne	**52.99**	**0.30**	**4.71**	**0.20**	**95.25**
All3-ol#8	55.59	0.45	0.46	0.43	
	55.30	0.42	0.59	0.34	
	55.65	0.42	0.84	0.27	
moyenne	**55.51**	**0.43**	**0.63**	**0.35**	**99.37**
All3-ol#36	55.39	0.51	0.67	0.28	
	55.34	0.64	0.60	0.26	
	55.70	0.54	0.51	0.21	
moyenne	**55.48**	**0.56**	**0.59**	**0.25**	**99.40**
All3-ol#47	55.61	0.45	1.14	0.29	
	54.62	0.45	2.33	0.17	
	55.42	0.47	0.96	0.25	
moyenne	**55.22**	**0.45**	**1.48**	**0.23**	**98.52**
All4-ol#22	55.92	0.48	0.66	0.25	
	55.84	0.51	0.48	0.34	
	54.52	0.36	2.00	0.15	
moyenne	**55.43**	**0.45**	**1.05**	**0.24**	**98.95**
All2811-ol#2	55.94	0.33	1.56	0.10	
	56.40	0.40	0.67	0.17	
	55.70	0.42	1.82	0.12	
	56.82	0.56	0.46	0.23	
	56.20	0.60	0.39	0.31	
	56.08	0.43	0.65	0.15	
	56.03	0.60	0.35	0.38	
	56.34	0.65	0.35	0.37	
	56.12	0.62	0.39	0.33	
	56.19	0.65	0.38	0.33	
	56.01	0.65	0.35	0.36	
	56.35	0.51	0.64	0.18	
	56.32	0.54	0.83	0.22	
	56.28	0.64	0.40	0.30	
	55.69	0.55	1.00	0.18	
	56.10	0.57	0.69	0.21	
	53.79	0.38	4.50	0.14	
	56.08	0.64	0.45	0.29	
	55.88	0.61	0.48	0.30	
	55.22	0.39	1.46	0.20	
	54.10	0.37	3.40	0.14	
	55.67	0.50	0.50	0.24	
	55.85	0.58	0.49	0.27	
	55.60	0.65	0.49	0.30	
	55.30	0.56	1.11	0.29	
moyenne	**55.84**	**0.53**	**0.95**	**0.24**	**99.05**

(a)

	MgO (wt%)	CaO (wt%)	FeO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	Fo# (%)
All2811-ol#3	54.42	0.10	2.91	0.03	
	55.90	0.51	0.52	0.28	
	55.94	0.54	0.42	0.41	
	55.88	0.57	0.45	0.28	
	55.76	0.57	0.54	0.29	
	55.19	0.56	1.37	0.30	
	56.03	0.54	0.40	0.40	
	56.07	0.57	0.66	0.25	
	55.67	0.44	1.44	0.17	
	55.58	0.46	0.88	0.25	
	56.10	0.52	0.41	0.28	
	56.52	0.44	0.44	0.20	
	55.47	0.52	1.42	0.19	
moyenne	**55.73**	**0.49**	**0.91**	**0.26**	**99.09**
All2811-ol#8	55.93	0.60	1.24	0.19	
	55.43	0.36	2.61	0.14	
	54.39	0.33	3.68	0.12	
	56.12	0.68	0.93	0.27	
	56.08	0.54	0.59	0.47	
	55.86	0.66	0.46	0.48	
	55.39	0.67	0.91	0.34	
	55.85	0.67	0.52	0.37	
	56.08	0.43	0.58	0.61	
	54.84	0.49	2.11	0.42	
	55.36	0.47	1.70	0.24	
	54.98	0.32	2.75	0.16	
	55.88	0.43	1.33	0.15	
	54.04	0.30	3.65	0.09	
moyenne	**55.44**	**0.50**	**1.65**	**0.29**	**98.36**
All2811-ol#9	55.24	0.39	1.54	0.15	
	55.79	0.67	0.27	0.32	
	55.56	0.69	0.43	0.29	
	56.44	0.65	0.40	0.29	
	56.58	0.34	0.94	0.13	
	54.23	0.43	3.08	0.13	
	56.01	0.63	0.34	0.38	
	55.90	0.63	0.35	0.24	
	55.99	0.64	0.33	0.38	
	55.85	0.64	0.37	0.28	
	55.74	0.60	0.70	0.28	
	55.59	0.58	0.49	0.23	
	55.78	0.60	0.39	0.24	
	56.07	0.48	0.65	0.17	
moyenne	**55.77**	**0.57**	**0.74**	**0.25**	**99.27**
All2811-ol#10	56.27	0.22	1.11	0.06	
	56.03	0.19	1.06	0.02	
	55.75	0.26	1.39	0.23	
	53.70	0.26	3.84	0.21	
	55.89	0.23	1.09	0.03	
	55.93	0.22	0.76	0.15	
	55.39	0.29	1.05	0.25	
	55.90	0.34	0.67	0.30	
	55.15	0.31	2.14	0.24	
	55.81	0.40	1.12	0.27	
	54.37	0.26	3.25	0.23	
	55.89	0.36	0.70	0.31	
	56.04	0.40	0.66	0.26	
	56.13	0.32	0.66	0.25	
	56.07	0.30	0.93	0.06	
	54.00	0.33	4.77	0.19	
	56.08	0.38	1.45	0.21	
	56.14	0.33	0.59	0.27	
moyenne	**55.58**	**0.30**	**1.51**	**0.20**	**98.50**

(b)

TABLE D.1 – Chimie des olivines isolées dans la matrice d'Allende (n = 12). Les mesures ont été obtenues par sondes électroniques CAMECA SX 50 (Service Camparis, Jussieu) et (Mainz).

	MgO (wt%)	CaO (wt%)	FeO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	Fo# (%)
All3-ch#7	52.98	0.22	5.14	0.23	
	52.05	0.15	6.16	0.09	
	50.64	0.21	7.92	0.18	
moyenne	**51.89**	**0.19**	**6.41**	**0.16**	**93.52**
All3-ch#31	52.97	0.19	4.23	0.06	
	54.18	0.20	2.87	0.16	
moyenne	**53.58**	**0.19**	**3.55**	**0.11**	**96.42**
All4-ch#3	52.24	0.30	5.99	0.07	
	54.90	0.35	2.20	0.12	
	54.66	0.45	1.86	0.26	
moyenne	**53.93**	**0.37**	**3.35**	**0.15**	**96.63**
All4-ch#4	56.10	0.56	0.76	0.30	
	55.00	0.71	1.39	0.27	
	55.08	0.50	2.20	0.13	
moyenne	**55.39**	**0.59**	**1.45**	**0.23**	**98.55**
All4-ch#27	54.06	0.30	2.64	0.04	
	54.55	0.28	2.43	0.07	
	54.23	0.27	2.79	0.20	
moyenne	**54.28**	**0.29**	**2.62**	**0.10**	**97.36**
All4-ch#29	55.71	0.06	2.00	0.13	
	55.74	0.40	1.03	0.16	
	50.36	0.21	8.15	0.33	
moyenne	**53.93**	**0.22**	**3.73**	**0.21**	**96.27**
All2811-ch#3	55.33	0.22	1.55	0.11	
	54.75	0.28	2.76	0.18	
	54.55	0.22	2.95	0.16	
	53.63	0.22	4.97	0.18	
	54.02	0.17	4.16	0.11	
	53.71	0.23	4.50	0.14	
	54.62	0.26	3.27	0.09	
	55.02	0.29	2.06	0.18	
	53.24	0.05	5.46	0.06	
	54.83	0.23	2.40	0.14	
	51.94	0.15	4.81	0.55	
	55.58	0.26	1.39	0.16	
	54.94	0.31	2.10	0.22	
	53.40	0.19	3.64	0.34	
	53.36	0.17	4.25	0.46	
	55.74	0.32	0.57	0.15	
	53.97	0.21	3.47	0.08	
	55.95	0.58	0.38	0.22	
	53.18	0.06	4.90	0.14	
	55.82	0.34	0.52	0.17	
	55.12	0.25	1.34	0.18	
	53.86	0.26	3.60	0.09	
	51.95	0.16	6.23	0.21	
	54.39	0.20	2.49	0.39	
moyenne	**54.29**	**0.23**	**3.07**	**0.20**	**96.92**

(a)

	MgO (wt%)	CaO (wt%)	FeO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	Fo# (%)
All2811-ch#4	49.32	0.49	10.17	0.05	
	52.91	0.36	5.08	0.03	
	53.92	0.49	5.16	0.23	
	54.81	0.28	2.36	0.19	
	55.05	0.57	1.86	0.17	
	56.10	0.41	0.77	0.09	
	53.95	0.35	3.99	0.10	
	53.67	0.46	4.17	0.04	
	49.85	0.37	9.21	0.20	
	48.55	0.41	11.65	0.07	
	54.26	0.35	3.35	0.13	
	54.57	0.38	3.08	0.20	
	50.32	0.32	8.23	0.15	
	53.31	0.45	4.54	0.13	
	55.50	0.37	1.62	0.03	
	51.44	0.33	6.26	0.03	
	52.46	0.20	6.05	0.10	
	52.46	0.33	6.24	0.08	
	54.79	0.38	2.64	0.04	
	54.70	0.33	2.79	0.13	
	52.45	0.41	5.59	0.13	
moyenne	**53.07**	**0.38**	**4.99**	**0.11**	**94.99**
All2811-ch#9	55.87	0.45	1.08	0.21	
	54.69	0.39	3.17	0.13	
	54.64	0.37	2.59	0.15	
	55.33	0.33	1.82	0.17	
	56.00	0.42	0.93	0.24	
	55.10	0.35	2.59	0.17	
	55.46	0.36	2.16	0.10	
	55.68	0.37	1.81	0.15	
	53.64	0.39	4.26	0.15	
	53.48	0.37	4.65	0.13	
	55.83	0.41	1.27	0.16	
	55.39	0.43	1.39	0.24	
	56.34	0.43	0.74	0.27	
	55.98	0.43	0.75	0.26	
	55.07	0.37	2.53	0.07	
	55.60	0.28	1.97	0.07	
moyenne	**55.26**	**0.38**	**2.11**	**0.17**	**97.91**
All2811-ch#14	55.06	0.19	2.55	0.12	
	55.42	0.20	2.07	0.05	
	55.32	0.16	2.21	0.07	
	54.67	0.25	2.99	0.05	
	53.62	0.19	1.95	0.10	
	55.13	0.22	1.92	0.10	
	55.01	0.19	2.90	0.06	
	54.51	0.25	2.68	0.23	
	54.98	0.20	2.28	0.24	
	52.86	0.24	4.83	0.39	
	54.27	0.15	3.80	0.12	
	54.83	0.18	2.95	0.08	
	55.05	0.19	2.53	0.14	
	54.34	0.22	3.57	0.14	
	54.24	0.18	3.72	0.01	
	54.24	0.13	3.07	0.03	
	54.64	0.19	2.35	0.30	
moyenne	**54.60**	**0.20**	**2.85**	**0.13**	**97.16**

(b)

Table D.2 – Chimie des olivines présentes dans les chondres porphyritiques de type I d'Allende (n = 10). Les mesures ont été obtenues par sondes électroniques CAMECA SX 50 (Service Camparis, Jussieu) et (Mainz).

	δ^{25}Mg (‰)	δ^{26}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2σ indiv	^{27}Al/^{24}Mg
All3-ol#1	-0.341	-0.634	0.029	0.030	0.0033
	-0.051	-0.016	0.084	0.045	0.0057
	0.116	0.213	-0.014	0.032	0.0047
	-0.532	-1.011	0.024	0.043	0.0023
moyenne	**-0.202**	**-0.362**	**0.024**	**0.018**	**0.0040**
All3-ol#4	0.209	0.402	-0.004	0.034	0.0043
	-0.189	-0.393	-0.026	0.040	0.0028
	-0.456	-0.897	-0.011	0.029	0.0024
moyenne	**-0.145**	**-0.296**	**-0.012**	**0.019**	**0.0032**
All3-ol#5	0.693	1.351	0.002	0.048	0.0047
	0.243	0.480	0.007	0.030	0.0038
moyenne	**0.468**	**0.916**	**0.006**	**0.026**	**0.0043**
All3-ol#8	0.636	1.147	-0.090	0.079	0.0025
	0.628	1.259	0.037	0.062	0.0031
	0.650	1.276	0.011	0.047	0.0030
	0.859	1.632	-0.041	0.056	0.0032
	0.882	1.705	-0.011	0.050	0.0042
	1.059	2.106	0.045	0.031	0.0056
	1.234	2.445	0.042	0.057	0.0065
moyenne	**0.850**	**1.653**	**0.014**	**0.018**	**0.0040**
All3-ol#36	-0.883	-1.798	-0.081	0.024	0.0020
	-1.136	-2.304	-0.096	0.055	0.0039
	-0.816	-1.645	-0.057	0.043	0.0020
moyenne	**-0.945**	**-1.915**	**-0.078**	**0.019**	**0.0026**
All3-ol#47	-0.049	-0.030	0.066	0.065	0.0038
	-1.339	-2.756	-0.153	0.051	0.0027
	-1.313	-2.640	-0.088	0.041	0.0028
	-0.822	-1.646	-0.047	0.066	0.0023
moyenne	**-0.881**	**-1.768**	**-0.074**	**0.026**	**0.0029**
All4-ol#22	0.133	0.365	0.106	0.050	0.0025
	-0.344	-0.641	0.028	0.031	0.0024
	0.055	0.206	0.100	0.038	0.0025
	0.438	0.962	0.110	0.030	0.0060
	0.373	0.853	0.128	0.054	0.0048
moyenne	**0.131**	**0.349**	**0.086**	**0.017**	**0.0036**
All2811-ol#2	0.272	0.668	0.139	0.029	0.0042
	0.247	0.633	0.152	0.045	0.0021
	-0.107	-0.030	0.177	0.029	0.0014
	0.027	0.202	0.148	0.024	0.0009
	-0.007	0.114	0.128	0.040	0.0008
	0.485	1.091	0.148	0.025	0.0032
moyenne	**0.153**	**0.446**	**0.150**	**0.012**	**0.0021**
All2811-ol#3	-0.341	-0.594	0.069	0.061	0.0023
	-0.357	-0.651	0.043	0.047	0.0015
	-0.407	-0.730	0.062	0.054	0.0016
	-0.484	-0.886	0.055	0.028	0.0020
	-0.317	-0.593	0.024	0.046	0.0033
	-0.203	-0.343	0.052	0.056	0.0016
	-0.446	-0.834	0.034	0.032	0.0019
moyenne	**-0.365**	**-0.662**	**0.046**	**0.016**	**0.0020**
All2811-ol#8	1.148	2.280	0.044	0.051	0.0038
	1.026	2.065	0.068	0.022	0.0040
	1.029	2.065	0.062	0.025	0.0043
	1.140	2.297	0.077	0.021	0.0041
	0.360	0.750	0.049	0.063	0.0016
moyenne	**0.941**	**1.891**	**0.068**	**0.013**	**0.0036**
All2811-ol#9	-0.225	-0.474	-0.036	0.038	0.0021
	-0.193	-0.420	-0.044	0.039	0.0021
	-0.194	-0.411	-0.034	0.031	0.0018
	-0.297	-0.585	-0.007	0.034	0.0017
moyenne	**-0.227**	**-0.473**	**-0.029**	**0.017**	**0.0019**
All2811-ol#10	0.317	0.726	0.110	0.040	0.0017
	0.383	0.890	0.145	0.025	0.0010
	1.258	2.587	0.138	0.039	0.0046
	0.864	1.747	0.066	0.047	0.0040
	0.374	0.713	-0.014	0.061	0.0019
	0.784	1.555	0.028	0.037	0.0029
	1.237	2.434	0.026	0.037	0.0088
	0.326	0.754	0.118	0.032	0.0029
	0.751	1.509	0.049	0.058	0.0013
moyenne	**0.699**	**1.435**	**0.093**	**0.013**	**0.0032**

TABLE D.3 – Compositions isotopiques en Mg et rapports ^{27}Al/^{24}Mg des olivines isolées dans la matrice de la météorite Allende, mesurés par les sondes ioniques CAMECA ims 1270 et ims 1280 HR2 (CRPG-CNRS Nancy).

	δ^{25}Mg (‰)	δ^{26}Mg (‰)	Δ^{26}Mg (‰)	2σ indiv	^{27}Al/^{24}Mg
All3-ch#7	0.501	1.018	0.043	0.033	0.0040
	0.902	1.866	0.110	0.033	0.0091
	0.757	1.589	0.116	0.044	0.0117
	0.612	1.290	0.099	0.051	0.0120
	-0.069	-0.110	0.025	0.045	0.0041
	0.566	1.186	0.084	0.044	0.0182
moyenne	**0.545**	**1.140**	**0.078**	**0.016**	**0.0098**
All3-ch#31	0.852	1.571	-0.088	0.057	0.0019
	0.478	0.932	0.001	0.042	0.0052
	0.670	1.222	-0.083	0.036	0.0041
moyenne	**0.667**	**1.241**	**-0.055**	**0.025**	**0.0037**
All4-ch#3	1.386	2.776	0.077	0.047	0.0133
	0.918	1.920	0.132	0.025	0.0071
	0.622	1.317	0.107	0.032	0.0092
	1.630	3.308	0.133	0.023	0.0148
	1.691	3.363	0.070	0.024	0.0176
moyenne	**1.249**	**2.537**	**0.109**	**0.012**	**0.0124**
All4-ch#4	2.470	4.846	0.034	0.024	0.0374
	1.436	2.798	0.003	0.057	0.0290
	0.629	1.308	0.084	0.031	0.0074
	0.896	1.794	0.050	0.030	0.0095
	0.458	0.979	0.087	0.027	0.0136
moyenne	**1.178**	**2.345**	**0.058**	**0.013**	**0.0194**
All4-ch#27	1.155	2.320	0.071	0.037	0.0149
	1.312	2.649	0.094	0.071	0.0428
	0.474	0.996	0.074	0.038	0.0069
	0.667	1.380	0.082	0.044	0.0072
	1.213	2.415	0.055	0.051	0.0328
moyenne	**0.964**	**1.952**	**0.074**	**0.020**	**0.0209**
All4-ch#29	0.596	1.203	0.043	0.045	0.0043
	0.148	0.371	0.083	0.048	0.0020
	0.223	0.478	0.045	0.039	0.0028
	0.797	1.596	0.045	0.023	0.0035
	0.722	1.491	0.087	0.034	0.0040
	0.211	0.512	0.101	0.032	0.0016
	-0.301	-0.491	0.094	0.036	0.0011
	0.582	1.221	0.089	0.033	0.0014
moyenne	**0.372**	**0.798**	**0.071**	**0.012**	**0.0026**
All2811-ch#3	0.288	0.546	-0.014	0.072	0.0034
	0.377	0.751	0.017	0.039	0.0074
	0.143	0.303	0.025	0.040	0.0049
	0.321	0.692	0.067	0.034	0.0084
	0.482	0.946	0.007	0.050	0.0121
moyenne	**0.322**	**0.648**	**0.031**	**0.019**	**0.0072**
All2811-ch#4	0.350	0.708	0.027	0.035	0.0212
	-0.200	-0.345	0.044	0.025	0.0035
	0.493	0.981	0.021	0.042	0.0159
	-0.348	-0.686	-0.009	0.038	0.0019
	-0.019	0.024	0.062	0.036	0.0045
	0.257	0.567	0.066	0.028	0.0343
moyenne	**0.089**	**0.208**	**0.040**	**0.013**	**0.0136**
All2811-ch#9	0.192	0.428	0.054	0.038	0.0014
	0.335	0.649	-0.004	0.051	0.0014
	0.593	1.143	-0.012	0.061	0.0021
	0.514	0.973	-0.027	0.040	0.0045
	0.354	0.745	0.056	0.029	0.0017
	0.234	0.464	0.009	0.042	0.0026
	0.535	1.089	0.048	0.040	0.0077
	0.565	1.166	0.065	0.033	0.0014
	0.443	0.903	0.041	0.028	0.0034
	0.745	1.480	0.031	0.080	0.0251
moyenne	**0.451**	**0.904**	**0.035**	**0.012**	**0.0051**
All2811-ch#14	-0.013	0.073	0.099	0.038	0.0062
	0.017	0.098	0.064	0.053	0.0097
	-0.148	-0.164	0.124	0.038	0.0062
	-0.016	0.002	0.032	0.041	0.0047
	-0.145	-0.255	0.027	0.085	0.0043
	0.222	0.509	0.076	0.043	0.0070
moyenne	**-0.014**	**0.044**	**0.080**	**0.018**	**0.0064**

Table D.4 – Compositions isotopiques en Mg et rapports ^{27}Al/^{24}Mg des olivines contenues dans les chondres porphyritiques de type I de la météorite Allende, mesurés par les sondes ioniques CAMECA ims 1270 et ims 1280 HR2 (CRPG-CNRS Nancy).

Bibliographie

C. M. O. D. Alexander. Recycling and volatile loss in chondrule formation. In R. H. Hewins, R. H. Jones, and Scott E. R. D., editors, *International conference : Chondrules and the protoplanetary disk*, pages 233–241. Cambridge University Press, 1996.

C. M. O. D. Alexander and J. Wang. Iron isotopes in chondrules : implications for the role of evaporation during chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*, **36** :419–428, 2001.

C. M. O. D. Alexander, R. Hutchison, and D. J. Barber. Origin of chondrule rims and interchondrule matrices in unequilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **95** : 187–207, 1989.

R. Alexander. From discs to planetesimals : evolution of gas and dust discs. *New Astronomy Reviews*, **52** :60–77, 2008.

Y. Amelin. U-Pb ages of angrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72** :221–232, 2008.

Y. Amelin, L. Grossman, A. N. Krot, T. Pestaj, S. B. Simon, and A. A. Ulyanov. U-Pb age of refractory inclusions from the CV carbonaceous chondrites Allende and Efremovka. *33^{rd} Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #1151, 2002a.

Y. Amelin, A. N. Krot, I. D. Hutcheon, and A. A. Ulyanov. Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science*, **297** :1678–1683, 2002b.

Y. Amelin, M. Wadhwa, and G. Lugmair. Pb-isotopic dating of meteorites using ^{202}pb-^{205}pb double-spike : comparison with other high-resolution chronometers. *37^{th} Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #1970, 2006.

Y. Amelin, A. Kaltenbach, T. Iizuka, C. H. Stirling, T. R. Ireland, M. I. Petaev, and S. B. Jacobsen. U–Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable 238U/235U. *Earth and Planetary Science Letters*, **300** :343–350, 2010.

J. A. Baker, M. Schiller, and M. Bizzarro. ^{26}Al-^{26}Mg deficit dating ultramafic meteorites and silicate planetesimal differentiation in the early Solar System ? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **77** :415–431, 2012.

R. P. Binzel, S. J. Bus, T. H. Burbine, and J. M. Sunshine. Spectral properties of near-earth asteroids : evidence for sources of ordinary chondrite meteorites. *Science*, **273** :946–948, 1996.

J. L. Birck and C. J. Allègre. Evidence for the presence of ^{53}Mn in the early solar system. *Geophysical Research Letters*, **12** :745–748, 1985.

M. Bizzarro, J. A. Baker, and H. Haack. Mg isotope evidence for contemporaneous formation of chondrules and refractory inclusions. *Nature*, **431** :275–278, 2004.

M. Bizzarro, C. Paton, K. Larsen, M. Schiller, A. Trinquier, and D. Ulfbeck. High-precision Mg-isotope measurements of terrestrial and extraterrestrial material by HR-MC-ICPMS-implications for the relative and absolute Mg-isotope composition of the bulk silicate Earth. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26** :565–577, 2011.

M. Blander, L. Unger, A. Pelton, and G. Ericksson. Nucleation constraints lead to molten chondrule precursors in the Early Solar System. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105** :11823–11827, 2001.

M. Blander, A. Pelton, I.-H. Jung, and R. Weber. Non-equilibrium concepts lead to an unified explanation of the formation of chondrules and chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **39** :1897–1910, 2004.

J. S. Boesenberg, M. Cosarinsky, K. D. McKeegan, M. Chaussidon, and R. H. Hewins. An experimental study of Fe-Mg and oxygen isotope exchange between relict olivine and chondrule melt. *38th Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #1621, 2007.

E. B. Bolou-Bi, N. Vigier, A. Brenot, and A. Poszwa. Magnesium isotope compositions of natural reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **33** :95–109, 2009.

A. P. Boss. A concise guide to chondrule formation models. In R. H. Hewins, R. H. Jones, and Scott E. R. D., editors, *International conference : Chondrules and the protoplanetary disk*, pages 257–263. Cambridge University Press, 1996.

A. P. Boss. Evolution of the solar nebula. VIII. Spatial and temporal heterogeneity of short-lived radioisotopes and stable oxygen isotopes. *The Astrophysical Journal*, **660** :1707–1714, 2007.

A. P. Boss and R. H. Durisen. Sources of shock waves in the protoplanetary disk. In A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth, editors, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, pages 821–838. ASP Conference Series, 2005.

W. F. Bottke, D. Nesvorny, R. E. Grimm, A. Morbidelli, and D. P. O' ?Brien. Iron meteorites as remnants of planetesimals formed in the terrestrial planet region. *Nature*, **439** :821–824, 2006.

G. Bouchoux and M. Sablier. In Techniques de l'Ingénieur, editor, *Spectrométrie de masse : principe et appareillage*, pages 1–32. 2005.

A. Bouvier and M. Wadhwa. The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience*, **3** :637–641, 2010.

M. Boyet, R. W. Carlson, and M. Horan. Old Sm-Nd ages for cumulate eucrites and redetermination of the solar system initial ^{146}Sm/^{144}Sm ratio. *Earth and Planetary Science Letters*, **291** : 172–181, 2010.

R. H. Brazzle, O. V. Pravdivtseva, A. P. Meshik, and C. M. Hohenberg. Verification and interpretation of the I-Xe chronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** :739–760, 1999.

G. Brennecka, M. Wadhwa, P. Janney, and A. Anbar. Towards reconciling early solar system chronometers : the ^{238}u/^{235}u ratios of chondrites and D'Orbigny pyroxenes. *41st Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #2117, 2010a.

G. Brennecka, S. Weyer, M. Wadhwa, P. Janney, J. Zipfel, and A. Anbar. ^{238}u/^{235}u variations in meteorites : extant ^{247}cm and implications for Pb-Pb dating. *Science*, **327** :449–451, 2010b.

T. H. Burbine, R.P. Binzel, S. J. Bus, P. C. Buchanan, J. L. Hinrichs, and et al. Forging asteroid-meteorite relationships through reflectance spectroscopy. *31st Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #1844, 2000.

C. Burkhardt, T. Kleine, B. Bourdon, H. Palme, J. Zipfel, J. M. Friedrich, and D. S. Ebel. Hf-w mineral isochron for Ca,Al-rich inclusions : Age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72** :6177–6197, 2008.

P. R. Buseck. Pallasite meteorites—mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41** :711–740, 1977.

J. E. Chambers. Making more terrestrial planets. *Icarus*, **152** :205–224, 2001.

J. E. Chambers. A semi-analytic model for oligarchic growth. *Icarus*, **180** :496–513, 2006.

J. E. Chambers and A. N. Halliday. The origin of the Solar System. In L.-A. McFadden, P. Weissman, and T. Johnson, editors, *Encyclopedia of the Solar System*, pages 29–52. Academic Press, 2007.

J. E. Chambers and G. W. Wetherill. Making the terrestrial planets : N-body integrations of planetary embryos in three dimensions. *Icarus*, **136** :304–327, 1998.

J. E. Chambers and G. W. Wetherill. Planets in the asteroid belt. *Meteoritics & Planetary Science*, **36** :381–399, 2001.

M. Chaussidon and M. Gounelle. Short-lived radioactive nuclides in meteorites and early solar system processes. *Comptes Rendus Géosciences*, **339** :872–884, 2007.

M. Chaussidon, F. Robert, and K. D. McKeegan. Li and B isotopic variations in an Allende CAI : evidence for the in situ decay of short-lived ^{10}Be and for the possible presence of the short-lived nuclide ^{7}Be in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70** :224–245, 2006a.

M. Chaussidon, F. Robert, and K. D. McKeegan. Reply to the comment by Desch and Ouellette on "Li and B isotopic variations in an Allende CAI : evidence for the in situ decay of short-lived ^{10}Be and for the possible presence of the short-lived nuclide ^{7}Be in the early solar system". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70** :5433–5436, 2006b.

M. Chaussidon, G. Libourel, and A. N. Krot. Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72** :1924–1938, 2008.

J. H. Chen and G. J. Wasserburg. Extinct ^{107}Pd in the early solar system and implications for planetary evolution. In A. Basu and S. Hart, editors, *Earth Processes : Reading the Isotope Code*, page 1–20. Washington : Geophysics Monograph 95, AGU, 1996.

D. J. Cherniak. Pb diffusion in cr diopside, augite, and enstatite, and consideration of the dependence of cation diffusion in pyroxene on oxygen fugacity. *Chemical Geology*, **177** :381–397, 2001.

F. J. Ciesla and J. N. Cuzzi. The evolution of the water distribution in a viscous protoplanetary disk. *Icarus*, **181** :178–204, 2006.

F. J. Ciesla and L. L. Hood. The nebular shock wave model for chondrule formation : Shock processing in a particle-gas suspension. *Icarus*, **158** :281–293, 2002.

R. N. Clayton. The origin of oxygen isotope variations in the Early Solar System. *35^{th} Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #1682, 2004.

R. N. Clayton and T. K. Mayeda. Oxygen isotope studies of achondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** :1999, 1996.

R. N. Clayton and T. K. Mayeda. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** :2089–2104, 1999.

B. A. Cohen, R. H. Hewins, and C. M. O'D. Alexander. The formation of chondrules by open-system melting of nebular condensates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68** :1661–1675, 2004.

J. N. Connelly, Y. Amelin, A. N. Krot, and M. Bizzarro. Chronology of the solar system's oldest solids. *The Astrophysical Journal*, **675** :L121–L124, 2008.

J. N. Connelly, M. Bizzarro, A. N. Krot, Ö. Nordlund, D. Wielandt, and M. A. Ivanova. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science*, **338** :651–655, 2012.

H. C. Connolly Jr., B. D. Jones, and R. H. Hewins. The flash melting of chondrules : An experimental investigation into the melting history and physical nature of chondrule precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62** :2725–2735, 1998.

J. N. Cuzzi, R. C. Hogan, and K. Shariff. Toward planetesimals : dense chondrule clumps in the protoplanetary nebula. *The Astrophysical Journal*, **687** :1432–1447, 2008.

N. Dauphas and M. Chaussidon. A perspective from extinct radionuclides on a young stellar object : The sun and its accretion disk. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **39** : 351–386, 2011.

N. Dauphas and A. Pourmand. Hf-W-Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. *Nature*, **473** :489–492, 2011.

A. M. Davis and F. M. Richter. Condensation and Evaporation of Solar System Materials. In H. D. Holland, K. K. Turekian, and A. M. Davis, editors, *Treatise on Geochemistry, Vol. 1, Meteorites, Comets and Planets*, pages 1–31. Elsevier, 2003.

S. J. Desch and H. C. Connolly. A model on the thermal processing of particles in solar nebula shocks : Application to the cooling rates of chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, **37** : 183–207, 2002.

S. J. Desch, F. J. Ciesla, L. L. Hood, and T. Nakamoto. Heating of chondritic materials in solar nebula shocks. In A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth, editors, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, pages 849–872. ASP Conference Series, 2005.

M. H. Dodson. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **40** :259–274, 1973.

J. Duprat and V. Tatischeff. Energetic constraints on in situ production of short-lived radionuclei in the early solar system. *The Astrophysical Journal Letters*, **671** :L69–L72, 2007.

D. S. Ebel and L. Grossman. Condensation in dust-enriched systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64** :339–366, 2000.

F. Faure, G. Trolliard, C. Nicollet, and J.-M. Montel. A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **145** :251–263, 2003.

E. D. Feigelson and T. Montmerle. High-energy processes in young stellar objects. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **37** :363–408, 1999.

C. Floss, A. El Goresy, E. Zinner, G. Kransel, W. Rammensee, and H. Palme. Elemental and isotopic fractionations produced through evaporation of the allende CV chondrilte : implications for the origin of HAL-type hibonite inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** :1975–1997, 1996.

S. Fornasier, A. Migliorini, E. Dotto, and M. A. Barucci. Visible and near infrared spectroscopic investigation of E-type asteroids, including 2867 Steins, a target of the Rosetta mission. *Icarus*, **196** :119–134, 2008.

A. Galy, E. D. Young, R. D. Ash, and R. K. O'Nions. The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula. *Science*, **290** :1751–1753, 2000.

A. Galy, N. S. Belshaw, L. Halicz, and R. K. O'Nions. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **208** :89–98, 2001.

A. Galy, O. Yoffe, P. E. Janney, R. W. Williams, C. Cloquet, O. Alard, L. Halicz, M. Wadhwa, I. D. Hutcheon, E. Ramon, and J. Carignan. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM 980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18** :1352–1356, 2003.

J. Ganguly, M. Ito, and X. Zhang. Cr diffusion in orthopyroxene : experimental determination, ^{53}Mn–^{53}Cr thermochronology, and planetary applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71** :3915–3925, 2007.

J. L. Gooding and K. Keil. Relative abundances of chondrule primary textural types in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. *Meteoritics*, **16** :17–43, 1981.

M. Gounelle and G. Meynet. Solar system genealogy revealed by extinct short-lived radionuclides in meteorites. *Astronomy & Astrophysics*, **545** :A4, 2012.

M. Gounelle, F. H. Shu, H. Shang, A. E. Glassgold, K. E. Rehm, and T. Lee. Extinct radioactivities and protosolar cosmic rays : self-shielding and light elements. *The Astrophysical Journal*, **548** : 1051–1070, 2001.

M. Gounelle, F. H. Shu, H. Shang, A. E. Glassgold, K. E. Rehm, and T. Lee. The irradiation origin of beryllium radioisotopes and other short-lived radionuclides. *The Astrophysical Journal*, **640** :1163–1170, 2006.

M. M. Grady. *Catalogue of Meteorites*. Cambridge University Press, 2000.

K. J. Grant and B. J. Wood. Experimental study of the incorporation of Li, Sc, Al and other trace elements into olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74** :2412–2428, 2010.

R. Greenberg, W. K. Hartmann, C. R. Chapman, and J. F. Wacker. Planetesimals to planets - numerical simulation of collisional evolution. *Icarus*, **35** :1–26, 1978.

R. C. Greenwood, I. A. Franchi, A. Jambon, and P. C. Buchanan. Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early Solar System. *Nature*, **435** :916–918, 2005.

J. N Grossman. Formation of chondrules. In J.F. Kerridge and M.S. Matthews, editors, *Meteorites and the early solar system evolution*, pages 680–696. The University of Arizona Press, Tucson, 1988.

J. N. Grossman and J. T. Wasson. Refractory precursor components of Semarkona chondrules and the fractionation of refractory elements among chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47** :759–771, 1983a.

J. N. Grossman and J. T. Wasson. The compositions of chondrules in unequilibrated chondrites : an evaluation of models for the formation of chondrules and their precursor materials. In TX Houston, editor, *Chondrules and their origins*, pages 88–121. Lunar and Planetary Institute, 1983b.

J. N. Grossman, A. E. Rubin, H. Nagahara, and E. A. King. Properties of chondrules. In J.F. Kerridge and M.S. Matthews, editors, *Meteorites and the early solar system evolution*, page 619. The University of Arizona Press, Tucson, 1988.

L. Grossman. Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36** : 597–619, 1972.

L. Grossman. Petrography and mineral chemistry of Ca-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39** :433–454, 1975.

L. Grossman. Refractory inclusions in the Allende meteorite. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **8** :559–608, 1980.

L. Grossman and J. W. Larimer. Early chemical history of the solar system. *Reviews of Geophysics*, **12** :71–101, 1974.

R. H. Hewins. Retention of sodium during chondrule melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55** :935–942, 1991.

R. H. Hewins and G. E. Fox. Chondrule textures and precursor grain size : an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68** :917–926, 2004.

R. H. Hewins and P. M. Radomsky. Temperature conditions for chondrule formation. *Meteoritics*, **25** :309–318, 1990.

R. H. Hewins, B. Zanda, and M. Bourot-Denise. Evaporative loss and degree of melting in Semarkona type i chondrules. *27th Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #537, 1996.

R. H. Hewins, H. C. Connolly, G. E. Lofgren, and G. Libourel. Experimental constraints on chondrule formation. In A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth, editors, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, pages 286–316. ASP Conference Series, 2005.

D. J. Hollenbach, H. W. Yorke, and D. Johnstone. Disk dispersal around young stars. In W. Mannings, A. P. Boss, and S. S. Russell, editors, *Protostars and Planets IV*, pages 401–428. Tucson : University of Arizona Press, 2000.

R. Hutchison, J. C. Bridges, and J. D. Gilmour. Chondrules : chemical, petrographic and chronologic clues to their origin by impact. In A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth, editors, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, pages 933–950. ASP Conference Series, 2005.

S. Ida and J. Makino. Scattering of planetesimals by a protoplanet - slowing down of runaway growth. *Icarus*, **106** :210–227, 1993.

M. Ito and J. Ganguly. Magnesium diffusion in minerals in CAIs : new experimental data for melilites and implications for the Al-Mg chronometer and thermal history of CAIs. *40th Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #1753, 2009.

B. Jacobsen, Q. Z. Yin, F. Moynier, Y. Amelin, A. N. Krot, K. Nagashima, I. D. Hutcheon, and H. Palme. ^{26}Al-^{26}Mg and ^{207}Pb-^{206}Pb systematics of Allende CAIs : canonical solar initial ^{26}Al/^{27}Al ratio reinstated. *Earth and Planetary Science Letters*, **272** :353–364, 2008.

P.M. Jeffery and J. H. Reynolds. Origin of excess Xe^{129} in stone meteorites. *Journal of Geophysical Research*, **66** :3582–3583, 1961.

A. Johansen, J. S. Oishi, M. M. Mac Low, H. Klahr, and Henning T. Rapid planetesimal formation in turbulent circumstellar disks. *Nature*, **448** :1022–1025, 2007.

A. Johansen, F. Brauer, C. Dullemond, H. Klahr, and Henning T. A coagulation-fragmentation model for the turbulent growth and destruction of preplanetesimals. *Astronomy and Astrophysics*, **486** :597–611, 2008.

A. Johansen, A. Youdin, and M. M. Mac Low. Particle clumping and planetesimal formation depend strongly on metallicity. *The Astrophysical Journal*, **704** :L75–L79, 2009.

R. H. Jones. Petrology of FeO-poor porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** :5325–5340, 1994.

R. H. Jones. Relict grains in chondrules : Evidence for chondrule recycling. In R. H. Hewins, R. H. Jones, and Scott E. R. D., editors, *International conference : Chondrules and the protoplanetary disk*, pages 163–172. Cambridge University Press, 1996.

A. K. Kennedy, G. E. Lofgren, and G. J. Wasserburg. An experimental study of trace element partitioning between olivine, orthopyroxene and melt in chondrules : equilibrium values and kinetic effects. *Earth and Planetary Science Letters*, **115** :177–195, 1993.

N. T. Kita and T. Ushikubo. Evolution of protoplanetary disk inferred from ^{26}Al chronology of individual chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, **47** :1108–1119, 2012.

T. Kleine, C. Münker, K. Mezger, and H. Palme. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature*, **418** :952–955, 2002.

T. Kleine, K. Mezger, H. Palme, E. Scherer, and C. Münker. Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies : Evidence from ^{182}Hf-^{182}W in CAIs, metal-rich chondrites, and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** :5805–5818, 2005.

T. Kleine, M. Touboul, B. Bourdon, F. Nimmo, K. Mezger, H. Palme, S. B. Jacobsen, Q.-Z. Yin, and A. N. Halliday. Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73** :5150–5188, 2009.

S. Klerner. Materie im frühen Sonnensystem : Die entstehung von Matrix, chondren und refraktärem forsterit. *Ph.D. thesis, Universit"at zu K"oln*, :119p., 2001.

E. Kokubo and H. Genda. Formation of terrestrial planets from protoplanets under a realistic accretion condition. *The Astrophysical Journal Letters*, **714** :L21–L25, 2010.

E. Kokubo and S. Ida. Oligarchic growth of protoplanets. *Icarus*, **131** :171–178, 1998.

E. Kokubo and S. Ida. Formation of protoplanets from planetesimals in the solar nebula. *Icarus*, **143** :15–27, 2000.

E. Kokubo and S. Ida. Formation of protoplanet systems and diversity of planetary systems. *The Astrophysical Journal*, **581** :666–680, 2002.

E. Kokubo, J. Kominami, and S. Ida. Formation of terrestrial planets from protoplanets : I. Statistics of basic dynamical properties. *The Astrophysical Journal*, **642** :1131–1139, 2006.

A. N. Krot, K. Keil, C. A. Goodrich, E. R. D. Scott, and M. K. Weisberg. Classification of Meteorites. In H. D. Holland, K. K. Turekian, and A. M. Davis, editors, *Treatise on Geochemistry, Vol. 1, Meteorites, Comets and Planets*, pages 83–128. Elsevier, 2003.

T. S. Kruijer, P. Sprung, T. Kleine, I. Leya, C. Burkhardt, and R. Wieler. Hf-W chronometry of core formation in planetesimals inferred from weakly irradiated iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **99** :287–304, 2012.

T. S. Kruijer, M. Fischer-Gödde, T. Kleine, P. Sprung, I. Leya, and R. Wieler. Neutron capture on Pt isotopes in iron meteorites and the Hf-W chronology of core formation in planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters*, **361** :162–172, 2013.

T. Kunihiro, A. E. Rubin, K. D. McKeegan, and J. T. Wasson. Initial Al-26/Al-27 in carbonaceous chondrite chondrules : too little Al-26 to melt asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68** : 2947–2957, 2004.

T. La Tourrette and G. J. Wasserburg. Mg diffusion in anorthite : implications for the formation of early solar system planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters*, **158** :91–108, 1998.

K. K. Larsen, A. Trinquier, C. Paton, M. Schiller, D. Wielandt, M. A. Ivanova, J. N. Connelly, A. Nordlund, A. N. Krot, and M. Bizzarro. Evidence for magnesium isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal Letters*, **735** :L37, 2011.

D. S. Lauretta, H. Nagahara, and C. M. O. D. Alexander. Petrology and origin of ferromagnesian silicate chondrules. In D. S. Lauretta and H. Y. McSween, editors, *Meteorites and the early solar system II*, pages 431–459. The University of Arizona Press, 2006.

T. Lee, D.A. Papanastassiou, and G.J. Wasserburg. Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for ^{26}Al. *Geophysical Research Letters*, **3** :109–112, 1976.

H. F. Levison and C. Agnor. The role of giant planets in terrestrial planet formation. *The Astronomy Journal*, **125** :2692–2713, 2003.

G. Libourel and M. Chaussidon. Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **301** :9–21, 2011.

G. Libourel, A. N. Krot, and L. Tissandier. Evidence for high temperature condensation of moderately-volatile elements during chondrule formation. *34^{th} Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #1558, 2003.

G. Libourel, A. N. Krot, and L. Tissandier. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters*, **251** :232–240, 2006.

Guy Libourel and Alexander N. Krot. Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth and Planetary Science Letters*, **254** :1–8, 2007.

J. J. Lissauer. Timescales for planetary accretion and the structure of the protoplanetary disk. *Icarus*, **69** :249–265, 1987.

M.-C. Liu, M. Chaussidon, G. Srinivasan, and K. D. McKeegan. A lower initial abundance of short-lived ^{41}Ca in the early solar system and its implications for solar system formation. *The Astrophysical Journal*, **761** :137, 2012.

K. Lodders. Solar System abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, **591** :1220–1247, 2003.

G. Lofgren. Dynamic cyrstallization of chondrule melts of porphyritic olivine composition : Textures experimental and natural. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53** :461–470, 1989.

G. E. Lofgren. A dynamic crystallization model for chondrule melts. In R. H. Hewins, R. H. Jones, and E. R. D. Scott, editors, *International conference : Chondrules and the protoplanetary disk*. Cambridge University Press, 1996.

K. R. Ludwig. ISOPLOT 3 : a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. volume **4**, page 74. Berkeley Geochronology Centre Special Publication, 2003.

G. W. Lugmair and A. Shukolyukov. Early solar system timescales according to ^{53}Mn-^{53}Cr systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62** :2863–2886, 1998.

G.W Lugmair and S.J.G Galer. Age and isotopic relationships among the angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56** :1673–1694, 1992.

T.-H. Luu, M. Chaussidon, R. K. Mishra, C. Rollion-Bard, J. Villeneuve, G. Srinivasan, and J.-L. Birck. High precision Mg isotope measurements of meteoritic samples by secondary ion mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 :67–76, 2013.

W. Lyra, S. J. Paardekooper, and M. M. MacLow. Orbital migration of low-mass planets in evolutionary radiative models : avoiding catastrophic infall. *The Astrophysical Journal Letters*, **715** :L68–L73, 2010.

G. J. MacPherson, J. M. Paque, E. Stolper, and L. Grossman. The origin and significance of reverse zoning in melilite from Allende type B inclusions. *The Journal of Geology*, **92** :289–305, 1984.

G. J. MacPherson, A. M. Davis, and E. K. Zinner. The distribution of aluminium-26 in the early Solar System - A reappraisal. *Meteoritics & Planetary Science*, **30** :365–386, 1995.

G. J. MacPherson, N. T. Kita, T. Ushikubo, E. S. Bullock, and A. M. Davis. High-precision ^{26}Al/^{27}Al isochron microchronology of the earliest Solar System. *41st Lunar and Planetary Science Conference*, Texas (USA), #2356, 2010.

A. Markowski, G. Quitté, A. N. Halliday, and T. Kleine. Tungsten isotopic compositions of iron meteorites : Chronological constraints vs. cosmogenic effects. *Earth and Planetary Science Letters*, **242** :1–15, 2006.

A. Markowski, G. Quitté, T. Kleine, A. N. Halliday, M. Bizzarro, and A. J. Irving. Hafnium-Tungsten chronometry of angrites and the earliest evolution of planetary objects. *Earth and Planetary Science Letters*, **262** :214–229, 2007.

K. D. McKeegan, M. Chaussidon, and F. Robert. Incorporation of short-lived ^{10}Be in a calcium-aluminum-rich inclusion from the Allende meteorite. *Science*, **289** :1334–1337, 2000.

H. Y. McSween, Jr. Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions from carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41** :1843–1860, 1977.

R. Middleton, J. Klein, G. M. Raisbeck, and F. Yiou. Accelerator Mass Spectrometry with ^{26}Al. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research*, **218** :430, 1983.

T. Montmerle, J. C. Augereau, M. Chaussidon, M. Gounelle, B. Marty, and A. Morbidelli. Solar system formation and early evolution : the first 100 million years. *Earth, Moon and Planets*, **98** :39–95, 2006.

A. Morbidelli, A. Crida, F. Masset, and R. P. Nelson. Building giant-planet cores at a planet trap. *Astronomy & Astrophysics*, **478** :929–937, 2008.

A. Morbidelli, W. F. Bottke, D. Nesvorny, and H. F. Levison. Asteroids were born big. *Icarus*, **204** :558–573, 2009.

A. Morbidelli, J. I. Lunine, D. P. O'Brien, S. N. Raymond, and K. J. Walsh. Building terrestrial planets. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **40** :251–275, 2012.

H. Nagahara. Evidence for secondary origin of chondrules. *Nature*, **292** :135–136, 1981.

H. Nagahara. Chondrules formed through incomplete melting of the pre-existing mineral clusters and the origin of chondrules. In *Chondrules and their origins*, pages 211–222. Lunar and Planetary Institute, 1983.

L. S. Nelson, M. Blander, S. R. Skaggs, and K. Keil. Use of CO2 laser to prepare chondrule-like spherules from supercooled molten oxide and silicate droplets. *Earth and Planetary Science Letters*, **14** :338–344, 1972.

T. L. Norris, A. J. Gancarz, D. J. Rokop, and K. W. Thomas. Half-Life of ^{26}Al. *Proceeding of the 14th Lunar and Planetary Science Conference, Journal of Geophysical Research*, **88** :B331, 1983.

D. P. O'Brien, A. Morbidelli, and H. F. Levison. Terrestrial planet formation with strong dynamical friction. *Icarus*, **184** :39–58, 2006.

A. Pack, , and H. Palme. Partitioning of Ca and Al between forsterite and silicate melt in dynamic systems with implications for the origin of Ca, Al-rich forsterites in primitive meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, **38** :1263–1281, 2003.

A. Pack, H. Yurimoto, and H. Palme. Petrographic and Oxygen-isotopic study of refractory forsterites from r-chondrite dar al gani 013 (R3.5-6), unequilibrated ordinary and carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68** :1135–1157, 2004.

F. A. Podosek, E. K. Zinner, G. J. MacPherson, L. L. Lundberg, J. C. Brannon, and A. J. Fahey. Correlated study of initial 87Sr/86Sr and Al/Mg isotopic systematics and petrologic properties in a suite of refractory inclusions from the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55** :1083–1110, 1991.

A. Prinzhofer, D. A. Papanastassiou, and G. J. Wasserburg. Samarium-neodymium evolution of meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56** :797–815, 1992.

L. Qin, N. Dauphas, M. Wadhwa, J. Masarik, and P. E. Janney. Rapid accretion and differentiation of iron meteorite parent bodies inferred from ^{182}Hf-^{182}W chronometry and thermal modeling. *Earth and Planetary Science Letters*, **273** :94–104, 2008.

G. Quitté, A. Markowski, C. Latkoczy, A. Gabriel, and A. Pack. Iron-60 heterogeneity and incomplete isotope mixing in the early solar system. *The Astrophysical Journal*, **720** :1215, 2010.

P. M. Radomsky and R. H. Hewins. Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54** :3475–3490, 1990.

E. R. Rambaldi. Relict grains in chondrules. *Nature*, **293** :558–561, 1981.

S. N. Raymond, D. P. O'Brien, A. Morbidelli, and N. A. Kaib. Building the terrestrial planets : constrained accretion in the inner Solar System. *Icarus*, **203** :644–662, 2009.

S.N. Raymond, T. Quinn, and J. I. Lunine. Making other earths : dynamical simulations of terrestrial planet formation and water delivery. *Icarus*, **168** :1–17, 2004.

S.N. Raymond, T. Quinn, and J. I. Lunine. Terrestrial planet formation in disks with varying surface density profiles. *The Astrophysical Journal*, **632** :670–676, 2005.

F. M. Richter, A. M. Davis, D. J. DePaolo, and E. B. Watson. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67** :3905–3923, 2003.

R. A. Rightmire, J. R. Simanton, and T. P. Kohman. Uber die Halbwertszeit des langlebigen ^{26}Al. *Physical Review*, **113** :1069, 1959.

A. E. Rubin and J. T. Wasson. Chondrules and matrix in the Ornans CO3 meteorite : possible precursor components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52** :425–432, 1988.

N. G. Rudraswami, T. Ushikubo, D. Nakashima, and N. T. Kita. Oxygen isotope systematics of chondrules in the Allende CV3 chondrite : High precision ion microprobe studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75** :7596–7611, 2011.

A. Ruzicka, H. Hiyagon, M. Hutson, and C. Floss. Relict olivine, chondrule recycling, and the evolution of nebular oxygen reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters*, **257** :274–289, 2007.

F. J. Ryerson, W. B. Durham, D. J. Cherniak, and W. A. Lanford. Oxygen diffusion in olivine : effect of oxygen fugacity and implications for creep. *Journal of Geophysical Research*, **94** : 4105–4118, 1989.

I. S. Sanders and G. J. Taylor. Implications of ^{26}Al in nebular dust : formation of chondrules by disruption of molten planetesimals. In A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth, editors, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, pages 915–932. ASP Conference Series, 2005.

Z. Sandor, W. Lyra, and C. P. Dullemond. Formation of planetary cores at Type I migration traps. *Astrophysical Journal Letters*, **728** :L9, 2011.

M. Schiller, J. A. Baker, and M. Bizzarro. ^{26}Al-^{26}Mg dating of asteroidal magmatism in the young Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74** :4844–4864, 2010.

M. Schönbächler, R. W. Carlson, M. F. Horan, T. D. Mock, and E. H. Hauri. Silver isotope variations in chondrites : volatile depletion and the initial ^{107}Pd abundance of the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72** :5330–5341, 2008.

E. R. D. Scott. Pallasites - metal composition, classification and relationships with iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41** :349–360, 1977.

E. R. D. Scott and A. N. Krot. Chondrites and their Components. In H. D. Holland, K. K. Turekian, and A. M. Davis, editors, *Treatise on Geochemistry, Vol. 1, Meteorites, Comets and Planets*, pages 143–200. Elsevier, 2003.

E. R. D. Scott and A. N. Krot. Chondritic meteorites and the high-temperature nebular origins of their components. In A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth, editors, *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, pages 15–53. ASP Conference Series, 2005.

E. R. D. Scott and I. S. Sanders. Implications of the carbonaceous chondrite Mn-Cr isochron for the formation of early refractory planetesimals and chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73** :5137–5149, 2009.

E. R. D. Scott and G. J. Taylor. Chondrules and other components in C, O, and E chondrites : similarities in their properties and origins. *Proceedings of the 14^{th} Lunar and Planetary Science Conference, Journal of Geophysical Research*, **88** :275–286, 1983.

D. W. Sears, S. Huang, and P. H. Benoit. Open-system behaviour during chondrule formation. In R. H. Hewins, R. H. Jones, and Scott E. R. D., editors, *International conference : Chondrules and the protoplanetary disk*, pages 221–231. Cambridge University Press, 1996.

F. H. Shu, H. Shang, and T. Lee. Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science*, **271** : 1545–1552, 1996.

F. H. Shu, H. Shang, A. E. Glassgold, and T. Lee. X-rays and fluctuating X-winds from protostars. *Science*, **277** :1475–1479, 1997.

F. H. Shu, S. H. Shang, M. Gounelle, A. E. Glassgold, and T. Lee. The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *The Astrophysical Journal*, **548** :1029–1050, 2001.

A. Shukolyukov and G. W. Lugmair. ^{60}Fe in eucrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **119** : 159–166, 1993.

A. Shukolyukov and G. W. Lugmair. Manganese-chromium isotope systematics of carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **250** :200–213, 2006.

J. I. Simon and E. D. Young. Resetting, errorchrons and the meaning of canonical Cai initial ^{26}Al/^{27}Al values. *Earth and Planetary Science Letters*, **304** :468–482, 2011.

E. Stolper and J. M. Paque. Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende : The effects of cooling rate and maximum temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50** : 1785–1806, 1986.

T. D. Swindle and F. A. Podosek. Iodine-xenon dating. In J. F. Kerridge and M. S. Matthews, editors, *Meteorites and the Early Solar System*, pages 1127–1146. Tucson : University of Arizona Press, 1988.

H. Tang and N. Dauphas. Abundance, distribution and origin of ^{60}Fe in the solar protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters*, **359** :248–263, 2012.

J. H. Thomas, R. L. Rau, R. T. Skelton, and R. W. Kavanagh. Half-life of ^{26}Al. *Physical Review*, **C30** :385, 1983.

E. T. Tipper, P. Louvat, F. Capmas, A. Galy, and J. Gaillardet. Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. *Chemical Geology*, **257** :65–75, 2008.

L. Tissandier, G. Libourel, and F. Robert. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*, **37** :1377–1389, 2002.

M. Touboul, T. Kleine, B. Bourdon, H. Palme, and R. Wieler. Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals. *Nature*, **450** :1206–1209, 2007.

A. Trinquier, J. L. Birck, C. J. Allègre, C. Göpel, and D. Ulfbeck. ^{53}Mn-^{53}Cr systematics of the early solar system revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72** :5146–5163, 2008.

F. Ulff-Møller, B.-G. Choi, A. E. Rubin, J. Tran, and J. T. Wasson. Paucity of sulfide in a large slab of Esquel : new perspectives on pallasite formation. *Meteoritics & Planetary Science*, (**33**) : 221–227, 1998.

J. Villeneuve, M. Chaussidon, and G. Libourel. Homogeneous distribution of ^{26}Al in the Solar System from the Mg isotopic composition of chondrules. *Science*, **325** :985–988, 2009.

J. Villeneuve, M. Chaussidon, and G. Libourel. Magnesium isotopes constraints on the origin of Mg-rich olivines from the Allende chondrite : Nebular versus planetary ? *Earth and Planetary Science Letters*, **301** :107–116, 2011.

G. J. Wasserburg and D. A. Papanastassiou. Some short-lived nuclides in the early solar system - A connection with the placental ISM. In C. A. Barnes, D. D. Clayton, and D. N. Schramm, editors, *Essays in Nuclear Astrophysics*, pages 77–140. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1982.

S. J. Weidenschilling. Were asteroids born big ? an alternative scenario. Texas (USA), #1453, 2010. *41st Lunar Planet. Sc. Conf.*

S. Weinbruch, E. K. Zinner, A. El Goresy, I. M. Steele, and H. Palme. Oxygen isotopic composition of individual olivine grains from the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57** : 2649–2661, 1993.

S. Weinbruch, H. Palme, and B. Spettel. Refractory forsterite in primitive meteorites : condensates from the solar nebula ? *Meteoritics*, **35** :161–171, 2000.

M. K. Weisberg, T. J. McCoy, and A. N. Krot. Systematics and Evaluation of Meteorite Classification. In D. S. Lauretta and H. Y. McSween, editors, *Meteorites and the early solar system II*, pages 19–52. The University of Arizona Press, 2006.

G. W. Wetherill. Why isn't Mars as big as Earth ? Texas (USA), #1495, 1991. *22nd Lunar Planet. Sc. Conf.*

U. Wiechert, A. N. Halliday, D. C. Lee, G. A. Snyder, L. A. Taylor, and D. Rumble. Oxygen isotopes and the Moon-forming giant impact. *Science*, **294** :345–348, 2001.

J. A. Wood. Unresolved issues in the formation of chondrules and chondrites. In R. H. Hewins, R. H. Jones, and Scott E. R. D., editors, *International conference : Chondrules and the protoplanetary disk*, pages 55–70. Cambridge University Press, 1996.

J. A. Wood and B. B. Holmberg. Constraints placed on the chondrule-forming process by Merrihueite in the Mezö-Madaras chondrite. *Icarus*, **108** :309–324, 1994.

Q. Z. Yin, S. B. Jacobsen, K. Yamashita, J. Blichert-Toft, P. Telouk, and F. Albarede. A short timescale for terrestrial planet formation from Hf–W chronometry of meteorites. *Nature*, **418** : 949–952, 2002.

S. Yoneda and L. Grossman. Condensation of CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 liquids from cosmic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **5**9 :3413–3444, 1995.

E. D. Young and A. Galy. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. *Reviews in mineralogy and cosmochemistry*, **55** :197–230, 2004.

Table des figures

1.1 Le modèle standard de la nébuleuse solaire. Différentes étapes ont été nécessaires pour construire l'architecture du Système Solaire tel que nous le connaissons. Les échelles de temps pour passer des poussières de la nébuleuse aux planètes, en passant par les planétésimaux et les embryons planétaires, restent cependant mal connues. 13

1.2 Les radioactivités éteintes ont permis d'apporter quelques contraintes de temps sur les grands processus jalonnant l'histoire du Système Solaire. Pour les cosmochimistes, le temps t=0, correspondant à la transition des étoiles de classe I vers des étoiles de classe II, aurait été marqué par la condensation des poussières. Puis l'agglomération en des grains de taille millimétrique à centimétrique se serait faite en moins de 50 ka après la condensation, ces objets étant préservés dans le disque pendant environ 4 Ma. S'en serait suivie la formation de planétésimaux, pendant quelques millions d'années. Les processus de "runaway et oligarchic growth" auraient ensuite conduit à la formation d'embryons planétaires de la taille de Mars, sur une échelle de temps de quelques millions d'années. La Terre, quant à elle, se serait formée par croissance chaotique, sur une échelle de temps de quelques dizaines de millions d'années. [Dauphas and Chaussidon, 2011] 16

1.3 Classification des météorites. Les proportions indiquées ont été calculées d'après les données de Krot et al. [2003]. 19

1.4 Scott and Krot [2003] ont compilé les abondances relatives en inclusions réfractaires, chondres, Fe-Ni métal et matrice, permettant de différencier les différents groupes de chondrites. a : rapport moyen des éléments lithophiles réfractaires (Ca, Al et Ti) par rapport au magnésium, et normalisé aux chondrites CI. b : inclut les fragments de chondres et les minéraux silicatés isolés. c : inclut les fragments constitués de grains fins, constituant l'ensemble de la matrice pour les chondrites CH et CB. d : basée sur 918 chutes de météorites différenciées et de chondrites classées [Grady, 2000]. 20

1.5 Composition en roche totale des principaux types de CAIs, projetées à partir du spinelle ($MgAl_2O_4$) dans un plan Al_2O_3-Mg_2SiO_4-Ca_2SiO_4. Abbréviations : Sp-Hib = sphérules de spinelle et d'hibonite, Hib-Pyx = sphérules d'hibonite et de pyroxène, FoB = CAI de type B à bordure de forstérite, Cor = corindon, Gro = grossite, An = anorthite, Di = diopside, Mel = mélilite (Geh = gehlenite + Åk = åkermanite), Mo = monticellite, Fo = forsterite, L = liquide. 21

1.6 Davis and Richter [2003], d'après Yoneda and Grossman [1995], ont prédit la séquence de condensation d'un gaz de composition solaire pour une pression totale de 10^{-3} atm. 21

1.7 Images en électrons rétrodiffusés de chondres porphyriques des météorites Mokoia (CV3) et Semarkona (LL3.0), avec des type I (a à c) et des type II (d à f). La proportion en pyroxène croît du haut (type A) vers le bas (type B). Abbréviations : ol = olivine, opx = orthopyroxène, mes = mésostase et m = Fe-Ni métal. (extrait de la thèse de J. Villeneuve, CRPG-CNRS, 2010) 23

1.8 Images en électrons rétrodiffusés (a à e) et microscope optique (f) de chondres à olivine barrée des météorites Allende (CV3, a) et Semarkona (LL3.0, b), de chondres à pyroxène radié de la météorite Semarkona (c à e) et de chondres cryptocristallins de la météorite ALH 78119 (f, Lauretta et al. [2006]). (extrait de la thèse de J. Villeneuve, CRPG-CNRS, 2010) 24

1.9 Modèle de formation des chondres de type I proposé par Libourel and Krot [2007]. Suite à un événement de chauffe, l'assemblage d'olivine et de métal issu d'un planétésimal différencié va interagir avec le gaz nébulaire. L'enrichissement en éléments volatils et modérément volatils (Si) qui s'en suit va entraîner la dissolution des grains d'olivines reliques, pour former une nouvelle phase minérale, l'orthopyroxène. 27

1.10 Shu et al. [1996, 1997, 2001] ont proposé le modèle du vent X pour expliquer la formation des CAIs et des chondres. Les CAIs et les chondres auraient été projetés vers la région d'accrétion des chondrites le long des lignes de champ magnétique, sous l'effet du vent X. 29

1.11 Scott and Krot [2005] ont proposé une formation des CAIs et des chondres suite à la propagation d'ondes de choc dans le disque d'accrétion. 30

1.12 Le nombre d'atomes d'un isotope radioactif décroît dans le temps suivant une loi de type exponentielle. 31

1.13 Principe de la méthode isochrone pour un chronomètre absolu, dans le cas d'une isochrone interne (i.e. entre différents minéraux d'un même objet). A l'état initial, les quatre minéraux A, B, C et D ont le même rapport isotopique $\left(\frac{F}{F_S}\right)_0$, mais des rapports de concentration $\left(\frac{P}{F_S}\right)_0$ différents. En système fermé, l'isotope père radioactif (P*) se désintègre en isotope fils radiogénique (F), et les rapports évoluent de manière à définir une isochrone permettant d'accéder à l'âge de fermeture du système (t). 32

1.14 Variations de la température de fermeture du système en fonction de la température initiale, dans les mélilites, pour une vitesse de refroidissement de 0.5°C/h [Ito and Ganguly, 2009]. 33

1.15 Principe de la méthode isochrone pour les radioactivités éteintes. L'isochrone donne ici accès au rapport isotopique $\left(\frac{P}{F_S}\right)_0$, au moment de la fermeture du système. . . 35

1.16 La courte demi-vie des chronomètres relatifs induit une décroissance rapide du rapport $\left(\frac{P}{F_S}\right)$, ce qui permet de différencier des événements ayant eu lieu tôt dans l'histoire du Système Solaire. 35

1.17 Les radioactivités éteintes ne sont valables que sur une période équivalente à 6-7 fois leur demi-vie. 37

1.18 Âges donnés par les chronomètres absolu (U-Pb) et relatifs (^{53}Mn-^{53}Cr et ^{26}Al-^{26}Mg) pour les CAIs, chondres et angrites (figure adaptée de Scott and Sanders [2009]). Les lignes verticales symbolisent les deux points de calage (voir texte). Les abréviations des noms des météorites sont les suivantes : SAH pour Sahara 99555, D'O pour D'Orbigny, LEW pour Lewis 86010, Ef pour Efremovka, All pour Allende. LL, CR, CO, CV, CB font référence à différents groupes de chondrites. Les figurés pleins correspondent aux données récentes de Connelly et al. [2012], corrigées de l'uranium pour les CAIs. 38

1.19 Les différentes voies de désintégration de l'^{26}Al. 40

1.20 Détermination des âges modèles de cristallisation des olivines par comparaison des δ^{26}Mg* mesurés dans les olivines avec la courbe de croissance du Système Solaire pour les isotopes du magnésium (courbe violette). Cette dernière est calée par le rapport $(^{26}\mathrm{Al}/^{27}\mathrm{Al})_i$ et le $(\delta^{26}\mathrm{Mg}^*)_i$, déterminés par des analyses en roche totale de CAIs de la météorite Allende (losange violet, $5.23(\pm0.13)\times10^{-5}$ et -0.040(±0.029)‰, [Jacobsen et al., 2008]), et est calculée pour un rapport ^{27}Al/^{24}Mg chondritique de 0.101 [Lodders, 2003]. Le δ^{26}Mg* mesuré peut être interprété de différentes manières, selon l'environnement de formation considéré pour les olivines (cf. texte). 42

1.21 Les mesures effectuées par sonde ionique avant 1995 dans des CAIs et des minéraux riches en Al de chondrites carbonées ont permis de discriminer un rapport $^{26}Al/^{27}Al$ canonique de $\sim 4.5\times10^{-5}$ [MacPherson et al., 1995]. 46

1.22 Les mesures des compositions isotopiques en Mg à haute précision dans des CAIs primaires ont permis de raffiner le rapport initial $(^{26}Al/^{27}Al)_0$ à $\sim 5.2\times10^{-5}$ [Jacobsen et al., 2008, MacPherson et al., 2010]. L'étude, associant mesures dans des CAIs primaires et ignées, montre qu'il a fallu moins de 50 000 ans pour passer de poussières de taille micrométrique à des objets de taille centimétrique [MacPherson et al., 2010]. 48

2.1 Photographie de colonnes contenant des résines échangeuses d'ions. 56

2.2 Pics d'élution montrant la bonne séparation chimique du Mg des autres éléments constitutifs de la matrice par chromatographie sur résines échangeuses d'ions. . . . 59

2.3 Principe général d'un spectromètre de masse. 60

2.4 Principe de fonctionnement d'une torche à plasma. (a) est d'après Bouchoux and Sablier [2005]. 61

2.5 Schéma d'un duoplasmatron [image courtesy of CAMECA]. 62

2.6 Bombardement par un faisceau d'ions primaires pour extraire les ions qui composeront le faisceau secondaire à analyser. 62

2.7 Les systèmes de détection : (a) une cage de Faraday, (b) un multiplicateur d'électrons. 64

2.8 Illustration de ce qu'est la résolution en masse, d'après Bouchoux and Sablier [2005]. 66

2.9 La visualisation du pic se fait en balayant le champ magnétique pour faire passer le pic devant la fente collecteur. Ainsi, quand le faisceau entre dans la fente collecteur, le signal augmente, jusqu'à atteindre un plat de pic quand le faisceau entre entièrement dans la fente. Le signal finit par rediminuer quand le faisceau ressort. . 67

2.10 Différence de forme de pics obtenus lors d'analyses par HR-MC-ICPMS sur la masse 26 (courbe bleue) entre la basse résolution de masse pour laquelle un épaulement est visible occasionnellement (a), et la moyenne résolution pour laquelle l'interférence sur la masse 26 a disparu (b). 68

2.11 Forme des pics obtenus lors de mesures de compositions isotopiques en Mg par MC-SIMS. 68

2.12 Evolution sur 24 heures du bruit de fond des cages de Faraday de la sonde ionique 1280 HR2, avec une résistance 10^{10} Ω sur la L'2 et une 10^{11} Ω sur la H1 (a) et du spectromètre de masse à source plasma Neptune, avec des résistances 10^{11} Ω sur toutes les cages de Faraday (b). 71

2.13 La correction des variations du bruit de fond des cages de Faraday a deux effets notables. D'une part, les valeurs de δ^{25}Mg (points noirs) et δ^{26}Mg (non montrées ici) se trouvent modifiées, l'effet étant plus visible sur les minéraux pauvres en Mg (pyroxène, spinelle) comparés aux minéraux riches en Mg (olivines). D'autre part, cette correction modifie également les valeurs de Δ^{26}Mg (carrés blancs), cette correction indépendante de la masse résultant des différences d'abondances relatives (et donc d'intensités secondaires) entre les différents isotopes du Mg [Luu et al., 2013]. 72

2.14 Exemple de loi de fractionnement instrumental, calibrée lors d'une session d'analyses par MC-SIMS en utilisant des matériaux de référence aux compositions chimiques variables (olivine de San Carlos, spinelle de Burma, verre pyroxénique). La pente et l'intercept sont calculés en utilisant le logiciel Isoplot 3.00 [Ludwig, 2003]. Les valeurs de $\ln(\alpha_{inst}^{25/24})$ présentent de larges variations qui reflètent en fait d'importants effets de matrice, liés à des différences, selon le minéral considéré, dans les énergies de vibration des liaisons dans lesquelles les isotopes du Mg sont impliqués [Luu et al., 2013]. 74

2.15 En spectrométrie de masse à source plasma, le fractionnement instrumental peut fortement dériver au cours du temps. 75

2.16 La technique du bracketing, utilisée pour contrôler la dérive du fractionnement instrumental lors des analyses par HR-MC-ICPMS. 76

2.17 Exemples de couples (β_{inst}-b) caractérisant la loi de fractionnement instrumental pour une séquence analytique donnée. 80

2.18 Comparaison entre les compositions isotopiques (δ^{26}Mg, δ^{25}Mg et Δ^{26}Mg) des standards (DSM-3, Paris-1, Cambridge-1, Be-N) obtenues par la méthode développée au cours de cette étude (losanges) et par celle de Young and Galy [2004] (ronds). Les barres d'erreur ne sont pas visibles en (a) et (b) car elles sont plus petites que la taille du figuré. 83

2.19 Reproductibilité externe obtenue lors des analyses par MC-SIMS [Luu et al., 2013], sur des standards terrestres (olivine de San Carlos et spinelle de Burma) et synthétique (pyroxène). 85

2.20 Reproductibilité externe obtenue lors des analyses par HR-MC-ICPMS. a. Sur des solutions pures de magnésium (DSM-3, Paris 1, Cambridge 1). b. Sur un géostandard passé en chimie (le basalte terrestre Be-N). 86

3.1 Les datations existantes ne s'accordent pas sur l'âge de formation des chondres : (a) décalée de 1 à 4 Ma par rapport aux CAIs comme suggérées par les isochrones minérales ^{26}Al ou (b) contemporaine à la formation des CAIs comme suggérées par des datations Pb-Pb récentes ? 104

3.2 Images en électrons rétrodiffusés de certains chondres analysés au cours de cette thèse, pour leur composition isotopique en Mg (δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et δ^{26}Mg*), en roche totale et en in-situ. Les ellipses rouges représentent les points de sonde ionique. . . 104

3.3 L'isochrone ^{26}Al en roche totale mise en évidence dans cette étude de 14 chondres de la météorite Allende (CV3) se caractérise par une pente $(^{26}Al/^{27}Al)_{b.i.}$ de $1.20(\pm0.13)\times10^{-5}$ et un initial $(\delta^{26}Mg^*)_{b.i.}$ de -0.005(±0.012)‰ (MSWD = 0.92). 105

3.4 L'ensemble des données de chondres disponibles montre qu'aucun chondre ne se situe en-dessous de l'isochrone définie dans notre étude (cf. Fig. 3.3). La formation des chondres a ainsi pu débuter en même temps que celle des CAIs, mais ne s'est pas étendue au-delà de 1.52(±0.12) Ma après les CAIs. Les diamants bleus correspondent aux données de notre étude, les carrés verts aux données de Galy et al. [2000], les triangles violets à celles de Bizzarro et al. [2004] et les ronds rouges aux données de Villeneuve et al. [2009]. 106

3.5 (a) Exemple d'une isochrone minérale ^{26}Al de chondre, définie par les diamants noirs. A noter que la donnée en roche totale (diamant blanc) s'aligne parfaitement sur cette isochrone minérale. (b) De manière générale, les isochrones minérales (traits pleins) présentent des pentes inférieures ou égales à celle de l'isochrone en roche totale (pointillés bleus), comme attendu. 107

3.6 Ages modèles ^{26}Al d'extraction des précurseurs des chondres du gaz nébulaire. Ces âges modèles sont obtenus à partir de la pente et de l'initial des isochrones minérales et par comparaison avec la droite d'évolution théorique des isotopes du Mg dans le Système Solaire. La pente du chemin d'évolution rétrograde est donnée par le rapport $^{27}Al/^{24}Mg$ en roche totale. La condensation des précurseurs des chondres semble avoir débuté dans la continuité de celle des CAIs et duré sur une période d'environ 1.5 Ma. 108

3.7 Dans les météorites, les olivines réfractaires sont présentes soit (a) à l'intérieur des chondres, soit (b) de manière isolée dans la matrice. Les deux exemples présentés ici sont des forstérites de la météorite Allende (CV3). 109

3.8 Le déséquilibre isotopique observé entre les différents minéraux a permis de mettre en évidence le caractère relique des olivines réfractaires dans certains chondres [Chaussidon et al., 2008]. 110

3.9 Histogramme de distribution des valeurs de Δ^{17}O reportées pour 22 olivines réfractaires (12 olivines isolées dans la matrice et 10 olivines contenues dans des chondres porphyriques de type I) de la météorite Allende. 110

3.10 Les olivines réfractaires montrent des valeurs de Δ^{26}Mg comprises entre -0.078(±0.019)‰ et +0.150(±0.012)‰, dans l'ensemble plus positives que l'initial du Système Solaire et les initiaux des chondres. 111

3.11 Les excès en ^{26}Mg mesurés dans les olivines réfractaires, et hérités de leur liquide parent, ont pu se développer très rapidement dans ces liquides parents si ces derniers se sont condensés à partir du gaz nébulaire très tôt : moins de 110 ka sont nécessaires ($\approx$ 42 ka en moyenne) si les liquides parents se sont condensés en même temps que les CAIs. 113

3.12 La tendance positive observée entre les valeurs de Δ^{26}Mg et Δ^{17}O de nos olivines réfractaires reflète-t-elle un processus de mélange ? 113

3.13 Les olivines réfractaires pourraient avoir cristallisé à partir d'un liquide issu de la fusion d'analogues de chondres alumineux, ayant réagi avec un gaz nébulaire appauvri en ^{16}O par rapport au gaz canonique. 114

3.14 (a) Kruijer et al. [2012] ont étudié la systématique Hf-W dans des météorites de fer, essentiellement ici celles caractérisées par un faible âge d'exposition aux rayons cosmiques. L'âge de formation du noyau associé à la valeur ϵ^{182}W moyenne pour les groupes IIAB, IIIAB et IVA indique une différenciation métal-silicate dans les premiers 1.5 Ma après la formation des CAIs. (b) Les premières générations de planétésimaux ont donc pu s'accréter et se différencier très tôt dans le disque, mais également se fragmenter dans la foulée, en moins de 2 Ma [Bottke et al., 2006]. . . 115

3.15 Hypothèse d'un modèle d'évolution à deux stades pour la ségrégation du métal : un objet de composition totale chondritique (CHUR) va se différencier de manière instantanée, pour donner un noyau métallique entouré d'un manteau silicaté. En faisant l'hypothèse que la cristallisation des olivines et la ségrégation du métal ont eu lieu de manière synchrone et l'Al étant incompatible dans l'olivine, les excès en ^{26}Mg mesurés dans les olivines de ESP seraient alors effectivement hérités du moment de la différenciation métal-silicate du corps parent de ESP (le magnésium se concentrant dans la partie silicatée). 116

3.16 Compositions isotopiques en Mg des olivines de la pallasite Eagle Station (cette étude) et de 4 " Main Group pallasites " [Baker et al., 2012]. Les olivines de ESP montrent un δ^{26}Mg* cohérent entre les mesures par MC-SIMS (-0.011($\pm$0.009)‰, 2 s.e., n = 26, diamants bleus) et celles par HR-MC-ICPMS (0.000($\pm$0.006)‰, 2 s.e., n = 63, diamants verts). La moyenne des deux jeux de données donne un $(\delta^{26}\text{Mg}^*)^{SIMS+ICP}_{moyen}$ de -0.003($\pm$0.005)‰ (2 s.e., n = 89). Cette valeur est légèrement plus positive que le δ^{26}Mg* de -0.012($\pm$0.002)‰ reporté par Baker et al. [2012] pour les olivines de quatre différentes Main Group pallasites (ronds noirs). 117

3.17 Les excès en ^{26}Mg peuvent se développer très rapidement dans le liquide silicaté parent, à la condition que la différenciation sur le corps parent se soit faite très tôt dans l'histoire du Système Solaire. 118

A.1 Première étape d'élution du magnésium sur une résine anionique AG®1-X8 en HCl 9N. 207

A.2 Deuxième étape d'élution du magnésium sur une résine cationique AG®50W-X12, avec passages successifs de HF 0.5N, HCl 0.4N et HCl 1N. 208

A.3 Variations sur la journée du 28 février 2012 du bruit de fond des trois cages de Faraday servant à mesurer les isotopes du Mg à la sonde ionique 1280 HR2 du CRPG-CRNS Nancy. 209

A.4 Variations sur la journée du 21 octobre 2012 du bruit de fond des trois cages de Faraday servant à mesurer les isotopes du Mg sur le Neptune de l'IPG Paris. . . . 210

A.5 Effet de la correction des variations du bruit de fond des cages de Faraday, par interpolation linéaire, sur les δ^{25}Mg, δ^{26}Mg et Δ^{26}Mg mesurés par MC-SIMS dans trois minéraux standards (olivine de San Carlos, spinelle de Burma et verre pyroxénique). 211

A.6 Exemple de fractionnement instrumental en MC-SIMS, calibré au cours d'une session analytique courant décembre 2011, en utilisant des matériaux de référence aux compositions chimiques variables (olivine de San Carlos, spinelle de Burma et verre pyroxénique. 212

A.7 Exemples de trois sessions analytiques sur le Neptune de l'IPG Paris au cours desquelles le fractionnement isotopique instrumental a dérivé plus ou moins fortement au cours du temps. Au sein d'une même séquence, 20 minutes séparent deux données successives. 213

A.8 Effet de l'ajustement de la loi de fractionnement instrumental pour garder le Δ^{26}Mg des standards de bracket moyenné sur une séquence (ici celle du 18 avril 2012) égal à 0.0000 ‰. Pour rappel, les rapports ^{26}Mg/^{24}Mg et ^{25}Mg/^{24}Mg vrais du DSM-3 utilisés sont de 0.139863 et 0.126887, respectivement. 214

A.9 Compositions isotopiques en Mg de trois solutions pures de Mg (DSM-3, Paris-1 et Cambridge-1) et d'un standard de roche (le basalte Be-N), obtenues en déterminant la loi de fractionnement instrumental reliant les δ^{25}Mg et δ^{26}Mg dans le diagramme des trois isotopes du Mg. A noter que les valeurs de Δ^{26}Mg moyennées correspondent ici à des moyennes pondérées. 215

A.10 Compositions isotopiques en Mg de trois solutions pures de Mg (DSM-3, Paris-1 et Cambridge-1) et d'un standard de roche (le basalte Be-N), obtenues suivant la méthode de Young and Galy [2004] consistant à utiliser la notation δ' pour linéariser la loi de fractionnement instrumental. 216

A.11 Compositions isotopiques en Mg des standards selon la loi de fractionnement isotopique instrumental considérée, pour une séquence donnée (18 avril 2012). A noter que les valeurs de Δ^{26}Mg moyennées correspondent ici à des moyennes pondérées. 217

B.1 Compositions isotopiques en Mg et rapports $^{27}Al/^{24}Mg$ des olivines de la pallasite Eagle Station, mesurés sur 2 grains séparés (ESP 1 et ESP 2) et deux zones d'une section polie (ESP-M 1 et ESP-M 2), avec la sonde ionique ims 1280 HR2 du CRPG-CNRS (Nancy). 221
B.2 Compositions isotopiques en Mg des olivines de la pallasite Eagle Station, mesurées sur 4 aliquotes (ESP C2, ESP C3, ESP C4 et ESP C5) passées sur 4 jeux de colonnes différents, avec le Neptune de l'IPG Paris. 222

C.1 Photos des chondres pour lesquels seules les mesures en roche totale ont été présentées dans le papier. 225
C.2 Différents points de mesure ont été réalisés avec la sonde électronique CAMECA SX 50 (Service Camparis, Jussieu) afin de déterminer la teneur en forstérite des olivines présentes dans les chondres. 226
C.3 Les rapports $^{27}Al/^{24}Mg$ des chondres ont été mesurés, sur une aliquote de la solution-mère obtenue après dissolution du chondre dans un mélange d'acides concentrés ($HF+HNO_3$), par ICP au service SARM (CRPG-CNRS Nancy). 226
C.4 Composition isotopique en Mg en roche totale des chondres analysés au cours de cette thèse. Les valeurs de $\delta^{26}Mg^*$ regroupent des analyses sur le Neptune de l'IPG Paris et sur le Neptune Plus du CRPG-CNRS Nancy, alors que seules les mesures de l'IPG Paris ont été gardées concernant les valeurs de $\delta^{25}Mg$, les effets de matrice étant mieux contrôlés. 227
C.5 Ensemble des données permettant de définir les isochrones ^{26}Al minérales pour chaque chondre. Les données en roche totale sont également fournies. Les abréviations sont les suivantes : ol pour olivine, px pour pyroxène. 228
C.6 Suite du tableau C5. 229

D.1 Chimie des olivines isolées dans la matrice d'Allende (n = 12). Les mesures ont été obtenues par sondes électroniques CAMECA SX 50 (Service Camparis, Jussieu) et (Mainz). 237
D.2 Chimie des olivines présentes dans les chondres porphyritiques de type I d'Allende (n = 10). Les mesures ont été obtenues par sondes électroniques CAMECA SX 50 (Service Camparis, Jussieu) et (Mainz). 238
D.3 Compositions isotopiques en Mg et rapports $^{27}Al/^{24}Mg$ des olivines isolées dans la matrice de la météorite Allende, mesurés par les sondes ioniques CAMECA ims 1270 et ims 1280 HR2 (CRPG-CNRS Nancy). 239
D.4 Compositions isotopiques en Mg et rapports $^{27}Al/^{24}Mg$ des olivines contenues dans les chondres porphyritiques de type I de la météorite Allende, mesurés par les sondes ioniques CAMECA ims 1270 et ims 1280 HR2 (CRPG-CNRS Nancy). 240

Liste des tableaux

1.1 Abondances des différentes classes de chondres dans les chondrites ordinaires (OCs). 25

1.2 Paramètres de la loi d'Arrhénius D = $D_0 \times e^{-E/(RT)}$ déterminés expérimentalement par Ito and Ganguly [2009]. 33

1.3 Tableau récapitulant les radiochronomètres de courte période couramment utilisés en cosmochimie. a : l'isotope père était présent au moment de la formation du Système Solaire et son abondance initiale a été mesurée précisément dans certains composants primitifs des météorites. b : il existe des preuves fortes de la présence de l'isotope père, même si son abondance initiale n'est pas encore connue avec certitude. c : la présence de l'isotope père a été signalée dans certaines études, mais son existence ne fait pas encore l'unanimité. 36

1.4 Ages ^{207}Pb-^{206}Pb reportés par différents laboratoires pour des CAIs contenues dans les chondrites carbonées CV3. 39

1.5 Abondance naturelle des différents isotopes du Mg. 41

2.1 Illustration du modèle des plateaux : la migration de 64mg d'un soluté (K=1) dans une colonne est schématisée par un tableau de N lignes (plateaux théoriques) et n colonnes (équilibres successifs). 57

2.2 Procédure de chimie utilisée pour séparer le Mg des autres éléments constitutifs de la matrice de l'échantillon. 58

2.3 Exemples de couples (β_{inst}-b) caractérisant la loi de fractionnement instrumental pour une séquence analytique donnée. 79

2.4 Compositions isotopiques en Mg des trois solutions pures de Mg (DSM-3, Paris-1, Cambridge-1) et du basalte terrestre (Be-N, dont trois aliquotes d'une même solution-mère ont été passées en chimie sur trois jeux de colonnes différents pour contrôler la reproductibilité de la séparation chimique du Mg) utilisés comme standards dans cette étude. Elles ont été obtenues a) suivant l'approche développée au cours de ce travail et consistant à déterminer et utiliser la loi de fractionnement instrumental qui relie les δ^{25}Mg et δ^{26}Mg dans un diagramme des trois isotopes du Mg, ou b) suivant l'approche développée par Young and Galy [2004] et consistant à utiliser la notation δ' linéarisant la loi de fractionnement instrumental. A noter que dans le tableau (a), les valeurs moyennes de Δ^{26}Mg correspondent à des moyennes pondérées. 82

2.5 Compositions isotopiques en Mg des standards selon la loi de fractionnement instrumental considérée pour une séquence analytique donnée. Les différents couples (β_{inst}-b) considérés sont ceux reportés dans la table 2.3. Quel que soit le couple (β_{inst}-b) considéré, les valeurs finales de δ^{26}Mg, δ^{25}Mg et Δ^{26}Mg restent inchangées, aux barres d'erreur près. A noter que ces dernières sont de ± 0.05 ‰, ± 0.03 ‰ et ± 0.02 ‰ pour les δ^{26}Mg, δ^{25}Mg et Δ^{26}Mg, respectivement. 84

A.12 Interférences possibles aux masses des isotopes du magnésium. L'exposant "x-y" indique que l'espèce ionique a subi un échange une perte de charge après collision, passant d'une charge initiale x+ à une charge finale y+. Pour ces espèces, la masse réelle est obtenue en multipliant la masse de l'espèce chargée une fois, par le facteur (m/n^2) pour lequel (m) et (n) correspondent aux charges initiale et finale, respectivement. Les pointillés indiquent la masse M par rapport à laquelle la résolution en masse ($M/\Delta M$) est donnée. Un $M/\Delta M$ négatif signifie que , alors qu'un $M/\Delta M$ positif indique 218

Datation à haute précision par l'^{26}Al de l'histoire du disque d'accrétion

Une période intéressante de l'histoire précoce du système solaire est celle du disque, i.e. la période pendant laquelle se déroule la plupart des processus qui vont conduire du mélange de gaz et de poussières nébulaires à des grains et des planétésimaux, qui seront à un stade ultérieur le matériel de départ pour la formation des embryons planétaires et des planètes. Les témoins de cette époque sont les constituants des météorites primitives (chondrites), principalement les inclusions réfractaires (CAIs) et les chondres. Une des questions centrales dans la compréhension des processus à l'origine des CAIs et des chondres est celle du temps. Les travaux récents de Johan Villeneuve ont permis de démontrer que l'^{26}Al et les isotopes du Mg étaient distribués dans le disque d'accrétion à un niveau d'homogénéité permettant d'utiliser le système ^{26}Al-^{26}Mg comme le chronomètre le plus précis qui soit des évènements qui se sont déroulés lors des 2 ou 3 premiers millions d'années du disque.

Le but de cette thèse a été de reprendre toute l'étude de l'^{26}Al avec des mesures de plus haute précision que les mesures existantes, en associant les mesures in-situ (sonde ionique) et en roche totale (HR-MC-ICPMS). Les développements analytiques mis en place pour mesurer les compositions isotopiques en Mg ont été appliqués à l'étude d'olivines réfractaires et de chondres de la météorite Allende, et d'olivines de la pallasite Eagle Station. L'ensemble des données a permis d'apporter des éléments de réponse sur les âges de formation des chondres et de leurs précurseurs, et sur l'origine des olivines réfractaires riches en Mg et la possibilité que celles-ci figurent parmi les précurseurs des chondres.

Mots clés : histoire du système solaire primitif, chronologie isotopique, système ^{26}Al-^{26}Mg, spectrométrie de masse.

^{26}Al high precision dating to constrain the disk accretion history

The disk history is a very interesting period of the early Solar System history, i.e. the period during which occurred most of the processes leading from the mixing of nebular gas and dust to grains, and then planetesimals, which will then constitute the starting material for formation of planetary embryos and terrestrial planets. The witnesses of this period that we have in the laboratory are the chondrite constituents, mostly refractory inclusions (CAIs) and chondrules. One of the central questions regarding the processes leading to the formation of CAIs and chondrules is the timing. Villeneuve et al. (2009, 2011) have shown that Al and Mg isotopes were homogeneously distributed in the accretion disk, at a level allowing the use of the ^{26}Al-^{26}Mg system as the most precise short-lived chronometer to constrain the 2 or 3 first million years of the disk history.

My PhD project aimed at reconsidering the ^{26}Al study with more precise measurements, and by combining in-situ (by MC-SIMS) and bulk (by HR-MC-ICPMS) analyses. The analytical developments we set for Mg-isotope measurements (because of the high precision needed) were then applied to a set of extraterrestrial materials, including Mg-rich isolated olivines and Mg-rich olivines in porphyritic type I chondrules from the Allende CV3 meteorite, as well as chondrules from the same meteorite, and olivines from the Eagle Station pallasite. The whole data set allowed to answer questions such as (i) the origin of chondrule precursor materials and the time of chondrule formation, as well as (ii) the origin of Mg-rich refractory olivines, and the possibility that the latters were part of chondrule precursors.

Keywords : early Solar System history, isotopic chronology, ^{26}Al-^{26}Mg systematics, MC-SIMS, HR-MC-ICPMS.