



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>



**L'enregistrement Eoarchéen des systèmes $^{146,147}\text{Sm}$ -
 $^{142,143}\text{Nd}$ et ^{176}Lu - ^{176}Hf : Implications pour les mécanismes
de différenciation et l'évolution géodynamique de la Terre
Hadéenne**

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 29 Novembre 2017

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

-Spécialité Géosciences-

Précillia Morino

Composition du Jury :

Rapporteurs :	Debaille Vinciane	Université libre de Bruxelles (Belgique)
	Bourdon Bernard	ENS Lyon
Examineurs :	Becker Harry	Université de Berlin (Allemagne)
	Marty Bernard	CRPG (Nancy)
Directeurs :	Reisberg Laurie	CRPG (Nancy)
	Caro Guillaume	CRPG (Nancy)



Remerciements:

Voilà l'heure a sonné et ma thèse touche après 4 années (enfin) à sa fin. Il est classiquement d'usage de coucher sur le papier ses remerciements, de dire à quel point nous avons été entourés d'êtres plus exceptionnels les uns que les autres, à quel point nous avons été nourris scientifiquement et humainement au cours de cette expérience fabuleuse! Tout ce qui vient d'être évoqué est vrai dans mon cas mais tous ceux qui me connaissent réellement savent à quel point cet exercice m'est compliqué. Néanmoins ne dérogeons pas à la règle... et tâchons de n'oublier personne.

Je voulais, dans un premier temps, remercier mes deux directeurs de thèse Laurie Reisberg et Guillaume Caro au contact desquels j'ai énormément appris.

Laurie, je te remercie pour ton extrême bienveillance. Tu es une encadrante exceptionnelle qui est à l'écoute tant pour les problèmes scientifiques qu'humains. Grâce à toi j'ai pu prendre un peu confiance en moi. Tu sais trouver les mots justes au moment opportun, surtout dans les périodes de doutes et de découragement total, au cours desquels l'idée de tout arrêter m'a effleuré l'esprit. Pour tout cela, merci du plus profond de mon cœur, sans toi je ne serais pas là aujourd'hui.

Guillaume, comment te dire merci pour m'avoir supportée autant de temps... 7 ans ce n'est pas rien tout de même... (Tout est de la faute de Julien!! Encore merci d'avoir écrit ce mail pour moi il y a 7 ans, Mr Charreau). Je pense que je ne te remercierai jamais assez pour m'avoir donné le goût de la recherche... Je ne pourrais pas tout évoquer au sein de ces quelques lignes. Quand nous nous sommes rencontrés, tu m'as donné l'opportunité d'intégrer le temps d'un été la grande famille du CRPG, dont je ne suis juste jamais partie, enfin, jusqu'à maintenant. Bref, toujours est-il que tu es à la fois mon ami et un mentor. À tes côtés j'ai énormément appris et je crois que d'une certaine façon tu m'as aidée à grandir. Je te considère comme un homme de sciences passionnant et pédagogue (je crois même t'avoir qualifié d'érudit un soir mais nous étions en train de boire des bières alors ça ne compte pas vraiment!). Grâce à toi j'ai eu l'occasion de camper pour la première fois... au Québec ... en septembre !! En un mot résumant: merci.

Un grand merci également aux membres du jury: Merci à vous Bernard Bourdon et Vinciane Debaille pour avoir évalué mon travail et contribué à améliorer ce manuscrit meilleur. Merci à Bernard Marty et Harry Becker d'avoir accepté le rôle d'examineur.

Le travail de thèse est avant tout un travail d'équipe, une aventure scientifique et humaine. Je tiens donc à remercier les personnes m'ayant accompagnée et formée au travail de laboratoire en commençant par toi Catherine Zimmermann. Écrire une lettre de remerciements sans te dédier quelques lignes me paraît impossible (Plus ça ferait des jaloux). Merci pour nos fous rires (je repense particulièrement à nos craquages PGE ^^), ton soutien, ton oreille bienveillante et mon approvisionnement quotidien en bonbons krema, parce que oui, c'est important de surveiller notre alimentation. Un grand merci à Christiane Parmentier et Aimeyic Shumarcher également avec qui j'ai passé de nombreuses heures en salle blanche. Leur sourire, leur bienveillance et leur expertise m'ont été de précieux alliés. Merci Damien Cividini de m'avoir appris à me servir du Neptune, sans lequel je n'aurais pas la moitié de mes données. Un grand Merci également à Béatrice Luais, pour nos discussions enrichissantes et ses conseils avisés.

Merci à toi ma Léa, tu es ma meilleure amie et tu auras été présente dans mes heures les plus sombres soit un peu tous les jours avant mon premier café. Nous aurons traversé depuis notre rencontre sur les bancs de l'école (en vrai dans un bus direction la Bretagne pour un stage d'harmo) les mêmes épreuves mais notre histoire ne fait que commencer.

Je tiens également à te remercier Guillaume Paris, tu es arrivé au début de ma dernière année et tu t'es révélé être un réel soutien pendant ma période de rédaction et mes (nombreuses) répétitions. Merci pour tout.

Merci à toi Evelyn Fűri, nous aurons mis du temps avant de vraiment nous connaître et ton amitié m'est très chère. Tu es pour moi un modèle que j'admire énormément !

Un grand merci à vous Yves Marrocchi et Anne Basque sans qui je me serai, selon toute vraisemblance, évanouie le jour de ma soutenance.

Je tiens également à remercier l'ensemble de mes co-bureaux dont le nombre doit s'élever à 14 aujourd'hui, néanmoins avec une mention spéciale soutien à Élodie et Julien au contact desquels j'ai débuté cette expérience et également à Laurette et Yïara qui m'ont subie et soutenue dans les derniers mois qui, de loin, ont été les plus éprouvants.

Un immense merci à toutes les personnes travaillant au CRPG, tant pour leur bonne humeur que pour leurs taquineries (Gaston Giuliani, François Faure et Laurent Zimmermann pour ne citer que ceux-là...)

Je tiens également à remercier chaleureusement l'administration et le service général du CRPG qui font partie des équipes les plus performantes et des plus agréables qu'il m'ai jamais été donné de rencontrer.

Un immense merci également à tous ceux qui m'ont soutenue au travers de ces années : Aurore, Lucie, Eva, PH, Paul, Imène, Rémi, Camille, Pierre-Yves, Gaëlle, Yumi, Jesse, Sébastien.T, Sébastien.L, Lionel et Manon.

Enfin, je remercie l'ensemble des membres de ma famille qui ont cru en moi et m'ont accompagnée pendant mes trop longues études.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I: Accrétion et différenciation planétaire	7
I. Introduction	10
II. Le système Pb-Pb et "l'âge de la Terre"	12
A. Propriétés géochimiques et systématique U-Pb.....	12
B. Le modèle à deux stades	13
C. Signification physique de l'âge Pb-Pb	15
III. Ségrégation métal-silicate	17
A. La radioactivité éteinte ^{182}Hf - ^{182}W	18
B. Le modèle à deux stades	19
C. L'âge ^{182}Hf - ^{182}W du noyau terrestre	21
IV. Age de fermeture de l'atmosphère terrestre.	24
A. Principes généraux de la datation I-Pu-Xe	24
B. Fuite atmosphérique et apports volatils tardifs	26
V. Différenciation primaire de la Terre silicatée	29
A. Introduction	29
B. Propriétés géochimiques et notations	30
C. Le chronomètre courte période ^{146}Sm - ^{142}Nd	32
D. Le système longue période ^{147}Sm - ^{143}Nd	35
E. Le système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$	37
F. L'enregistrement Archéen du système ^{146}Sm - ^{142}Nd	39
G. Questions non-résolues	42
Références :	44

Chapitre II : Contexte géologique	51
I Introduction	54
II. Le bloc de Saglek (Labrador, Canada)	58
A. Les Gneiss d'Uivak et Iqaluk.....	59
B. L'assemblage de Nulliak	60
C. Les formations supracrustales d'Upernavik	63
III. Le complexe d'Inuksuac (Province Nord-Est du craton du Supérieur)	65
A. Le complexe d'Inuksuac et la ceinture de Nuvvuagittuq.....	66
B. La ceinture supracrustale d'Ukaliq	67
Références:	70
Chapitre III : Méthodes	73
I. Introduction	77
II. Préparation des échantillons	78
A. La dilution isotopique	78
1. Principe Général	78
2. Préparation et calibration d'un spike mixte	80
3. Propagation d'erreurs lors de la dilution isotopique	82
B. Protocole de séparation chimique ^{176}Lu - ^{176}Hf	84
1. Mise en Place de la Méthode Lu-Hf	85
a. Description générale du protocole	85
b. Pesée et digestion des échantillons	86
c. Séparation Ti-Hf	88
d. Séparation Zr-Hf	89
e. Séparation Lu-Yb	90
C. Protocole de séparation chimique ^{146}Sm - ^{142}Nd	91
1. Pesée et digestion des échantillons	92
2. Pré-concentration des Terres Rares	93
3. Séparation Terres Rares-Matrice	95
4. Elimination du Cérium par extraction liquide-liquide	95
5. Purification du Néodyme par chromatographie HDEHP	97
D. Protocole de séparation chimique ^{147}Sm - ^{143}Nd	98
III. Mesures isotopiques par spectrométrie de masse	100
A. La spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)	100
1. Principes généraux	100
2. La thermo-ionisation	101
3. Le fractionnement de masse instrumental	102
4. Mode d'acquisition: statique vs. multidynamique	103
5. Protocole d'analyse ^{146}Sm - ^{142}Nd	109
B. La spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICPMS)	110
1. Principes généraux	110
2. Le désolvateur APEX HF (ESI instruments)	111
3. Le fractionnement instrumental dans la source plasma	112
4. Protocole d'analyse ^{147}Sm - ^{143}Nd	112
5. Protocole d'analyse ^{176}Lu - ^{176}Hf	113
a. Mesures isotopiques de l'Hf	113
b. Mesures isotopiques du Lu	115
IV. Références:	116

Chapitre IV. Etude de l'enregistrement isotopique ($^{146,147}\text{Sm}$-$^{142,143}\text{Nd}$) des roches Eoarchéennes de la ceinture d'Ukaliq; Implications pour la géodynamique Hadéenne.....	118
I. Introduction	121
II. Article: Sluggish Hadean Geodynamics: Evidence from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in Eoarchean supracrustal rocks of the Inukjuak domain (Québec).....	126
Chapitre V. Application du système $^{146,147}\text{Sm}$-$^{142,143}\text{Nd}$ aux roches Archéennes du Bloc de Saglek : Implications chronologiques et géodynamiques	141
I. Introduction	144
II. Article; Chemical stratification in the post-magma ocean Earth inferred from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in ultramafic rocks of the Saglek block (3.25-3.9 Ga; northern Labrador, Canada).....	148
Chapitre VI. Etude de la systématique ^{176}Hf-$^{142,143}\text{Nd}$ des metakomatiïtes du bloc de Saglek; Implications pour les mécanismes de différenciation dans l'océan magmatique terrestre	163
I. Introduction	166
A. Le système ^{176}Lu - ^{176}Hf : propriétés géochimiques et notations	166
B. Les systématiques ^{176}Hf - ^{143}Nd et le "mantle array"	167
C. L'enregistrement ^{176}Hf - ^{143}Nd du manteau Eoarchéen	169
II. Differentiation and geodynamics of the early Hadean mantle: insights from combined $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ and ^{176}Lu - ^{176}Hf systematics of Archean metakomatiïtes from the Saglek block (3.9 Ga Labrador, Canada)	171
A. Introduction.....	172
B. Samples and Geologic Setting	174
C. Analytical procedure	176
D. Results	179
E. Discussion.....	182
1. Lu/Hf and Sm/Nd composition of the Early Depleted Mantle	182
2. The magma ocean crystallization model	184
3. Lu/Hf and Sm/Nd fractionation in the terrestrial magma ocean.....	188
4. Geodynamic evolution of the EDM.....	191
F. Summary and Conclusions.....	192
III. Références.....	195
Conclusion et Perspectives	201
Annexes.....	207

Introduction générale

L'histoire de notre planète a débuté avec celle du Système Solaire, il y a 4.57 milliards d'années (Ga). L'effondrement gravitationnel d'un nuage moléculaire engendre alors une proto-étoile, le Soleil, entouré d'un disque d'accrétion composé de gaz (H, He) et de grains présolaires (Morbideilli et al., 2012; Weidenschilling, 1980). Le refroidissement des régions internes du disque provoque la condensation séquentielle de silicates, oxydes et métaux qui sédimentent et s'agglomèrent au centre du disque, formant ainsi des objets précurseurs de taille millimétrique à centimétrique. L'accrétion de ces objets donne naissance à un grand nombre de corps kilométriques, les planétésimaux, qui se différencient alors sous l'effet de la chaleur radioactive de ^{26}Al . La dynamique d'accrétion gravitationnelle qui se met en place entre ces corps provoque la croissance oligarchique d'embryons planétaires (~1000 km) sur une échelle de temps de l'ordre de 10^6 - 10^7 ans. À la disparition du gaz nébulaire, les orbites des embryons planétaires se déstabilisent, deviennent plus elliptiques, et ces derniers entrent en collision. Cette étape, qui se déroule sur une échelle de temps caractéristique de 10^7 - 10^8 ans, représente la phase finale de l'accrétion des planètes telluriques (Agnor et al., 1999; Chambers, 2004; Chambers and Wetherill, 1998; Elser et al., 2011; Morishima et al., 2010).

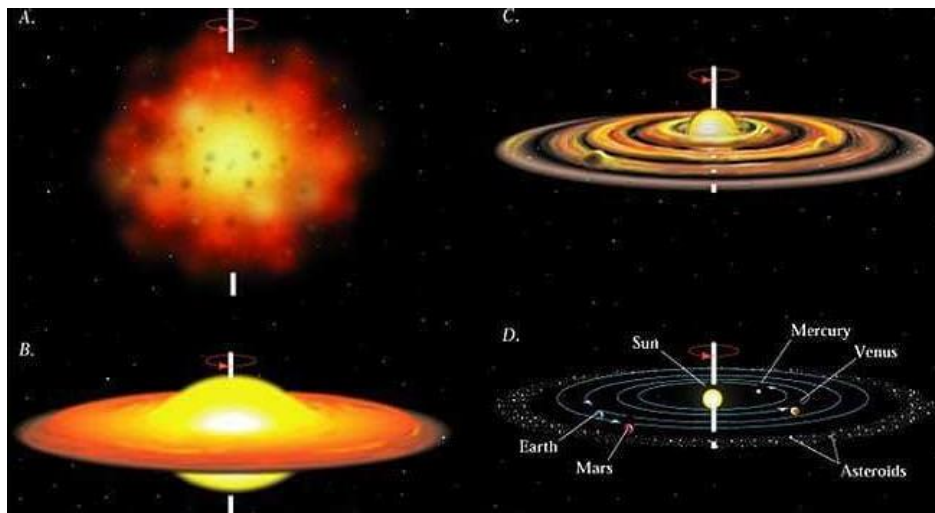


Figure: Principales étapes de formation du système solaire: A) Effondrement gravitationnel d'un nuage moléculaire, B) formation du disque protoplanétaire, C) Accrétion planétaire et D) Configuration actuelle du système solaire. (Crédit illustration: www.lepetiterudit.com:lorbitedesplanetes)

Dans le cas de notre planète, il est souvent admis que la fin de l'accrétion fut marquée par une collision majeure, appelée "impact géant", qui s'est produite entre la Proto-Terre et un embryon planétaire de la taille de Mars, et fut à l'origine de la formation de la Lune. L'énergie cinétique libérée lors de l'impact provoqua la volatilisation des enveloppes terrestres superficielles et la fusion de tout ou partie du manteau, engendrant ainsi la formation d'un océan magmatique (Canup, 2004; Canup and Asphaug, 2001). Si la profondeur de cet océan de magma reste incertaine, il est généralement admis que son refroidissement provoqua la différenciation à grande échelle de la Terre Silicatée, aboutissant in fine à la mise en place de la première croûte terrestre. La chronologie et les mécanismes de différenciation associés à cet épisode d'océan magmatique restent toutefois mal contraints. La présence de zircons détritiques Hadéens (>3.85 Ga) dans le conglomérat de Jack Hills (Australie) (Froude et al., 1983; Wilde et al., 2001) établit l'existence d'une croûte pérenne dès 4.4 Ga et définit ainsi un âge minimum pour le système Terre-Lune. L'âge de l'impact géant reste en revanche extrêmement débattu, avec des estimations variant entre 30 et 200 Ma après la formation du Système Solaire (Borg et al., 2011; Bourdon et al., 2008; Connelly and Bizzarro, 2016; Touboul et al., 2015).

Les processus primaires de différenciation de la Terre Silicatée sont difficiles à appréhender directement car l'activité géodynamique de notre planète a depuis longtemps effacé les traces des réservoirs primordiaux (mantelliques et crustaux) créés lors de la solidification de l'océan magmatique. Ainsi, la composition chimique et isotopique du manteau moderne reflète principalement les mécanismes de différenciation secondaires associés à l'extraction et au recyclage de la croûte continentale au cours des temps géologiques.

Cette étude vise à mieux contraindre la chronologie et les mécanismes de différenciation de la Terre Silicatée au cours des premiers 500 millions d'années de son histoire. Cette question sera abordée par l'étude des signatures isotopiques enregistrées dans les plus anciennes roches volcaniques préservées au sein des cratons Archéens du Labrador et du Supérieur (Anhaeusser, 2014; Bleeker, 2003). Les magmas parents de ces anciennes roches ont échantillonné le manteau terrestre à un moment où l'empreinte géochimique de la cristallisation de l'océan magmatique n'avait pas été entièrement ré-homogénéisée par le mélange convectif. L'étude de cet enregistrement Eoarchéen, via l'application d'outils isotopiques adaptés, permet ainsi d'obtenir des contraintes temporelles et compositionnelles permettant de retracer la chronologie et les mécanismes précoces de différenciation (Caro, 2011).

Notre approche repose sur l'identification de signatures géochimiques héritées de réservoirs crustaux ou mantelliques Hadéens. Cette approche est guidée par l'utilisation du système courte période ^{146}Sm - ^{142}Nd , associée aux systèmes longue période ^{147}Sm - ^{143}Nd et ^{176}Lu - ^{176}Hf . Le ^{146}Sm décroît en ^{142}Nd avec une période de demi-vie de 103 Ma et peut être considéré comme éteint après ~ 4.1 Ga. Ce chronomètre permet ainsi d'appréhender de manière spécifique les processus de

différenciation croûte-manteau qui se sont déroulés au cours des 500 premiers millions d'années de l'histoire de la Terre (Boyet et al., 2003; Caro et al., 2006, 2003; Harper and Jacobsen, 1992; O'Neil et al., 2015; Rizo et al., 2015, 2011; Bennett et al., 2007; O'Neil et al., 2012, 2011, 2008; Roth et al., 2013). Le système longue période ^{176}Lu - ^{176}Hf est un traceur des processus magmatiques qui présente des propriétés géochimiques globalement similaires à celles du système ^{147}Sm - ^{143}Nd . Toutefois, le système ^{176}Lu - ^{176}Hf présente une forte sensibilité à la présence de certaines phases minéralogiques (grenat, pérovskite), offrant ainsi la possibilité de contraindre l'origine des réservoirs mantelliques différenciés (Caro et al., 2005; Corgne et al., 2004).

Ce projet repose sur l'étude des roches volcaniques Eoarchéennes de la ceinture supracrustale d'Ukaliq (Domaine d'Inukjuak, Craton du Supérieur, Québec) et de l'assemblage de Nulliak (Bloc du Saglek, Craton Nord-Atlantique, Labrador). Ces objets restent à ce jour encore peu étudiés, mais font l'objet d'une attention croissante de la communauté scientifique suite à plusieurs travaux suggérant la présence dans ces régions de composants crustaux Hadéens (>3.85 Ga) (Komiya et al., 2017, 2015, O'Neil et al., 2011, 2008; Shimojo et al., 2016). Ce manuscrit est divisé en 6 chapitres. Le chapitre I présente l'état des connaissances sur la chronologie de l'accrétion et différenciation de la Terre. Sera notamment développé au cours de cette partie le principe d'utilisation du système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ comme chronomètre des processus de différenciation planétaire. Le chapitre II présente le contexte géologique et les données géochronologiques disponibles pour les deux sites d'échantillonnage. Le chapitre III décrit les techniques analytiques (séparation chimique et analyses par spectrométrie de masse) mises en œuvre au cours de ce projet. Les chapitres IV et V présentent l'étude par le système $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ des roches volcaniques d'Ukaliq et du bloc de Saglek et discutent les implications de cet enregistrement isotopique vis-à-vis de la différenciation et de l'évolution du système croûte-manteau Hadéen. Enfin, la dernière section de ce manuscrit (chapitre VI) traite des mécanismes de différenciation dans l'océan magmatique sur la base de la systématique ^{176}Lu - ^{176}Hf des métakomatiites de l'assemblage de Nulliak. Une conclusion générale synthétisera les résultats de cette étude et en présentera des perspectives.

Références :

- Agnor, C.B., Canup, R.M., Levison, H.F., 1999. On the Character and Consequences of Large Impacts in the Late Stage of Terrestrial Planet Formation. *Icarus* 142, 219–237. doi:10.1006/icar.1999.6201
- Anhaeusser, C.R., 2014. Archaean greenstone belts and associated granitic rocks – A review. *J. African Earth Sci.* 100, 684–732. doi:10.1016/j.jafrearsci.2014.07.019
- Bennett, V.C., Brandon, A.D., Nutman, A.P., 2007. Coupled ^{142}Nd - ^{143}Nd isotopic evidence for Hadean mantle dynamics. *Science* 318, 1907–1910. doi:10.1126/science.1145928
- Bleeker, W., 2003. The late Archean record: A puzzle in ca. 35 pieces. *Lithos* 71, 99–134. doi:10.1016/j.lithos.2003.07.003

- Borg, L.E., Connelly, J.N., Boyet, M., Carlson, R.W., 2011. Chronological evidence that the Moon is either young or did not have a global magma ocean. *Nature* 477, 70–72. doi:10.1038/nature10328
- Bourdon, B., Touboul, M., Caro, G., Kleine, T., 2008. Early differentiation of the Earth and the Moon. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4105–4128. doi:10.1098/rsta.2008.0125
- Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., Albarède, F., 2003. ¹⁴²Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 427–442. doi:10.1016/S0012-821X(03)00423-0
- Canup, R.M., 2004. Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus* 168, 433–456. doi:10.1016/j.icarus.2003.09.028
- Canup, R.M., Asphaug, E., 2001. Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* 412, 708–712. doi:10.1038/35089010
- Caro, G., 2011. Early Silicate Earth Differentiation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 39, 31–58. doi:10.1146/annurev-earth-040610-133400
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J., 2003. ¹⁴⁶Sm – ¹⁴²Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 423. doi:10.1038/nature01639.1.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. doi:10.1016/j.gca.2005.08.015
- Caro, G., Bourdon, B., Wood, B.J., Corgne, A., 2005. Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. *Nature* 436, 246–249. doi:10.1038/nature03827
- Chambers, J.E., 2004. Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 241–252. doi:10.1016/j.epsl.2004.04.031
- Chambers, J.E., Wetherill, G.W., 1998. Making the Terrestrial Planets: N-Body Integrations of Planetary Embryos in Three Dimensions. *Icarus* 136, 304–327. doi:10.1006/icar.1998.6007
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., 2016. Lead isotope evidence for a young formation age of the Earth–Moon system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 452, 36–43. doi:10.1016/j.epsl.2016.07.010
- Corgne, A., Liebske, C., Wood, B.J., Rubie, D.C., Frost, D.J., 2004. Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 485–496. doi:10.1016/j.gca.2004.06.041
- Elser, S., Moore, B., Stadel, J., Morishima, R., 2011. How common are Earth-Moon planetary systems? *Icarus* 214, 357–365. doi:10.1016/j.icarus.2011.05.025
- Froude, D.O., Ireland, T.R., Kinny, P.D., Williams, I.S., Compston, W., Williams, I.R., Myers, J.S., 1983. Ion microprobe identification of 4,100–4,200 Myr-old terrestrial zircons. *Nature*. doi:10.1038/304616a0
- Harper, C., Jacobsen, S., 1992. Evidence from coupled ¹⁴⁷Sm–¹⁴³Nd and ¹⁴⁶Sm–¹⁴²Nd systematics for very early (4.5-Gyr) differentiation of the Earth's mantle. *Lett. to Nat.* 360, 728–732. doi:10.1038/360728a0
- Komiya, T., Yamamoto, S., Aoki, S., Koshida, K., Shimojo, M., Sawaki, Y., Aoki, K., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Ishikawa, A., Hirata, T., Collerson, K.D., 2017. A prolonged granitoid formation in Saglek Block, Labrador: Zonal growth and crustal reworking of continental crust in the Eoarchean. *Geosci. Front.* 8, 355–385. doi:10.1016/j.gsf.2016.06.013
- Komiya, T., Yamamoto, S., Aoki, S., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Tashiro, T., Koshida, K., Shimojo, M., Aoki, K., Collerson, K.D., 2015. Geology of the Eoarchean, >3.95Ga, Nulliak supracrustal rocks in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: The oldest geological evidence for plate tectonics. *Tectonophysics*. doi:10.1016/j.tecto.2015.05.003

- 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. doi:10.1146/annurev-earth-042711-105319
- Morishima, R., Stadel, J., Moore, B., 2010. From planetesimals to terrestrial planets: N-body simulations including the effects of nebular gas and giant planets. *Icarus* 207, 517–535. doi:10.1016/j.icarus.2009.11.038
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 Evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* (80-.). 321, 1828–1832. doi:10.1126/science.1161925
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., Francis, D., 2012. Formation age and metamorphic history of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt. *Precambrian Res.* 220–221, 23–44. doi:10.1016/j.precamres.2012.07.009
- O'Neil, J., Francis, D., Carlson, R.W., 2011. Implications of the Nuvvuagittuq greenstone belt for the formation of earth's early crust. *J. Petrol.* 52, 985–1009. doi:10.1093/petrology/egr014
- O'Neil, J., Rizo, H., Boyet, M., Carlson, R.W., Rosing, M.T., 2015. Geochemistry and Nd isotopic characteristics of Earth's Hadean mantle and primitive crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 442, 194–205. doi:10.1016/j.epsl.2016.02.055
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 267–279. doi:10.1016/j.epsl.2011.10.014
- Rizo, H., Walker, R.J., Carlson, R.W., Touboul, M., Horan, M.F., Puchtel, I.S., Boyet, M., Rosing, M.T., 2015. Early Earth Differentiation Investigated Through ¹⁴²Nd, ¹⁸²W, and Highly Siderophile Element Abundances in Samples From Isua, Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 319–336. doi:10.1016/j.gca.2015.12.007
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Touboul, M., Sprung, P., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2013. Inherited ¹⁴²Nd anomalies in Eoarchean protoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 50–57. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.023
- Shimojo, M., Yamamoto, S., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Aoki, K., Aoki, S., Koshida, K., Tashiro, T., Hirata, T., Collerson, K.D., Komiya, T., 2016. Occurrence and geochronology of the Eoarchean, ~3.9Ga, Iqaluk Gneiss in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: Evidence for the oldest supracrustal rocks in the world. *Precambrian Res.* 278, 218–243. doi:10.1016/j.precamres.2016.03.018
- Touboul, M., Puchtel, I.S., Walker, R.J., 2015. Tungsten isotopic evidence for disproportional late accretion to the Earth and Moon. *Nature* 520, 530–533. doi:10.1038/nature14355
- Weidenschilling, S.J., 1980. Dust to planetesimals: Settling and coagulation in the solar nebula. *Icarus* 44, 172–189. doi:10.1016/0019-1035(80)90064-0
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H., Graham, C.M., 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature* 175–178.

Chapitre I : Accrétion et différenciation planétaire

Table des matières

Chapitre I : Accrétion et différenciation planétaire	7
I. Introduction	10
II. Le système Pb-Pb et "l'âge de la Terre"	12
A. Propriétés géochimiques et systématique U-Pb.....	12
B. Le modèle à deux stades.....	13
C. Signification physique de l'âge Pb-Pb	15
III. Ségrégation métal-silicate	17
A. La radioactivité éteinte ^{182}Hf - ^{182}W	18
B. Le modèle à deux stades.....	19
C. L'âge ^{182}Hf - ^{182}W du noyau terrestre.....	21
IV. Age de fermeture de l'atmosphère terrestre.	24
A. Principes généraux de la datation I-Pu-Xe	24
B. Fuite atmosphérique et apports volatils tardifs.....	26
V. Différenciation primaire de la Terre silicatée.....	29
A. Introduction	29
B. Propriétés géochimiques et notations	30
C. Le chronomètre courte période ^{146}Sm - ^{142}Nd	32
D. Le système longue période ^{147}Sm - ^{143}Nd	35
E. Le système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$	37
F. L'enregistrement Archéen du système ^{146}Sm - ^{142}Nd	40
G. Questions non-résolues.....	42
Références :	44

I. Introduction

Les questions entourant les commencements de la Terre ont depuis longtemps occupé les esprits. La première tentative de datation expérimentale de l'âge de la Terre a été réalisée par Buffon en 1775. Se basant sur l'hypothèse de Leibniz, selon laquelle la Terre à son commencement était une sphère de roche en fusion, Buffon fait forger des sphères métalliques et étudie la relation entre le temps de refroidissement de la sphère et son diamètre. Considérant la température comme homogène au sein de l'objet, il effectue une simple interpolation et estime l'âge de la Terre à environ 75 000 ans. Cet âge, qui nous apparaît comme ridiculement jeune, est à l'époque de Buffon en profond désaccord avec l'âge déduit des textes bibliques (4004 avant JC, d'après l'archevêque anglais James Ussher). Près d'un siècle plus tard, en 1899, Lord Kelvin appréhende la question d'un point de vue plus théorique. Il applique les équations de Fourier (diffusion de la chaleur par conduction) au problème du refroidissement de la Terre et en déduit une fourchette de temps comprise entre 20 et 400 millions d'années. Lord Kelvin raffine ensuite cet âge en se basant sur son estimation de l'âge du Soleil. La seule source d'énergie solaire envisageable à cette époque est l'énergie potentielle libérée lors de l'effondrement gravitationnel de l'étoile sur elle-même. Lord Kelvin estime alors que l'âge de notre étoile est sans doute inférieur à 100 Ma. La Terre ne pouvant être que plus jeune que son étoile, elle doit donc avoir un âge compris entre 20 et 100 Ma. Cette approche donne un âge qui semble bien trop jeune pour de nombreux géologues, qui commencent à étudier à la même époque les fossiles et les dépôts géologiques. En effet, compte tenu des vitesses de sédimentation mesurées, plusieurs centaines de millions d'années semblent alors nécessaires afin d'accumuler des épaisseurs de plusieurs kilomètres de sédiments.

En 1896, la découverte de la radioactivité par Becquerel marque un tournant majeur dans cette quête. En 1902, la production d'énergie par le phénomène de décroissance radioactive, ainsi que la notion de période radioactive, déterminées par Rutherford, mettent sur la piste de l'âge de la Terre d'une manière plus ou moins surprenante. En effet, dans un premier temps, il a été avancé que les calculs de Kelvin étaient erronés car il n'avait pu tenir compte de cette source de chaleur interne encore inconnue à l'époque. Malheureusement, même en l'incluant aux calculs, le résultat ne change que très peu, et par la suite il sera démontré que l'erreur principale était de ne pas considérer un refroidissement par transfert de chaleur convectif. En revanche, si la radioactivité ne fournit pas la clé du puzzle par la chaleur qu'elle produit, elle représente un chronomètre absolu: la géochronologie est née. Rutherford en pressent le potentiel et utilise le système Uranium-Hélium pour effectuer les premières datations de roches et minéraux terrestres. Il obtient des âges allant de 410 Ma à 2200 Ma, ce qui aura pour effet d'invalider toutes les datations précédentes. Enfin, c'est dans les années 50 que, faute d'être sûr d'avoir accès à l'échantillon terrestre le plus vieux, Clair Patterson applique le système

isotopique Uranium-Plomb (U-Pb) à des météorites de composition variable, et détermine un âge Pb-Pb de 4.55 ± 0.07 Ga (Patterson, 1956, 1955). Il montre ensuite que la composition du Pb de la croûte terrestre, dont la valeur est approximée par celle des sédiments marins, tombe sur l'isochrone définie par les météorites (Patterson, 1956) et en déduit que la Terre et les météorites se sont formées de manière synchrone (Figure I-1).

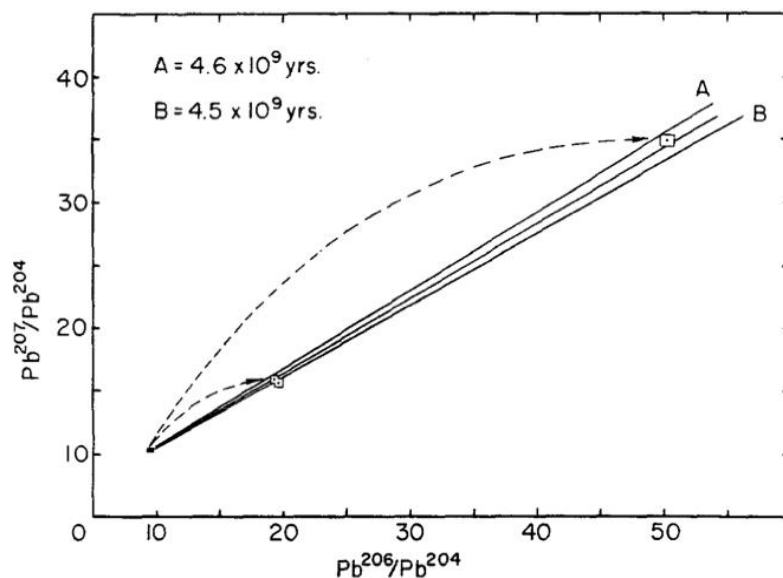


Figure I-1: Datation Pb-Pb des météorites (Patterson, 1956)

Depuis les années 70, de nombreux systèmes isotopiques ont été développés afin de contraindre plus précisément la chronologie de formation et différenciation de la Terre. Le champ d'application de ces chronomètres dépend de leur demi-vie ainsi que des propriétés physico-chimiques des éléments qui les composent (Figure I-2). Ce chapitre décrit le principe d'utilisation de ces radiochronomètres, et résume les principales contraintes sur la chronologie de différenciation des différentes enveloppes terrestres. La section II de ce chapitre développe le principe de la datation Pb-Pb à l'origine du concept d'âge de la Terre. La section III discute de l'application du système ^{182}Hf - ^{182}W comme outil de datation du noyau terrestre. La section IV est dédiée au chronomètre I-Pu-Xe comme outil de datation de l'atmosphère terrestre. Enfin, la section V présente les principes généraux du chronomètre $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ et son application à la différenciation précoce de la Terre silicatée.

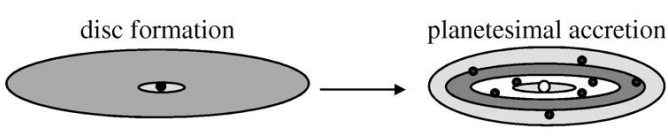
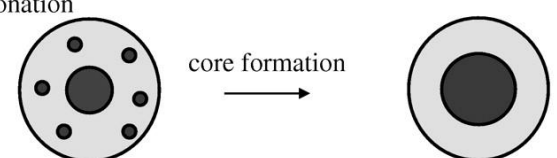
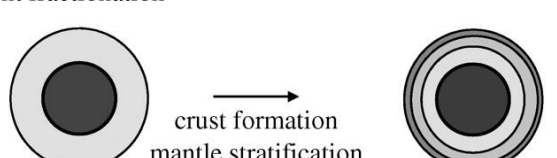
fractionated:	not fractionated:	condensation/evaporation: volatile/refractory element fractionation
U-Pb, I-Pu-Xe	Sm-Nd, Lu-Hf, Hf-W	
Hf-W, U-Pb	Sm-Nd, Lu-Hf, I-Pu-Xe	
U-Pb, Sm-Nd, Lu-Hf, Hf-W, I-Pu-Xe	none	

Figure I-2: Radio-chronomètres utilisés pour contraindre les mécanismes de différenciation planétaires (Jacobsen et al., 2008)

II. Le système Pb-Pb et "l'âge de la Terre"

A. Propriétés géochimiques et systématique U-Pb

L'Uranium (U) est un élément réfractaire et lithophile alors que le Plomb (Pb) est modérément volatil et chalcophile. On lui prête également des propriétés sidérophiles qui sont toutefois soumises à débat (Lagos et al., 2008; Oversby and Ringwood, 1971; Wood and Halliday, 2010; Malavergne et al., 2007). Le couple U-Pb peut donc être affecté par la ségrégation de liquides sulfurés (ou métalliques) lors de la différenciation noyau-manteau, mais également par les processus de volatilisation au cours de l'accrétion terrestre. Enfin, il est à noter que l'Uranium présente une plus forte incompatibilité que le Plomb lors des processus magmatiques et peut donc subir un fractionnement lors de la différenciation croûte-manteau.

Le Plomb possède quatre isotopes stables: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , et ^{208}Pb dont trois sont radiogéniques. L'isotope ^{208}Pb est produit par la décroissance radioactive du thorium-232 (^{232}Th), à travers une série de décroissances d'isotopes fils de courte période. Les isotopes ^{206}Pb et ^{207}Pb sont quant à eux produits par la décroissance de deux isotopes de l'Uranium, respectivement le ^{238}U et le ^{235}U , également par le biais de la décroissance de séries d'isotopes fils de courte période. Pour la datation d'événements vieux de plusieurs centaines de millions d'années, les séries de décroissance

peuvent être ignorées, et les données peuvent être traitées comme si ^{238}U et ^{235}U décroissent directement en $^{206,207}\text{Pb}$.

Les constantes de désintégration radioactives des deux systèmes U-Pb ont été réévaluées en 1971, donnant $\lambda_{235}=0.98485 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ et $\lambda_{238}=0.155125 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ (Jaffey et al., 1971), mais cette révision n'impactera que très marginalement les âges Pb-Pb obtenus par Patterson. En revanche, l'amélioration des techniques d'analyses isotopiques au cours des années 70 met en évidence la complexité de la géochimie isotopique du Pb dans la Terre silicatée. Il apparaît ainsi que le manteau appauvri (source des MORBs) et la croûte continentale sont tous deux décalés à droite de l'isochrone des météorites (également appelée géochrone) (Figure I-3). Cette observation, parfois appelée "premier paradoxe du Plomb", montre que l'âge de fermeture de la Terre silicatée vis-à-vis du système U-Pb n'est pas strictement identique à l'âge de formation du système solaire.

B. Le modèle à deux stades

Le principe sous-jacent au calcul de l'âge Pb-Pb de la Terre silicatée peut être illustré dans le cadre simple d'un modèle à deux stades. Le premier stade correspond à l'évolution de la proto-Terre indifférenciée et le second stade à l'évolution de la Terre silicatée (BSE: Bulk Silicate Earth) après fractionnement U/Pb. La composition isotopique de la Terre silicatée peut alors être exprimée en fonction de sa composition isotopique initiale (i), et de son rapport $^{235,238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ par le système d'équation suivant:

$$\begin{cases} \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{actuel}}^{\text{BSE}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{actuel}}^{\text{BSE}} (e^{\lambda_{238}T} - 1) \\ \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{actuel}}^{\text{BSE}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{actuel}}^{\text{BSE}} (e^{\lambda_{235}T} - 1) \end{cases} \quad (\text{I-1})$$

T représente ici l'âge depuis lequel la Terre silicatée évolue en système fermé pour le système U-Pb. Le couplage des deux systèmes U-Pb permet de s'affranchir de la connaissance du rapport U/Pb de la Terre silicatée, et de calculer un âge modèle Pb-Pb à partir de l'équation suivante (Allègre et al., 1995):

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{207}\text{Pb}^*} \right) = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{actuel}} - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{actuel}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i} = \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{actuel}} \frac{(e^{\lambda_{235}T} - 1)}{(e^{\lambda_{238}T} - 1)} \quad (\text{I-2})$$

où $(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{actuel}} = 137.88$. Les compositions isotopiques initiales dans l'équation (I-2) sont obtenues grâce aux équations suivantes:

$$\begin{cases} \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{CD}} + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{BE}} \times (e^{\lambda_{238}T_0} - e^{\lambda_{238}T}) \\ \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{CD}} + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{BE}} \times (e^{\lambda_{235}T_0} - e^{\lambda_{235}T}) \end{cases} \quad (\text{I-3})$$

Le rapport $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (μ) de la Terre totale (BE=Bulk Earth) est estimé à 0.7-1 sur la base des corrélations volatiles/réfractaires dans les chondrites carbonées (Allègre et al., 2008a). Cette valeur est intermédiaire entre le rapport $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ de la Terre silicatée ($\mu_{\text{BSE}}=9$) et le μ_{ss} solaire compris entre 0.1 et 0.3 (Allègre et al., 2008a). La composition initiale du système solaire est supposée identique à celle de la météorite de Fer Canyon Diablo ($(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{CD}}=9.307$, $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{CD}}=10.294$). T_0 représente l'âge de formation du système solaire estimé d'après la formation des CAI ($T_0=4.567$ Ga) (Amelin et al., 2002).

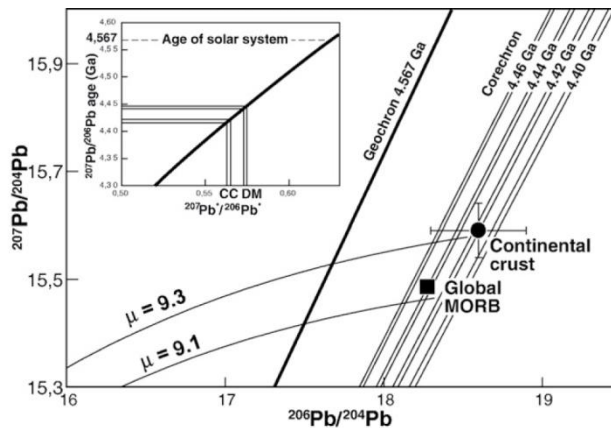


Figure I-3: Diagramme de Holmes-Houterman montrant la composition isotopique en Pb de la Terre Silicatée. Sur ce diagramme sont représentées les compositions estimées pour manteau appauvri (Global- MORB) et la croûte continentale (Continental Crust). Les "corechrons" représentent la composition isotopique de la BSE pour différents âges de différenciation noyau-manteau. Illustration tirée d' Allègre et al. (2008b).

Comme on peut le constater sur la Figure I-3, la composition isotopique des MORBs et de la croûte continentale, qui représentent la quasi-totalité du budget de Pb de la Terre silicatée, correspond à des âges Pb-Pb compris entre 100 et 160 Ma après la formation du système solaire. Un résultat similaire peut également être obtenu par l'étude des galènes (PbS) Archéennes et Proterozoïques (Figure I-4.). En raison du caractère chalcophile du Pb, les gisements de sulfures représentent en effet un enregistrement robuste de l'évolution isotopique de la Terre Silicatée. Une compilation des mesures effectuées (Figure I-4) montrent que les galènes terrestres s'alignent sur une droite correspondant à un $\mu_{\text{BSE}}=9$. Cette observation indique que la Terre silicatée a évolué avec un μ constant depuis au moins

3.8 Ga. Toutefois, la droite d'évolution terrestre ne passe pas par la composition isotopique initiale du système solaire (représenté par la météorite Canyon Diablo), suggérant que la BSE a subi une perte de Pb il y a <4.44 Ga.

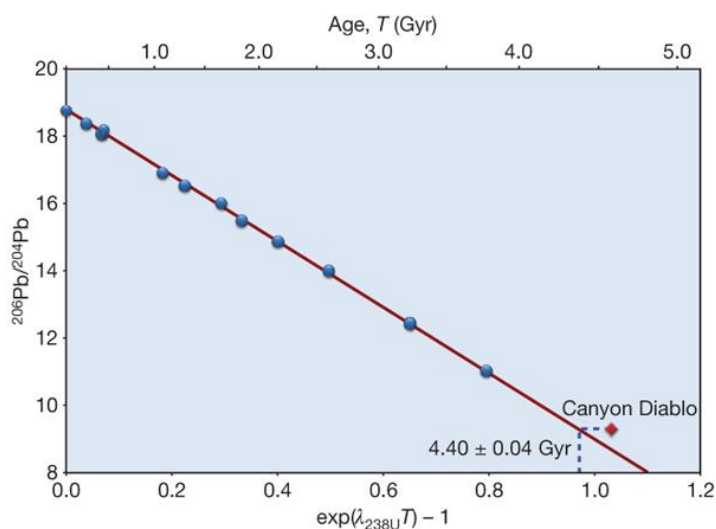


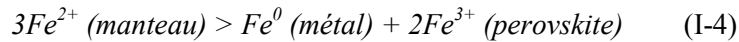
Figure I-4: L'analyse de galènes Archéennes et Protérozoïques montre que la Terre silicatée a évolué avec un μ constant depuis >3.8 Ga (Albarède, 2009).

C. Signification physique de l'âge Pb-Pb

Les études effectuées depuis les années 70 mettent ainsi en évidence une différence d'environ 100-160 Ma entre l'âge du système solaire, défini par les météorites et leurs composants, et l'âge Pb-Pb de la Terre silicatée. Toutefois, la signification physique de cet âge reste incertain, les propriétés géochimiques du système U-Pb autorisant plusieurs scénarios afin d'expliquer le "paradoxe du Pb". Une hypothèse largement répandue est que le couple U-Pb date la formation du noyau terrestre. En effet, dès 1960, Ringwood propose que la ségrégation métal silicate soit susceptible d'altérer le rapport U/Pb du manteau terrestre. De nombreux auteurs suggèrent ainsi que l'âge Pb-Pb de la Terre Silicatée reflète la séquestration du Pb dans le noyau au cours de l'accrétion terrestre (Allègre et al., 1995; Oversby and Ringwood, 1971; Ringwood, 1960).

Au début des années 2000, les études basées sur le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W (voir section suivante) mettent en évidence la différenciation très précoce (<50 Ma) du noyau terrestre, ce qui semble au premier abord difficile à concilier avec les âges obtenus par le chronomètre U-Pb. Afin d'expliquer ce désaccord apparent, Wood et al. (2006) proposent que le chronomètre U-Pb date la ségrégation de liquides sulfurés au cours de la phase finale de l'accrétion. Le modèle proposé par ces auteurs repose sur l'idée que le manteau de la proto-Terre a subi une oxydation progressive au cours de l'accrétion, résultant de la cristallisation de pérovskite magnésienne aux pressions du manteau

inférieur. La pérovskite présente en effet une forte affinité pour le Fe^{3+} et, selon [Frost et al. \(2004\)](#), sa cristallisation force la disproportionation du Fer selon l'équation (I-4):



Selon [Wood et al \(2006\)](#), cette réaction, couplée à l'extraction de Fe^0 dans le noyau, a pour conséquence une oxydation progressive du manteau, qui évolue ainsi d'un état réduit nécessaire à la ségrégation métal-silicate (environ $-2 \log f_{O_2}$ par rapport au tampon Fer-Wüstite) à son état oxydé actuel (Figure I-5). Selon ce modèle, les seules phases métalliques stables dans le manteau durant la phase finale de l'accrétion sont des sulfures Fe-Ni. En raison du caractère chalcophile du Pb, le chronomètre U-Pb est donc principalement sensible à cette phase tardive, alors que le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W , qui repose sur le comportement modérément sidérophile du Tungstène, est davantage sensible à la phase précoce de ségrégation métal-silicate dans le manteau réduit ([Wood et al., 2006](#); [Wood and Halliday, 2005](#)).

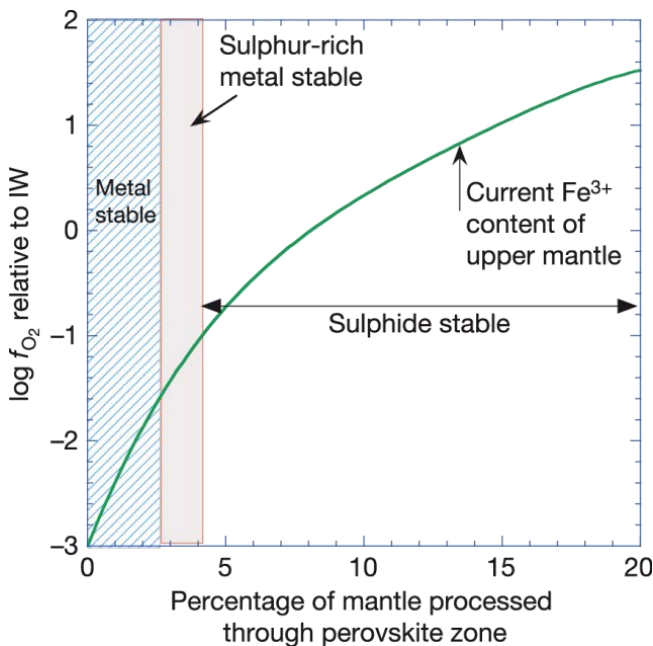


Figure I-5: Effet de la cristallisation de pérovskite sur la fugacité d'oxygène de l'océan magmatique. Les fugacités d'oxygène sont exprimées en unités logarithmiques par rapport au tampon Fer-Wüstite (IW;Fe-FeO) Illustration tirée de [Wood et al \(2006\)](#)

Une hypothèse alternative, initialement défendue par [Azbel and Tolstikhin \(1993\)](#), [Jacobsen and Harper \(1996\)](#) et plus récemment par [Lagos et al. \(2008\)](#) et [Connelly and Bizzarro \(2016\)](#), invoque une perte de Pb par volatilisation au cours de l'accrétion terrestre. Cette interprétation repose en partie sur le fait que le Pb ne semble que très modérément appauvri dans la Terre silicatée par rapport aux éléments lithophiles de volatilité similaire (ex: Cs). Cette observation suggère que la ségrégation noyau-manteau a eu une influence limitée sur le budget en Pb de la BSE. [Connelly and Bizzarro \(2016\)](#) notent également la similitude entre l'âge Pb-Pb de la BSE et la mise en place des plus anciennes roches lunaires et suggèrent que l'âge Pb-Pb de la Terre pourrait dater l'impact géant à

l'origine du système Terre-Lune. Cette similitude reste toutefois cohérente avec l'hypothèse d'une ségrégation tardive de liquides sulfurés dans l'océan magmatique généré par l'impact lunaire.

Enfin, le rôle potentiel des apports tardifs a été souligné par [Albarède \(2009\)](#), qui propose une interprétation très différente du "paradoxe du Pb". Partant du constat que la Terre présente des teneurs très faibles en éléments modérément volatils (K, Zn, S etc...), [Albarède \(2009\)](#) suggère que l'eau terrestre, et avec elle une fraction importante des éléments volatils, a dû être apportée postérieurement à l'accrétion, vraisemblablement par un apport de matériel chondritique. Il propose ainsi que la valeur observée du μ terrestre soit le résultat d'un apport chondritique tardif ($\mu=0.1-0.25$) au manteau de la proto-Terre dont le μ était initialement plus proche de celui du manteau lunaire ($\mu=1500-5000$). Par bilan de masse, il estime que 99% du Plomb de la Terre silicatée a été apporté par le vernis tardif. L'âge Pb-Pb de la Terre silicatée représenterait alors l'âge moyen de ces apports volatils tardif, et non un événement lié à la différenciation de la Terre silicatée.

III. Ségrégation métal-silicate

La différenciation des noyaux planétaires fait intervenir la ségrégation gravitaire de liquides métalliques et sulfurés à différentes étapes de l'accrétion des corps telluriques. De ce fait, la question de la chronologie de la différenciation métal-silicate est intimement liée à celle de l'accrétion des objets planétaires. Sur les premiers planétésimaux, accrétés sur une échelle de temps de l'ordre de 10^5-10^6 a, la ségrégation métal-silicate résulte vraisemblablement de la fusion partielle induite par la chaleur radioactive de ^{26}Al . Les liquides métalliques produits peuvent ainsi ségréger par percolation à travers une matrice silicatée partiellement fondue, entraînant *in fine* la formation des premiers noyaux métalliques ([Badro et al., 2015](#)). Par la suite, la croissance des embryons planétaires (100-1000 km) procède par le biais de collisions entre objets différenciés, sur une échelle de temps caractéristique de l'ordre de 10^6-10^7 a. La chaleur d'accrétion est alors suffisante pour générer des océans magmatiques sur ces protoplanètes et la ségrégation métal-silicate peut alors s'effectuer par sédimentation de gouttelettes après équilibration du noyau de l'impacteur avec le manteau du corps impacté. Enfin, la phase finale de l'accrétion est sans doute la plus complexe à appréhender du point de vue de la ségrégation du noyau. Cette phase, qui se déroule sur une échelle de temps caractéristique de 10^8 années, est dominée par des impacts extrêmement énergétiques entre protoplanètes et embryons planétaires. L'énergie cinétique libérée lors de ces impacts est suffisante pour provoquer la fusion de tout ou partie du manteau des corps impactés, générant des épisodes plus ou moins éphémères d'océans magmatiques. Une vision classique de la ségrégation métal-silicate durant cette période, illustrée dans la Figure I-6, invoque le mélange et la rééquilibration totale du noyau de l'impacteur, puis la sédimentation de gouttelettes métalliques jusqu'au fond de l'océan magmatique. Le métal

accumulé traverse alors la partie inférieure (solide) du manteau par diapirisme, sans rééquilibration avec le manteau environnant. Toutefois, il est également possible que lors d'impacts majeurs, le noyau de l'impacteur échappe à ce processus de mélange/équilibration pour fusionner directement avec le noyau du corps impacté. L'importance de la rééquilibration métal-silicate au cours de cette phase tardive est mal contrainte et difficile à prédire dans un cas précis comme celui de l'accrétion terrestre en raison du caractère stochastique de la phase finale de l'accrétion. Ceci représente l'une des incertitudes majeures dans les modèles chronologiques de formation du noyau terrestre.

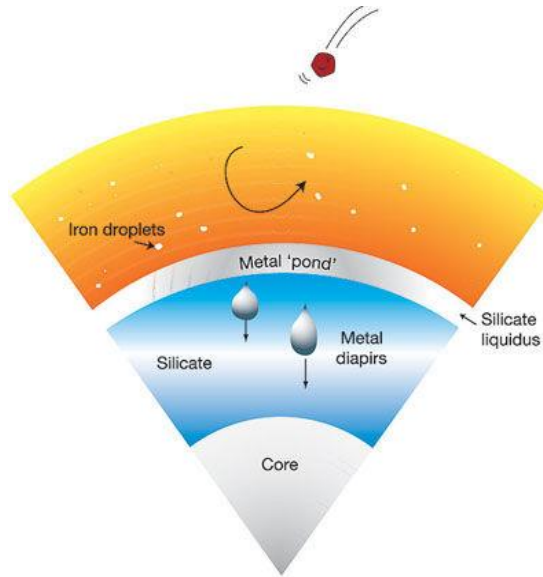


Figure I-6: Illustration schématique de la ségrégation métal silicate lors des phases finales de l'accrétion terrestre (Wood et al 2006). Les impacts induisent la fusion totale de tout ou partie du manteau, provoquant la formation d'océans magmatiques de profondeurs variables. Après réhomogénéisation de l'impacteur au sein de cet océan magmatique, le métal ségrège sous la forme de gouttelettes millimétriques qui s'accumulent à la base de l'océan magmatique. Ce métal traverse ensuite le manteau profond solide par diapirisme

A. La radioactivité éteinte ^{182}Hf - ^{182}W

La radioactivité éteinte ^{182}Hf - ^{182}W est l'un des outils les plus utilisés afin d'appréhender la chronologie de la ségrégation métal-silicate sur les planètes telluriques et les corps parents des achondrites. Le Tungstène (W) possède un caractère modérément sidérophile tandis que l'Hafnium (Hf) est lithophile. Ainsi, lors de la formation du noyau, le W est préférentiellement incorporé par la phase métallique tandis que l'Hf reste au sein du manteau. Avec une période de demi-vie de 8.9 Ma (Vockenhuber et al., 2004), ^{182}Hf peut être considéré comme éteint après environ 50 Ma, ce qui en fait un chronomètre précis de la ségrégation métal-silicate sur les petits corps planétaires (planétésimaux et embryons). Cette courte demi-vie représente toutefois une limitation importante pour les objets de la taille de la Terre, dont l'accrétion s'est vraisemblablement poursuivie après extinction totale de ^{182}Hf .

La décroissance radioactive de ^{182}Hf a été mise en évidence par les travaux de [Merz \(1962\)](#) et [Hutchin and Lindner \(1960\)](#). Toutefois, l'utilisation de ce système n'est envisagée qu'à partir des années 80 par [Norman and Scharmm \(1983\)](#) qui discutent également de la faisabilité des mesures isotopiques du ^{182}W et du type d'objets à étudier. Huit ans plus tard, [Harper et al \(1991\)](#) mettent en évidence pour la première fois la présence de ^{182}Hf lors de la formation du système solaire. Ces auteurs mesurent un déficit de 300 ppm entre le rapport isotopique ($^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$) de la météorite de Fer Toluca et la Terre Silicatée (Figure I-7), qui est interprétée comme reflétant la décroissance de ^{182}Hf dans le manteau terrestre suite à la ségrégation du noyau. [Harper et al \(1991\)](#) estiment que si le noyau terrestre s'est formé simultanément à celui du corps parent de la météorite Toluca, alors le rapport initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ du système solaire devait être de l'ordre de 10^{-4} , ce qui s'avère assez proche des estimations actuelles. Toutefois, plusieurs études montreront que la composition isotopique des météorites de Fer, une fois corrigée des effets de spallation, est proche de la composition initiale du système solaire, impliquant une ségrégation métal-silicate très précoce (<3 Ma après CAI) sur les premiers corps telluriques du système solaire.

B. Le modèle à deux stades

Si, du fait de l'absence d'Hf dans les phases métalliques, la datation Hf-W des météorites de Fer est relativement directe, la datation du noyau terrestre, qui repose sur la composition du manteau, est plus complexe car elle nécessite à la fois la connaissance de la composition isotopique ($^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$) et élémentaire ($^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$) de la Terre Silicatée. Le W étant modérément sidérophile, son partitionnement dans le noyau est fortement dépendant de l'état redox du corps parent, et le rapport Hf/W varie ainsi de près d'un ordre de grandeur entre le manteau martien ($^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}=3-4$) et celui de Vesta ($^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}=24-42$). Les estimations pour le manteau terrestre donnent pour le rapport $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ une valeur de 17 ± 5 supérieure à la valeur chondritique (proche de 1). Ce fractionnement est interprété comme reflétant la séquestration du W dans le noyau dans des conditions réductrices ($\log fO_2 \approx -2$ par rapport au tampon Fer-Wüstite).

Connaissant le rapport isotopique et élémentaire de la Terre Silicatée, il est possible d'estimer de manière simple un âge modèle de ségrégation métal-silicate grâce à un modèle à deux stades. Dans ce modèle, on considère que la formation du noyau est instantanée, à $t=t_{cf}$. Le premier stade correspond à l'évolution d'une proto-Terre non différenciée et le second stade à l'évolution en système fermé du noyau et du manteau différenciés. L'Hafnium et le Tungstène étant tous deux réfractaires, le rapport Hf/W est peu affecté par les processus de condensation/évaporation qui interviennent au sein de la nébuleuse solaire ou durant la phase d'accrétion. La composition de la terre totale est donc généralement considérée comme identique à celle des chondrites (CHUR).

De manière générale, la composition isotopique du réservoir chondritique au temps présent peut être exprimée selon l'équation suivante:

$$\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{t_p}^{\text{CHUR}} = \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_0 + \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)^{\text{CHUR}} \times \left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_0 \quad (\text{I-5})$$

Dans cette équation, les rapports $(^{182}\text{W}/^{184}\text{W})_0$ et $(^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf})_0$ correspondent aux rapports initiaux lors de la formation du système solaire, il y a 4.567 Ga, et peuvent être déduits de l'isochrone Hf-W définie par les inclusions réfractaires (CAIs, (Burkhardt et al., 2008)).

Dans le modèle à deux stades, la composition isotopique du manteau à un instant $t > t_{cf}$ est reliée à l'âge de différenciation et au rapport $(^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W})_{\text{BSE}}$ par l'expression suivante:

$$\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_t^{\text{BSE}} = \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_0 + \left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_0 \left[\left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)^{\text{CHUR}} (1 - e^{-\lambda t_{cf}}) + \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)^{\text{BSE}} (e^{-\lambda t_{cf}} - e^{-\lambda t}) \right] \quad (\text{I-6})$$

L'âge de formation (t_{cf}) du noyau peut alors être déduit de la composition chimique et isotopique de la Terre Silicatée (BSE):

$$t_{cf} = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left[\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_0 \times \frac{\left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{BSE}} - \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{CHUR}}}{\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{BSE}} - \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{CHUR}}} \right] \quad (\text{I-7})$$

avec:

$$\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_0 = 0.97 \pm 0.44 \cdot 10^{-4} \text{ (Burkhardt et al., 2008),}$$

$$\left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{CHUR}} = 1.23$$

$$\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{CHUR}} = 0.864985 \pm 0.000025$$

λ est la constante de désintégration du ^{182}Hf ($0.078 \pm 0.002 \text{ Ma}^{-1}$ (Vockenhuber et al., 2004)). On notera également que les variations du rapport isotopique $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ sont généralement exprimées sous

la forme $\epsilon^{182}\text{W}$, définie comme la déviation relative par rapport à la composition isotopique de la Terre silicatée:

$$\epsilon^{182}\text{W} = \left(\frac{(^{182}\text{W}/^{184}\text{W})_{\text{ech}}}{(^{182}\text{W}/^{184}\text{W})_{\text{BSE}}} - 1 \right) \times 10^4 \quad (\text{I-8})$$

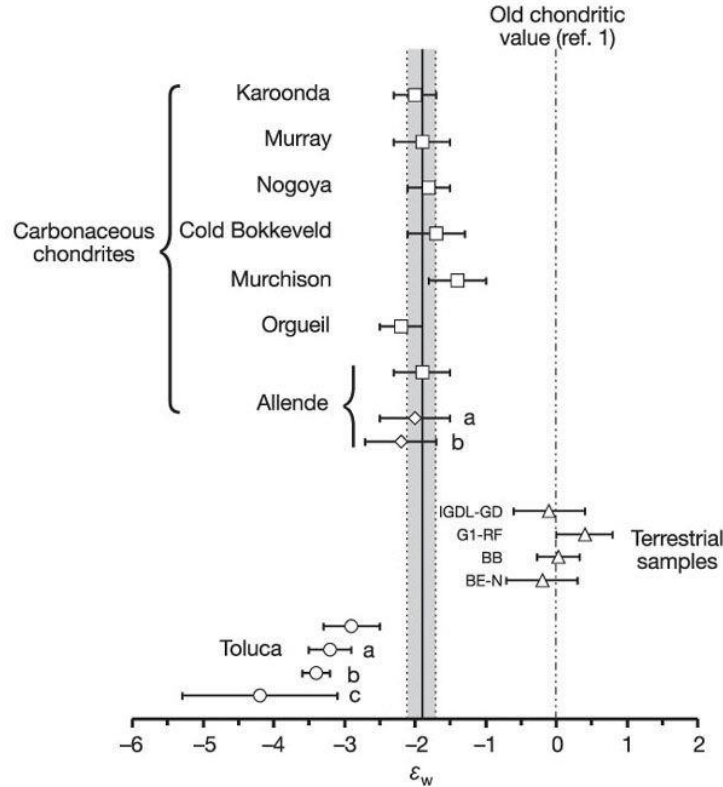


Figure I-7 : Compositions isotopiques (ϵ_w) des chondrites carbonées comparées à celle de la météorite de fer de Toluca et différents échantillons terrestres. Illustration tirée de Kleine et al (2002)

C. L'âge ^{182}Hf - ^{182}W du noyau terrestre

L'application de la systématique ^{182}Hf - ^{182}W à la problématique de l'âge du noyau terrestre a été réalisée pour la première fois par Lee and Halliday, (1995). Ces auteurs mesurent par MC-ICPMS la composition isotopique de deux météorites de Fer, deux chondrites carbonées et des basaltes lunaires. Les météorites de Fer étudiées présentent des déficits en ^{182}W similaires à ceux mesurés dans la météorite Toluca (Harper et al., 1991), alors que les chondrites et basaltes lunaires ont une composition identique à celle de la Terre silicatée. Lee and Halliday (1995) en déduisent que la ségrégation du noyau, ainsi que la formation de la Lune, se sont produites au minimum 62 millions

d'années après la formation des météorites de Fer. Toutefois, en 2002, trois études (Kleine et al., 2002, Schoenberg et al., 2002 et Yin et al., 2002) révisent le rapport $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ des chondrites et mettent en évidence un déficit de 1.9 unités- ϵ (190 ppm) avec la composition de la terre silicatée (BSE) (Figure I-7). Cette observation démontre que tout ou partie du noyau terrestre s'est différencié avant extinction de ^{182}Hf (Figure I-8).

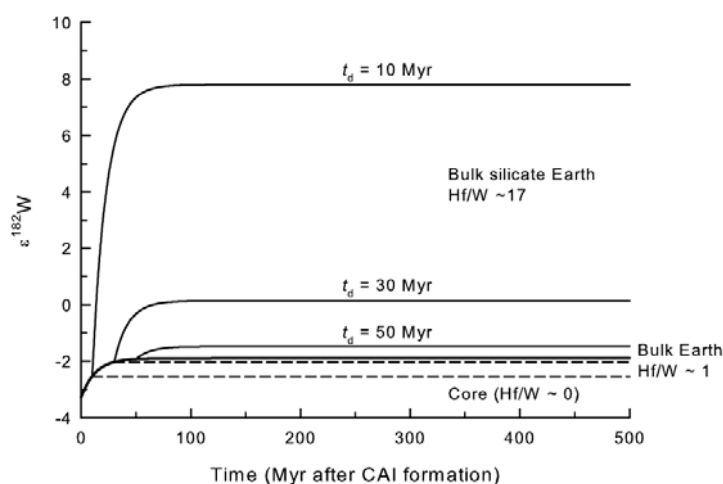


Figure I-8: Modèle à deux stades illustrant l'évolution isotopique du noyau et du manteau, pour plusieurs âges de différenciation (t_d) métal-silicate. Illustration tirée de Caro and Kleine (2011)

Selon le modèle à deux stades, l'excès de ^{182}W radiogénique du manteau terrestre par rapport aux chondrites correspond à un âge de ségrégation métal/silicate d'environ 30 Ma après la formation du système solaire. Cet âge doit néanmoins être considéré comme une première approximation. En effet, compte tenu de la courte demi-vie de ^{182}Hf (8.9 Ma) comparé à l'échelle de temps caractéristique de l'accrétion terrestre ($\approx 10^8$ a), le modèle à deux stades, impliquant une différenciation instantané à partir d'une proto-Terre indifférenciée est physiquement peu plausible. Yin et al (2002) proposent alors un modèle de croissance continue du noyau, en supposant un flux d'accrétion qui décroît exponentiellement au cours du temps. Selon ce modèle, l'âge moyen (τ) du noyau, qui représente l'âge auquel la Terre atteint 63% de sa taille finale, est estimé à 11 Ma. Ce résultat reste toutefois dépendant du taux d'équilibration isotopique (k) entre le métal des impacteurs et le manteau de la proto-Terre, une équilibration incomplète se traduisant par des âges moyens plus jeunes ($\tau=25$ Ma pour $k=0.5$, Kleine et al. (2002)). Enfin, les modèles de croissance continue représentent eux aussi une approximation peu plausible de l'histoire d'accrétion de la proto-Terre, car ils ne prennent pas en considération le caractère stochastique de la phase finale de l'accrétion. Comme on peut le voir sur la Figure I-9, un impact géant entre la proto-Terre et un embryon planétaire peut modifier de manière drastique la composition isotopique du manteau terrestre, même après disparition complète de ^{182}Hf .

La composition isotopique du manteau terrestre est donc compatible avec des scénarios variés en termes de vitesse d'accrétion et taux d'équilibration, ce qui représente la principale limitation du système ^{182}Hf - ^{182}W comme outil de datation du noyau terrestre. Malgré ces incertitudes, l'âge déduit du modèle à deux stades représente une contrainte importante vis-à-vis de la chronologie de l'accrétion terrestre. En effet, les modèles de croissance continue ou stochastique aboutissent à des âges plus jeunes par rapport aux âges déduits du modèle à deux stades. En d'autres termes, le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W impose que l'accrétion terrestre et la ségrégation du noyau se soient prolongées sur une période de temps égale ou supérieure à 30 Ma après la formation du système solaire.

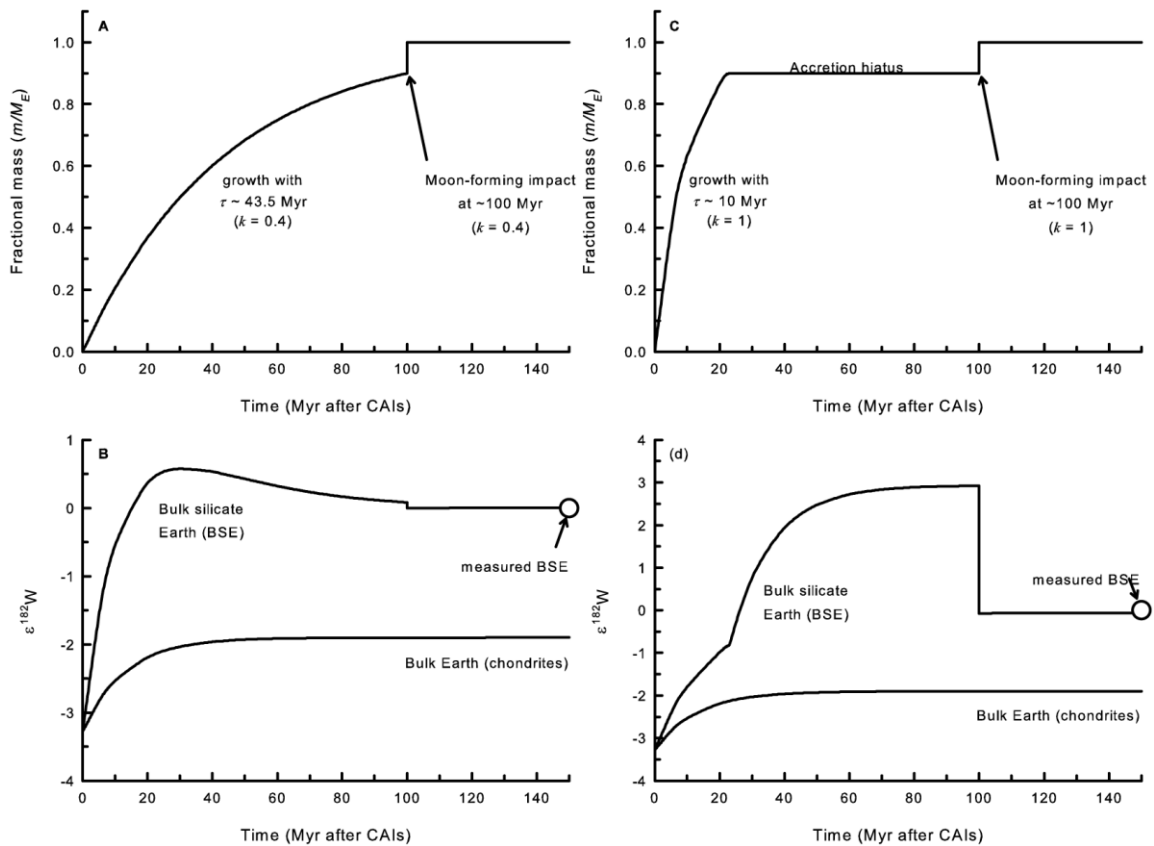


Figure I-9 : Modèles d'évolution isotopique de la Terre silicatée au cours de l'accrétion. La composition isotopique du manteau moderne peut être reproduite par différents scénarios en termes de vitesse d'accrétion et taux d'équilibration. On notera également que la composition isotopique de la Terre silicatée peut être affectée par des événements tardifs, même après extinction complète de ^{182}Hf (Caro and Kleine 2011)

IV. Age de fermeture de l'atmosphère terrestre.

Une autre approche permettant d'apporter des contraintes sur la chronologie de l'accrétion terrestre consiste à estimer l'âge à partir duquel notre planète a commencé à retenir une atmosphère. Les gaz rares, notamment le Xénon, représentent à cet égard des traceurs particulièrement utiles du fait de l'existence de plusieurs chronomètres de courte période (^{129}I - ^{129}Xe , ^{244}Pu - ^{136}Xe). Le Xénon est un élément atmosphérique et, comme les autres gaz rares, s'est accumulé dans l'atmosphère terrestre par dégazage du manteau. L'Iode (I) et le Plutonium (Pu), en revanche, sont des éléments lithophiles principalement concentrés dans les croûtes planétaires. Du fait de sa courte période de désintégration, l' ^{129}I peut être considéré comme éteint environ 150 Ma après la formation du système solaire et ce chronomètre constitue donc potentiellement un outil puissant pour dater la formation des premières atmosphères planétaires.

A. Principes généraux de la datation I-Pu-Xe

Le Xénon possède neuf isotopes dont seulement quatre ne sont pas radiogéniques ou fissiogéniques (^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{128}Xe , et le ^{130}Xe). Le ^{129}Xe est produit par la décroissance du ^{129}I , caractérisé par une demi-vie de 17.2 Ma (Katcoff et al., 1951). Plusieurs réévaluations de cette demi-vie ont été effectuées et s'étalent de 15.6 Ma (Hohenberg and Pravdivtseva, 2008) à 19.7 (Kuhry and Bontems, 1973), avec une incidence négligeable sur la chronologie ^{129}I - ^{129}Xe . Les isotopes 131, 132, 134 et 136 sont produits par fission spontanée du ^{244}Pu ($T_{1/2}=82$ Ma) (Alexander et al., 1971) et de l' ^{238}U ($T_{1/2}=4.46$ Ga). Cependant la contribution de cette dernière réaction fissiogénique peut être considérée comme négligeable vis à vis de la production de ^{136}Xe .

C'est dans les années 60 que l'équipe de Reynolds met pour la première fois en évidence un excès en ^{129}Xe au sein de la météorite Richardton (Reynolds, 1960a). Cet excès est alors attribué à la décroissance in-situ de l' ^{129}I et ouvre la voie à l'utilisation du système ^{129}I - ^{129}Xe comme chronomètre. Au cours de ces travaux pionniers, l'excès en ^{136}Xe est tout d'abord attribué à une contamination atmosphérique (Reynolds, 1960b). Toutefois, en 1960, Kuroda émet l'hypothèse qu'une partie de ce ^{136}Xe est produite par un mécanisme de fission spontanée d'éléments issus de la décroissance radioactive de l'Uranium, notamment le Plutonium (Kuroda, 1960). En 1965, Rowe and Kuroda (1965) mettent en évidence dans la météorite Passamonte les premières preuves non-ambigües de la production de Xénon fissiogénique par le ^{244}Pu . En 1971, Alexander confirme ce résultat en reproduisant le spectre du Xénon fissiogénique au sein d'un réacteur nucléaire (Alexander et al., 1971).

Historiquement, le principe de datation de l'âge de fermeture de l'atmosphère par les méthodes I-Xe et U-Pu-Xe a été établi par Wetherill (1975). Ce calcul repose sur l'observation bien établie selon laquelle l'atmosphère terrestre possède un excès de ^{129}Xe d'environ 7%, après normalisation à la

composition des chondrites (Q-Xe) ou du vent solaire (Avice and Marty, 2014; Porcelli and Ballentine, 2002). Si l'on attribue cet excès à la décroissance de ^{129}I , il est alors possible de calculer un âge modèle de fermeture de l'atmosphère terrestre selon l'équation suivante:

$$\Delta t_{129} = \frac{1}{\lambda_{129}} \ln \left(\frac{{}^{129}\text{I}_0}{{}^{129}\text{Xe}^*} \right) \quad (\text{I-9})$$

Où ${}^{129}\text{I}_0$ représente l'abondance initiale en ^{129}I de la Terre silicatée, et découle de l'estimation du budget d' ^{127}I terrestre et du rapport $({}^{129}\text{I}/{}^{127}\text{I})_0 = 1.1 \cdot 10^{-4}$ mesuré dans la météorite Bjurböle (Podosek, 1970). λ_{129} est la constante radioactive de ^{129}I ($\lambda_{129} = 4.41 \cdot 10^{-2} \text{ Ma}^{-1}$), et ${}^{129}\text{Xe}^*$ représente la quantité de Xénon radiogénique présent dans l'atmosphère ($2.8 \cdot 10^{11}$ moles) (Porcelli and Ballentine, 2002). Le modèle sous-jacent est ici analogue au modèle à deux stades présenté dans la section précédente. Au cours du premier stade, le ${}^{129}\text{Xe}$ produit par décroissance de ^{129}I est intégralement perdu vers l'espace. Durant le deuxième stade, la Terre évolue en système clos pour le Xénon, qui s'accumule alors dans l'atmosphère par dégazage de la croûte et du manteau.

La combinaison des deux systèmes I-Pu-Xe peut également être appliquée pour calculer un âge de fermeture de l'atmosphère selon l'équation suivante (Avice and Marty, 2014):

$$\Delta t_{129-244} = \frac{1}{\lambda_{244} - \lambda_{129}} \ln \left[\frac{{}^{129}\text{Xe}^* / {}^{136}\text{Xe}(\text{Pu})}{\left(\frac{{}^{129}\text{I}}{{}^{244}\text{Pu}} \right)_0} \times \gamma_{244} \right] \quad (\text{I-10})$$

Où λ_{244} est la constante de décroissance du ${}^{244}\text{Pu}$ ($8.45 \cdot 10^{-3} \text{ Ma}^{-1}$), γ_{244} le taux de production du ${}^{136}\text{Xe}$ par fission du ${}^{244}\text{Pu}$ ($7 \cdot 10^{-5}$) (Ozima and Podosek, 2002). La fraction de Xénon-136 en excès dans l'atmosphère est estimée entre 2.8 et 4.6% (Igarashi, 1995; Pepin and Phinney, 1978), ce qui équivaut à un rapport ${}^{129}\text{Xe}^*/{}^{136}\text{Xe}(\text{Pu})$ de 4.6 (Avice and Marty, 2014; Pepin and Porcelli, 2006).

Les résultats des calculs d'âges I-Xe sont représentés graphiquement dans la figure I-10. Cette figure illustre également l'impact des deux principales variables, à savoir i) la teneur en Iode de la Terre silicatée, et ii) le taux de dégazage du manteau terrestre. Les estimations du budget d'Iode de la Terre Silicatée varient d'un ordre de grandeur, entre 2.5 et 25 ppb, avec une valeur probable comprise entre 3 et 13 ppb (Avice and Marty, 2014). La fraction de Xénon retenu dans le manteau terrestre est difficile à contraindre directement, mais une limite maximum peut être estimée par le biais du système ${}^{40}\text{K}$ - ${}^{40}\text{Ar}$. En effet, ${}^{40}\text{Ar}$ provient presque exclusivement de la décroissance du ${}^{40}\text{K}$. Or, au vu de la teneur en Potassium estimée pour la Terre Silicatée (240 ppm) (McDonough and Sun, 1995), il apparait que seulement 50% de ${}^{40}\text{Ar}$ produit au cours des 4.5 derniers milliards d'années est aujourd'hui présent dans le réservoir atmosphérique (Allègre et al., 1995). Il est donc possible qu'une

fraction inférieure ou égale à 50% du budget d' ^{129}Xe soit toujours séquestrée dans le manteau terrestre. Toutefois, l'effet combiné de ces incertitudes (taux de dégazage du manteau et budget d'I terrestre) sur la chronologie ^{129}I - ^{129}Xe reste assez limité, aboutissant à une gamme d'âge de 80 Ma à 130 Ma après la formation du système solaire (Figure I-10).

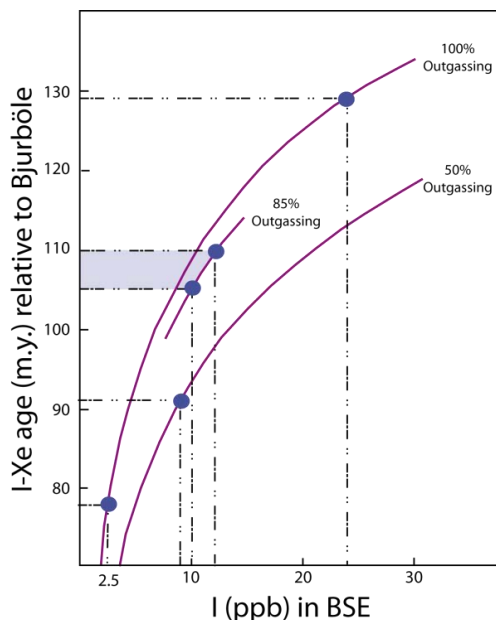


Figure I-10: Calcul de l'âge de fermeture de l'atmosphère terrestre par le système ^{129}I - ^{129}Xe , illustrant l'impact des principales variables (teneur en Iode de la BSE, et taux de dégazage du manteau) (Allègre et al., 1995).

B. Fuite atmosphérique et apports volatils tardifs

En raison de la courte période de décroissance de ^{129}I , les âges de fermeture estimés par le chronomètre ^{129}I - ^{244}Pu - ^{129}Xe ne sont que modérément impactés par les incertitudes sur le taux de dégazage du manteau ou le budget d'Iode terrestre. Toutefois, ces calculs reposent sur plusieurs postulats dont la validité a été remise en question par une récente série d'études. Un premier postulat réside dans l'idée que l'atmosphère s'est comportée en système fermé pour le Xénon depuis la fin de l'accrétion terrestre. Or, le Xénon atmosphérique est appauvri d'environ un ordre de grandeur par rapport aux autres gaz rares (vis-à-vis des abondances chondritiques) et présente une composition isotopique enrichie en isotopes légers par rapport à la composition du Xénon chondritique ou solaire. Ces deux observations, qui ensemble définissent le "paradoxe du Xénon", sont généralement attribuées à l'échappement hydrodynamique du Xe au cours des premiers 100 Ma de l'accrétion terrestre (Dauphas and Morbidelli, 2013). Toutefois, les mesures effectuées dans les barytines et inclusions fluides de sédiments Archéens (Pujol et al., 2009; Avicé et al., 2017) montrent que le Xénon atmosphérique a subi un fractionnement isotopique au cours des temps géologiques, devenant

progressivement appauvri en isotopes légers entre 3.5 et 2 Ga. Ce fractionnement de masse, et la perte de Xénon qui lui est associée, ne sont donc pas restreints aux premiers 100 Ma, mais plus vraisemblablement à une fuite progressive d'espèces $H^+ - Xe^+$ liée à l'ionisation préférentielle du Xénon par le rayonnement ultraviolet extrême (EUV) émis par le soleil jeune (Hébrard and Marty, 2014). Le corolaire de cette observation est que l'excès de ^{129}Xe mesuré dans l'atmosphère actuelle ne représente qu'une fraction (environ 10%) du ^{129}Xe produit depuis la formation de la Terre. La prise en compte de cette perte atmosphérique a une incidence majeure sur l'âge de fermeture de l'atmosphère, qui est réévalué entre 20 et 60 Ma après la formation du système solaire (Avice and Marty, 2014) (Figure I-11).

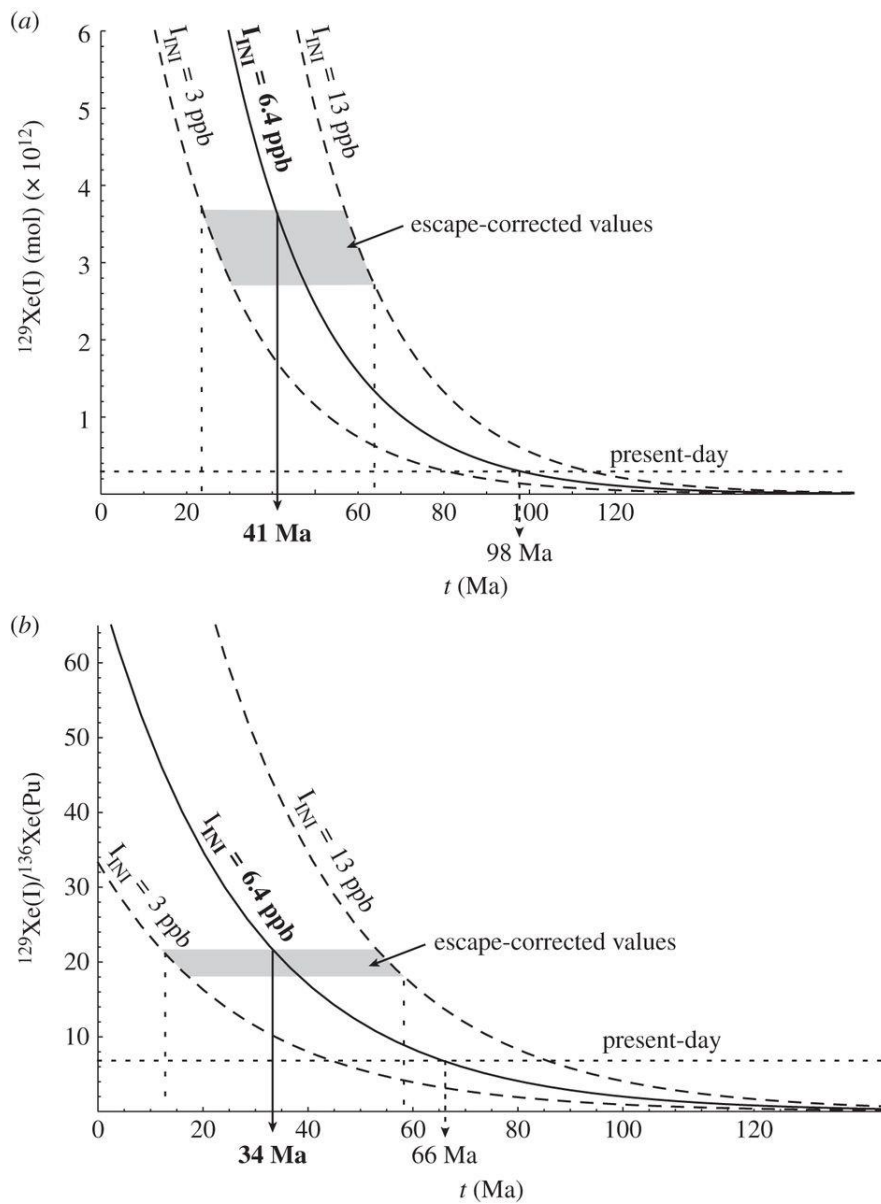


Figure I-11: Chronologie $^{129}I-^{129}Xe$ et $^{129}I-^{244}Pu-^{129,136}Xe$ après correction de la perte atmosphérique de Xénon (Avice and Marty, 2014).

Enfin, l'utilisation du chronomètre ^{129}I - ^{129}Xe repose sur l'hypothèse selon laquelle la totalité de l'excès mesuré de ^{129}Xe atmosphérique résulte de la décroissance de ^{129}I dans la Terre silicatée. Ce fondement essentiel de la chronométrie ^{129}I - ^{129}Xe a toutefois été récemment remis en cause par l'analyse du Xénon de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (Marty et al., 2017). L'analyse de la comète lors de la mission Rosetta montre en effet que la signature isotopique du Xénon terrestre primordial (U-Xe) peut être reproduite par un mélange entre le Xénon chondritique (80%) et cométaire (20%) (Figure I-12). Cette observation a de fortes implications sur la chronométrie I-Xe car la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko présente un excès en ^{129}Xe . Cet excès ne peut pas être expliqué par la décroissance de ^{129}I après formation du système solaire mais pourrait refléter un processus nucléosynthétique produisant préférentiellement du ^{129}Xe , ou, alternativement, un effet de la décroissance de ^{129}I avant formation du système solaire, impliquant alors une origine présolaire de l'eau cométaire. Marty et al. (2017) estiment ainsi que la quasi-totalité de l'excès de ^{129}Xe atmosphérique pourrait résulter d'un apport tardif d'éléments volatils, et serait donc sans lien avec la décroissance de ^{129}I dans la Terre silicatée. Cette observation pourrait remettre en question l'utilisation du système ^{129}I - ^{129}Xe comme outil de datation des atmosphères planétaires.

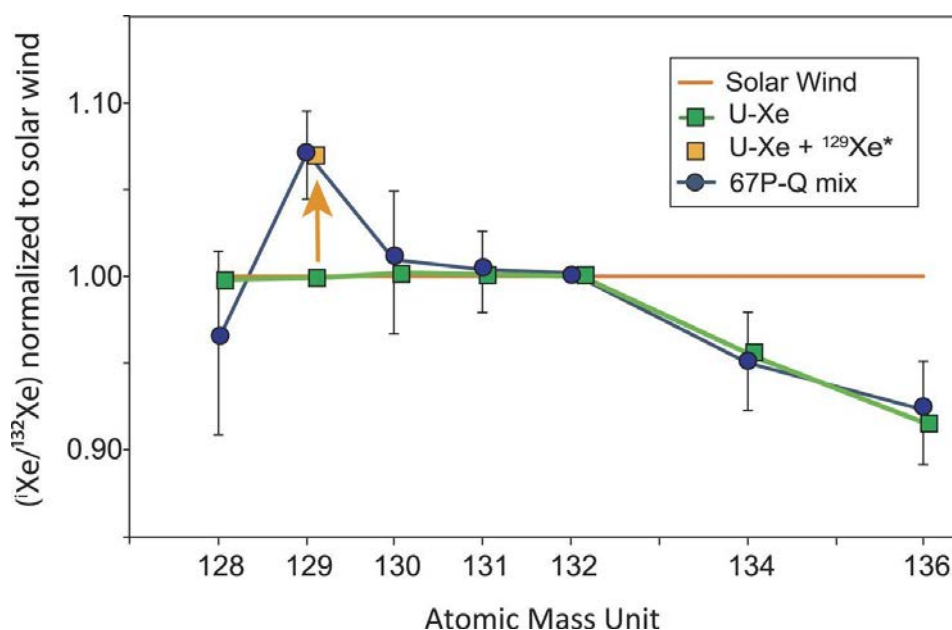


Figure I-12: Diagramme illustrant l'origine proposée du Xénon terrestre primordial (U-Xe) par mélange entre le Xe chondritique (Q-Xe) et cométaire (67P). Les rapports isotopiques du Xe sont exprimés par rapport au ^{132}Xe et normalisés au vent solaire (ligne horizontale orange). Illustration tirée de (Marty et al., 2017).

V. Différenciation primaire de la Terre silicatée

A. Introduction

La composition du manteau terrestre est la résultante de mécanismes de différenciation impliquant l'extraction de réservoirs crustaux enrichis en éléments magmaphiles (incompatibles). A l'échelle planétaire, on peut distinguer les processus de différenciation primaires des processus secondaires. La différenciation primaire représente l'ensemble des mécanismes précoces de différenciation mantellique induits par l'énergie d'accrétion (ou, pour les premiers corps, par la chaleur radioactive de ^{26}Al). Pour les corps planétaires de la taille de Mars ou de la Terre, il est vraisemblable que cette différenciation précoce soit induite par la cristallisation d'océans magmatiques au cours de la finale de l'accrétion. La différenciation secondaire regroupe les mécanismes d'extraction crustale induits par l'activité géodynamique de notre planète, et se traduit notamment par l'extraction progressive de la croûte continentale au cours des temps géologiques. A cette différenciation continue du manteau se superposent des mécanismes de réhomogénéisation résultant du recyclage de la lithosphère et du mélange convectif de ces composants dans le manteau.

Contrairement aux petits corps planétaires comme la Lune, Vesta, ou Mercure, qui ont conservé des structures issues d'évènements précoces, l'activité géodynamique de notre planète a induit un renouvellement continu de la surface terrestre. Une première conséquence de cette activité géodynamique réside dans l'absence d'enregistrement géologique antérieur à 3.8-4 Ga, (à l'exception de zircons détritiques Hadéens de Jack Hills (Yilgarn craton, Australie)). L'absence de vestiges crustaux datant de l'ère Hadéenne jette un voile sur les mécanismes de formation de la première croûte terrestre, son devenir, et plus généralement sur l'évolution géodynamique de la jeune Terre avant la mise en place de la tectonique des plaques. Une deuxième conséquence est que l'empreinte géochimique des processus primaires semble avoir été largement réhomogénéisée par le mélange convectif, la composition chimique et isotopique du manteau actuel reflétant principalement des processus de différenciation secondaires. Ainsi, contrairement à la ségrégation métal-silicate, ou au dégazage de l'atmosphère, la problématique de la différenciation précoce du manteau terrestre ne peut être abordée par l'étude des roches crustales et mantelliennes modernes. Ce problème peut être contourné par l'étude des roches les plus anciennes (3.6-4 Ga), qui se sont mises en place à une époque où ces réservoirs primordiaux n'avaient pas été complètement réhomogénéisés par le mélange convectif. Néanmoins, les roches adaptées à ce type d'étude sont rares et généralement mal préservées du fait de leurs histoires tectono-métamorphiques complexes. Leur étude nécessite l'utilisation d'outils géochimiques spécifiques offrant notamment une bonne résistance à l'altération et au métamorphisme.

Le système couplé $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ est l'un des chronomètres les plus couramment utilisés afin d'appréhender la différenciation précoce des premières croûtes planétaires. Le Néodyme (Nd) possède sept isotopes (^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd et ^{150}Nd) dont deux sont radiogéniques. Le ^{143}Nd est produit par décroissance α du ^{147}Sm avec une période de 106 Ga, tandis que le ^{142}Nd était produit par décroissance du ^{146}Sm , également par émission α , avec une période de 103 Ma. Le chronomètre longue période $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ est donc sensible à l'ensemble des mécanismes de différenciation ayant eu lieu durant les 4.5 milliards d'années de l'histoire de la Terre alors que le système courte période $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ est affecté uniquement par les événements qui se sont produits au cours des 500 premiers millions d'années. Le chronomètre "couplé" $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ présente l'avantage de pouvoir être appliqué à l'ensemble des corps différenciés (Terre, Mars, Lune et corps parents des achondrites), et offre ainsi la possibilité d'établir une chronologie relative de l'accrétion et différenciation des corps telluriques dans le système solaire interne.

B. Propriétés géochimiques et notations

Samarium (Sm) et Néodyme (Nd) sont des éléments traces appartenant à la famille des Terres Rares. Comme les autres éléments de ce groupe, ils sont à la fois réfractaires et lithophiles et il est généralement admis que le rapport Sm/Nd n'est fractionné ni par les processus de ségrégation métal-silicate, ni par les processus de haute température (condensation et évaporation) intervenant au cours de l'accrétion planétaire (Figure I-2). Lors des processus magmatiques, les Terres Rares se comportent de manière incompatible, se concentrant préférentiellement dans les liquides. Le Samarium possède un rayon ionique inférieur à celui du Néodyme (Shannon et al., 1976) et présente de ce fait un caractère légèrement moins incompatible. Ces éléments subissent donc un fractionnement lors des épisodes de fusion partielle ou de cristallisation fractionnée, dont l'amplitude dépend à la fois du taux de fusion (ou cristallisation) et de l'assemblage minéralogique du manteau source. Ce fractionnement se traduit, à l'échelle planétaire, par la formation de réservoirs crustaux enrichis en Terres Rares et possédant un rapport Sm/Nd inférieur à celui du manteau primitif, et de réservoirs mantelliques appauvris caractérisés par rapport Sm/Nd supérieur à celui du manteau primitif. Les réservoirs silicatés différenciés tôt dans l'histoire de la Terre sont donc susceptibles de développer des signatures distinctes en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, qui reflètent à la fois l'âge et la composition chimique de ces réservoirs.

Par convention, les variations des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont exprimées par rapport à une composition de référence (terrestre ou chondritique). Dans le cas du système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$, cette déviation (notée $\varepsilon^{143}\text{Nd}$) s'exprime par rapport au CHUR (CHondritic Uniform Reservoir), qui représente la composition moyenne des chondrites:

$$\epsilon^{143}\text{Nd} = \left[\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{Echantillon}}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \times 10^4 \quad (\text{I-11})$$

Les variations du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans les réservoirs planétaires sont ainsi interprétées en termes d'enrichissement ou d'appauvrissement par rapport à un manteau primitif de composition chondritique. Les paramètres de référence du CHUR sont bien établis par de nombreuses études (Amelin and Rotenberg, 2004; Jacobsen and Wasserburg, 1984, 1980), la plus récente étant celle de Bouvier et al. (2008) qui donne $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}=0.512630 \pm 11$ et $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}=0.1960 \pm 4$ (Figure I-13).

Pour le système $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$, il n'existe pas d'équivalent au CHUR car les chondrites ne sont pas homogènes pour le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Cf. Section C.). Par conséquent, les variations terrestres du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont normalisées à la composition du manteau actuel, qui est considérée comme représentative de la Terre Silicatée. Ces variations sont le plus souvent exprimées en ppm (parties par millions) par rapport à un standard international (Ames, LaJolla, ou JNdi):

$$\mu^{142}\text{Nd} = \left[\frac{\left(\frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{Echantillon}}}{\left(\frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{terrestre}}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (\text{I-12})$$

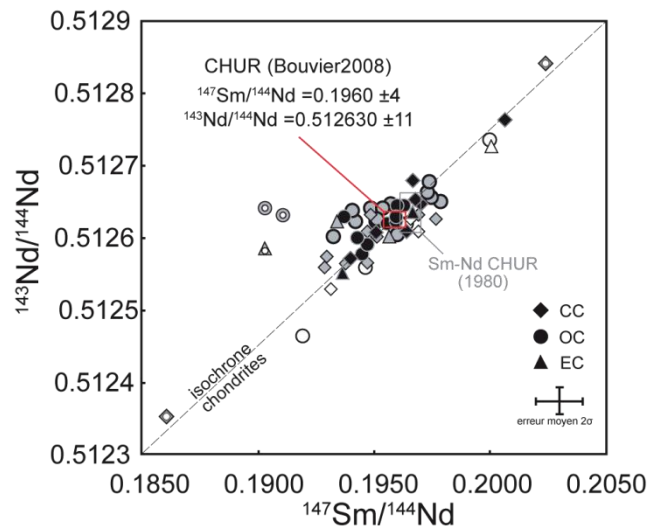


Figure I-13 Paramètres $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ des chondrites (CHUR) déterminées par Bouvier et al. (2008) sur des chondrites primitives de type 3.

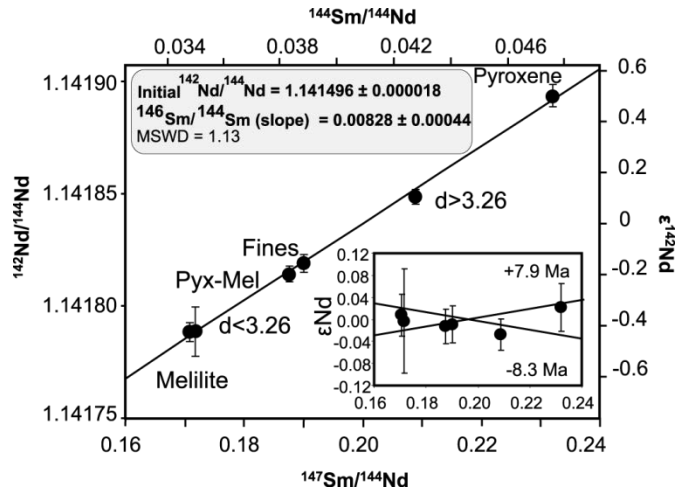


Figure I-14: Isochrone ^{146}Sm - ^{142}Nd obtenue sur fractions minérales de la CAI Allende A13S4. La pente de cette isochrone donne un rapport initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ de 0.00828 ± 0.00044 . L'ordonnée à l'origine de l'isochrone définit le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial du système solaire (1.141496 ± 0.000018 , $\epsilon_{142}\text{Nd} = -3.01 \pm 0.16$) (Marks et al., 2014)

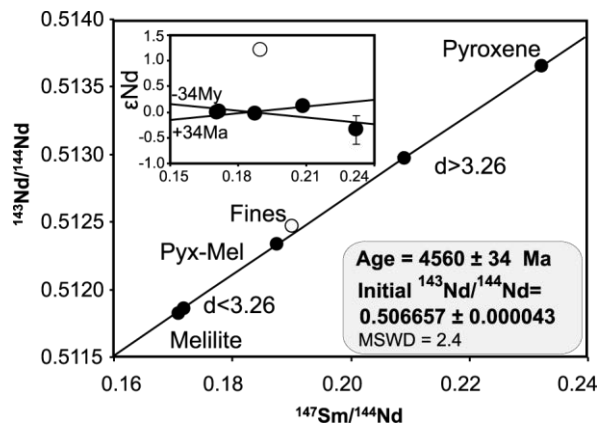


Figure I-15: Isochrone ^{147}Sm - ^{143}Nd dse fractions minérales de la CAI Allende A13S4 (Marks et al., 2014)

C. Le chronomètre courte période ^{146}Sm - ^{142}Nd

Le premier auteur à avoir suggéré une utilisation possible de la radioactivité éteinte du ^{146}Sm est [Kohman \(1956\)](#) mais ce dernier reste mesuré quant à l'utilité de ce chronomètre, considérant les propriétés géochimiques des éléments pères et fils comme trop similaires. En 1973, [Notsu et al.](#) mettent en évidence la présence de ^{146}Sm lors de la formation du système solaire par l'analyse de minéraux séparés sur l'achondrite Juvinas ([Notsu et al., 1973](#)), mais ces résultats ne seront pas confirmés par la suite ([Lugmair and Marti, 1977](#)). En revanche, [Lugmair and Marti \(1977\)](#) mesurent un excès d'environ 60 ppm du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans les pyroxènes de l'achondrite basaltique Angra Dos Reis. Ces auteurs estiment alors le rapport initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ à 0.0045 ± 0.0005 . Ces résultats

seront ensuite confirmés par l'analyse de minéraux séparés de la météorite Allende (Lugmair et al., 1983). Ces études pionnières établissent de manière robuste la présence de ^{146}Sm lors de la formation du système solaire et fournissent une première approximation de son abondance isotopique initiale. Avec l'amélioration des techniques de mesure, les estimations du rapport initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ convergent ensuite vers une valeur de 0.008 ± 0.001 (Amelin and Rotenberg, 2004; Boyet et al., 2010; Lugmair et al., 1983; Marks et al., 2014) (Figure I-14 Figure I-15).

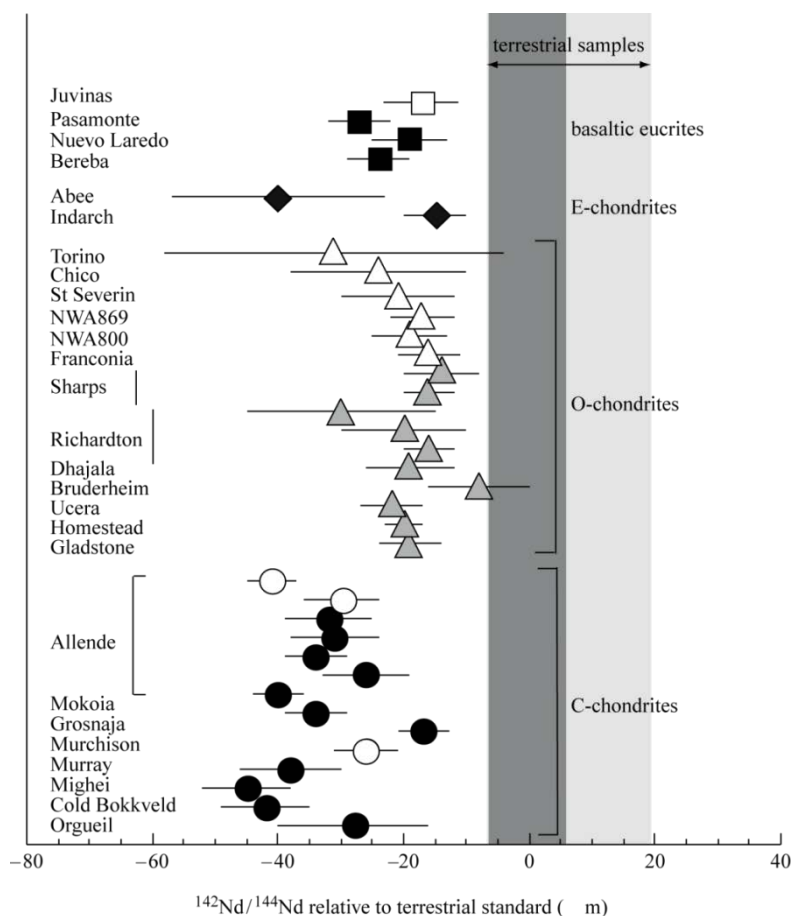


Figure I-16 : Compositions isotopiques des chondrites carbonées (C-chondrites), ordinaires (O-chondrites) et des chondrites à enstatites (E-chondrites) par rapport au standard terrestre La Jolla. Le champ gris foncé représente la composition de la Terre silicatée "accessible" et le champ gris clair représente l'amplitude des anomalies en ^{142}Nd dans le manteau Archéen (Carlson and Boyet, 2008)

L'utilisation du chronomètre $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ nécessite également la connaissance de la composition chimique (Sm/Nd) et isotopique ($^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) de la Terre silicatée. Un postulat classique, hérité des études sur le système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$, est que la Terre possède un rapport Sm/Nd chondritique, et un rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ identique à celui mesuré dans le manteau actuel. Ce dernier postulat est justifié par l'absence d'hétérogénéités isotopiques dans les basaltes océaniques (MORBs, OIBs) et roches crustales

modernes (Jackson and Carlson, 2012). Toutefois, En 2005, Boyet et Carlson mesurent une différence de 20 ppm entre la signature du manteau terrestre et différents types de chondrites, soulevant la question de la validité du CHUR comme référence pour la Terre Silicatée. Cette différence est tout d'abord interprétée comme reflétant une différenciation précoce du manteau terrestre. Boyet et Carlson (2005) propose ainsi que la composition de la Terre silicatée "accessible" reflète la différenciation puis la ségrégation dans le manteau profonds d'un réservoir "caché" caractérisé par un $\mu^{142}\text{Nd}$ négatif (Boyet and Carlson, 2005; Carlson et al., 2007). Ce modèle, qui implique la séquestration d'environ 30% du budget terrestre de Terres Rares dans un réservoir profond, semble toutefois difficile à réconcilier avec l'absence d'hétérogénéités isotopiques dans le manteau source des points chauds (Bourdon and Caro, 2007).

Une seconde possibilité est que la Terre soit accrétée à partir de matériel possédant un rapport Sm/Nd non chondritique (Caro et al., 2008; Caro and Bourdon, 2010; O'Neill and Palme, 2008). En 2008, Caro et al. montrent que les isochrones planétaires définies par les échantillons martiens et lunaires ne passent pas par la composition des chondrites (Caro et al., 2008), mais définissent un intersect commun avec la composition terrestre pour un rapport Sm/Nd supérieur d'environ 5% à la valeur du CHUR. Ces auteurs suggèrent que la composition des planètes telluriques pourrait être affectée par une perte d'éléments incompatibles résultant de l'érosion collisionnelle des enveloppes superficielles (crustales) au cours de l'accrétion planétaire.

Une troisième hypothèse envisagée est que l'excès terrestre de ^{142}Nd reflète une distribution hétérogène de composants présolaires porteurs d'anomalies nucléosynthétiques dans le disque d'accrétion. En 2011, Gannoun et al. montrent que les chondrites à enstatite (EC) présentent des rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ variant de la valeur moyenne des chondrites ordinaires (OC) à une valeur proche de la composition terrestre (Gannoun et al., 2011). Plus récemment, deux études semblent entériner l'hypothèse selon laquelle les hétérogénéités nucléosynthétiques sont à l'origine des variations du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans les chondrites (Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016). L'étude de Burkhardt et al. (2016) met notamment en évidence la présence d'hétérogénéités nucléosynthétiques sur les isotopes $^{145,148,150}\text{Nd}$ corrélées aux variations du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans les différents types de chondrites. Si aucune classe de météorite ne semble correspondre à la composition isotopique terrestre, les covariations observées témoignent d'une distribution hétérogène des isotopes du Nd dans le système solaire. Cette observation semble cohérente avec une Terre silicatée chimiquement chondritique mais isotopiquement enrichie en nucléides produits par processus *s* (slow neutron capture) par rapport à toutes les classes de chondrites. Tout au long de ce manuscrit nous considéreront donc cette troisième hypothèse comme représentative de la Terre silicatée. En d'autres termes les conditions initiale de la Terre silicatée considérées seront un $\mu^{142}\text{Nd}_{\text{initial}} = 0$ et un rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ chondritique de 0.1960 ± 4 pour l'application du système couplé.

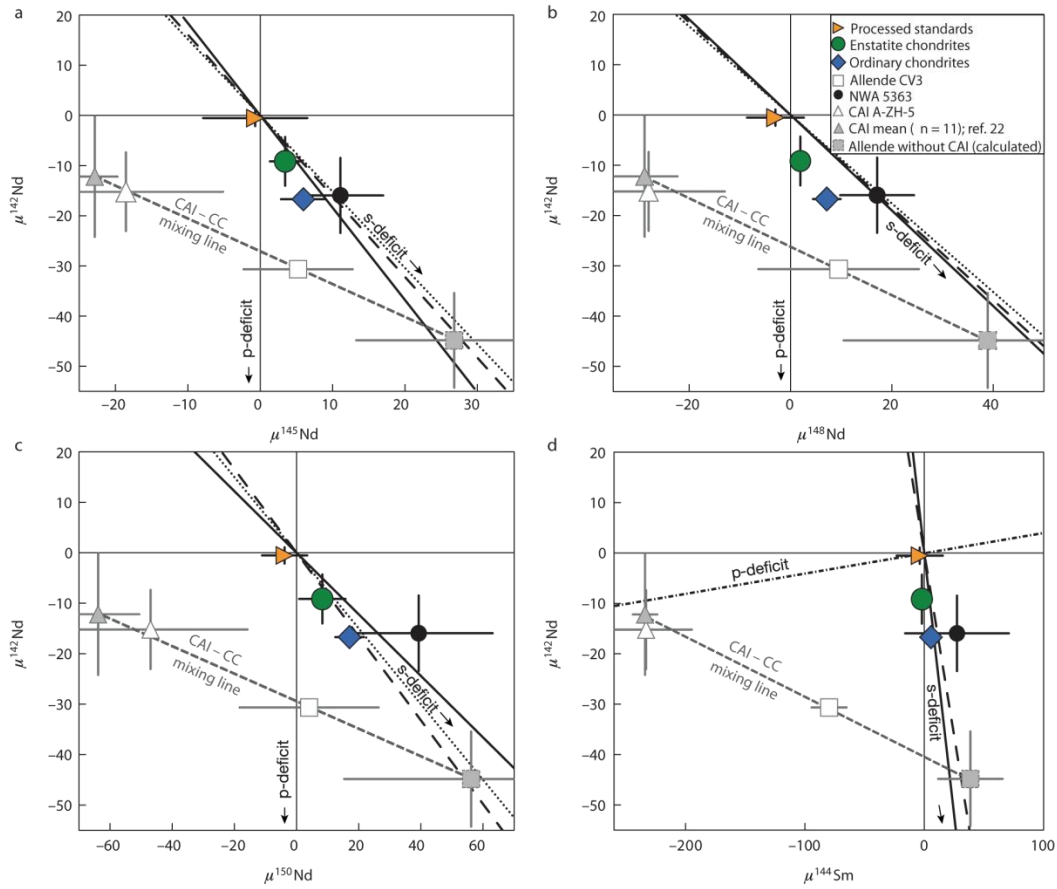


Figure I-17: Composition isotopique en Nd et Sm dans les différentes classes de chondrites. Pour les chondrites à enstatite, les chondrites ordinaires et la chondrite NWA 5363, les anomalies de ^{142}Nd sont corrélées avec les anomalies en ^{145}Nd , ^{148}Nd , et ^{150}Nd non radiogéniques, indiquant une distribution hétérogène des nucléides produit par processus s. La chondrite carbonée d'Allende ne tombe pas sur cette corrélation en raison de la présence des CAIs.

D. Le système longue période ^{147}Sm - ^{143}Nd

Compte tenu des propriétés géochimiques des Terres Rares, le système ^{147}Sm - ^{143}Nd a été considéré dès le début des années 70 non seulement comme outil de datation mais également comme traceur de la différenciation croûte-manteau. C'est sur ce principe que [DePaolo and Wasserburg \(1976\)](#) et [Richard et al. \(1976\)](#) établissent les premières mesures isotopiques de basaltes océaniques et roches crustales. Ces études pionnières montrent que les basaltes de rides médio-océaniques (MORBs) sont produits par fusion d'un réservoir mantellique appauvri en éléments incompatibles (par rapport à un réservoir primitif de composition chondritique) (Figure I-18) ([DePaolo and Wasserburg, 1979, 1976a, 1976b](#)). Cette observation impose l'existence d'un réservoir complémentaire enrichi, caractérisé par des rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sub-chondritiques. La croûte continentale ($^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}=0.11-0.13$, $\epsilon^{143}\text{Nd}=-15$), dont l'âge moyen est d'environ 2 Ga, est le seul réservoir terrestre répondant à ces contraintes. Par conséquent, l'évolution isotopique du manteau est classiquement interprétée comme

reflétant l'extraction progressive des continents au cours des temps géologiques (Hofmann, 1988; Jacobsen and Wasserburg, 1979).

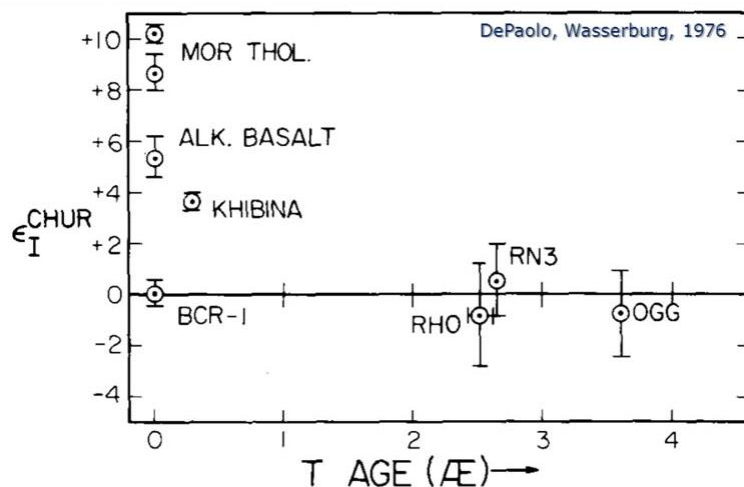


Figure I-18 Résultat des premières analyses du rapport isotopique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans des basaltes et roches crustales terrestres (DePaolo and Wasserburg, 1976)

Avec l'amélioration des techniques analytiques au cours des années 80, l'utilisation du système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ comme géochronomètre se généralise, et de nouvelles données permettent de préciser l'évolution temporelle du manteau terrestre (Figure I-19). Il apparaît ainsi que même les roches les plus anciennes possèdent des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initiaux plus radiogéniques que la composition du manteau primitif. Cette observation requiert une différenciation précoce (>4 Ga) du manteau terrestre, à priori peu compatible avec le modèle standard de croissance crustale (Figure I-19). Afin de répondre à ce problème, Armstrong (1981) propose un modèle de croissance précoce de la croûte continentale (également appelé "Big bang model", ou "constant crustal mass model") (Armstrong, 1981). Dans ce modèle, un volume continental équivalent au volume actuel est produit au cours des 500 premiers millions d'années, et ce volume se stabilise par la suite sous l'effet combiné du recyclage de croûte ancienne et de la production de croûte juvénile. Il est toutefois difficile de réconcilier ce modèle avec l'enregistrement sédimentaire détritique Archéen qui, à l'exception notable des zircons de Jack Hills, ne semble pas avoir hérité de composants crustaux Hadéens. D'autres modèles, impliquant l'extraction précoce de croûtes basaltiques ou komatiitiques sont également envisagés afin d'expliquer les signatures isotopiques du manteau Eoarchéen (Galer and Goldstein, 1991).

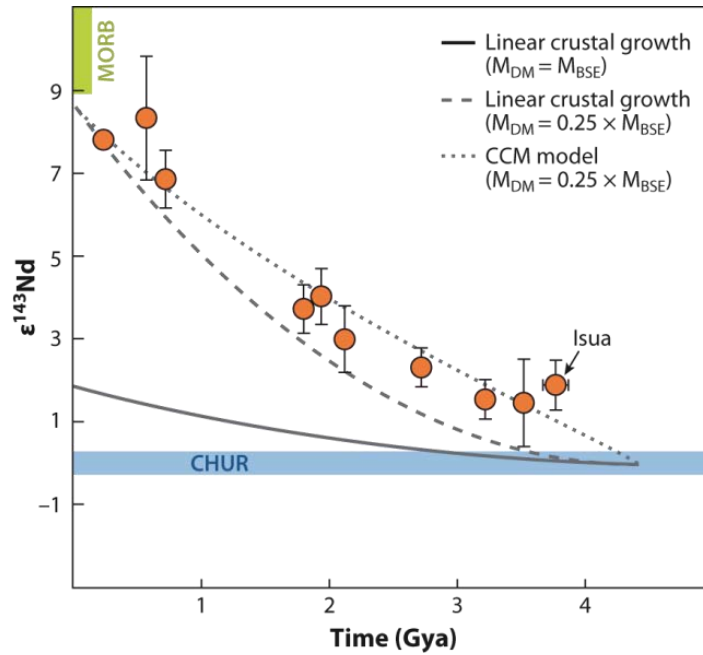


Figure I-19: Evolution isotopique du manteau terrestre contraint par l'analyse de roches mafiques/ultramafiques juvéniles [données de Basu et al., (1984), Lahaye et al., (1995), Polat and Münker, (2004), Shirey and Hanson, (1986), Vervoort and Blichert-Toft, (1999), Vervoort et al., (1994), Wilson and Carlson, (1989)]. La tendance observée vers des signatures de plus en plus radiogéniques indique la présence d'un réservoir mantellique appauvri possédant un rapport Sm/Nd 5 à 10% supérieur au CHUR. Le modèle de Constant Crustal Mass (CCM) peut générer l'évolution isotopique observée à condition que le manteau supérieur reste séparé du manteau inférieur pour un temps > 4Ga (Caro et al 2011).

E. Le système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$.

En raison de la longue demi-vie du ^{147}Sm , le système ^{147}Sm - ^{143}Nd n'offre qu'une faible résolution chronologique sur les processus de différenciation croûte-manteau. Ainsi, les signatures positives en $\epsilon^{143}\text{Nd}$ mesurées pour le manteau Archéen peuvent être interprétées comme le résultat d'une différenciation très précoce (ex: 4.5 Ga) d'un manteau peu appauvri en éléments incompatibles, ou, alternativement, d'une différenciation plus tardive (ex: 4.2 Ga) d'un manteau très appauvri (Figure I-20). Autrement dit, la composition isotopique du manteau à un temps t dépend non seulement de l'âge de sa différenciation mais également de l'amplitude du fractionnement Sm/Nd associé. L'intérêt du système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ réside dans la possibilité de résoudre ce système d'équation à deux inconnues et ainsi de contraindre à la fois l'âge et la composition de réservoirs crustaux et mantelliques différenciés avant disparition du ^{146}Sm .

Le principe du système couplé $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ est illustré dans la figure I-20, dans le contexte d'un modèle simple à deux stades. Au cours du premier stade, la Terre Silicatée évolue en système fermé depuis la formation du système solaire (t_0) et un épisode de différenciation à $t=t_d$. L'évolution isotopique en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est ainsi décrite par les équations suivantes:

$$\begin{cases} \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_0} + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p} \times (e^{\lambda_{147}t} - 1) \\ \left(\frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t = \left(\frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_0} + \left(\frac{^{146}\text{Sm}}{^{144}\text{Sm}}\right)_{t_0} \left(\frac{^{144}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_0} \times (1 - e^{-\lambda_{146}t}) \end{cases} \quad (\text{I-13})$$

ou t_p représente le présent ($t_p=4.567$ Ga) (Amelin et al., 2002) et $t_0=0$ l'origine du système solaire. $\lambda_{147}=6.54 \cdot 10^{-3} \text{ Ga}^{-1}$ et $\lambda_{146}=6.74 \text{ Ga}^{-1}$ représentent les constantes de désintégration du ^{147}Sm et du ^{146}Sm (Audi et al., 1997; Marks et al., 2014). Toutefois, on peut noter qu'au cours de l'année 2012 Kinoshita et ses collaborateurs proposent une réévaluation de la demie vie du ^{146}Sm à 68 ± 15 Ma au lieu de 103 ± 5 Ma (Kinoshita et al., 2012). Cette nouvelle valeur impliquerait alors une abondance initiale supérieur en ^{146}Sm ($(^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm})_{t_0}=0.0094 \pm 0.0005(2\sigma)$) au lieu de $(^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm})_{t_0}=0.0085 \pm 0.0007(2\sigma)$ (Boyet et al., 2010). Néanmoins les travaux menés par Marks et ses collaborateurs en 2014 (Marks et al., 2014), comparent sur les mêmes échantillons les âges obtenus par les datations Pb-Pb, $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ et $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ en utilisant les deux constantes de désintégration, les résultats obtenus révèlent une meilleure correspondance pour entre les âges obtenus avec la demie vie de 103Ma la définissant comme étant la valeur la plus juste. Nous utiliserons donc cette valeur au cours de nos travaux.

Au cours du second stade, les réservoirs différenciés (EDM: Early Depleted Mantle, ou EER pour Early Enriched Reservoir) évoluent en système fermé suivant les équations suivantes:

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t^{\text{EDM}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{BSE}} + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{BSE}} (1 - e^{\lambda_{147}(t_p-t_d)}) + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{EDM}} (e^{\lambda_{147}(t_p-t_d)} - e^{\lambda_{147}(t-t_d)}) \quad (\text{I-14})$$

$$\left(\frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t^{\text{EDM}} = \left(\frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{BSE}} + \frac{(^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm})_{t_0}}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm})_{t_p}} \times \left[\begin{aligned} &\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{BSE}} \times e^{-\lambda_{146}t_d} \\ &+ \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{EDM}} (e^{-\lambda_{146}t} - e^{-\lambda_{146}t_d}) \end{aligned} \right] \quad (\text{I-15})$$

On obtient ainsi un système de deux équations à deux inconnues: t_d et $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{EDM}}$, qui peut être résolu par la connaissance de la composition isotopique ($^{142,143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) du manteau à un temps t . Le système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ permet ainsi d'apporter une contrainte chronologique et compositionnelle sur les réservoirs silicatés différenciés au cours des 500 premiers millions d'années de l'histoire de la Terre.

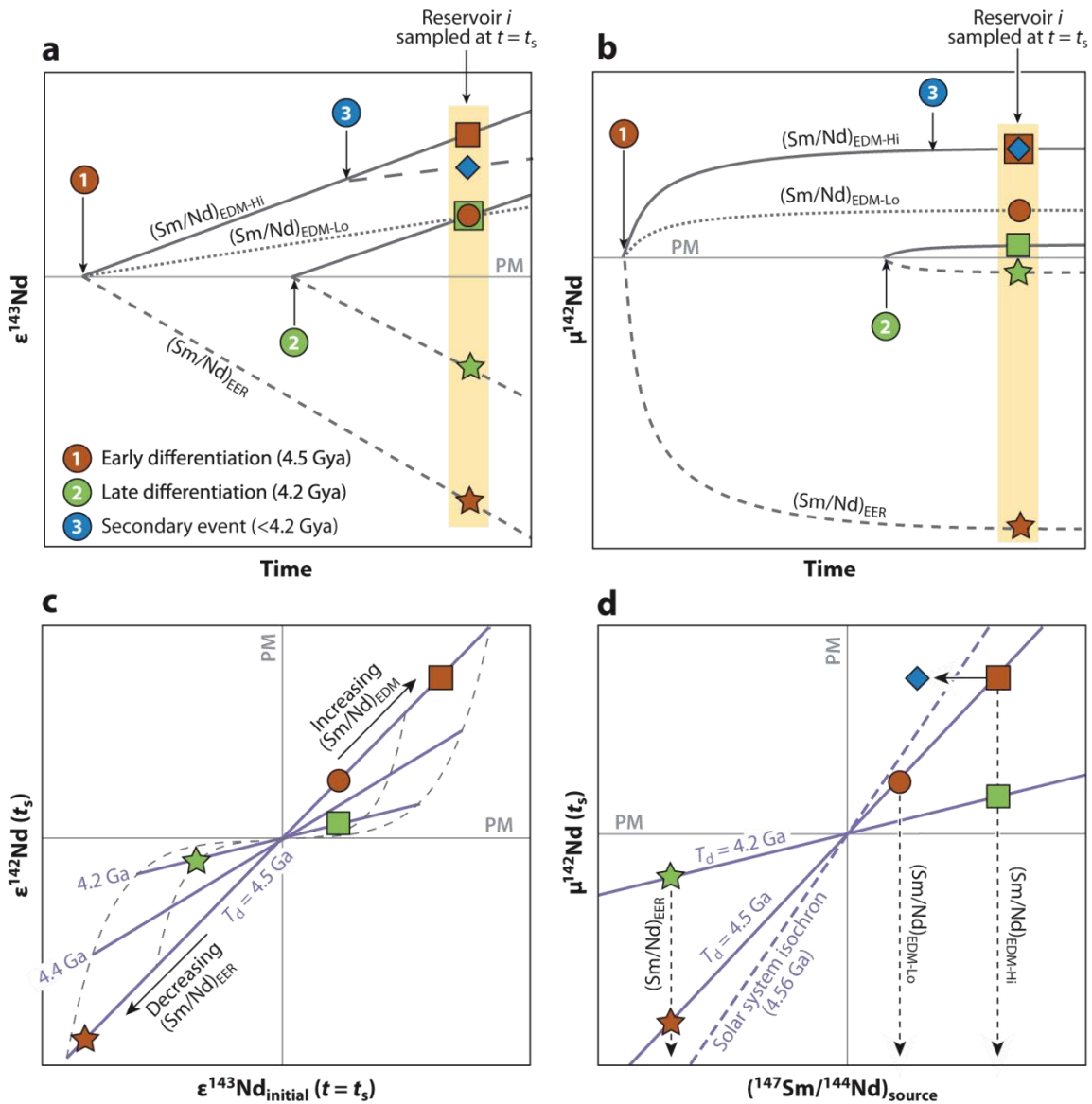


Figure I-20 : Illustration schématique du calcul d'âge modèle par le système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ (a,b) Le scénario présenté suppose deux cas de différenciation instantanée (à 4.5 Ga et 4.2 Ga), pour deux réservoirs mantelliques appauvris (EDM-Hi et EDM-Lo) et un réservoir complémentaire enrichi (EER). (c,d) Le couplage des deux systèmes permet de déterminer l'âge (T_d) et la composition $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{source}}$ d'un réservoir crustal ou mantellique différencié avant 4.1 Ga, à partir de sa composition isotopique en $^{142,143}\text{Nd}$

F. L'enregistrement Archéen du système ^{146}Sm - ^{142}Nd .

Historiquement, c'est en 1973 que Notsu et al. suggère de coupler les radioactivités du Samarium afin de déterminer les âges de solidification des objets planétaires (Notsu et al., 1973). Toutefois, les instruments ne permettant pas la mesure des isotopes du Nd à la précision requise, il faudra attendre les années 90 pour voir les premières tentatives d'utilisation du système $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$. En 1992, Harper et Jacobsen rapportent un excès de 33 ppm dans un métasédiment volcanogénique de la ceinture d'Isua (3.7-3.8 Ga, Groenland), et estiment un âge de différenciation pour le manteau source d'Isua compris entre 4.44 et 4.54 Ga.

Cette découverte est toutefois reçue avec scepticisme par la communauté. Galer and Goldstein (1991), puis McCulloch and Bennett (1993) et Regelous and Collerson (1996) montrent que la composition isotopique des roches Archéennes d'Acasta, Isua, Barberton et Pilbara ne peut être différenciée de la signature du manteau actuel au degré de précision de 15-20 ppm (2 S.D.). Sharma et al. (1996) présentent plusieurs analyses de l'échantillon étudié par Harper and Jacobsen (1992) et obtiennent des résultats suggérant la présence d'un excès de ^{142}Nd . Toutefois, ces auteurs montrent que les résultats pourraient être faussés par des artefacts produits par le système de focalisation du spectromètre de masse (Finnigan MAT262) et concluent que des techniques d'analyses plus précises sont nécessaires pour résoudre d'éventuelles anomalies terrestres de ^{142}Nd .

Au début des années 2000, la commercialisation d'une nouvelle génération de spectromètres de masse à thermo-ionisation (ThermoFinnigan Triton) permet d'améliorer la précision des mesures isotopiques du Nd d'un facteur 10. Caro et al. (2006, 2003) analysent des roches métasédimentaires (métapélites) de la ceinture d'Isua, caractérisées par un $\epsilon^{143}\text{Nd}$ de +1.9 (Moorbath et al., 1997). Ces travaux révèlent la présence d'une anomalie de 15 ± 5 ppm par rapport au manteau moderne, ce qui correspond à un âge modèle $^{142,143}\text{Nd}$ de 4.46 ± 0.1 Ga. En revanche, les nouvelles analyses effectuées par Papanastassiou et al., (2003) sur l'échantillon étudié par Harper et Jacobsen ne montrent pas d'anomalies au degré de précision ± 10 ppm, et il semble que l'âge obtenu par ces auteurs résulte d'une surestimation conjointe de la signature en $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

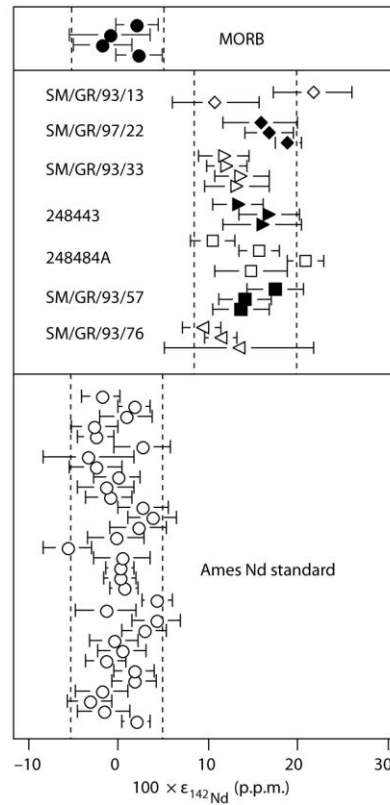


Figure I-21: Anomalies en ^{142}Nd mesurées dans les métasédiments d'Isua. (Caro et al 2003)

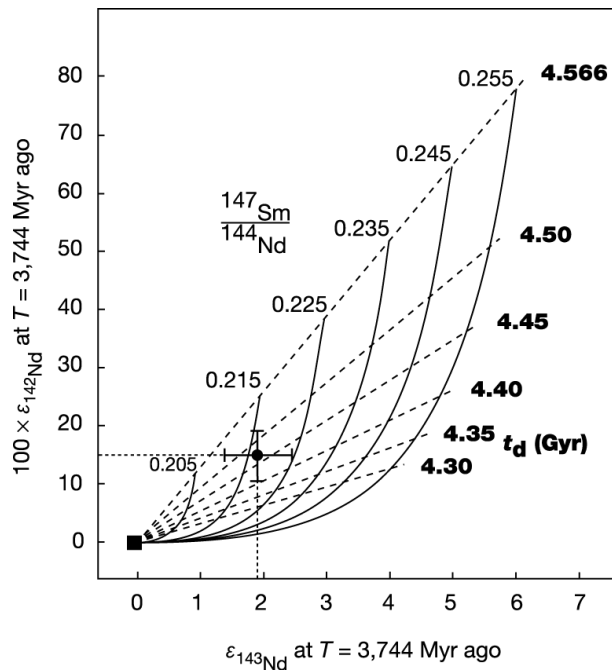


Figure I-22: Application du système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ aux roches métasédimentaires de la ceinture supracrustale d'Isua. (Caro et al 2003).

G. Questions non-résolues

La présence d'anomalies dans les roches d'Isua a été confirmée par de nombreuses études (Bennett et al., 2007; Boyet et al., 2003; Caro et al., 2006, 2003; O'Neil et al., 2015; Rizo et al., 2015, 2013, 2011) et ces signatures constituent ainsi une preuve robuste de la différenciation précoce du manteau terrestre. Toutefois, de nombreuses questions relatives à la nature et à l'évolution des réservoirs silicatés primordiaux restent en suspens. En premier lieu, on peut noter qu'il existe très peu d'applications du système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ en dehors de la ceinture d'Isua, ce qui pose la question de la représentativité des âges obtenus. Les mesures effectuées par Bennett et al. (2007) sur les roches du complexe d'Itsaq et d'Akilia (Groënland) montrent des signatures en $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ légèrement plus radiogéniques que celles mesurées dans les roches d'Isua. Sur la base de ces résultats, Bennett et al. (2007) calculent un âge modèle de différenciation de 4.53 Ga, en faisant l'hypothèse que la composition isotopique de la Terre silicatée est identique à celle la composition des chondrites ordinaires (c.a.d. inférieure de 20 ppm environ par rapport à la valeur de la Terre "accessible"). Ce postulat apparaît aujourd'hui peu plausible (voir section C) et les résultats obtenus par Bennett et al (2007) correspondent en réalité à un âge modèle de 4.33 ± 0.03 Ga si l'on considère un manteau primitif de composition similaire à la Terre silicatée actuelle. Cet âge est significativement plus jeune que celui déduit de l'étude des roches d'Isua. On peut ainsi se demander si l'enregistrement Archéen en ^{142}Nd reflète un évènement unique à la fin de l'accrétion, ou, alternativement, un processus de différenciation continu ou épisodique au cours des 500 premiers millions d'années de l'histoire de la Terre.

Une seconde interrogation concerne la nature et l'évolution de la première croûte terrestre complémentaire au réservoir mantellique échantillonné par les roches d'Isua. Plusieurs études ont récemment rapporté la présence d'anomalies négatives de ^{142}Nd dans des roches Protérozoïques du craton du Khariar (Upadhyay et al., 2009), les dykes Mesoarchéens d'Ameralik (Rizo et al., 2012) (Groënland), la komatiite de Schapenburg (Puchtel et al., 2016), les gneiss d'Acasta (Roth, 2014), et la ceinture supracrustale de Nuvvuagittuq (craton du Supérieur, (O'Neil et al., 2008)). Les résultats des deux premières études n'ont toutefois pas été confirmés et semblent être le résultat d'artefacts analytiques (Gautam et al., 2017; Roth et al., 2014; Saji et al., 2016). La présence d'anomalies négatives de ^{142}Nd dans la komatiite de Schapenburg semble indiquer la contribution de matériel enrichi Hadéen, mais les analyses ^{147}Sm - ^{143}Nd et ^{176}Lu - ^{176}Hf indiquent une source mantellique appauvrie ($\epsilon^{143}\text{Nd}$ et $\epsilon^{176}\text{Hf}$ positifs). Le découplage des systèmes courte et longue période rend l'interprétation de ce signal ambiguë, et ne permet pas l'application du système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$. Enfin, la signification chronologique des anomalies négatives de ^{142}Nd dans la ceinture de Nuvvuagittuq reste débattue. Il a en effet été suggéré que ces anomalies résultent de la décroissance in situ du ^{146}Sm après mise en place des roches de la ceinture. Cette interprétation impose alors un âge de

cristallisation de 4.28 Ga, faisant de la ceinture de Nuvvuagittuq la plus ancienne formation géologique connue. Toutefois, les études géochronologiques de la ceinture de Nuvvuagittuq sont en contradiction avec l'hypothèse d'une mise en place au cours de l'Hadéen (Cates et al., 2013; Guitreau et al., 2013; Roth et al., 2013), et suggèrent un âge de mise en place plus récent, il y a 3.77 Ga. La signification chronologique de ces anomalies ainsi que les implications géodynamiques seront discutées dans le chapitre II de ce manuscrit.

Enfin, les mécanismes à l'origine de la différenciation précoce du manteau restent mal contraints. L'enregistrement Archéen en ^{142}Nd est classiquement interprété comme résultant de la différenciation globale du manteau lors de la cristallisation d'un océan magmatique, vraisemblablement suite à un impact géant (Caro et al., 2005). Toutefois, le système $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ ne permet pas de distinguer les processus de cristallisation fractionnée de mécanismes de fusion partielle et cette interprétation repose donc en grande partie sur des considérations chronologiques. Ainsi, l'âge modèle estimé pour la différenciation de la Terre Silicatée est similaire à celui des plus anciennes roches lunaires, une observation à priori cohérente avec une cristallisation tardive des océans magmatiques terrestres et lunaires après l'impact géant. Néanmoins, en l'absence de signature géochimique spécifique à la cristallisation de phases minéralogiques profondes (majorite, ou pérovskite), il est difficile d'attribuer avec certitude l'origine du fractionnement Sm/Nd à la cristallisation d'un océan magmatique. Cette question sera développée plus avant dans le chapitre VI. de ce manuscrit.

Références :

- Albarède, F., 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* 461, 1227–1233. doi:10.1038/nature08477
- Alexander, E.C., Lewis, R.S., Reynolds, J.H., Michel, M.C., 1971. Plutonium-244: Confirmation as an Extinct Radioactivity. *Science* (80-.). 172, 837 LP-840.
- Allègre, C.J., Manhès, G., Göpel, C., 2008a. The major differentiation of the Earth at ~ 4.45 Ga. *Earth Planet. Sci. Lett.* 267, 386–398. doi:10.1016/j.epsl.2007.11.056
- Allègre, C.J., Manhès, G., Göpel, C., 2008b. The major differentiation of the Earth at 4.45 Ga. *Earth Planet. Sci. Lett.* 267, 386–398. doi:10.1016/j.epsl.2007.11.056
- Allègre, C.J., Manhès, G., Göpel, C., 1995. The age of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1445–1456. doi:10.1016/0016-7037(95)00054-4
- Amelin, Y., Krot, A.N., Hutcheon, I.D., Ulyanov, A.A., 2002. Lead Isotopic Ages of Chondrules and Calcium-Aluminum – Rich Inclusions. *Science* 297, 1678–1684. doi:10.1126/science.1073950
- Amelin, Y., Rotenberg, E., 2004. Sm – Nd systematics of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 267–282. doi:10.1016/j.epsl.2004.04.025
- Armstrong, R.L., 1981. Radiogenic Isotopes: The Case for Crustal Recycling on a Near-Steady-State No-Continental-Growth Earth [and Discussion]. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 301, 443–472. doi:10.1098/rsta.1981.0122
- Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., Wapstra, A.H., 1997. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nucl. Phys. A.* 624, 1–124.
- Avice, G., Marty, B., 2014. The iodine – plutonium – xenon age of the Moon – Earth system revisited. *Phil.Trans. R. Soc. A.* 372, 1–16.
- Avice, G., Marty, B., Burgess, R., 2017. The origin and degassing history of the Earth’s atmosphere revealed by Archean xenon. *Nat. Commun.* 8, 15455. doi:10.1038/ncomms15455
- Azbel, I.Y., Tolstikhin, I.N., 1993. Accretion and early degassing of the Earth: Constraints from Pu-U-I-Xe isotopic systematics. *Meteoritics* 28, 609–621.
- Badro, J., Brodholt, J.P., Piet, H., Siebert, J., Ryerson, F.J., 2015. Core formation and core composition from coupled geochemical and geophysical constraints. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 12310–12314. doi:10.1073/pnas.1505672112
- Basu, A.R., Goodwin, A.M., Tatsumoto, M., 1984. SmNd study of Archean alkalic rocks from the Superior Province of the Canadian Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* 70, 40–46. doi:10.1016/0012-821X(84)90207-3
- Bennett, V.C., Brandon, A.D., Nutman, A.P., 2007. Coupled ^{142}Nd - ^{143}Nd isotopic evidence for Hadean mantle dynamics. *Science* 318, 1907–1910. doi:10.1126/science.1145928
- Bourdon, B., Caro, G., 2007. The early terrestrial crust. *Comptes Rendus - Geosci.* 339, 928–936. doi:10.1016/j.crte.2007.09.002
- Bouvier, A., Boyet, M., 2016. Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ^{142}Nd abundance. *Nature* 537, 399–402. doi:10.1038/nature19351
- Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., Albarède, F., 2003. ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 427–442. doi:10.1016/S0012-821X(03)00423-0
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2005. ^{142}Nd evidence for early (~ 4.53 Ga) global differentiation of the silicate

- Earth. Science 309, 576–81. doi:10.1126/science.1113634
- Boyet, M., Carlson, R.W., Horan, M., 2010. Old Sm–Nd ages for cumulate eucrites and redetermination of the solar system initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ ratio. *Earth Planet. Sci. Lett.* 291, 172–181. doi:10.1016/j.epsl.2010.01.010
- Burkhardt, C., Borg, L.E., Brennecka, G.A., Shollenberger, Q.R., Dauphas, N., Kleine, T., 2016. A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ^{142}Nd composition. *Nature* 537, 394–398. doi:10.1038/nature18956
- Burkhardt, C., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., Zipfel, J., Friedrich, J.M., Ebel, D.S., 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. doi:10.1016/j.gca.2008.10.023
- Carlson, R.W., Boyet, M., 2008. Composition of the Earth's interior: the importance of early events. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4077–4103. doi:10.1098/rsta.2008.0166
- Carlson, R.W., Boyet, M., Horan, M., 2007. Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early Earth differentiation. *Science* 316, 1175–8. doi:10.1126/science.1140189
- Caro, G., Bourdon, B., 2010. Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: Consequences for the geochemical evolution of the mantle-crust system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3333–3349. doi:10.1016/j.gca.2010.02.025
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J., 2003. ^{146}Sm – ^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 423. doi:10.1038/nature01639.1.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. doi:10.1016/j.gca.2005.08.015
- Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitté, G., 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* 452, 336–339. doi:10.1038/nature06760
- Caro, G., Bourdon, B., Wood, B.J., Corgne, A., 2005. Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. *Nature* 436, 246–249. doi:10.1038/nature03827
- Cates, N.L., Ziegler, K., Schmitt, A.K., Mojzsis, S.J., 2013. Reduced, reused and recycled: Detrital zircons define a maximum age for the Eoarchean (ca. 3750–3780Ma) Nuvvuagittuq Supracrustal Belt, Québec (Canada). *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 283–293. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.054
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., 2016. Lead isotope evidence for a young formation age of the Earth–Moon system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 452, 36–43. doi:10.1016/j.epsl.2016.07.010
- Dauphas, N., Morbidelli, A., 2013. Geochemical and Planetary Dynamical Views on the Origin of Earth's Atmosphere and Oceans. *Treatise Geochemistry Second Ed.* 6, 1–35. doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.01301-2
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1979. Sm–Nd age of the Stillwater complex and the mantle evolution curve for neodymium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 999–1008. doi:10.1016/0016-7037(79)90089-9
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976a. Nd isotopic variations and petrogenic models. *Geophys. Res. Lett.* 3, 249–252. doi:10.1029/GL003i005p00249
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976b. Inferences about magma sources and mantle structure from mantle structure from variation of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 3, 743–746.
- Frost, D.J., Liebske, C., Langenhorst, F., McCammon, C. a, Tronnes, R.G., Rubie, D.C., 2004. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature* 428, 409–412. doi:10.1029/200/JC000964

- Galer, S.J.G., Goldstein, S.L., 1991. Early mantle differentiation and its thermal consequences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 227–239. doi:10.1016/0016-7037(91)90413-Y
- Gannoun, A., Boyet, M., Rizo, H., El Goresy, A., 2011. ^{146}Sm - ^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108, 7693–7697. doi:10.1073/pnas.1017332108
- Gautam, I., Ray, J.S., Bhutani, R., Balakrishnan, S., Dash, J.K., 2017. Role of fractionation correction in accurate determination of $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ by TIMS: A case study of 1.48 Ga alkaline rocks from Khariar, India. *Chem. Geol.* 466, 479–490. doi:10.1016/j.chemgeo.2017.06.036
- Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Mojzsis, S.J., Roth, A.S.G., Bourdon, B., 2013. A legacy of Hadean silicate differentiation inferred from Hf isotopes in Eoarchean rocks of the Nuvvuagittuq supracrustal belt (Québec, Canada). *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 171–181. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.055
- Harper, C., Jacobsen, S., 1992. Evidence from coupled ^{147}Sm – ^{143}Nd and ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics for very early (4.5-Gyr) differentiation of the Earth's mantle. *Lett. to Nat.* 360, 728–732. doi:10.1038/360728a0
- Harper, C.L., Volkening, J., Heumann, K.G., Shih, C.-Y., Weismann, H., 1991. ^{182}Hf - ^{182}W : New cosmochronometric constraints on terrestrial accretion, core formation, the astrophysical site of the r-process, and the origin of the solar System. *Abstr. Lunar Planet. Sci. Conf.* 22, 515.
- Hébrard, E., Marty, B., 2014. Coupled noble gas-hydrocarbon evolution of the early Earth atmosphere upon solar UV irradiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 385, 40–48. doi:10.1016/j.epsl.2013.10.022
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 297–314. doi:10.1016/0012-821X(88)90132-X
- Hohenberg, C.M., Pravdivtseva, O. V., 2008. I-Xe dating: From adolescence to maturity. *Chemie der Erde - Geochemistry* 68, 339–351. doi:10.1016/j.chemer.2008.06.002
- Hutchin, W.H., Lindner, M., 1960. The nuclide ^{182}Hf . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16, 369–370.
- Igarashi, G., 1995. Primitive xenon in the Earth, in: *AIP Conference Proceedings*. AIP, pp. 70–80.
- Jackson, M.G., Carlson, R.W., 2012. Homogeneous superchondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in the mid-ocean ridge basalt and ocean island basalt mantle. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 13, 1–10. doi:10.1029/2012GC004114
- Jacobsen, S.B., Harper, C.L.J., 1996. Accretion and Early Differentiation History of the Earth Based on Extinct Radionuclides. *Earth Process. Read. Isot. Code* 47–74. doi:10.1029/GM095p0047
- Jacobsen, S.B., Ranen, M.C., Petaev, M.I., Remo, J.L., O'Connell, R.J., Sasselov, D.D., 2008. Isotopes as clues to the origin and earliest differentiation history of the Earth. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4129–62. doi:10.1098/rsta.2008.0174
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1984. Sm - Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67, 137–150.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 50, 139–155. doi:10.1016/0012-821X(80)90125-9
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1979. The Mean Age of Mantle and Crustal Reservoirs. *J. Geophys. Res.* 84, 7411–7427.
- Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.C., Essling, A.M., 1971. Precision Measurement of Half-Lives and Specific Activities of ^{235}U and ^{238}U . *Phys. Rev. C* 4, 1889–1906.
- Katcoff, S., Schaeffer, O.A., Hastings, J.M., 1951. Half-Life of ^{1129}I and the Age of the Elements. *Phys. Rev.* 82, 688–690.

- Kinoshita, N., Paul, M., Kashiv, Y., Collon, P., Deibel, C.M., DiGiovine, B., Greene, J.P., Henderson, D.J., Jiang, C.L., Marley, S.T., Nakanishi, T., Pardo, R.C., Rehm, K.E., Robertson, D., Scott, R., Schmitt, C., Tang, X.D., Vondrasek, R., Yokoyama, A., 2012. A Shorter ^{146}Sm Half-Life Measured and Implications for ^{146}Sm - ^{142}Nd Chronology in the Solar System. *Science* (80-.). 311, 1614–1618. doi:<https://doi.org/10.1126/science.1215510>
- Kleine, T., Münker, C., Mezger, K., Palme, H., 2002. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature* 418, 952–955. doi:10.1038/nature00982
- Kohman, P., 1956. Extinct natural radioactivity: Possibilities and potentialities. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 62, 505–542.
- Kuhry, J.G., Bontems, G., 1973. Période de ^{129}I et section efficace de la réaction $^{129}\text{I}/n, 2n/^{128}\text{I}$ pour des neutrons de 14.5 MeV. *Radiochem. Radioanal. Lett* 15, 29–32.
- Kuroda, P.K., 1960. Nuclear Fission in the Early History of the Earth. *Nature* 187, 36–38. doi:10.1038/187036a0
- Lagos, M., Ballhaus, C., Münker, C., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., Berndt, J., Kuzmin, D. V., 2008. The Earth's missing lead may not be in the core. *Nature* 456, 89–92. doi:10.1038/nature07375
- Lahaye, Y., Arndt, N., Byerly, G., Chauvel, C., Fourcade, S., Gruau, G., 1995. The influence of alteration on the trace-element and Nd isotopic compositions of komatiites. *Chem. Geol.* 126, 43–64. doi:10.1016/0009-2541(95)00102-1
- Lee, D.C., Halliday, A.N., 1995. Hafnium-Tungsten Chronometry and the Timing of Terrestrial Core Formation. *Nature* 378, 771–774. doi:10.1038/378771a0
- Lugmair, G.W., Marti, K., 1977. SmNdPu timepieces in the Angra dos Reis meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 35, 273–284. doi:10.1016/0012-821X(77)90131-5
- Lugmair, G.W., Shimamura, T., Lewis, R.S., Anders, E., 1983. Samarium-146 in the early solar system: evidence from neodymium in the Allende meteorite. *Science* (80-.). 222, 1015–1018.
- Malavergne, V., Tarrida, M., Combes, R., Bureau, H., Jones, J., Schwandt, C., 2007. New high-pressure and high-temperature metal/silicate partitioning of U and Pb: Implications for the cores of the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2637–2655. doi:10.1016/j.gca.2007.03.011
- Marks, N.E., Borg, L.E., Hutcheon, I.D., Jacobsen, B., Clayton, R.N., 2014. Samarium–neodymium chronology and rubidium–strontium systematics of an Allende calcium–aluminum-rich inclusion with implications for ^{146}Sm half-life. *Earth Planet. Sci. Lett.* 405, 15–24. doi:10.1016/j.epsl.2014.08.017
- Marty, B., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Bekaert, D. V., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Hässig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., Le Roy, L., Mall, U., Mousis, O., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, J.H., Wurz, P., 2017. Xenon isotopes in ^{67}P /Churyumov-Gerasimenko show that comets contributed to Earth's atmosphere. *Science* (80-.). 356, 1069–1072. doi:10.1126/science.aal3496
- McCulloch, M.T., Bennett, V.C., 1993. Evolution of the early Earth: Constraints from ^{143}Nd – ^{142}Nd isotopic systematics. *Lithos* 30, 237–255. doi:10.1016/0024-4937(93)90038-E
- McDonough, W.F., Sun, S. s., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253. doi:10.1016/0009-2541(94)00140-4
- Merz, E., 1962. The determination of hafnium and zirconium in meteorites by neutron activation analysis 26, 347–349.
- Moorbath, S., Whitehouse, M.J., Kamber, B.S., 1997. Extreme Nd-isotope heterogeneity in the early Archaean—fact or fiction? Case histories from northern Canada and West Greenland. *Chem. Geol.* 148, 219–224. doi:10.1016/S0009-2541(98)00032-1

- Norman, E.B., Scharmm, D., 1983. ^{182}Hf chronometer for the early Solar System. *Lett. to Nat.* 304, 515–517.
- Notsu, K., Mabuchi, H., Yoshioka, O., Matsuda, J., Ozima, M., 1973. Evidence of the extinct nuclide ^{146}Sm in “Juvinas” achondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 29–36. doi:10.1016/0012-821X(73)90175-1
- O’Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 Evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* (80-.). 321, 1828–1831.
- O’Neil, J., Rizo, H., Boyet, M., Carlson, R.W., Rosing, M.T., 2015. Geochemistry and Nd isotopic characteristics of Earth’s Hadean mantle and primitive crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 442, 194–205. doi:10.1016/j.epsl.2016.02.055
- O’Neill, H.S., Palme, H., 2008. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4205–4238. doi:10.1098/rsta.2008.0111
- Oversby, V.M., Ringwood, A.E., 1971. Time of Formation of the Earth’s Core. *Nature* 234, 463–465. doi:10.1038/234463a0
- Ozima, M., Podosek, F.A., 2002. Noble gas geochemistry. Cambridge University Press.
- Papanastassiou, D.A., Sharma, M., Ngo, H.H., Wasserburg, G.J., Dymek, R.F., 2003. No ^{142}Nd excess in the early Archean Isua gneiss IE 715-28, in: Lunar and Planetary Science Conference.
- Patterson, C.C., 1956. Age of meteorites and the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 230–237. doi:10.1016/0016-7037(56)90036-9
- Patterson, C.C., 1955. The $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ ages of some stone meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 151–153. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(55)90025-9
- Pepin, R.O., Phinney, D., 1978. Components of xenon in the solar system. *Univ. Minnesota, Sp. Sci. Cent.* 1.
- Pepin, R.O., Porcelli, D., 2006. Xenon isotope systematics, giant impacts, and mantle degassing on the early Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 470–485. doi:10.1016/j.epsl.2006.08.014
- Podosek, F.A., 1970. Dating of meteorites by the high-temperature release of iodine-correlated Xe^{129} . *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 341–365. doi:10.1016/0016-7037(70)90111-0
- Polat, A., Münker, C., 2004. Hf-Nd isotope evidence for contemporaneous subduction processes in the source of late Archean arc lavas from the Superior Province, Canada. *Chem. Geol.* 213, 403–429. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.08.016
- Porcelli, D., Ballentine, C.J., 2002. Models for Distribution of Terrestrial Noble Gases and Evolution of the Atmosphere. *Rev. Mineral. Geochemistry* 47, 411–480. doi:10.2138/rmg.2002.47.11
- Puchtel, I.S., Blichert-Toft, J., Touboul, M., Horan, M.F., Walker, R.J., 2016. The coupled ^{182}W - ^{142}Nd record of early terrestrial mantle differentiation. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 17, 2168–2193. doi:10.1002/2015GC006060.Received
- Pujol, M., Marty, B., Burnard, P., Philippot, P., 2009. Xenon in Archean barite: Weak decay of ^{130}Ba , mass-dependent isotopic fractionation and implication for barite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6834–6846. doi:10.1016/j.gca.2009.08.002
- Regelous, M., Collerson, K.D., 1996. of Early Archaean evolution rocks and implications for crust-mantle 60, 3513–3520.
- Reynolds, J.H., 1960a. Determination of the age of the elements. *Phys. Rev. Lett.* 4, 8–10. doi:10.1103/PhysRevLett.4.8
- Reynolds, J.H., 1960b. Isotopic composition of primordial xenon. *Phys. Rev. Lett.* 4, 351–354. doi:10.1103/PhysRevLett.4.351

- Richard, P., Shimizu, N., J. Allègre, C., 1976. $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 269–278.
- Ringwood, A.E., 1960. Some aspects of the thermal evolution of the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 20, 241–259. doi:10.1016/0016-7037(60)90076-4
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-toft, J., Neil, J.O., Rosing, M.T., Paquette, J., 2012. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archean rocks. *Nature* 490, 96–100. doi:10.1038/nature11565
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 267–279. doi:10.1016/j.epsl.2011.10.014
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M.T., 2013. Early mantle dynamics inferred from ^{142}Nd variations in Archean rocks from southwest Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 377–378, 324–335. doi:10.1016/j.epsl.2013.07.012
- Rizo, H., Walker, R.J., Carlson, R.W., Touboul, M., Horan, M.F., Puchtel, I.S., Boyet, M., Rosing, M.T., 2015. Early Earth Differentiation Investigated Through ^{142}Nd , ^{182}W , and Highly Siderophile Element Abundances in Samples From Isua, Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 319–336. doi:10.1016/j.gca.2015.12.007
- Roth, A.S.G., 2014. Combined $^{147}\text{Sm}/^{146}\text{Sm}$ - ^{143}Nd - ^{142}Nd constraint on the longevity and residence time of early crust 2329–2345. doi:10.1002/2014GC005313. Received
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Touboul, M., Sprung, P., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2013. Inherited ^{142}Nd anomalies in Eoarchean protoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 50–57. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.023
- Roth, A.S.G., Scherer, E.E., Maden, C., Mezger, K., Bourdon, B., 2014. Revisiting the ^{142}Nd deficits in the 1.48 Ga Khariar alkaline rocks, India. *Chem. Geol.* 386, 238–248. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.06.022
- Rowe, M.W., Kuroda, P.K., 1965. Fissionogenic xenon from the Pasamonte meteorite. *J. Geophys. Res.* 70, 709–714. doi:10.1029/JZ070i003p00709
- Saji, N.I., Wielandt, D.A., Schiller, M., Larsen, K., Rosing, M., Bizzarro, M., 2016. Hadean mantle differentiation and early onset of plate tectonics: Evidence from ISB, SW Greenland, in: *Goldschmidt2017 Abstract*.
- Schoenberg, R., Kamber, B.S., Collerson, K.D., Eugster, O., 2002. New W-isotope evidence for rapid terrestrial accretion and very early core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3151–3160. doi:10.1016/S0016-7037(02)00911-0
- Shannon, B.Y.R.D., H, M., Baur, N.H., Gibbs, O.H., Eu, M., Cu, V., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides Central Research and Development Department, Experimental Station, E. L Du Pont de Nemours The effective ionic radii of Shannon & Prewitt [*Acta* .
- Sharma, M., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., Dymek, R.F., 1996. The issue of the terrestrial record of ^{146}Sm . *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2037–2047. doi:10.1016/0016-7037(96)00082-8
- Shirey, S.B., Hanson, G.N., 1986. Mantle heterogeneity and crustal recycling in Archean granite-greenstone belts: Evidence from Nd isotopes and trace elements in the Rainy Lake area, Superior Province, Ontario, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2631–2651. doi:10.1016/0016-7037(86)90215-2
- Upadhyay, D., Scherer, E.E., Mezger, K., 2009. ^{142}Nd evidence for an enriched Hadean reservoir in cratonic roots. *Nature* 459, 1118–1121. doi:10.1038/nature08089
- Vervoort, J.D., Blichert-Toft, J., 1999. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 533–556. doi:10.1016/S0016-7037(98)00274-9

- Vervoort, J.D., White, W.M., Thorpe, R.I., 1994. Nd and Pb isotope ratios of the Abitibi greenstone belt: evidence for very early differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 128, 215–229. doi:10.1016/0012-821X(94)90146-5
- Vockenhuber, C., Oberli, F., Bichler, M., Ahmad, I., Quitt??, G., Meier, M., Halliday, A.N., Lee, D.C., Kutschera, W., Steier, P., Gehrke, R.J., Helmer, R.G., 2004. New half-life measurement of ^{182}Hf : Improved chronometer for the early solar system. *Phys. Rev. Lett.* 93, 3–7. doi:10.1103/PhysRevLett.93.172501
- Wetherill, G.W., 1975. Radiometric Chronology of the Early Solar System. *Annu. Rev. Nucl. Sci.* 25, 283–328. doi:doi:10.1146/annurev.ns.25.120175.001435
- Wilson, A.H., Carlson, R.W., 1989. A SmNd and Pb isotope study of Archaean greenstone belts in the southern Kaapvaal Craton, South Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.* 96, 89–105. doi:10.1016/0012-821X(89)90125-8
- Wood, B.J., Halliday, A.N., 2010. The lead isotopic age of the Earth can be explained by core formation alone. *Nature* 465, 767–770. doi:10.1038/nature09072
- Wood, B.J., Halliday, A.N., 2005. Cooling of the Earth and core formation after the giant impact. *Nature* 437, 1345–1348. doi:10.1038/nature04129
- Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–833. doi:10.1038/nature04763
- Yin, Q.Z., Jacobsen, S.B., Yamashita, K., Blichert-Toft, J., Télouk, P., Albarède, F., 2002. A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites. *Nature* 418, 949–952. doi:10.1038/nature00995

Chapitre II. : Contexte géologique

Table des matières

Chapitre II. : Contexte géologique.....	51
I Introduction	54
II. Le bloc de Saglek (Labrador, Canada).....	58
A . Les Gneiss d'Uivak et Iqaluk.....	59
B . L'assemblage de Nulliak.....	60
C . Les formations supracrustales d'Upernavik.....	63
III. Le complexe d'Inuksuac (Province Nord-Est du craton du Supérieur)	65
A . Le complexe d'Inuksuac et la ceinture de Nuvvuagittuq.....	66
B . La ceinture supracrustale d'Ukaliq	67
Références:	70

I Introduction

Le renouvellement de la surface terrestre résultant de l'activité géodynamique de notre planète a en grande partie effacé l'enregistrement géologique antérieur à 3.5 Ga (Figure II-1) (Condie, 2000, 1998). Il ne subsiste aujourd'hui de cette période Eoarchéenne/Hadéenne que de rares minéraux détritiques comme les zircons de Jack Hills (Wilde et al., 2001) et, localement, quelques vestiges crustaux Eoarchéens dont le plus ancien - les gneiss d'Acasta - est daté à 3.96 Ga (Iizuka et al., 2007; Mojzsis et al., 2014). Ces vestiges EoArchéens ayant échappé au recyclage sont encore accessibles au sein des plus anciens cratons, notamment au Groenland (craton nord Atlantique), en Afrique du sud (craton du Kaapvaal), au Canada (cratons de l'Esclave et du Supérieur) et en Australie (Craton du Pilbara) (Anhaeusser, 2014). Ils représentent les seuls témoins de l'évolution géodynamique et environnementale de la jeune Terre.

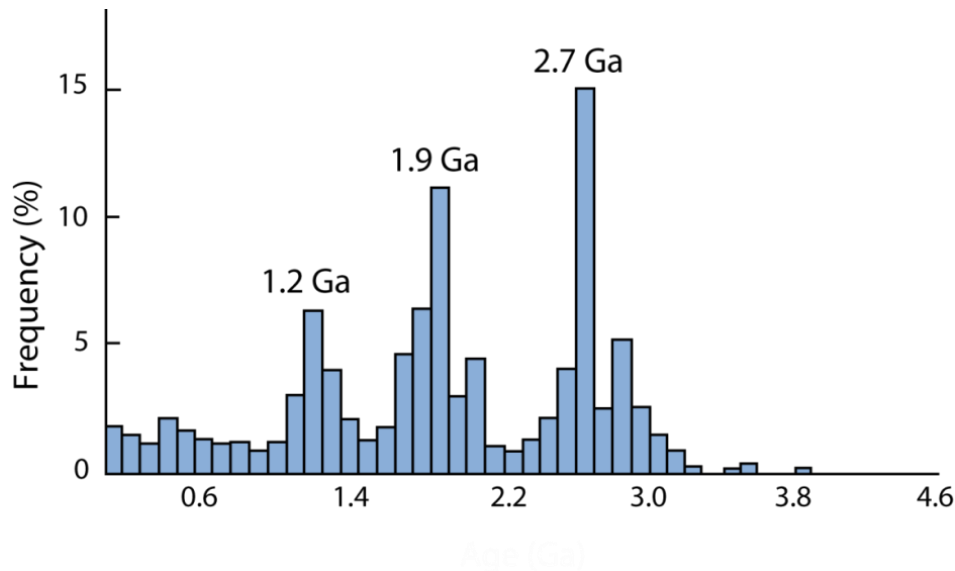


Figure II-1: Distribution en âges U/Pb des zircons détritiques provenant de croûte continentale juvénile. Figure modifiée d'après Condie (1998)

La répartition géographique des cratons Archéens est représentée sur la Figure II-4 (Bleeker, 2003). Un craton peut être défini comme un segment de croûte continentale stable sur de très longues périodes de temps (supérieures à 1Ga), et associé à un manteau lithosphérique ancien, froid et épais. De manière générale, les cratons sont constitués d'un ou plusieurs nuclei Archéens auxquels se sont par la suite agglomérés d'autres segments crustaux au cours du Protérozoïque. D'un point de vue pétrogéochimique, les cratons Archéens sont majoritairement composés d'orthogneiss "gris" (70-80%). La composition des protolithes de ces gneiss est celle de granitoïdes sodiques appartenant à la famille des TTGs (tonalites, trondhjemites, granodiorites). Leur pétrogenèse implique la fusion partielle d'un précurseur crustal de composition mafique, à des profondeurs variables pouvant nécessiter la présence résiduelle de grenat ($P > 20$ kbar). Le contexte géodynamique de formation de ces TTGs reste toutefois incertain. Les similitudes géochimiques avec les adakites suggèrent la formation des liquides parents des TTGs par subduction dans un manteau Archéen globalement plus chaud ($100-200^{\circ}\text{C}$) qu'à l'actuel (Figure II-2, Laurent et al., 2011). Mais la formation des TTGs pourrait également intervenir lors de la délamination des régions inférieures de la croûte dans un contexte de tectonique verticale (drip tectonics) (Sizova et al., 2015; Van Kranendonk, 2011).

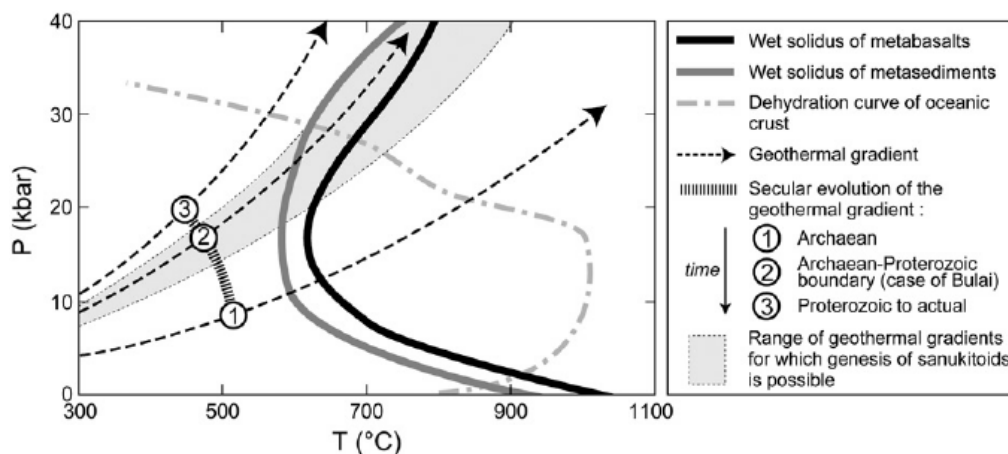


Figure II-2 Diagramme P-T illustrant la formation de magmas adakitiques dans le cas d'un géotherme chaud (1-2). La croûte plongeante atteint ici son point de fusion avant de croiser la courbe de déshydratation, générant des liquides de fusion de composition tonalitique. Dans un géotherme froid (3), la croûte océanique plongeante se déshydrate sans atteindre son point de fusion, générant des magmas d'arc par fusion partielle du manteau sus-jacent (Laurent et al 2011).

Les cratons archéens contiennent également des enclaves volcano-sédimentaires appelées ceintures supracrustales (ou ceintures de roches vertes). Les ceintures supracrustales Eoarchéennes sont généralement dominées par des lithologies mafiques et ultramafiques (komatiites) parfois associées à un composant sédimentaire chimique (BIF, Chert) et/ou détritique. Bien que présentes à l'affleurement dans de nombreuses régions du globe, le contexte géodynamique de formation de ces

ceintures fait encore largement débat (Dilek and Polat, 2008) et leur caractérisation est rendue délicate du fait de leur histoire tectono-métamorphique complexe. Ainsi, les caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et géochimiques des plus anciennes roches terrestres reflètent en grande partie les conditions du métamorphisme et du métasomatisme associé. Ces perturbations secondaires expliquent en partie les nombreuses controverses associées à la datation des plus anciennes ceintures supracrustales.

Cette étude s'appuie sur des échantillons de roches prélevées dans les régions du Bloc de Saglek, au nord du Labrador (Canada), et du complexe d'Inuksuac (Province Nord-Est du craton du Supérieur, Québec). Ces formations jusqu'à présent peu étudiées font l'objet d'un renouveau d'intérêt de la part de la communauté scientifique en raison de résultats récents faisant état de la présence possible de composants crustaux antérieurs à 3.9 Ga (Komiya et al., 2017; O'Neil et al., 2008; Shimojo et al., 2016). Le contexte géologique et les contraintes géochronologiques disponibles pour ces objets sont présentés dans cette section.

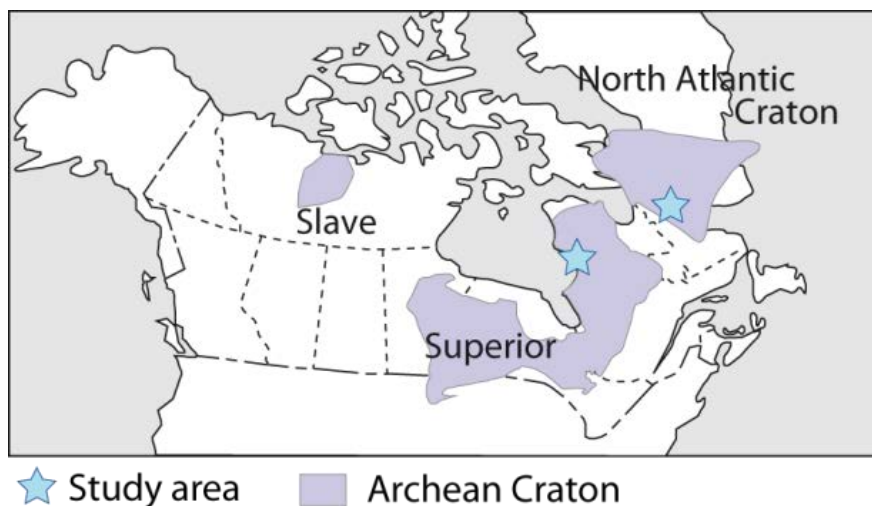


Figure II-3: Carte simplifiée des cratons Archéens Nord-américains, modifiée d'après Komiya et al.(2015). La localisation des sites d'échantillonnage de cette étude (le bloc de Saglek au Labrador, et le domaine d'Inukjuak, sur la côte Est de la baie d'Hudson) sont marqués d'une étoile bleue.

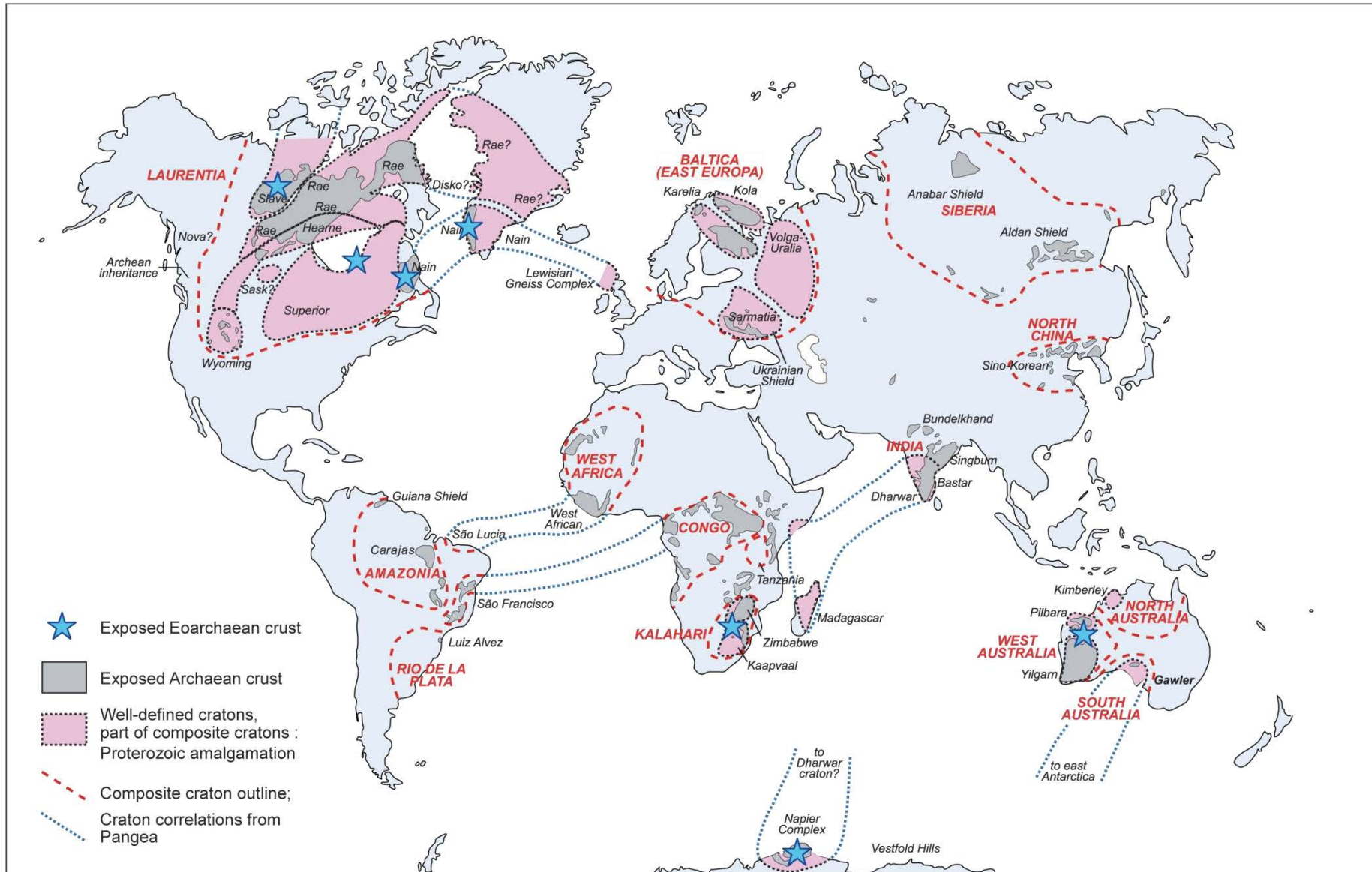


Figure II-4: Répartition géographique des principaux cratons Archéens et Protérozoïques (Bleeker, 2003).

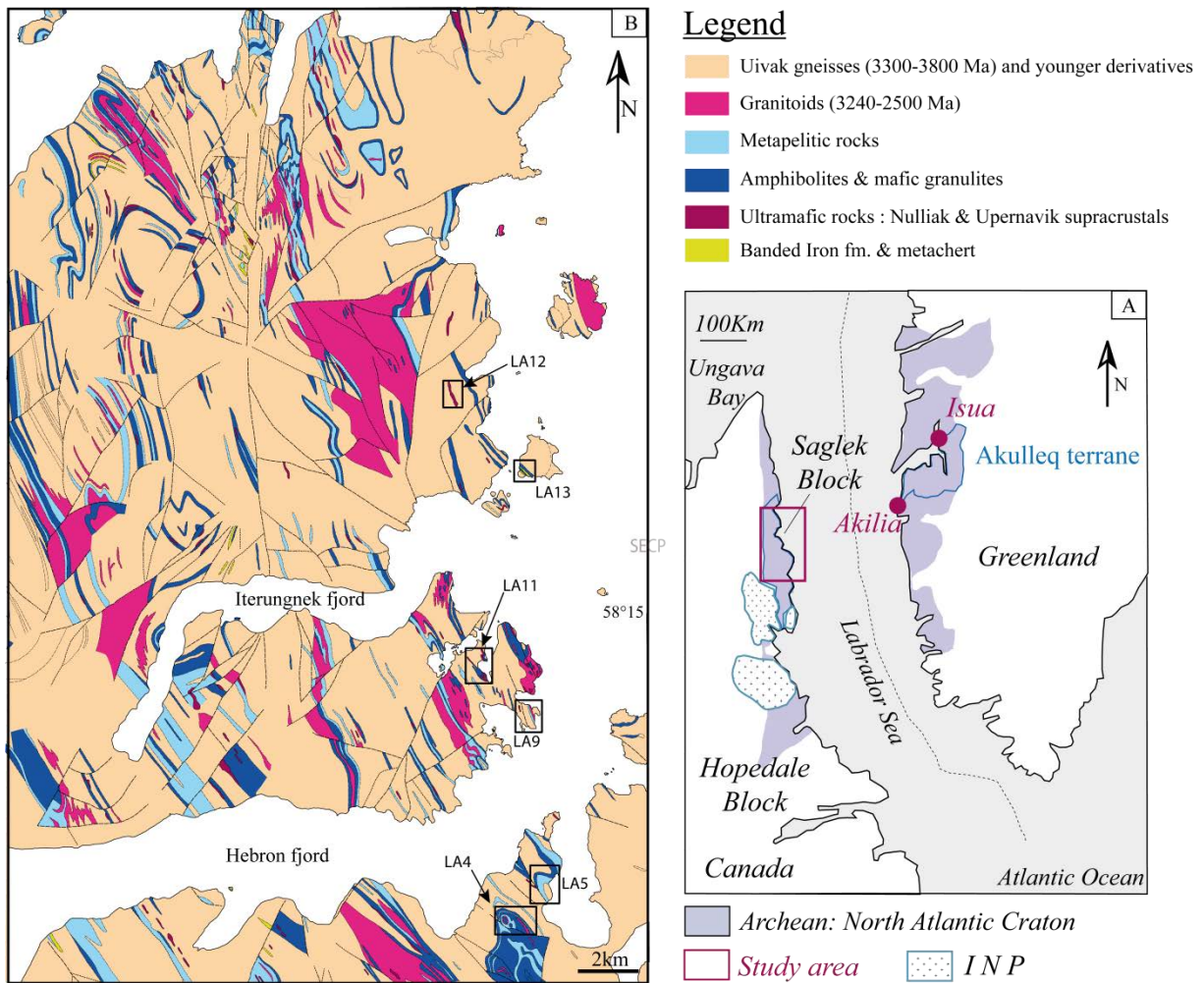


Figure II-5: (A) Carte montrant la localisation du Bloc de Saglek (modifiée d'après Komiya et al 2016) (B) Carte géologique simplifiée du bloc de Saglek montrant les sites d'échantillonnage de cette étude (LA4 à LA13) (d'après Ryan et Martineau, 2012)

II. Le bloc de Saglek (Labrador, Canada)

Le bloc de Saglek, au Nord du Labrador, appartient au craton Nord Atlantique, qui s'étend de l'Ouest de l'Ecosse jusqu'à la façade atlantique du Labrador en passant par le Groenland. Ce craton abrite notamment le complexe crustal Eoarchéen d'Isua (Groënland) au sein duquel les formations d'Isua et d'Akilia figurent parmi les roches Archéennes les plus étudiées. La partie Canadienne du craton reste en revanche peu explorée, principalement en raison des difficultés d'accès à cette région inhabitée du Nord Labrador.

Le domaine Archéen du Labrador se décompose en deux blocs distincts: le bloc de Saglek au Nord et le bloc de Hopedale au Sud (Bridgwater et al., 1990), séparés par la province ignée du Nain (INP) (Figure II.5). Avec des âges zircons allant jusqu'à 3.95 Ga, la région des fjords de Saglek/Hébron abrite des roches crustales figurant parmi les plus anciennes répertoriées. Le bloc de

Saglek est composé de plusieurs générations d'orthogneiss Eoarchéens (gneiss d'Uivak), ayant subi l'intrusion de granitoides orogéniques entre 3.3 et 2.4 Ga. Au moins deux générations de ceintures supracrustales - l'assemblage Eoarchéen de Nulliak, et les formations supracrustales Mésoarchéennes d'Upernavik - ont également été identifiées dans la région. La succession chronologique des événements enregistrés dans le bloc de Saglek est résumée le Tableau II-1 et les principales unités lithologiques sont décrites ci-dessous.

A . Les Gneiss d'Uivak et Iqaluk

Les gneiss Eoarchéens représentent à l'affleurement environ 80% du bloc de Saglek (Nutman and Collerson, 1991; Shimojo et al., 2016). Ces gneiss quartzofeldspathiques sont subdivisés en deux sous-groupes (Uivak I et II) auxquels s'ajoute un composant volumétriquement marginal de gneiss plus anciens (les gneiss d'Iqaluk, 3.9-3.95 Ga) (Komiya et al., 2017, 2015 et Shimojo et al., 2016). La suite Uivak I présente une structure litée et une texture allant du grain fin au grain moyen. Ce complexe intrusif s'est mis en place entre 3.6 Ga et 3.8 Ga (Schiotte et al., 1989), postérieurement à la mise en place de l'assemblage de Nulliak qu'ils intrudent par endroits. Les gneiss Uivak II, qui représentent à l'affleurement 5-10% des TTGs du bloc du Saglek (Bridgwater et al., 1990; Shimojo et al., 2016) présentent quant à eux des teneurs plus élevées en Fer et sont de composition granodioritique (Shimojo et al., 2016). Les relations de terrain entre les deux générations de gneiss est souvent ambiguë mais de nettes intrusions de Uivak II ont néanmoins été observées dans les gneiss Uivak I (Komiya et al., 2017, 2015; Shimojo et al., 2016). L'âge de mise en place du protolithe des gneiss Uivak II est estimé à environ 3.6 Ga (Bridgwater and Schiøtte, 1991).



Figure II-6: Roches ultramafiques en inclusion dans les gneiss d Uivak

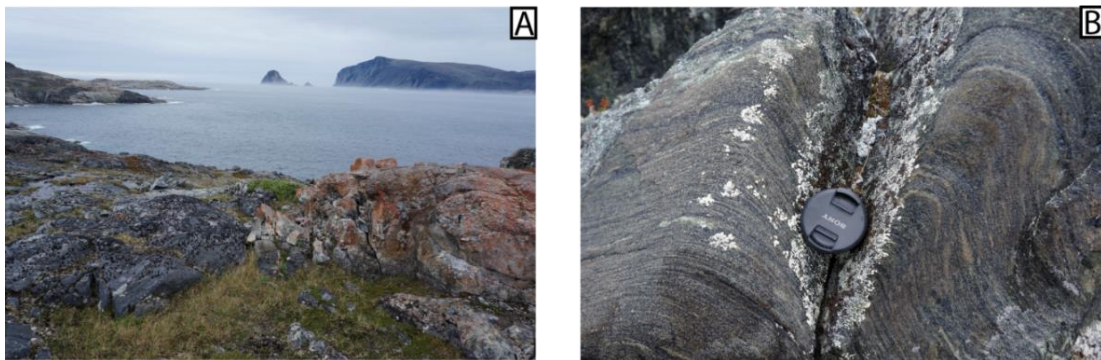


Figure II-7 : A) Contact entre amphibolites litées (à gauche) et roches ultramafiques (à droite) dans une enclave volcanique près de l'embouchure de Saglek Fjord. B) Détail des amphibolites litées.

B . L'assemblage de Nulliak

L'assemblage supracrustal de Nulliak a été décrit pour la première fois par [Bridgwater et al., \(1975\)](#). Cet assemblage est composé de roches volcaniques (metabasaltes et metakomatiites) et d'une composante sédimentaire chimique (Banded Iron Formations, BIF) et détritique (métapélites). Les unités localisées à l'Ouest de la faille de Handy ont été métamorphosées sous facies granulite, et les unités localisées à l'Est de cette faille sont caractérisées par un faciès amphibolite ([Ryan and Martineau, 2012](#)). L'assemblage lithologique présent au sein des unités supracrustales de Nulliak a été décrit par [Nutman et al. \(1989\)](#) sur la base d'observations de terrain sur Bluebell Island, Nulliak Island, Ukkalek Island, Pangertok Inlet et St John's Harbour. Les amphibolites, d'aspect finement lité (Figure II-7), représentent la lithologie dominante de l'assemblage de Nulliak ([Ryan and Martineau, 2012](#)). Sont associées à ces basaltes métamorphosés des roches ultramafiques (métapéridotites, métadunites, métapyroxénites) variablement serpentinisées ([Collerson et al., 1991](#)). Dans notre région d'étude, les unités appartenant à l'assemblage de Nulliak se présentent principalement sous forme d'enclaves métriques à décamétriques dominées par des lithologies mafiques et ultramafiques (Figure II-6). L'assemblage de Nulliak est ainsi interprété comme une séquence de volcanisme basique à ultrabasique, comprenant des coulées tholéitiques et komatiitiques.

En 1989, Shiøtte et al. réalisent la première datation de l'assemblage de Nulliak par la méthode U-Th-Pb sur des zircons magmatiques appartenant à une unité méta-volcanique située sur Bluebell Island, à l'embouchure du Saglek Fjord (Shiøtte et al., 1989). Cette étude produit un âge de 3776 ± 8 Ma (Cf. Figure II-8) qui est interprété comme l'âge éruptif de cette série. Collerson et al. (1991) ont par la suite confirmé l'âge de mise en place des roches de Nulliak en effectuant des analyses ^{147}Sm - ^{143}Nd en roches totales sur une série d'enclaves ultramafiques collectées dans la région de Hebron Fjord. Sur la base de ces données géochronologiques, les auteurs suggèrent l'existence de deux suites Eoarchéennes distinctes: une suite "lithosphérique", constituée principalement de metapéridotites et datée à 3815 ± 121 Ma et une suite "volcanique" (komatiitique), datée à 4017 ± 194 Ma (Figure II-9). On peut toutefois noter que cette seconde isochrone est essentiellement contrôlée par un seul échantillon (115D). Si l'on exclut cet échantillon de la régression, on obtient alors un âge de 3771 ± 250 Ma pour la suite komatiitique, identique à l'âge obtenu pour la suite "lithosphérique". Une régression menée sur l'ensemble des échantillons de l'étude, à l'exception de l'échantillon 115D, produit un âge légèrement plus jeune, à 3640 ± 68 Ma Cf. Figure II-9. Enfin, une étude récente basée sur le chronomètre ^{187}Re - ^{187}Os (Ishikawa et al., 2017) suggère un âge de mise en place compris entre 3 et 3.4 Ga pour la série "lithosphérique" de Collerson et al (1996). Ces lithologies, dont l'origine lithosphérique reste à confirmer, pourraient ainsi être associées aux formations Mésoarchéennes d'Upernavik plutôt qu'à l'assemblage de Nulliak.

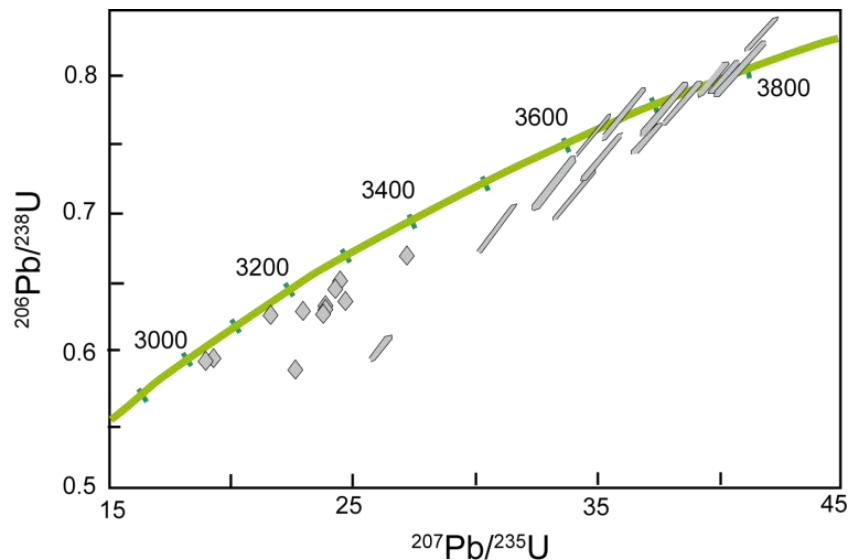


Figure II-8: Diagramme Concordia pour la séquence métavolcanique de Blue Bell Island (Saglek Fiord) (modifiée d'après (Shiøtte, 1989)). Les analyses composites incluant des domaines magmatiques et métamorphiques sont représentées par des losanges.

L'âge de mise en place de l'assemblage de Nulliak reste sujet à débat, notamment depuis l'étude de [Shimojo \(2016\)](#), portant sur la ceinture volcano-sédimentaire de St John's Harbour (Saglek Fjord). Ces auteurs rapportent des âges U-Pb supérieurs à 3.9 Ga dans certains cœurs de zircons dérivés de granitoïdes échantillonnés au cœur de la ceinture (Figure II-10.). Ces granitoïdes (baptisés gneiss d'Iqualuk) sont interprétés par Shimojo et al (2016) comme intrusifs dans la série volcano-sédimentaire, impliquant un âge de mise en place des roches supracrustales supérieur à 3.95 Ga. Néanmoins, aucune datation directe des roches de la ceinture de St John's Harbour n'a été effectuée et les relations de terrain entre les gneiss d'Iqualuk et cette formation volcano-sédimentaire peuvent prêter à débat. Ainsi, la carte géologique du Geological Survey ([Ryan and Martineau, 2012](#)) représente les gneiss d'Ikaluk comme une inclusion tectonique dans la série volcano-sédimentaire de St John's Harbour. Cette séquence est interprétée par [Ryan and Martineau, \(2012\)](#) comme appartenant à l'assemblage Mesoarchéen d'Upernavik.

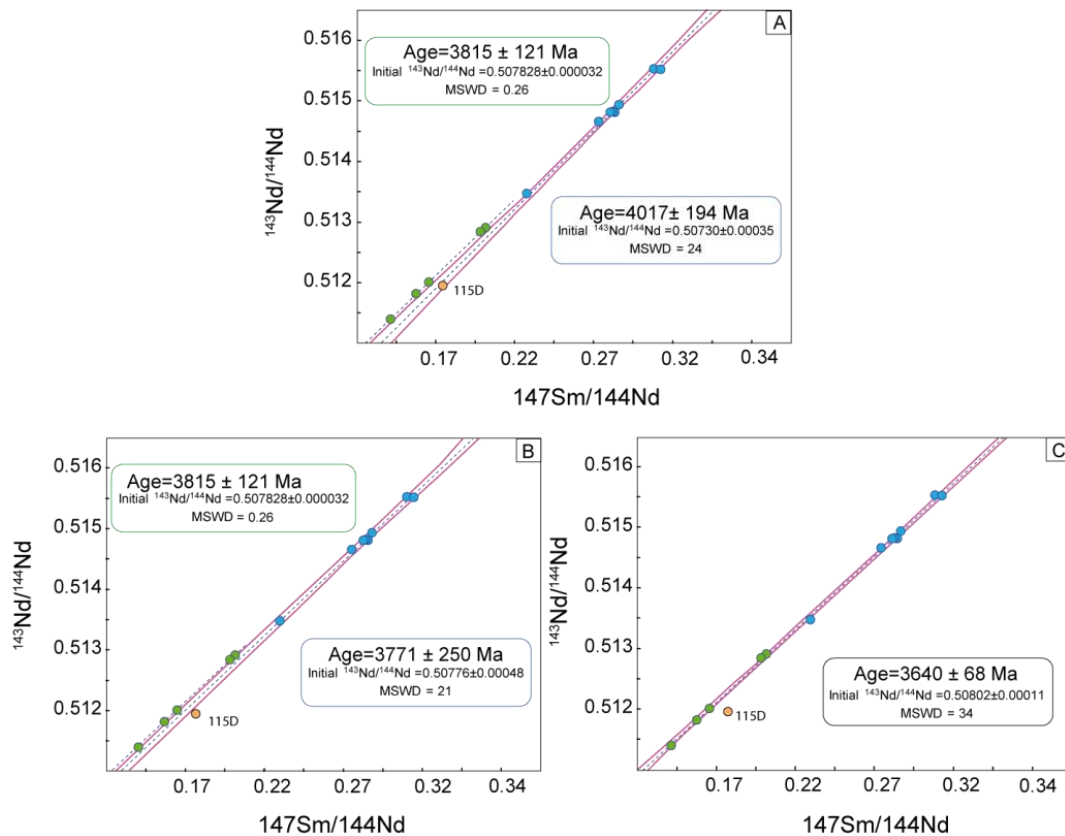


Figure II-9: A) Isochrones ^{147}Sm - ^{143}Nd des enclaves ultramafiques de Nulliak (tirée de Collerson et al 1991). B) Âge isochrone obtenu pour la suite métakomatitique après exclusion de l'échantillon 115D. C) Âge isochrone obtenu par régression de l'ensemble des échantillons (sauf 115D).

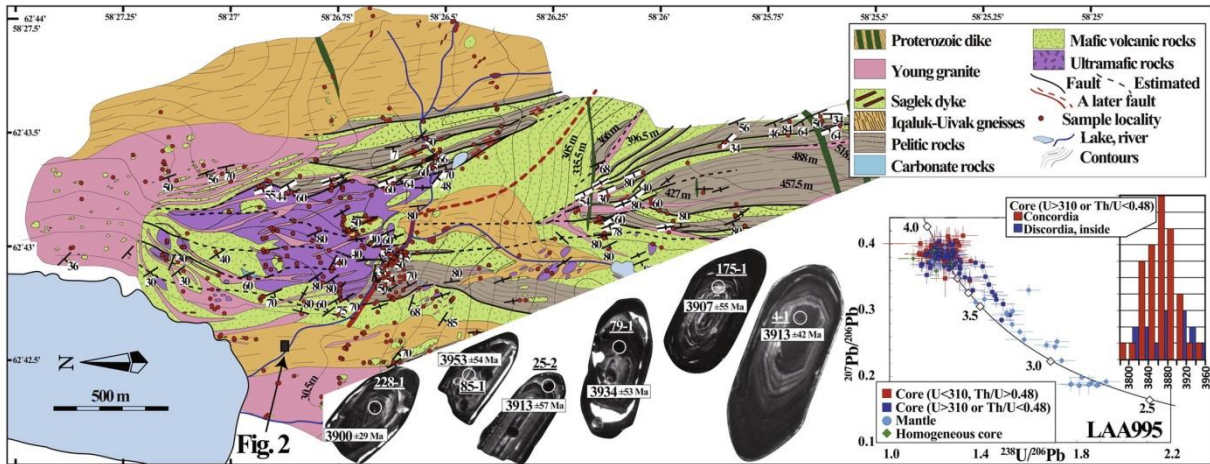


Figure II-10: Datations U-Pb des gneiss d'Iqaluk, interprétés ici comme des intrusions dans la ceinture volcano-sédimentaire de St John's Harbour (Saglek Fjord) (Shimojo et al, 2016)

C . Les formations supracrustales d'Upernavik

La seconde génération d'unités supracrustales (Upernavik) n'a fait l'objet d'aucune étude pétrologique ou géochronologique détaillée et, à ce jour, l'âge de mise en place de ces ceintures n'est pas précisément défini. Les études de reconnaissance cartographiques décrivent ces unités comme composées de roches mafiques et ultramafiques avec une importante composante métasédimentaire détritique (quartzites, métapélites) (Ryan and Martineau, 2012). Les unités de Nulliak et d'Upernavik sont toutefois difficiles à distinguer sur le terrain, et, historiquement, ont été subdivisées grâce à la présence d'un réseau de dykes Mésoarchéens appelés dykes de Saglek (Bridgwater et al., 1975). Ces dykes amphibolitiques n'ont jamais été datés avec précision. En effet, les datations Sm-Nd et Rb-Sr (Collerson et al., 1984) révèlent une forte contamination crustale par les gneiss encaissants. De plus, la méthode de datation reposant sur la seule présence de ces dykes reste ambiguë. Les dykes de Saglek, de composition mafique et souvent de faible épaisseur, sont en effet difficiles à distinguer au sein de séquences supracrustales très déformées et dominées par des lithologies également mafiques (Komiya et al., 2015; Shimojo et al., 2016). Ainsi, comme on le verra ultérieurement (Chapitre V), certaines unités volcano-sédimentaires Mesoarchéennes du bloc de Saglek semblent avoir été attribuées à tort à l'assemblage de Nulliak sur la base de ce critère de terrain.

Âge	Evènements:	Référence
>3900	Mise en place de la série de Nulliak?	Datation relative (Komiya et al., 2015; Shimojo et al., 2016), intrusion du gneiss d'Iqualuk dans la série de Nulliak
3900-3870	Mise en place du protolithe des gneiss d'Iqualuk	Datation U-Pb sur les zircons (Komiya et al., 2017; Shimojo et al., 2016)
3780	Mise en place de l'assemblage supracrustal de Nulliak	Datation sur zircon meta-volcanique de Blue Bell Island (Schiotte, 1989) Datation Pb-Pb sur les roches ultramafiques 3845±160 (Wendt and Collerson, 1999) Datation ¹⁴⁷ Sm- ¹⁴³ Nd sur les roches ultramafiques (Collerson et al., 1991)
3730	Début de la mise en place des gneiss d'Uivak I	Datation sur zircons U-Pb (Schiotte et al., 1989),
3620	Migmatisation Intrusion de veines de leucogranite dans les gneiss Uivak I Mise en place de la série Uivak II	Datations U-Pb sur zircon Datation Rb-Sr des gneiss Uivak I et II (Bridgwater and Collerson, 1976; Schiotte et al., 1989)
3600	Déformation majeure Mise en place des Dykes du Saglek	Observations de terrain (chronologie relative) (D. Bridgwater and Schiøtte, 1991; Nutman et al., 1989)
3400	Mise en place de la série volcano-sédimentaire d'Upernavik ?	(David Bridgwater and Schiøtte, 1991)
3350-3250	Mise en place des gneiss du Lister Mise en place d'Upernavik ?	Datation U-Pb sur Zircon 3235±8Ma (Schiotte et al., 1989)
2990	Intrusion de leucogranites Intercalation tectonique des orthogneiss et des roches supracrustales	Observations de terrain (chronologie relative) (David Bridgwater and Schiøtte, 1991)
2740	Métamorphisme Facies granulite	Datation Sm-Nd (2735±43Ma) et Pb-Pb (2570±17 Ma) sur des pyroxénites à grenat (Wendt and Collerson, 1999)

Tableau II-1 Tableau récapitulatif de l'histoire géologique du Bloc du Saglek

III. Le complexe d'Inuksuac (Province Nord-Est du craton du Supérieur)

Le complexe d'Inuksuac est un ensemble gneissique Eoarchéen situé sur la côte Est de la baie d'Hudson, dans la Province Nord-Est du craton du Supérieur (PNES) (Percival et al., 2012). La PNES est le plus vaste des terrains archéens du craton du Supérieur (Cates and Mojzsis, 2009). Cette province crustale est caractérisée par une orientation structurale NNW-SSE qui résulte de la juxtaposition tectonique de plusieurs blocs continentaux. Parmi ces blocs, le Hudson Bay Terrane (HBT) se distingue par des âges modèles Nd (T_{DM}) compris entre 3.2 et 4 Ga, reflétant l'existence d'un précurseur crustal Hadéen/Eoarchéen (Cates and Mojzsis, 2009; Percival et al., 2012; Stevenson et al., 2006; Van Kranendonk et al., 2008). Les travaux menés par Percival ont permis de subdiviser le HBT en différents domaines litho-tectoniques (Percival et al., 2012, 1992), dont le domaine d'Inukjuak, qui abrite le complexe d'Inuksuac et la ceinture de Nuvvuagittuq (Figure II-11).

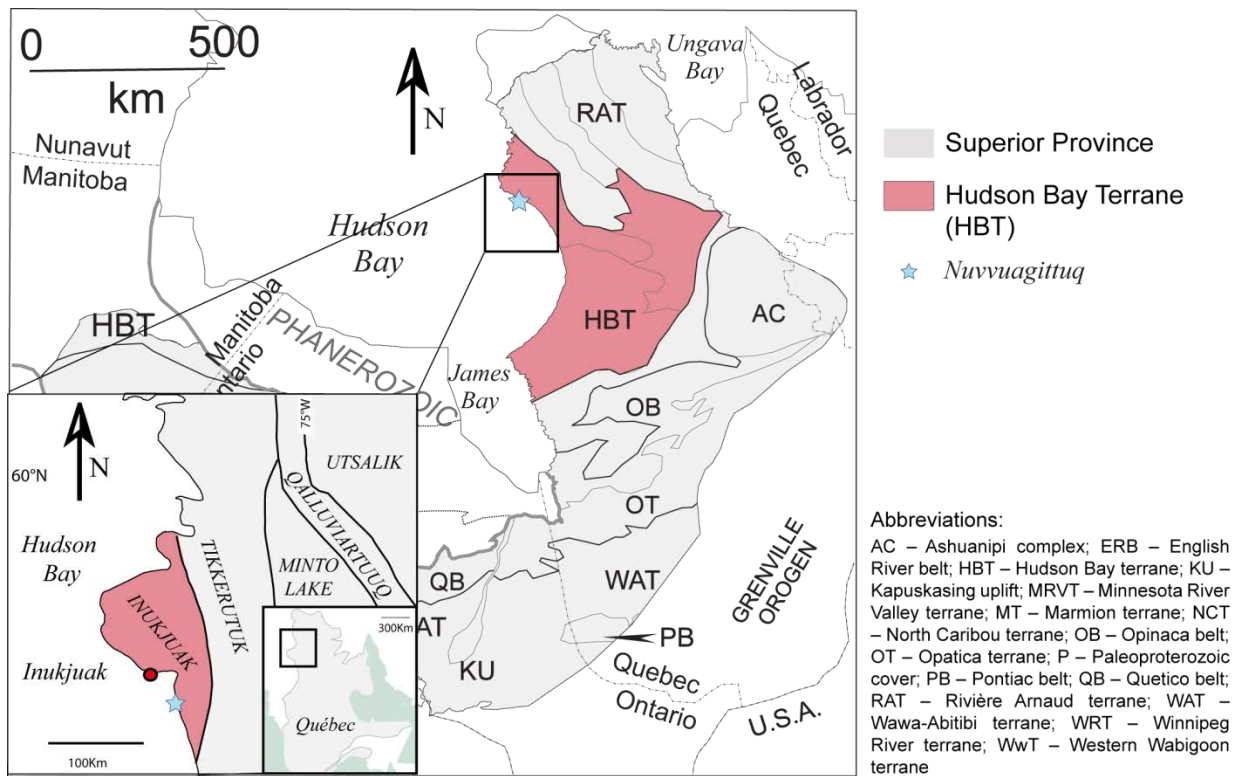


Figure II-11: Carte simplifiée de la Province du Supérieur et de ses principaux sous-domaines, dont le Hudson Bay Terrane (d'après Percival et al. (2012)). Encart: Unités lithotectoniques du HBT dans la section Nord-Est de la baie d'Hudson. Carte modifiée d'après Cates and Mojzsis (2009) .

A . Le complexe d'Inuksuac et la ceinture de Nuvvuagittuq

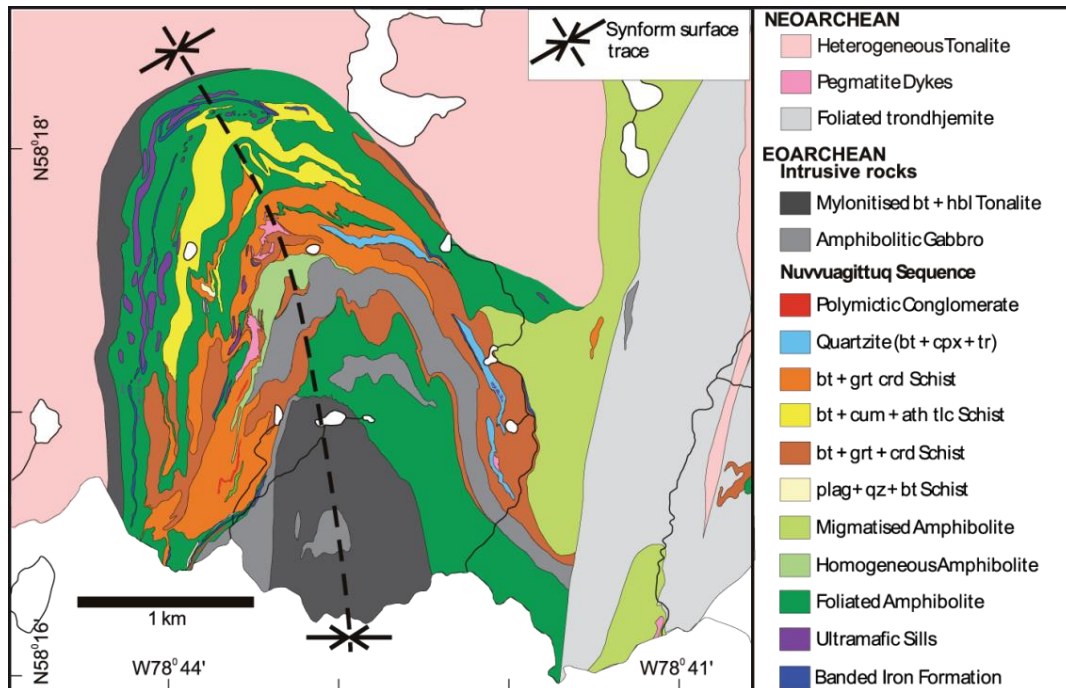


Figure II-12: Carte géologique de Nuvvuagittuq, modifiée d'après Augland and David (2015).

Le complexe d'Inuksuac est principalement composé de TTGs dont la mise en place est comprise entre 3.5 et 3.8 Ga (Cates and Mojzsis, 2009; David et al., 2009). Ces roches Eoarchéennes ont par la suite été intrudées par des roches plutoniques au cours de plusieurs épisodes compris entre 3.2 et 2.7 Ga. L'ensemble de la région a été métamorphosée en faciès amphibolite vers 2.7 Ga, lors de la juxtaposition des différentes unités lithotectoniques qui composent le HBT (Percival and Skulski, 2000). Le complexe d'Inuksuac inclut également plusieurs ceintures ou fragments de ceintures supracrustales, dont la ceinture de Nuvvuagittuq, pour la première fois décrite dans les travaux de David (2002). Situé sur la rive de la baie d'Hudson à 40 km au sud du village d'Inukjuak, cet assemblage volcano-sédimentaire de 20 km² est dominé par des lithologies mafiques d'origine volcanique (basaltes et andésites basaltiques) (David et al., 2002). Les roches sont majoritairement présentes sous faciès amphibolite et, plus localement, sous faciès schiste vert. Les amphibolites de Nuvvuagittuq présentent la particularité d'être constituées en grande partie d'un assemblage cummingtonite+plagioclase+biotite (±grenat, ±quartz, ±anthophyllite). La présence de cummingtonite en lieu et place de la hornblende reflète ici la composition relativement pauvre en Calcium des metabasaltes de la ceinture, qui résulte vraisemblablement d'un épisode d'altération hydrothermale lors de la mise en place de leurs protolithes (Cates et al., 2013). Des lithologies ultramafiques sont également présentes sous forme de boudins décimétriques constitués de metapéridotites serpentinisées et de bandes de metapyroxénite. Ces formations ultramafiques ont été interprétées comme des

cumulats olivine-pyroxènes associés à la mise en place des magmas parents des metabasaltes (O'Neil et al., 2007).

L'assemblage surpacrustal de Nuvvuagittuq a été intrudé par plusieurs générations de granitoïdes, de composition trondhjemitique, dont la plus ancienne, datée à 3.75 Ga, permet d'établir l'âge minimal de la ceinture (Cates and Mojzsis, 2009; Darling et al., 2013; David et al., 2002). Par ailleurs, les roches métasédimentaires terrigènes (quartzites fuchsitiques, metapelites) contiennent des zircons détritiques impliquant un âge maximal de dépôt de 3.78 Ga (Cates et al., 2013) (Figure II-13). Les datations basées sur l'étude des zircons suggèrent ainsi une mise en place de la ceinture de Nuvvuagittuq au début de l'Archéen, il y a 3.75-3.78 Ga. La principale limitation des datations sur zircon est qu'elles ne peuvent être directement appliquées aux roches volcaniques mafiques et ultramafiques qui composent l'essentiel de la ceinture. Leur signification chronologique repose donc en grande partie sur l'interprétation des relations de terrain entre les lithologies acides et sédimentaires et les roches volcaniques de la ceinture.

En 2008, O'Neil et al. mettent en évidence la présence d'anomalies négatives du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans les lithologies mafiques d'origine volcanique de la ceinture. Ces auteurs montrent que cette signature isotopique est positivement corrélée au rapport Sm/Nd des roches étudiées, et interprètent cette corrélation comme une relation isochrone. Cette interprétation implique alors un âge de mise en place de 4.28 Ga, faisant de la ceinture de Nuvvuagittuq la plus ancienne formation géologique connue (O'Neil et al., 2008). La signification géochronologique des signatures $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ reste toutefois litigieuse. Plusieurs auteurs (Guitreau et al., 2013; Roth et al., 2013) ont ainsi proposé que ces anomalies reflètent en réalité l'héritage géochimique/isotopique d'un composant crustal Hadéen aujourd'hui disparu. La signification géochronologique de cet enregistrement $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ continue de faire débat et sera discutée dans le chapitre IV de ce manuscrit.

B . La ceinture supracrustale d'Ukaliq

Les échantillons de cette étude ont été collectés sur l'enclave d'Ukaliq (Figure II-14) qui se situe environ à une dizaine de kilomètres au nord de Nuvvuagittuq. Il s'agit d'une séquence volcano-sédimentaire de faible épaisseur (50 m), présentant une stratigraphie relativement intacte (Caro et al., 2017). Comme l'ensemble du complexe d'Inuksuac, cette séquence a été métamorphisée sous faciès amphibolite (Cates and Mojzsis, 2009). La ceinture supracrustale d'Ukaliq (USB) est composée d'intercalations de roches volcaniques (metabasaltes, métakomatiites) et sédimentaires (BIF, quartzite), morcelées par l'intrusion tardive de leucogranites. La ceinture est enclavée par des TTGs de la suite de Voizel (3.45 Ga - 3.65 Ga) et par des granitoïdes potassiques Neoarchéens de la suite de Boizard. Les roches mafiques de cette ceinture présentent des caractéristiques géochimiques similaires à celles

observées dans la ceinture de Nuvvuagittuq, confirmant leur appartenance à une même génération de ceintures supracrustales. Toutefois, contrairement, aux roches de Nuvvuagittuq, les metabasaltes d'Ukaliq ne semblent pas avoir subi d'altération hydrothermale, et la présence d'amphibolites à cummingtonite reste marginale au sein de la séquence. Les caractéristiques pétro-géochimiques des roches d'Ukaliq seront présentées plus en détail dans le chapitre IV de ce manuscrit.

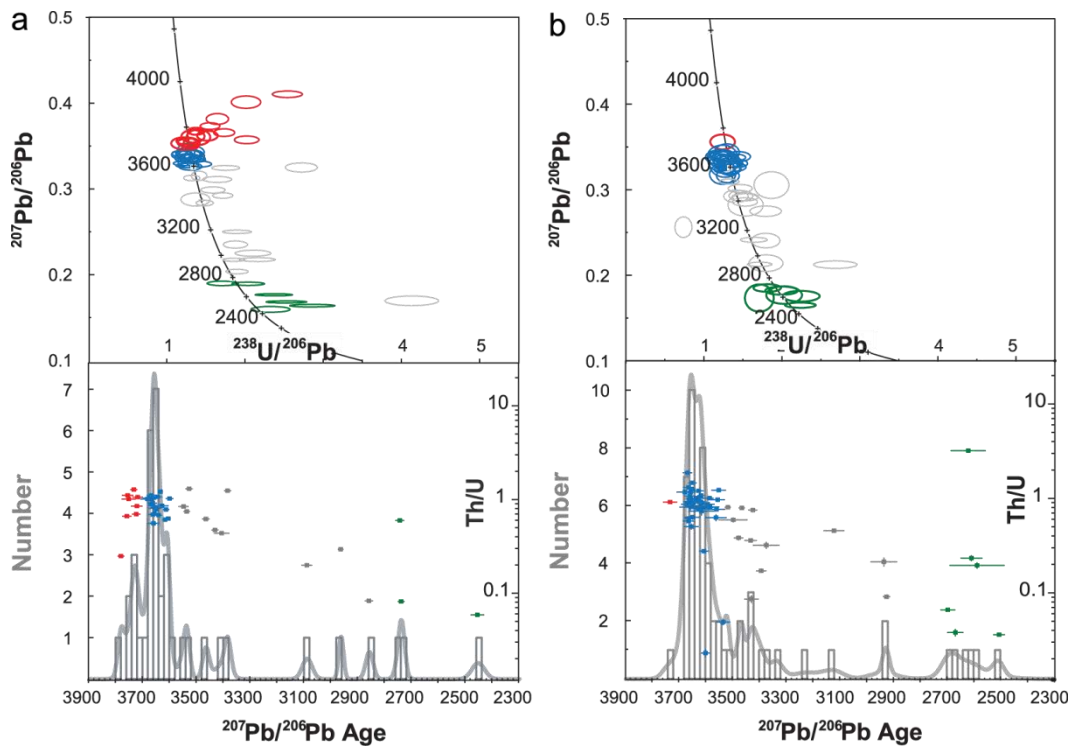


Figure II-13 : Géochronologie U-Pb des zircons de quartzites détritiques et métapélites de la ceinture de Nuvvuagittuq (Cates et al., 2013).

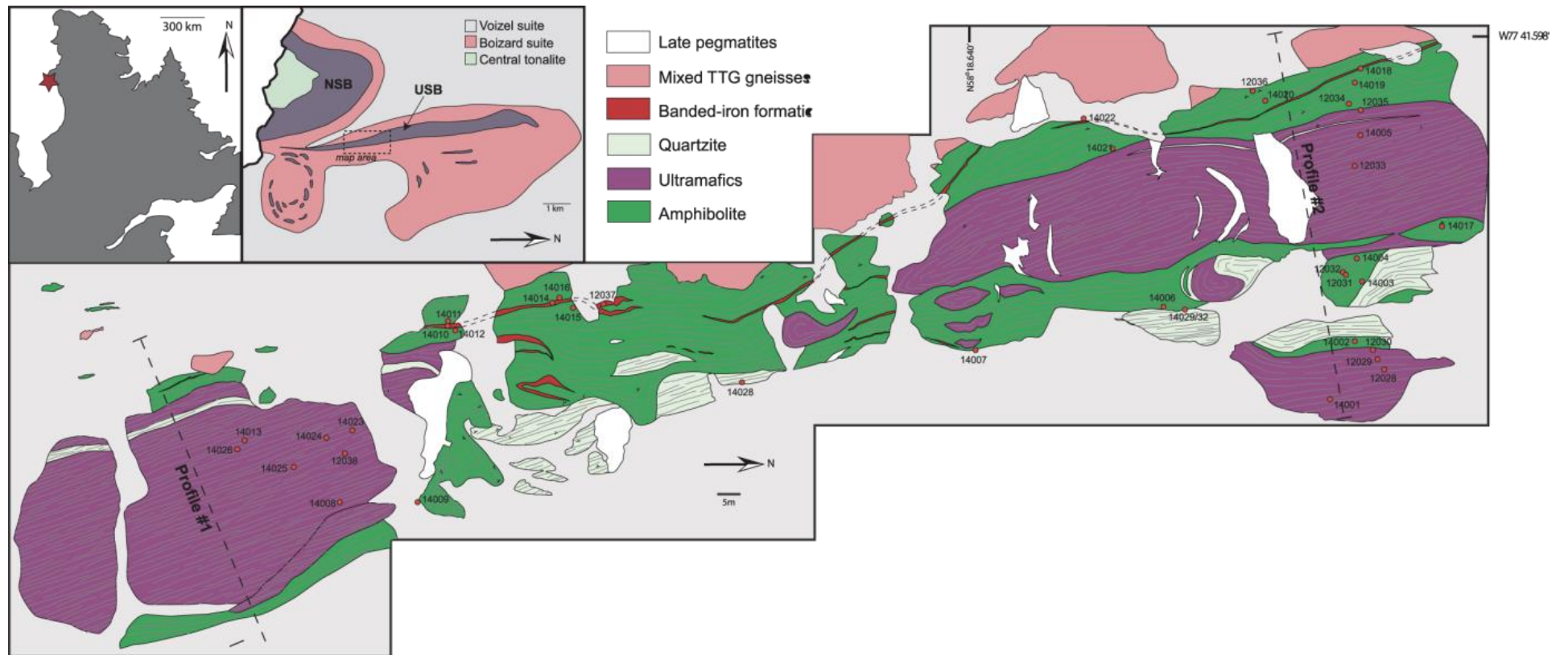


Figure II-14: Localisation et carte géologique de la ceinture supracrustale d'Ukaliq (Caro et al., 2017)

Références:

- Anhaeusser, C.R., 2014. Archaean greenstone belts and associated granitic rocks – A review. *J. African Earth Sci.* 100, 684–732. doi:10.1016/j.jafrearsci.2014.07.019
- Augland, L.E., David, J., 2015. Protocrustal evolution of the Nuvvuagittuq Supracrustal Belt as determined by high precision zircon Lu-Hf and U-Pb isotope data. *Earth Planet. Sci. Lett.* 428, 162–171. doi:10.1016/j.epsl.2015.07.039
- Bleeker, W., 2003. The late Archean record: A puzzle in ca. 35 pieces. *Lithos* 71, 99–134. doi:10.1016/j.lithos.2003.07.003
- Bridgwater, D., Collerson, K.D., Hurst, R.W., Jesseau, C.W., 1975. Field characters of the early Precambrian rocks from Saglek, coast of Labrador. *Pap. Geol. Surv. Canada* 75, 287–297.
- Bridgwater, D., Mengel, F., Schiotte, L., Winter, J., 1990. Research on the Archean Rocks of Northern Labrador, Progress Report 1989. *Curr. Res.*
- Bridgwater, D., Schiøtte, L., 1991. The Archean gneiss complex of northern Labrador: A review of current results, ideas and problems. *Bull. Geol. Soc. Denmark* 39, 153–166.
- Caro, G., Morino, P., Mojzsis, S.J., Cates, N.L., Bleeker, W., 2017. Sluggish Hadean geodynamics: Evidence from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in Eoarchean supracrustal rocks of the Inukjuak domain (Québec). *Earth Planet. Sci. Lett.* 457. doi:10.1016/j.epsl.2016.09.051
- Cates, N.L., Mojzsis, S.J., 2009. Metamorphic zircon, trace elements and Neoproterozoic metamorphism in the ca. 3.75 Ga Nuvvuagittuq supracrustal belt, Québec (Canada). *Chem. Geol.* 261, 99–114. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.01.023
- Cates, N.L., Ziegler, K., Schmitt, A.K., Mojzsis, S.J., 2013. Reduced, reused and recycled: Detrital zircons define a maximum age for the Eoarchean (ca. 3750–3780Ma) Nuvvuagittuq Supracrustal Belt, Québec (Canada). *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 283–293. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.054
- Collerson, K.D., Campbell, L.M., Weaver, B.L., Palacz, Z. a., 1991. Evidence for extreme mantle fractionation in early Archaean ultramafic rocks from northern Labrador. doi:10.1038/349209a0
- Collerson, K.D., McCulloch, M.T., Bridgwater, D., 1984. Nd and Sr isotopic crustal contamination patterns in an Archaean meta-basic dyke from northern Labrador. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 71–83. doi:10.1016/0016-7037(84)90350-8
- Condie, K.C., 2000. Episodic continental growth models: Afterthoughts and extensions. *Tectonophysics* 322, 153–162. doi:10.1016/S0040-1951(00)00061-5
- Condie, K.C., 1998. Episodic continental growth and supercontinents: A mantle avalanche connection? *Earth Planet. Sci. Lett.* 163, 97–108. doi:10.1016/S0012-821X(98)00178-2
- Darling, J.R., Moser, D.E., Heaman, L.M., Davis, W.J., O’Neil, J., Carlson, R., 2013. Eoarchean to Neoproterozoic evolution of the Nuvvuagittuq Supracrustal belt: New insights from U-Pb zircon geochronology. *Am. J. Sci.* 313, 844–876.
- David, J., Godin, L., Stevenson, R.K., O’Neil, J., Francis, D., 2009. U-Pb ages (3.8–2.7 Ga) and Nd isotope data from the newly identified Eoarchean Nuvvuagittuq supracrustal belt, Superior Craton, Canada. *Geol. Soc. Am. Bull.* 121, 150–163. doi:10.1130/B26369.1
- David, J., Parent, M., Stevenson, R., Nadeau, P., Godin, L., 2002. The Porpoise Cove supracrustal sequence, Inukjuak area: a unique example of Paleoproterozoic crust (ca. 3.8 Ga) in the Superior Province. *Minist. des Ressources Nat. du Québec* 10, 17.
- Dilek, Y., Polat, A., 2008. Suprasubduction zone ophiolites and Archean tectonics. *Geology* 36, 431–432.
- Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Mojzsis, S.J., Roth, A.S.G., Bourdon, B., 2013. A legacy of Hadean silicate differentiation inferred from Hf isotopes in Eoarchean rocks of the Nuvvuagittuq supracrustal belt

- (Québec, Canada). *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 171–181. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.055
- Iizuka, T., Komiya, T., Ueno, Y., Katayama, I., Uehara, Y., Maruyama, S., Hirata, T., Johnson, S.P., Dunkley, D.J., 2007. Geology and zircon geochronology of the Acasta Gneiss Complex, northwestern Canada: New constraints on its tectonothermal history. *Precambrian Res.* 153, 179–208. doi:10.1016/j.precamres.2006.11.017
- Ishikawa, A., Suzuki, K., Collerson, K.D., Liu, J., Pearson, D.G., Komiya, T., 2017. Rhenium-osmium isotopes and highly siderophile elements in ultramafic rocks from the Eoarchean Saglek Block, northern Labrador, Canada: Implications for Archean mantle evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 216, 286–311. doi:10.1016/j.gca.2017.07.023
- Komiya, T., Yamamoto, S., Aoki, S., Koshida, K., Shimojo, M., Sawaki, Y., Aoki, K., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Ishikawa, A., Hirata, T., Collerson, K.D., 2017. A prolonged granitoid formation in Saglek Block, Labrador: Zonal growth and crustal reworking of continental crust in the Eoarchean. *Geosci. Front.* 8, 355–385. doi:10.1016/j.gsf.2016.06.013
- Komiya, T., Yamamoto, S., Aoki, S., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Tashiro, T., Koshida, K., Shimojo, M., Aoki, K., Collerson, K.D., 2015. Geology of the Eoarchean, >3.95Ga, Nulliak supracrustal rocks in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: The oldest geological evidence for plate tectonics. *Tectonophysics.* doi:10.1016/j.tecto.2015.05.003
- Laurent, O., Martin, H., Doucelance, R., Moyen, J.F., Paquette, J.L., 2011. Geochemistry and petrogenesis of high-K “sanukitoids” from the Bulai pluton, Central Limpopo Belt, South Africa: Implications for geodynamic changes at the Archaean-Proterozoic boundary. *Lithos* 123, 73–91. doi:10.1016/j.lithos.2010.12.009
- Mojzsis, S.J., Cates, N.L., Caro, G., Trail, D., Abramov, O., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Hopkins, M.D., Bleeker, W., 2014. Component geochronology in the polyphase ca. 3920Ma Acasta Gneiss. *Geochim. Cosmochim. Acta* 133, 68–96. doi:10.1016/j.gca.2014.02.019
- Nutman, A.P., Bridgwater, D., Fryer, B., 1989. The early Archaean Nulliak (supracrustal) assemblage, northern Labrador.
- Nutman, A.P., Collerson, K.D., 1991. Very Early Archean crustal-accretion complexes preserved in the North Atlantic craton. *Geology* 19, 791–794.
- O’Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 Evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* (80-.). 321, 1828–1831.
- O’Neil, J., Maurice, C., Stevenson, R.K., Larocque, J., Cloquet, C., David, J., Francis, D., 2007. The Geology of the 3.8 Ga Nuvvuagittuq (Porpoise Cove) Greenstone Belt, Northeastern Superior Province, Canada, in: Van Kranendonk, M.J., Smithies, R.H., Bennett, V.S. (Eds.), *Earth’s Oldest Rocks*. Elsevier, pp. 219–250. doi:10.1016/S0166-2635(07)15034-9
- Percival, J.A., Mortensen, J.K., Stern, R.A., Card, K.D., Bégin, N.J., 1992. Giant granulite terranes of northeastern Superior Province: the Ashuanipi complex and Minto block. *Can. J. Earth Sci.* 29, 2287–2308. doi:10.1139/e92-179
- Percival, J.A., Skulski, T., 2000. Tectonothermal evolution of the northern Minto Block, Superior Province, Québec, Canada. *Can. Mineral.* 38, 345–378.
- Percival, J.A., Skulski, T., Sanborn-Barrie, M., Stott, G.M., Leclair, A.D., Corkery, M.T., Boily, M., 2012. Geology and tectonic evolution of the Superior Province, Canada. *Tecton. Styles Canada* 321–378.
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Touboul, M., Sprung, P., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2013. Inherited 142Nd anomalies in Eoarchean protoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 50–57. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.023
- Ryan, B., Martineau, Y., 2012. Revised and Coloured edition of 1992 map showing the Geology of the Saglek fjord - Hebron fjord area, Labrador (NTS 14L/2,3,6,7). Scale 1:100000. Newfoundland Department of Mines and Energy, Geological survey BRanch, Map 92-18B and Geological Survey of Ca.

- Schiotte, L., 1989. U-Th-Pb ages of single zircons in Archean supracrustals from Nain Province, Labrador Canada. *Can. J. Earth Sci.* 26, 2636–2644.
- Schiotte, L., Compston, W., Bridgwater, D., 1989. Ion probe U-Th-Pb zircon dating of polymetamorphic orthogneiss from northern Labrador, Canada. *Can. J. Earth Sci.* 1533–1556.
- Schiøtte, L., Compston, W., Bridgwater, D., 1989. Ion probe U–Th–Pb zircon dating of polymetamorphic orthogneisses from northern Labrador, Canada. *Can. J. Earth Sci.* 26, 1533–1556. doi:10.1139/e89-131
- Shimojo, M., Yamamoto, S., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Aoki, K., Aoki, S., Koshida, K., Tashiro, T., Hirata, T., Collerson, K.D., Komiya, T., 2016. Occurrence and geochronology of the Eoarchean, ~3.9Ga, Iqaluk Gneiss in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: Evidence for the oldest supracrustal rocks in the world. *Precambrian Res.* 278, 218–243. doi:10.1016/j.precamres.2016.03.018
- Sizova, E., Gerya, T., Stüwe, K., Brown, M., 2015. Generation of felsic crust in the Archean: A geodynamic modeling perspective. *Precambrian Res.* 271, 198–224. doi:10.1016/j.precamres.2015.10.005
- Stevenson, R., David, J., Parent, M., 2006. Crustal evolution of the western Minto Block, northern Superior Province, Canada. *Precambrian Res.* 145, 229–242. doi:10.1016/j.precamres.2005.12.004
- Van Kranendonk, M.J., 2011. Cool greenstone drips and the role of partial convective overturn in Barberton greenstone belt evolution. *J. African Earth Sci.* 60, 346–352. doi:10.1016/j.jafrearsci.2011.03.012
- Van Kranendonk, M.J., Smithies, R.H., Bennett, V.C., 2008. Earth ' S Oldest Rocks, *Developments in Precambrian Geology.* doi:10.2113/gsecongeo.103.5.1079
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H., Graham, C.M., 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature* 175–178.

Chapitre III : Méthodes

Table des matières

Chapitre III : Méthodes	73
I. Introduction	77
II. Préparation des échantillons	78
A. La dilution isotopique.....	78
1. Principe Général	78
2. Préparation et calibration d'un spike mixte	80
3. Propagation d'erreurs lors de la dilution isotopique	82
B. Protocole de séparation chimique ^{176}Lu - ^{176}Hf	84
1. Mise en Place de la Méthode Lu-Hf.....	85
a. Description générale du protocole.....	85
b. Pesée et digestion des échantillons.....	86
c. Séparation Ti-Hf.....	88
d. Séparation Zr-Hf.....	89
e. Séparation Lu-Yb	90
C. Protocole de séparation chimique ^{146}Sm - ^{142}Nd	91
1. Pesée et digestion des échantillons	92
2. Pré-concentration des Terres Rares	93
3. Séparation Terres Rares-Matrice.....	95
4. Elimination du Cérium par extraction liquide-liquide.....	95
5. Purification du Néodyme par chromatographie HDEHP	97
D. Protocole de séparation chimique ^{147}Sm - ^{143}Nd	98
III. Mesures isotopiques par spectrométrie de masse	100
A. La spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)	100
1. Principes généraux	100
2. La thermo-ionisation	101
3. Le fractionnement de masse instrumental	102
4. Mode d'acquisition: statique vs. multidynamique	103

5.	Protocole d'analyse ^{146}Sm - ^{142}Nd	109
B.	La spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICPMS).....	110
1.	Principes généraux	110
2.	Le désolvateur APEX HF (ESI instruments).....	111
3.	Le fractionnement instrumental dans la source plasma.....	112
4.	Protocole d'analyse ^{147}Sm - ^{143}Nd	112
5.	Protocole d'analyse ^{176}Lu - ^{176}Hf	113
a.	Mesures isotopiques de l'Hf	113
b.	Mesures isotopiques du Lu.....	115
IV.	Références:	116

I. Introduction

Afin d'appréhender le questionnement scientifique entourant ce projet, trois types d'analyses isotopiques visant à caractériser les systématiques $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$ ont été menées sur des séries d'échantillons de roches Archéennes mafiques et ultramafiques. L'acquisition des données isotopiques a été effectuée par spectrométrie de masse à Thermo-ionisation (TIMS, *Triton Plus*) pour les analyses $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ et par spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICPMS, *Neptune Plus*) pour les analyses $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$. En amont de ces analyses, plusieurs étapes de préparation et purification sont nécessaires afin d'extraire de la roche le ou les éléments d'intérêts. Les étapes clés de ce processus (pesée et dilution isotopique, attaque acide, et purification chimique) sont illustrées schématiquement dans la Figure III-1.

Ce chapitre présente les techniques de préparation d'échantillons et d'analyse employées au cours de ce projet. Dans un premier temps la Section II.A. introduit le principe de la dilution isotopique, et décrit son application dans le cadre des analyses géochronologiques $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$. Puis les sections suivantes (II.B, II-C et II-D.) sont dédiées à la présentation des protocoles de préparation des échantillons (attaque acide et purification chimique) en vue des analyses $^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$, $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ et $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$. Enfin, la troisième partie de ce chapitre (partie III.) présente les principes de la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) et de la spectrométrie de masse à source Plasma (MC-ICPMS) sur lesquels repose l'acquisition des données isotopiques présentées dans la suite de ce manuscrit. Sont également décrits dans cette section les protocoles d'analyse TIMS et MC-ICPMS pour l'ensemble des systèmes étudiés.

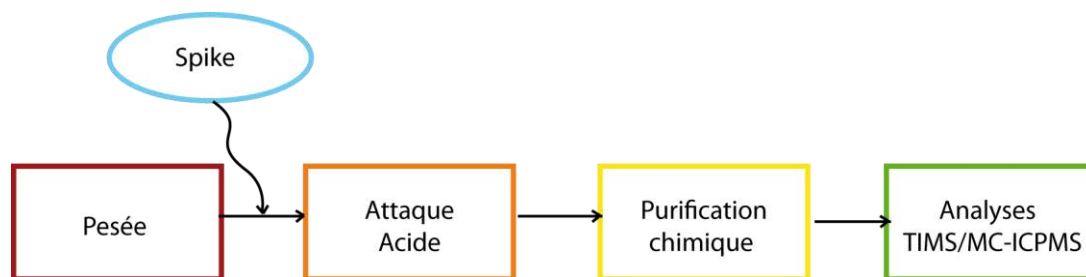


Figure III-1: Principales étapes de préparation des échantillons de roches totales en vue de l'analyse isotopique par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) ou à source plasma (MC-ICPMS)

II. Préparation des échantillons

A. La dilution isotopique

1. Principe Général

La dilution isotopique est une technique permettant de déterminer de façon très précise la concentration d'un élément à partir de la mesure de sa composition isotopique. Cette technique repose sur l'ajout à l'échantillon porphyrisé d'un traceur mono-isotopique (le "spike"), artificiellement enrichi en un isotope naturel de l'élément en question. L'ajout du traceur s'effectue en amont de la procédure de purification, au moment de la pesée de l'échantillon, permettant ainsi une équilibration isotopique du mélange au cours de l'étape de dissolution. Le principe de la dilution isotopique est développé ici dans le cas du système ^{176}Lu - ^{176}Hf .

De manière générale, la composition isotopique d'un mélange spike + échantillon, telle qu'elle sera mesurée par spectrométrie de masse, peut être exprimée simplement sous la forme:

$$\left(\frac{{}^{180}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{Mel}} = \frac{{}^{180}\text{Hf}_{\text{Sp}} + {}^{180}\text{Hf}_{\text{Ech}}}{{}^{177}\text{Hf}_{\text{Sp}} + {}^{177}\text{Hf}_{\text{Ech}}} \quad (\text{III-1})$$

où les notations *Mel*, *Sp* et *Ech*, signifient respectivement mélange, spike et échantillon. Cette expression peut être transformée (eq II-2) afin de faire apparaître les abondances relatives ($Abd^{1XX}\text{Hf}$) de chacun des isotopes au sein du spike et de l'échantillon:

$$\left(\frac{{}^{180}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{Mel}} = \frac{S \times Abd^{180}\text{Hf}_{\text{Sp}} + N \times Abd^{180}\text{Hf}_{\text{Ech}}}{S \times Abd^{177}\text{Hf}_{\text{Sp}} + N \times Abd^{177}\text{Hf}_{\text{Ech}}} \quad (\text{III-2})$$

Dans cette équation, les variables *S* et *N* correspondent au nombre de moles d'Hafnium provenant respectivement du spike et de l'échantillon et peuvent être exprimées de la manière suivante:

$$S = \frac{[\text{Hf}]_{\text{Sp}} \times \text{Masse}_{\text{Sp}}}{Wt_{\text{Atm}}\text{Hf}_{\text{Sp}}} \quad N = \frac{[\text{Hf}]_{\text{Ech}} \times \text{Masse}_{\text{Ech}}}{Wt_{\text{Atm}}\text{Hf}_{\text{Nat}}} \quad (\text{III-3})$$

où $Wt_{\text{Atm}}\text{Hf}$ représente la masse molaire de l'Hf du spike ou de l'échantillon.

Enfin, l'équation (III-2) peut être retravaillée afin d'exprimer le rapport N/S en fonction du rapport isotopique naturel ($R_{\text{nat}} = {}^{180}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$) et celui mesuré du mélange (R_{mel}).

Ainsi, pour l'Hafnium (eq III-4):

$$\left(\frac{N}{S}\right)_{Hf} = \frac{1}{R_{Mel} - R_{nat}} \times \left[\frac{(Abd^{180}Hf)_{Sp}}{(Abd^{177}Hf)_{nat}} - R_{Mel} \frac{(Abd^{177}Hf)_{Sp}}{(Abd^{177}Hf)_{nat}} \right] \quad (III-4)$$

De la même manière, pour le Lutétium (eq II-5);

$$\left(\frac{N}{S}\right)_{Lu} = \frac{1}{R_{Mel} - R_{nat}} \times \left[\frac{(Abd^{176}Lu)_{Sp}}{(Abd^{175}Lu)_{nat}} - R_{Mel} \frac{(Abd^{175}Lu)_{Sp}}{(Abd^{175}Lu)_{nat}} \right] \quad (III-5)$$

La concentration en Hf de l'échantillon est alors simplement déduite de l'équation (III-6), connaissant i) la valeur du rapport N/S (eq. III-4), ii) la concentration du spike, et iii) les masses respectives de spike et d'échantillon:

$$[Hf]_{ech} = (N/S)_{Hf} \times \frac{Wt(Hf_{nat})}{Wt(Hf_{sp})} \times [Hf]_{sp} \times \frac{Masse_{sp}}{Masse_{ech}} \quad (III-6)$$

De la même manière, pour le Lu;

$$[Lu]_{ech} = (N/S)_{Lu} \times \frac{Wt(Lu_{nat})}{Wt(Lu_{sp})} \times [Lu]_{sp} \times \frac{Masse_{sp}}{Masse_{ech}} \quad (III-7)$$

Enfin, on pourra noter que dans le cas d'une application géochronologique, le paramètre d'intérêt n'est pas tant la concentration absolue en Hf et Lu que le rapport Lu/Hf (père/fils). L'utilisation d'un spike mixte, préparé par mélange des spikes mono-élémentaires d'Hafnium et de Lutétium (et donc de rapport Lu/Hf invariant) permet de s'affranchir de l'incertitude liée à la pesée des échantillons et de la solution contenant le spike. On obtient ainsi pour le rapport Lu/Hf de l'échantillon une expression indépendante des masses de spike et d'échantillon:

$$\frac{[Lu]_{ech}}{[Hf]_{ech}} = \frac{(N/S)_{Lu} \times \frac{Wt(Lu_{nat})}{Wt(Lu_{sp})}}{(N/S)_{Hf} \times \frac{Wt(Hf_{nat})}{Wt(Hf_{sp})}} \times \frac{[Lu]_{sp}}{[Hf]_{sp}} \quad (III-8)$$

L'équation (III-8) montre que la mesure précise du rapport père-fils (Lu/Hf) par dilution isotopique nécessite la fabrication d'un spike "mixte" préalablement calibré en concentration et de composition isotopique connue. Les principales étapes de la préparation et de la calibration de ce spike mixte sont décrites dans la section suivante, toujours en prenant pour exemple le cas du système Lu-Hf.

2. Préparation et calibration d'un spike mixte

Les solutions de spike mono-élémentaires ^{175}Lu et ^{180}Hf ont dans un premier temps été préparées par dilution d'une solution mère, afin d'obtenir des concentrations finales de 500 ppb environ. La préparation des solutions mères a été effectuée par dissolution en milieu nitrique d'une poudre d'oxydes d' ^{180}Hf (>93% pureté) et de ^{175}Lu (>99.9% pureté) produits par le Oak Ridge National Laboratory. La composition isotopique des spikes purs mesurée par MC-ICPMS (*Neptune Plus*) est donnée dans le Tableau III-1, pour les spikes Lu-Hf et Sm-Nd utilisés dans le cadre de cette étude.

Système Lu-Hf

Spike Hf		
isotopes	Abd théoriques	Abd Mesurées
^{174}Hf	0.005	0.004
^{176}Hf	0.2	0.143
^{177}Hf	0.8	0.756
^{178}Hf	2.2	1.363
^{179}Hf	2.5	2.958
^{180}Hf	94.3	94.777

Spike Lu		
isotopes	Abd théoriques	Abd Mesurées
^{175}Lu	31.1	30.074
^{176}Lu	68.9	69.926

Système Sm-Nd

Spike Nd		
isotopes	Abd théoriques	Abd Mesurées
^{142}Nd	0.62	0.5
^{143}Nd	0.3	0.28
^{144}Nd	0.66	0.63
^{145}Nd	0.28	0.269
^{146}Nd	0.61	0.58
^{148}Nd	0.41	0.398
^{150}Nd	97.08	97.3

Spike Sm		
isotopes	Abd théoriques	Abd Mesurées
^{144}Sm	0.05	-
^{147}Sm	98.34	98.56
^{148}Sm	0.84	0.85
^{149}Sm	0.38	0.34
^{150}Sm	0.1	-
^{152}Sm	0.2	0.21
^{154}Sm	0.12	-

Tableau III-1: Composition isotopique des traceurs isotopiques utilisés lors de cette étude. L'isotope dopé est en bleu dans chacun des tableaux.

Sur la base des concentrations estimées de chacun des traceurs isotopiques purs (environ 500 ppb), plusieurs mélanges [spike pur + standard de référence] possédant une gamme variée de rapports N/S ont été réalisés. Les standards utilisés pour la calibration sont des solutions diluées d'un facteur 2000 des standards Ames Hf et Lu de concentration 1000 ppm, permettant d'obtenir des solutions de concentration $[\text{Hf}]_{\text{Ames}}=497.4$ et $[\text{Lu}]_{\text{Ames}}=487$ ppb. Des mélanges spike/standard présentant des rapports N/S variant de 0.3 à 3.5 ont alors été préparés et leurs compositions isotopiques mesurées par MC-ICPMS. A partir de l'équation (III-9), on peut ainsi estimer les concentrations obtenues pour les

spikes mono-élémentaires de Lu (476.74 ppb±2%(2σ)) et d'Hf (507.14 ppb±3%(2σ)). Les résultats de cette calibration sont résumés dans la Figure III-2 et le tableau en annexe III-1.

$$[Hf]_{sp} = \frac{[Hf]_{Ames}}{(N/S)_{Hf} \times \frac{Wt(Hf_{nat})}{Wt(Hf_{sp})} \times \frac{Masse_{Sp}}{Masse_{Ames}}} \quad (III-9)$$

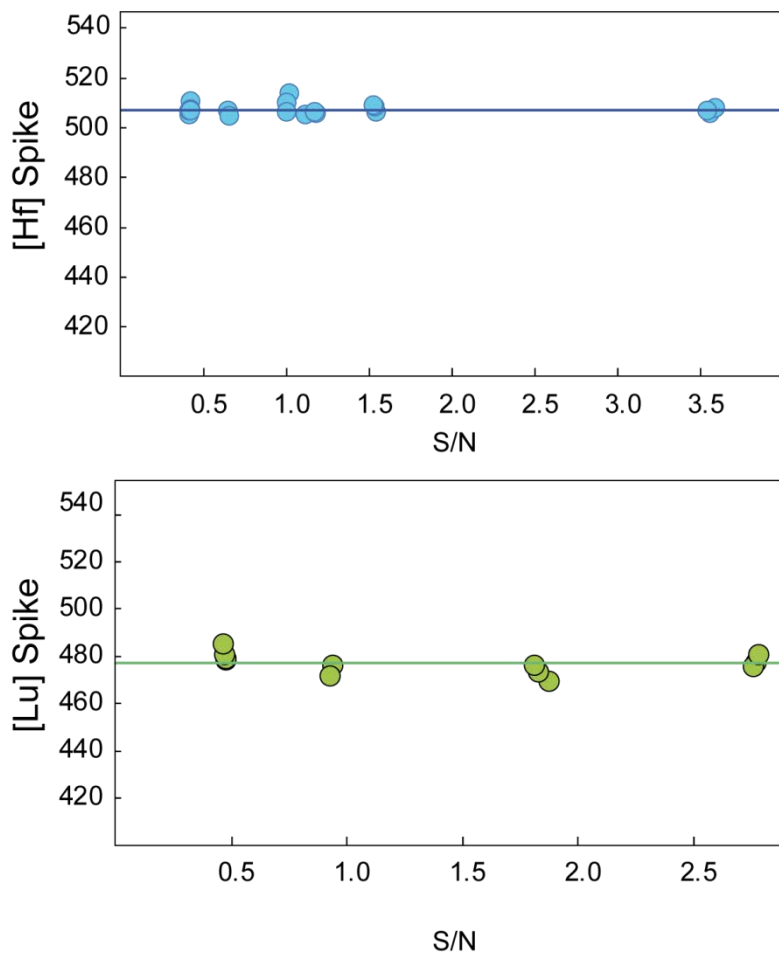


Figure III-2 Concentrations en Hf et Lu obtenues pour chacun des mélanges spike-standard en fonction du rapport S/N. La valeur moyenne des concentrations est indiquée par une droite dans chacun des cas. L'absence de corrélation entre la concentration calculée et le rapport S/N permet de vérifier la justesse de la composition isotopique du spike.

Une fois les spikes mono-élémentaires calibrés en concentration (Tableau III-2), la préparation du spike mixte ^{175}Lu - ^{180}Hf peut être effectuée. Le rapport Lu/Hf de ce spike mixte doit être adapté à la nature des échantillons étudiés, de manière à ce que le rapport N/S soit optimal pour les éléments père et fils (Voir section: II.A3.). Dans le cas présent, le rapport $^{175}\text{Lu}/^{180}\text{Hf}$ du spike mixte a été ajusté à 0.42, une valeur optimale pour les échantillons mafiques et ultramafiques de cette étude. Une fois ce spike mixte réalisé, une nouvelle série de calibrations a été effectuée sur le principe détaillé précédemment, cette fois-ci avec une solution standard (Ames) mixte de rapport Lu/Hf=0.25 (soit $^{176}\text{Lu}/^{180}\text{Hf}=0.02$). Les résultats de cette calibration ($[\text{Lu}]=193 \text{ ppb} \pm 1.5\%(2\sigma)$ et $[\text{Hf}]=464 \text{ ppb} \pm 2\%(2\sigma)$) sont résumés dans le Tableau III-2. Par la suite, cette solution mère a été diluée d'un facteur 4 afin d'être mieux adaptée aux teneurs de nos échantillons, pour finalement obtenir un spike mixte de concentration $[\text{Lu}]_{\text{sp}}=48 \text{ ppb} \pm 1.5\%(2\sigma)$ et $[\text{Hf}]_{\text{sp}}=116 \text{ ppb} \pm 2\%(2\sigma)$.

Calibration Mai 2016

Mélange Sp-STD		m(std) g	m(Sp) g	[Lu] Sp ppb	[Hf]Sp ppb	Lu/Hf
Mix 1	A	1.108	0.02042	193.6	460	0.4210
	B	1.11576	0.02135	193.6	460	0.4208
	C	1.12465	0.01665	193.1	456	0.4238
Mix 2	A	0.20307	0.04006	194.6	464	0.4195
	B	0.2019	0.04126	193.0	460	0.4192
	C	0.20275	0.04627	196.2	468	0.4195
Mix 3	A	0.1006	0.065	195.4	468	0.4172
	B	0.1	0.0568	191.7	459	0.4178
	C	0.10347	0.05438	194.5	467	0.4162
Mix 4	A	0.04936	0.06477	193.6	467	0.4143
	B	0.05149	0.0952	193.0	466	0.4144
	C	0.05124	0.08621	191.2	463	0.4125
				193.63 ± 1.5% (2σ)	464.76 ± 2% (2σ)	0.419 ± 1.1% (2σ)

Tableau III-2 : Résultats de la calibration du spike mixte ^{175}Lu - ^{180}Hf

3. Propagation d'erreurs lors de la dilution isotopique

A partir des équations III-2 et III3, il est possible d'estimer la masse de spike à ajouter à un échantillon de concentration donnée afin d'obtenir un rapport isotopique optimal dans le mélange final. La composition du mélange ne doit en effet être ni trop proche du rapport naturel, ce qui engendrerai une forte incertitude sur la concentration calculée, ni trop proche du rapport du spike, ce qui engendrerai une forte incertitude sur l'estimation du rapport ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$)_{ech}. Les calculs de propagation

d'erreur associée à la dilution isotopique de l'Hf sont illustrés dans la Figure III-3. Le facteur d'amplification de l'erreur (Figure III-3a) correspond ici à la déviation relative du rapport S/N calculé par rapport au S/N vrai. Comme on peut le constater sur la figure III-3a, une faible incertitude (0.01%) sur la mesure du rapport isotopique R_{mel} peut engendrer une erreur importante sur la concentration calculée de l'échantillon si le rapport isotopique du mélange est trop proche de celui du spike ou du rapport naturel. En faisant évoluer le rapport $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ sur une gamme comprise entre la valeur naturelle et celle du spike (Figure III-3a), on observe toutefois qu'il existe un palier pour lequel cette déviation est quasi nulle. Ce palier représente la gamme de rapports $(^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{mel}$ permettant de limiter l'amplification d'erreur sur la concentration calculée.

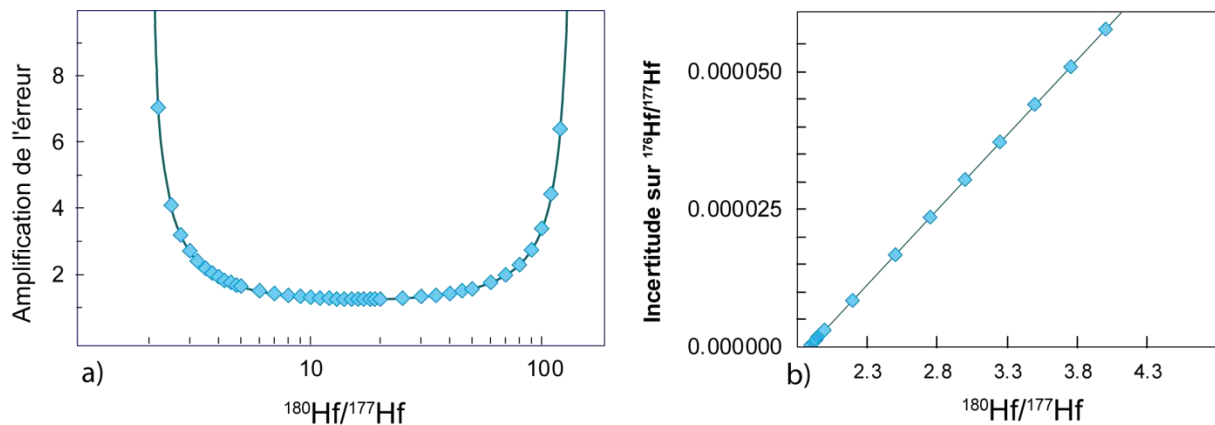


Figure III-3: a) Evolution du facteur d'amplification de l'erreur en fonction du rapport $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ du mélange spike+échantillon. On considère ici la propagation d'une erreur de 0.01% sur le rapport $(^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{Mel}$ mesuré. b) Evolution de l'incertitude sur le rapport $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{Ech}$ corrigé du spike en fonction du rapport isotopique $(^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{Mel}$. Notations Mel: mélange spike+échantillon. Ech: rapports isotopique de l'échantillon corrigé de la contribution du spike.

Dans le cadre d'applications en géochronologie, il est également nécessaire d'estimer précisément la composition isotopique de l'élément fils ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ dans notre exemple). Or, le spike d' ^{180}Hf n'étant pas parfaitement mono-isotopique, la composition du mélange nécessite d'être corrigée de la contribution du spike sur les isotopes ^{176}Hf et ^{177}Hf , ce qui engendre une nouvelle source d'erreur (Figure III-1 b). Une fois ces deux sources d'erreur prises en compte, on peut déterminer un rapport optimal du mélange ($^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \approx 2-2.5$ dans notre exemple) permettant à la fois de minimiser l'incertitude sur la concentration et sur la composition isotopique de l'échantillon. La masse de spike à ajouter est ainsi calculée pour chaque échantillon en utilisant les équations décrites précédemment (eq III-1, III-2 et III-3) afin d'obtenir un mélange de composition isotopique invariant et le plus proche possible de cette valeur optimale.

B. Protocole de séparation chimique ^{176}Lu - ^{176}Hf

Historiquement, le potentiel du système isotopique ^{176}Lu - ^{176}Hf comme géochronomètre a été mis en avant par [Boudin and Deutsch \(1970\)](#). Il a néanmoins fallu attendre le début des années 80 pour que la première méthode en routine de purification chimique du Lutétium et de l'Hafnium soit mise en place par [Patchett and Tatsumoto, \(1980\)](#). Les produits purifiés par cette méthode sont destinés à une analyse isotopique réalisée alors par TIMS avec une précision suffisante (environ 35 ppm pour 3-4h d'analyse) pour permettre l'utilisation du système ^{176}Lu - ^{176}Hf comme géochronomètre et comme traceur des processus magmatiques. Si cette première étape pose les fondations de la technique, le potentiel d'ionisation très élevé de l'Hf (7 eV) se traduit par un faible rendement d'ionisation, ce qui en retour implique le traitement d'une quantité importante (>0.4 µg) d'Hafnium. Cette difficulté rend la phase de digestion plus complexe à mettre en œuvre et exclut la possibilité d'analyser des échantillons présentant de faibles teneurs (<0.3 ppm). De plus, l'analyse des isotopes de l'Hafnium par TIMS impose une purification parfaite du Titane et une séparation quasi-totale du Zirconium ($\text{Hf}/\text{Zr} < 0.5$) difficile à réaliser en raison des propriétés physico-chimiques très similaires de ces deux éléments.

En 1994, [Salters et al](#) mettent au point, sur le *Lamont Isolab* une méthode in situ dite "hot-SIMS", qui permet une meilleure ionisation de l'Hafnium et permet de réduire la quantité d'Hf nécessaire pour une analyse à environ 150 ng. Cette technique consiste à maintenir l'échantillon à haute température tout en le bombardant, durant la mesure par TIMS, avec un faisceau d'ions Ar^+ ([Salters and Zindler, 1995](#)). La méthode hot-SIMS permet ainsi d'augmenter l'efficacité de l'ionisation de deux ordres de grandeur comparativement à la technique de thermo-ionisation. Il devient alors possible d'analyser des quantités moindres d'Hafnium (jusqu'à 15 ng) au détriment cependant de la précision. Si cette technique permet de diminuer la quantité d'échantillon nécessaire pour une analyse, elle impose toujours les mêmes difficultés. D'après [Salters \(1994\)](#), cette technique d'analyse n'est possible que s'il ne subsiste que d'infimes quantités de Titane (<0.01%) et de Zirconium (<0.2%) dans la fraction finale d'Hafnium. Ce degré de purification impose de ce fait des chimies plus complexes que celles initialement développées pour l'analyse conventionnelle par TIMS.

La commercialisation des premières MC-ICPMS dans les années 90 change la donne, en permettant une meilleure ionisation de l'Hf, ce qui en retour entraîne une amélioration de la précision. L'analyse de l'Hf par ICPMS présente également une faible sensibilité à la présence de Zirconium dans l'échantillon purifié. En revanche, d'importants effets de matrices sont constatés en présence de Titane. Ces effets sont attribués à l'accumulation de dépôts réfractaires de Ti sur les "*sampler cones*", ce qui a pour effet de réduire la transmission de l'Hf et engendre une dérive des rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ au cours du temps (Figure III.4.) ([Bast et al., 2015](#); [Blichert-toft, 2001](#); [Munker C et al., 2001](#); [Weyer et al., 2002](#)). [Blichert-Toft et al., \(1997\)](#) développent une procédure de séparation chimique en 3 étapes, adaptée à une analyse par MC-ICPMS, et permettant l'analyse précise des rapports isotopiques de

l'Hafnium. Cette nouvelle méthode d'analyse produit des rapports isotopiques $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ avec une précision interne de 20 ppm (précision externe de l'ordre de 40 ppm), sur des quantités de l'ordre de 50 ng d'Hf, pour seulement 15 minutes d'analyse. Toutefois, le coefficient de partage de l'Hf au sein des précipités de $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{F}_2$ se révèle être dépendant de la teneur en Magnésium (Blichert-toft, 2001; Blichert-Toft et al., 2004). Le protocole développé présente ainsi de faibles rendements pour les échantillons riches en Magnésium comme les komatiïtes et autres roches ultramafiques.

Au début des années 2000, plusieurs auteurs proposent des méthodes alternatives de purification en une seule étape présentant une moindre dépendance à la composition de la matrice (Le Fèvre and Pin, 2001; Munker C et al., 2001; Yang and Pin, 1999; Yang et al., 2010). Dans le cadre de ce projet, nous avons mis en place une procédure à une seule colonne de type LN (Eichrom) permettant à la fois l'élution de la matrice et la séparation du Lu et de l'Hf.

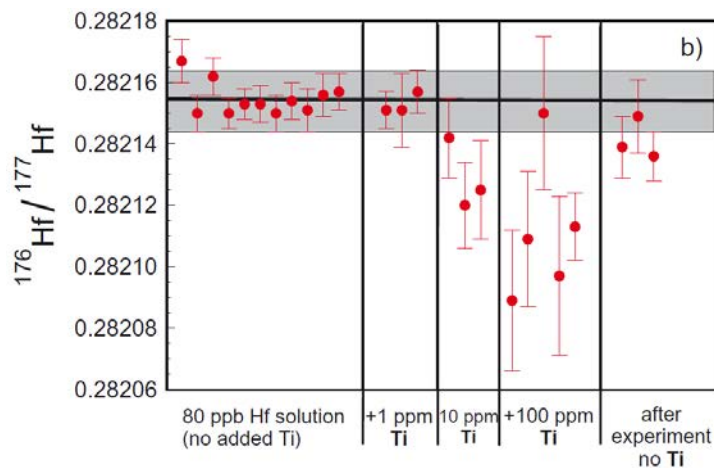


Figure III-4: Impact de la présence de titane sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesuré dans une solution standard Hf de 80ppb. Un biais analytique apparaît pour un rapport Ti/Hf=100. Ce biais est interprété comme reflétant l'encrassement des cônes par des dépôts réfractaires de Titane (Figure tirée de Munker et al 2001).

1. Mise en Place de la Méthode Lu-Hf

a. Description générale du protocole

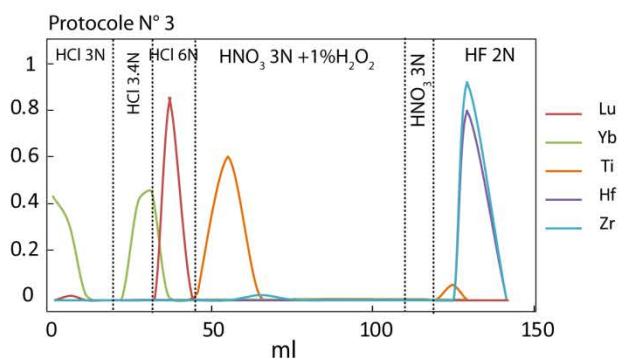
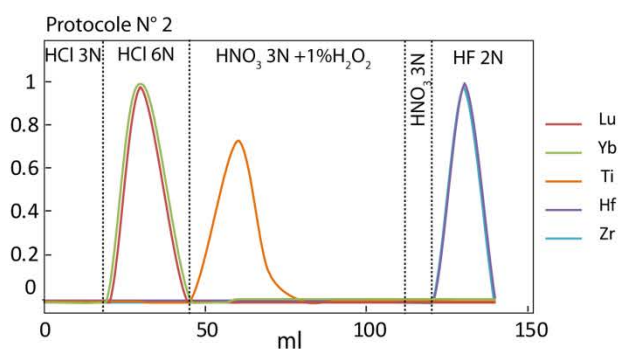
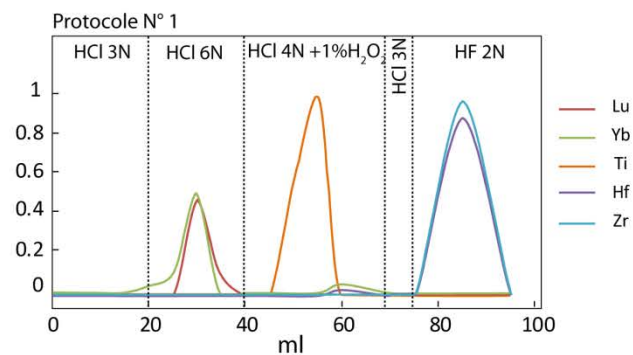
Le protocole de séparation chimique Lu-Hf a été mis en place au CRPG entre Janvier et Mars 2016. Au cours de ce développement, la calibration de la procédure de séparation a été réalisée grâce au géostandard BIR-1, dont la composition est donnée en Annexe III-2. Trois variantes du protocole à une colonne ont été testées. Dans tous les cas, la résine utilisée est la résine LN (Eichrom Technologies). Cette résine HDEHP (acide di-(2-ethylhexyl)-phosphorique) permet d'éliminer une

grande partie des éléments majeurs tout en présentant une forte affinité pour les lanthanides et les HFSE (High Field Strength Elements) et permet la séparation des Terres Rares (TR) par masse atomique croissante. Préalablement à l'introduction de l'échantillon, des colonnes Biorad polyprep (0.8*4 cm) remplies de résine LN de granulométrie 500 mesh sont préparées puis lavées par alternance en HF 2N, H₂O et HCl 6N. Le résidu issu de l'attaque acide est alors repris dans 5 mL d'une solution HCl 3N + C₆H₈O₆ 0.1N. L'ajout d'acide ascorbique permet la réduction des ions Fe³⁺ en Fe²⁺, évitant ainsi la rétention du Fer sur la résine.

Dans les 3 protocoles testés, les éléments majeurs constituant la matrice sont élués dans un premier temps en HCl 3N, suivi de l'élué en HCl d'une fraction Lu (+Yb). Le Titane est ensuite éliminé avant élution de la fraction Hf (+Zr) en HF 2N. Les détails de chaque protocole ainsi que les courbes d'élué pour les principaux éléments d'intérêt sont résumés dans la Figure III-3. Les teneurs de chaque élément dans les différentes fractions d'élué ont été mesurées sur un spectromètre ICP-MS à simple quadripôle Thermo Xserie 2, préalablement calibré sur la base de solutions standards multi-élémentaires de différentes concentrations (0.5, 1, 5, 10 et 50 ppb).

b. Pesée et digestion des échantillons

Les échantillons porphyrisés destinés à l'analyse Lu-Hf sont pesés afin d'obtenir une quantité de Hf d'environ 100 ng et la quantité de spike est ajustée afin d'obtenir un rapport (¹⁸⁰Hf/¹⁷⁷Hf)_{Mel} = 2.2 (cf. section IIA.). Afin de garantir une dissolution complète des échantillons, la digestion s'effectue en bombes PTFE/TFM Téflon BOLA (Luais et al., 2009), dans un mélange 1:1 d'acide nitrique (16 N) et d'acide fluorhydrique (28.5 N). Les bombes Téflon fermées hermétiquement sont alors placées à l'étuve à 150°C pendant 72h. A l'issue de cette étape, les acides de digestion sont évaporés sur plaque chauffante à 130°C puis le résidu est repris dans 6 mL d'HCl 6N avant d'être placé à nouveau à l'étuve pendant 72h à 150°C. Une fois ces étapes effectuées, le contenu des bombes est transvasé dans des béchers Savillex et plusieurs cycles de reprise/évaporation dans 5 mL HCl 6 N sont effectués jusqu'à disparition complète des fluorures et l'obtention d'une solution limpide. Cette étape est particulièrement critique car une élimination imparfaite des fluorures est susceptible d'entraîner une perte significative d'Hafnium et de Lutétium (Blichert-Toft et al., 2004).



Protocole de calibration 1

Introduction échantillon	(1 + 4) mL	HCl 3N + 0.1M acide ascorbique
Elution de la matrice	4×5 mL	HCl 3N
Elution Yb-Lu	4×5mL	HCl 6N
Elution Ti	25 mL	HCl 4N + 0.1% H ₂ O ₂
Rinçage H ₂ O ₂	5 mL	HCl 4N
Elution Zr-Hf (2)	10 mL	HF 2N

Protocole de calibration 2

Introduction de l'échantillon	(1 + 4) mL	HCl 3N + acide ascorbique 0.1M
Elution de la matrice	4×5 mL	HCl 3N
Elution Lu-Yb	4×5mL	HCl 6N
Elution Ti	5×(10mL +2mL)	HNO ₃ 3N + 0.5%H ₂ O ₂ alternés avec 2mL H ₂ O
Rinçage H ₂ O ₂	5 mL	HNO ₃ 3N
	0.5mL	HF 2N
Elution Zr-Hf	2mL	HF 2N

Protocole de Calibration 3

Introduction de l'échantillon	(1 + 4) mL	HCl 3N + acide ascorbique 0.1N
Elution de la matrice	4×5 mL	HCl 3N
Elution Yb	2×5mL	HCl 3.4N
Elution Lu	2×5mL	HCl 6N
Elution Ti	5×(10mL +2mL)	HNO ₃ 3N + 0.5% H ₂ O ₂ alternés avec 2mL H ₂ O
Rinçage H ₂ O ₂	5 mL	HNO ₃ 3N
	0.5mL	HF 2N
Elution Zr-Hf	2mL	HF 2N

Figure III-5 Courbes de calibration et protocoles de séparation Lu-Hf testés au cours de cette étude.

c. Séparation Ti-Hf

Le premier protocole testé (Figure III-5) est similaire à celui décrit par [Yang et al.,\(2010\)](#) et repose sur l'élution des éléments majeurs, TR et Ti en milieu chlorhydrique suivie d'une élution de la fraction Hf-Zr en HF 2N. Les résultats de la calibration pour ce protocole sont généralement en accord avec les résultats obtenus par [Yang et al. \(2010\)](#). La méthode permet une séparation efficace du Titane dans la fraction HCl-H₂O₂ et un rendement proche de 100% pour l'Hf. Toutefois, la séparation du Ti par le mélange HCl-H₂O₂ a l'inconvénient de provoquer un dégagement gazeux engendrant la formation de bulles au sein de la colonne. Afin d'éviter ce problème, un second protocole a été mis en place, dans lequel l'acide d'élution du Ti (HCl- 1% H₂O₂) est remplacé par un mélange HNO₃ 3N-1% H₂O₂. Cette élution, de volume total 50 mL, est entrecoupée tous les 10 mL par un rinçage de 2 mL d'eau distillée afin d'augmenter la porosité de la résine et permettre l'accès au volume entier de la colonne.

Le résultat de la calibration de ce second protocole est donné dans la Figure III-5. Les résultats montrent qu'au cours de l'élution de l'Hf, le Ti reste présent en faible quantité (mais semble être décroché de manière sporadique) alors que la totalité de l'Hf est décroché dans les deux premiers ml de l'élution finale (Figure III-6). Ainsi les rapports Ti/Hf dans la fraction finale d'Hf sont généralement compris entre 0.3 et 1.5. Afin de tester l'influence de la présence de Ti résiduel sur les rapports isotopiques mesurés de l'Hf, des solutions synthétiques caractérisées par des rapports Ti/Hf compris entre 0.5 et 20 ont été analysées sur le *Neptune* couplé à un système d'introduction *APEX HF* (ESI) (Section IIIB2.). Les résultats, présentés dans la Figure III-7, montrent que pour cette gamme de composition, la présence de Ti n'influence pas significativement le fractionnement instrumental ou les rapports isotopiques de l'Hafnium.

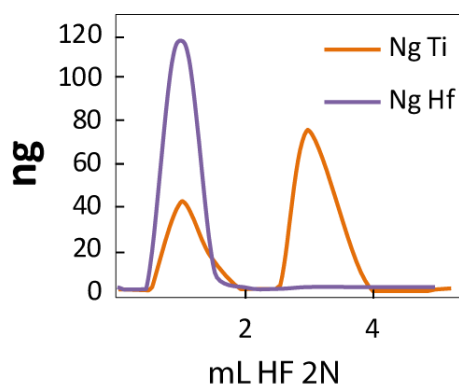


Figure III-6: Fractionnement de l'élution finale de l'Hf en HF 2N.

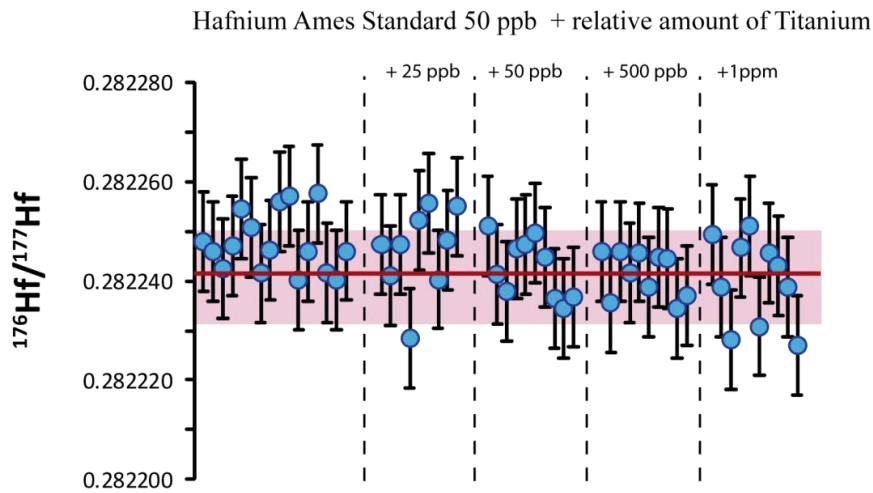


Figure III-7: Impact de la présence de Titane sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$

d. Séparation Zr-Hf

Afin de tester l'importance de la séparation Hf-Zr, une solution synthétique de rapport Zr/Hf= 35, similaire au rapport de nos échantillons, a été élaborée et mesurée au *Neptune Plus*. Les résultats de ces tests, résumés dans la Figure III-8, ne montrent aucun impact significatif de la présence de Zr sur les rapports isotopiques de l'Hf. A l'issu de ces tests il a donc été décidé de conserver une élution finale simplifiée, sans séparation du Zr de l'Hf.

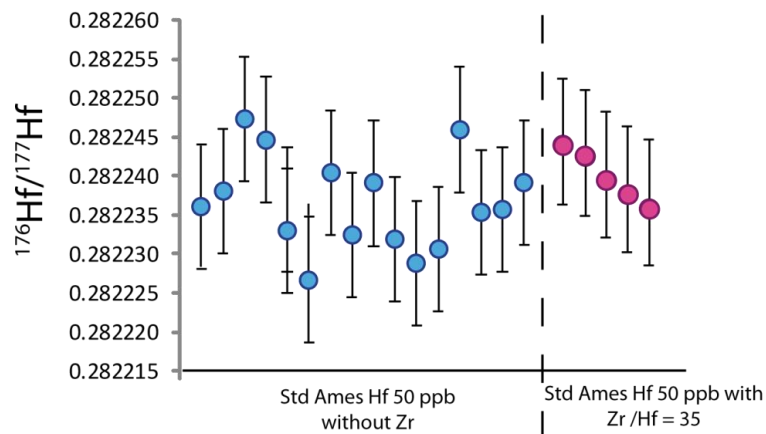


Figure III-8 : Impact de la présence de Zirconium sur les mesures isotopiques de l'Hafnium

e. Séparation Lu-Yb

Dans la plupart des techniques employées pour la séparation Lu-Hf, l'élution du Lu est effectuée conjointement à celle de l'Ytterbium (Yb). Ceci permet l'utilisation des rapports isotopiques de l'Yb afin de monitorer et corriger le fractionnement instrumental sur le Lu (Vervoort, 2013). Cette méthode présente néanmoins deux inconvénients: d'une part, il est difficile d'évaluer à quel degré le fractionnement instrumental mesuré pour l'Yb est réellement identique à celui de du Lu. D'autre part, l'utilisation de l'Yb pour corriger le fractionnement instrumental impose une correction de l'interférence isobare à la masse 176 qui introduit une source d'erreur importante sur les rapports isotopiques du Lu. Ceci se traduit par une dégradation de la reproductibilité des mesures isotopiques du Lu par rapport aux mesures effectuées en corrigeant le fractionnement isotopique en externe (méthode du *standard bracketing*). Au vu des analyses préliminaires effectuées au *Neptune plus*, il est apparu préférable d'effectuer les mesures isotopiques de Lu sur des fractions possédant des rapports Yb/Lu < 1 (Figure III-9) et de corriger le fractionnement instrumental par *standard bracketing*. Ainsi, dans ce troisième protocole, la molarité de l'acide d'élution est modifiée (de HCl 6N à 3.4N) afin de permettre une séparation Yb-Lu plus efficace (Wimpenny et al., 2013). Cette étape permet de passer d'un rapport Yb/Lu > 6 (protocole 2) à un rapport inférieur à 0.5 (protocole 3). Cette dernière modification aboutit au protocole final d'élution résumé dans la Figure III-10. Les blancs totaux de chimie pour ce protocole sont inférieurs à 50 pg et les rendements pour le Lu et l'Hf sont compris entre 80 et 90%.

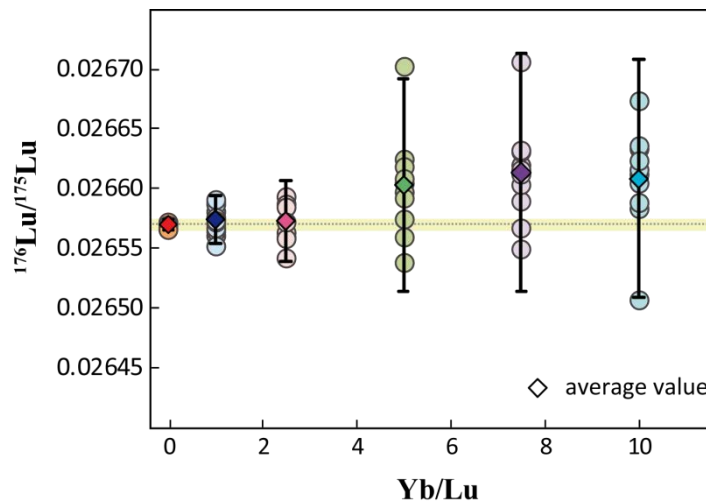


Figure III-9: Impact de la présence d'Ytterbium sur la reproductibilité de la mesure du rapport $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$

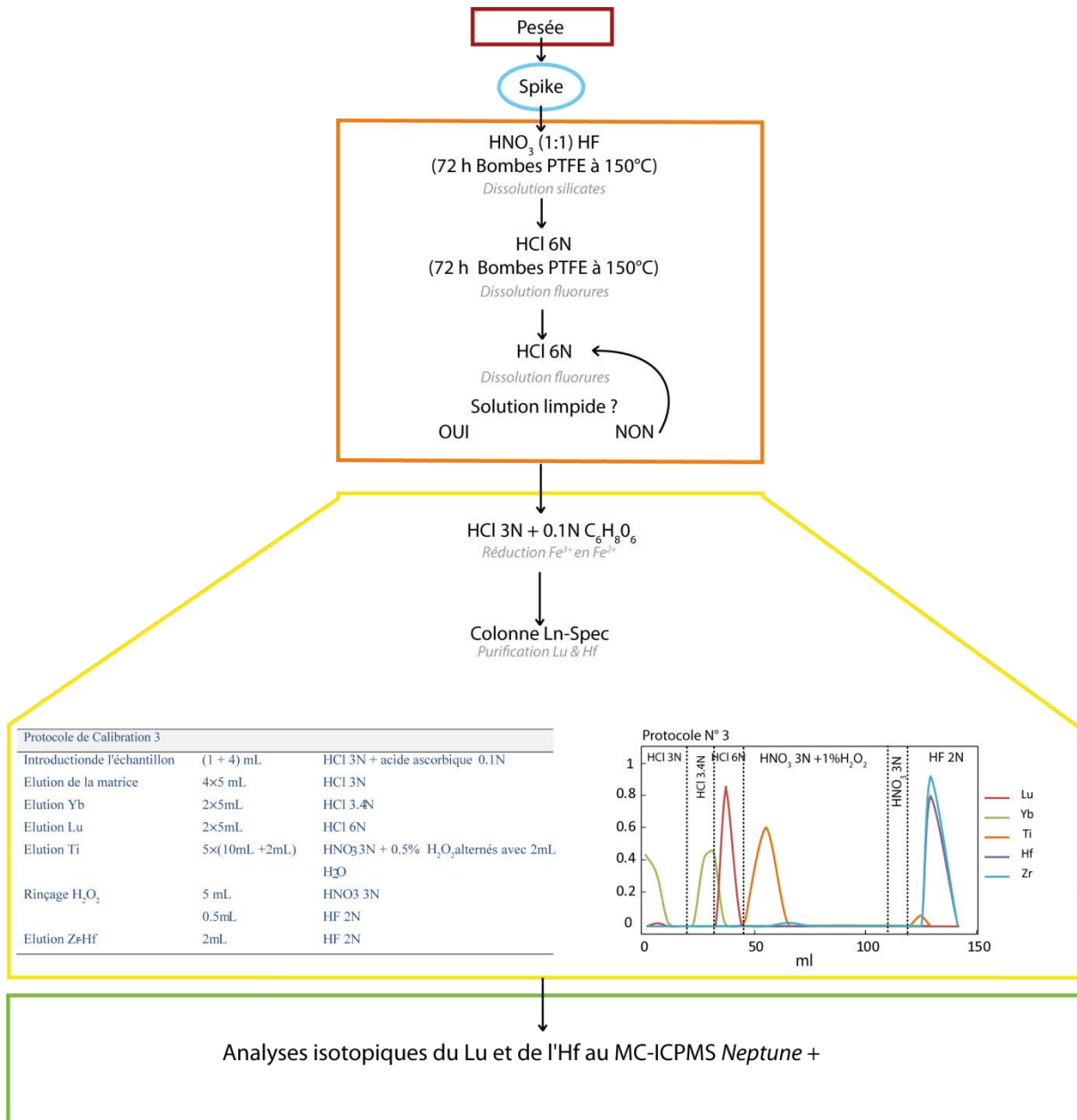


Figure III-10: Protocole de purification du Lu et de l'Hf sur roche totale.

C. Protocole de séparation chimique ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd

Les difficultés associées au traitement des échantillons en vue des analyses ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd nécessitent la mise en place d'une technique de séparation distincte de celle classiquement utilisée pour la purification des échantillons en vue de l'analyse ¹⁴⁷Sm-¹⁴³Nd. Premièrement, le degré de précision requis pour l'analyse du rapport ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd implique la séparation de quantités de Nd de l'ordre du microgramme, ce qui, compte tenu des faibles teneurs en TR qui caractérisent les échantillons ultrabasiques de cette étude, nécessite dans la plupart des cas la digestion de plusieurs grammes de

roche. Deuxièmement, la présence de Fer dans les échantillons ultramafiques peut s'avérer problématique lors des procédures de séparation TR-matrice. Le Fer, sous sa forme trivalente, affecte notamment la rétention des TR sur les résines TRU employées dans les chimies de séparation du Nd. Enfin, la mesure du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ à haute précision implique une élimination complète du Cérium de l'échantillon à un degré généralement difficile à atteindre par les méthodes chromatographiques HDEHP utilisés pour la chimie ^{147}Sm - ^{143}Nd . Afin de répondre à ces différents problèmes, une méthode de purification en 6 étapes a été mise en place. Ce protocole est récapitulé dans la Figure III-11 et décrit plus en détail dans cette section.

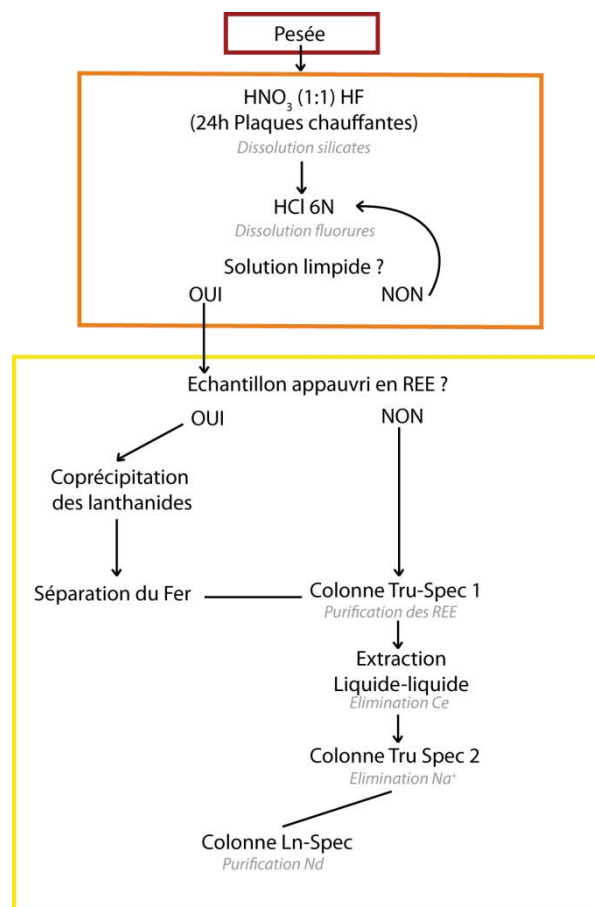


Figure III-11 : Récapitulatifs des étapes de purification du ^{142}Nd

1. Pesée et digestion des échantillons

La digestion des échantillons s'effectue par attaque acide, sur une quantité de 200-500 mg de roche porphyrisée pour les échantillons mafiques, et de 1-5 g pour les échantillons ultramafiques. Cette quantité est estimée pour chaque échantillon sur la base des teneurs en Nd fournies par le SARM, dans le but d'obtenir en fin de purification environ 1 μg de Néodyme. Une fois la quantité adéquate d'échantillon pesée dans un bécher *savillex* en téflon, on y ajoute un mélange 1:1 d' HNO_3 16 N et d' HF 28.5 N (typiquement 0.5 mL de chaque acide pour 100 mg de roche). L'ensemble est alors

placé sur plaque chauffante à 120°C pendant 48 h. Cette première phase d'attaque permet la digestion de la quasi-totalité des phases silicatées et la mise en solution des éléments. Toutefois, l'utilisation d'acide fluorhydrique engendre également la précipitation de fluorures de Mg et Ca, avec lesquels coprécipitent les Terres Rares en solution. La seconde phase de cette attaque consiste donc dans un premier temps à dissoudre ces fluorures en HCl 6N sur plaque chauffante puis à éliminer l'HF par évaporation à une température de 100°C. Plusieurs cycles dissolution-évaporation peuvent être nécessaires afin d'obtenir une solution parfaitement limpide.

2. Pré-concentration des Terres Rares

La mesure du rapport isotopique $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ à la précision requise pour cette étude (3 ppm environ) nécessite des mesures longues (typiquement 8-12h), ce qui en retour impose le traitement d'une quantité de Nd de l'ordre de 500-1000 ng. Compte tenu des concentrations en Nd dans les roches ultramafiques de cette étude (200 ppb-1000 ppb), il est nécessaire de traiter une quantité d'échantillon de l'ordre de 1-5g. Or, la méthode utilisée pour les analyses ^{147}Sm - ^{143}Nd implique généralement le traitement de l'ordre de 50-500 mg de roche. Afin de faciliter les procédures de séparation TR-matrice, une technique de pré-concentration des lanthanides a été mise en place (Sharma and Wasserburg, 1996). Ce protocole repose sur la forte affinité des Terres Rares trivalentes pour les oxyhydroxydes de Fer en milieu basique, qui contraste avec le caractère plus soluble de la plupart des éléments majeurs constitutifs de la matrice (K, Ca, Mg, Na).

Une fois la digestion de l'échantillon réalisée, le résidu est repris en HCl 4 N (10 mL) puis dilué par l'ajout d'eau distillée afin d'obtenir une solution de force ionique égale à 1 mol.L⁻¹ (eq.II-10).

$$\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{II-10})$$

(C: concentration, Z: Charge)

Cette dilution effectuée, une solution d'ammoniaque (NH₃(OH)) 25% est ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 9. Au cours de cette étape, la solution est constamment mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique et l'évolution du pH est monitorée à l'aide d'un pH-mètre électronique. Le contrôle du pH s'avère ici particulièrement critique car le rendement de la méthode vis-à-vis des TR est étroitement lié à ce paramètre. Si les oxyhydroxydes de Fe commencent à précipiter dès pH=5, au-delà de cette valeur le Mg commence à être incorporé au précipité (Figure III-12). Les tests effectués confirment les résultats obtenus par Sharma et Wasserburg (1996), avec un rendement de récupération des lanthanides supérieur à un 90% à pH=9.

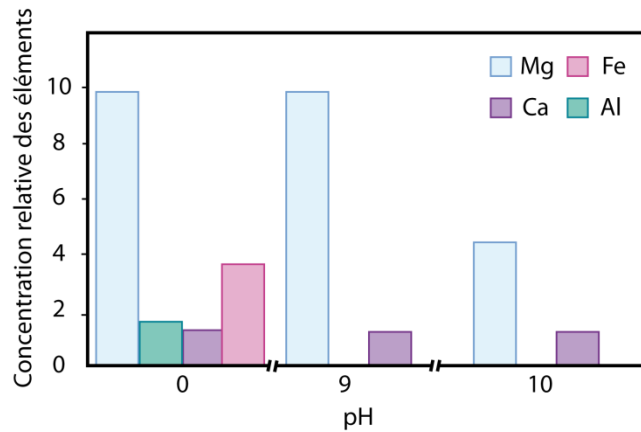


Figure III-12: Concentrations des éléments, Al, Ca et Fe, Mg dans une solution de force ionique égale à 1 en fonction du pH. Les abondances relatives des éléments sont exprimées par rapport à la concentration en Calcium de la solution. Pour un pH inférieur à 5, tous les éléments sont en solution. A partir de pH=5, les complexes oxohydroxydes se forment, intégrant les ions trivalents. A pH=9, les ions Al et Fe ont précipité sans que la quantité de Mg et de Ca en solution ne diminue. A pH=10 les ions Mg sont incorporés de manière significative dans le précipité. Modifiée d'après Sharma & Wasserburg 1996

Si cette technique de co-précipitation présente l'avantage de concentrer les lanthanides en éliminant l'essentiel du Mg, Ca, K, et Na de l'échantillon, elle concentre les ions trivalents et notamment les ions Fe^{3+} qui peuvent entrer en compétition avec les Terres Rares lors de l'étape d'éluion sur résine TRU (Eichrom). La présence de Fe^{3+} se traduit ainsi par une baisse de rétention de la résine vis à vis des TR (et actinides), ce qui représente un inconvénient critique dans le cas des roches ultramafiques riches en Fe. Dans le cadre de notre étude, nous avons opté pour une séparation préalable du Fe sur résine anionique (AG1-X8) préalablement à la séparation TR-matrice sur résines TRU. Après centrifugation, le précipité d'oxyhydroxides est isolé du surnageant et mis en solution dans 5 mL d'HCl 6 N. Le Fer est séparé des autres éléments par un passage sur résine Bio-Rad AG50-X1, qui permet en milieu chlorhydrique la rétention sélective des complexes Ferro-chlorés. A l'issue de cette étape, la fraction contenant les TR est mise à l'évaporation puis le résidu est repris en HNO_3 2N en vue de l'étape suivante.

Séparation du fer : Résine AG50-X1 (colonne Biorad $V=1.5*12$ cm, $V=20$ mL)

Conditionnement	5 mL HCl 6N
Introduction échantillon	5 mL HCl 6 N *
Elution	3×5 mL HCl 6N

*Récupérer directement dès l'introduction de l'échantillon

Tableau III-3 : Protocole de séparation Fer-Terres Rares sur résine anionique.

3. Séparation Terres Rares-Matrice

Une fois le Fer éliminé par passage sur résine anionique, une troisième étape visant à séparer les TR du reste de la matrice est effectuée par élution sur résine TRU (Eichrom). L'agent extracteur de cette résine est l'octylphenyl-N,N-di-isobutyl carbamoylphosphine oxide (CMPO) dissous dans du tri-n-butyl phosphate (TBP). Cette molécule permet une complexation très sélective des TR et actinides, optimale pour une molarité d'acide HNO₃ 2N, tout en présentant une faible affinité pour les constituants majeurs de la matrice. Le principal inconvénient des résines TRU, hormis leur sensibilité à la présence de Fer, réside dans l'existence d'effets de mémoire (rétention d'une partie du Nd sur la résine d'un échantillon à l'autre), qui impose le renouvellement de la résine à chaque nouvelle élution. Le protocole d'élution est présenté dans le Tableau III-4.

<i>Elution des TR: Résine Tru (colonne Biorad polyprep 0.8*4 cm, V=1.8 mL)</i>	
Conditionnement	5mL HNO ₃ 2N
Introduction de l'échantillon	2×1 mL HNO ₃ 2N
Rinçage matrice	1+ 4 ml HNO ₃ 2N
Rinçage matrice	1mL H ₂ O
Elution TR	4mL H ₂ O

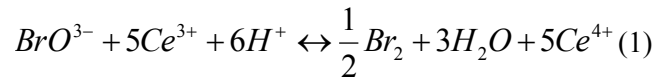
Tableau III-4 : Protocole de séparation TR-matrice sur résines TRU

4. Elimination du Cérium par extraction liquide-liquide

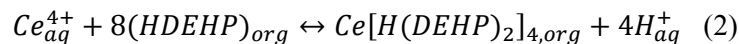
Une difficulté inhérente à la mesure précise du rapport ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd réside dans la nécessité d'atteindre un facteur de séparation Ce-Nd de l'ordre de 10⁶ afin de minimiser l'interférence isobare à la masse 142 lors de l'analyse TIMS. Le ¹⁴²Ce représente environ 10% du Ce naturel, ce qui se traduit par un rapport ¹⁴²Ce/¹⁴²Nd proche de 1 dans la plupart des roches crustales et mantelliques. Dans la mesure où la présence de Cérium n'est pas problématique pour la mesure du rapport ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, les méthodes classiques de séparation pour analyses ¹⁴⁷Sm-¹⁴³Nd ne peuvent pas être directement transposées aux analyses ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd. Une étape de séparation spécifique de ces deux éléments est alors effectuée par extraction liquide-liquide en amont de la séparation du Nd des autres TR. Cette étape d'extraction liquide-liquide s'appuie sur la propriété du Cérium à être la seule TR à posséder une forme tétravalente (Ce⁴⁺) en milieu très oxydant. Contrairement aux TR trivalentes, le Ce⁴⁺ est fortement complexé par l'HDEPH (acide di-(2-ethylhexyl)-phosphorique) en milieu acide concentré

(ici HNO₃ 10N), alors que les TR légères ne sont complexées par l'HDEHP que pour des molarités beaucoup plus faibles (<1M).

Le protocole utilisé est similaire à celui décrit par Caro et al. (2006) et Rehkämper et al., (1996). La solution acide résultant de l'étape d'éluion sur résines TRU est évaporée, puis reprise dans 500 µL d'une solution oxydante de bromate de sodium (NaBrO₃ 5mM) préparée par dilution de 24 mg de NaBrO₃ dans 30 mL de HNO₃ 10 N. Cette étape permet l'oxydation du Cérium selon la réaction suivante:



La phase organique (n-heptane) est préparée par l'ajout d'environ 1 g d'HDEHP (Sigma Aldrich) dans 10 mL de n-heptane afin d'obtenir une solution de concentration 0.3 M. Au préalable, le n-heptane est débarrassé d'éventuelles impuretés par une extraction avec un volume égal d' HNO₃ 10N. L'extraction liquide-liquide consiste à mettre en contact par agitation 500 µL de cette solution organique avec un volume similaire de la phase aqueuse contenant les TR pendant environ 3 minutes, permettant ainsi la complexation du Ce tétravalent selon la réaction (2).



Après démixtion, la phase organique est éliminée par pipetage puis l'extraction est répétée une seconde fois à l'identique. Enfin, une dernière étape d'extraction avec 500 µL de n-heptane pur permet d'éliminer de la phase aqueuse d'éventuelles traces d'HDEHP.

A l'issue de cette étape, la fraction contenant les TR est évaporée puis reprise dans 2 mL d'HNO₃ 2N en préparation d'un second passage sur colonne TRU. Cette étape, identique à l'étape de séparation TR-matrice, permet d'éliminer les quantités importantes de Na introduites au cours de la phase d'extraction liquide-liquide. Enfin, la fraction d'éluion contenant les TR est évaporée sur plaque chauffante à une température de 80°C, et reprise dans un volume de 200 µL d'HCl 0.21 N en vue de la séparation du Nd sur colonnes LN (Eichrom). Du fait de la faible molarité de l'acide, la reprise du résidu est ici une étape délicate, qui peut engendrer une perte importante de Nd. La reprise est effectuée de préférence avant évaporation complète, et l'échantillon est placé environ 20 minutes dans un bain à ultrasons ou jusqu'à l'obtention d'une solution parfaitement limpide avant son introduction sur colonne LN.

5. Purification du Néodyme par chromatographie HDEHP

La dernière étape de purification vise à séparer le Néodyme des autres Terres Rares, notamment le Samarium et dans une moindre mesure le Cérium résiduel. Cette séparation repose sur la chromatographie d'extraction HDEHP suivant la méthode initialement développée par [Richard et al., \(1976\)](#). L'élution s'effectue sur des colonnes Téflon d'un volume de 9 mL ($l=18$ cm, $r=4$ mm) contenant une résine LN constituée d'HDEHP fixé sur un support hydrophobe. Cette résine sépare les TR par masse atomique croissante, permettant ainsi une excellente séparation Sm-Nd. Il est toutefois à noter que si que cette méthode permet en théorie de séparer le Ce du Nd, elle est surtout performante pour les TR intermédiaires et lourdes. Le protocole d'élution est décrit dans le Tableau III-6. Aucun effet de mémoire n'a été mis en évidence pour les résines LN, qui peuvent donc être réutilisées jusqu'à 30 fois avant d'être renouvelées. Après chaque utilisation, la résine est lavée plusieurs fois par deux volumes alternés de 5 mL H₂O et 15 mL HCl 6 N. Une calibration au noir ériochrome est effectuée pour chaque colonne lors du renouvellement de la résine et/ou de l'acide d'élution.

A l'issu de la procédure, la fraction contenant le Nd est placée sur plaque chauffante jusqu'à obtention d'un résidu sec qui sera ensuite repris dans 1 μ L HNO₃ 10 N en vue de l'analyse par TIMS. Le rendement global de la méthode est de l'ordre de 70% et les blancs de Nd pour l'ensemble du protocole de chimie sont inférieurs à 300 pg.

<i>Séparation Nd: Résine LN</i>	<i>(colonne Biorad, 18×0.4cm, V=9mL)</i>
Conditionnement	3 mL HCl 0.21N
Introduction de l'échantillon	200 μ L HCl 0.21N
Rinçage	2×0.5 mL HCl 0.21N
Elution TR	17-20 mL HCl 0.21N selon calibration
Elution Nd	4-5 mL HCl 0.21N

Tableau III-5 : Protocole d'élution du Néodyme sur colonnes LN (Eichrom)

D. Protocole de séparation chimique ^{147}Sm - ^{143}Nd

Le protocole utilisé dans le cadre des analyses ^{147}Sm - ^{143}Nd présente de nombreuses similitudes avec celui utilisé pour la séparation du Nd en vue de l'analyse ^{146}Sm - ^{142}Nd . Cette méthode, appliquée en routine au CRPG, sera donc décrite brièvement. Contrairement à la méthode ^{146}Sm - ^{142}Nd , il n'est pas nécessaire ici d'assurer une séparation parfaite Ce-Nd, le seul interférant isobare d'intérêt étant le Samarium (aux masses 144, 148 et 150). Par ailleurs, la mesure par MC-ICPMS du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ à la précision requise ne nécessite que 50-100 ng Nd (contre 500-1000 ng pour une analyse ^{142}Nd par TIMS). Par conséquent les quantités d'échantillons traitées sont inférieures d'un facteur 10, ce qui élimine la nécessité de préconcentrer les TR par la méthode de co-précipitation. En revanche, l'application de la méthode ^{147}Sm - ^{143}Nd nécessite la mesure précise des concentrations en Sm et Nd de l'échantillon, ce qui implique l'ajout d'un traceur isotopique "mixte" ^{147}Sm - ^{150}Nd préalablement à l'attaque acide (Cf. Section IIA. pour les détails sur le mode de calcul des concentrations par dilution isotopique).

La première étape de cette procédure consiste à peser une masse de roche porphyrisée généralement comprise entre 50 et 200 mg en vue d'obtenir une quantité de Nd de l'ordre de 100 ng. Lors de cette étape, on procède à l'ajout d'un spike mixte ^{147}Sm - ^{150}Nd dont la composition isotopique et la concentration ont été préalablement calibrées par la méthode décrite dans la section IA (Tableau III-1). La quantité de traceur ajoutée à l'échantillon est préalablement calculée sur la base des concentrations déterminées par le SARM dans le but d'obtenir un rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de 0.35 dans le mélange final. Les étapes de digestion et de séparation TR-matrice sur colonnes TRU sont identiques à celles décrites dans la section précédente. La procédure de purification des éléments Sm-Nd est également similaire, basée sur la chromatographie d'extraction HDEHP (résine LN de Eichrom). L'élution du Néodyme s'effectue en HCl 0.27N, puis le Samarium est élué en HCl 0.7N. Le résultat final de ces éluions est mis à l'évaporation et repris en HNO_3 2% en vue de leur analyse par MC-ICPMS. Le rendement global de Nd pour cette procédure est typiquement de 80-90% et les blancs inférieurs à 200 pg pour le Nd et 50 pg pour le Sm.

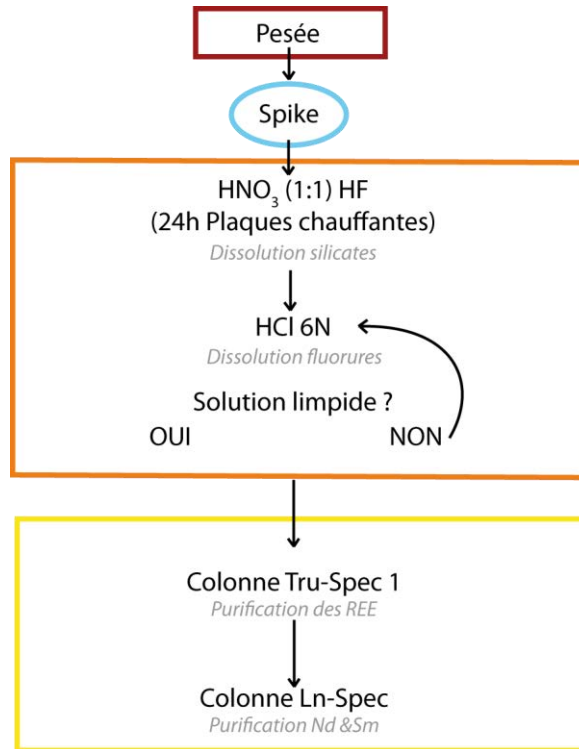


Figure III-13: Récapitulatif des étapes de purification des éléments Sm et Nd pour analyses ¹⁴⁷Sm-¹⁴³Nd

III. Mesures isotopiques par spectrométrie de masse

A. La spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)

1. Principes généraux

Le principe de la thermo-ionisation, initialement décrite par Arthur Jeffrey Dempster, date de 1918. De manière générale, les spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS) se décomposent en trois parties (Figure III-14): i) la source, qui permet l'ionisation des éléments, ainsi que l'accélération et la focalisation d'un faisceau ionique, ii) l'analyseur, qui permet la séparation des isotopes dans un champs magnétique en fonction de leur rapport masse/charge, et iii) le système de collection (cages de faraday, multiplicateur d'électron) et d'amplification du signal permettant la conversion du flux d'ions en courant électrique. A ce schéma de base s'ajoute dans le cas du Triton un système optique composé de deux quadropôles situés respectivement à l'entrée de l'analyseur (Focus Quad) et à la sortie de l'aimant (Zoom Quad). Ce système permet notamment d'ajuster la trajectoire des faisceaux à la sortie du secteur magnétique afin d'assurer une bonne coïncidence avec les cages de Faraday lorsque l'instrument est utilisé en mode multi-dynamique.

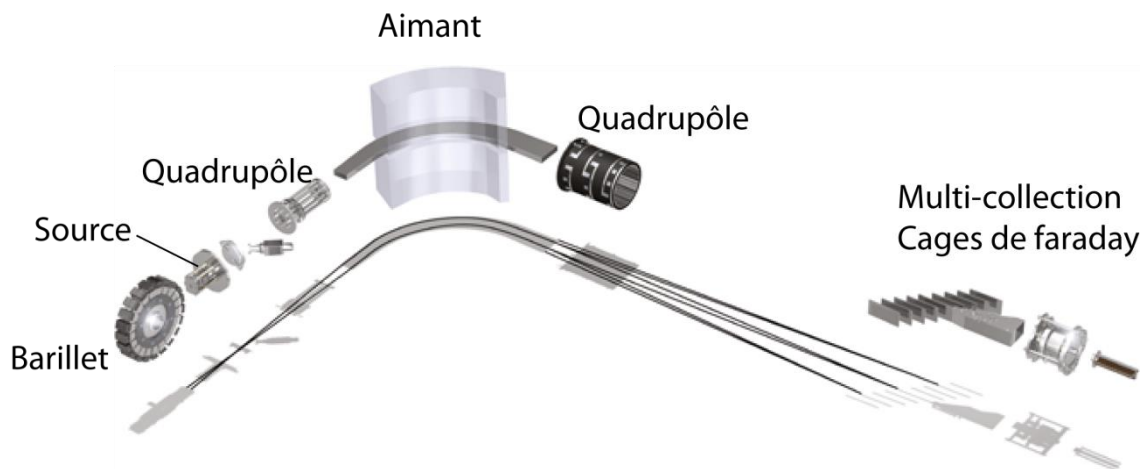


Figure III-14: Schéma Du spectromètre de masse à thermo ionisation Triton (Thermo-Finnigan). Illustration modifiée d'après celle du site: www.thermofisher.com

Une fois ionisés, les atomes sont accélérés dans un champ de potentiel (U) de 10 kV et focalisés par un système d'optique ionique permettant la transmission d'un faisceau ultrafin vers l'analyseur. Lors de leur traversée du secteur magnétique, les ions adoptent une trajectoire courbe dont le rayon est proportionnel à leur rapport masse/charge, selon la relation suivante:

$$R = \sqrt{\frac{2Um}{qB^2}} \quad (\text{II-11})$$

Où R est le rayon de courbure de la trajectoire d'un isotope de masse m et de charge q. U est la tension d'accélération et B l'intensité du champ magnétique orthogonal à la trajectoire du faisceau entrant.

Les ions ainsi séparés sont collectés dans des cages de Faraday ou, dans le cas de faibles signaux ($<10^7$ coups par secondes; cps), dans un multiplicateur d'électrons. Les cages de Faraday qui sont utilisées pour la mesure isotopique du Nd sont constituées d'insert en graphite relié à la masse. Afin de conserver sa neutralité électrique, l'arrivée d'un ion positivement chargé dans la cage est compensée par l'apport d'un électron, ce qui en retour génère un courant électrique proportionnel à l'intensité du faisceau ionique incident. Ce signal est ensuite amplifié et la tension résultante ($U=RI$), une fois corrigée du bruit de fond électronique, est utilisée pour calculer les rapports isotopiques. Compte tenu de la résistance des amplificateurs utilisés ($10^{11}\Omega$), 1V de signal correspond à 62500 cps.

Le Triton est par ailleurs équipé d'un système de "rotation" des amplificateurs (appelé également "virtual amplifier"). Ce système permet de connecter successivement chacun des 9 amplificateurs à chacune des 9 cages de Faraday. La rotation s'effectue entre chaque bloc de mesure, et permet ainsi, au bout d'un cycle complet de rotation, de mesurer tous les isotopes sur le même amplificateur "virtuel". Ce dispositif de rotation électronique permet ainsi d'éliminer les erreurs associées à la mesure du gain des différents amplificateurs.

2. La thermo-ionisation

La thermo-ionisation est un procédé qui permet l'ionisation des éléments par contact avec un filament métallique porté à haute température (1500°C - 2000°C) par effet Joule. Ce filament est constitué d'un métal possédant une forte affinité électronique, permettant l'ionisation positive des éléments par capture d'un électron. Le rendement d'ionisation (n^+/n_0 : Nombre d'ion positifs obtenus/Nombre d'atomes neutres) est alors proportionnel à la température du filament (T), et à la différence entre l'affinité électronique du métal constituant le filament et le potentiel de première ionisation de l'élément considéré (eq.II-12):

$$\frac{n^+}{n_0} = e^{\frac{W-I}{kT}} \quad (\text{Formule de Saha Langmuir}) \quad (\text{II-12})$$

ou W est la fonction de travail du filament (en eV), k est cte de Boltzman et I est le potentiel de première ionisation de l'élément (en eV). Afin d'optimiser le rendement d'ionisation, les métaux réfractaires possédant une forte affinité électronique comme le Rhénium, le Platine, le Tungstène ou

L'Iridium peuvent être utilisés, le Rhénium présentant le meilleur résultat en termes de rendement d'ionisation.

Les échantillons sont introduits dans la source TIMS sous forme solide, après évaporation d'un sel (chlorure, nitrate ou phosphate) de l'élément considéré sur un filament préalablement purifié par dégazage. Dans le cas du Triton, il existe deux types de montages possibles: le montage simple ou double filament. Dans le cas d'un montage simple, l'échantillon est déposé sur un filament central qui, une fois porté à haute température (typiquement 1500°C) assure à la fois la vaporisation et l'ionisation de l'élément. Cette méthode est surtout efficace dans le cas d'éléments caractérisés par un faible potentiel de première ionisation. Lorsque l'élément possède un potentiel d'ionisation plus élevé, comme c'est le cas pour le Nd, ce montage est inefficace car l'échantillon s'évapore complètement avant que le filament n'atteigne une température permettant l'ionisation. Dans ce cas, l'évaporation est découplée de l'ionisation par un montage en filament double. Dans cette configuration, le filament d'évaporation, sur lequel l'échantillon a été déposé, et le filament d'ionisation sont positionnés face à face, à environ 1 mm de distance. Le filament d'évaporation est porté à une température permettant la vaporisation du dépôt, et la vapeur ainsi créée s'ionise ensuite au contact de la surface plus chaude du filament d'ionisation.

3. Le fractionnement de masse instrumental

La correction du fractionnement de masse instrumental (ou biais de masse) est essentielle à la production de données précises par spectrométrie de masse. Dans un spectromètre de masse à thermo-ionisation, l'évaporation du dépôt solide est le principal mécanisme responsable du fractionnement instrumental. Au cours de l'évaporation, l'énergie thermique transmise à l'échantillon (égale à $3/2kT$) est convertie en énergie cinétique ($E_c=1/2 mV^2$, où m est la masse de l'isotope et V la vitesse d'évaporation). A une température donnée, tous les isotopes d'un même élément sont donc caractérisés par la même énergie cinétique, mais, du fait de leur différence de masse, s'évaporent à des vitesses différentes. Ce processus se traduit in fine par la formation d'une phase vapeur isotopiquement légère et par une évolution progressive du résidu vers des compositions isotopiquement lourdes. La composition isotopique de la phase solide et de la phase vapeur évoluent ainsi au cours du temps selon le principe de la distillation de Rayleigh.

En raison du caractère non-stationnaire du fractionnement instrumental, l'amplitude de ce fractionnement évolue au cours du temps. Ce biais de masse ne peut donc pas être évalué par la mesure d'un standard de composition connue, et doit être corrigé en fonction de l'évolution temporelle de l'échantillon. La correction "interne" de ce fractionnement requiert donc la mesure d'un second rapport isotopique, dont la valeur est considérée invariante dans les échantillons naturels, et qui permet

le calcul de l'évolution temporelle du fractionnement instrumental. Cette méthode de normalisation interne nécessite également la connaissance de la loi de fractionnement qui régit le rapport de proportionnalité entre fractionnement et différence de masse. Si, historiquement, différentes lois (linéaire, puissance) ont été utilisées, depuis le début des années 80 l'ensemble des laboratoires a adopté la loi dite "exponentielle" pour la normalisation interne du fractionnement de masse dans un TIMS. Cette loi peut s'écrire de la manière suivante;

$$\frac{R_M}{R_C} = \left(\frac{S_M}{S_T} \right)^A \quad \text{où} \quad A = \frac{\ln(m_a/m_b)}{\ln(m_c/m_d)} \quad (\text{II-13})$$

$R=a/b$ représente ici le rapport isotopique d'intérêt (ex: $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) et $S=c/d$ est le rapport isotopique de normalisation (ex: $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$). R_M , S_M représentent les rapports isotopiques mesurés, R_C le rapport corrigé du fractionnement instrumental, et S_T est la valeur de référence utilisée pour le rapport de normalisation ($^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$). A de rares exceptions, la validité de la loi exponentielle n'a pas été remise en question et permet la correction du fractionnement instrumental dans la source à thermo-ionisation à un degré de précision de l'ordre du ppm.

4. Mode d'acquisition: statique vs. multidynamique

Depuis l'apparition des TIMS multi-collection au début des années 80, la plupart des éléments sont analysés dans un mode dit "statique", où tous les isotopes sont mesurés simultanément dans plusieurs cages de Faraday dont la position peut être modifiée individuellement en fonction de l'élément mesuré. Toutefois, ce mode d'acquisition s'avère problématique dans le cas des mesures à très haute précision du fait de l'existence de dérives instrumentales induites par la modification des propriétés de surface des cages de Faraday au cours de leur vieillissement (Figure III-15). Ce constat a motivé ici l'utilisation d'une méthode d'acquisition multidynamique à 2 lignes, qui est décrite dans la Figure III-16 et le Tableau III-6.

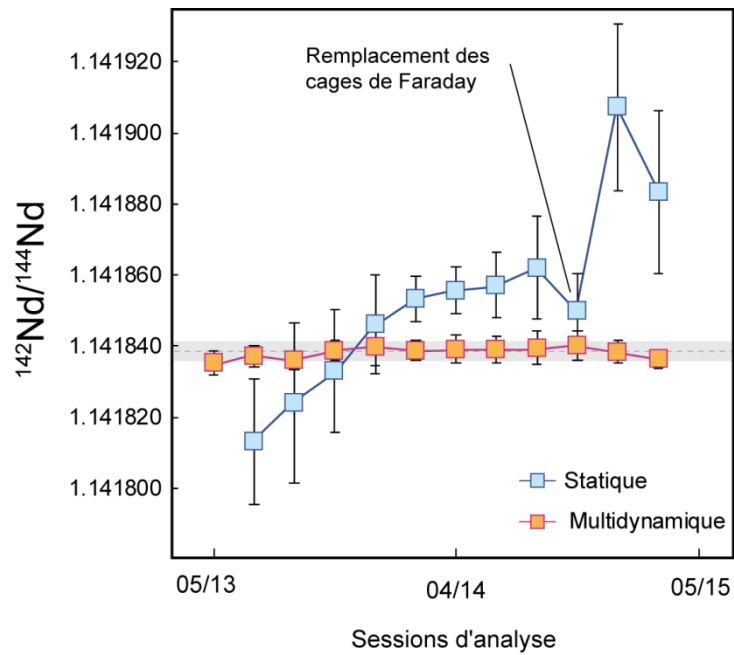
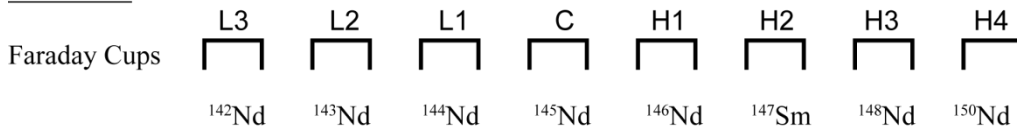


Figure III-15: Comparaison des valeurs moyennes obtenues sur le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du standard JNd1. Chaque point représente la moyenne et la reproductibilité (2 S.D.) des sessions d'analyse effectuées entre mai 2013 et mai 2015. On observe une dérive importante de la valeur du rapport en mode statique qui est associée au vieillissement des cages. Cette dérive n'est en revanche pas observée en mode multidynamique.

Static mode



Multidynamic mode

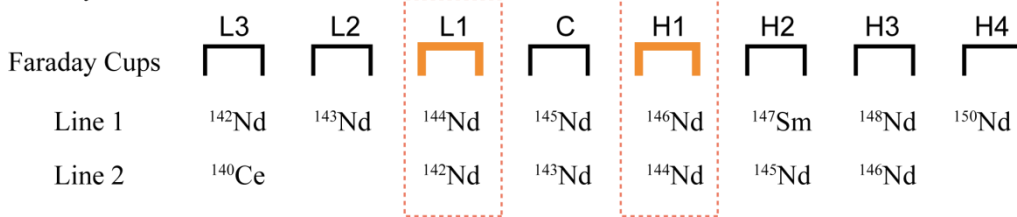


Figure III-16 Configurations de cage pour l'analyse du Nd en mode statique et multidynamique. On notera que lors d'une mesure en mode multidynamique, les isotopes qui constituent les rapports d'intérêt sont mesurés dans les mêmes cages (ici L1 et H1).

L'intérêt de l'approche multidynamique peut être illustré de manière simple, en prenant comme exemple le cas de la mesure du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Dans la configuration statique, les isotopes ^{142}Nd , ^{144}Nd et ^{146}Nd sont respectivement mesurés sur les cages L3, L1 et H1 (Figure III-15), ce qui permet une lecture simultanée des rapports isotopiques $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (R_M) et $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (S_M). Dans le mode

multidynamique, le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est mesuré dans les cages H1/L1 sur la ligne 1 tandis que le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est mesuré sur les mêmes cages avec un décalage temporel sur la ligne 2. Si l'on définit E_X , le rendement de la cage X, comme le rapport de l'intensité mesurée (I_M) à l'intensité vraie (I_T) du faisceau incident, on obtient pour la configuration statique:

$$\begin{cases} \left(^{142}\text{Nd}\right)_T = \frac{1}{E_{L3}} \left(^{142}\text{Nd}\right)_M \\ \left(^{144}\text{Nd}\right)_T = \frac{1}{E_{L1}} \left(^{144}\text{Nd}\right)_M \\ \left(^{146}\text{Nd}\right)_T = \frac{1}{E_{H1}} \left(^{146}\text{Nd}\right)_M \end{cases} \quad (\text{III-15})$$

avec $E_X = \frac{I_M}{I_T}$.

Le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ corrigé du fractionnement de masse (R_C) est obtenu par l'équation suivante:

$$R_C = R_M \left(\frac{S_T}{S_M} \right)^A \quad (\text{III-16})$$

Alors que le rapport "vrai" (R_T) est en réalité égal à:

$$R_T = \frac{E_{L1}}{E_{L3}} R_M \left(\frac{S_T}{\frac{E_{H1}}{E_{L3}} S_M} \right)^A \quad (\text{III-17})$$

On obtient ainsi la relation suivante entre R_T et R_C :

$$R_T = \frac{E_{L1}}{E_{L3}} \left(\frac{E_{L1}}{E_{H1}} \right)^A R_C \quad (\text{III-18})$$

En faisant l'hypothèse simplificatrice que $\left| \frac{E_{L1}}{E_{L3}} \right| \approx \left| \frac{E_{L1}}{E_{H1}} \right|$, on obtient finalement:

$$R_T \approx \left(\frac{E_{L1}}{E_{H1}} \right)^{A+1} R_C \quad (\text{III-19})$$

Dans le cas présent, $A = \frac{\ln(142/144)}{\ln(146/144)} \approx 1$. Par conséquent, le rapport corrigé du fractionnement de masse R_C diffère du rapport vrai R_T par un facteur égal au carré du rapport des rendements des cages de Faraday.

En mode multidynamique, l'équation (III-19) devient:

$$R_T = \frac{E_{H1}}{E_{L1}} R_M \left(\frac{S_T}{\frac{E_{H1}}{E_{L1}} S_M} \right)^A = \left(\frac{E_{L1}}{E_{H1}} \right)^{A-1} R_C \quad (\text{III-20})$$

Dans cette configuration, avec $A \approx 1$, $R_T \approx R_C$ et l'on peut donc considérer au premier ordre que ce mode d'acquisition permet de s'affranchir de toute variabilité spatiale ou temporelle du rendement des cages de Faraday. En réalité, A n'est pas strictement égal à 1, et par conséquent les variations de rendement des cages de Faraday au cours du temps ne peuvent pas être entièrement éliminées par l'utilisation du mode multidynamique, ce qui explique sans doute la légère dégradation de la reproductibilité des mesures au fur et à mesure du vieillissement des cages. Néanmoins, comme on peut le constater sur la Figure III-17, cet effet reste mineur en comparaison de la dispersion observée sur les mesures en mode statique.

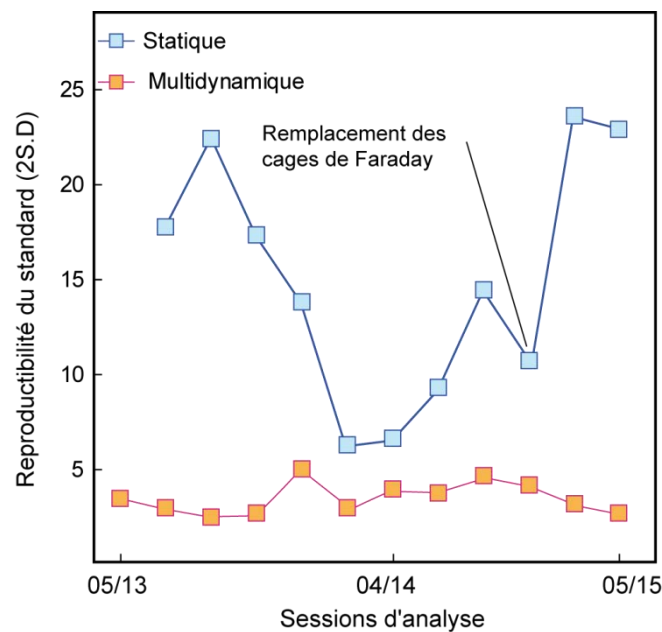


Figure III-17: Reproductibilité du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ après correction du fractionnement de masse en mode statique et multidynamique pour les sessions d'analyses entre mai 2013 et mai 2015.

Le principal inconvénient de la méthode d'analyse en mode multidynamique par rapport à la méthode statique réside dans l'introduction d'un décalage temporel entre la lecture du rapport d'intérêt (ici $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) et celle du rapport de normalisation ($^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$). Le biais de masse sur TIMS étant non-stationnaire, ce décalage temporaire est susceptible d'introduire un biais, variable d'un échantillon

à l'autre, dont l'amplitude dépend de la vitesse à laquelle le dépôt s'évapore (Roth et al., 2013). Ainsi, le rapport corrigé du fractionnement de masse peut s'exprimer de la manière suivante:

$$R_C = R_M^{S_2} \left(\frac{S_T}{S_M^{S_1}} \right)^A \quad (\text{III-21})$$

où $R_M^{S_2}$ représente le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesuré sur la ligne 2, et $S_M^{S_1}$ est le rapport de normalisation $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesuré sur la ligne 1. Ce rapport isotopique corrigé diffère du rapport vrai R_T dont l'expression est donnée par:

$$R_T = R_M^{S_2} \left(\frac{S_T}{S_M^*} \right)^A \quad (\text{III-22})$$

où $S_M^* = S_M^{S_1} F$ est la valeur "réelle" du rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ au moment de l'acquisition du rapport R_M et F est l'amplitude du fractionnement de masse entre les deux lignes d'acquisition. On peut ainsi écrire que:

$$R_T = R_M^{S_2} \left(\frac{S_T}{F S_M^{S_1}} \right)^A, \text{ ce qui implique que } R_C = R_T F^A \quad (\text{III-23})$$

Si l'on définit ΔR_C comme l'écart relatif (en ppm) entre les rapports vrais (R_T) et corrigés (R_C), on obtient finalement la relation suivante:

$$\Delta R_C = \left(\frac{R_C}{R_T} - 1 \right) \cdot 10^6 = [F^A - 1] \cdot 10^6 \quad (\text{III-24})$$

Le mode d'acquisition multidynamique introduit donc un biais sur le rapport corrigé en raison du décalage temporel entre la mesure du rapport isotopique d'intérêt R_M et du rapport de normalisation S_M . Dans ce cas précis, cette latence peut engendrer une sous-estimation du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ si un fractionnement de masse rapide s'opère entre les deux mesures (Roth et al., 2014). Il est important de noter que F ne peut pas être estimé directement. En revanche, on peut approximer sa valeur en supposant que la vitesse de fractionnement reste constante entre deux mesures successives du rapport

$$S_M \text{ aux cycles } N \text{ et } N+1. \text{ Cette valeur approximée } F^* \text{ est alors égale à: } F^* = \frac{S_M^{N+1}}{S_M^N} \quad (\text{III-25})$$

Si l'on définit Δt comme l'intervalle de temps entre l'acquisition de R_M et S_M sur les lignes 1 et 2, et τ comme la durée totale d'un cycle, alors la relation entre l'amplitude du fractionnement F et le fractionnement estimé F^* est donnée par l'équation III-26:

$$F = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} (F^* - 1) \quad (\text{III-26})$$

Enfin, On peut également exprimer une vitesse de fractionnement R (en $\text{ppm}\cdot\text{s}^{-1}$) en fonction de F^* :

$$R = \frac{1}{\tau} (F^* - 1) 10^6 \quad (\text{III-27})$$

Afin d'éviter d'introduire un biais proportionnel à la vitesse de fractionnement de l'échantillon, Roth et al., 2014 suggèrent de diminuer autant que possible le laps de temps entre la mesure des rapports R_M et S_M (de manière à minimiser F). Dans les conditions analytiques de cette étude, le temps de latence entre les deux mesures s'élève à 12 s et les taux de fractionnement évoluent dans une gamme comprise entre 0.1 et 0.5 $\text{ppm}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à l'introduction d'un biais (δ) compris entre 1 et 4 ppm sur le rapport corrigé $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Figure III-18). Une approche complémentaire, appliquée dans le cadre de cette étude, consiste à corriger le rapport de normalisation S_M en interpolant sa valeur sur la base des mesures effectuées aux cycles N et $N+1$. Le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du cycle N est ensuite corrigé du biais de masse instrumental en utilisant cette valeur interpolée du rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

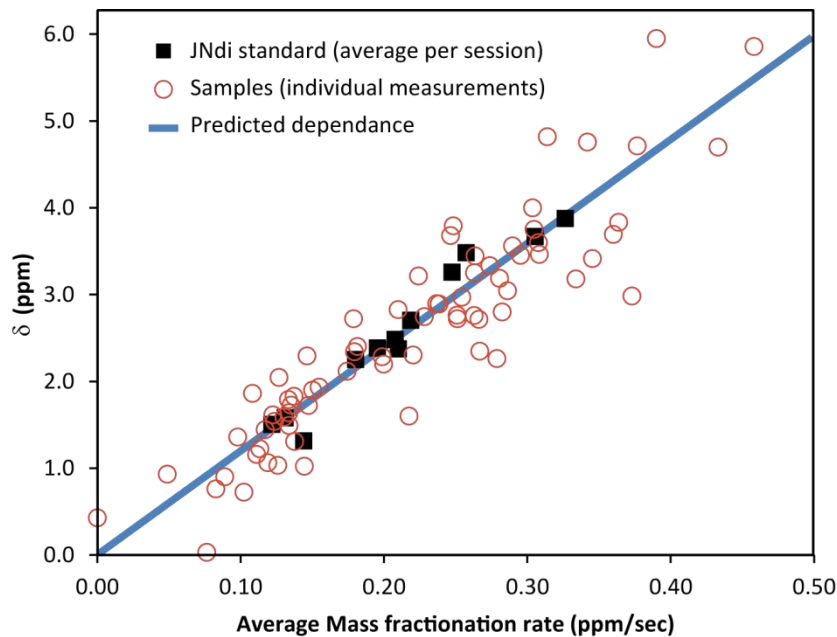


Figure III-18: Biais (δ) théorique (bleu) et calculé (cercles rouges) sur le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction du taux de fractionnement moyen au cours de l'analyse.

5. Protocole d'analyse ^{146}Sm - ^{142}Nd

Une fois isolé des autres TR, une quantité de l'ordre 500-800 ng de Nd est reprise dans 1 μL d' HNO_3 10 N puis déposée à l'aide d'une micro-seringue sur un filament de Rhénium préalablement dégazé sous vide. Le barillet portant l'ensemble des échantillons est placé dans la source, après quoi une période de pompage d'une durée d'environ 10h est nécessaire afin d'atteindre une pression d'environ 2.10^{-7} mbar. Avant chaque analyse, un courant est appliqué aux filaments afin d'obtenir un signal d'environ 4V sur la masse ^{142}Nd . En moyenne, le courant appliqué au filament d'ionisation est compris entre 4000 et 4500 mA, et celui appliqué au filament d'évaporation entre 1500 et 2000 mA. Le signal est ensuite centré (ajustement fin du champ magnétique), et focalisé à plusieurs reprises suivant la procédure "automatique" du Triton. La méthode d'analyse en multidynamique utilisée ici permet la mesure du rapport de normalisation $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sur la ligne 1, suivie par l'acquisition du rapport d'intérêt $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ après ajustement du champ magnétique sur la ligne 2. Chaque analyse comprend 15 à 30 blocs, composés chacun de 40 cycles. Chaque cycle consiste en deux lignes d'acquisition (S1 et S2) de 8 s. chacune précédée d'un temps de latence (idle) de 4 s. (cf. Tableau III-6). Entre chaque bloc, les amplificateurs subissent une rotation électronique et le bruit de fond est mesuré pendant 60 s avec un temps de latence de 10 s. Les interférences potentielles du ^{142}Ce sont monitorées en mesurant l'intensité du ^{140}Ce sur la ligne 2 et sont corrigées en utilisant le rapport $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}=7.958$. Les interférences isobares du Samarium sur le ^{144}Nd , ^{148}Nd , ^{150}Nd , sont monitorées par la mesure du ^{147}Sm sur la ligne 1 et corrigées en utilisant les rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}=4.8889$, $^{147}\text{Sm}/^{148}\text{Sm}=1.3337$ et $^{147}\text{Sm}/^{150}\text{Sm}=2.0311$. De manière générale, l'amplitude des corrections d'interférences isobares aux masses 142 et 144 est <5 ppm pour le Ce et <1 ppm pour le Sm, et celles-ci ne représentent donc pas une source d'erreur significative. Pendant la période d'intérêt (Novembre 2014 à Mai 2015), les mesures répétées du standard JNdi ont donné une valeur moyenne du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de 1.141838 (n=70), en accord avec les données reportées dans la littérature, et une précision externe par session de ± 3.5 ppm (2 S.D.) pour le mode multidynamique.

	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4	Intégration	Idle	Zoom	Focus
Line 1	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Nd	^{150}Nd	8x1 s.	4 s.	0 V	0 V
Line 2	^{140}Ce		^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd		8x1 s.	4 s.	8 V	0 V

Tableau III-6: Configuration de cage et paramètres d'acquisition en mode multidynamique pour les analyses isotopiques de ^{142}Nd au TIMS Triton.

B. La spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICPMS)

1. Principes généraux

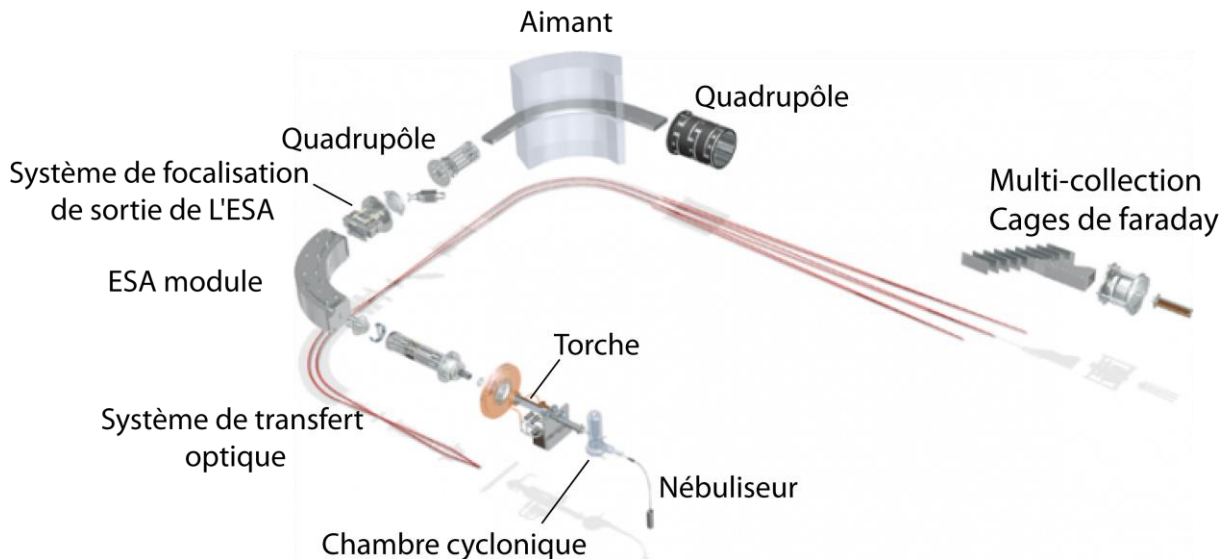


Figure III-19: Schéma simplifié du MC-ICPMS Neptune Plus. Illustration modifiée d'après le site web www.thermofisher.com

Le MC-ICPMS *Neptune Plus* est un spectromètre de masse à source plasma initialement développé sur la plateforme TIMS du *Triton* avec laquelle elle partage le système de collection (cages de Faraday, multiplicateur d'électron...), le système électronique d'amplification du signal, et le secteur magnétique (Figure III-19) (Voir section IIA1). L'ionisation s'opère ici par introduction d'un aérosol de l'élément considéré dans une "torche" plasma normalement constituée d' Ar^+ , et maintenue à une température de l'ordre de 8000°C sur le principe de l'induction électromagnétique. Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait que la torche plasma permet l'ionisation de tous les éléments avec un rendement proche de 100%, permettant ainsi la mesure d'éléments impossibles à analyser par TIMS du fait de leur potentiel d'ionisation trop élevé. En revanche, l'ionisation dans la torche plasma génère un faisceau caractérisé par un large spectre d'énergie cinétique, ce qui nécessite un filtrage en énergie des ions par un secteur électrostatique (ESA) (Figure III-19). Au sein de l'ESA, les ions sont déviés en fonction de leur énergie cinétique afin d'obtenir un faisceau constitué d'ions possédant une énergie cinétique à peu près identique, ce qui en retour permet une séparation optimale selon leur rapport masse/charge au niveau du secteur magnétique. L'utilisation de ce système de double focalisation (secteur électrostatique + secteur magnétique) est indispensable à l'obtention de données de haute précision par MC-ICPMS.

L'échantillon analysé par MC-ICPMS est introduit sous forme liquide. Cette solution est prélevée par un système d'aspiration généré par une pompe péristaltique, puis transformée en aérosol composé de fines gouttelettes par le nébuliseur. Cet aérosol est ensuite injecté par un gaz vecteur (*sample gaz*) au sein de la torche dans le but de l'atomiser et de l'ioniser (Figure III-20). Cette injection peut se réaliser soit au sein d'une chambre cyclonique en verre, permettant de trier les "gouttes" de l'aérosol en ne conservant que les plus fines, soit par le biais d'un désolvateur (ici l'APEX HF de ESI Instrument). L'utilisation d'un désolvateur permet notamment de limiter la formation d'oxydes au sein du plasma. Les ions sont ensuite extraits via un système de cônes en nickel (le "*sampler cone*" et "*skimmer cone*") (Figure III-19, Figure III-20), avant d'être focalisés par un système d'optique ionique.

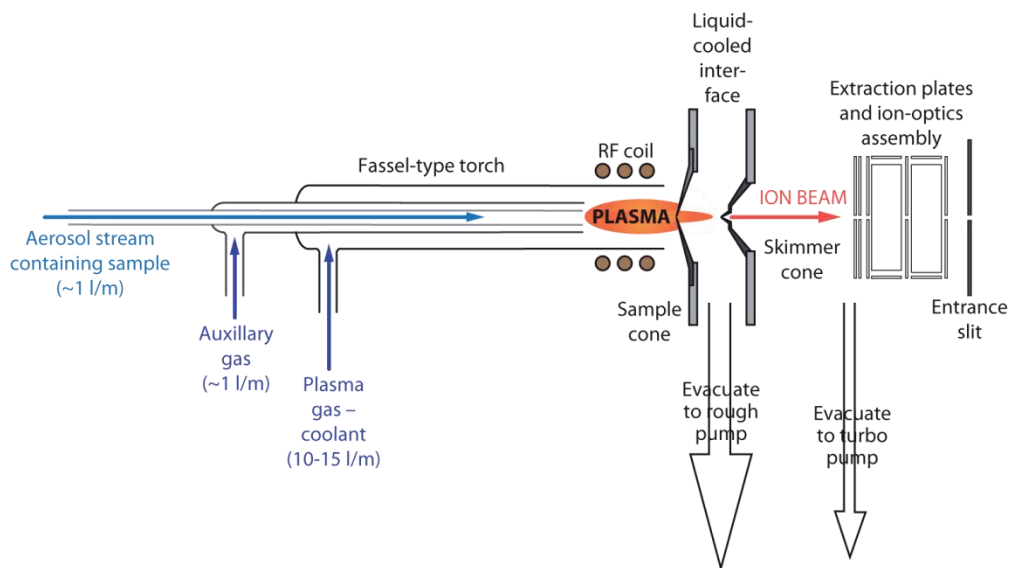


Figure III-20 : schéma du dispositif d'introduction de l'aérosol dans une torche plasma. Illustration tirée de Encyclopedia of Scientific Dating Methods. Rink, WJ. Thompson, IJ.W (Eds.), 2015, p540.(Rink and Thompson, 2015)

2. Le désolvateur APEX HF (ESI instruments)

Le système Apex HF est un système d'introduction de l'échantillon permettant la production d'un aérosol sec. L'échantillon liquide est aspiré par un nébuliseur et injecté dans une chambre cyclonique en téflon maintenue à une température de 120°C-140°C, ce qui permet l'entière vaporisation de l'échantillon. Ces conditions réduisent grandement la formation au sein du plasma d'espèces oxydées pouvant générer des interférences isobares. Dans le cas particulier de l'APEX HF, l'ensemble du dispositif est composé de téflon PFA ultra-pur permettant l'utilisation d'acide fluorhydrique dans la solution d'introduction. Contrairement aux chambres cycloniques classiques (en verre), cette caractéristique permet l'utilisation d'HF comme solution d'introduction pour les analyses d'Hafnium. L'utilisation d'acide fluorhydrique permet une meilleure mise en solution de l'élément,

mais également un meilleur rinçage des HFSE. Ce système d'introduction a été utilisé ici pour les analyses d'Hf et de Lu.

3. Le fractionnement instrumental dans la source plasma

Le fractionnement instrumental généré par la source plasma résulte d'un effet dit de "charge spatiale" (*space-charge effect*), qui est la résultante des forces répulsives exercées par les ions positivement chargés au sein de la torche. Cet effet de charge affecte la répartition des isotopes en fonction de leur masse, et favorise in fine la transmission des isotopes lourds dans l'analyseur au détriment des isotopes légers. Le biais de masse ainsi produit est en termes d'amplitude beaucoup plus important que celui généré par thermo-ionisation mais, contrairement au TIMS, ce fractionnement est quasi-stationnaire, ce qui permet une correction "externe" du biais de masse par la mesure d'un standard de composition connue (méthode dite de "*standard bracketing*").

La relation liant le rapport vrai (R_T) de deux isotopes a et b au rapport mesuré (R_M) de ces mêmes isotopes peut être exprimée sous la forme:

$$R_M = R_T \left(\frac{m_a}{m_b} \right)^\beta \quad (\text{III-28})$$

où β correspond au coefficient de fractionnement de masse, m_a et m_b représentent les masses atomiques des isotopes a et b. Dans la méthode de correction externe (*standard bracketing*), la mesure d'un standard de composition connue permet d'estimer le coefficient de fractionnement de masse β , qui est appliqué ensuite à la correction du fractionnement instrumental de l'échantillon. Bien que le fractionnement instrumental sur ICPMS puisse faire l'objet d'une correction interne, comme c'est le cas pour les mesures ^{147}Sm - ^{143}Nd (section IIB4.), le caractère quasi-stationnaire du biais de masse rend la méthode de *standard bracketing* souvent aussi efficace que la méthode interne. Cette méthode présente également l'avantage de permettre la correction du biais de masse pour des éléments possédants deux isotopes (comme le Lutétium) et ne pouvant donc être corrigés en interne.

4. Protocole d'analyse ^{147}Sm - ^{143}Nd

Les analyses isotopiques ^{147}Sm - ^{143}Nd ont été réalisées par MC-ICPMS en basse résolution dans des solutions de HNO_3 2%. Les mesures, effectuées en mode statique (Tableau III-7), sont constituées de 30 cycles avec un temps d'intégration de 8 s par cycle et précédées par une mesure du bruit de fond (30 secondes d'intégration). En amont de la mesure, les solutions sont diluées pour obtenir des concentrations en Néodyme et Samarium respectivement égales à 150 ppb et 50 ppb,

permettant d'obtenir un signal de 5 V pour le ^{143}Nd et 2.5 V pour le ^{147}Sm . Pour le Néodyme, la correction du fractionnement de masse s'effectue en interne selon la loi exponentielle en utilisant le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ comme rapport de normalisation. Compte tenu de la présence de spike, la valeur "vraie" du rapport de normalisation ($^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) est recalculée pour chaque échantillon. La correction du fractionnement de masse instrumental est alors effectuée par une méthode itérative simultanément au calcul du rapport Spike/Normal (S/N).

Les mesures répétées du standard JNd_i fournissent pour le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ une valeur moyenne de 0.512090 et une reproductibilité externe par session de 25 ppm (2S.D). Cette valeur est approximativement inférieure de 20 ppm à la valeur recommandée de 0.51211 (Tanaka et al., 2000). De ce fait, tous les rapports isotopiques présentés dans la suite de ce manuscrit ont été corrigés pour palier ce biais analytique. Les mesures isotopiques du Samarium, effectuées selon la même méthode, donnent une reproductibilité externe comprise entre 60 et 80 ppm (2 S.D.) pour le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$.

L4	L3	L2	L1	IC1C	H1	H2	H3	temps d'intégration	Nb d'intégration	Idle
^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Nd	^{150}Nd	8.389 s.	1	3 s.

L4	L3	L2	L1	IC1C	H1	H2	H3	temps d'intégration	Nb d'intégration	Idle
^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm	^{155}Gd	8.389 s..	1	3 s.

Tableau III-7: Configuration de cages pour les analyses isotopiques Nd et Sm par MC-ICPMS

5. Protocole d'analyse ^{176}Lu - ^{176}Hf

a. Mesures isotopiques de l'Hf

L'Hafnium possède cinq isotopes stables (^{176}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf et ^{180}Hf), et les interférences isobares sont majoritairement dues à la présence en trace d'Ytterbium et de Lutétium à la masse 176. Afin de prévenir une éventuelle purification imparfaite, ces interférences sont monitorées et corrigées en ligne par la mesure des isotopes ^{172}Yb et ^{175}Lu , avec des rapports de correction $^{172}\text{Yb}/^{176}\text{Yb}=1.7108$ et $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Lu}=37.666$ (Vervoort, 2013). Toutefois, la purification chimique permet de minimiser cette correction ($^{172}\text{Yb}/^{176}\text{Hf}<0.00026$ et $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}<0.0005$), qui reste négligeable dans la plupart des cas.

Le Tableau III-8 présente la configuration retenue pour l'analyse de l'Hf sur le *Neptune Plus*. Préalablement à la mesure, le résidu contenant l'Hf purifié est repris dans un volume de 1-2 mL d' HNO_3 0.3N - HF 0.1N. Ce volume est ajusté pour chaque échantillon afin d'obtenir une solution de concentration de 100 ppb, équivalent à une intensité de 4V sur l' ^{177}Hf . Les interférences isobares sont

contrôlées par la mesure des isotopes ^{172}Yb et ^{175}Lu respectivement dans les cages L4 et L2. La mesure est constituée de 50 cycles avec un temps d'intégration de 4.194 s/cycle précédé par un temps de latence (idle) de 3 s. Le blanc machine est mesuré avant chaque échantillon/standard pendant 40 s.

L4	L3	L2	L1	IC1C	H1	H2	H3	temps d'intégration	Nb d'intégration	Idle
^{172}Yb	^{174}Hf	^{175}Lu	^{176}Hf	^{177}Hf	^{178}Hf	^{179}Hf	^{180}Hf	4.194 s.	1	3 s.

Tableau III-8: Configuration des cages pour l'analyse des isotopes de l hafnium sur le MC-ICPMS

La justesse des mesures isotopiques d'Hafnium lors de chaque session d'analyse est contrôlée par la mesure d'un standard *Ames*, qui est également utilisé pour la correction externe du fractionnement instrumental. En raison des variations de composition isotopique des différents standards *Ames* au sein de la littérature, cette solution (ci-après notée *Ames-Nancy*) a été calibrée par rapport au standard international JMC-475 Hf. Le rapport moyen $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{JMC475Hf}}=0.282157\pm 0.000008$ (n=18) est en excellent accord avec les valeurs obtenues par différents laboratoires ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{JMC475Hf}}=0.2821570\pm 0.000015$ (2 σ), Source: Georem). Cette valeur de référence est équivalente à une valeur $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{Ames}}=0.282243\pm 0.0000013$ (n=15) pour le standard *Ames-Nancy* (Figure III-21).

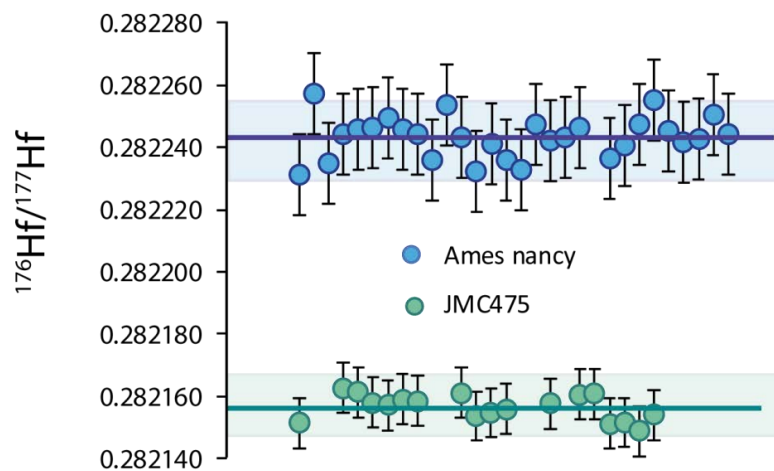


Figure III-21: Intercalibration des standards JMC475 et Ames_{nancy}

Afin de tester la justesse de la méthode sur des échantillons spikés, deux géostandards USGS (les basaltes BIR-1 et BHV0-2) ont été analysés conjointement aux échantillons de cette étude. Les résultats de ces analyses sont comparés aux données de la littérature (Fourny et al., 2016) dans la Figure III-22. Les rapports isotopiques obtenus après correction du spike pour le standard BHV0-2 donnent en moyenne une valeur de 0.283083 ± 0.00003 (2 S.D., n=8), et pour le standard BIR-1 une valeur de 0.283256 ± 0.00007 (2 S.D., n=5). Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature, confirmant la validité de la méthode pour les échantillons spikés.

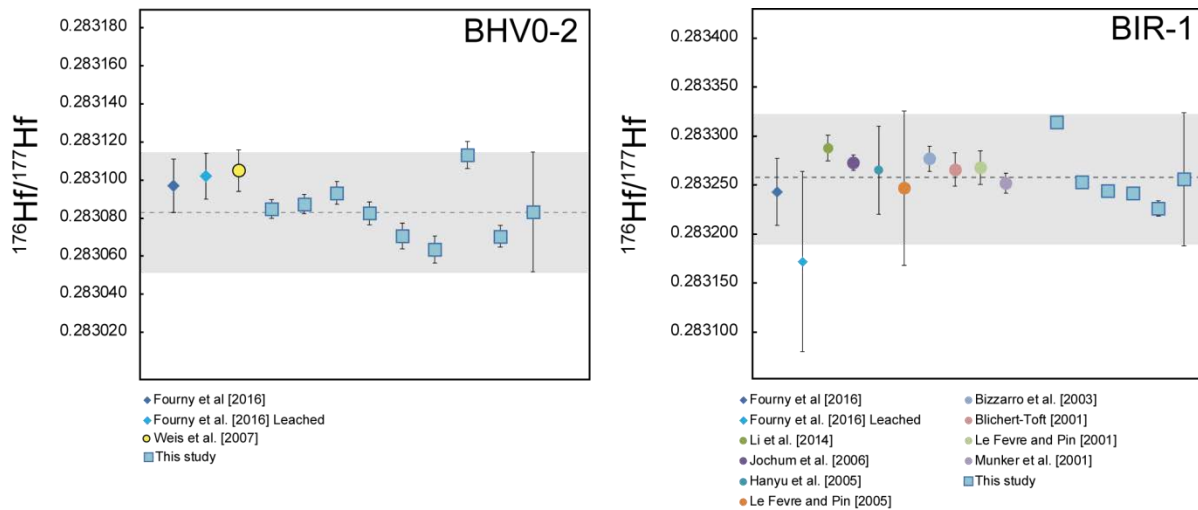


Figure III-22: Comparaison des données de cette étude avec les données de la littérature pour les géostandards BHV0-2 et BIR-1. A gauche les rapports isotopiques $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ obtenus après correction du spike sur le géostandard BHV0-2 et à droite ceux obtenus pour le géostandard BIR-1. (Données: Bizzarro et al., 2003; Blichert-toft, 2001; Fourny et al., 2016; Hanyu et al., 2005; Jochum et al., 2006; Le Fèvre and Pin, 2005, 2001; Li et al., 2014; Munker C et al., 2001; Weis et al., 2007)

b. Mesures isotopiques du Lu

Les analyses isotopiques du Lutétium ont été réalisées au *Neptune Plus* selon la configuration résumée dans le Tableau III-9. Le Lutétium possède deux isotopes (^{175}Lu , ^{176}Lu) et les interférences isobares sont majoritairement dues à la présence en trace d'Ytterbium et d'Hafnium à la masse 176. Les interférences potentiellement induites par la présence d'Hafnium dans la solution finale sont contrôlées par la mesure de ^{177}Hf sur la cage H3 et corrigées en utilisant le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.282160$. Néanmoins, l'Hafnium n'est généralement pas présent dans la fraction de Lu et cette correction reste négligeable dans la grande majorité des cas. L'interférence produite par l'Ytterbium est monitorée par la mesure du ^{173}Yb sur la cage L1 et corrigée en utilisant le rapport $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}=0.79639$. En amont de l'analyse, le résidu contenant le Lu purifié est repris dans un volume de HNO_3 2% de 1-2 mL afin d'obtenir une concentration finale de 20 ppb, équivalent à un signal d'environ 3.5 V sur l'isotope ^{175}Lu . La mesure est constituée de 50 cycles avec un temps d'intégration de 4.194 s par cycle. Le fractionnement instrumental est corrigé par *standard bracketing*, en utilisant comme standard de Lu une solution NIST 3132a de concentration 20 ppb. Comme pour la méthode d'analyse de l'Hafnium, le blanc machine est mesuré pendant 40 s avant chaque analyse (standard ou échantillon).

L4	L3	L2	L1	IC1C	H1	H2	H3	temps d'intégration	Nb d'intégration	Idle
	^{171}Yb	^{172}Yb	^{173}Yb	^{174}Yb	^{175}Lu	^{176}Lu	^{177}Hf	4.194 s.	1	3 s.

Tableau III-9: Configuration des cages lors de l'analyse du Lu au MC-ICPMS.

IV. Références:

- Bast, R., Scherer, E.E., Sprung, P., Fischer-Gödde, M., Stracke, A., Mezger, K., 2015. A rapid and efficient ion-exchange chromatography for Lu–Hf, Sm–Nd, and Rb–Sr geochronology and the routine isotope analysis of sub-ng amounts of Hf by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 2323–2333. doi:10.1039/C5JA00283D
- Bizzarro, M., Baker, J.A., Haack, H., Ulfbeck, D., Rosing, M., 2003. Early history of Earth's crust-mantle system inferred from hafnium isotopes in chondrites. *Nature* 421, 931–933. doi:10.1038/nature01421
- Blichert-toft, J., 2001. TO BASICS REVIEW On the Lu-Hf Isotope Geochemistry of Silicate Rocks. *Geostand. Newsl.* 25, 41–56.
- Blichert-Toft, J., Arndt, N.T., Gruau, G., 2004. Hf isotopic measurements on Barberton komatiites: Effects of incomplete sample dissolution and importance for primary and secondary magmatic signatures. *Chem. Geol.* 207, 261–275. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.03.005
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C., Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 127, 248–260. doi:10.1007/s004100050278
- Boudin, A., Deutsch, S., 1970. Geochronology: Recent development in the lutetium-176/hafnium-176 dating method. *Science* (80-.). 168, 1219–1220.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. doi:10.1016/j.gca.2005.08.015
- Fourny, A., Weis, D., Scoates, J.S., 2016. Comprehensive Pb-Sr-Nd-Hf isotopic, trace element, and mineralogical characterization of mafic to ultramafic rock reference materials. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 17, 2825–2834. doi:10.1002/2016GC006406
- Hanyu, T., Nakai, S., Tatsuta, R., 2005. Hafnium isotope ratios of nine GSJ reference samples. *Geochem. J.* 39, 83–90.
- Jochum, K.P., Stoll, B., Herwig, K., Willbold, M., Hofmann, A.W., Amini, M., Aarburg, S., Abouchami, W., Hellebrand, E., Mocek, B., 2006. MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7.
- Le Fèvre, B., Pin, C., 2005. A straightforward separation scheme for concomitant Lu-Hf and Sm-Nd isotope ratio and isotope dilution analysis. *Anal. Chim. Acta* 543, 209–221. doi:10.1016/j.aca.2005.04.044
- Le Fèvre, B., Pin, C., 2001. An extraction chromatography method for Hf separation prior to isotopic analysis using multiple collection ICP-mass spectrometry. *Anal. Chem.* 73, 2453–2460. doi:10.1021/ac001237g
- Li, C.-F., Guo, J.-H., Yang, Y.-H., Chu, Z.-Y., Wang, X.-C., 2014. Single-step separation scheme and high-precision isotopic ratios analysis of Sr–Nd–Hf in silicate materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 1467–1476.
- Luais, B., Le Carlier de Veslud, C., Géraud, Y., Gauthier-Lafaye, F., 2009. Comparative behavior of Sr, Nd and Hf isotopic systems during fluid-related deformation at middle crust levels. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2961–2977. doi:10.1016/j.gca.2008.12.026
- Munker C, Weyer S, Scherer E, Mezger K, 2001. Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-IPMS measurements. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 2.
- Patchett, P.J., Tatsumoto, M., 1980. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 75, 263–267. doi:10.1007/BF01166766
- Rehkämper, M., Gärtner, M., Galer, S.J.G., Goldstein, S.L., 1996. Separation of Ce from other rare-earth elements with application to Sm–Nd and La–Ce chronometry. *Chem. Geol.* 129, 201–208.

doi:10.1016/0009-2541(95)00143-3

- Richard, P., Shimizu, N., J. Allègre, C., 1976. $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 269–278.
- Rink, W.J., Thompson, J.W., 2015. *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. Springer.
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Touboul, M., Sprung, P., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2013. Inherited ^{142}Nd anomalies in Eoarchean protoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 50–57. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.023
- Roth, A.S.G., Scherer, E.E., Maden, C., Mezger, K., Bourdon, B., 2014. Revisiting the ^{142}Nd deficits in the 1.48Ga Khariar alkaline rocks, India. *Chem. Geol.* 386, 238–248. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.06.022
- Salter, V.J.M., 1994. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ determination in small samples by a high-temperature SIMS technique. *Anal. Chem.* 66, 4186–4189.
- Salter, V.J.M., Zindler, a, 1995. Extreme Hf-176 Hf-177 in the Sub-Oceanic Mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 129, 13–30. doi:10.1016/0012-821x(94)00234-p
- Sharma, M., Wasserburg, G.J., 1996. The neodymium isotopic compositions and rare earth patterns in highly depleted ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4537–4550. doi:10.1016/S0016-7037(96)00280-3
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* 168, 279–281. doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4
- Vervoort, J.D., 2013. *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. *Encycl. Sci. Dating Methods* 1–5. doi:10.1007/978-94-007-6326-5
- Weis, D., Kieffer, B., Hanano, D., Silva, I.N., Barling, J., Pretorius, W., Maerschalk, C., Mattielli, N., 2007. Hf isotope compositions of U.S. Geological survey reference materials. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8. doi:10.1029/2006GC001473
- Weyer, S., Münker, C., Rehkämper, M., Mezger, K., 2002. Determination of ultra-low Nb, Ta, Zr and Hf concentrations and the chondritic Zr/Hf and Nb/Ta ratios by isotope dilution analyses with multiple collector ICP-MS. *Chem. Geol.* 187, 295–313. doi:10.1016/S0009-2541(02)00129-8
- Wimpenny, J.B., Amelin, Y., Yin, Q., 2013. Precise determination of the Lu isotopic composition in rocks and minerals using multi-collector ICP-MS. *Anal. Chem.* 1–8.
- Yang, X.-J., Pin, C., 1999. Separation of Hafnium and Zirconium from Ti- and Fe-Rich Geological Materials by Extraction Chromatography. *Anal. Chem.* 71, 1706–1711. doi:10.1021/ac980833w
- Yang, Y. heng, Zhang, H. fu, Chu, Z. yin, Xie, L. wen, Wu, F. yuan, 2010. Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr and Sm-Nd isotope systems using Multi-Collector ICP-MS and TIMS. *Int. J. Mass Spectrom.* 290, 120–126. doi:10.1016/j.ijms.2009.12.011

Chapitre IV. Etude de l'enregistrement isotopique ($^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$) des roches Eoarchéennes de la ceinture d'Ukaliq : Implications pour la géodynamique Hadéenne.

Table des matières

Chapitre IV. Etude de l'enregistrement isotopique ($^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$) des roches Eoarchéennes de la ceinture d'Ukaliq: Implications pour la géodynamique Hadéenne.....	119
I. Introduction	121
Références	124
II. Article: Sluggish Hadean Geodynamics: Evidence from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in Eoarchean supracrustal rocks of the Inukjuak domain (Québec).....	126

I. Introduction

L'étude par le système ^{146}Sm - ^{142}Nd des roches Eoarchéennes du Groënland a permis de mettre en évidence l'existence de domaines mantelliques appauvris il y a 4.4-4.45 Ga (Chapitre I). Cette observation est classiquement interprétée comme reflétant l'extraction d'un réservoir crustal enrichi lors de la phase finale de l'accrétion terrestre (Boyet et al., 2003; Caro et al., 2008, 2006, 2003; Debaille et al., 2013; O'Neil et al., 2011; Rizo et al., 2015, 2013, 2011). Toutefois, la nature de cette proto-croûte reste énigmatique. De nombreuses interrogations subsistent quant à sa composition (ultramafique, mafique, ou acide), sa durée de vie et son implication dans la genèse des plus anciens cratons. Les questions liées à la nature et à l'évolution de la croûte Hadéenne sont difficiles à appréhender en raison de l'absence de composants crustaux antérieurs à 3.8-4 Ga dans l'enregistrement géologique actuel. À l'exception notable des zircons de Jack Hills, l'âge des zircons détritiques issus des formations sédimentaires Archéennes n'excède que très rarement l'âge des plus anciens composants crustaux identifiés au sein de leurs cratons respectifs, suggérant une implication marginale de croûte Hadéenne dans la genèse des plus anciens cratons (Figure IV-1). On peut toutefois noter que l'approche fondée sur l'étude des zircons est surtout sensible à la présence de composants chimiquement évolués (granites, TTGs) et reste largement aveugle à la présence de lithologies mafiques ou ultramafiques.

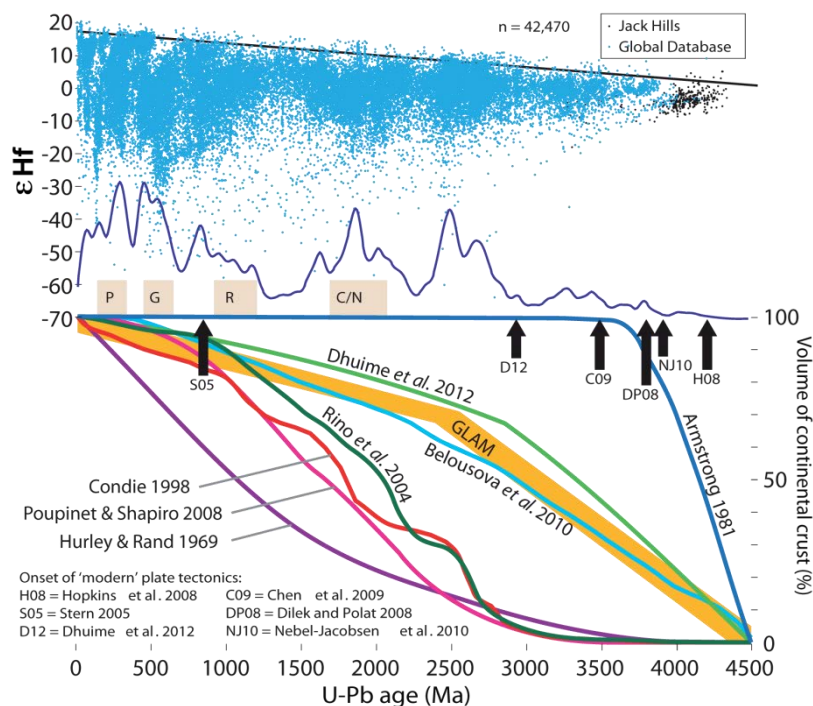


Figure IV-1 a) Composition isotopique ($\epsilon\text{Hf}_{(T)}$) de zircons en fonction du temps. La courbe bleue représente la distribution des zircons en fonction de leur âge, P, Pangea ; G, Gondawna ; R, Rodinia et C/N, Columbia. b) Illustration des différents modèles de croissance crustale proposés dans la littérature. Illustration tirée de Roberts and Spencer (2015),

L'utilisation du système ^{146}Sm - ^{142}Nd offre l'opportunité d'appréhender de manière moins sélective l'héritage crustal Hadéen des plus anciens cratons. En effet, les lithologies mafiques et ultramafiques présentent généralement des rapports Sm/Nd suffisamment fractionnés pour permettre le développement d'anomalies négatives de ^{142}Nd , si leur mise en place est antérieure à ~ 4.2 Ga. Les premières anomalies négatives de ^{142}Nd ont été identifiées dans les roches meta-volcaniques de la ceinture supracrustale de Nuvvuagittuq (Complexe d'Inuksuac, Québec) (O'Neil et al., 2008). Par la suite, des signatures similaires ont été mesurées dans certaines roches protérozoïques du craton du Khariar (1.48 Ga, Inde ; Upadhyay et al., 2009), les dykes Mesoarchéens d'Ameralik (3.4 Ga, Groënland ; Rizo et al., 2012), la komatiite de Shapenburg (3.55Ga, Afrique du sud ; Puchtel et al., 2016) et les gneiss d'Acasta (3.96 Ga, Canada ; Roth, 2014). Les résultats obtenus pour les deux premières études semblent toutefois résulter d'artefacts analytiques (Gautam et al., 2017; Roth et al., 2014; Saji et al., 2016). Les anomalies négatives de ^{142}Nd mesurées dans les gneiss d'Acasta suggèrent l'existence d'un précurseur crustal Hadéen de composition mafique à ultramafique, qui n'a toutefois pas été identifié dans la région (Roth, 2014). La présence d'anomalies négatives dans la komatiite de Shapenburg témoigne du recyclage, dans le manteau profond, de composants crustaux Hadéens et de leur remobilisation au sein de panaches mantelliques à l'origine du magmatisme komatiitique Archéen. Enfin, si la présence d'anomalies négatives de ^{142}Nd dans les roches de Nuvvuagittuq est bien établie (O'Neil et al., 2015, 2012, 2011, 2008; Roth et al., 2013), leur origine reste débattue. La nature de ce débat peut être résumée par la question suivante : ces anomalies ont-elles été produites *in situ* par décroissance du ^{146}Sm , impliquant alors une mise en place des roches avant 4 Ga, ou, à l'instar des gneiss d'Acasta, s'agit-il d'une signature isotopique héritée d'une source crustale Hadéenne aujourd'hui disparue ?

L'hypothèse d'une mise en place "Hadéenne" des roches de Nuvvuagittuq repose sur l'existence d'une corrélation positive entre les rapports isotopiques ($^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) et chimiques ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$) mesurés dans les amphibolites de la ceinture (O'Neil et al., (2008). Cette corrélation peut être interprétée comme une relation isochrone, impliquant alors un âge de cristallisation de 4279^{+25}_{-32} Ma (Figure IV-2). Toutefois, cette interprétation du signal ^{146}Sm - ^{142}Nd semble difficile à réconcilier avec les études géochronologiques sur zircons qui contraignent la mise en place des protolithes sédimentaires de la ceinture à 3.75-3.78 Ga (Cates et al., 2013; Cates and Mojzsis, 2007) (Cf. Chapitre II). Le chronomètre longue période ^{147}Sm - ^{143}Nd , bien que fortement perturbé par l'altération et le métamorphisme, suggère également une mise en place au début de l'Archéen ($\sim 3.6 \pm 0.2$ Ga; O'Neil et al., 2012). Il a ainsi été proposé que la corrélation définie par les amphibolites de Nuvvuagittuq représente une droite de mélange entre un composant "mantellique" Archéen et un composant crustal Hadéen porteur d'une anomalie négative de ^{142}Nd (Guitreau et al., 2013; Roth et al., 2013).

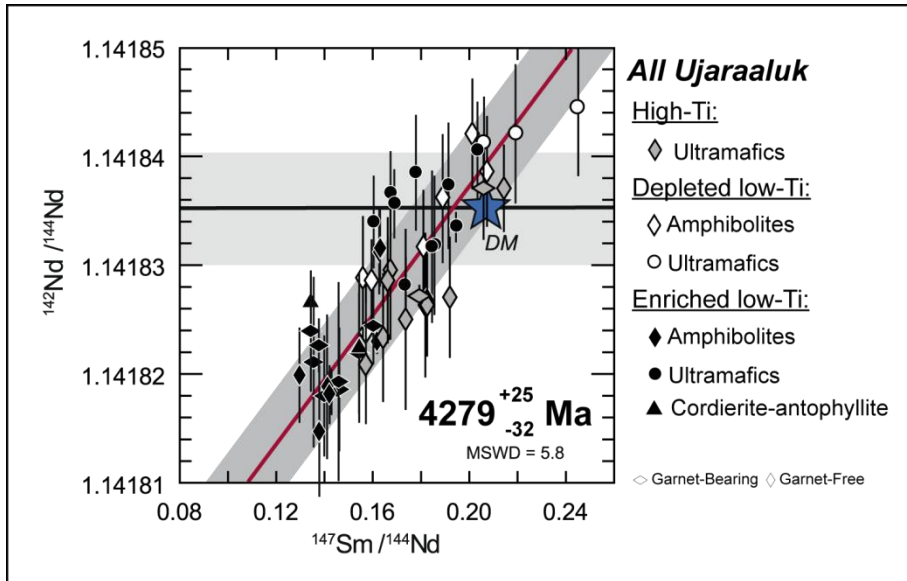


Figure IV-2: L'enregistrement ^{146}Sm - ^{142}Nd des roches volcaniques de la ceinture de Nuvvuagittuq. Figure modifiée d'après O'Neil et al., (2012).

Ce chapitre présente les résultats des analyses $^{147-146}\text{Sm}$ - $^{142-143}\text{Nd}$ effectuées sur les roches de la ceinture supracrustale d'Ukaliq, une enclave volcano-sédimentaire localisée à quelques kilomètres au nord de Nuvvuagittuq (Cf. Chapitre II). L'objectif de ce travail est d'une part, d'établir l'origine (radiogénique ou héritée) des anomalies négatives de ^{142}Nd qui caractérisent les roches volcaniques du complexe d'Inuksuac et d'autre part, de mieux contraindre l'âge et la composition du précurseur crustal impliqué dans la genèse de ce complexe Eoarchéen.

Références

- Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., Albarède, F., 2003. ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 427–442. doi:10.1016/S0012-821X(03)00423-0
- Caro, G., Bennett, V.C., Bourdon, B., Harrison, T.M., von Quadt, a., Mojzsis, S.J., Harris, J.W., 2008. Application of precise $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ analysis of small samples to inclusions in diamonds (Finsch, South Africa) and Hadean Zircons (Jack Hills, Western Australia). *Chem. Geol.* 247, 253–265. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.10.018
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J., 2003. $^{146}\text{Sm} - ^{142}\text{Nd}$ evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth 's mantle. *Nature* 423. doi:10.1038/nature01639.1.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. doi:10.1016/j.gca.2005.08.015
- Cates, N.L., Mojzsis, S.J., 2007. Pre-3750 Ma supracrustal rocks from the Nuvvuagittuq supracrustal belt, northern Québec. *Earth Planet. Sci. Lett.* 255, 9–21. doi:10.1016/j.epsl.2006.11.034
- Cates, N.L., Ziegler, K., Schmitt, A.K., Mojzsis, S.J., 2013. Reduced, reused and recycled: Detrital zircons define a maximum age for the Eoarchean (ca. 3750–3780Ma) Nuvvuagittuq Supracrustal Belt, Québec (Canada). *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 283–293. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.054
- Debaille, V., O'Neill, C., Brandon, A.D., Haenecour, P., Yin, Q.Z., Mattielli, N., Treiman, A.H., 2013. Stagnant-lid tectonics in early Earth revealed by ^{142}Nd variations in late Archean rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 373, 83–92. doi:10.1016/j.epsl.2013.04.016
- Gautam, I., Ray, J.S., Bhutani, R., Balakrishnan, S., Dash, J.K., 2017. Role of fractionation correction in accurate determination of $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ by TIMS: A case study of 1.48 Ga alkaline rocks from Khariar, India. *Chem. Geol.* 466, 479–490. doi:10.1016/j.chemgeo.2017.06.036
- Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Mojzsis, S.J., Roth, A.S.G., Bourdon, B., 2013. A legacy of Hadean silicate differentiation inferred from Hf isotopes in Eoarchean rocks of the Nuvvuagittuq supracrustal belt (Québec, Canada). *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 171–181. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.055
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 Evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* (80-.). 321, 1828–1832. doi:10.1126/science.1161925
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., Francis, D., 2012. Formation age and metamorphic history of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt. *Precambrian Res.* 220–221, 23–44. doi:10.1016/j.precamres.2012.07.009
- O'Neil, J., Francis, D., Carlson, R.W., 2011. Implications of the Nuvvuagittuq greenstone belt for the formation of earth's early crust. *J. Petrol.* 52, 985–1009. doi:10.1093/petrology/egr014
- O'Neil, J., Rizo, H., Boyet, M., Carlson, R.W., Rosing, M.T., 2015. Geochemistry and Nd isotopic characteristics of Earth's Hadean mantle and primitive crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 442, 194–205. doi:10.1016/j.epsl.2016.02.055
- Puchtel, I.S., Blichert-Toft, J., Touboul, M., Horan, M.F., Walker, R.J., 2016. The coupled $^{182}\text{W}-^{142}\text{Nd}$ record of early terrestrial mantle differentiation. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 17, 2168–2193. doi:10.1002/2015GC006060.Received
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-toft, J., Neil, J.O., Rosing, M.T., Paquette, J., 2012. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archaean rocks. *Nature* 490, 96–100. doi:10.1038/nature11565
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 267–279. doi:10.1016/j.epsl.2011.10.014
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M.T., 2013. Early mantle dynamics inferred from ^{142}Nd variations in Archean rocks from southwest Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 377–378, 324–335.

doi:10.1016/j.epsl.2013.07.012

- Rizo, H., Walker, R.J., Carlson, R.W., Touboul, M., Horan, M.F., Puchtel, I.S., Boyet, M., Rosing, M.T., 2015. Early Earth Differentiation Investigated Through ^{142}Nd , ^{182}W , and Highly Siderophile Element Abundances in Samples From Isua, Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 319–336. doi:10.1016/j.gca.2015.12.007
- Roberts, N.M.W., Spencer, C.J., 2015. The zircon archive of continent formation through time. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 389, 197–225. doi:10.1144/SP389.14
- Roth, A.S.G., 2014. Combined ^{147}Sm - ^{143}Nd constraint on the longevity and residence time of early crust 2329–2345. doi:10.1002/2014GC005313. Received
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Touboul, M., Sprung, P., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2013. Inherited ^{142}Nd anomalies in Eoarchean protoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 50–57. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.023
- Roth, A.S.G., Scherer, E.E., Maden, C., Mezger, K., Bourdon, B., 2014. Revisiting the ^{142}Nd deficits in the 1.48 Ga Khariar alkaline rocks, India. *Chem. Geol.* 386, 238–248. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.06.022
- Saji, N.I., Wielandt, D.A., Schiller, M., Larsen, K., Rosing, M., Bizzarro, M., 2016. Hadean mantle differentiation and early onset of plate tectonics: Evidence from ISB, SW Greenland, in: *Goldschmidt2017 Abstract*.
- Upadhyay, D., Scherer, E.E., Mezger, K., 2009. ^{142}Nd evidence for an enriched Hadean reservoir in cratonic roots. *Nature* 459, 1118–1121. doi:10.1038/nature08089



Sluggish Hadean geodynamics: Evidence from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in Eoarchean supracrustal rocks of the Inukjuak domain (Québec)



G. Caro^{a,b,*}, P. Morino^a, S.J. Mojzsis^{b,c}, N.L. Cates^b, W. Bleeker^d

^a Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), UMR 7358, Université de Lorraine, CNRS, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^b Collaborative for Research in Origins (CRiO), Department of Geological Sciences, University of Colorado, UCB 399, 2200 Colorado Avenue, Boulder, CO 80309-0399, USA

^c Institute for Geological and Geochemical Research, Research Center for Astronomy and Earth Sciences, Hungarian Academy of Sciences, 45 Budaörsi Street, H-1112 Budapest, Hungary

^d Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, 601 Booth Street, Ottawa, Ontario K1A 0E8, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2016

Received in revised form 14 September 2016

Accepted 28 September 2016

Available online 22 October 2016

Editor: M. Bickle

Keywords:

^{146}Sm – ^{142}Nd

Hadean

magma ocean

sluggish tectonics

Ukaliq

Nuvvuagittuq

ABSTRACT

The discovery of deficits in $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in mafic rocks of the Nuvvuagittuq supracrustal belt (NSB) has triggered a debate about the possible preservation of Hadean (pre-3.85 Ga) crustal remnants in the little-known but areally extensive Innuksuac complex (3.6–3.8 Ga, Inukjuak domain, Northeast Superior Province, Canada). Geochronological investigations in the NSB, however, are hampered by the poor preservation and highly disturbed isotopic record of various mafic (amphibolite) lithologies that host the ^{142}Nd anomalies. Here we present ^{146}Sm – ^{142}Nd and ^{147}Sm – ^{143}Nd data for rocks of extrusive magmatic and sedimentary protoliths from the Ukaliq supracrustal belt, a newly discovered volcano-sedimentary enclave enclosed in granitoid gneisses of the Inukjuak domain. Our study also includes the first ^{146}Sm – ^{142}Nd data for quartz-magnetite rocks (banded iron-formation; BIF) of the NSB and the Eoarchean Isua supracrustal belt (ISB) in southern West Greenland. We show that Ukaliq amphibolites carry variably negative ^{142}Nd anomalies, ranging from 0 to –10 ppm, which are positively correlated with their Sm/Nd ratio. If considered as an isochron relationship, the ^{146}Sm – ^{142}Nd array yields an apparent Hadean emplacement age of 4215^{+50}_{-76} Ma. The negative ^{142}Nd anomalies, however, appear to be mainly restricted to amphibolites with boninitic affinities, likely reflecting inheritance from an enriched mantle source. In contrast, tholeiitic and ultramafic lavas have normal $\mu^{142}\text{Nd}$ regardless of their Sm/Nd ratio. Furthermore, BIF from Ukaliq and Nuvvuagittuq lack the negative ^{142}Nd anomalies that should have been produced by in situ decay of ^{146}Sm had these sediments been deposited prior to ca. 4.1 Ga. Instead, they exhibit $\mu^{142}\text{Nd}$ identical to that measured in Isua BIF. Collectively, our results suggest that the ^{146}Sm – ^{142}Nd array characterizing mafic lithologies of Ukaliq and Nuvvuagittuq is an inherited signature with doubtful chronological significance. We interpret the volcanic protoliths of the Innuksuac complex to have been produced by metasomatically triggered melting of a variably enriched Eoarchean mantle, following addition of felsic melts and/or fluids derived from a foundering Hadean mafic crust. Application of coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry to Ukaliq lavas yields a model age of differentiation of $4.36^{+0.05}_{-0.06}$ Ga for this Hadean precursor. This is similar to late-stage crystallization ages inferred for the lunar and terrestrial magma oceans. The long-term preservation of Earth's primordial crust points to subdued lithospheric recycling in the post-magma ocean Earth.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the absence of an actual rock record of the first 500 Myr of Earth's history – as opposed to detrital Hadean zircons separated from their parent rocks (e.g. Mojzsis et al., 2001) – direct

constraints on the composition, dynamics, and ultimate fate of the primordial lithosphere remain out of reach. Alternatively, indirect studies of the daughter products of short-lived radioactive nuclides show that the silicate Earth experienced early (4.4–4.5 Ga) differentiation (Harper and Jacobsen, 1992; Bennett et al., 2007; Boyet and Carlson, 2005; Boyet et al., 2003; Caro et al., 2003), most likely due to the crystallization of a deep magma ocean in the aftermath

* Corresponding author.

E-mail address: caro@crpg.cnrs-nancy.fr (G. Caro).

of the Moon-forming giant impact. By analogy to the lunar magma ocean model, it has been suggested that Earth's primordial crust was produced via upward migration and crystallization of mafic/ultramafic residual liquids in the final stages of solidification of the uppermost mantle (Caro et al., 2005; Bourdon and Caro, 2007; Rizo et al., 2011). Whereas various chronological aspects of these early events continue to be refined, the fate of Earth's primordial silicate reservoirs and the extent to which magma ocean processes subsequently influenced the geodynamic evolution of our planet, is enigmatic. Geochemical and isotopic studies of Jack Hills zircons suggest that magma ocean crystallization was rapidly followed by the onset of crustal formation processes akin to those operating in the modern Earth (e.g. Harrison, 2009). Precious little is known beyond this, however, about the geodynamic processes by which the primordial lithosphere was returned to the mantle, or the timescale associated with it.

The question of the rise (and demise) of the terrestrial proto-crust is intrinsically connected to that of the geodynamic regime prevailing in the Hadean. A common view, based mostly on petrological and structural arguments, is that subduction (*sensu stricto*) was inoperative until the late Archean (Shirey and Richardson, 2011; Bédard et al., 2003) and that renewal of the Earth's crust before that time operated in a “vertical tectonic” regime (Robin and Bailey, 2009). This view is supported by thermal evolution models which predict that in the hot early Earth mantle melting would have taken place at greater depth than today, generating a thicker crust associated with a highly depleted lithospheric mantle (Johnson et al., 2013; Korenaga, 2006; Vlaar et al., 1994; Sleep and Windley, 1982). Consequently, the Hadean lithosphere was likely stiffer and more buoyant, inhibiting the development of subduction zones and favoring instead a sluggish tectonic style characterized by slower plate motion and an overall longer crustal residence time (Korenaga, 2006; Foley et al., 2014). Alternatively, hotter mantle temperatures may have pushed the young Earth into a stagnant-lid regime (O'Neill and Debaille, 2014), where the mantle is overlain by a mechanically strong and generally immobile lithosphere, and crustal recycling only takes place during episodic pulses of rapid subduction. Lastly, gravitational instabilities in the thickened Hadean crust may have caused catastrophic episodes of rapid foundering and rejuvenation of the entire lithosphere (van Thienen et al., 2004).

The main obstacle to distinguishing these very different scenarios is the paucity of reworked Hadean components in the Archean rock record. In this context, the presence of deficits in $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in magmatic rocks of the Nuvvuagittuq supracrustal belt (NSB), within the Archean Innuksuac gneiss complex (North-eastern Superior province, Quebec), has major implications for our understanding of Hadean geodynamics (O'Neil et al., 2008; Roth et al., 2013). Due to the short half-life of ^{146}Sm ($T_{1/2} = 103$ Myr), ^{142}Nd heterogeneities can only have been produced prior to about 4.1 Ga, and, therefore, are specifically related to mantle–crust differentiation in the Hadean (e.g. Caro, 2011). As Nd is more incompatible than Sm, enriched silicate reservoirs such as Earth's Hadean crust would be characterized by relatively low Sm/Nd ratios, resulting in the development of negative ^{142}Nd anomalies (low $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$), whereas the complementary depleted mantle would develop positive ^{142}Nd anomalies. The ubiquitous presence of negative ^{142}Nd anomalies in mafic lithologies of the NSB has thus raised the question of whether actual Hadean volcano-sedimentary sequences are preserved in the Inukjuak domain, or if this terrane instead inherited the geochemical fingerprint of a long vanished Hadean reservoir (O'Neil et al., 2008; Roth et al., 2013; Guitreau et al., 2014).

Innate negative ^{142}Nd anomalies from reworked Hadean components have also been reported from granitoids and mafic rocks

of the Acasta gneisses (3.96 Ga, Slave craton, Canada, Mojzsis et al., 2014; Roth et al., 2014), the Schapenburg komatiite (Puchtel et al., 2016) and some 3.4 Ga Ameralik dykes of Southwest Greenland (Rizo et al., 2012). Likewise, the negative ^{142}Nd anomalies carried by Eoarchean tonalite–trondhjemite–granodiorite (TTG) rocks associated with the NSB (i.e. the Voizel suite) provide clear evidence for a variable degree of geochemical inheritance in plutonic rocks of the Innuksuac complex (O'Neil et al., 2008, 2013; Roth et al., 2013). At odds with this interpretation, O'Neil et al. (2008) proposed that the NSB still contains vestiges of the Hadean precursor in which the ^{142}Nd effect was produced, present as a heterogeneous package of highly altered mafic rocks (cummingtonite-rich amphibolite) colloquially termed by them the “Ujaraaluk unit” (O'Neil et al., 2011). This interpretation relies on the argument that NSB cummingtonite-amphibolites exhibit $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ signatures that positively correlate with their Sm/Nd ratio (O'Neil et al., 2008). This characteristic was observed neither in the Acasta, Schapenburg, or Ameralik rocks cited above, and as such could be taken to represent a disturbed yet geochronologically significant isochron relationship. If the interpretation of O'Neil and co-workers is correct, then the volcano-sedimentary sequence of the NSB would represent the oldest preserved crust on Earth, and accordingly its geochemical record would have the potential to constrain the geodynamic and environmental state of our planet to within less than 300 Myr after the Moon-forming event.

Yet, the interpretation of the ^{146}Sm – ^{142}Nd signal as a true isochron in the NSB rocks is not without caveats. First, the chronological constraints provided by the ^{147}Sm – ^{143}Nd and ^{146}Sm – ^{142}Nd chronometers are in fact strongly discordant; the cummingtonite-amphibolites define a younger ^{147}Sm – ^{143}Nd errorchron at ca. 3.6 Ga (O'Neil et al., 2012), and the apparent decoupling of the two Sm–Nd chronometers is not well understood (O'Neil et al., 2012; Roth et al., 2013). Second, quartz–biotite schists and quartzites of probable detrital origin from the NSB show robust detrital zircon populations in a 3.65–3.78 Ga range, inconsistent with deposition in the Hadean (David et al., 2006; Cates and Mojzsis, 2007; Cates et al., 2013; Darling et al., 2013). Cates and Mojzsis (2007) also established a firm minimum age for the sequence at 3.75 Ga from a trondhjemitic sheet crosscutting amphibolites and BIF near the southern tip of the belt. The geochronological implications of these results depend on the nature of zircon-bearing protoliths, as well as their field relationship with the cummingtonite-amphibolite unit, the contentious nature of which has produced diverging interpretations of the zircon record (Augland and David, 2015; Darling et al., 2013). Nevertheless, the picture that emerges from conventional geochronological approaches points towards an Eoarchean age for the NSB, in contrast to the ca. 4.3 Ga date provided by the ^{146}Sm – ^{142}Nd system. Hence, while the isotopic signal carried by Nuvvuagittuq rocks is exceptional – and may hold the key to a better understanding of the Hadean geological evolution – the fundamentals of both its chronological and geodynamic significance remain unclear.

The geochronological issue raised by the NSB ^{146}Sm – ^{142}Nd record is further exacerbated by the poor preservation of the mafic lithologies carrying the ^{142}Nd anomalies (O'Neil et al., 2011). This is due to hydrothermal and metamorphic processes (e.g. Cates and Mojzsis, 2009) which resulted in severe disturbance of their geochemical signatures and currently prevents reliable dating using conventional radiogenic isotope systems (Guitreau et al., 2013; O'Neil et al., 2012; Roth et al., 2013; Touboul et al., 2014). The Nuvvuagittuq belt, however, is not the singular occurrence of supracrustal rocks in the wider Innuksuac complex; regional mapping, aerial photographs and aeromagnetic surveys also show the presence of a dozen or so scattered supracrustal enclaves in the general area of the Inukjuak domain (Simard et al., 2003), none

of which have previously been subject to any detailed field or geochronological investigation. Here, we present high-precision $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ data for a mapped unit of magmatic and sedimentary rocks from the Ukaliq¹ supracrustal belt (USB), a newly discovered volcano-sedimentary enclave situated a few kilometers north of the NSB. Our results show that mafic lithologies of the USB define a rough positive correlation between $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and Sm/Nd , which, if interpreted as an isochron, would yield a Hadean emplacement age similar to that reported for Nuvvuagittuq. Our observations, however, consistently point towards an inherited origin for the ^{142}Nd effects. We show how this vestigial signal in turn provides a means to better understand the geodynamic evolution of the young Earth, from the crystallization of the magma ocean to the genesis of the oldest continental nuclei.

2. Geological setting

The Ukaliq supracrustal belt (USB) belongs to one of several scattered enclaves of the Innuksuac complex, a group of plutonic and supracrustal rocks rafted within the predominantly Neoproterozoic Inukjuak domain (Minto block, Northeast Superior Province (NESP), Quebec). The geology of the region has been described in detail in several previous studies (e.g. Cates and Mojzsis, 2007, 2009; Cates et al., 2013; Stevenson et al., 2006; O’Neil et al., 2007) and we only focus here on the newly discovered Ukaliq outcrops. The Ukaliq enclave (Fig. 1) is composed of interleaved rocks of volcanic and sedimentary protolith that are intruded by late leucogranitoids and surrounded by 3.45–3.65 Ga tonalitic gneisses of the Voizel suite. Located approximately 5–10 km north of Nuvvuagittuq, the USB is an asymmetrical belt with a maximum thickness of 60 m and a NNW-trending extent of several kilometers. Its southernmost exposure – the focus of this study – is within a low-strain window dominated by amphibolites (*Am*) and variably serpentinized ultramafic rocks (*Aum*), with minor sedimentary components including iron formations (*BIF*), quartzite (*Aq*) and quartz–biotite shists (*Aqbc*) of probable detrital sedimentary origin. Although the Ukaliq enclave is largely intact, the sequence has been strongly deformed, transposed, and like the rest of the Inukjuak domain was metamorphosed to the upper amphibolite facies (Cates and Mojzsis, 2009). The ultramafic units show clear evidence at the outcrop scale for extensive alteration, and range from pure serpentinites on the eastern side of the sequence to more pyroxene-rich compositions toward the West. We interpret this field relation to reflect a relict magmatic differentiation trend within a komatiitic flow. The presence of chemical sediments near to what we interpret to be the base of the sequence points to a predominantly volcanic or subvolcanic origin for the mafic/ultramafic rocks. It is noteworthy that unlike in the NSB, cummingtonite-rich amphibolites rarely occur in the USB. We interpret this to reflect the absence of the hydrothermally altered, low-Ca mafic lithologies that volumetrically dominate in the Nuvvuagittuq belt.

Our sample set was collected in the mapped exposures on the southern part of the USB during fieldwork in 2012 and 2014. The collection consists of 38 amphibolites and ultramafic rocks, 6 chemical sediments, 13 granitoid gneisses (Voizel suite), and 2 Neoproterozoic granites (Boizard suite) sampled from the enclosing gneisses of the supracrustals. Sample locations are reported on the map (Fig. 1), and correlated GPS coordinates are provided in Appendix A1.

¹ Ukaliq (ᐃᐅᐅᐅᐅ) is “Arctic hare” *Lepus arcticus* in the local Inuktitut language of Nunavik in northern Québec, and is used by us as an informal field name for this supracrustal enclave.

3. Whole-rock geochemistry

3.1. Mafic and ultramafic rocks

Whole-rock major and trace element analyses were performed on amphibolites and ultramafic rocks representative of the main lithological units of the USB (Appendix A1). Most Ukaliq ultramafic rocks are distinguished by high Al/Ti and low Gd/Yb ratios and, overall, are compositionally similar to Al-enriched komatiites (Appendix A1) (Arndt et al., 2008). Their high degree of serpentinization and metasomatism expected to occur during hydrothermal alteration renders these rocks poorly suited for ^{147}Sm – ^{143}Nd studies. Thus, with the exception of one relatively well preserved pyroxenite, and two hornblendites sampled near the top of the main ultramafic body, this category of rock samples is not further considered in this study.

Mafic lithologies of the USB display a wide compositional range, with $\text{SiO}_2 = 46$ – 53 wt%, $\text{MgO} = 7$ – 12 wt% and $\text{CaO} = 4$ – 12 wt% (Fig. 2, Appendix A2). Most samples define a trend of decreasing incompatible elements (e.g. ΣREE) with increasing SiO_2 content (Fig. 2), which cannot be described as a magmatic differentiation trend and suggests the presence of distinct primary magma compositions. The major and trace element characteristics, in conjunction with petrographic examination of thin sections, contribute to distinguishing four subtypes of mafic rocks within this outcrop, hereafter referred to as *tholeiitic*, *transitional*, *boninitic* and *enriched*. The main characteristics of these four groups are illustrated in plots of Al/Ti versus selected major and trace elements in Fig. 2, and can be summarized as follows:

Tholeiitic lavas ($N = 9$) have low SiO_2 content (46–49 wt%) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ratios ranging from 10 to 20. With the exception of one specimen with anomalously high SiO_2 , this group is fairly homogeneous, with $\text{CaO} \approx 10$ wt%, $\text{MgO} \approx 8$ wt%, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 15$ wt% and $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 12$ – 15 wt%. Despite low silica contents, samples show the highest overall abundance of incompatible elements, with $\Sigma\text{REE} = 25$ – 60 ppm and $\text{TiO}_2 = 0.7$ – 1.3 wt%, consistent with derivation of their parent magma from a relatively fertile mantle source. Samples from this group have flat chondrite-normalized REE patterns (Appendix A2), exhibit a slight depletion in LILE and show little or no HFSE anomaly.

Boninitic lavas ($N = 5$), in contrast, have markedly higher SiO_2 content (50–53 wt%) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ratios (27–30) associated with low CaO (5 wt%) and high MgO (12 wt%) contents. This group has the lowest overall abundance of incompatible elements ($\Sigma\text{REE} = 20$ – 30 ppm, $\text{TiO}_2 = 0.5$ wt%), is markedly enriched in Cr (up to 800 ppm), and exhibits a concave upward trace element pattern with sub-chondritic $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ and superchondritic $(\text{La}/\text{Sm})_N = 1.5$ – 1.9 . Trace element patterns show pronounced negative Nb–Ta anomalies ($(\text{Nb}/\text{Th})_N \approx 0.3$), and slight excesses of Zr compared to the adjacent REE. The major and trace element characteristics of this group are reminiscent of modern low-Ca boninites (Crawford et al., 1989), although only 2 out of 5 samples have SiO_2 contents high enough to classify as *sensu stricto* boninites according to the IUGS nomenclature (Le Bas, 2000).

Intermediate between tholeiitic and boninitic lavas, the ‘*transitional*’ group ($N = 5$) is characterized by $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ratio typically ranging between 20 and 25, and SiO_2 content between 48 and 50 wt%. Samples from this group exhibit low Nb/Th and high Th/Yb ratios similar to the boninitic lavas, and their major element composition is essentially identical to the tholeiitic group, albeit with lower TiO_2 (and ΣREE) contents suggestive of a more refractory mantle source.

Lastly, a single specimen (IN12032), hereafter referred to as *enriched metabasalt*, is characterized by high SiO_2 (52 wt%), together with high REE content ($\Sigma\text{REE} = 52$ ppm), and a marked enrichment in LILE ($(\text{Th}/\text{Yb})_N = 5.9$). The sample displays negative

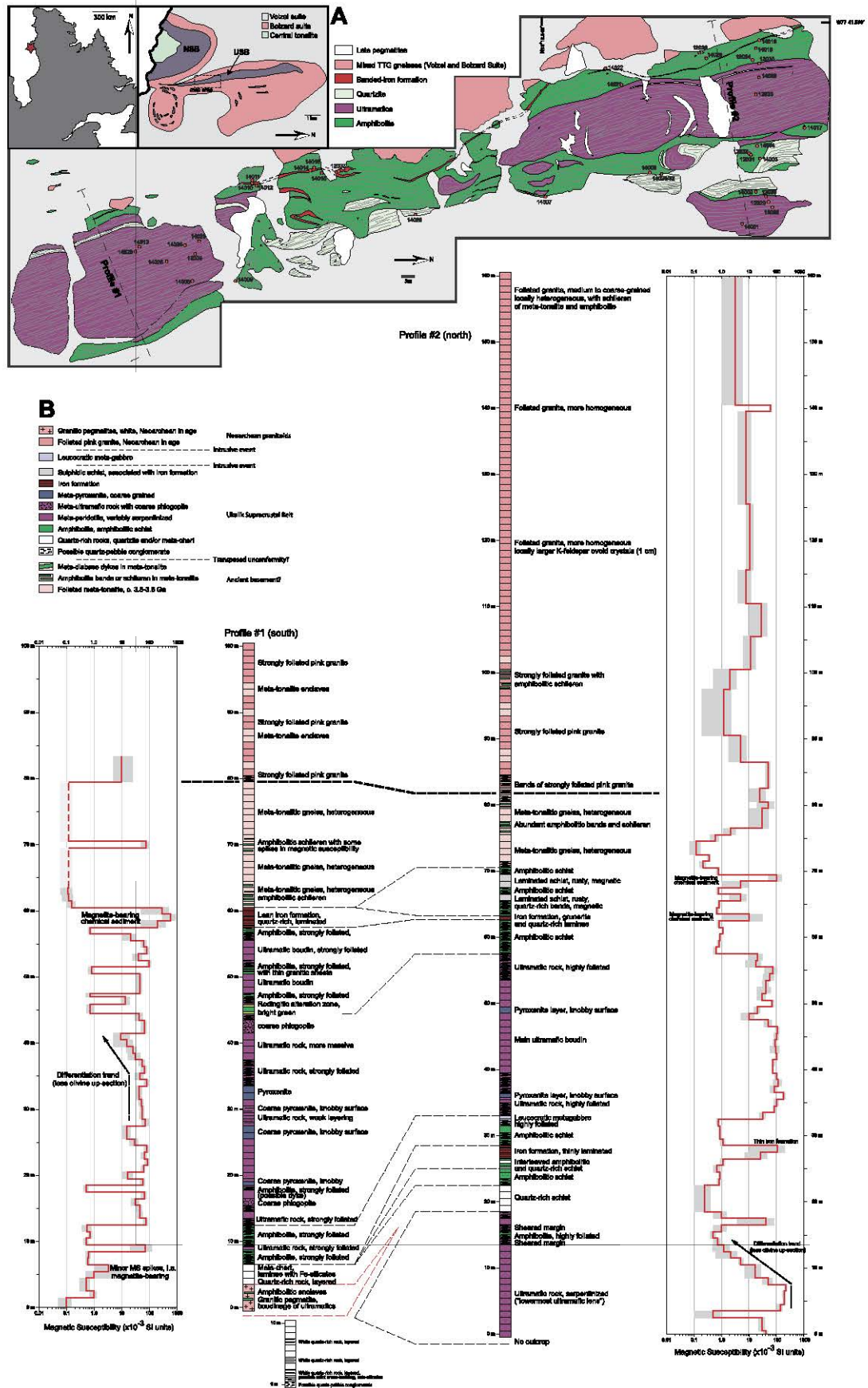


Fig. 1. (A) Geographical location and geological map of the southern part of the Ukalik supracrustal belt showing the main lithological units and sampling sites. GPS coordinates for samples analyzed in this study are provided in the electronic supplement. (B) Lithological sections and magnetic susceptibility profiles across the Ukalik belt. (For interpretation of the colors in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

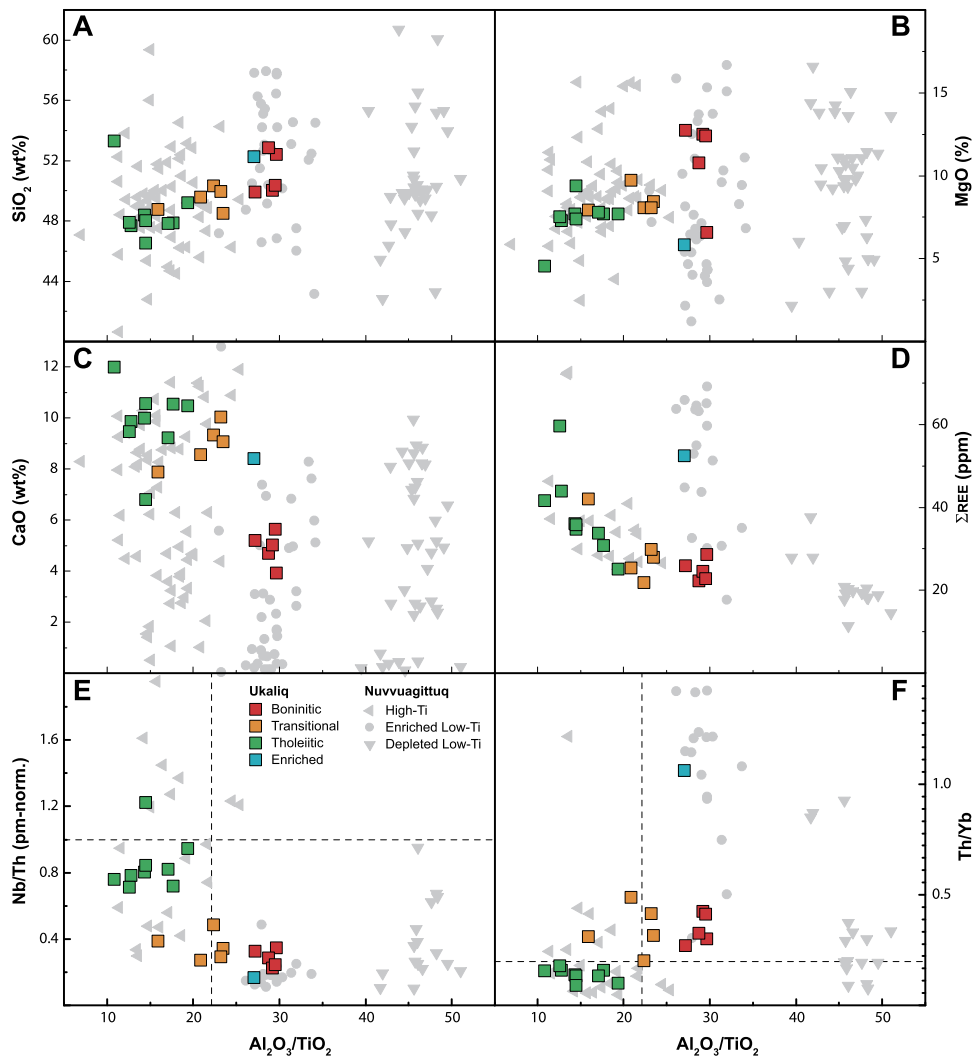


Fig. 2. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ vs selected major and trace element in mafic lavas of the Ukaliq and Nuvvuagittuq supracrustal belts. Data for the Ukaliq belt are available in electronic supplement. Nuvvuagittuq data are compiled from the literature (Cates and Mojzsis, 2007; Cates et al., 2013; O’Neil et al., 2007, 2008, 2011). (For interpretation of the colors in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

Nb and Ti anomalies reminiscent of magmas from modern calc-alkaline series, although its FeO/MgO ratio of 1.6 does not place it unambiguously within the calc-alkaline field of the Miyashiro diagram. As will be discussed later (section 5), the major and trace element chemistry of this sample points either towards assimilation of a tonalitic contaminant at crustal level, or metasomatic enrichment of a depleted mantle source by tonalitic melts.

Overall, the geochemistry of Ukaliq amphibolites closely resembles that described for “metabasalts” in Nuvvuagittuq. Tholeiitic and transitional amphibolites from our outcrops would fall into what has been termed in the NSB as the “High-Ti” group, while the enriched and boninitic lavas are similar to the “enriched low-Ti” and “depleted low-Ti” groups, respectively (O’Neil et al., 2011). Ukaliq lavas, therefore, appear to bear some relation to the cummingtonite–amphibolites at Nuvvuagittuq. They nevertheless display less compositional heterogeneity, most likely reflecting a different alteration history, than their respective equivalents in the NSB. Specifically, the exposed lithologies show no evidence for secondary loss of Ca and Na (Fig. 2C), suggesting that the hydrothermal event proposed to have mobilized all but the most immobile elements in NSB mafic protoliths (Cates et al., 2013) did not affect the Ukaliq rocks. While our USB samples show local evidence for secondary silicification and metasomatism, they define coherent compositional fields, which we conclude are more likely than

the highly altered NSB cummingtonite–amphibolites to reflect primary characteristics of their parent magmas.

3.2. Chemical sediments (Quartzites and BIFs)

Magnetite-bearing rocks of chemical sedimentary origin occur both on the eastern side of the sequence, as a discontinuous Si-rich layer locally grading into cherty units, and on the western side, as a nearly continuous 50 cm–1 m wide Fe-rich layer of probable BIF protolith interleaved with mafic rocks (Fig. 1). The specimen sampled on the eastern side has high SiO_2 content (89 wt%) and low Fe_2O_3 (8.5 wt%), with all other oxides below or equal to 1 wt%. BIFs sampled on the western side have high Fe_2O_3 contents (35–70 wt%), $\text{MgO} = 4\text{--}7$ wt% and $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.6\text{--}2$ wt%. All samples display shale-normalized REE + Y patterns typical of Archean marine sediments, marked by a depletion of LREE compared to HREE, small positive Eu anomalies and elevated Y/Ho ratios (Fig. 3).

4. Results

$^{146,147}\text{Sm}\text{--}^{142,143}\text{Nd}$ results for 21 amphibolites, 2 hornblendites, 1 pyroxenite, 14 granitoid gneisses and 11 chemical sediments of the Ukaliq belt and surrounding Innuksuac complex are summarized in Table 1 and Fig. 4. Individual analyses for sam-

Table 1
 $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ results for volcanic, plutonic and sedimentary rocks of the Ukalik belt and Innuksuac complex.

Sample	Lithology/Group	U–Pb age (Ma)	^{144}Nd (nM/g)	[Nd] (ppm)	^{147}Sm (nM/g)	[Sm] (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	\pm (2 S.E.) (10^{-6})	$\epsilon^{143}\text{Nd}_i^a$	T_{DM} (Ga)	$\mu^{142}\text{Nd}$	\pm (2 S.E.)
IN14004	Am/Tholeiitic		13.1	7.95	2.69	2.70	0.2049	0.512818	3.56	−0.6	8.7	−3.2	0.5
IN14012	Am/Tholeiitic		13.6	8.23	2.67	2.68	0.1965	0.512675	3.44	0.6	4.0	−3.4	3.4
IN14016	Am/Tholeiitic		11.4	6.90	2.28	2.29	0.2003	0.512765	3.16	0.6	4.2	−1.3	3.1
IN14022	Am/Tholeiitic		10.9	6.63	2.20	2.21	0.2011	0.512777	3.22	0.4	4.5	−2.0	2.9
IN14019	Am/Tholeiitic		7.91	4.80	1.65	1.66	0.2089	0.512951	2.60	0.0	−1.0	−1.3	1.7
IN14009	Am/Tholeiitic		11.5	6.94	2.28	2.29	0.1990	0.512711	7.77	0.1	4.6	0.1	1.7
IN12015	Am/Tholeiitic		10.1	6.15	1.96	1.96	0.1928	0.512633	2.87	1.6	3.4	−0.3	0.7
IN12018	Am/Tholeiitic		9.23	5.59	1.81	1.81	0.1960	0.512668	3.11	0.7	3.9	0.6	3.0
IN14002	Am/Tholeiitic		19.8	12.00	3.39	3.40	0.1771	0.512240	3.67	1.6	3.6	−0.5	2.2
IN14003	Am/Trans.		11.9	7.23	2.14	2.15	0.1794	0.512293	2.78	1.5	3.6	−4.0	2.9
IN12013	Am/Trans.		8.46	5.13	1.56	1.57	0.1847	0.512353	6.02	0.1	4.1	−3.9	0.8
IN14007	Am/Trans.		8.50	5.15	1.62	1.63	0.1906	0.512503	2.91	0.1	4.2	−3.9	3.6
IN14015	Am/Trans.		6.52	3.95	1.26	1.26	0.1931	0.512518	3.21	−0.8	4.7	−5.2	3.8
IN14017	Am/Trans.		7.57	4.59	1.49	1.49	0.1964	0.512619	2.95	−0.4	4.7	−3.2	4.5
IN14032	Am/Boninitic		7.38	4.48	1.26	1.26	0.1700	0.512016	3.51	0.6	3.8	−4.5	3.0
IN14029	Am/Boninitic		5.62	3.41	1.04	1.04	0.1841	0.512259	4.01	−1.5	4.6	−3.7	3.1
IN14006	Am/Boninitic		7.00	4.24	1.29	1.29	0.1844	0.512319	2.60	−0.5	4.2	−3.8	3.2
IN12031	Am/Boninitic		6.66	4.04	1.20	1.20	0.1789	0.512097	5.61	−2.1	4.6	−3.4	3.6
IN12034	Am/Boninitic		6.31	3.83	1.11	1.11	0.1754	0.512101	6.72	−0.3	4.1	−5.4	1.6
IN12032	Am/Enriched		15.6	9.44	2.35	2.36	0.1507	0.511399	3.45	−2.1	4.2	−9.4	2.8
IN14020	Aum		22.5	13.63	3.98	4.00	0.1771	0.512181	4.22	0.4	3.9	−1.0	0.4
IN12036	Aum		13.0	7.90	2.67	2.68	0.2053	0.512875	4.08	0.3	6.5	−0.6	0.5
IN14011	Aum		5.34	3.24	1.02	1.02	0.1906	0.512444	3.10	−1.0	4.7	−0.9	3.5
IN12012	TTG	3652	40.6	24.61	4.37	4.38	0.1076	0.510387	2.70	−2.6	3.90	−5.1	1.3
IN12041	TTG	3550	27.2	16.46	3.03	3.04	0.1117	0.510589	4.06	−1.7	3.75	0.8	3.5
IN12014	TTG	3550	44.5	26.97	3.36	3.37	0.0756	0.510088	1.96	5.1	3.30	−7.7	2.8
IN12017	TTG	3598	21.8	13.22	2.26	2.27	0.1038	0.510387	3.28	−1.4	3.76	−5.5	3.7
IN12053	TTG	3412	23.2	14.04	2.82	2.83	0.1217	0.510976	3.35	0.0	3.51	−3.9	3.2
IN12042	TTG	3492	24.7	15.00	2.00	2.01	0.0809	0.509852	3.22	−2.8	3.72	−3.9	4.6
IN12027	TTG	3519	12.5	7.59	1.50	1.50	0.1197	0.510725	2.84	−3.0	3.85	−5.4	1.8
IN12046	TTG	3483	44.9	27.23	3.89	3.91	0.0867	0.510144	2.08	0.1	3.53	−8.2	4.0
IN12050	TTG	3437	20.6	12.46	1.66	1.66	0.0807	0.510000	2.23	−0.7	3.54	−4.7	5.1
IN12016	Granite	2706	24.5	14.83	3.38	3.39	0.1381	0.511352	3.63	−5.3	3.52	−1.5	3.1
IN12054	Granite	2720	93.8	56.83	5.95	5.97	0.0635	0.510030	2.61	−4.9	3.09	0.7	3.3
IN12037	BIF (Ukalik)		7.76	4.702	1.21	1.216	0.1562	0.511585	4.30	−2.4	4.07	−2.8	3.2
IN14010	BIF (Ukalik)		7.35	4.453	1.07	1.070	0.1452	0.511408	2.86	0.8	3.78		
IN14014	BIF (Ukalik)		11.6	7.011	1.75	1.754	0.1512	0.511465	3.18	−1.0	4.03	−2.4	2.1
IN14018	BIF (Ukalik)		12.4	7.545	1.87	1.881	0.1506	0.511528	3.76	0.5	3.82		
IN14027	BIF (Ukalik)		1.01	0.612	0.15	0.150	0.1480	0.511305	4.78	−2.6	4.21	−1.8	3.7
IN14028	BIF (Ukalik)		74.7	0.453	0.10	0.105	0.1399	0.511497	3.24	5.1	3.29	−0.4	3.3
IN08030	BIF (Nuvvuagittuq)		0.94	0.572	0.20	0.205	0.2165	0.512676	3.67	−8.9	−4.81	−3.7	3.2
IN05007	BIF (Nuvvuagittuq)		2.21	1.340	0.33	0.332	0.1497	0.511696	3.12	4.4	3.33	−2.4	3.0
IN05010	BIF (Nuvvuagittuq)		2.76	1.674	0.37	0.372	0.1344	0.511273	2.96	3.6	3.50	−2.6	1.0
IN08026	BIF (Nuvvuagittuq)		3.30	2.003	0.50	0.505	0.1524	0.511500	2.74	−0.8	4.02	−2.4	3.1
IN08032	BIF (Nuvvuagittuq)		0.44	0.269	0.10	0.106	0.2387	0.513218	6.72	−9.1	1.24		
GR04-20	BIF (Isua)		1.71	1.039	0.20	0.198	0.1151	0.511042	3.20	7.6	3.15	−4.1	4.2
IFG	BIF (Isua)		2.66	1.615	0.37	0.376	0.1405	0.511311	2.65	0.6	3.73	−1.6	1.4
GR04-048	BIF (Isua)		2.47	1.497	0.31	0.311	0.1256	0.511010	3.33	1.9	3.61	−1.5	3.7

^a Initial $\epsilon^{143}\text{Nd}$ are calculated assuming a deposition age of 3.75 Ga for the Ukalik and Nuvvuagittuq BIFs and volcanic rocks, and 3.7 Ga for Isua samples.

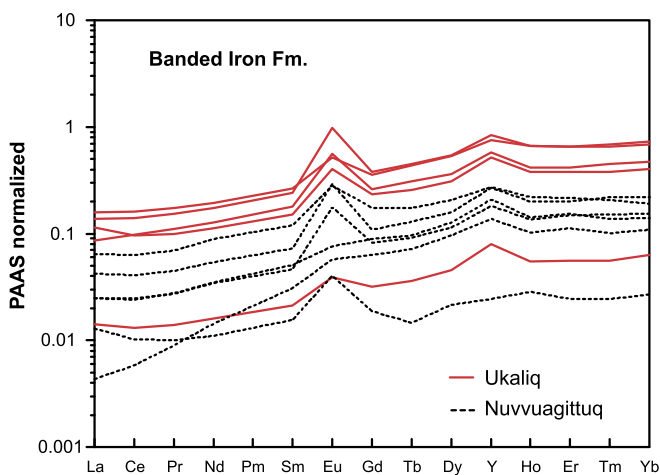


Fig. 3. Shale-normalized REE + Y patterns for Ukalik and Nuvvuagittuq BIFs analyzed in this study. PAAS: Post-Archean Australian Shale. (For interpretation of the colors in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

ples and standards, as well as analytical methods employed for ^{147}Sm – ^{143}Nd and ^{142}Nd analyses are provided in Appendices A3–A4. Reproducibility of the JNdi standard during the course of this study was on average of ± 3 ppm (2 S.D.) (Appendix A3). Variations of the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, noted as $\mu^{142}\text{Nd}$, are expressed as relative deviations (in ppm) with regards to the JNdi standard. Variations of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio are expressed using the conventional ϵ notation, after normalization to the CHUR value (Bouvier et al., 2008). Throughout the paper, ^{146}Sm – ^{142}Nd ages are calculated using an initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ ratio of 0.0082 and a half-life of 103 Ma (Meissner et al., 1987; Marks et al., 2014). Alternative ages calculated using a half-life of 68 Ma for ^{146}Sm (Kinoshita et al., 2012) are also provided in parenthesis, in which case the initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ ratio was adjusted to 0.0094. Unless stated otherwise, errors are quoted as 2 standard deviations (S.D.).

4.1. Amphibolites and ultramafic rocks

As shown in Fig. 4, each group of mafic/ultramafic rocks is characterized by a distinct and internally homogeneous ^{142}Nd sig-

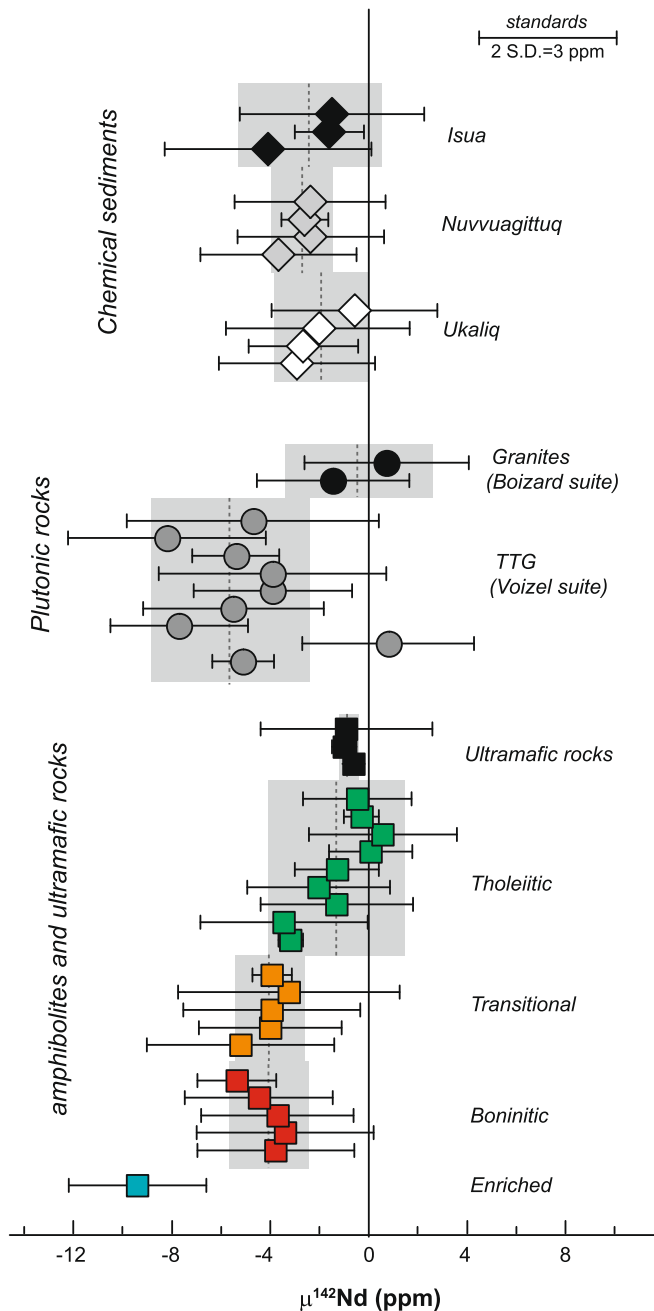


Fig. 4. Summary of ^{142}Nd results for volcanic rocks, plutonic rocks and chemical sediments analyzed in this study. Errors for individual analyses (or individual samples) are given as 2 S.E. Grey fields represent 2 S.D. errors on averages obtained for each lithologic type or location. (For interpretation of the colors in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

nature. Tholeiitic and ultramafic lavas have $\mu^{142}\text{Nd}$ within error of the modern mantle value, at -1.3 ± 2.8 ppm and -0.8 ± 0.4 ppm, respectively. In contrast, the boninitic and transitional lavas exhibit similar negative effects at -4.1 ± 1.6 ppm and -4.7 ± 2.8 ppm. Lastly, the enriched amphibolite (IN12032) exhibits the lowest $\mu^{142}\text{Nd}$ signature at -9.4 ± 3 ppm. When plotted in a $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs Sm/Nd space (Fig. 5A), mafic rocks define a rough positive correlation which, if considered as an isochron relationship, yields an apparent emplacement age of 4215^{+50}_{-76} Ma (or 4321^{+33}_{-50} Ma using $T_{1/2} = 68$ Ma). This result is similar to that obtained from mafic samples of the NSB (O'Neil et al., 2008; Roth et al., 2013), confirming the close relationship between Ukaliq and Nuvvuagittuq.

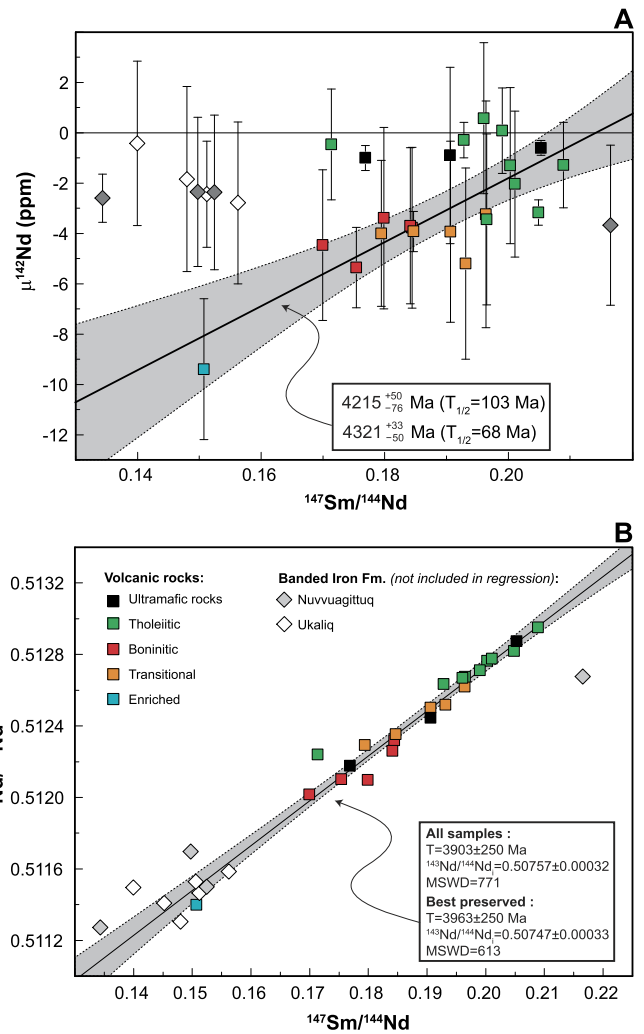


Fig. 5. (A) ^{146}Sm – ^{142}Nd results for volcanic and sedimentary rocks of the Ukaliq and Nuvvuagittuq belts, plotted in a conventional isochron diagram. The gray field represents the 2 S.D. error envelope for the regression on mafic lavas (Sample IN14002 is excluded from regression). (B) ^{147}Sm – ^{143}Nd errorchron obtained on volcanic rocks of the Ukaliq belt. Both regressions are calculated using Isoplot (Ludwig, 1991). (For interpretation of the colors in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

The ^{147}Sm – ^{143}Nd results obtained from Ukaliq lavas (Fig. 5B) show substantial excess scatter and, overall, provide an imprecise date of 3903 ± 250 Ma. Eliminating samples showing signs of secondary alteration, silicification or K-metasomatism results in a slightly older age estimate at 3963 ± 250 Ma. As for the ^{146}Sm – ^{142}Nd array, the slope of the ^{147}Sm – ^{143}Nd errorchron is largely controlled by the enriched amphibolite; disregarding this sample yields a younger age of 3735 ± 320 Ma that resembles U–Pb zircon geochronology for the oldest gneissic components of the NSB (Cates and Mojzsis, 2007). Regressions obtained by pooling together samples with identical $\mu^{142}\text{Nd}$ yield imprecise but similar Eoarchean dates at 3588 ± 410 Ma (tholeiitic and ultramafics) and 3677 ± 480 Ma (transitional and boninitic). Hence, the ^{147}Sm – ^{143}Nd systematics do not substantiate a Hadean emplacement age for Ukaliq lavas.

4.2. Plutonic rocks

Tonalitic gneisses sampled in the vicinity of Ukaliq have zircon U–Pb ages ranging from 3.45 Ga to 3.65 Ga, and ^{147}Sm – ^{143}Nd model ages (T_{dm}) ranging from 3.3 to 3.9 Ga. With the exception of IN12014, all TTG gneisses have negative $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i$ ranging from

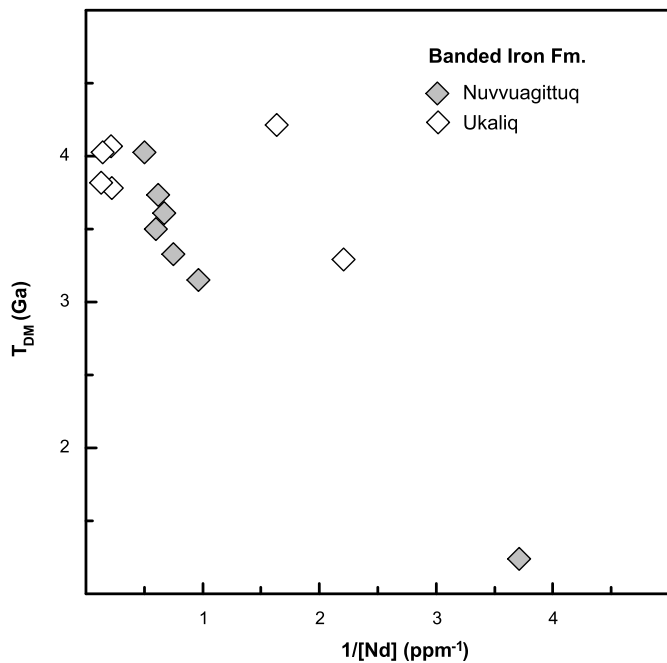


Fig. 6. Depleted Mantle model ages (T_{DM}) for BIFs of the Ukaliq and Nuvvuagittuq belts. Note that most samples show a trend of decreasing model ages with decreasing Nd content, consistent with open system behavior during late metamorphic events. Samples with high Nd abundances from the Ukaliq belt define a narrower age range, consistent with closed-system behavior since 3.8–4 Ga.

0 to -3 , and all but one sample have negative $\mu^{142}\text{Nd}$ averaging -5.6 ± 3.2 ppm. On the other hand, Neoproterozoic granites have $\mu^{142}\text{Nd}$ within error of the modern terrestrial value, despite negative $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i$ indicative of a crustal precursor. These results confirm the presence of an inherited Hadean component in the Voisil suite, as previously reported by O’Neil et al. (2008) and Roth et al. (2013). This Hadean component, however, does not appear to have been involved in later magmatic events in the area.

4.3. Rocks of chemical sedimentary origin

New $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ analyses for magnetite-bearing rocks of probable BIF protolith from the Nuvvuagittuq, Ukaliq and Isua supracrustal belts are summarized in Fig. 4. Nuvvuagittuq BIFs define an imprecise date of 2719 ± 610 Ma, similar to a two-point isochron age, suggesting at least partial isotopic equilibration on a whole-rock scale during metamorphism associated with assembly of NESP terranes in the Neoproterozoic (Cates and Mojzsis, 2009). Disturbance of the ^{147}Sm – ^{143}Nd chronometer in NSB samples with low Nd contents is also evidenced by highly scattered model ages (Fig. 6) which prevents determination of a deposition age using this method. From another standpoint, four USB samples with markedly higher Nd contents yield homogeneous model ages at 3.78–4.07 Ga, similar to the ^{147}Sm – ^{143}Nd age derived from mafic/ultramafic samples. Despite variably disturbed ^{147}Sm – ^{143}Nd systematics, all samples from Ukaliq and Nuvvuagittuq present identical $\mu^{142}\text{Nd}$ within errors of the terrestrial value, at -1.9 ± 2.1 and -2.7 ± 1.3 ppm, respectively. As shown in Fig. 5A, BIFs from Ukaliq and Nuvvuagittuq do not plot on the ^{146}Sm – ^{142}Nd array defined by volcanic rocks. Their $\mu^{142}\text{Nd}$ is constant, irrespective of their Sm/Nd ratio, and identical to that inferred for the Eoarchean ocean from our analyses of Isua BIFs ($\mu^{142}\text{Nd} = -2.4 \pm 3$ ppm). Thus, despite their stratigraphic relationships with mafic lavas carrying the ^{142}Nd anomalies, chemical sediments in the Ukaliq/Nuvvuagittuq belts show no evidence for in situ decay of ^{146}Sm that would be expected from a Hadean deposition age.

5. Discussion

5.1. Radiogenic vs. inherited ^{142}Nd anomalies

The apparent ^{146}Sm – ^{142}Nd and ^{147}Sm – ^{143}Nd ages derived from magmatic rocks of the USB, while somewhat less discordant than those obtained for Nuvvuagittuq, remain subject to the same ambiguities raised by previous investigations of the NSB. Since magmas derived from sources with different $\mu^{142}\text{Nd}$ would also have distinct initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios, all ^{147}Sm – ^{143}Nd ages obtained from Ukaliq and Nuvvuagittuq lavas are inherently problematic. Contamination of Eoarchean magmas by a Hadean enriched component would, in fact, generate mixing lines with positive slopes in both the ^{146}Sm – ^{142}Nd and ^{147}Sm – ^{143}Nd isochron plots. Therefore, even the near-concordant Hadean dates derived from filtered subsets of mafic rocks by O’Neil et al. (2012) are ambiguous, consistent either with a Hadean emplacement age or the presence of an inherited component within younger lavas. The geochronological significance of any Sm–Nd results for these rocks is further obscured by the fact that the major and trace element variability observed in mafic lavas, and therefore most of the observed spread in Sm/Nd, is not primarily controlled by magmatic differentiation but most likely by source heterogeneities (Section 5.3). These observations preclude a straightforward age determination from either the ^{146}Sm – ^{142}Nd or ^{147}Sm – ^{143}Nd chronometers. Examination of the fine structure of the $^{142,143}\text{Nd}$ signal, however, reveals several key features that consistently point towards an inherited origin for the negative anomalies in Ukaliq lavas. First, ^{147}Sm – ^{143}Nd regressions obtained by pooling samples with identical $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (and, arguably, identical initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$), yield imprecise but clearly younger ages than that obtained from the ^{146}Sm – ^{142}Nd array (Section 4.1). Second, the presence of ^{142}Nd anomalies appears to be mainly restricted to lavas with boninitic affinities, suggesting derivation from a metasomatically enriched mantle source (section 5.3). In contrast, tholeiitic and ultramafic rocks have constant $\mu^{142}\text{Nd}$ irrespective of their Sm/Nd ratio (Fig. 5A). Lastly, our results on chemical sediments of the USB and NSB are difficult to reconcile with a Hadean emplacement age. BIFs have low Sm/Nd ratios that reflect on the predominantly crustal origin of REE in seawater (e.g. Mloszewska et al., 2013), so that deposition before 4.1 Gyr ago is expected to have resulted in the production of significant ^{142}Nd anomalies (typically -10 ppm for a 4.25 Ga deposition age). The BIFs of the USB and NSB, however, show no statistically resolvable effect. Their $\mu^{142}\text{Nd}$ is indistinguishable from the signature of Eoarchean seawater, as inferred from the Isua BIFs analyses. We conclude that this observation is inconsistent with deposition of BIF protoliths at a time when ^{146}Sm was still extant.

The lack of ^{142}Nd anomalies in chemical sediments of the Ukaliq/Nuvvuagittuq belts has implications for the geochronology of supracrustal enclaves in the Innuksuac complex. Chemical sediments in both belts are stratigraphically interleaved with mafic lavas carrying variable ^{142}Nd anomalies (Mloszewska et al., 2012; O’Neil et al., 2011). Further, field observations revealed no evidence for tectonic intercalation of the BIFs within the associated mafic/ultramafic sequences. Hence, the lack of unradiogenic effects despite low Sm/Nd ratios characterizing these lithologies cannot be explained by late sedimentation on a pre-existing Hadean mafic crust. While samples with low Nd content show evidence for late disturbance of the ^{147}Sm – ^{143}Nd system, the Ukaliq BIFs with high Nd content yield Eoarchean model ages consistent with U–Pb zircon geochronology, and show no compelling evidence for isotopic resetting during Neoproterozoic metamorphism. Thus, while it is difficult to entirely disprove the possibility of open system behavior of the ^{146}Sm – ^{142}Nd system in BIFs, we believe that the similarity between Isua, Ukaliq and Nuvvuagittuq samples is more than mere coincidence. The most plausible interpretation is that chemical

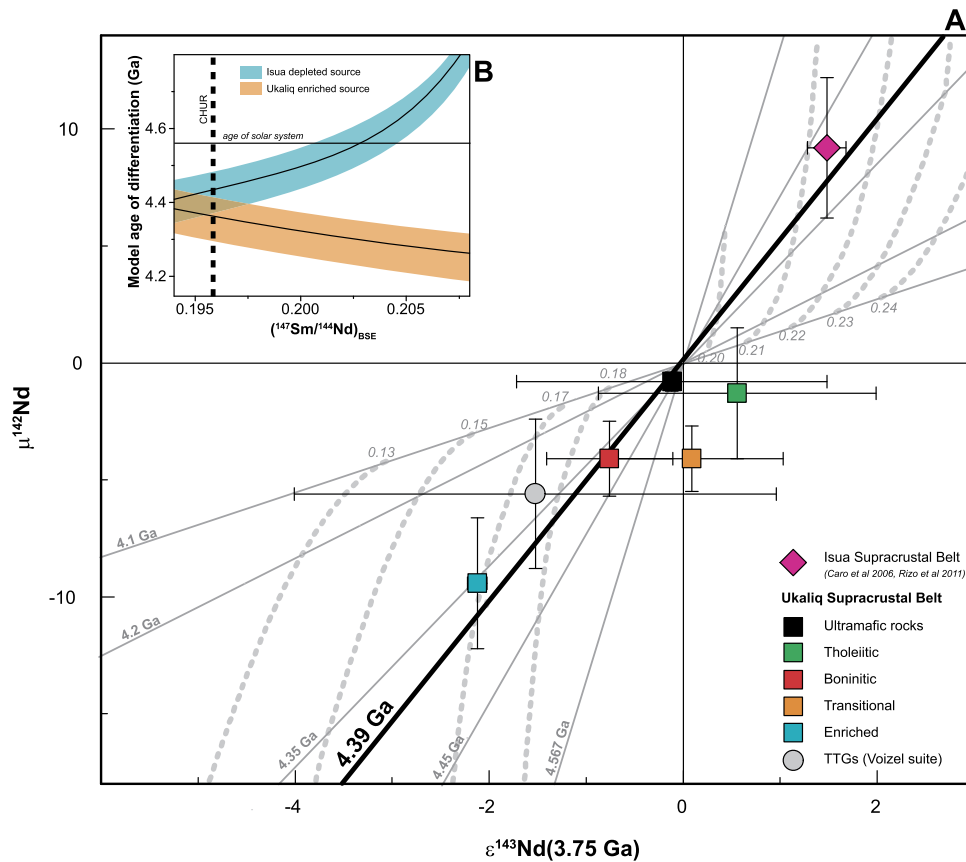


Fig. 7. (A) Coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics for magmatic rocks of the Ukalik belt and surrounding TTGs of the Voizel suite. The $^{142,143}\text{Nd}$ systematics of Isua supracrustal belt (3.7–3.8 Ga; Caro et al., 2006) are shown for comparison. The dashed curves represent loci of constant $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{source}}$ ratios, ranging from 0.13 to 0.24, in the Hadean source. Solid lines are loci of constant model ages, ranging from 4.1 Ga to 4.567 Ga. The thick black line represents a linear regression including Isua and Ukalik data. (B) Dependence of the calculated model ages for Isua and Ukalik sources on the BSE Sm/Nd ratio. All ages are calculated using a half-life of 103 Ma for ^{146}Sm . Ages calculated using a half-life of 68 Ma are provided in the text. (For interpretation of the colors in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

sediments that are found interleaved within the Ukalik/Nuvvuagittuq sequences deposited at a time when ^{146}Sm was extinct, from an Eoarchean ocean isotopically identical to, or possibly slightly less radiogenic than the modern mantle. Given their stratigraphic relationship with the surrounding mafic lava flows, the lack of unradiogenic effects in BIFs strengthens the case for an inherited origin of the ^{142}Nd anomalies in volcanic rocks of the Innuisuc complex.

5.2. Age of the Hadean enriched reservoir

Due to the short lifetime of ^{146}Sm , the presence of ^{142}Nd heterogeneities in Ukalik/Nuvvuagittuq lavas constitutes straightforward evidence that Hadean material was involved in the genesis of the oldest components of the Inukjuak domain. More quantitative age constraints cannot be derived from the slope of the ^{146}Sm – ^{142}Nd array, as the latter reflects a mixture of Hadean and Eoarchean components and is therefore chronologically meaningless. Nevertheless, a model age of differentiation can be derived for the Hadean enriched precursor, using a combination of the ^{146}Sm – ^{142}Nd and ^{147}Sm – ^{143}Nd chronometers (e.g. Caro, 2011). Model age calculations using the coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ system have the advantage of being solely based on the isotopic composition of the rocks and do not rely on their Sm/Nd ratios. Using a simple set of chronometric equations, $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics can provide a model age of differentiation (T_d) and an estimate of the time-integrated $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the reservoir in which the ^{142}Nd anomaly was initially produced.

Following previous $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ studies, we make the simplifying assumption that the Hadean reservoir carrying the ^{142}Nd anomaly was generated at time T_d from an initially primitive mantle, and subsequently evolved as closed system until it was sampled in the Eoarchean, when ^{146}Sm was no longer extant. We consider an eruption age of 3.75 Ga for Ukalik lavas, as inferred from previous U–Pb zircon studies in the NSB (Augland and David, 2015; Cates and Mojzsis, 2007; Cates et al., 2013; David et al., 2006), and use the composition of IN12032 ($\mu^{142}\text{Nd} = -9.8$ ppm and $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i = -2$) as the closest approximation of the Hadean component. With these input parameters, the model age of differentiation for the Ukalik enriched source is estimated to be $4.36^{+0.05}_{-0.06}$ Ga (or $4.44^{+0.03}_{-0.04}$ Ga using a 68 Ma half-life for ^{146}Sm). By comparison, the Isua mantle source is estimated to have differentiated $4.42^{+0.05}_{-0.06}$ Ga ago (Caro et al., 2006; Rizo et al., 2011), which is only marginally older than the estimated age of crystallization of the lunar magma ocean, at $4.39^{+0.016}_{-0.014}$ Ga (McLeod et al., 2014). As shown in Fig. 7, a regression including the $^{142,143}\text{Nd}$ data for Ukalik and Isua supracrustal belts yields an age of $4.39^{+0.04}_{-0.035}$ Ga, which is similar to the model age derived from IN12032 and virtually identical to the estimated age of differentiation of the lunar mantle.

It is important to recognize that the chronological information derived from $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics is a model age and, as such, depends on the compositional model assumed for the Bulk Silicate Earth (BSE). The ages provided above were calculated assuming that the BSE has a chondritic Sm/Nd ratio ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1960$, Bouvier et al., 2008) and a $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio identical to that of the modern mantle (i.e. $\mu^{142}\text{Nd}_{\text{BSE}} = 0$). However, alterna-

tive models involving slightly superchondritic Sm/Nd compositions have been proposed based on the meteoritic ^{142}Nd record (e.g. Boyet and Gannoun, 2013; Caro et al., 2008; Jackson and Jellinek, 2013; O'Neill and Palme, 2008; Qin et al., 2011; Caro, 2015). As shown in Fig. 7B, a superchondritic Sm/Nd ratio for the BSE would tend to generate older model ages for the Isua depleted source, and younger ages for the Ukalik enriched source. Therefore, the apparent synchronous differentiation of Ukalik and Isua parent reservoirs remains, to a certain extent, model dependent. Solving this issue requires precise assessment of the role of nucleosynthetic vs. radiogenic processes in generating the chondritic ^{142}Nd signal, which is analytically challenging due to the small magnitude of the measured anomalies. Recent studies suggest that the offset between the terrestrial and chondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios may be entirely accounted for by nucleosynthetic processes (Fukai and Yokoyama, 2016; Burkhardt et al., 2016), in which case the chronological results shown in Fig. 7 would apply. A single, large-scale differentiation event ca. 4.4 Gyr ago would then best account for the $^{142,143}\text{Nd}$ signatures recorded in both the Ukalik/Nuvvuagittuq and Isua rocks.

The presence of positive ^{142}Nd anomalies in the Eoarchean mantle is generally viewed as reflecting magma ocean crystallization in the aftermath of the Moon-forming giant impact (e.g. Caro, 2011; Caro et al., 2005; Debaille et al., 2013; Bennett et al., 2007; Boyet et al., 2003). This interpretation relies on the estimated age of differentiation, which fits independently derived constraints on the timescale of terrestrial accretion, as well as the apparent decoupling of the Lu-Hf and Sm-Nd systems in the Isua mantle source; an expected outcome of Mg-perovskite crystallization in a deep magma ocean (Caro et al., 2005; Rizo et al., 2011). A synchronous differentiation of the Ukalik and Isua sources would thus imply contamination of Ukalik lavas by material derived from Earth's primordial crust, more than 600 Myr after solidification of the magma ocean. The emplacement of such long-lived, compositionally buoyant lithosphere has been theorized based on parameterized and numerical convection models (Korenaga, 2006; O'Neill et al., 2013; van Hunen and van den Berg, 2008). Due to the sparsity of Hadean components in the geological record, however, its prior existence has proved difficult to substantiate. The chronological constraints derived from $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics suggest that Hadean plates stabilized early, and could be preserved from recycling for a period of time much longer than modern oceanic plates. From a geodynamic viewpoint, this would be consistent with a regime of either stagnant-lid (O'Neill and Debaille, 2014) or sluggish plate tectonics (Foley et al., 2014; Korenaga, 2006), but is seemingly at odds with the occurrence of global resurfacing events, or any mechanism involving rapid rejuvenation of the Hadean surface. Overall, our results suggest that hotter mantle temperatures in the Hadean induced a relatively quiescent tectonic regime, characterized by inefficient lithospheric recycling and a long crustal residence time. This quiescent regime, in turn, allowed remnants of Earth's primordial crust to contribute to the genesis of continental terranes in the Eoarchean.

5.3. Composition of the Hadean enriched reservoir

We now turn from the chronological to the petrogenetic implications of our results, focusing on the nature of the Hadean protolith. Of potential importance to this issue is the observation that $\mu^{142}\text{Nd}$ in Ukalik lavas show a high degree of covariation with Th/La (Fig. 8A), a trace element ratio usually exhibiting limited variability in mafic lithologies, with the notable exception of arc magmas (Plank, 2005). As Th and La are both highly incompatible, they exhibit similar behavior during partial melting and only experience fractionation during crustal differentiation processes. As a result, the upper crust is characterized by high Th/La (0.25–0.4),

whereas MORBs and most OIBs have Th/La < 0.1 (Condie, 1993; Plank, 2005; Taylor and McLennan, 1985). Examination of the Th/La–Sm/La relationships of Fig. 8B shows that tholeiitic lavas have low Th/La irrespective of their Sm/La, as observed in modern MORBs. In contrast, lavas exhibiting ^{142}Nd anomalies show a trend of increasing Th/La with decreasing Sm/La, likely reflecting a mixing relationship between the prevalent Eoarchean mantle (or its melting products) and an enriched end-member similar to the average Archean crust. Thus, Ukalik lavas must have inherited their ^{142}Nd signature from a felsic contaminant, which would be consistent with the reworking of Hadean crustal material in the Innuskuac complex.

By 3.75 Gyr ago, a 4.36 Ga old felsic crust with $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.08$ – 0.12 would have developed a negative $\mu^{142}\text{Nd}$ of -20 to -30 ppm (Fig. 7A, model A). As shown in Figs. 8A–9, assimilation of such unradiogenic material could readily explain the compositional range of Ukalik amphibolites. Based on these relationships, the trace element composition of IN12032 can be consistently reproduced by ca. 20 wt% assimilation of a TTG contaminant with $\mu^{142}\text{Nd} = -20$ to -30 ppm (Fig. 9B–C). Hence, much of the compositional variability observed in Ukalik lavas could be accounted for by crustal contamination. It is also well established that such mechanism can generate apparent ^{147}Sm – ^{143}Nd dates (and, therefore, ^{146}Sm – ^{142}Nd dates) well in excess of true emplacement ages, as illustrated by several case studies of Archean mafic and ultramafic suites (Chauvel et al., 1985; Juteau et al., 1988).

The crustal assimilation model, however, faces several difficulties. First, despite the seemingly simple relationships of Fig. 9, neither the boninitic nor the transitional lavas can be generated by crustal contamination starting from the most primitive tholeiitic composition. This is most evident for boninitic lavas, which exhibit Mg contents higher than tholeiitic lavas, as well as lower abundances of incompatible elements despite higher SiO_2 contents. Second, the crustal assimilation model requires a contaminant with highly negative $\mu^{142}\text{Nd}$. Felsic plutonic rocks currently exposed in the vicinity of the Ukalik belt average -5.6 ± 3.2 ppm and do not represent plausible contaminants, as is evident in a plot of Th/Yb vs. $\mu^{142}\text{Nd}$ (Fig. 9B). Lastly, the negative ^{142}Nd effects observed in the surrounding Voizel TTGs would imply that their parent magmas assimilated pre-existing Hadean felsic crust in proportions ranging from 15 to 25 wt%. The reworking of older continental crust into younger generations of granitoids is not uncommon, but in the present case appears difficult to reconcile with the striking absence of inherited Hadean zircons in these heavily contaminated rocks (David et al., 2006; Cates and Mojzsis, 2007; O'Neil et al., 2013).

An alternative scenario, more consistent with the above observations, is that Ukalik lavas inherited their signature from an Eoarchean felsic component derived from a pre-existing Hadean mafic crust. In this case, the $^{142,143}\text{Nd}$ signature of Ukalik lavas would reflect that of the Hadean precursor, but their high Th/La values would represent a compositional characteristic of the felsic derivatives carrying the negative ^{142}Nd effects. A mafic precursor would be generally consistent with the compositional constraints derived from coupled Sm–Nd systematics (Fig. 7A); using the $^{142,143}\text{Nd}$ signature of the most contaminated sample, the maximum $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{srce}}$ ratio of the Hadean source is estimated to be 0.17, which falls within the compositional range of mafic/ultramafic rocks (0.15–0.20) (Condie, 1993). As shown in Fig. 8D, a 4.36 Ga old mafic crust with $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.15$ – 0.17 would have developed by 3.75 Ga a $\mu^{142}\text{Nd}$ of -10 to -15 ppm (model B), and its felsic derivatives would plot on the $\mu^{142}\text{Nd}$ –Th/La array defined by Ukalik lavas (model C, Fig. 8C). This scenario would thus satisfy trace element constraints, which require a predominantly felsic contaminant, while circumventing the issues associated with the crustal assimilation model.

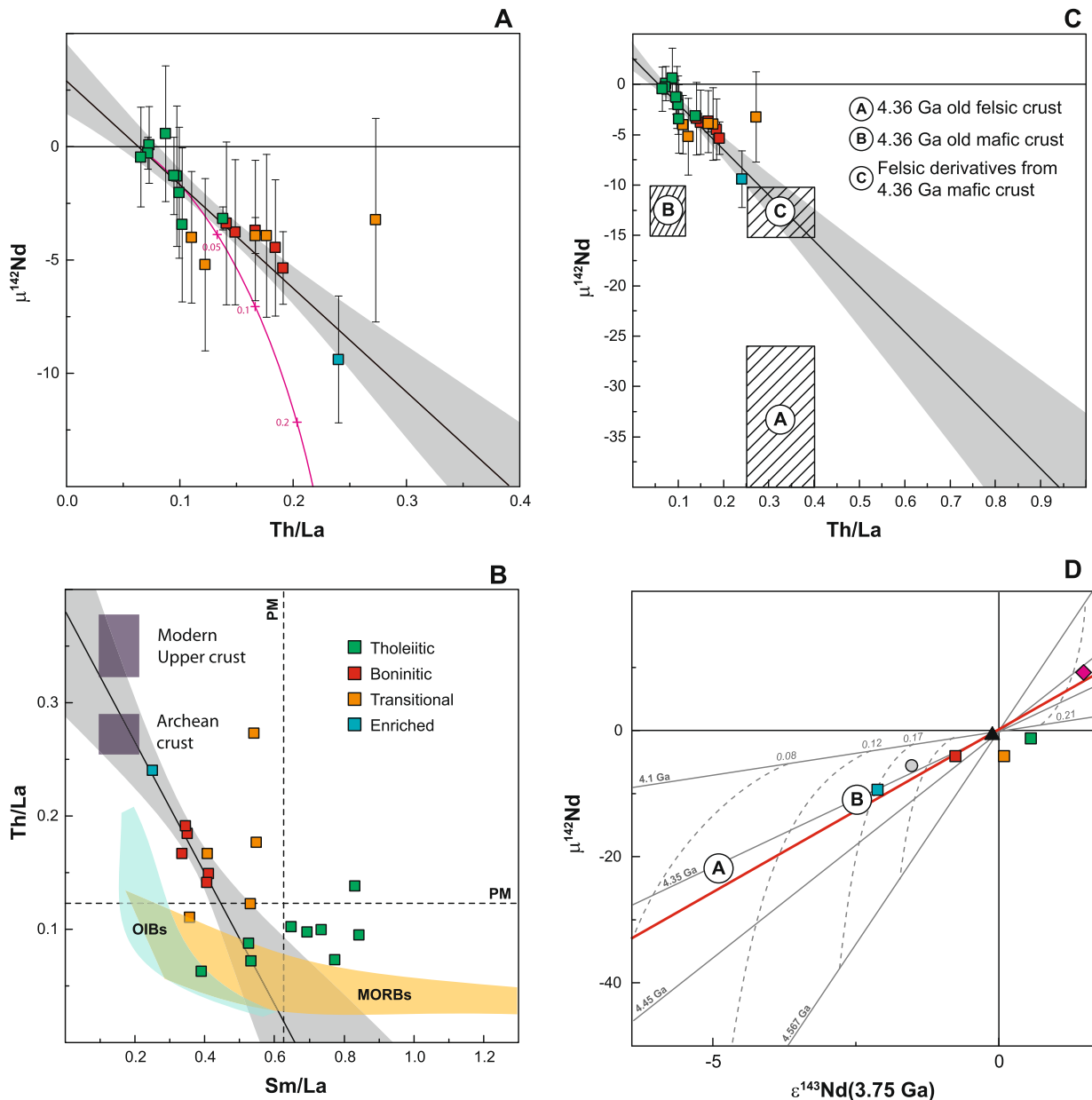


Fig. 8. (A) $\mu^{142}\text{Nd}$ vs. Th/La in amphibolites of the Ukalik belt. The gray field represents the 2 S.D. error envelope for the linear regression obtained from mafic lavas (one datapoint excluded from regression). The pink curve represents a mixing relationship between the most primitive tholeiitic composition and a crustal end-member with $\mu^{142}\text{Nd} = -30$ ppm and a Th/La ratio of 0.26, corresponding to the average Archean crust (Condie, 1993; Taylor and McLennan, 1985). Numbers in italic represent the mass fraction of assimilated felsic crust. (B) Th/La versus Sm/La in Ukalik mafic lavas. The compositional fields for modern MORBs and OIBs (Plank, 2005), as well as the Archean and modern upper continental crust (Condie, 1993; Taylor and McLennan, 1985) are shown for comparison. A linear regression through boninitic and enriched lavas intersects the average composition of the Archean crust, suggesting that the carrier of the negative ^{142}Nd anomalies was a LREE-enriched felsic component. (C) Location of the possible enriched end-members in a $\mu^{142}\text{Nd}-\varepsilon^{143}\text{Nd}$ plot. Model A shows the expected composition of 4.36 Ga old felsic crust with $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.08-0.12$ (Condie, 1993; Taylor and McLennan, 1985). Model B represents the composition of a 4.36 Ga mafic crust with $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.15-0.17$. (D) Location of proposed Hadean end-members in a $\mu^{142}\text{Nd}$ vs Th/La diagram. Model C shows the expected composition of felsic products derived from a 4.36 Ga mafic crust, after extinction of ^{146}Sm . (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The scenarios mentioned above are expected to generate identical effects with regards to trace elements. However, they differ in that a Hadean mafic precursor (and its felsic derivatives (model C)) would have less negative $\mu^{142}\text{Nd}$ than a felsic crust of the same age (model A). Consequently, a crustal contamination scenario using model C as enriched end-member would require larger amount (>40 wt%) of assimilation to account for the signature of IN12032. The $\mu^{142}\text{Nd}$ -Th/La systematics of Ukalik rocks, alternatively, could result from metasomatic enrichment of a depleted or primitive mantle reservoir, prior to extraction of their parent magmas. The isotopic signature of Ukalik lavas would then

require adding 2–10 wt% of a tonalitic contaminant with $\mu^{142}\text{Nd} = -15$ ppm to a mantle with initially primitive abundances of REE.

A key observation in support of a metasomatically enriched mantle source is the widespread occurrence of lavas with boninitic affinities in the Nuvvuagittuq/Ukalik belts. Boninites are subduction-related volcanic rocks characterized by high SiO_2 (>52 wt%), high MgO (>8 wt%) and low TiO_2 (<0.5 wt%) contents (Crawford et al., 1989; Hickey and Frey, 1982). Their characteristic U-shaped REE patterns and overall low abundances of incompatible elements are taken to reflect addition of subduction fluids/melts to a highly refractory mantle, the formation of which is generally attributed

to prior extraction of tholeiitic melts during asthenospheric up-lift associated with trench retreat or back-arc spreading (König et al., 2010; Bedard, 1999; Hickey and Frey, 1982). The presence

of lavas sharing the geochemical characteristics of modern boninite/tholeiite associations in the NSB has been emphasized in several previous studies (O'Neil et al., 2011; Turner et al., 2014), but the implication of this result for Sm–Nd systematics has received surprisingly little attention. Of central importance is the long recognized observation that most boninite suites define positive correlations in a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. Sm/Nd plot (Cameron et al., 1983; Hickey and Frey, 1982; König et al., 2010). These covariations arise from the fact that slab-derived components often contribute >50% of the LREE budget of modern boninites (Cameron et al., 1983; König et al., 2010). A consequence, illustrated in Fig. 10C, is that while tholeiitic magmas in fore arcs or subduction-related ophiolites have $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ similar to their coeval mantle, boninites, when present, have variable but always less radiogenic $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ largely inherited from the subducting plate.

It is unclear whether the geochemical features illustrated in Fig. 10 must imply the existence of modern-type subduction processes in the Eoarchean, or could have been generated in drip-like downwellings. Nevertheless, in the absence of plausible contaminants in the Innuksuac complex, the isotopic and geochemical characteristics of Ukaliq lavas point towards metasomatic enrichment of a variably depleted Eoarchean mantle as the most plausible scenario for explaining the Innuksuac ^{146}Sm – ^{142}Nd array. This inherited signature, in turn, establishes a clear genetic relationship between the foundering of Earth's primordial crust and the emplacement of both plutonic and volcanic rocks in the Innuksuac complex.

6. Conclusions

An intense debate has surrounded the ^{146}Sm – ^{142}Nd signature characterizing volcanic rocks of the Nuvvuagittuq supracrustal belt, following O'Neil et al.'s proposal to assign a Hadean emplacement age to the sequence. The highly altered nature of the mafic lithologies carrying the ^{142}Nd anomalies, however, has been an obstacle to geochronological investigations in the NSB, and has led to diverging interpretations of their isotopic record. In this study, we investigated the $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics of volcanic and sedimentary rocks from the Ukaliq supracrustal belt, a newly discovered volcano-sedimentary enclave of the Innuksuac complex. Mafic lavas of the USB lack evidence of the hydrothermal alteration that massively modified the chemistry of Nuvvuagittuq rocks and, overall, are in a better state of preservation. They nevertheless display a similar geochemical “flavor”, characterized by the association of arc-type volcanic rocks with variably negative ^{142}Nd anomalies. Despite a rough correlation between the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and Sm/Nd ratios, the fine structure of the ^{146}Sm – ^{142}Nd signal in Ukaliq rocks is inconsistent with a Hadean emplacement age. ^{142}Nd anomalies are primarily carried by boninitic lavas, likely signaling metasomatic enrichment at mantle depth, whereas the associated tholeiitic and ultramafic rocks have normal $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ regardless of their Sm/Nd ratio. More importantly, chemical sediments interleaved in the Nuvvuagittuq and Ukaliq sequences lack the negative anomalies that, given their low Sm/Nd ratio, would be expected had these sediments been deposited in the Hadean.

Coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry indicates that the Ukaliq/Nuvvuagittuq Hadean source was extracted from the mantle

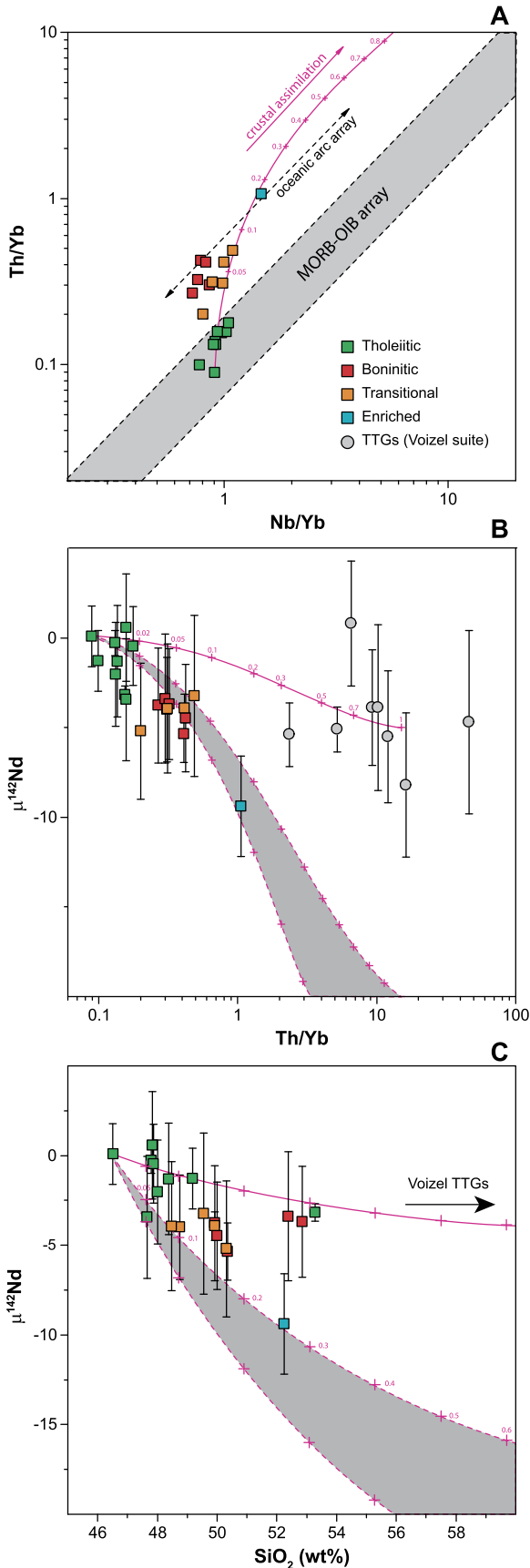


Fig. 9. (A) Th/Yb vs Nb/Th, (B) $\mu^{142}\text{Nd}$ vs Th/Yb and (C) $\mu^{142}\text{Nd}$ vs SiO_2 in mafic lithologies of the Ukaliq belt. The solid pink curves represent mixing relationships between the most primitive tholeiitic composition and a crustal component defined by the average our analyses of Voizel TTGs. The gray fields in panel (B) and (C) represent the compositional range for tholeiitic magmas contaminated by a 4.36 Ga tonalitic crust with $\mu^{142}\text{Nd}$ ranging from -20 ppm (upper dashed curve) to -30 ppm (lower dashed curve). Numbers in italic represent the mass fraction of assimilated felsic material. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

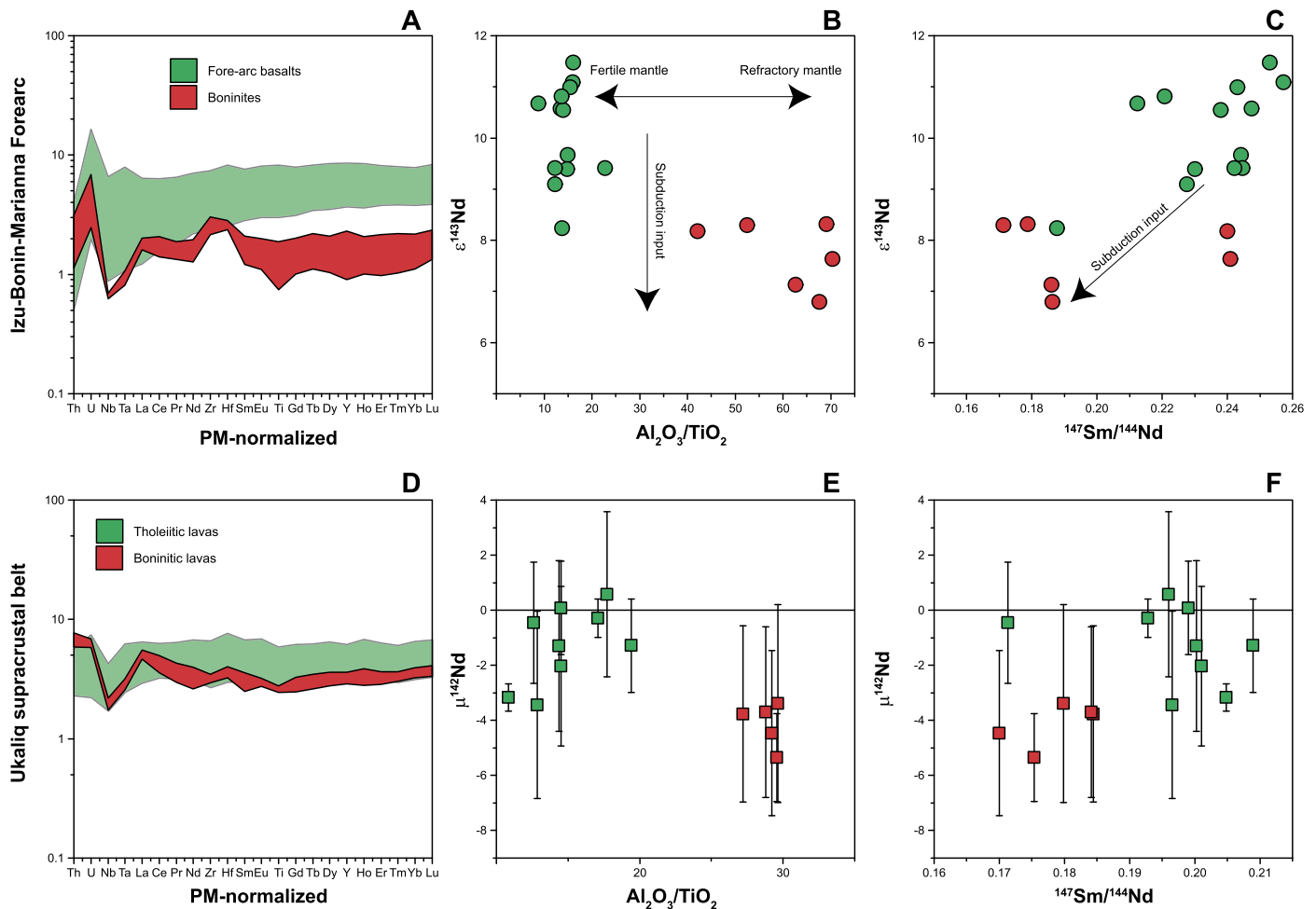


Fig. 10. Trace element and isotopic systematics of boninites and tholeiitic basalts in the Marianna fore-arc (A–C), compared to those of the boninitic and tholeiitic groups in the Ukaliq belt (C–D). Data for the Marianna fore arc lavas are from Reagan et al. (2010). Similar relationships were also reported from several boninite suites worldwide (Cameron et al., 1983; Hickey and Frey, 1982; König et al., 2010). (For interpretation of the colors in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

ca. 4.4 Gyr ago, possibly as a result of magma ocean crystallization, and had a predominantly mafic composition. We propose that foundering of this primordial crust after a long period of quiescence at the surface produced felsic melts and/or fluids carrying unradiogenic $^{142,143}\text{Nd}$ which imprinted the overlying mantle with a chemically and isotopically enriched signature. Metasomatically triggered melting of this modified mantle then generated a variety of boninitic and tholeiitic magmas, the combination of which resulted in the ^{146}Sm – ^{142}Nd pseudo-isochrons observed in Ukaliq and Nuvvuagittuq lavas. Beyond their chronological implications, our results provide clear observational evidence for the emplacement of a long-lived lithosphere following solidification of the terrestrial magma ocean. This observation suggests that hotter internal temperatures did not impede the stabilization of Hadean plates. Rather, they reduced the efficiency of lithospheric recycling and favored a more sluggish tectonic style in the post-magma ocean Earth.

Acknowledgements

We thank Dr. Igor Puchtel and an anonymous reviewer for their constructive comments of this paper. Logistical assistance from the Pituvik Landholding Corporation of Nunavik is gratefully acknowledged. Sarah Davey is thanked for assisting with the 2014 fieldwork. A. Schumacher and C. Zimmermann provided assistance with TIMS and ICP-MS work. GC acknowledges financial support from Agence Nationale de la Recherche (Grant ANR-11-JS56-0012

“DESIR”). P.M. was supported by a doctoral fellowship awarded by Région Lorraine. SJM was supported in this work by the NASA Exobiology Program (14-EXO14_2-0050), and from the Collaborative for Research in Origins (CRiO) at the University of Colorado Boulder, which is funded by the John Templeton Foundation-FfAME Origins program (grant id# 15-09-0168).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.09.051>.

References

- Arndt, N., Lesher, M., Barnes, S.J., 2008. Komatiite. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Augland, L.E., David, J., 2015. Protocrustal evolution of the Nuvvuagittuq Supracrustal Belt as determined by high precision zircon Lu–Hf and U–Pb isotope data. Earth Planet. Sci. Lett. 428, 162–171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.039>.
- Bédard, J.H., 1999. Petrogenesis of boninites from the betts cove ophiolite, Newfoundland, Canada: identification of subducted source components. J. Petrol. 40, 1853–1889.
- Bédard, J.H., Brouillette, P., Madore, L., Berclaz, A., 2003. Archaean cratonization and deformation in the northern Superior Province, Canada: an evaluation of plate tectonic versus vertical tectonic models. Precambrian Res. 127, 61–87. [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00181-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00181-5).
- Bennett, V.C., Brandon, A.D., Nutman, A.P., 2007. Coupled ^{142}Nd – ^{143}Nd isotopic evidence for Hadean mantle dynamics. Science 318, 1907–1910.

- Bourdon, B., Caro, G., 2007. The early terrestrial crust. C. R. Géosci. 339, 928–936. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cre.2007.09.002>.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. Earth Planet. Sci. Lett. 273, 48–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.06.010>.
- Boyett, M., Carlson, R.W., 2005. ¹⁴²Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. Science 309, 576–581. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1113634>.
- Boyett, M., Blichert-Toft, J., Rosig, M., Storey, M., Téliouk, P., Albarède, F., 2003. ¹⁴²Nd evidence for early Earth differentiation. Earth Planet. Sci. Lett. 214, 427–442. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00423-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00423-0).
- Boyett, M., Gannoun, A., 2013. Nucleosynthetic Nd isotope anomalies in primitive enstatite chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 121, 652–666. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.036>.
- Burkhardt, C., Borg, L.E., Brennecka, G.A., Shollenberger, Q.R., Dauphas, N., Kleine, T., 2016. A nucleosynthetic origin for the Earth’s anomalous ¹⁴²Nd composition. Nature 537, 394–398. <http://dx.doi.org/10.1038/nature18956>.
- Cameron, W.E., McCulloch, M.T., Walker, D.A., 1983. Boninite petrogenesis: chemical and Nd–Sr isotopic constraints. Earth Planet. Sci. Lett. 65, 75–89. [http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90191-7](http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(83)90191-7).
- Caro, G., 2015. Chemical geodynamics in a non-chondritic Earth. In: Khan, A., Deschamps, F. (Eds.), The Earth’s Heterogeneous Mantle. Springer Geophysics, pp. 329–366.
- Caro, G., 2011. Early silicate Earth differentiation. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 39, 31–58. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133400>.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd measurements in terrestrial rocks: constraints on the early differentiation of the Earth’s mantle. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 164–191. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2005.08.015>.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L., Moorbath, S., 2003. ¹⁴⁶Sm–¹⁴²Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth’s mantle. Nature 423, 428–432. <http://dx.doi.org/10.1038/nature01897>.
- Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitté, G., 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. Nature 452, 336–339. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06760>.
- Caro, G., Bourdon, B., Wood, B.J., Corgne, A., 2005. Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. Nature 436, 246–249. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03827>.
- Cates, N.L., Mojzsis, S.J., 2009. Metamorphic zircon, trace elements and Neoproterozoic metamorphism in the ca. 3.75 Ga Nuvvuagittuq supracrustal belt, Québec (Canada). Chem. Geol. 261, 99–114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.023>.
- Cates, N.L., Mojzsis, S.J., 2007. Pre-3750 Ma supracrustal rocks from the Nuvvuagittuq supracrustal belt, northern Québec. Earth Planet. Sci. Lett. 255, 9–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2006.11.034>.
- Cates, N.L., Ziegler, K., Schmitt, A.K., Mojzsis, S.J., 2013. Reduced, reused and recycled: detrital zircons define a maximum age for the Eoarchean (ca. 3750–3780 Ma) Nuvvuagittuq Supracrustal Belt, Québec (Canada). Earth Planet. Sci. Lett. 362, 283–293. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.054>.
- Chauvel, C., Dupré, B., Jenner, G.A., 1985. The Sm–Nd age of Kambalda volcanics is 500 Ma too old! Earth Planet. Sci. Lett. 74, 315–324. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X\(85\)80003-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(85)80003-0).
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. Chem. Geol. 104, 1–37. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90140-E](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(93)90140-E).
- Crawford, A.J., Fallon, T.J., Green, D.H., 1989. Classification, petrogenesis and tectonic setting of boninites. In: Crawford, A.J. (Ed.), Boninites, pp. 1–49.
- Darling, J.R., Moser, D.E., Heaman, L.M., Davis, W.J., O’Neil, J., Carlson, R., 2013. Eoarchean to Neoproterozoic evolution of the Nuvvuagittuq Supracrustal Belt: new insights from U–Pb zircon geochronology. Am. J. Sci. 313, 844–876. <http://dx.doi.org/10.2475/09.2013.02>.
- David, J., Godin, L., Stevenson, R.K., O’Neil, J., Francis, D., 2006. U–Pb ages (3.8–2.7 Ga) and Nd isotope data from the newly identified Eoarchean Nuvvuagittuq supracrustal belt, Superior Craton, Canada. Geol. Soc. Am. Bull. 121, 150–163. <http://dx.doi.org/10.1130/B26369.1>.
- Debaille, V., O’Neill, C., Brandon, A.D., Haenecour, P., Yin, Q.-Z., Mattioli, N., Treiman, A.H., 2013. Stagnant-lid tectonics in early Earth revealed by ¹⁴²Nd variations in late Archean rocks. Earth Planet. Sci. Lett. 373, 83–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.016>.
- Foley, B.J., Bercovici, D., Elkins-Tanton, L.T., 2014. Initiation of plate tectonics from post-magma ocean thermochemical convection. J. Geophys. Res., Solid Earth 119 (8538), 8561.
- Fukai, R., Yokoyama, T., 2016. Nucleosynthetic Neodymium isotope anomalies in carbonaceous and ordinary chondrites. Lunar Planet. Sci. Conf. Abstr. 47, 1298.
- Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Mojzsis, S.J., Roth, A.S.G., Bourdon, B., 2013. A legacy of Hadean silicate differentiation inferred from Hf isotopes in Eoarchean rocks of the Nuvvuagittuq supracrustal belt (Québec, Canada). Earth Planet. Sci. Lett. 362, 171–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.055>.
- Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Mojzsis, S.J., Roth, A.S.G., Bourdon, B., Cates, N.L., Bleeker, W., 2014. Lu–Hf isotope systematics of the Hadean–Eoarchean Acasta Gneiss Complex (Northwest Territories, Canada). Geochim. Cosmochim. Acta 135, 251–269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.039>.
- Harper, C.L., Jacobsen, S.B., 1992. Evidence from coupled ¹⁴⁷Sm–¹⁴³Nd and ¹⁴⁶Sm–¹⁴²Nd systematics for very early (4.5-Gyr) differentiation of the Earth’s mantle. Nature 360, 728–732. <http://dx.doi.org/10.1038/360728a0>.
- Harrison, T.M., 2009. The Hadean crust: evidence from >4 Ga zircons. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 37, 479–505. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.earth.031208.100151>.
- Hickey, R.L., Frey, F.A., 1982. Geochemical characteristics of boninite series volcanics: implications for their source. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 2099–2115. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90188-0](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(82)90188-0).
- Jackson, M.G., Jellinek, A.M., 2013. Major and trace element composition of the high ³He/⁴He mantle: implications for the composition of a nonchondritic Earth. Geochim. Geophys. Geosyst. 14, 2954–2976. <http://dx.doi.org/10.1002/ggge.20188>.
- Johnson, T.E., Brown, M., Kaus, B.J.P., VanTongeren, J.A., 2013. Delamination and recycling of Archean crust caused by gravitational instabilities. Nat. Geosci. 7, 47–52. <http://dx.doi.org/10.1038/ngEO2019>.
- Juteau, M., Pagel, M., Michard, A., Albaredé, F., 1988. Assimilation of continental crust by komatiites in the Precambrian basement of the Carswell structure (Saskatchewan, Canada). Contrib. Mineral. Petrol. 99, 219–225. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00371462>.
- Kinoshita, N., Paul, M., Kashiv, Y., Collon, P., Deibel, C.M., DiGiovine, B., Greene, J.P., Henderson, D.J., Jiang, C.L., Marley, S.T., Nakanishi, T., Pardo, R.C., Rehm, K.E., Robertson, D., Scott, R., Schmitt, C., Tang, X.D., Vondrasek, R., Yokoyama, A., 2012. A shorter ¹⁴⁶Sm half-life measured and implications for ¹⁴⁶Sm–¹⁴²Nd chronology in the solar system. Science 335, 1614–1617. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1215510>.
- König, S., Münker, C., Schuth, S., Lugué, A., Hoffmann, J.E., Kuduon, J., 2010. Boninites as windows into trace element mobility in subduction zones. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 684–704. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.011>.
- Korenaga, J., 2006. Archean geodynamics and the thermal evolution of Earth. In: Archean Geodynamics and Environments, vol. 164, pp. 7–32.
- Le Bas, M.J., 2000. IUGS reclassification of the high-mg and picritic volcanic rocks. J. Petrol. 41, 1467–1470. <http://dx.doi.org/10.1093/ptrology/41.10.1467>.
- Ludwig, K.R., 1991. ISOPLLOT; a plotting and regression program for radiogenic-isotope data; version 2.53. Open-File Rep.
- Marks, N.E., Borg, L.E., Hutcheon, I.D., Jacobsen, B., Clayton, R.N., 2014. Samarium – neodymium chronology and rubidium – strontium systematics of an Allende calcium – aluminum-rich inclusion with implications for ¹⁴⁶Sm half-life. Earth Planet. Sci. Lett. 405, 15–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.08.017>.
- McLeod, C.L., Brandon, A.D., Armytage, R.M.G., 2014. Constraints on the formation age and evolution of the Moon from ¹⁴²Nd–¹⁴³Nd systematics of Apollo 12 basalts. Earth Planet. Sci. Lett. 396, 179–189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.007>.
- Meissner, F., Schmidt-Ott, W.-D., Ziegeler, L., 1987. Half-life and α -ray energy of ¹⁴⁶Sm. Z. Phys., A At. Nucl. 327, 171–174. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01292406>.
- Mloszewska, A.M., Mojzsis, S.J., Pecoits, E., Papineau, D., Dauphas, N., Konhauser, K.O., 2013. Chemical sedimentary protoliths in the >3.75 Ga Nuvvuagittuq Supracrustal Belt (Québec, Canada). Gondwana Res. 23, 574–594. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2012.11.005>.
- Mloszewska, A.M., Pecoits, E., Cates, N.L., Mojzsis, S.J., O’Neil, J., Robbins, L.J., Konhauser, K.O., 2012. The composition of Earth’s oldest iron formations: The Nuvvuagittuq Supracrustal Belt (Québec, Canada). Earth Planet. Sci. Lett. 317–318, 331–342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.020>.
- Mojzsis, S.J., Cates, N.L., Caro, G., Trail, D., Abramov, O., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Hopkins, M.D., Bleeker, W., 2014. Component geochronology in the polyphase ca. 3920 Ma Acasta Gneiss. Geochim. Cosmochim. Acta 133, 68–96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.019>.
- Mojzsis, S.J., Harrison, T.M., Pidgeon, R.T., 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth’s surface 4,300 Myr ago. Nature 409, 178–181. <http://dx.doi.org/10.1038/35051557>.
- O’Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 evidence for Hadean mafic crust. Science 321, 1828–1831.
- O’Neil, J., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., Francis, D., 2012. Formation age and metamorphic history of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt. Precambrian Res. 220–221, 23–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2012.07.009>.
- O’Neil, J., Francis, D., Carlson, R.W., 2011. Implications of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt for the Formation of Earth’s Early Crust. J. Petrol. 52, 985–1009. <http://dx.doi.org/10.1093/ptrology/egr014>.
- O’Neil, J., Maurice, C., Stevenson, R.K., Larocque, J., Cloquet, C., David, J., Francis, D., 2007. The Geology of the 3.8 Ga Nuvvuagittuq (Porpoise Cove) Greenstone Belt, Northeastern Superior Province, Canada. In: Van Kranendonk, M.J., Smithies, R.H., Bennett, V.S. (Eds.), Earth’s Oldest Rocks. Elsevier, pp. 219–250.
- O’Neil, J., Boyett, M., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., 2013. Half a billion years of reworking of Hadean mafic crust to produce the Nuvvuagittuq Eoarchean felsic crust. Earth Planet. Sci. Lett. 379, 13–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.07.030>.
- O’Neill, C., Debaille, V., 2014. The evolution of Hadean–Eoarchean geodynamics.

- Earth Planet. Sci. Lett. 406, 49–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.08.034>.
- O'Neill, C., Debaille, V., Griffin, W., 2013. Deep earth recycling in the Hadean and constraints on surface tectonics. *Am. J. Sci.* 313, 912–932. <http://dx.doi.org/10.2475/09.2013.04>.
- O'Neill, H.S.C., Palme, H., 2008. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philos. Trans. A, Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4205–4238. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2008.0111>.
- Plank, T., 2005. Constraints from thorium/lanthanum on sediment recycling at subduction zones and the evolution of the continents. *J. Petrol.* 46, 921–944. <http://dx.doi.org/10.1093/ptrology/egi005>.
- Puchtel, I.S., Blichert-Toft, J., Touboul, M., Horan, M.F., Walker, R.J., 2016. The coupled ^{182}W – ^{142}Nd record of early terrestrial mantle differentiation. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 17, 2168–2193. <http://dx.doi.org/10.1002/2016GC006324>.
- Qin, L., Carlson, R.W., Alexander, C.M.O., 2011. Correlated nucleosynthetic isotopic variability in Cr, Sr, Ba, Sm, Nd and Hf in Murchison and QUE 97008. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7806–7828. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.009>.
- Reagan, M.K., Stern, R.J., Kelley, K.A., Bloomer, S.H., Fryer, P., Hanan, B.B., Vargas, R.H., 2010. Fore – arc basalts and subduction initiation in the Izu–Bonin–Mariana system. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GC002871>.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., O'Neil, J., Rosing, M.T., Paquette, J.-L., 2012. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archaean rocks. *Nature* 491, 96–100. <http://dx.doi.org/10.1038/nature11565>.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 267–279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.014>.
- Robin, C.M.I., Bailey, R.C., 2009. Simultaneous generation of Archean crust and subcratonic roots by vertical tectonics. *Geology* 37, 523–526. <http://dx.doi.org/10.1130/G25519A.1>.
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Rudge, J.F., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2014. Combined $^{147,146}\text{Sm}$ – $^{143,142}\text{Nd}$ constraints on the longevity and residence time of early terrestrial crust. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 15, 2329–2345. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GC005313>.
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Touboul, M., Sprung, P., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2013. Inherited ^{142}Nd anomalies in Eoarchean protoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 50–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.023>.
- Shirey, S.B., Richardson, S.H., 2011. Start of the Wilson Cycle at 3 Ga Shown by Diamonds from Subcontinental Mantle. *Science* 333, 434–436. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1206275>.
- Simard, M., Parent, M., David, J., Sharma, K.N.M., 2003. Géologie de la région de la rivière Innuskuac (SNRC 34K et 34L). *Ministères des Ressources Nat. Québec RG 2002–10*.
- Sleep, N.H., Windley, B.F., 1982. Archean plate tectonics: constraints and inferences. *J. Geol.* 90, 363–379. <http://dx.doi.org/10.1086/628691>.
- Stevenson, R., David, J., Parent, M., 2006. Crustal evolution of the western Minto Block, northern Superior Province, Canada. *Precambrian Res.* 145, 229–242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2005.12.004>.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific, Oxford.
- Touboul, M., Liu, J., O'Neil, J., Puchtel, I.S., Walker, R.J., 2014. New insights into the Hadean mantle revealed by ^{182}W and highly siderophile element abundances of supracrustal rocks from the Nuvvuagittuq Greenstone Belt, Quebec, Canada. *Chem. Geol.* 383, 63–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.030>.
- Turner, S., Rushmer, T., Reagan, M., Moyen, J.-F., 2014. Heading down early on? Start of subduction on Earth. *Geology* 42, 139–142. <http://dx.doi.org/10.1130/G34886.1>.
- van Hunen, J., van den Berg, A.P., 2008. Plate tectonics on the early Earth: limitations imposed by strength and buoyancy of subducted lithosphere. *Lithos* 103, 217–235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2007.09.016>.
- Van Thienen, P., van den Berg, A.P., Vlaar, N.J., 2004. Production and recycling of oceanic crust in the early Earth. *Tectonophysics* 386, 41–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2004.04.027>.
- Vlaar, N.J., van Keken, P.E., van den Berg, A.P., 1994. Cooling of the earth in the Archaean: consequences of pressure-release melting in a hotter mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 121, 1–18. [http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90028-0](http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(94)90028-0).

Chapitre V. Application du système $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ aux roches Archéennes du Bloc de Saglek : Implications chronologiques et géodynamiques.

Table des matières

Chapitre V. Application du système $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ aux roches Archéennes du Bloc de Saglek : Implications chronologiques et géodynamiques.	141
I. Introduction	144
Références	147
II. Article; Chemical stratification in the post-magma ocean Earth inferred from coupled $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ systematics in ultramafic rocks of the Saglek block (3.25-3.9 Ga; northern Labrador, Canada).....	148

I. Introduction

Le système couplé $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ est un outil permettant de déterminer la chronologie des événements précoces (>4.1 Ga) de différenciation sur les corps telluriques du système solaire (Cf. Chapitre I). L'application de ce système aux roches lunaires et martiennes permet ainsi d'apporter des contraintes chronologiques précises sur la cristallisation d'océans magmatiques lors de l'accrétion de ces corps planétaires (Boyet et al., 2015; Brandon et al., 2009; Caro et al., 2008; Debaille et al., 2009, 2007). Dans le cas de la Terre, le système $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ est paradoxalement plus difficile à mettre en œuvre, car l'activité géodynamique de notre planète semble avoir largement réhomogénéisé les réservoirs crustaux et mantelliques différenciés au cours des 500 premiers millions d'années de son histoire. Ainsi, la présence d'hétérogénéités isotopiques héritées de réservoirs silicatés Hadéens est essentiellement limitée aux complexes Eoarchéens d'Itsuaq (3.6-3.85 Ga, Groënland), d'Inuksuac (3.5-3.75 Ga, Québec), et d'Acasta (3.4-4 Ga, Territoires du Nord-Ouest, Canada) (Caro et al., 2017, 2006, O'Neil et al., 2015, 2012, 2011, 2008; Rizo et al., 2011; Roth et al., 2013)(Figure V-1).

Le principal obstacle à la mise en place d'une chronologie $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ précise pour la Terre silicatée réside dans le fait que l'enregistrement géochimique de ces anciennes roches a subi d'importantes perturbations secondaires. Ces perturbations, liées au métamorphisme et au métasomatisme associé, rendent difficile voire dans certains cas impossible l'estimation de leur composition isotopique initiale en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Ainsi, les datations $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ effectuées sur les gneiss du complexe d'Acasta (3.96 Ga) indiquent une réhomogénéisation isotopique il y a 3.4 Ga, vraisemblablement associée à un épisode d'anatexie (Mojzsis et al., 2014; Moorbath et al., 1997). Les analyses effectuées sur les amphibolites de la ceinture de Nuvvuagittuq (Complexe d'Inuksuac) montrent également une réhomogénéisation partielle du système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ lors d'un épisode métamorphique il y a 2.7 Ga (O'Neil et al., 2012). Même si les compositions isotopiques en $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ présentent une certaine robustesse vis-à-vis de ces processus secondaires, les perturbations du système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ représentent une limitation majeure pour l'utilisation du système couplé $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$.

En raison de la rareté et de la mauvaise préservation de l'enregistrement géologique Eoarchéen, les contraintes chronologiques sur la différenciation précoce de la Terre silicatée sont principalement dérivées d'études de la ceinture supracrustale d'Isua (3.7-3.8 Ga, Groënland). La première application du système $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ a été effectuée sur des roches sédimentaires détritiques (métapélites), dont l'âge $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$, défini par isochrone sur roches totales, est suffisamment bien contraint pour permettre l'estimation précise de leur rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial (Moorbath et al 1996). Les analyses $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ effectuées sur ces échantillons ont permis d'estimer un âge modèle de différenciation compris entre 50 et 200 Ma après la formation du système solaire (Caro et al., 2006). Bien que ces roches sédimentaires ne puissent être considérées comme un

échantillonnage direct du manteau, les études ultérieures portant sur les metabasaltes de la ceinture d'Isua ont abouti à des résultats similaires en termes d'âge modèle (Rizo et al., 2011). L'âge de différenciation du manteau source d'Isua est ainsi bien établi, à 4.43 ± 0.05 Ga (Caro et al., 2003; O'Neil et al., 2015; Rizo et al., 2011) (Figure V-2).

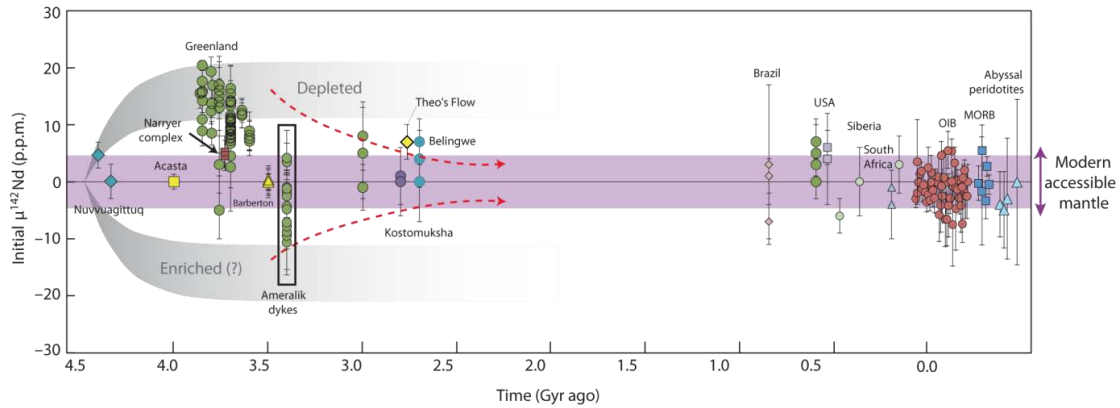


Figure V-1 L'enregistrement terrestre du système $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ (Modifié d'après Rizo et al 2012).

A ce jour, la seule autre application du système $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ sur des roches terrestres a été effectuée par Bennett et al., (2007) sur des gneiss tonaliques et enclaves d'amphibolites échantillonnés sur l'île d'Innersuartuut/Akilia, au sud de la ville de Nuuk (3.85 Ga, Groënland). Les résultats de ces travaux sont représentés dans la Figure V-2. Comme on peut le constater, les âges modèles calculés à partir des données d'Isua et d'Innersuartuut/Akilia diffèrent d'environ 100 Ma, ce qui excède les incertitudes liées à l'estimation des rapports $^{142,143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. L'âge modèle obtenu à partir des données de Bennett et al. (2007), à 4.33 ± 0.03 Ga, est postérieur à la mise en place du réservoir parent des zircons Hadéens de Jack Hills et de ce fait difficilement compatible avec l'hypothèse d'une différenciation globale liée à la cristallisation d'un océan magmatique. L'enregistrement Archéen du système $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ pourrait ainsi refléter un scénario plus complexe de différenciation continue ou épisodique au cours de l'ère Hadéenne.

On peut toutefois noter que dans l'étude de Bennett et al. (2007), les valeurs initiales en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ne sont pas calculées à partir d'une isochrone $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ sur roches totales, comme c'est le cas pour les métasédiments et metabasaltes d'Isua, mais sont estimées sur la base des âges U-Pb sur zircons obtenus pour chaque échantillon. Contrairement à la méthode isochrone sur roches totales, cette méthode de calcul ne permet pas d'identifier une éventuelle perturbation secondaire du système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$. Autrement dit, il n'est pas possible de savoir si ces roches ont effectivement évolué en système clos pour le système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ depuis leur cristallisation, ce qui est un prérequis important pour l'utilisation du chronomètre $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$. On peut également noter que les magmas

tonalites ne sont pas issus directement du manteau, mais résultent de la fusion partielle d'un protolithe basaltique préexistant (Moyen and Martin, 2012). De ce fait, il est possible que le modèle à deux stades sur lequel repose le calcul des âges modèles $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ ne soit pas applicable à ce type de lithologie. Ces incertitudes soulignent la nécessité d'obtenir des âges modèles $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ à partir de roches mafiques ou ultramafiques dérivées du manteau, et dont la signature isotopique initiale en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ peut être établie précisément par la méthode isochrone.

Ce chapitre présente les résultats des analyses $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ effectuées dans les roches mafiques et ultramafiques du bloc du Saglek. L'objectif de cette étude est, d'une part, d'établir l'âge de mise en place des différentes générations de roches supracrustales (Nulliak et Upernavik) présentes dans le bloc de Saglek et, d'autre part, de caractériser la signature isotopique $^{142,143}\text{Nd}$ de leurs manteaux sources. Cet article présente également une compilation des données $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ disponibles dans la littérature et discute des implications géodynamiques de cet enregistrement isotopique Archéen.

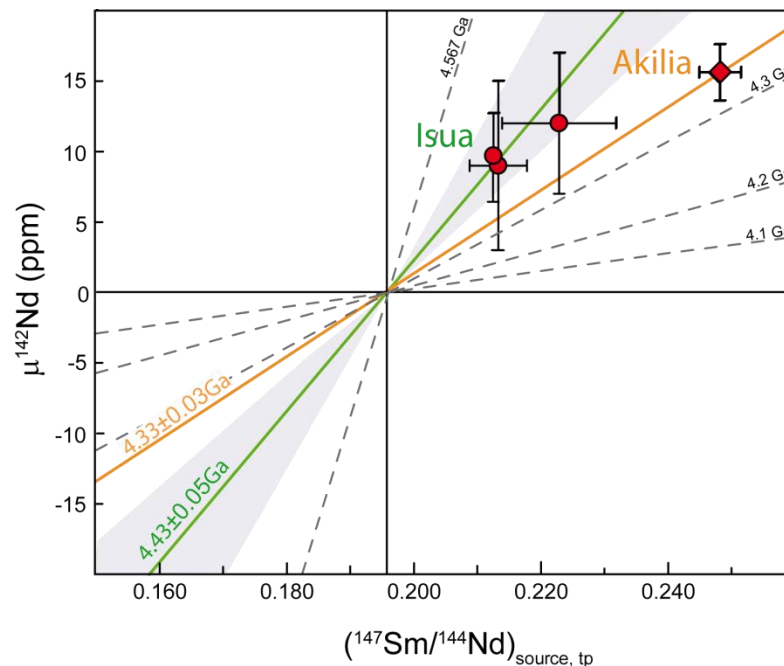


Figure V-2 : Application du système couplé $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ aux roches Eoarchéennes du Groenland. Les points rouges représentent les études menées sur les échantillons d'Isua (Caro et al 2006, Rizo 2011, O'Neil 2016), et le figuré losange représente la valeur moyenne des tonalites d'Akilia/Innersuatuut (Bennett et al, 2007). L'âge modèle de 4.43 ± 0.05 est calculé à partir des données obtenues sur les métasédiments d'Isua (Caro et al 2006).

Références:

- Bennett, V.C., Brandon, A.D., Nutman, A.P., 2007. Coupled ^{142}Nd - ^{143}Nd isotopic evidence for Hadean mantle dynamics. *Science* 318, 1907–1910. doi:10.1126/science.1145928
- Boyett, M., Carlson, R.W., Borg, L.E., Horan, M., 2015. Sm–Nd systematics of lunar ferroan anorthositic suite rocks: Constraints on lunar crust formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 148, 203–218. doi:10.1016/j.gca.2014.09.021
- Brandon, A.D., Lapen, T.J., Debaille, V., Beard, B.L., Rankenburg, K., Neal, C., 2009. Re-evaluating $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in lunar mare basalts with implications for the early evolution and bulk Sm/Nd of the Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6421–6445. doi:10.1016/j.gca.2009.07.015
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J., 2003. ^{146}Sm – ^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 423. doi:10.1038/nature01639.1.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. doi:10.1016/j.gca.2005.08.015
- Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitté, G., 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* 452, 336–339. doi:10.1038/nature06760
- Caro, G., Morino, P., Mojzsis, S.J., Cates, N.L., Bleeker, W., 2017. Sluggish Hadean geodynamics: Evidence from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in Eoarchean supracrustal rocks of the Inukjuak domain (Québec). *Earth Planet. Sci. Lett.* 457. doi:10.1016/j.epsl.2016.09.051
- Debaille, V., Brandon, A.D., O'Neill, C., Yin, Q.Z., Jacobsen, B., 2009. Early martian mantle overturn inferred from isotopic composition of nakhlite meteorites. *Nat. Geosci.* 2, 548–552. doi:10.1038/ngeo579
- Debaille, V., Brandon, A.D., Yin, Q.Z., Jacobsen, B., 2007. Coupled ^{142}Nd - ^{143}Nd evidence for a protracted magma ocean in Mars. *Nature* 450, 525–528. doi:10.1038/nature06317
- Mojzsis, S.J., Cates, N.L., Caro, G., Trail, D., Abramov, O., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Hopkins, M.D., Bleeker, W., 2014. Component geochronology in the polyphase ca. 3920Ma Acasta Gneiss. *Geochim. Cosmochim. Acta* 133, 68–96. doi:10.1016/j.gca.2014.02.019
- Moorbath, S., Whitehouse, M.J., Kamber, B.S., 1997. Extreme Nd-isotope heterogeneity in the early Archaean—fact or fiction? Case histories from northern Canada and West Greenland. *Chem. Geol.* 148, 219–224. doi:10.1016/S0009-2541(98)00032-1
- Moyen, J.F., Martin, H., 2012. Forty years of TTG research. *Lithos* 148, 312–336. doi:10.1016/j.lithos.2012.06.010
- O'Neill, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 Evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* (80-). 321, 1828–1832. doi:10.1126/science.1161925
- O'Neill, J., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., Francis, D., 2012. Formation age and metamorphic history of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt. *Precambrian Res.* 220–221, 23–44. doi:10.1016/j.precamres.2012.07.009
- O'Neill, J., Francis, D., Carlson, R.W., 2011. Implications of the Nuvvuagittuq greenstone belt for the formation of earth's early crust. *J. Petrol.* 52, 985–1009. doi:10.1093/petrology/egr014
- O'Neill, J., Rizo, H., Boyett, M., Carlson, R.W., Rosing, M.T., 2015. Geochemistry and Nd isotopic characteristics of Earth's Hadean mantle and primitive crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 442, 194–205. doi:10.1016/j.epsl.2016.02.055
- Rizo, H., Boyett, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 267–279. doi:10.1016/j.epsl.2011.10.014
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Touboul, M., Sprung, P., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2013. Inherited ^{142}Nd anomalies in Eoarchean protoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 50–57. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.023



Chemical stratification in the post-magma ocean Earth inferred from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in ultramafic rocks of the Saglek block (3.25–3.9 Ga; northern Labrador, Canada)



Précillia Morino*, Guillaume Caro, Laurie Reisberg, Aïmeryc Schumacher

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), UMR 7358, Université de Lorraine, CNRS, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 November 2016

Received in revised form 25 January 2017

Accepted 28 January 2017

Available online xxxxx

Editor: F. Moynier

Keywords:

^{146}Sm – ^{142}Nd

magma ocean

giant impact

Hadean

Eoarchean

Nulliak

ABSTRACT

The coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ chronometer has the potential to provide precise constraints on both the age and the composition of silicate reservoirs generated by magma ocean processes on accreting planets. Application of this chronometer to early Earth differentiation, however, is made difficult by the poor preservation and complex geological history of Eoarchean rocks hosting ^{142}Nd anomalies, which often prevents accurate determination of their initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios. In order to better constrain the chronological aspects of Earth's formation, we investigated the $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics of well-preserved mafic/ultramafic enclaves of the Archean Saglek block of northern Labrador (3.25–3.9 Ga). Our results show that two distinct ultramafic suites are present within the Hebron/Saglek fjords region. The first group of samples, with $\mu^{142}\text{Nd} = 1.6 \pm 2.8$ and $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i = 0.4 \pm 0.4$, yields a whole-rock isochron age of 3365 ± 100 Ma and is tentatively suggested to be associated with the Mesoarchean Upernavik formation. The second group, with $\mu^{142}\text{Nd} = 8.6 \pm 3.3$ ppm and $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i = 1.4 \pm 0.6$, yields an Eoarchean date of 3782 ± 93 Ma, and is assigned to the Nulliak assemblage. Application of coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry to the Nulliak suite yields a model age of differentiation of $4.40^{+0.05}_{-0.06}$ Ga, and a corresponding $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{source}}$ ratio of 0.211 ± 0.007 for the early depleted mantle. These estimates are remarkably similar to those obtained for a tholeiitic lava of the Abitibi greenstone belt (Theo's flow, 2.7 Ga) based on the $^{142,143}\text{Nd}$ dataset of Debaille et al. (2013). Viewed in conjunction with previous $^{142,143}\text{Nd}$ data, our results provide a precise estimate of the age of primordial differentiation of Earth's mantle, 160^{+30}_{-20} Myr after formation of the solar system. This chronological constraint, combined with evidence for late solidification of the lunar magma ocean, strongly supports a young age for the giant impact and the Earth–Moon system. Further, the similarity of $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ model ages and $(\text{Sm}/\text{Nd})_{\text{source}}$ ratios inferred for Nulliak, Isua and Theo's flow suggests that their parent magmas were derived from a common mantle reservoir. This early depleted domain appears to have evolved as a closed-system on a multi-billion year timescale despite efficient mixing in the hot Hadean/Archean mantle. We thus propose that the occurrence of positive ^{142}Nd anomalies in the Archean rock record reflects episodic melting of a depleted reservoir otherwise isolated from the convective system, rather than progressive homogenization of a highly depleted Hadean mantle.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Understanding Earth's evolution over time requires knowledge of the initial state created by the processes of accretion and primary differentiation. The earliest evolutionary stages of our planet, however, are enigmatic, obscured by the nearly complete absence of geological record prior to 4 Ga, and by the poor preservation of geochemical signals recorded in Earth's oldest rocks. Extinct ra-

dioactivities (e.g. ^{182}Hf – ^{182}W , ^{129}I – ^{129}Xe , ^{146}Sm – ^{142}Nd) provide a way of circumventing these issues and establish precise chronological constraints on early planetary differentiation processes (e.g. Avice and Marty, 2014; Caro et al., 2003; Dauphas and Pourmand, 2011; Kleine et al., 2009). Together with models of planetary formation (e.g. Chambers, 2004), these studies show that after a period of rapid (10^6 – 10^7 yr) “runaway” accretion of chondritic material, the terrestrial planets accreted through collisions with differentiated embryos over a characteristic timescale of 10^8 yr. This giant impact phase of accretion set the stage for the formation of the Moon, mainly from debris ejected from the proto-

* Corresponding author.

E-mail address: pmorino@crpg.cnrs-nancy.fr (P. Morino).

Earth during a highly energetic collision with a Mars-sized impactor (Canup, 2012; Canup and Asphaug, 2001; Ćuk and Stewart, 2012). This Moon-forming event had dramatic consequences on the structure and composition of our planet. The kinetic energy released during impact induced vaporization and large scale melting of the silicate Earth (Canup, 2004), leading to the formation of a magma ocean extending deep into the lower mantle. Crystallization of this magma ocean would then have proceeded rapidly (1–10 Ma), from the bottom of the mantle upward (Abe, 1997; Sleep et al., 2014). Denser melts may also have accumulated at the core-mantle boundary (Labrosse et al., 2007), producing a deep primordial reservoir which may since then have remained largely isolated from the convective system (Caracausi et al., 2016; Coltice et al., 2011; Mukhopadhyay, 2012). The Moon-forming giant impact thus marks a fundamental transition in terrestrial evolution. However, the timing of this event is still under debate, with estimates ranging from 30 to 200 Ma after formation of the solar system (Avice and Marty, 2014; Borg et al., 2011; Touboul et al., 2007; Carlson et al., 2014; Barboni et al., 2017). Given the short crystallization time expected for the terrestrial magma ocean, the chronology of primordial mantle differentiation is relevant to determining the timing of the giant impact. However, conflicting age estimates spanning the first 130 Myr of Earth's history have been proposed for early mantle differentiation (Bennett et al., 2007; Boyet and Carlson, 2005; Caro et al., 2006; Touboul et al., 2012). This uncertainty prevents further assessment of the sequence of events that led to the formation of the Earth-Moon system.

The chronology of early mantle differentiation processes can be studied through the combined use of the long-lived ^{147}Sm - ^{143}Nd ($T_{1/2} = 106$ Ga) and short-lived ^{146}Sm - ^{142}Nd ($T_{1/2} = 0.103$ Ga) systems, which together provide high temporal resolution of early (>4.1 Ga) differentiation events (Bourdon and Caro, 2007; Caro, 2011; Harper and Jacobsen, 1992). Previous studies showed that Eoarchean rocks often exhibit small (± 10 ppm) ^{142}Nd anomalies inherited from now-vanished Hadean (>3.85 Ga) crustal or mantle reservoirs (e.g. Bennett et al., 2007; Caro et al., 2016, 2006; Debaille et al., 2013; O'Neil et al., 2008; Rizo et al., 2012; Roth et al., 2014; Puchtel et al., 2016a). In contrast, the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the present-day silicate Earth, as sampled by MORBs and OIBs, is remarkably homogeneous (Andreasen et al., 2008; Caro et al., 2006; Jackson and Carlson, 2012; Murphy et al., 2010). These observations are commonly interpreted to reflect global mantle differentiation near the end of terrestrial accretion, followed by progressive rehomogenization of early differentiated reservoirs (Bennett et al., 2007; Caro et al., 2006; Rizo et al., 2012; Roth et al., 2014), though the timescale and tectonic regime prevailing during this rehomogenization remain subject to debate (Debaille et al., 2013).

While the presence of ^{142}Nd anomalies in the Archean rock record provides unambiguous evidence of Hadean mantle differentiation, the timing of this event cannot be precisely constrained using ^{142}Nd alone, because the size of the anomaly depends on both the differentiation age and the extent of Sm/Nd fractionation (e.g. Caro, 2011). Coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics provide a solution to this problem, and were successfully used to refine chronological constraints on early differentiation of the Moon and Mars (e.g. Bourdon et al., 2008; Brandon et al., 2009; Caro et al., 2008; Debaille et al., 2007; McLeod et al., 2014; Borg et al., 2016). Application of coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry to terrestrial samples, however, is in some ways more challenging, as the ^{147}Sm - ^{143}Nd record of Eoarchean rocks is often perturbed by alteration or metamorphic overprinting, preventing accurate determination of their initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios (e.g. Gruau et al., 1996; Moorbath et al., 1997). For that reason, the first high-precision $^{142,143}\text{Nd}$ data were obtained from more evolved litholo-

gies, namely i) mafic to intermediate metasediments (metapelites) of the 3.7–3.8 Ga Isua supracrustal belt (ISB) (Caro et al., 2006, 2003), and ii) tonalitic gneisses from Innersuatuut Island near Nuuk (3.85 Ga, West Greenland) (Bennett et al., 2007). While both studies reported relatively similar model ages at 4.46 ± 0.11 Ga and 4.51 ± 0.04 Ga, respectively, this agreement is only apparent, because $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ model ages were calculated using different input parameters for the Bulk Silicate Earth (BSE); Caro et al. (2006) considered in their model a BSE with chondritic Sm/Nd ratio and a $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio equal to that of the modern “accessible” silicate Earth, while Bennett et al. (2007) used a BSE with a $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio identical to those of ordinary chondrites (i.e. 20 ppm lower than the terrestrial value (Boyet and Carlson, 2005)). When recalculated using the former set of parameters, the $^{142,143}\text{Nd}$ signal recorded in Innersuatuut tonalites yields a younger model age of 4.33 ± 0.03 Ga, which postdates formation of the oldest nuclei of continental crust (Harrison, 2009) and is therefore unlikely to reflect primary differentiation processes. More recent $^{142,143}\text{Nd}$ studies of mantle-derived rocks (amphibolites) of the ISB (O'Neil et al., 2016; Rizo et al., 2011) yielded results virtually identical to those reported by Caro et al. (2006), confirming previous age estimates for differentiation of the Isua mantle source. Nevertheless, the ^{147}Sm - ^{143}Nd systematics of many of the ISB amphibolites have apparently been perturbed by metamorphism (e.g. Rizo et al., 2011), complicating their interpretation. Given the paucity of rocks suitable for application of coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry beyond the Isua and Innersuatuut localities, the significance of each of these model ages remains uncertain. In particular, it is unclear whether the Archean ^{142}Nd record truly reflects a single event near the end of terrestrial accretion or if more complex scenarios, involving continuous differentiation of the Hadean mantle, must also be considered.

Here we present new high precision ^{142}Nd and ^{147}Sm - ^{143}Nd data for visually fresh ultramafic rocks collected in the Archean Saglek block of Northern Labrador. As these samples are likely derived from a deep mantle source, their isotopic compositions can be interpreted with less ambiguity than those from the more evolved lithologies studied in the past. We show how these results help refine the chronological constraints on primordial mantle differentiation, and provide new insights into the long-term evolution of silicate reservoirs generated in the aftermath of the Moon-forming giant impact.

2. Geological setting

Mafic and ultramafic samples from this study were collected during fieldwork in the Hebron/Saglek fjords region of the Saglek Block (northern Labrador, Canada). The geology of the region has been described in several previous studies (e.g. Bridgwater and Schiøtte, 1991; Komiya et al., 2015; Ryan and Martineau, 2012; Shimojo et al., 2016), to which the reader is referred for more detailed information. Briefly, the Saglek block in the north, together with the Hopedale block in the south, constitute the Archean terranes of Labrador and form the westernmost part of the North Atlantic Craton (Fig. 1). The Saglek Block is dominated by quartzofeldspathic gneisses, ranging in age from 3.25 to 3.9 Ga, intruded by a variety of post-tectonic granitoids (2.5–2.7 Ga) (Bridgwater and Schiøtte, 1991; Komiya et al., 2015; Shimojo et al., 2016). The volumetrically dominant Eoarchean tonalitic to granodioritic gneisses enclose numerous volcano-sedimentary units, ranging in size from tens of meters to several kilometers, and mainly composed of metamorphosed mafic and ultramafic rocks, of both intrusive and extrusive origin, associated with rocks derived from detrital and chemical sedimentary protoliths (Bridgwater and Schiøtte, 1991; Komiya et al., 2015; Nutman and Bridgwater, 1989; Ryan and Martineau, 2012). Like the rest of the Saglek block, the

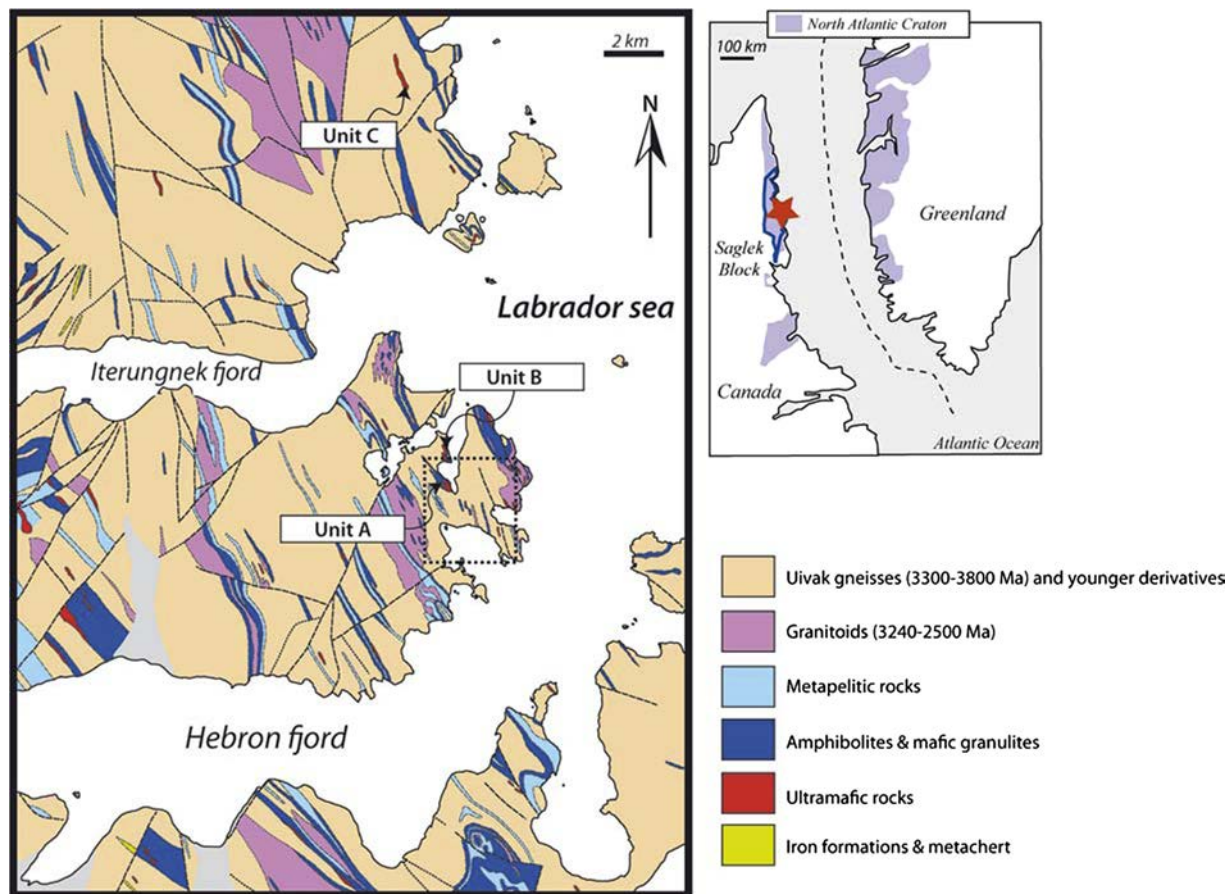


Fig. 1. Geological location and simplified geological map of the Hebron fjord – Saglek fjord region of the Saglek block showing the location of the main sampling sites (Modified from Ryan and Martineau (2012) and Komiya et al. (2015)). Saglek fjord itself, as well as the areas studied in detail by Shimojo et al. (2016), is located about 20 km to the north of our sampling sites, outside of the area shown on this map. Large ($\approx 100\text{--}1000$ m) enclaves composed of both mafic and ultramafic rocks are referred to as units A, B (located on the coast of Jerusalem Harbour) and C. The dashed rectangle indicates the general area where smaller (meter-sized) enclaves were collected. Correlated sample numbers and GPS coordinates are provided in Appendix A1 (Table SM1).

supracrustal enclaves experienced amphibolite to granulite facies metamorphism 2.7–2.8 Gyr ago (Bridgwater and Schiøtte, 1991).

Zircon U–Pb ages obtained from various localities in the Saglek block (Schiøtte et al., 1989a, 1989b) contribute to distinguishing three main Eoarchean lithological units, namely i) the Nulliak supracrustal assemblage (>3.75 Ga), ii) the tonalitic to granodioritic Uivak gneiss I (ca. 3.75 Ga), and iii) the granodioritic Uivak gneiss II. The Nulliak assemblage – the main focus of this study – is dominated by metamorphosed mafic and ultramafic rocks, sometimes associated with a minor chemical sedimentary component (banded iron formations, BIFs). Schiøtte et al. (1989a) determined an emplacement age of 3776 ± 8 Ma (2σ), based on U–Pb dating of igneous zircons in a garnet–biotite schist from Bluebell Island at the entrance to Saglek fjord, interpreted as a felsic volcanic rock within the supracrustal unit. Older emplacement ages have also been suggested for the Nulliak assemblage; Collerson et al. (1991) reported whole-rock $^{147}\text{Sm}\text{--}^{143}\text{Nd}$ dates up to 4.02 ± 0.2 Ga in ultramafic enclaves collected near the mouth of Hebron fjord. More recently, Shimojo et al. (2016) argued for an emplacement age of 3.9 Ga for granitoid gneisses intruding a volcano-sedimentary sequence situated south of St John's Harbour in Saglek fjord.

The Saglek block also contains one or several generations of Mesoarchean supracrustal rocks tectonically intercalated within the older Uivak I gneisses (Bridgwater and Schiøtte, 1991; Ryan and Martineau, 2012). These supracrustal enclaves – collectively known as the Upernavik formation – are dominated by metamorphosed mafic lithologies (amphibolites), ultramafic rocks, and detrital metasediments (metapelites, metaquartzites) (Bridgwater and

Schiøtte, 1991). The emplacement age of Upernavik supracrustals is poorly constrained. Detrital zircon populations with ages ranging from 3.25 Ga to 3.6 Ga have been reported by Schiøtte et al. (1992). However, no geochronological study is available for associated mafic and ultramafic lithologies. In the field, the distinction between Meso- and Eoarchean enclaves is mainly based on their structural relationship with the Saglek dyke swarm (Bridgwater and Schiøtte, 1991; Komiya et al., 2015; Ryan and Martineau, 2012). These mafic Mesoarchean dykes are ubiquitously distributed in the Saglek block but their limited thickness and high deformation make their identification within predominantly amphibolitic supracrustal sequences difficult. For that reason, differentiation between the Nulliak and Upernavik enclaves is often ambiguous.

This study presents geochemical and isotopic data for mafic and ultramafic rocks collected from several localities situated between the Saglek and Hebron fjords (Fig. 1). Samples labeled LA9 and LA11 were collected in the vicinity of Jerusalem Harbour and across from the Moravian church of Hebron, from meter-sized enclaves enclosed within granitoid gneisses (dashed rectangle in Fig. 1), and from two larger (≈ 100 m) units composed of both amphibolites and ultramafic rocks (units A and B, Fig. 1). Samples from the LA12 series were collected from a massive, predominantly ultramafic enclave located approximately 5 km north of Iterungnek fjord (unit C). With the exception of the smaller enclaves (unmapped) all outcrops were previously assigned to the Nulliak assemblage during regional mapping (Ryan and Martineau, 2012). Sampling sites are reported on the map (Fig. 1), and GPS

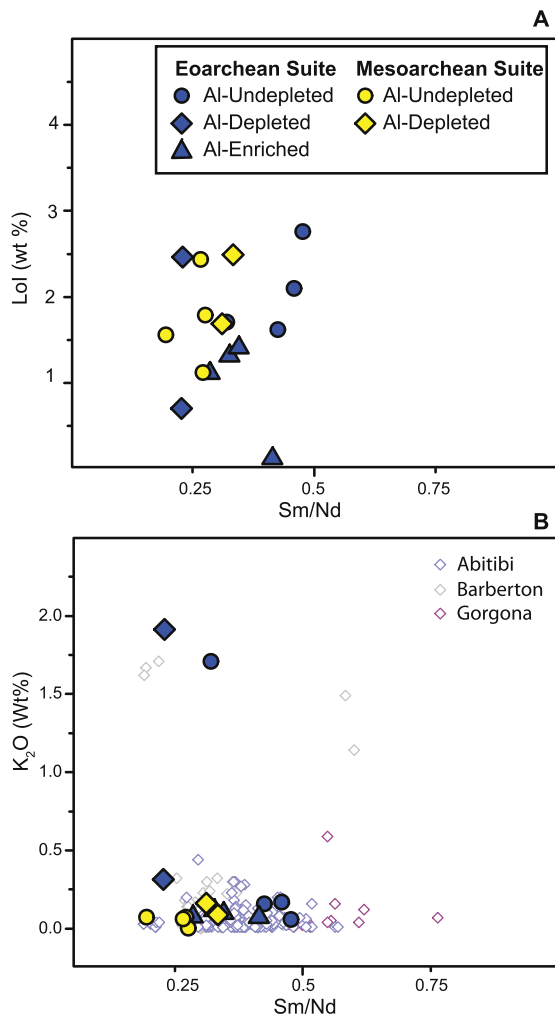


Fig. 2. (A–B) Loss on ignition and K_2O versus Sm/Nd ratio. Both diagrams testify to the low degree of alteration of the samples of this study. Data for the Abitibi, Barberton and Gorgona komatiites are compiled from the GeoRoc database (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>).

coordinates and major and trace element abundances are provided in appendix A1.

3. Results

3.1. Major and trace element compositions

Bulk-rock major and trace elements for 16 ultramafic and 8 mafic rocks of the Saglek block were analyzed at the *Service d'Analyse des Roches et Minéraux* (SARM, Nancy, France). The results are provided in Table SM2–4 (Appendix A1) and summarized in Figs. 2–4. As will be discussed in section 3.2, our $^{146,147}Sm$ – $^{142,143}Nd$ data indicate that samples belonging to two distinct mafic/ultramafic suites are present in our collection, so these are indicated by different symbols in the figures.

Amphibolites (*Am*) of the Saglek block have basaltic compositions ($SiO_2 = 44.4$ – 50 wt%, $[Na_2O + K_2O] = 2.2$ – 4.3 wt%) with MgO ranging from 5.5 to 8.5 wt%, CaO = 9–11 wt% and $Fe_2O_3 = 11.5$ – 15.7 wt%. Samples have flat to slightly Light Rare Earth Element (LREE) enriched chondrite-normalized patterns (Fig. 4H) and sometimes exhibit small negative Eu anomalies. With the exception of one specimen from Unit C (LA12-05), their Primitive Mantle (PM) normalized trace element patterns show pronounced negative Nb–Ta anomalies relative to Th and the LREE, and small negative Ti anomalies compared to adjacent REE (Fig. 4). Amphibolites

collected from a disrupted mafic dyke in the vicinity of Jerusalem Harbour are compositionally similar to mafic rocks composing the supracrustal enclaves but can be distinguished from the latter by their marked enrichment in LREE compared to HREE (Fig. 4H) and their distinct ^{147}Sm – ^{143}Nd systematics (Fig. 6B).

A variety of ultramafic rocks (*Aum*) are present in the Saglek block, including metadunites, metapyroxenites and metaperidotites (Fig. 5). The samples have high MgO contents (21.1–45.2 wt%) whereas CaO (0.8–11.7 wt%), Al_2O_3 (1.2–10.4 wt%), TiO_2 (0.07–0.45 wt%), and Na_2O (0.03–1.14 wt%) contents are variable and roughly anti-correlated with MgO (Fig. 3). Ni and Cr concentrations range from 350 to 3000 ppm and from 1000 to 4000 ppm, respectively, and are positively correlated with MgO. The rocks exhibit minor but variable loss on ignition (LOI), ranging from 0.1 to 2.5%, reflecting incipient serpentinization at grain boundaries. Redistribution of fluid mobile elements during alteration is evident and illustrated by high U (and W, Ba, etc...) contents in our samples compared to those of unaltered komatiites (Fig. 4). As shown by Liu et al. (2016), transfer from the enclosing granitoid gneisses into the ultramafic units during incipient serpentinization can account for the secondary enrichments in Large Ion Lithophile Elements (LILE). The abundances of LILE, however, show no correlation with REE contents or with usual tracers of crustal contamination (e.g. La/Sm) suggesting that incipient serpentinization did not significantly affect the LREE abundances of our samples. With the exception of two samples exhibiting elevated K_2O (LA9-18, LA11-01) possibly reflecting metasomatic addition, all samples have low K contents (typically <0.2 wt%) similar to those of unaltered komatiites (e.g. Arndt et al., 2008). These observations, together with the absence of pervasive serpentinization (Fig. 2) and the low LOI values, suggest unusually good preservation of the rocks, particularly for the Eoarchean samples. This apparent excellent preservation may imply that fluid circulation was quite limited. Nevertheless, as the terrane experienced retro-metamorphism from granulite to amphibolite facies, we cannot totally exclude the possibility that the apparent freshness of the rock reflects in fact dehydration and recrystallization of a previously serpentinized protolith.

Overall, the geochemistry of ultramafic rocks in the Saglek block strongly resembles those of komatiites in the Barberton and Abitibi greenstone belts (e.g. Arndt et al., 2008; Robin-popieul et al., 2012). Similar to ultramafic rocks from these localities, the Eoarchean suite can be divided into i) a group with low Al_2O_3/TiO_2 (10–11), superchondritic $(Gd/Yb)_N$ and high concentrations of LREE compared to HREE (Fig. 3E–F, Fig. 4E); ii) a group with near-chondritic Al_2O_3/TiO_2 (23–26) and $(Gd/Yb)_N$ (0.9–1.2), exhibiting low LREE content compared to HREE (Fig. 4F), and iii) a more heterogeneous group characterized by high Al_2O_3/TiO_2 (32–51), subchondritic $(Gd/Yb)_N$ (0.6–0.9) and overall low concentrations of REE (Fig. 4G). Likewise, the Mesoarchean suite can be divided into two distinct groups on the basis of their Al/Ti and Gd/Yb ratios (Figs. 3–4), though unlike for the Eoarchean samples, the group with near-chondritic ratios displays relative LREE enrichment rather than LREE depletion. Despite the lack of preserved spinifex texture in our samples, which is unsurprising given the metamorphic history of the Saglek block, the chemical variability observed in the Meso- and Eoarchean suites is consistent with differentiation of komatiitic lavas at volcanic or subvolcanic levels (Fig. 3). The presence of varieties of lavas with low Al/Ti coupled with high Gd/Yb in both ultramafic suites suggests that their parent magmas were produced by deep melting of hot mantle plumes in the presence of residual garnet (e.g. Robin-popieul et al., 2012). Following previously established classification schemes (Arndt et al., 2008), samples with near-chondritic Al/Ti are hereafter referred to as Al-undepleted, whereas samples with higher (>30) and lower (<10) Al_2O_3/TiO_2 ratios are referred to as Al-enriched and Al-depleted, respectively.

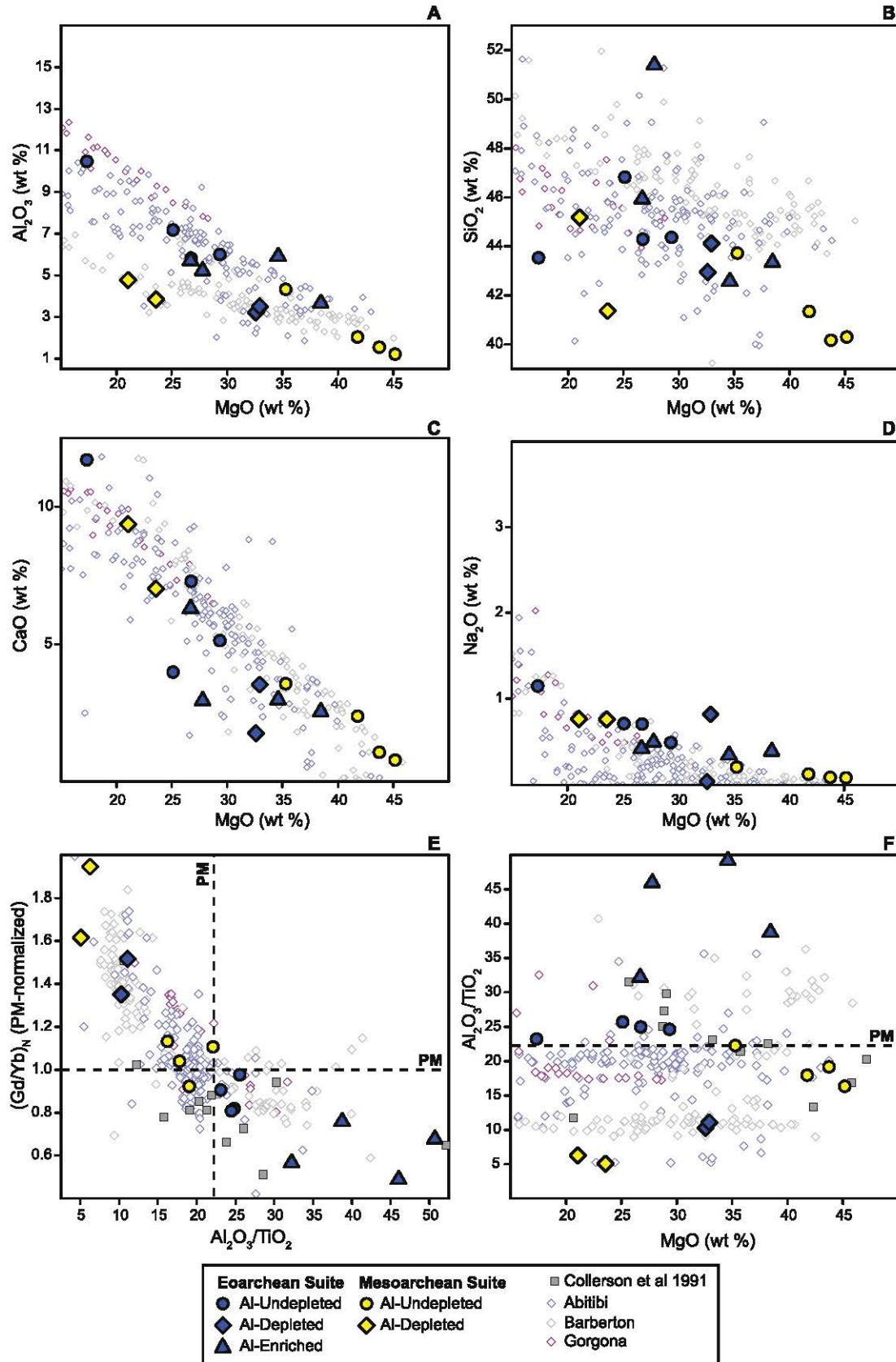


Fig. 3. (A–D) Selected major elements versus MgO in ultramafic rocks of the Eoarchean (blue symbols) and Mesoarchean suites of the Saglék block (yellow symbols). Plots of (E) (Gd/Yb)_N vs. Al₂O₃/TiO₂ and (F) MgO vs. Al₂O₃/TiO₂ contribute to distinguishing different subgroups in ultramafic enclaves of the Saglék block, similar of those commonly found in Archean komatiites (e.g. Arndt et al., 2008). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

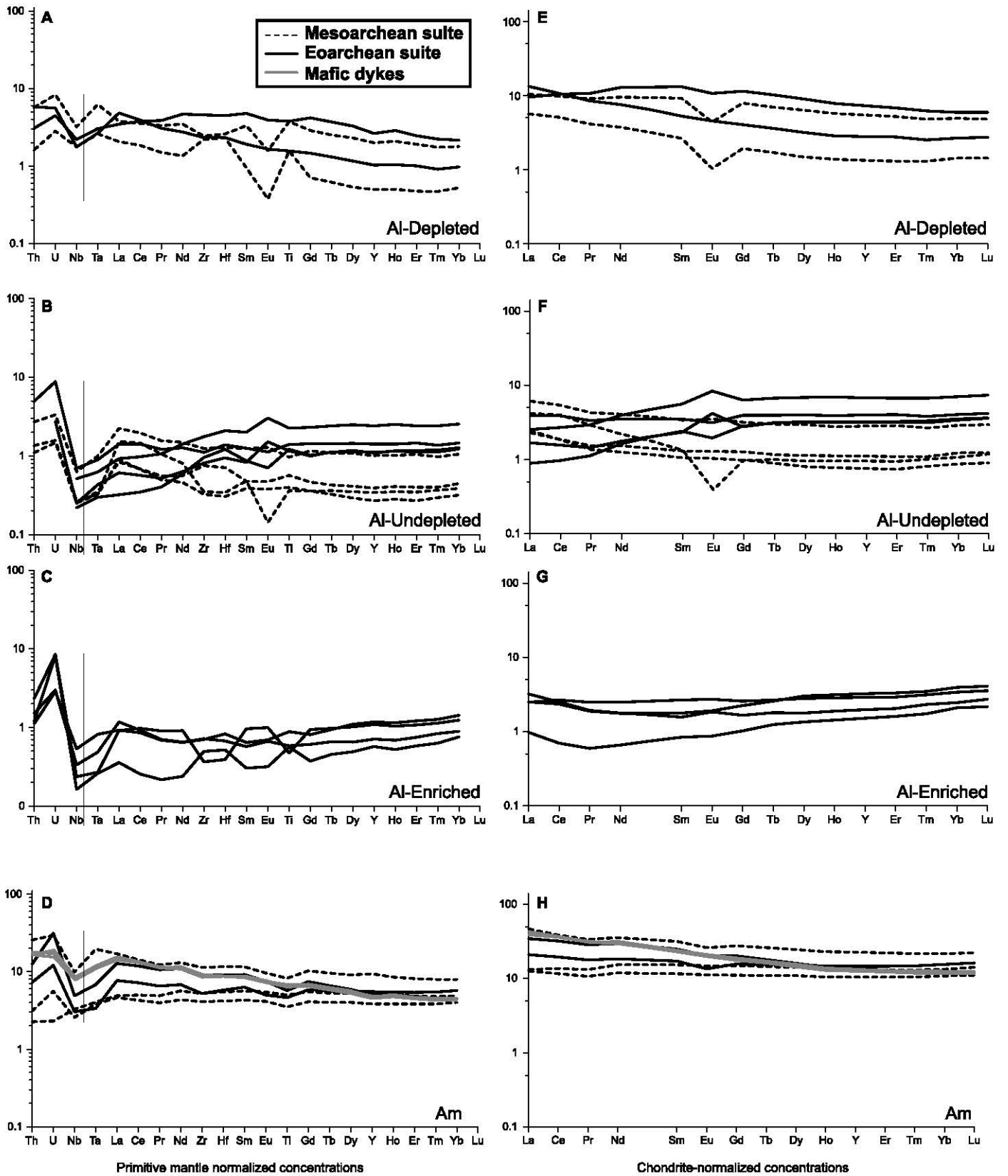


Fig. 4. (A–D) PM-normalized trace element patterns and (E–H) chondrite-normalized REE patterns for mafic and ultramafic rocks of the Saglek block. Concentrations are normalized to the primitive mantle (PM) and CI chondrite compositions of McDonough and Sun (1995).

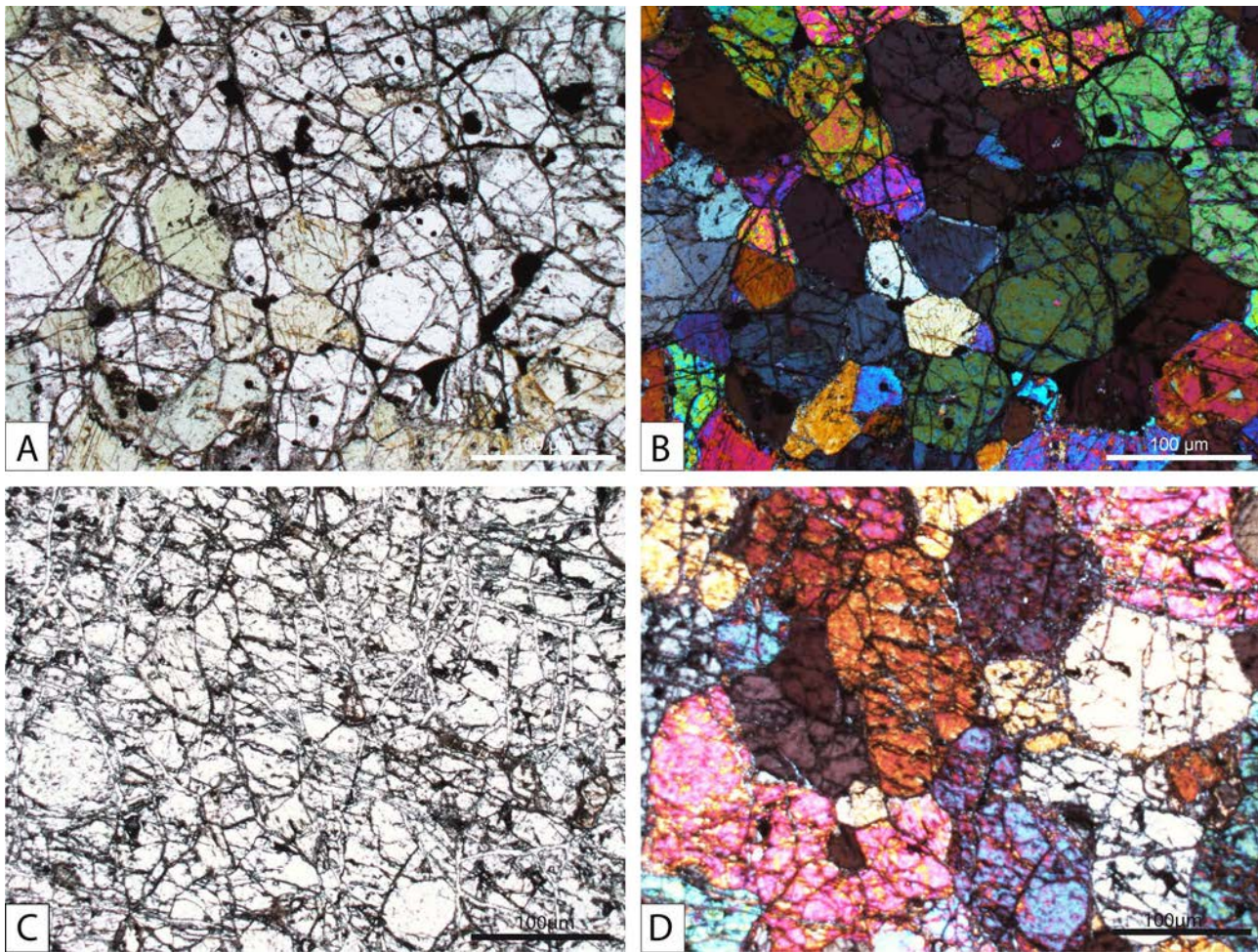


Fig. 5. Thin section photographs (transmitted light) of ultramafic rocks of the Saglek block. (A–B) metaperidotite of the Eoarchean Nulliak assemblage (Unit B; LA11-02) and (C–D) metadunite from the Mesoarchean suite (Unit A; LA11-14).

3.2. ^{146}Sm – ^{142}Nd and ^{147}Sm – ^{143}Nd systematics

The ^{142}Nd and ^{147}Sm – ^{143}Nd results obtained in mafic and ultramafic rocks of the Saglek block are presented in Table 1 and summarized in Fig. 6. Analytical protocols are provided in appendix A2, and individual ^{142}Nd analyses for samples and standards are listed in Tables SM5–6 (Appendix A1). By convention, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios are expressed in terms of the deviation from, respectively, the chondritic and terrestrial values, using the following notation:

$$\varepsilon^{143}\text{Nd} = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{chur}}} - 1 \right] \times 10^4$$

$$\mu^{142}\text{Nd} = \left[\frac{(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{terrestrial}}} - 1 \right] \times 10^6$$

Where “CHUR” refers to “Chondritic Uniform Reservoir” (i.e. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1960$; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51263$) (Bouvier et al., 2008) and “terrestrial” refers to the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ signature of the modern silicate Earth. ^{147}Sm – ^{143}Nd ages were estimated using the Isoplot program (Ludwig, 1991) and $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i$ calculated from the whole-rock errorchrons following the method of Fletcher and Rosman (1982). Errors on $\mu^{142}\text{Nd}$ and $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i$ values are quoted as 2 standard deviations (S.D.).

The data (Fig. 6A) reveal two distinct populations, both of which include mafic and ultramafic rocks. The first group, including samples from units A and C, possesses $\mu^{142}\text{Nd}$ values of $1.3 \pm$

2.8 ppm, within error of the modern silicate Earth value, while the second, including samples from unit B, shows a significant ^{142}Nd excess of 8.6 ± 3.3 ppm. As shown in Fig. 5, no statistically significant difference was found, within each group, between the different varieties of ultramafic rocks. The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ regression for the first group, without ^{142}Nd anomaly, yields a slope (MSWD = 4.5) corresponding to an age of 3365 ± 100 Ma with $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i = 0.4 \pm 0.4$ (Fig. 6B). The relatively low MSWD of this group, for metamorphosed Archean samples, suggests that its ^{147}Sm – ^{143}Nd systematics have not been significantly disturbed. Unlike the second group, the Mesoarchean suite seems to lack Al-enriched members, at least among the analyzed samples (Section 3.1). This group also has higher REE contents and displays LREE behavior (relative depletion in the Al-depleted samples and relative enrichment in the Al-undepleted samples) that contrasts with that observed in the second group (Fig. 4). Based on the age and their distinct geochemical character, we suggest that despite their previous assignment to the Nulliak assemblage (Ryan and Martineau, 2012), samples from the first group may be related to the Mesoarchean Upernavik formation, which has been tentatively assigned an age of 3.2 to 3.5 Ga based on U–Pb dating of detrital zircons (Schjøtte et al., 1992).

The ^{147}Sm – ^{143}Nd errorchron for the second group, which displays a positive ^{142}Nd anomaly, yields an age of 3782 ± 93 Ma (MSWD = 15) with $\varepsilon^{143}\text{Nd}_i = 1.4 \pm 0.6$ (Fig. 5C). Excluding from the regression two samples with high La/Sm ratios (LA9-18 and LA9-19) – possibly reflecting small degrees of crustal contamination – produces a correlation with a similar but slightly less precise

Table 1
¹⁴⁷Sm–¹⁴³Nd and ¹⁴⁶Sm–¹⁴²Nd results for mafic and ultramafic enclaves of the Saglek block.

Sample N.	Lithology	[Nd] (ppm)	[Sm] (ppm)	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2 S.E.	$\epsilon^{143}\text{Nd}_i^*$	$\mu^{142}\text{Nd}$ (ppm)	±2 S.E.
Eoarchean suite									
Unit B									
LA11-01	Aum	1.568	0.522	0.2011	0.512846	6.39E–06	1.9	–	–
LA11-02**	Aum	0.755	0.346	0.2767	0.514828	3.55E–06	3.7	4.3	3.0
LA11-05	Aum	0.312	0.129	0.2494	0.513982	5.34E–06	0.5	–	–
LA11-06	Aum	0.780	0.244	0.1891	0.512503	4.97E–06	1.1	10.8	3.1
LA11-07	Am	13.756	3.804	0.1671	0.511964	3.59E–06	1.3	9.8	1.7
LA11-08	Am	8.480	2.561	0.1825	0.512314	2.55E–06	0.6	10.3	1.7
Isolated enclaves									
LA11-11	Aum	0.828	0.236	0.1724	0.512108	3.97E–06	1.5	9.7	4.2
LA9-05	Aum	1.830	0.838	0.2768	0.514697	2.94E–06	1.1	6.8	4.0
LA9-06	Aum	0.714	0.353	0.2992	0.515269	6.03E–06	1.4	7.6	3.2
LA9-17	Aum	1.179	0.404	0.2072	0.513026	3.77E–06	2.5	8.7	2.9
LA9-18	Aum	1.782	0.408	0.1384	0.511246	3.19E–06	1.3	6.2	3.4
LA9-19	Aum	3.605	0.834	0.1398	0.511363	2.65E–06	2.9	7.3	2.1
Mean (±2 S.D.)								8.1	3.3
Mesoarchean suite									
Unit A									
LA11-09	Am	5.454	1.743	0.1931	0.512583	2.44E–06	0.5	2.0	1.5
LA11-10	Aum	0.596	0.166	0.1687	0.512019	4.49E–06	0.0	0.9	4.4
LA11-14	Aum	0.976	0.194	0.1201	0.510977	6.26E–06	0.6	–	–
Unit C									
LA12-03	Am	7.291	2.412	0.1999	0.512760	2.27E–06	1.0	2.4	3.1
LA12-04	Aum	1.889	0.526	0.1681	0.512002	4.10E–06	–0.1	–	–
LA12-06	Aum	5.961	1.998	0.2025	0.512795	4.62E–06	0.6	–	–
LA12-07	Aum	0.714	0.202	0.1712	0.512110	5.11E–06	0.7	–	–
Isolated enclaves									
LA9-02	Am	16.305	4.790	0.1775	0.512220	3.83E–06	0.1	2.2	3.6
LA9-23	Aum	4.649	1.414	0.1838	0.512401	9.63E–06	0.9	–0.9	2.2
Mean (±2 S.D.)								1.3	2.8
Mafic dykes									
LA9-09	Am	14.66	3.75336	0.1547	0.512087	3.43E–06	–	–	–
LA9-11	Am	14.22	3.66707	0.1559	0.512092	3.38E–06	–	2.9	4.5
LA9-12	Am	14.76	3.76955	0.1544	0.512077	4.40E–06	–	–	–

* $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ for Nulliak and MesoArchean samples are calculated assuming an emplacement age of 3.78 Ga and 3.36 Ga, respectively.

** Excluded from mean and S.D. calculation.

date of 3809 ± 140 Ma. Excluding instead the two samples that may have been affected by metasomatism (LA9-18 and LA11-01) also yields a similar age of 3776 ± 120 Ma. Our results, therefore, confirm the Eoarchean age inferred for Nulliak meta-komatiites by Collerson et al. (1991). However, in contrast to these authors, who proposed the existence of two sub-groups within Nulliak ultramafic rocks on the basis of slightly divergent ages obtained in their isochron plot, we found no evidence for such a dichotomy among our samples. Our results also fail to confirm Collerson et al.'s suggestion of a highly fractionated mantle source ($\epsilon^{143}\text{Nd}_i = +3$) for the Nulliak ultramafics.

The age obtained for the Eoarchean suite, at 3782 ± 93 Ma, is virtually identical to that found in igneous zircons from an acid volcanic rock of Bluebell Island (Saglek Bay) (3776 ± 8 Ma; Schiøtte et al., 1989a). This excellent agreement demonstrates that the ¹⁴⁷Sm–¹⁴³Nd systematics of our Nulliak samples were not significantly disturbed by alteration or metamorphism, which is consistent with other evidence suggesting only limited alteration (Section 3.1.). The positive $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$, similar to those found in Eoarchean rocks of the Isua supracrustal belt (Moorbath et al., 1997; Rizo et al., 2011) also argues against contamination by older crust, as this would lower the initial ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratio and likely rotate the ¹⁴⁷Sm–¹⁴³Nd isochron towards older ages (Chauvel et al., 1985; Juteau et al., 1988). Furthermore, $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ values calculated for individual samples show no correlation with tracers of crustal contamination (e.g. La/Sm) or with indexes of magmatic differentiation (e.g. MgO, SiO₂). These observations strongly argue that the initial ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratio of the Eoarchean suite inferred from the whole-rock errorchron is both precise and meaningful, allowing use of coupled ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd systematics.

4. Discussion

The presence of positive ¹⁴²Nd anomalies in the Eoarchean suite provides straightforward evidence that the Nulliak mantle source experienced differentiation prior to 4.1 Ga ago and remained at least partially isolated until 3.78 Ga. The magnitude of these anomalies is similar to that reported from various lithologies of the ISB (Caro et al., 2006, 2003; O'Neil et al., 2016; Rizo et al., 2013, 2011), but significantly lower than those reported by Bennett et al. (2007), from ca. 3.85 Ga tonalites and amphibolite enclaves of Innersuatuut island (Nuuk region, West Greenland) (Fig. 7). The positive ¹⁴²Nd anomaly recorded in Nulliak samples is also similar within error to that found in Theo's Flow ($\mu^{142}\text{Nd} = 7 \pm 3$), a 2.7 Ga tholeiitic lava from the Abitibi Greenstone belt (Debaille et al., 2013). In contrast, the signature of the Mesoarchean suite, at $\mu^{142}\text{Nd} = 1.6 \pm 2.8$ and $\epsilon^{143}\text{Nd} = 0.4 \pm 0.4$, lies within error of the composition of a primitive mantle with $\mu^{142}\text{Nd} = 0$ that has evolved with a chondritic Sm/Nd ratio. This ^{142,143}Nd signature is similar to that reported from the Komati formation (3.5 Ga, South Africa) (Caro et al., 2006; Puchtel et al., 2013) and from tholeiitic and ultramafic lavas of the Ukaliq supracrustal belt (3.75 Ga, Northern Québec) (Caro et al., 2017) (Fig. 7). We interpret the recurrence of specific ^{142,143}Nd signatures in the Archean rock record to reflect early segregation of chemically distinct domains in the Hadean mantle, and only limited exchange between these reservoirs throughout much of Earth's history. In the next sections, we further explore the geodynamic and chronological implications of these results in the framework of the coupled ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd systematics.

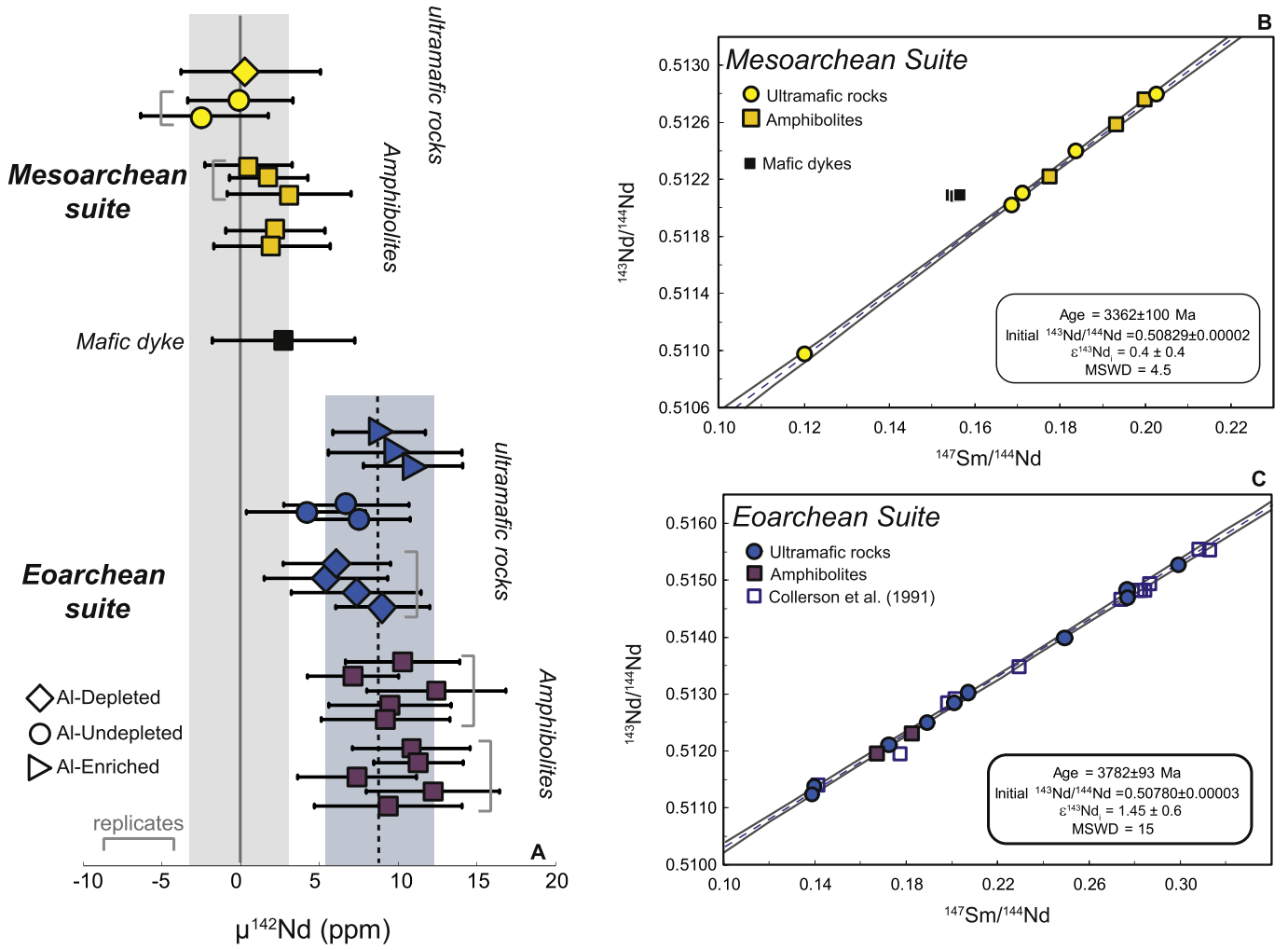


Fig. 6. (A) Summary of ^{142}Nd results for mafic and ultramafic samples of the Saglek block. Errors for individual analyses are expressed as 2 standard errors (S.E.). Grey bands represent 2 S.D. errors on the average values obtained for Eoarchean and Mesoarchean samples. (B–C) ^{147}Sm – ^{143}Nd isochron diagrams for mafic/ultramafic enclaves of the Saglek block. The regression in panel (B) includes samples from enclaves with normal $\mu^{142}\text{Nd}$. Samples from a disrupted mafic dyke are shown for comparison. The regression in panel (C) includes samples with positive $\mu^{142}\text{Nd}$. The ^{147}Sm – ^{143}Nd data reported by Collerson et al. (1991) are shown as open squares. Regressions were performed using Isoplot (Ludwig, 1991), assuming a typical uncertainty of 0.5% on $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios. $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ was calculated from the whole-rock errorchrons following the method of Fletcher and Rosman (1982). Uncertainties on ages and $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ are quoted as 2 S.D.

4.1. Coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry

Following previous studies, we model the evolution of the Hadean mantle as a two-stage process (e.g. Caro, 2011). The first stage corresponds to the evolution of a primitive reservoir between the origin of the solar system (t_0) and a differentiation event at t_d , which for simplicity is considered to be instantaneous. This event generates an early depleted mantle reservoir (EDM) characterized by low LREE content and high Sm/Nd ratio. The second stage represents the period separating this early event from the time at which the EDM melted to produce mafic/ultramafic lavas sampled directly (Nulliak, Theo's flow, Isua amphibolites) or indirectly (Isua metasediments; Innersuatuut tonalites). Following this scenario, coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics allow characterization of the age of differentiation and the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the mantle reservoir using the following sets of chronometric equations;

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t^{\text{EDM}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{BSE}} + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{BSE}} \left[1 - e^{-\lambda_{147}(t_p-t)}\right] + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{EDM}} \left[e^{-\lambda_{147}(t_p-t_d)} - e^{-\lambda_{147}(t_p-t)}\right]$$

$$\left(\frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t^{\text{EDM}} = \left(\frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{BSE}} + \left(\frac{^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}}{^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}}\right)_{t_p} \left[\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{BSE}} \times e^{-\lambda_{146}t_d} + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t_p}^{\text{EDM}} \times \left[e^{-\lambda_{146}t} - e^{-\lambda_{146}t_d} \right] \right]$$

where $\lambda_{147} = 6.5410^{-12} \text{ yr}^{-1}$, $\lambda_{146} = 6.7310^{-9} \text{ yr}^{-1}$ (Audi et al., 1997; Marks et al., 2014). t_d is the time of mantle differentiation and t is time running forward from the origin of the solar system ($t_0 = 0$) to present-day ($t_p = 4.567$ Ga) (Connelly et al., 2012). Age calculations are performed using an initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ ratio of 0.00828 (Marks et al., 2014) at 4.567 Ga.

The combination of both radioactive schemes provides a system of two equations and two variables, t_d and $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{EDM}}$, which can then be solved uniquely (Caro, 2011; Caro et al., 2003; Harper and Jacobsen, 1992). The results of this calculation are however dependent on the values chosen for the primitive mantle $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios. A common early approach was to consider that the BSE has perfectly chondritic Sm/Nd, but this assumption was called into question following the discovery

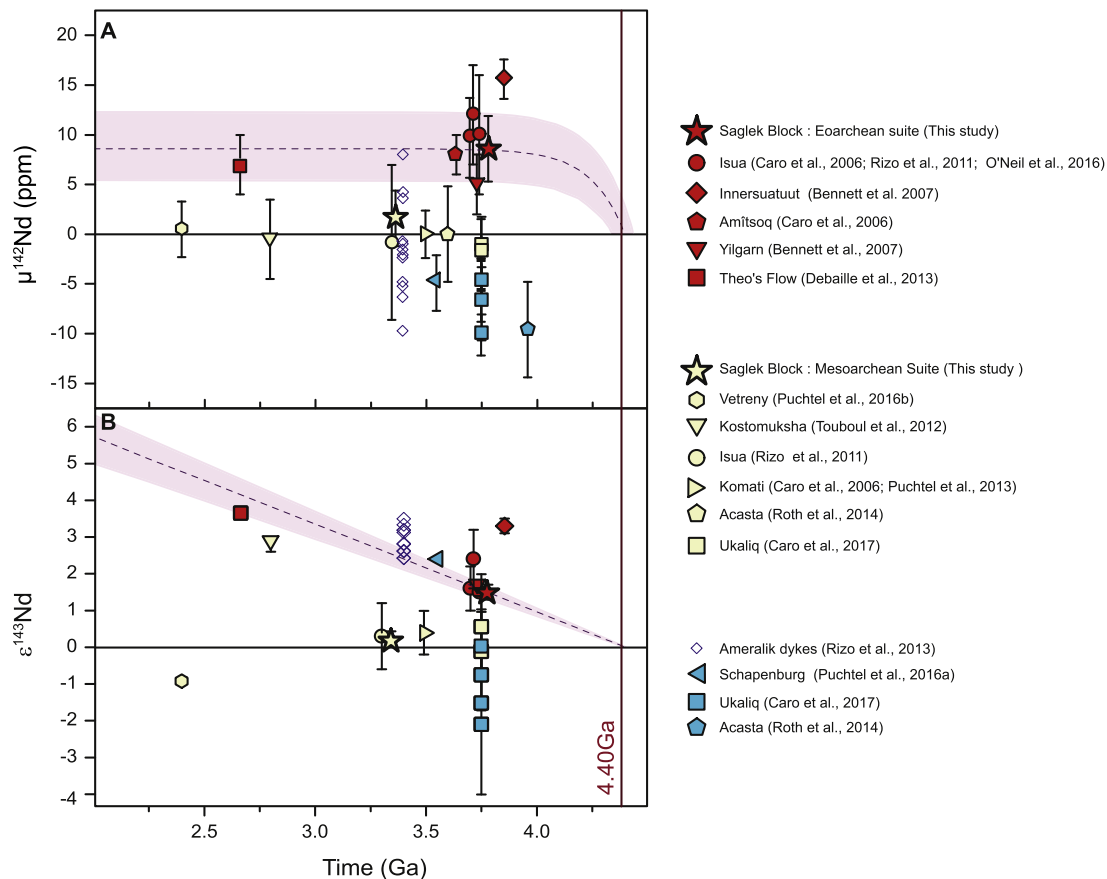


Fig. 7. A compilation of $^{142,143}\text{Nd}$ data for Archean rocks. The dashed lines show the isotopic evolution of the Nulliak mantle source (with $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.211$, see Fig. 7), assuming closed-system evolution since 4.4 Ga. **(A)** Rocks with ^{142}Nd signatures indicating derivation from enriched, primitive and depleted reservoirs are represented as blue, yellow and red symbols, respectively. **(B)** Similar populations are also reflected in the $\epsilon^{143}\text{Nd}$ vs time plot, although decoupling of the ^{147}Sm – ^{143}Nd and ^{146}Sm – ^{142}Nd systems is evident for many of the studied localities (e.g. Schapenburg, Kostomuksha, Ameralik). $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ values cannot be inferred for the Acasta source due to late resetting of their ^{147}Sm – ^{143}Nd systematics (Mojzsis et al., 2014; Moorbath et al., 1997). Due to complexities in the interpretation of Nuvvuagittuq data (O’Neil et al., 2008, 2012), results from this locality are not included. The dispersion of ^{142}Nd signatures for Ameralik samples exceeds analytical scatter, so individual analyses are represented instead of a global average. Note that the $^{142,143}\text{Nd}$ composition of the Vetreny komatiite is affected by crustal contamination and is therefore unlikely to reflect the composition of its mantle source (Puchtel et al., 2016b). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

that the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ signature of the “accessible” silicate Earth is significantly higher than that measured in most chondrites (e.g. Boyet and Carlson, 2005; Qin et al., 2011). Boyet and Carlson (2005) argued that this difference resulted from an early mantle differentiation event ca. 4.53 Ga ago, which produced an early enriched reservoir trapped in the deep mantle. It has also been suggested that this difference could imply that the Earth accreted from material with a suprachondritic Sm/Nd ratio (e.g. Caro and Bourdon, 2010; Caro et al., 2008). More recent studies suggest that the specific $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the accessible Earth reflects nucleosynthetic rather than chemical heterogeneity in the accretion disk (Burkhardt et al., 2016; Bouvier and Boyet, 2016). In the following calculations, we consider a Bulk Silicate Earth with $\mu^{142}\text{Nd} = 0$ and a chondritic $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.1960, consistent with these latest results. $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ model ages were also recalculated for each previous study (Bennett et al., 2007; Rizo et al., 2011; O’Neil et al., 2016) using these parameters to ensure valid comparison between the different results. The two-stage model was also applied to the $^{142,143}\text{Nd}$ dataset produced by Debaille et al. (2013) for Theo’s Flow in the Abitibi belt. Results from the Acasta gneisses (Roth et al., 2014), Nuvvuagittuq supracrustal belt (O’Neil et al., 2008, 2012), Ameralik dykes (Rizo et al., 2012) and Schapenburg komatiite (Puchtel et al., 2016a) are not considered in the following discussion as their $^{142,143}\text{Nd}$ systematics show evidence for either Sm/Nd fractionation after extinction of ^{146}Sm or extreme disturbance of the ^{147}Sm – ^{143}Nd sys-

tem, thereby precluding application of the two-stage model in age calculations.

The results (Fig. 8) show that the mantle source reservoir of Nulliak ultramafics experienced differentiation at $t_d = 4.40^{+0.05}_{-0.06}$ Ga. This age is in agreement, within error, with model ages inferred from metasediments (Caro et al., 2006) and amphibolites (O’Neil et al., 2016; Rizo et al., 2011) of the ISB. Application of coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry to the Debaille et al. (2007) dataset from the Abitibi belt also shows that the mantle source of Theo’s flow experienced differentiation synchronously with the Nulliak mantle source, at $4.38^{+0.06}_{-0.09}$ Ga (Fig. 8). In contrast, the model age calculated from Innersuatut tonalites is significantly younger, at $4.33^{+0.03}_{-0.03}$ Ga, with an $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{EDM}}$ of 0.23 suggesting a more depleted source compared to that inferred for Nulliak, Isua and Theo’s flow. It is important to recognize, however, that tonalitic melts are not directly derived from the mantle but from preexisting mafic precursors (e.g. Moyen and Martin, 2012). Hence, the application of a two-stage model to describe the more complex geological history of tonalites and their protoliths could yield a spurious age estimate. Alternatively, this discrepancy may be due to the difference in the method used to acquire the $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ values needed to calculate differentiation ages. Bennett et al. (2007) used zircon U–Pb ages to calculate $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ values for individual samples, whereas in each of the other studies, $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ values were determined from whole-rock ^{147}Sm – ^{143}Nd isochrons including cogenetic sample suites, and are thus poten-

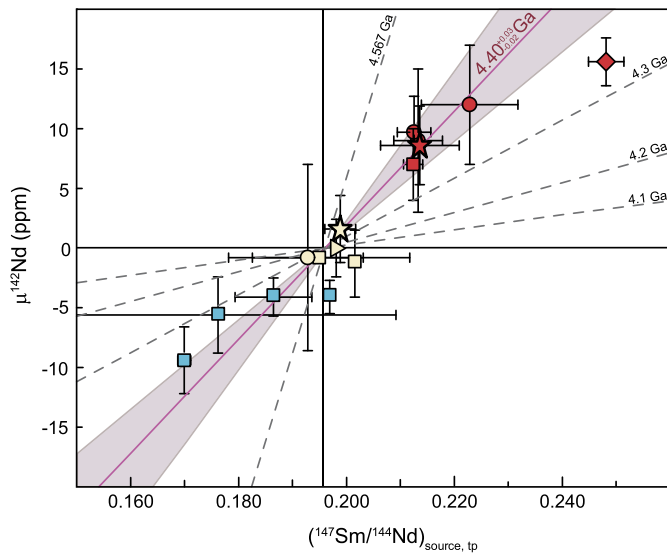


Fig. 8. Coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics for Archean rocks, showing model ages (dashed lines) and corresponding $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ source ratios calculated using the two-stage evolution model described in section 4. Samples showing evidence for major disturbance of their ^{147}Sm – ^{143}Nd systematics (Nuvvuagittuq, Acasta), crustal contamination (Vetreny), or Sm/Nd fractionation after extinction of ^{146}Sm (Ameralik, Shapenburg) are not represented. The model age calculated from Isua metapelites by Caro et al. (2006) was slightly revised using an $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ of +1.6 at 3.7 Ga, which was estimated by regression of the metapelite samples (unit B2) of Moorbath et al. (1997). Model ages are calculated assuming $\mu^{142}\text{Nd} = 0$ and a chondritic $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio for the Bulk Silicate Earth. Symbols as in Fig. 7.

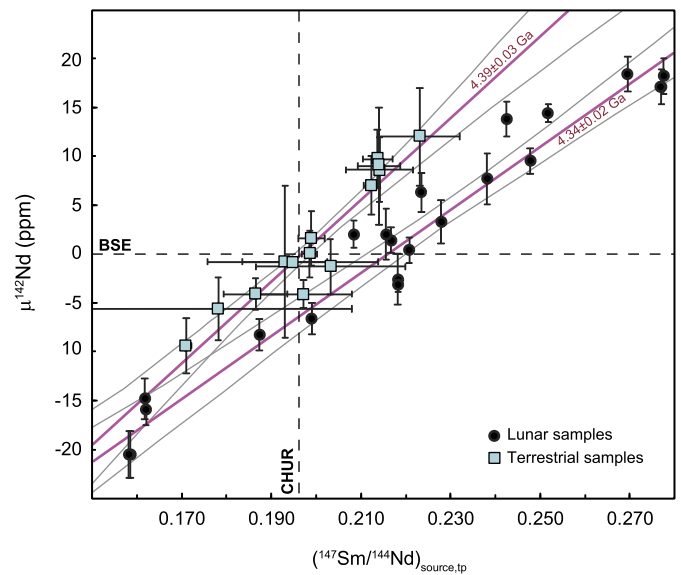


Fig. 9. $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ planetary isochrons for the Moon (Brandon et al., 2009; McLeod et al., 2014) and the “Archean Earth”. (This study, data compiled as in Fig. 8.) $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ source ratios are calculated using the two-stage model described in section 4, and differentiation ages are determined by linear regression through all datapoints, assuming that all ^{142}Nd anomalies reflect a single event. Both isochrons yield similar slopes indicating near-synchronous mantle differentiation on the Earth and the Moon in the aftermath of the giant impact. The slightly younger age provided by the lunar isochron is consistent with protracted crystallization of the lunar magma ocean, in agreement with the thermal model of Elkins-Tanton et al. (2011).

tially more pertinent (Moorbath et al., 1997). Overall, with the exception of the Innersuurtuut tonalites, all $^{142,143}\text{Nd}$ datasets define a narrow age range for differentiation of early Earth’s mantle, 160^{+30}_{-20} Myr after formation of the solar system, with a corresponding $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of ca. 0.215 for the early depleted mantle. The concordant results obtained from different rock types (metasediments, metabasalts, metakomatiites) ranging in age from 3.8 to 2.6 Ga suggest that the terrestrial ^{142}Nd record largely reflects a single event, rather than multiple episodes of mantle differentiation.

4.2. Implications for the age of the Earth–Moon system

The estimate obtained above for the age of primordial differentiation of Earth’s mantle, at $4.40^{+0.03}_{-0.02}$ Ga (Fig. 8), may appear surprisingly young, considering that the Earth had a solid crust 4.4 Gyr ago (Harrison, 2005; Mojzsis et al., 2001; Wilde et al., 2001), and shortly thereafter, a surface cool enough to allow the presence of liquid water (Harrison et al., 2008; Mojzsis et al., 2001). However, similarly “young” ages were reported for lunar highland rocks (e.g. Borg et al., 2011; Boyet et al., 2015; Gaffney and Borg, 2014), supporting a protracted crystallization history of the lunar magma ocean as inferred from the coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics of mare basalts (Fig. 9) (e.g. Brandon et al., 2009; Boyet and Carlson, 2007; McLeod et al., 2014). Together, these results suggest that the time interval between solidification of the terrestrial and lunar magma oceans was less than 50 Myr. This timescale is consistent with the results of thermal modeling (Elkins-Tanton et al., 2011), which predict slow solidification (ten to several tens of Myr) of the uppermost lunar mantle under the conductive lid formed by plagioclase flotation early on in the crystallization sequence.

The chronological results derived from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics thus strengthen the case for a young age of the giant impact and the Earth–Moon system (Borg et al., 2011; Connelly and Bizzarro, 2016). Our age estimate, however, post-

dates by ca. 130 Ma that inferred from considering the I–Pu–Xe age of Earth’s atmosphere, which was recently revised from 4.45 ± 0.01 Ga to 4.53 ± 0.02 Ga (Avice and Marty, 2014). This apparent discrepancy could be resolved by assuming a non-chondritic $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio for the Bulk Silicate Earth (Caro et al., 2017). However, the recurrence of $^{142,143}\text{Nd}$ signatures consistent with a roughly chondritic mantle source (Figs. 6–7), combined with recent results indicating a nucleosynthetic origin for the elevated $\mu^{142}\text{Nd}$ value of the accessible Earth (e.g. Burkhardt et al., 2016; Bouvier and Boyet, 2016), suggest that the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the BSE may in fact be chondritic and thus that a differentiation age of 4.40 Ga is more likely. Alternatively, the 130 Ma time interval between I–Pu–Xe and Sm–Nd dates may reflect incomplete loss of Earth’s proto-atmosphere during the giant impact. While collisional erosion of planetary atmospheres is an expected outcome of the giant impact phase of accretion, the extent of atmospheric loss depends critically on impact parameters (Chen and Ahrens, 1997; Genda and Abe, 2003), as well as the presence of an ocean at the time of impact (Genda and Abe, 2005). As neither is currently well constrained, the magnitude of atmospheric loss during the Moon-forming event remains uncertain, ranging from 10–30% for the canonical giant impact model of Canup (2004) to 60–100% for models involving a fast-spinning Earth (Genda and Abe, 2003; Lock and Stewart, 2013). The young age of magma ocean solidification compared to the closure age of the atmosphere may thus imply that a substantial fraction of Earth’s proto-atmosphere survived the giant impact phase of accretion. This observation, in turn, could contribute to distinguishing between different scenarios proposed for the Moon-forming event.

4.3. Positive ^{142}Nd anomalies in the Archean rock record: a recurring signature from an isolated mantle reservoir?

The distribution of positive ^{142}Nd anomalies through time is generally viewed as resulting from gradual homogenization of a

highly depleted Hadean mantle, following recycling of a complementary enriched crust (Caro et al., 2006; Debaille et al., 2013; Rizo et al., 2013; Roth et al., 2014). Viewed from this perspective, the positive ^{142}Nd anomaly of 7 ± 3 ppm found in a 2.7 Ga tholeiitic flow of the Abitibi Greenstone Belt imposes a very slow homogenization process, even assuming that the initial anomaly was as high as +20 ppm 3.8 Gyr ago (Debaille et al., 2013). To explain this surprising conclusion in the context of a hot Archean mantle, Debaille et al. (2013) used numerical modeling to infer the presence of a stagnant lithospheric lid in the early Earth, which would allow preservation of chemical heterogeneities in the convective mantle on longer timescales than in a mobile-lid regime. This conclusion, however, is based on the assumption that the high $\mu^{142}\text{Nd}$ values measured in Innersuatuut tonalites are representative of the Eoarchean mantle, and that these elevated values have been dampened by convective stirring since that time. In contrast, mantle-derived rocks from Nulliak and Isua have $\mu^{142}\text{Nd}$ and $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{EDM}}$ within error of those estimated for Theo's flow mantle source (Fig. 8). This observation is seemingly at odds with models involving progressive rehomogenization of a highly depleted Hadean mantle.

With the exception of a few localities exhibiting negative ^{142}Nd anomalies (Fig. 7), the Archean $^{142,143}\text{Nd}$ record appears to be dominated by two distinct populations, one roughly centered around the composition of the BSE ($\mu^{142}\text{Nd} = 0$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1960$), and the other reflecting the composition of an early depleted reservoir ($\mu^{142}\text{Nd} \approx +10$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} \approx 0.215$) (Fig. 8). These compositionally distinct domains have been repeatedly sampled during the Archean (Fig. 7) but the data show no conclusive evidence for mixing or rehomogenization. Rather, the $^{142,143}\text{Nd}$ results obtained from Nulliak, Isua and Theo's flow are consistent with the existence of a single specific source, which evolved as a closed system for at least 2 Gyr since its differentiation 4.4 Gyr ago (Fig. 7). Closed-system evolution of large mantle domains over such a long timescale is unlikely to occur in the Archean convective system, where the characteristic mixing time of chemical heterogeneities is expected to be on the order of 100 Myrs (Coltice and Schmalzl, 2006). Rather, the persistence of early differentiated reservoirs points towards the formation of a chemically stratified mantle in the aftermath of the Moon-forming impact, and the exclusion of reservoirs depleted in incompatible elements from the convective process. Preservation of such depleted mantle domains requires prolonged isolation, consistent with storage either in the lithospheric mantle or as deep mantle cumulates.

Evidence for long-term preservation of a primordial crust enriched in incompatible elements is provided by the negative ^{142}Nd anomalies obtained for the Ukaliq/Nuvvuagittuq supracrustal belts and Acasta gneisses (Caro et al., 2017; Roth et al., 2014; O'Neill et al., 2008, 2012). O'Neill et al. (2008) argued that Nuvvuagittuq cummingtonite-amphibolites may represent remnants of such crust, present at the Earth's surface since 4.28 Ga. Alternatively, it has been proposed that a long-lived mafic crust formed during the lifetime of ^{146}Sm was recycled into the uppermost mantle, providing the source for the boninitic and enriched lavas that bear this distinctive ^{142}Nd signature in the Eoarchean Ukaliq belt (Caro et al., 2017). In both cases, such primordial enriched crust must have been balanced by a depleted reservoir with elevated Sm/Nd ratio that would have developed positive ^{142}Nd anomalies. A reservoir depleted in magmaphile elements is expected to be less dense than the average mantle composition (e.g. Jourdan, 1988) and thus would form a buoyant lithosphere at the surface of the mantle, perhaps as a part of the so called stagnant-lid (e.g. Solomatov and Moresi, 1997; O'Neill et al., 2007). In this context, the similar $^{142,143}\text{Nd}$ model ages provided by the enriched Ukaliq and depleted Nulliak/Isua/Theo's flow domains suggest that the latter could be

the lithospheric depleted reservoir complementary to a primordial mafic crust similar to that which sourced the Ukaliq lavas.

Nevertheless, while this interpretation is consistent with chronological constraints derived from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics (Fig. 8), it fails to explain why positive ^{142}Nd anomalies are found in komatiitic magmas thought to be derived from melting of a deep mantle source. This observation is suggestive of a deep origin of the EDM, consistent with segregation of dense cumulates from a basal magma ocean (Labrosse et al., 2007). Early (>4.4 Ga) isolation of primordial domains in the deep mantle has been suggested on the basis of ^{129}I – ^{129}Xe systematics in high $^3\text{He}/^4\text{He}$ plume basalts (Caracausi et al., 2016; Mukhopadhyay, 2012). Specifically, these studies show that the low $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ signature characterizing this type of OIB source requires the presence of a relatively undegassed reservoir near the core-mantle boundary, which, given the short half-life of ^{129}I ($T_{1/2} = 15.6$ Myr), must have remained isolated from the convective system for ca. 4.45 Gyr. Similar conclusions were drawn by Rizo et al. (2016a) based on the presence of positive ^{182}W anomalies in lavas from Baffin Island and the Ontong Java Plateau. Coltice et al. (2011) suggested that the noble gas signature of such an OIB source may reflect entrainment of minute amounts of dense cumulate piles produced by crystallization of a basal magma ocean (BMO) (Labrosse et al., 2007). As the liquidus phase of the BMO is likely to be Mg-perovskite, the initial stages of solidification are expected to generate cumulates with high Sm/Nd (Corgne et al., 2005), which would subsequently develop positive ^{142}Nd anomalies. Such a process could also induce some degree of decoupling between the ^{147}Sm – ^{143}Nd and ^{176}Lu – ^{177}Hf systems, consistent with the ^{176}Hf – $^{142,143}\text{Nd}$ signature of the Isua mantle source (Caro et al., 2005; Rizo et al., 2011). Episodic re-entrainment of cumulate piles generated by crystallization of a BMO would thus provide a plausible cause for the persistence of ^{142}Nd heterogeneities throughout the Archean era despite efficient mixing in the overlying hot mantle of the early Earth.

By 4.4 Gyr ago, the short-lived ^{182}Hf ($T_{1/2} = 8.9$ Myrs) would have essentially decayed away, so that the event responsible for producing ^{142}Nd anomalies is unlikely to have also generated significant ^{182}W heterogeneities. The ^{182}W effects found in rocks of the Saglek block (Liu et al., 2016) and Isua supracrustal belt (Willbold et al., 2011) are thus more likely to reflect incomplete homogenization of late veneer material within isolated reservoirs (lithospheric mantle or deep magma ocean cumulates), rather than differentiation processes in the early silicate Earth. Nevertheless, one question that remains to be answered is whether such reservoirs would have absolute and relative highly siderophile element abundances broadly similar to those of the modern mantle, as suggested by the Os isotopic compositions and platinum group element concentrations of mafic-ultramafic samples from the Isua supracrustal belt (Rizo et al., 2016b).

5. Conclusions

The chronology of early mantle differentiation and magma ocean crystallization provides a fundamental constraint on models of planetary formation. Previous attempts to establish a precise chronology of early silicate Earth differentiation using the coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ chronometer, however, have been hampered by the scarcity of fresh Archean mantle-derived rocks carrying ^{142}Nd anomalies. In this study, we investigated the $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics of mafic/ultramafic enclaves of the Saglek block (3.25–3.9 Ga; northern Labrador). Our results underscore the utility of ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics for distinguishing different generations of supracrustal rocks that are otherwise difficult to identify in the field. Mafic and ultramafic samples lacking a ^{142}Nd anomaly define a whole-rock isochron age of 3365 ± 100 Ma

and are suggested to be associated with the Mesoarchean Upernavik formation. On the other hand, samples carrying positive ^{142}Nd anomalies yield an age of 3782 ± 93 Ma, and can thus be assigned to the Eoarchean Nulliak assemblage.

Application of coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics to Nulliak rocks yields a model age of mantle differentiation of $4.40_{-0.06}^{+0.05}$ Ga with a time integrated $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.211 for the early depleted mantle. These results are virtually identical to those calculated for Theo's flow, a Neoproterozoic tholeiitic lava from the Abitibi Belt, based on the dataset of Debaille et al. (2007). Viewed in conjunction with previous $^{142,143}\text{Nd}$ data, our results provide a precise age of differentiation for the early Earth's mantle, at $4.40_{-0.02}^{+0.03}$ Ga. We interpret this chronological constraint to reflect crystallization of a deep magma ocean in the aftermath of the Moon-forming giant impact. Our results imply that solidification of the terrestrial magma ocean predated that of the lunar mantle by <50 Myr, consistent with the protracted timescale of solidification inferred from thermal modeling of the lunar magma ocean. Collectively, these results lend credence to a young age for the Moon-forming giant impact. The remarkable similarity of both model ages and Sm/Nd source ratio obtained from the Nulliak and Abitibi lavas suggests that both were derived from a common mantle source, isolated from convective mixing on a multi-billion year timescale. We suggest that ^{142}Nd excesses recorded in Archean rocks reflect episodic resampling of a largely isolated reservoir, stored in the lithospheric mantle or as deep cumulates from a basal magma ocean, rather than the vestiges of a heterogeneous Hadean mantle that has been progressively homogenized by convection over time.

Acknowledgements

The authors thank two anonymous reviewers for constructive reviews that resulted in significant improvement to the manuscript. Catherine Zimmerman and Christiane Parmentier are thanked for their help maintaining the Triton in optimum condition. We are grateful to the Government of Nunatsiavut, Parks Canada and Mr. Wayne Broomfield for their assistance in preparing fieldwork in the Saglek Block. We also acknowledge Emilie Thomassot for her role in the organization of this mission. This work was funded by the Agence Nationale de la Recherche (Grant ANR-11-JS56-0012 "DESIR") and by Région Lorraine, through a doctoral fellowship awarded to P.M. This is a CRPG contribution 2495.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2017.01.044>.

References

- Abe, Y., 1997. Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Phys. Earth Planet. Inter.* 100, 27–39. [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9201\(96\)03229-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9201(96)03229-3).
- Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K.V., Viladkar, S.G., 2008. Where on Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth Planet. Sci. Lett.* 266, 14–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.009>.
- Arndt, N., Leshar, M., Barnes, S.J., 2008. *Komatiite*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., Wapstra, A.H., 1997. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nucl. Phys. A* 624, 1–124.
- Avicé, G., Marty, B., 2014. The iodine–plutonium–xenon age of the Moon–Earth system revisited. *Philos. Trans. R. Soc. A* 372, 20130260. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2013.0260>.
- Barboni, M., Boehnke, P., Keller, C.B., Kohl, I.E., Schoene, B., Young, E.D., McKeegan, K.D., 2017. Early formation of the Moon 4.51 billion years ago. *Sci. Adv.* 3 (11), e1602365. <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1602365>.
- Bennett, V.C., Brandon, A.D., Nutman, A.P., 2007. Coupled ^{142}Nd – ^{143}Nd isotopic evidence for Hadean mantle dynamics. *Science* 318, 1907–1910.

- Borg, L.E., Brennecka, G.A., Symes, S.J.K., 2016. Accretion timescale and impact history of Mars deduced from the isotopic systematics of martian meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 150–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.002>.
- Borg, L.E., Connelly, J.N., Boyet, M., Carlson, R.W., 2011. Chronological evidence that the Moon is either young or did not have a global magma ocean. *Nature* 477, 70–72. <http://dx.doi.org/10.1038/nature10328>.
- Bourdon, B., Caro, G., 2007. The early terrestrial crust. *C. R. Géosci.* 339, 928–936. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2007.09.002>.
- Bourdon, B., Touboul, M., Caro, G., Kleine, T., 2008. Early differentiation of the Earth and the Moon. *Philos. Trans. R. Soc. A* 366, 4105–4128. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2008.0125>.
- Bouvier, A., Boyet, M., 2016. Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ^{142}Nd abundance. *Nature* 537, 399–402. <http://dx.doi.org/10.1038/nature19351>.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 273, 48–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.06.010>.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2005. ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate earth. *Science* 309, 576–581. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1113634>.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2007. A highly depleted moon or a non-magma ocean origin for the lunar crust? *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 505–516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2007.08.009>.
- Boyet, M., Carlson, R.W., Borg, L.E., Horan, M., 2015. Sm–Nd systematics of lunar ferroan anorthositic suite rocks: constraints on lunar crust formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 148, 203–218. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.021>.
- Brandon, A.D., Lapen, T.J., Debaille, V., Beard, B.L., Rankenburg, K., Neal, C., 2009. Re-evaluating $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in lunar mare basalts with implications for the early evolution and bulk Sm/Nd of the Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6421–6445. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.015>.
- Bridgwater, D., Schiøtte, L., 1991. The Archean gneiss complex of northern Labrador: a review of current results, ideas and problems. *Bull. Geol. Soc. Den.* 39, 153–166.
- Burkhardt, C., Borg, L.E., Brennecka, G.A., Shollenberger, Q.R., Dauphas, N., Kleine, T., 2016. A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ^{142}Nd composition. *Nature* 537, 394–398. <http://dx.doi.org/10.1038/nature18956>.
- Canup, R.M., 2004. Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus* 168, 433–456. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2003.09.028>.
- Canup, R.M., 2012. Forming a Moon with an Earth-like Composition via a Giant Impact. *Science* 338, 1052–1055. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1226073>.
- Canup, R.M., Asphaug, E., 2001. Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* 412, 708–712. <http://dx.doi.org/10.1038/35089010>.
- Caracausi, A., Avicé, G., Burnard, P.G., Füre, E., Marty, B., 2016. Chondritic xenon in the Earth's mantle. *Nature* 533, 82–85. <http://dx.doi.org/10.1038/nature17434>.
- Carlson, R.W., Borg, L.E., Gaffney, A.M., Boyet, M., 2014. Rb–Sr, Sm–Nd and Lu–Hf isotope systematics of the lunar Mg-suite: the age of the lunar crust and its relation to the time of Moon formation. *Philos. Trans. R. Soc.* 372, 20130246. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2013.0246>.
- Caro, G., 2011. Early silicate Earth differentiation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 39, 31–58. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133400>.
- Caro, G., Bourdon, B., 2010. Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: consequences for the geochemical evolution of the mantle-crust system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3333–3349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.025>.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L., Moorbath, S., 2003. ^{146}Sm – ^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 423, 428–432. <http://dx.doi.org/10.1038/nature01897>.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2005.08.015>.
- Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitté, G., 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* 452, 336–339. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06760>.
- Caro, G., Bourdon, B., Wood, B.J., Corgne, A., 2005. Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. *Nature* 436, 246–249. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03827>.
- Caro, G., Morino, P., Mojzsis, S.J., Cates, N.L., Bleeker, W., 2017. Sluggish Hadean geodynamics: evidence from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in Eoarchean supracrustal rocks of the Inukjuak domain (Québec). *Earth Planet. Sci. Lett.* 457, 23–37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.09.051>.
- Chambers, J.E., 2004. Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 241–252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2004.04.031>.
- Chauvel, C., Dupré, B., Jenner, G.A., 1985. The Sm–Nd age of Kambalda volcanics is 500 Ma too old! *Earth Planet. Sci. Lett.* 74, 315–324. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X\(85\)80003-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(85)80003-0).
- Chen, G.Q., Ahrens, T.J., 1997. Erosion of terrestrial planet atmosphere by surface motion after a large impact. *Phys. Earth Planet. Inter.* 100, 21–26. [http://dx.doi.org/10.1016/s0031-9201\(96\)03228-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0031-9201(96)03228-1).

- Collerson, K.D., Campbell, L.M., Weaver, B.L., Palacz, Z.a., 1991. Evidence for extreme mantle fractionation in early Archaean ultramafic rocks from northern Labrador. *Nature* 349, 209–214. <http://dx.doi.org/10.1038/349209a0>.
- Coltice, N., Moreira, M., Hernlund, J., Labrosse, S., 2011. Crystallization of a basal magma ocean recorded by Helium and Neon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 308, 193–199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.05.045>.
- Coltice, N., Schmaltz, J., 2006. Mixing times in the mantle of the early Earth derived from 2-D and 3-D numerical simulations of convection. *Geophys. Res. Lett.* 33, L23304. <http://dx.doi.org/10.1029/2006GL027707>.
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., 2016. Lead isotope evidence for a young formation age of the Earth–Moon system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 452, 36–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.07.010>.
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlund, Å., Wielandt, D., Ivanova, M.A., 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* 338, 651–655. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1226919>.
- Corgne, A., Liebske, C., Wood, B.J., Rubie, D.C., Frost, D.J., 2005. Silicate perovskite–melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 485–496. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.041>.
- Ćuk, M., Stewart, S.T., 2012. Making the Moon from a fast-spinning Earth: a giant impact followed by resonant despinning. *Science* 338, 1047–1052. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1225542>.
- Dauphas, N., Pourmand, A., 2011. Hf–W–Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. *Nature* 473, 489–492. <http://dx.doi.org/10.1038/nature10077>.
- Debaille, V., Brandon, A.D., Yin, Q.Z., Jacobsen, B., 2007. Coupled ^{142}Nd – ^{143}Nd evidence for a protracted magma ocean in Mars. *Nature* 450, 525–528. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06317>.
- Debaille, V., O'Neill, C., Brandon, A.D., Haenecour, P., Yin, Q.-Z., Mattioli, N., Treiman, A.H., 2013. Stagnant-lid tectonics in early Earth revealed by ^{142}Nd variations in late Archean rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 373, 83–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.016>.
- Elkins-Tanton, L.T., Burgess, S., Yin, Q.-Z., 2011. The lunar magma ocean: reconciling the solidification process with lunar petrology and geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 304, 326–336. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.02.004>.
- Fletcher, I.R., Rosman, K.J.R., 1982. Precise determination of initial ϵNd from Sm–Nd isochron data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1983–1987. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90138-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(82)90138-7).
- Gaffney, A.M., Borg, L.E., 2014. A young solidification age for the lunar magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 140, 227–240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.028>.
- Genda, H., Abe, Y., 2003. Survival of a proto-atmosphere through the stage of giant impacts: the mechanical aspects. *Icarus* 164, 149–162. [http://dx.doi.org/10.1016/S0019-1035\(03\)00101-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0019-1035(03)00101-5).
- Genda, H., Abe, Y., 2005. Enhanced atmospheric loss on protoplanets at the giant impact phase in the presence of oceans. *Nature* 433, 842–844. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03360>.
- Gruau, G., Rosing, M., Bridgwater, D., Gill, R.C.O., 1996. Resetting of Sm–Nd systematics during metamorphism of >3.7-Ga rocks: implications for isotopic models of early Earth differentiation. *Chem. Geol.* 133, 225–240. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00092-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00092-7).
- Harper, C., Jacobsen, S., 1992. Evidence from coupled ^{147}Sm – ^{143}Nd and ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics for very early (4.5 Gyr) differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 360, 728–732. <http://dx.doi.org/10.1038/360728a0>.
- Harrison, T.M., 2005. Heterogeneous Hadean hafnium: evidence of continental crust at 4.4 to 4.5 Ga. *Science* 310, 1947–1950. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1117926>.
- Harrison, T.M., 2009. The Hadean crust: evidence from >4 Ga zircons. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 37, 479–505. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.earth.031208.100151>.
- Harrison, T.M., Schmitt, A.K., McCulloch, M.T., Lovera, O.M., 2008. Early (≥ 4.5 Ga) formation of terrestrial crust: Lu–Hf, $\delta^{18}\text{O}$, and Ti thermometry results for Hadean zircons. *Earth Planet. Sci. Lett.* 268, 476–486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.02.011>.
- Jackson, M.G., Carlson, R.W., 2012. Homogeneous superchondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in the mid-ocean ridge basalt and ocean island basalt mantle. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 13. <http://dx.doi.org/10.1029/2012GC004114>.
- Jourdan, T.H., 1988. Structure and formation of the continental tectosphere. *J. Petrol.* 11–37. Special Lithosphere issue.
- Juteau, M., Pagel, M., Michard, A., Albaredé, F., 1988. Assimilation of continental crust by komatiites in the Precambrian basement of the Carswell structure (Saskatchewan, Canada). *Contrib. Mineral. Petrol.* 99, 219–225. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00371462>.
- Kleine, T., Touboul, M., Bourdon, B., Nimmo, F., Mezger, K., Palme, H., Jacobsen, S.B., Yin, Q.Z., Halliday, A.N., 2009. Hf–W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5150–5188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.047>.
- Komiya, T., Yamamoto, S., Aoki, S., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Tashiro, T., Koshida, K., Shimojo, M., Aoki, K., Collerson, K.D., 2015. Geology of the Eoarchean, >3.95 Ga, Nulliak supracrustal rocks in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: the oldest geological evidence for plate tectonics. *Tectonophysics* 662, 40–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2015.05.003>.
- Labrosse, S., Hernlund, J.W., Coltice, N., 2007. A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature* 450, 866–869. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06355>.
- Liu, J., Touboul, M., Ishikawa, A., Walker, R.J., Graham Pearson, D., 2016. Widespread tungsten isotope anomalies and W mobility in crustal and mantle rocks of the Eoarchean Saglek Block, northern Labrador, Canada: implications for early Earth processes and W recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.* 448, 13–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.05.001>.
- Lock, S., Stewart, S.T., 2013. Atmospheric loss during high angular momentum giant impacts. *Lunar Planet. Sci. Conf. Abstr.* 44, 2608.
- Ludwig, K.R., 1991. ISOPLOT; A Plotting and Regression Program for Radiogenic-Isotope Data; version 2.53, Open-File Rep.
- Marks, N.E., Borg, L.E., Hutcheon, I.D., Jacobsen, B., Clayton, R.N., 2014. Samarium–neodymium chronology and rubidium–strontium systematics of an Allende calcium–aluminum–rich inclusion with implications for ^{146}Sm half-life. *Earth Planet. Sci. Lett.* 405, 15–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.08.017>.
- McDonough, W.F., Sun, S.s., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4).
- McLeod, C.L., Brandon, A.D., Armatage, R.M.G., 2014. Constraints on the formation age and evolution of the Moon from ^{142}Nd – ^{143}Nd systematics of Apollo 12 basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 396, 179–189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.007>.
- Mojszisz, S.J., Cates, N.L., Caro, G., Trail, D., Abramov, O., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Hopkins, M.D., Bleeker, W., 2014. Component geochronology in the polyphase ca. 3920 Ma Acasta Gneiss. *Geochim. Cosmochim. Acta* 133. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.019>.
- Mojszisz, S.J., Harrison, T.M., Pidgeon, R.T., 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature* 409, 178–181. <http://dx.doi.org/10.1038/35051557>.
- Moorbath, S., Whitehouse, M.J., Kamber, B.S., 1997. Extreme Nd-isotope heterogeneity in the early Archaean – fact or fiction? Case histories from northern Canada and West Greenland. *Chem. Geol.* 148, 219–224. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00032-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00032-1).
- Moyen, J.F., Martin, H., 2012. Forty years of TTG research. *Lithos* 148, 312–336. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.06.010>.
- Mukhopadhyay, S., 2012. Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature* 486, 101–104. <http://dx.doi.org/10.1038/nature11141>.
- Murphy, D.T., Brandon, A.D., Debaille, V., Burgess, R., Ballentine, C., 2010. In search of a hidden long-term isolated sub-chondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ reservoir in the deep mantle: implications for the Nd isotope systematics of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 738–750. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.005>.
- Nutman, A.P., Bridgwater, D., 1989. The early Archaean Nulliak (supracrustal) assemblage, northern Labrador. *Can. J. Earth Sci.* 26, 2159–2168. <http://dx.doi.org/10.1139/e89-181>.
- O'Neill, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* 321, 1828–1831.
- O'Neill, C., Jellinek, A.M., Lenardic, A., 2007. Conditions for the onset of plate tectonics on terrestrial planets and moons. *Earth Planet. Sci. Lett.* 261, 20–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.038>.
- O'Neill, J., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., Francis, D., 2012. Formation age and metamorphic history of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt. *Precambrian Res.* 220–221, 23–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2012.07.009>.
- O'Neill, J., Rizo, H., Boyet, M., Carlson, R.W., Rosing, M.T., 2016. Geochemistry and Nd isotopic characteristics of Earth's Hadean mantle and primitive crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 442, 194–205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.055>.
- Puchtel, I.S., Blichert-Toft, J., Touboul, M., Horan, M.F., Walker, R.J., 2016a. The coupled ^{182}W – ^{142}Nd record of early terrestrial mantle differentiation. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 17, 2168–2193. <http://dx.doi.org/10.1002/2016GC006324>.
- Puchtel, I.S., Blichert-Toft, J., Touboul, M., Walker, R.J., Byerly, G.R., Nisbet, E.G., Anhaeusser, C.R., 2013. Insights into early Earth from Barberton komatiites: evidence from lithophile isotope and trace element systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 108, 63–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.016>.
- Puchtel, I.S., Touboul, M., Blichert-Toft, J., Walker, R.J., Brandon, A.D., Nicklas, R.W., Kulikov, V.S., Samsonov, A.V., 2016b. Lithophile and siderophile element systematics of Earth's mantle at the Archean–Proterozoic boundary: evidence from 2.4 Ga komatiites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 180, 227–255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.027>.
- Qin, L., Carlson, R.W., Alexander, C.M.O., 2011. Correlated nucleosynthetic isotopic variability in Cr, Sr, Ba, Sm, Nd and Hf in Murchison and QUE 97008. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7806–7828. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.009>.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., O'Neill, J., Rosing, M.T., Paquette, J.-L., 2012. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archaean rocks. *Nature* 491, 96–100. <http://dx.doi.org/10.1038/nature11565>.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 267–279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.014>.

- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M.T., 2013. Early mantle dynamics inferred from ^{142}Nd variations in Archean rocks from southwest Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 377–378, 324–335. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.07.012>.
- Rizo, H., Walker, R.J., Carlson, R.W., Horan, M.F., Mukhopadhyay, S., Manthos, V., Francis, D., Jackson, M.G., 2016a. Preservation of Earth-forming events in the tungsten isotopic composition of modern flood basalts. *Science* 352, 809–812. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad8563>.
- Rizo, H., Walker, R.J., Carlson, R.W., Touboul, M., Horan, M.F., Puchtel, I.S., Boyet, M., Rosing, M.T., 2016b. Early Earth differentiation investigated through ^{142}Nd , ^{182}W , and highly siderophile element abundances in samples from Isua, Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 319–336. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.007>.
- Robin-popieul, C.C.M., Arndt, N.T., Chauvel, C., Byerly, G.R., Sobolev, A.V., Wilson, A., 2012. A new model for Barberton komatiites: deep critical melting with high melt retention. *J. Petrol.* 53 (11), 2191–2229. <http://dx.doi.org/10.1093/ptrology/egs042>.
- Roth, A.S.G., Bourdon, B., Mojzsis, S.J., Rudge, J.F., Guitreau, M., Blichert-Toft, J., 2014. Combined $^{147,146}\text{Sm}$ – $^{143,142}\text{Nd}$ constraints on the longevity and residence time of early terrestrial crust. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 15, 2329–2345. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GC005313>.
- Ryan, B., Martineau, Y., 2012. Revised and Coloured edition of 1992 map showing the Geology of the Saglek fjord – Hebron fjord area, Labrador (NTS 14L/2, 3, 6, 7). Scale 1:100000. Newfoundland Department of Mines and Energy, Geological survey Branch, Map 92-18B and Geological Survey of Canada.
- Schiøtte, L., Compston, W., Bridgwater, D., 1989a. U–Th–Pb ages of single zircons in Archean supracrustals from Nain Province, Labrador, Canada. *Can. J. Earth Sci.* 26, 2636–2644. <http://dx.doi.org/10.1139/e89-224>.
- Schiøtte, L., Compston, W., Bridgwater, D., 1989b. Ion probe U–Th–Pb zircon dating of polymetamorphic orthogneisses from northern Labrador, Canada. *Can. J. Earth Sci.* 26, 1533–1556. <http://dx.doi.org/10.1139/e89-131>.
- Schiøtte, L., Nutman, A.P., Bridgwater, D., 1992. U–Pb ages of single zircons within “Upernavik” metasedimentary rocks and regional implications for the tectonic evolution of the Archean Nain Province, Labrador. *Can. J. Earth Sci.* 29, 260–276. <http://dx.doi.org/10.1139/e92-024>.
- Shimojo, M., Yamamoto, S., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Aoki, K., Aoki, S., Koshida, K., Tashiro, T., Hirata, T., Collerson, K.D., Komiya, T., 2016. Occurrence and geochronology of the Eoarchean, ~3.9 Ga, Iqaluk Gneiss in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: evidence for the oldest supracrustal rocks in the world. *Precambrian Res.* 278, 218–243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2016.03.018>.
- Sleep, N.H., Zahnle, K.J., Lupu, R.E., 2014. Terrestrial aftermath of the Moon-forming impact. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 372. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2013.0172>. arXiv:2013.0172.
- Solomatov, V.S., Moresi, L.N., 1997. Three regimes of mantle convection with non-Newtonian viscosity and stagnant lid convection on the terrestrial planets. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1907–1910. <http://dx.doi.org/10.1029/97GL01682>.
- Touboul, M., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., Wieler, R., 2007. Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals. *Nature* 450, 1206–1209. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06428>.
- Touboul, M., Puchtel, I.S., Walker, R.J., 2012. ^{182}W evidence for long-term preservation of early mantle differentiation products. *Science* 335, 1065–1069. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1216351>.
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H., Graham, C.M., 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature* 409, 175–178. <http://dx.doi.org/10.1038/35051550>.
- Willbold, M., Elliott, T., Moorbath, S., 2011. The tungsten isotopic composition of the Earth’s mantle before the terminal bombardment. *Nature* 477, 195–198. <http://dx.doi.org/10.1038/nature10399>.

Chapitre VI. Etude de la systématique ^{176}Hf - $^{142,143}\text{Nd}$ des metakomatiites du bloc de Saglek: Implications pour les mécanismes de différenciation dans l'océan magmatique terrestre

Table des matières

Chapitre VI. Etude de la systématique ^{176}Hf - $^{142,143}\text{Nd}$ des metakomatiites du bloc de Saglek: Implications pour les mécanismes de différenciation dans l'océan magmatique terrestre	163
I. Introduction	166
A. Le système ^{176}Lu - ^{176}Hf : propriétés géochimiques et notations.....	166
B. Les systématiques ^{176}Hf - ^{143}Nd et le "mantle array"	167
C. L'enregistrement ^{176}Hf - ^{143}Nd du manteau Eoarchéen.....	169
II. Differentiation and geodynamics of the early Hadean mantle: insights from combined $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ and ^{176}Lu - ^{176}Hf systematics of Archean metakomatiites from the Saglek block (3.9 Ga Labrador, Canada)	171
A. Introduction	172
B. Samples and Geologic Setting.....	174
C. Analytical procedure	176
D. Results	179
E. Discussion	182
1. Lu/Hf and Sm/Nd composition of the Early Depleted Mantle	182
2. The magma ocean crystallization model	184
3. Lu/Hf and Sm/Nd fractionation in the terrestrial magma ocean.....	188
4. Geodynamic evolution of the EDM.....	191
F. Summary and Conclusions	192
Références	195

I. Introduction

Comme nous venons de le voir au cours des chapitres précédents, le système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ apporte des contraintes chronologiques précises sur la différenciation précoce de la Terre silicatée. Ces résultats mettent en évidence l'existence d'un réservoir mantellique appauvri, caractérisé par des signatures $^{142,143}\text{Nd}$ radiogéniques, et largement isolé du mélange convectif sur une échelle de temps de l'ordre du milliard d'années. L'application du système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ aux roches ultramafiques de l'assemblage de Nulliak permet également d'estimer le rapport Sm/Nd de leur réservoir source. Toutefois, cette information ne permet pas à elle seule d'en contraindre l'origine car les fractionnements Sm/Nd présentent une faible sensibilité à la nature de l'assemblage minéralogique du manteau. Ainsi, le rapport Sm/Nd estimé pour la source des komatiites de Nulliak peut être interprété comme reflétant la fusion partielle d'un manteau superficiel, ou, alternativement, la ségrégation de cumulats pérovskitiques dans un océan de magma profond. Le couple ^{176}Lu - ^{176}Hf est lui davantage sensible à la composition minéralogique du manteau. Ainsi, aux pressions du manteau inférieur, les fractionnements Lu/Hf sont contrôlés par la présence de pérovskite calcique et magnésienne (Corgne et al., 2004) et ces fractionnements peuvent être distingués de ceux produits aux pressions du manteau supérieur dans le champ de stabilité du grenat (Salters and White, 1998). Il était ainsi anticipé qu'une approche couplée $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ et ^{176}Lu - ^{176}Hf permettrait d'apporter de nouvelles contraintes sur l'origine des réservoirs porteurs d'anomalies de ^{142}Nd , et ainsi de mieux appréhender les mécanismes de différenciation dans l'océan magmatique terrestre.

A. Le système ^{176}Lu - ^{176}Hf : propriétés géochimiques et notations

Le Lutétium est un élément trace lithophile appartenant à la famille des Terres Rares. Il possède deux isotopes: le ^{175}Lu (97.4%), stable, et le ^{176}Lu (2.6%), qui décroît par émission β en ^{176}Hf avec une demi-vie de 37.1 Ga. L'Hafnium est également lithophile et appartient au groupe des HFSE (High Field Strength Elements). La première estimation de la constante de désintégration a été réalisée par Patchett and Tatsumoto (1980) à partir d'une isochrone réalisée sur des eucrites. Par la suite, cette constante a été réévaluée à plusieurs reprises (Patchett, 1983; Scherer et al., 2001; Sguigna et al., 1982; Söderlund et al., 2004) et la valeur acceptée aujourd'hui est $\lambda_{176}\text{Lu}=1.867\pm 0.015\times 10^{-11}\text{a}^{-1}$.

Le Lutétium et l'Hafnium étant lithophiles et réfractaires, il est généralement admis que les rapports Lu/Hf et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ des chondrites sont représentatifs de la composition globale de la Terre Silicatée. Les rapports isotopiques de l'Hafnium sont ainsi exprimés selon la notation $\epsilon^{176}\text{Hf}$, qui

représente la déviation relative du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vis-à-vis de la composition isotopique moyenne des chondrites (Chondritic Uniform Reservoir, CHUR):

$$\varepsilon^{176}\text{Hf} = \left(\frac{\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{Ech}}}{\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \times 10^4$$

Les paramètres de référence du CHUR ont été réévalués par [Bouvier et al. \(2008\)](#), donnant $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}=0.0336\pm 1$ et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.282785\pm 11$ (Figure VI-1).

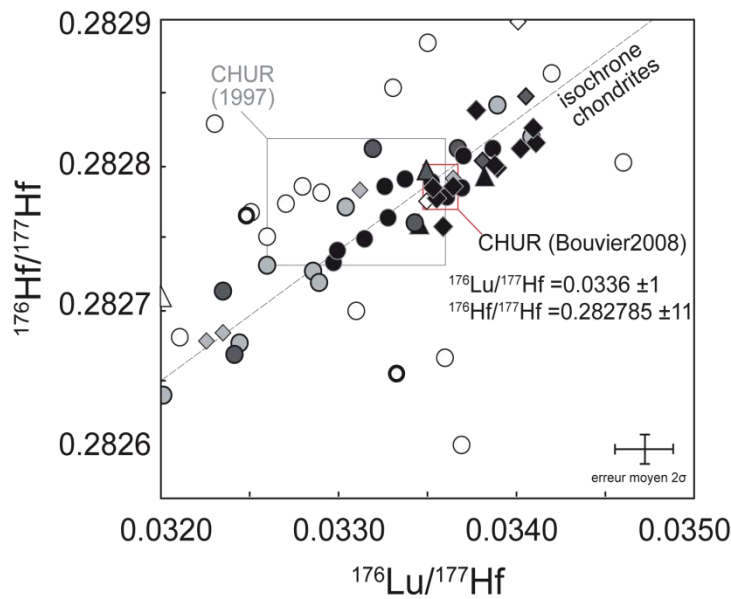


Figure VI-1: Systématique ^{176}Lu - ^{176}Hf des chondrites (Bouvier 2008)

B. Les systématiques ^{176}Hf - ^{143}Nd et le "mantle array"

A l'instar du système ^{147}Sm - ^{143}Nd , le chronomètre ^{176}Lu - ^{176}Hf peut être utilisé à la fois comme outil de datation et comme traceur isotopique des sources magmatiques ([Vervoort, 2013](#)). De manière générale, on peut considérer que l'Hafnium est modérément incompatible alors que le Lutétium est plus compatible, notamment en présence de grenat. Lors des processus magmatiques, le système Lu-Hf présente un comportement géochimique très similaire à celui du couple Sm-Nd (Cf. Chapitre I). La différenciation d'un réservoir crustal (par fusion partielle d'un manteau solide ou par cristallisation d'un océan magmatique) engendre ainsi des fractionnements couplés des rapports Lu/Hf et Sm/Nd. A l'échelle planétaire, ces fractionnements se traduisent par la formation de réservoirs crustaux caractérisés par des signatures négatives en $\varepsilon^{176}\text{Hf}$ et $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ et de réservoirs mantelliques caractérisés par des signatures positives en $\varepsilon^{176}\text{Hf}$ et $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ ([Vervoort et al., 2000](#)).

En raison de cette forte similarité géochimique, les compositions isotopiques des basaltes océaniques (MORB et OIB) définissent une relation linéaire nommée "Mantle Array", dont l'équation est $\epsilon_{\text{Hf}} = 1.59 \times \epsilon_{\text{Nd}} + 1.28$ (Chauvel et al., 2008). Au premier ordre, cette relation peut être interprétée comme reflétant l'appauvrissement du manteau par extraction de la croûte continentale, suivi du recyclage de matériel crustal et sa ré-homogénéisation progressive dans le système convectif. La pente définie par la corrélation Hf-Nd des basaltes océaniques est une caractéristique propre à la différenciation de la croûte continentale dans le contexte actuel de subduction. Ainsi, les relations entre $\epsilon^{176}\text{Hf}$ et $\epsilon^{143}\text{Nd}$ des basaltes lunaires et martiens sont clairement distinctes du "mantle array" terrestre, et reflètent la nature des assemblages minéralogiques dans les cumulats d'océans magmatiques sur ces corps planétaires (Beard et al., 1998; Debaille et al., 2008).

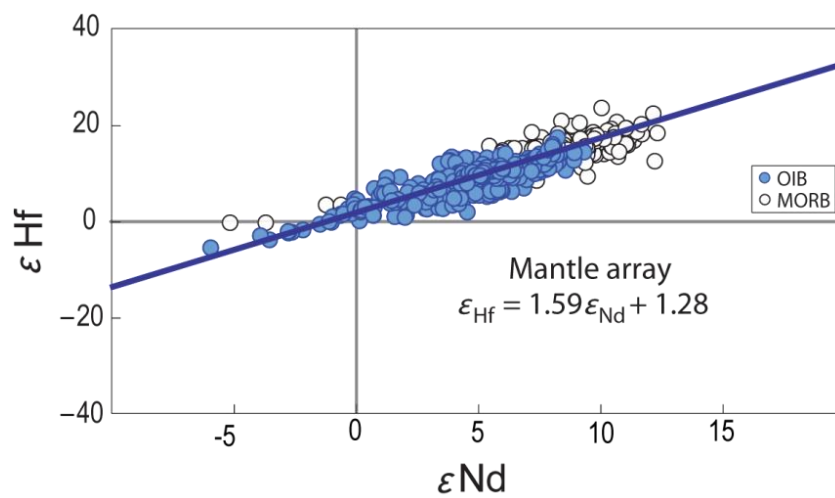


Figure VI-2 Relation entre les signatures en ϵ_{Hf} et ϵ_{Nd} des basaltes océaniques (Figure modifiée d'après Chauvel et al 2008)

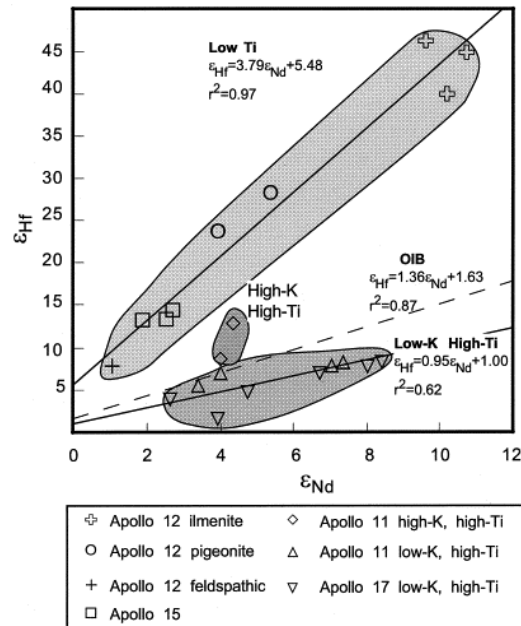


Figure VI-3: Systématique Hf-Nd du manteau lunaire. Les corrélations définies par les basaltes lunaires reflètent les assemblages minéralogiques de sources mantelliques produites par cristallisation de l'océan magmatique (Beard et al., 1998)

C. L'enregistrement ^{176}Hf - ^{143}Nd du manteau Eoarchéen

Si la relation $\epsilon^{143}\text{Nd}$ - $\epsilon^{176}\text{Hf}$ dans les basaltes modernes et protérozoïques est bien établie, le "mantle array" Hadéen/Eoarchéen reste en revanche difficile à contraindre, en raison notamment de la rareté des roches Eoarchéennes adaptées à une caractérisation couplée $^{142,143}\text{Nd}$ - ^{176}Hf . Les résultats obtenus pour les roches magmatiques de la ceinture supracrustale d'Isua sont représentés dans la Figure VI-4. Ces résultats montrent que les metabasaltes tholéiitiques de la ceinture présentent des $\epsilon^{176}\text{Hf}$ initiaux chondritiques à légèrement négatif pour des $\epsilon^{143}\text{Nd}$ et $\mu^{142}\text{Nd}$ positifs. Ce découplage des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf peut être expliqué par l'extraction des magmas parents des meta-tholéiites à partir d'une source composée majoritairement d'un assemblage pérovskitique (Caro et al., 2005; Puchtel et al., 2013; Rizo et al., 2011). Il a ainsi été proposé que les réservoirs mantelliques porteurs d'anomalies positives de ^{142}Nd résultent de la formation de cumulats aux pressions du manteau inférieur lors de la cristallisation de l'océan magmatique (Hoffmann et al., 2011; Rizo et al., 2011). Cette interprétation a toutefois été remise en question par Hoffmann et al., (2010) qui rapportent la présence de signatures très radiogéniques en ϵHf dans les metabasaltes "boninitiques" de la ceinture d'Isua (Figure VI-4). Cette observation est surprenante car les metaboninites présentent des signatures $^{142,143}\text{Nd}$ similaires aux métatholéiites, suggérant une source mantellique commune. Les signatures Hf-Nd observées dans les metaboninites d'Isua sont difficiles à réconcilier avec une source pérovskitique, et il a ainsi été suggéré que leurs magmas parents dérivent d'un manteau appauvri dans le champ de stabilité du grenat (Hoffmann et al., 2010).

La suite de ce chapitre présente les résultats des analyses ^{176}Lu - ^{176}Hf effectuées dans les roches mafiques et ultramafiques du bloc de Saglek. Le principal objectif de cette étude est de déterminer précisément la signature $^{142,143}\text{Nd}$ - ^{176}Hf du manteau source des métakomatiites de Nulliak, afin de mieux contraindre l'origine et le contexte de formation des réservoirs mantelliques porteurs d'anomalies de ^{142}Nd . Les implications de ces résultats vis-à-vis des processus précoces de différenciation mantelliques sont discutées dans le cadre d'un modèle simple de cristallisation d'océan magmatique.

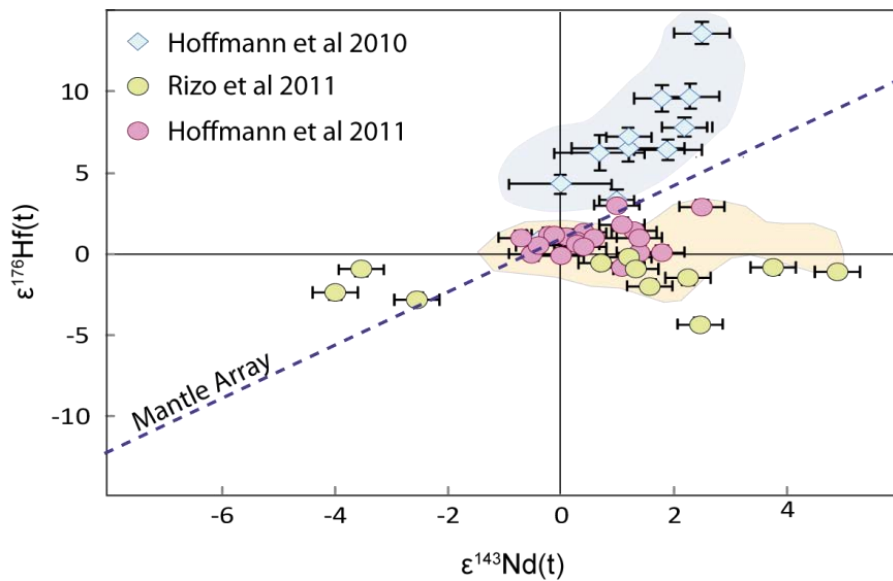


Figure VI-4: Relation entre les signatures en ϵHf et ϵNd des roches Eoarchéennes d'Isua. Modifié d'après Hoffmann et al (2011)

II. Differentiation and geodynamics of the early Hadean mantle: insights from combined $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ and ^{176}Lu - ^{176}Hf systematics of Archean metakomatiites from the Saglek block (3.9 Ga Labrador, Canada)

Abstract

Because of its sensitivity to pressure the Lu-Hf isotope system provides a means of constraining the depths of differentiation of the mantle sources of volcanic rocks. This study provides the first Lu-Hf isotopic results on mafic and ultramafic rocks belonging to the Eoarchean (Nulliak) and Mesoarchean suites of the Saglek Block (northern Labrador, 3.25-3.9Ga). The Lu-Hf dating confirms the distinction between these two groups of rocks and provides ages remarkably consistent with those obtained from Sm-Nd dating. Lu-Hf whole rock isochrons yield ages and initial epsilon values of 3795 ± 130 Ma, $\epsilon^{176}\text{Hf} = 5.9$ and 3035 ± 360 Ma, $\epsilon^{176}\text{Hf} = -0.11$ for the Nulliak suite and the Mesoarchean suite respectively. For the Mesoarchean samples, the combined Sm-Nd and Lu-Hf data are consistent with a chondritic mantle source. On the other hand, the $\epsilon^{176}\text{Hf}$ of the Nulliak suite is far higher than expected and does not plot on the mantle array defined by modern oceanic basalts. Instead, the Nulliak source more likely belongs to a distinct array defined by Archean komatiites. This observation is confirmed by the calculation of the time integrated Lu/Hf ratios for the sources of the Nulliak and the Mesoarchean suites, which are respectively 0.047 ± 0.005 and 0.0335 ± 0.003 , considering a time of differentiation at 4.4Ga. These results are interpreted in the framework of a simple model of crystallization of a primordial magma ocean. It appears that the fractionation observed in the mantle Source of Nulliak is most likely generated by crystallization of garnet, in the shallow mantle, above the transition zone rather than by perovskite fractionation in the lower mantle. To preserve this depleted reservoir from the rest of the hot and vigorously convecting mantle the Nulliak mantle source could have been isolated either at the top of the mantle in buoyant lithosphere or near the core-mantle boundary, with the latter setting being more consistent with the komatiitic nature of the erupted rocks. Given that the garnet signature argues for differentiation in the upper mantle, isolation in the deep mantle would require an overturn mechanism.

A. Introduction

Models of planet formation indicate that the final stage of Earth's accretion was punctuated by highly energetic collisions with planetary embryos (Canup, 2008), following their rapid growth from a swarm of planetesimals (Chambers, 2004; Morbidelli et al., 2012). The last of these collisions (Canup and Asphaug, 2001), the Moon-forming impact, is believed to have induced large-scale melting of the proto-Earth's mantle, generating a global magma ocean that may have extended down to the core-mantle boundary (CMB) (Canup, 2004). Magma ocean crystallization could potentially have resulted in gross chemical stratification of Earth's mantle (Ohtani, 1985), sequestration of a basal molten layer near the CMB (Coltice et al., 2011; Labrosse et al., 2007) and/or extraction of a primordial crust by upward migration of residual melts. Nevertheless, the long-term consequences of this event on the structure and composition of Earth's mantle, as well as the ultimate fate of primordial silicate reservoirs remain speculative, obscured by 4.5 Gyr of geodynamic activity and complete rejuvenation of Earth's surface. Our understanding of primary differentiation processes thus mainly relies on indirect observations based on short-lived radioactive systems (e.g. Avice and Marty, 2014; Caro et al., 2003; Dauphas and Pourmand, 2011; Harper and Jacobsen, 1992; Kleine et al., 2009), which provide temporal and compositional information on primordial silicate reservoirs. One of these observations is that positive ^{142}Nd anomalies (i.e. high $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios compared to the homogeneous value of the present-day mantle) are present in Archean terranes of West Greenland and Northern Canada (Bennett et al., 2007; Caro et al., 2006; Debaille et al., 2013; Morino et al., 2017; Rizo et al., 2012). Such anomalies were produced by decay of now extinct ^{146}Sm ($T_{1/2}=103$ Ma) in a mantle reservoir that experienced depletion in incompatible elements, including Nd, near the end of terrestrial accretion, at 4.4 ± 0.03 Ga (Morino et al., 2017). This reservoir was episodically sampled by Archean magmatism at least until 2.7 Gyr ago. Model age calculations using coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry indicate that the differentiation event responsible for the formation of this early depleted mantle (EDM) predated late-stage crystallization of the lunar magma ocean by <50 Ma (Morino et al. 2017), consistent with the different cooling rates inferred for the lunar and terrestrial magma oceans (Boyet and Carlson, 2007; McLeod et al., 2014). The $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ age of the EDM also lies within error of the U-Pb age of the Earth, at 4.43 ± 0.07 Ga (Wetherill, 1975), which was suggested to record Pb loss by devolatilization or by sequestration in the core during the giant impact phase of accretion (Lagos et al., 2008; Oversby and Ringwood, 1971; Wood et al., 2010, 2006). Collectively, these chronological constraints thus point towards a major differentiation event ca. 4.4 Gyr ago, likely triggered by the Moon-forming impact, and ultimately resulting in global chemical differentiation of the mantle-crust system.

While the chronological aspects of early mantle differentiation are well established from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics, fundamental uncertainties still remain as to the physical process that produced the depleted reservoir carrying the ^{142}Nd anomaly. Preservation of primordial

mantle domains on a billion year timescale requires long-term isolation from the convective system (Morino et al., 2017). This observation is consistent with creation of positive ^{142}Nd anomalies in a chemically buoyant lithospheric mantle, which may have been preserved from rehomogenization as part of a long-lived Hadean stagnant lid (Debaille et al., 2013). Alternatively, the presence of positive ^{142}Nd anomalies in Eoarchean rocks may reflect entrainment within hot plumes of perovskitic cumulates formed by fractional crystallization of a basal magma ocean (Caro et al., 2005). $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics alone cannot provide definitive constraints on this issue, because the magnitude of Sm/Nd fractionation during partial melting or fractional crystallization shows little dependence on pressure-controlled changes in mantle mineralogy, i.e., cumulates with moderately elevated Sm/Nd ratios would be produced at all mantle depths. To circumvent this limitation, Caro et al., 2005 proposed an approach based on coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ and ^{176}Lu - ^{176}Hf systematics, with the aim of fingerprinting the crystallization of bridgmanite (Mg-perovskite Tschauner et al., 2014) at lower mantle pressures. Unlike Sm/Nd, Lu/Hf partitioning is strongly dependent on mantle mineralogy (Salters and White, 1998). At upper mantle pressures pertaining to partial melting and/or fractional crystallization in the presence of garnet, Lu behaves much more compatibly than Hf. Crystallization of a shallow (<660 km) magma ocean is thus expected to generate positively correlated Lu/Hf vs. Sm/Nd fractionation, provided that melt segregation proceeded faster than upward migration of the solidification front (Solomatov and Louis, 2007; Solomatov and Moresi, 1996). In contrast, at lower mantle pressures in the presence of Bridgmanite, Hf becomes more compatible than Lu (Vervoort, 2013), so that crystallization of a basal magma ocean is expected to produce negatively correlated Lu/Hf vs Sm/Nd fractionation. The ^{176}Hf - ^{143}Nd signatures of Eoarchean rocks carrying ^{142}Nd anomalies, which ultimately reflect the time integrated Lu/Hf and Sm/Nd ratios of their sources, thus have the potential to provide important constraints on the depth and processes pertaining to differentiation of the EDM.

The approach outlined above requires determination of both the Sm/Nd and Lu/Hf ratios of the mantle reservoir hosting the positive ^{142}Nd anomaly. While the former can be precisely determined from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics (Bennett et al., 2007; Caro et al., 2006, 2003; O'Neil et al., 2015; Rizo et al., 2012, 2011), previous attempts to estimate $(\text{Lu}/\text{Hf})_{\text{EDM}}$ from Eoarchean mafic rocks of the Isua Supracrustal Belt (ISB) (West Greenland; 3.7-3.8 Ga) yielded conflicting results. Rizo et al., 2011 reported unradiogenic initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ signatures in amphibolites of tholeiitic affinity sampled in the northwestern section of the ISB. This result, indicative of a subchondritic $(\text{Lu}/\text{Hf})_{\text{EDM}}$, is consistent with melting of cumulates mainly composed of Bridgmanite, suggesting derivation of ISB metabasalts from a deep mantle source. At odds with this interpretation, Hoffmann et al., 2011 reported highly radiogenic initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ in boninite-like metabasalts situated in the Eastern section of the ISB. This radiogenic signature requires a mantle source with superchondritic Lu/Hf ratio, seemingly more consistent with its prior depletion in the garnet stability field. Remarkably, both

magmatic series are characterized by a positive ^{142}Nd anomaly averaging +10 ppm (Hoffmann et al., 2010; Rizo et al., 2011), and yielded similar time-integrated $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ source ratios (ca. 0.210-0.215). Hoffmann et al suggested that decoupling of ^{176}Lu - ^{176}Hf and ^{147}Sm - ^{143}Nd systems in Isua metatholeiites may reflect contamination of their source by detrital metasediments recycled in a proto-subduction zone, rather than a pristine signature from a deep perovskitic reservoir. Conversely, the highly radiogenic $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ measured in boninite-like amphibolites may indicate contamination of their source by REE-poor chemical sediments characterized by high Lu/Hf ratios (e.g. cherts), as suggested by (Blichert-Toft et al., 2015) to explain the apparent decoupling of ^{176}Hf - ^{143}Nd signatures in South African komatiites.

The Eoarchean mafic/ultramafic Nulliak suite of the Saglek Block (Labrador, Canada) provides an opportunity to test these scenarios and better constrain the geodynamic evolution of the EDM following solidification of the magma ocean. Unlike many occurrences of ultramafic rocks in Eoarchean terranes, the Nulliak suite experienced only limited serpentinization, and yielded a precise ^{147}Sm - ^{143}Nd isochron age and initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio (Morino et al., 2017). All mafic/ultramafic rocks of the Nulliak assemblage exhibit a homogeneous ^{142}Nd anomaly of 8 ± 3 ppm, allowing calculation of a model age of differentiation for their mantle source at 4.40 ± 0.03 Ga with a time integrated $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.211. In this study, we present the first ^{176}Lu - ^{176}Hf isotopic data for mafic/ultramafic rocks of the Saglek block, using the two sample suites previously analyzed for $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ by Morino et al., 2017. We show that the Nulliak source composition inferred from ^{176}Lu - ^{176}Hf and $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics can be reproduced by fractional crystallization of a shallow magma ocean in the garnet stability field.

B. Samples and Geologic Setting

The samples analyzed in this study were collected during fieldwork in the Hebron-Saglek fjord region of the Saglek block (3.2-3.9 Ga, northern Labrador, Canada). Regional geology and prior geochronological work were summarized in several previous studies (e.g. Bridgwater and Schiøtte, 1991; Komiya et al., 2015; Morino et al., 2017; Schiøtte et al., 1992, 1989; Shimojo et al., 2016). Geographic locations, as well as major and trace element compositions of our samples, are provided in Morino et al., 2017. The Saglek block (Figure VI-5) is located near the northern extremity of the Labrador Peninsula, across from the Akuleq terrane of Southwest Greenland, and represents the westernmost part of the North Atlantic craton. The Saglek block is divided into two tectonic domains separated by the NS-trending, subvertical Handy Fault. The western domain experienced high grade metamorphism in the granulite facies ca. 2.7-2.8 Gyr ago, while the eastern domain was retro-metamorphosed in the amphibolite facies (Ryan and Martineau, 2012). Both domains are dominated

by Eoarchean quartzofeldspathic gneisses of the Uivak suite (3.6-3.9 Ga) with a subordinate Mesoarchean component (the Lister gneisses, 3.2 Ga) intruded by late (ca. 2.4 Ga) post-tectonic granitoids (Bridgwater and Schiøtte, 1991). Numerous volcano-sedimentary enclaves are present in the area, embedded in Eoarchean gneisses of the Uivak suite. Based on their field relationships with the Mesoarchean Saglek dyke swarm, (Bridgwater and Schiøtte, 1991; Ryan and Martineau, 2012) proposed a subdivision of these supracrustal units into an Eoarchean group called the Nulliak assemblage, and a Mesoarchean group called the Upernavik formation. The emplacement age of the Nulliak assemblage was estimated to be 3.8-4.0 Ga based on whole-rock ^{147}Sm - ^{143}Nd and U-Pb zircon dating ((Schiøtte et al., 1992)). The emplacement age of Upernavik supracrustals remains poorly constrained but is likely comprised between 3.1 and 3.4 Ga (Schiøtte et al., 1992).

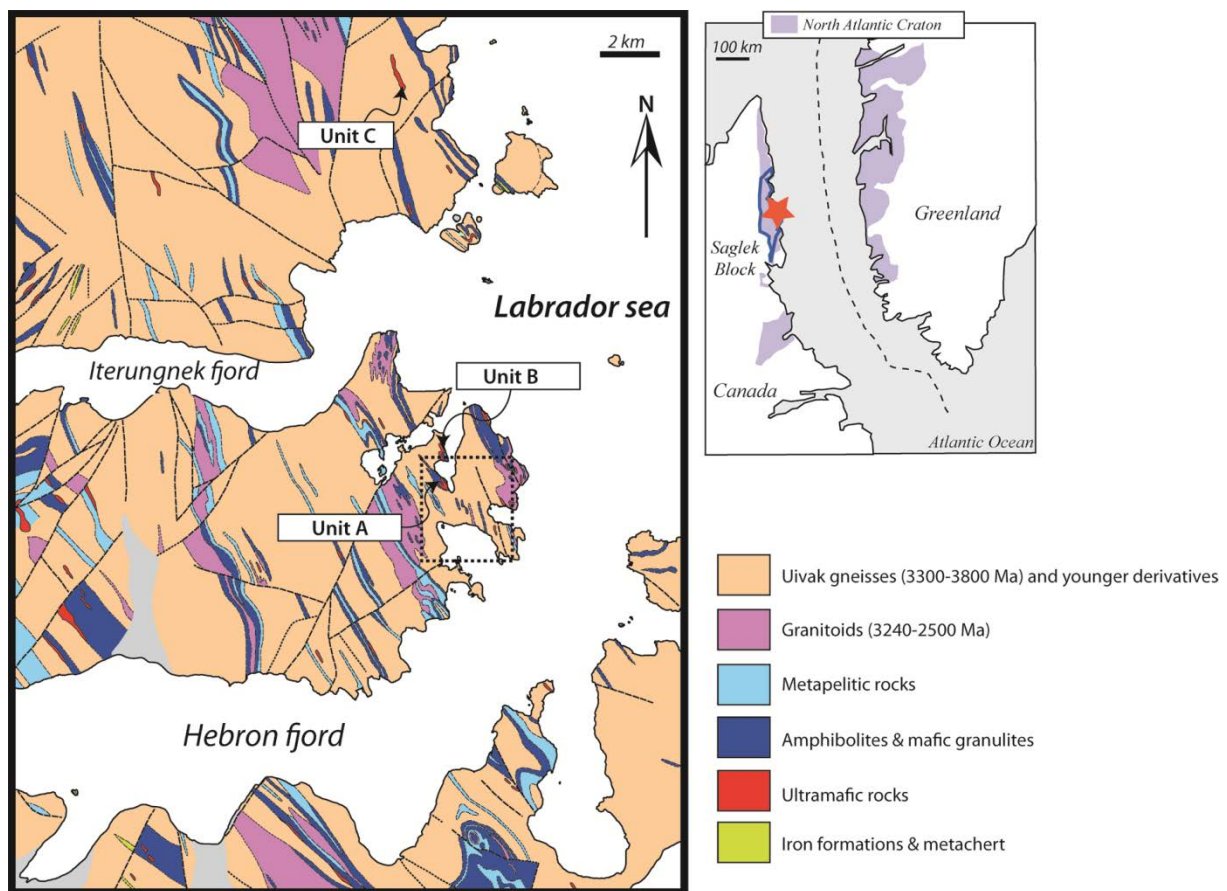


Figure VI-5 : Geological location and simplified geological map of the Hebron fjord - Saglek fjord region of the Saglek block, showing the location of the main sampling sites (Modified from Ryan and Martineau (2012)). Large (≈ 100 -1000 m) enclaves composed of both mafic and ultramafic rocks are referred to as units A, B and C. The dashed rectangle indicates the general area where smaller (meter-sized) enclaves were collected. Correlated sample numbers and GPS coordinates are provided in Appendix A1 (Table SM1).

Our sample set includes 15 ultramafic rocks (4 metadunites, 11 metapyroxenites) and 5 amphibolites collected east of the Handy fault, in the vicinity of Jerusalem Harbour and along the coast north of Iterugnek fjord. In the field, mafic/ultramafic rocks occur either as monolithological meter-sized enclaves (LA9 series) or as larger (50-500 m) units (LA11 and LA8 series) enclosed in

granitoïd gneisses of the Uivak suite. The samples were further divided into two groups on the basis of their ^{146}Sm - ^{142}Nd and ^{147}Sm - ^{143}Nd systematics (Morino et al 2017). A first group, which displays a positive ^{142}Nd anomaly of $+8\pm 3$ ppm, yielded an ^{147}Sm - ^{143}Nd whole-rock isochron age of 3.78 ± 0.093 Ga and was thus assigned to the Eorchean Nulliak assemblage. The second group, without ^{142}Nd anomaly, yielded an ^{147}Sm - ^{143}Nd isochron age of 3.36 ± 0.01 Ga and was tentatively assigned to the Mesoarchean Upernavik formation.

While most ultramafic samples are visually fresh, metasomatism and alteration induced variable enrichments of fluid mobile elements (e.g., U, Ba, W) as well as incipient serpentinization at grain boundaries. REE and HFSE abundances, however, show no evident covariation with either the degree of serpentinization or the abundance of fluid mobile elements, suggesting only minor perturbation during metamorphism. Although primary textures indicative of a volcanic origin were not preserved, ultramafic rocks from both the Meso- and Eoarchean suites exhibit geochemical characteristics consistent with differentiation of komatiitic lavas. Based on a previously established komatiite classification scheme (Nesbitt and Su, 1979), ultramafic rocks were therefore divided into Al-depleted, Al-undepleted and Al-enriched subgroups according to their major and trace element compositions (Morino et al 2017).

C. Analytical procedure

Lu and Hf isotopic analyses were performed on 15 ultramafic and 5 mafic rocks previously analyzed for $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ by Morino et al (2017). Chemical separation of these elements was done in a controlled-air clean lab under a HEPA filtered laminar flow hood using material previously cleaned in HF. A mixed ^{176}Lu - ^{180}Hf spike was added to 100-300 mg whole rock powder and dissolved in a HNO_3 -HF mixture (1:1). The digestion was carried out in high-pressure PTFE/TFM BOLA bombs heated at 150°C during 3 days in a temperature controlled oven (Luais et al., 2009). The solutions were then slowly evaporated on a hot plate and the residues dissolved in 5 ml of 6M HCl, after which the bombs were replaced in the oven for 3 days at 150°C . Lastly, the dissolved samples were transferred into Savillex vials and dried down then redissolved in 4N HCl so as to break down residual fluorides. This final step was repeated several times until a perfectly clear solution was obtained.

Hafnium and Lutetium were separated from the rock matrix using a single-column procedure adapted from Munker C et al., 2001; Wimpenny et al., 2013; and Yang et al., 2010 (Tableau VI-1). Upon complete dissolution of fluoride precipitates, samples were dried, dissolved in 5mL of 3N HCl + 0.1M ascorbic acid and introduced onto 1.8 mL Bio-Rad Poly-Prep columns filled with LN resin (50-100 mesh, Eichrom technologies). The matrix and most of the REE were first eluted in 3N HCl, after which Yb and Lu were eluted in 10 mL of 3.4N HCl and 10 mL of 6N HCl, respectively. Titanium was then rinsed off as a peroxide complex with up to 50 mL of a 3N HNO_3 + 0.5% H_2O_2 mixture, after

which Hf and Zr were collected in 2 mL of 2N HF. This protocol allows separation of the bulk of Yb from the Lu fraction, thereby reducing uncertainties related to isobaric interference correction on ^{176}Lu . The Ti/Hf ratio in the final Hf cut was typically comprised between 0.3 and 1, down from 300-600 in ultramafic rocks and 270-400 in mafic rocks. Tests performed using synthetic solutions with variable Ti/Hf ratios (≈ 0.5 to 200) confirmed that at such low levels, the presence of Ti has no significant effect on the accuracy and reproducibility of $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ measurements. Total procedural blanks measured for each purification were <50 pg for both Lu and Hf and chemistry yields were 80-90% for Lu and $>90\%$ for Hf.

One column: 1.8 ml LnSpec Eichrom 500 mesh		
Step	volum	Acid
conditioning	3+2mL	HCl 3N
sample loading	(1 + 4) mL	HCl 3N + 0.1N ascorbic acid
matrix elution	4*5 mL	HCl 3N
	2*5mL	HCl 3.4
Lu Elution	2*5mL	HCl 6 N
Titanium Elution	5*(10mL +2mL)	HNO ₃ 3N + 0.5%H ₂ O ₂ altering with 2mL H ₂ O
Rinse H ₂ O ₂	5 mL	HNO ₃ 3N
	0.5mL	HF 2N
Hf Elution	2mL	HF 2N

Tableau VI-1 Single column separation procedure for Lu-Hf

Hafnium isotopes were analyzed on a Thermo Scientific *Neptune Plus* MC-ICPMS equipped with an Apex-HF inlet system (Elemental Scientific). Prior to analysis, the Hf separate was dissolved in 1 mL of 0.5M HNO₃ - 0.3M HF. An aliquot of this solution was used to estimate the approximate Hf concentration of the sample, after which the solution was diluted to a concentration of 100 ppb, typically yielding a ^{177}Hf signal of 4 V on $10^{11} \Omega$ amplifiers. Hafnium isotopes were measured in static multicollection in low resolution mode (Table 2), collecting 50 cycles with an integration time of 4.194 s per cycle. Baselines were measured prior to each analysis with an integration time of 30 s. Potential isobaric interferences at mass 176 were monitored by collecting ^{172}Yb and ^{175}Lu in cups L4 and L2, respectively, and corrected offline using $^{172}\text{Yb}/^{176}\text{Yb}=1.711$ and $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Lu}=37.666$ (Vervoort 2014). However, neither Lu nor Yb were found in significant amounts ($^{172}\text{Yb}/^{176}\text{Hf} < 2.5 \cdot 10^{-4}$ and $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Hf} < 5 \cdot 10^{-4}$ in all cases) in the Hf separates following the chemical procedure and these corrections were always negligible. Likewise, neither W nor Ta were detected in Hf separates after chemical purification and thus no correction was applied for potential interferences at mass 180. The machine blank was measured for 40 s. prior to each sample or standard analysis, following a 6 minute wash period in 0.6N HF-1N HNO₃ (3 min.) and in 0.3N HF-0.5N HNO₃ (3 min.), and was subtracted

offline from the following sample/standard analysis. Instrumental mass discrimination was corrected by bracketing using the Nancy Ames standard, whose isotopic composition ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{Ames}}=0.282243\pm 0.0000013$ (n=30)) was anchored to a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ value of 0.282157 ± 0.000008 (n=18) for the inter-laboratory JMC-475 standard.

The analytical protocol for Lu isotope measurements is similar to that used for Hafnium (Tableau VI-2). The Lu separate was dissolved in 2% HNO_3 and diluted to a concentration of 20 ppb, equivalent to a 3.5 V signal on ^{175}Lu . The Yb-Lu interference at mass 176 was monitored by collecting ^{173}Yb and corrected offline using $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}=0.79639$. The potential isobaric interference from ^{176}Hf was monitored using ^{177}Hf and corrected using $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.282160$ (Vervoort, 2013). However, no detectable amount of Hf was found in the Lu separate following chemistry. Machine blanks were measured for 40 seconds prior to sample analysis following a 2*3 minute wash in 2% HNO_3 . Instrumental mass fractionation was corrected by bracketing using the NIST standard reference material 3132a, which yielded an average $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Lu}$ value of 0.0265732 ± 55 (n=15) similar to that obtained by (Blichert-Toft et al., 1997; Vervoort et al., 2004): 0.02656.

Configuration	L4	L3	L2	L1	IC1C	H1	H2	H3
Hf	172Yb	174Hf	175Lu	176Hf	177Hf	178Hf	179Hf	180Hf
Lu		171Yb	172Yb	173Yb	174Yb	175Lu	176Lu	177Hf

Tableau VI-2 : Cup configuration for Hf and Lu isotopic measurement. Using MC-ICPMS Neptune+ and HF-Apex

The precision and accuracy of $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ determination was monitored by measuring spiked aliquots of the BIR-1 and BHVO-2 geostandards. The results of 7 analyses of BHVO-2 yielded an average $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ value of 0.283094 ± 0.00003 (2 S.D.) and a $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.0086 ± 0.0001 (2 S.D.). Analyses of the BIR-1 geostandard (N=5) yielded $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.283241\pm 0.00002$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}=0.0584\pm 0.0022$. The $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ values obtained for both geostandards as well as JMC-475 are within error of those previously reported (e.g. Weis et al., 2007, and references therein), confirming the accuracy of the spike corrected ratios. Based on these results, we estimate the typical uncertainty on $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios to be $<4 \cdot 10^{-5}$ and $<5\%$, respectively.

D. Results

^{176}Lu - ^{176}Hf results from this study and previous $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ data for mafic/ultramafic rocks from the Saglek block are presented in Tableau VI-3 and in supplementary information respectively and summarized in (A-D). By convention $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios are expressed by their relative deviation in parts per 10,000 from the chondritic value (Bouvier et al., 2008) at the time of interest, using the conventional epsilon (ϵ) notation. Variations of $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios, noted $\mu^{142}\text{Nd}$, are expressed by their deviation (in ppm) from the JNdi standard, which is considered representative of the Bulk Silicate Earth.

Ultramafic rocks have Hf and Lu contents ranging from 0.1 to 1.2 ppm and from 20 to 180 ppb, respectively, while amphibolites have Hf contents between 1.2 and 3.2 ppm and Lu contents between 270 and 550 ppb. The Hf and Lu abundances of ultramafic rocks are primarily controlled by olivine fractionation, as indicated by negative correlations with MgO and positive correlations with immobile incompatible elements (e.g. Ti, Zr). In contrast, $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios show no covariation with MgO but are positively correlated with Al/Ti and negatively correlated with Gd/Yb, reflecting a primary control by the garnet component of their mantle source. Al-depleted samples ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 \approx 5$ -11) have the lowest $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios (0.007-0.029) because garnet is not exhausted from the mantle source during partial melting, and strongly retains Lu relative to Hf. In contrast, Al-enriched samples ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 \approx 30$ -50), derived from garnet-rich residues from prior melt extraction, have the highest $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios (0.044-0.103). The Al-undepleted type ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 \approx 15$ -25) is characterized by intermediate $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios (0.030-0.043) reflecting melting above the garnet solidus.

Measured $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios range from 0.281785 to 0.283040 among the Mesoarchean samples and from 0.281152 to 0.287879 among the Eoarchean samples (Table 3). Regressions of these values as a function of $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ were calculated using the Isoplot software (version 4.15; Ludwig 1991, 2003 version), and initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios were calculated from the whole-rock errorchrons using the method of Fletcher and Rosman (1982). Uncertainties on isotopic ratios are taken to be $<4 \times 10^{-5}$ and $<5\%$ for the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios, respectively, and are based on the 2 S.D. variation of repeated analyses of the BIR-1 and BHVO-2 geostandards, as described in the previous section. Where two or more analyses were available for an individual sample, the mean value was used. Errors on ages and initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios calculated by linear regression are quoted as 2 S.D. (standard deviation). The results (Figure VI-6) confirm the presence of two mafic/ultramafic suites in the Saglek block, as previously inferred from their $^{142,143}\text{Nd}$ systematics (Morino et al 2017). Regression of the Mesoarchean group, without ^{142}Nd anomaly, yields an age of 3035 ± 360 Ma (MSWD=7.2) with an initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.280823 \pm 0.000065$, corresponding to $\epsilon^{176}\text{Hf}_{(3.04)} = -0.1 \pm 2.3$ Figure VI-6. This age is consistent with the ^{147}Sm - ^{143}Nd age of 3365 ± 100 Ma obtained by Morino et al

(2017) but remains poorly defined due to limited spread in Lu/Hf among the analyzed samples. Despite the large uncertainty associated with the whole-rock regression, the near chondritic $\epsilon^{176}\text{Hf}$ inferred for the Mesoarchean suite appears robust, showing only weak dependence on actual emplacement age. Calculation of initial $\epsilon^{176}\text{Hf}$ for individual samples based on the more precisely defined ^{147}Sm - ^{143}Nd age remain within error of the chondritic value, with a mean $\epsilon^{176}\text{Hf}_{(3.36)}=1.4\pm 1.7$ (2 S.E., standard error). Considered together with the previously determined $\epsilon^{143}\text{Nd}_{(3.36)}$ of 0.4 ± 0.4 (Morino et al 2017), this result suggests derivation of the Mesoarchean ultramafic suite from an undepleted mantle source with near-chondritic Lu/Hf and Sm/Nd ratios.

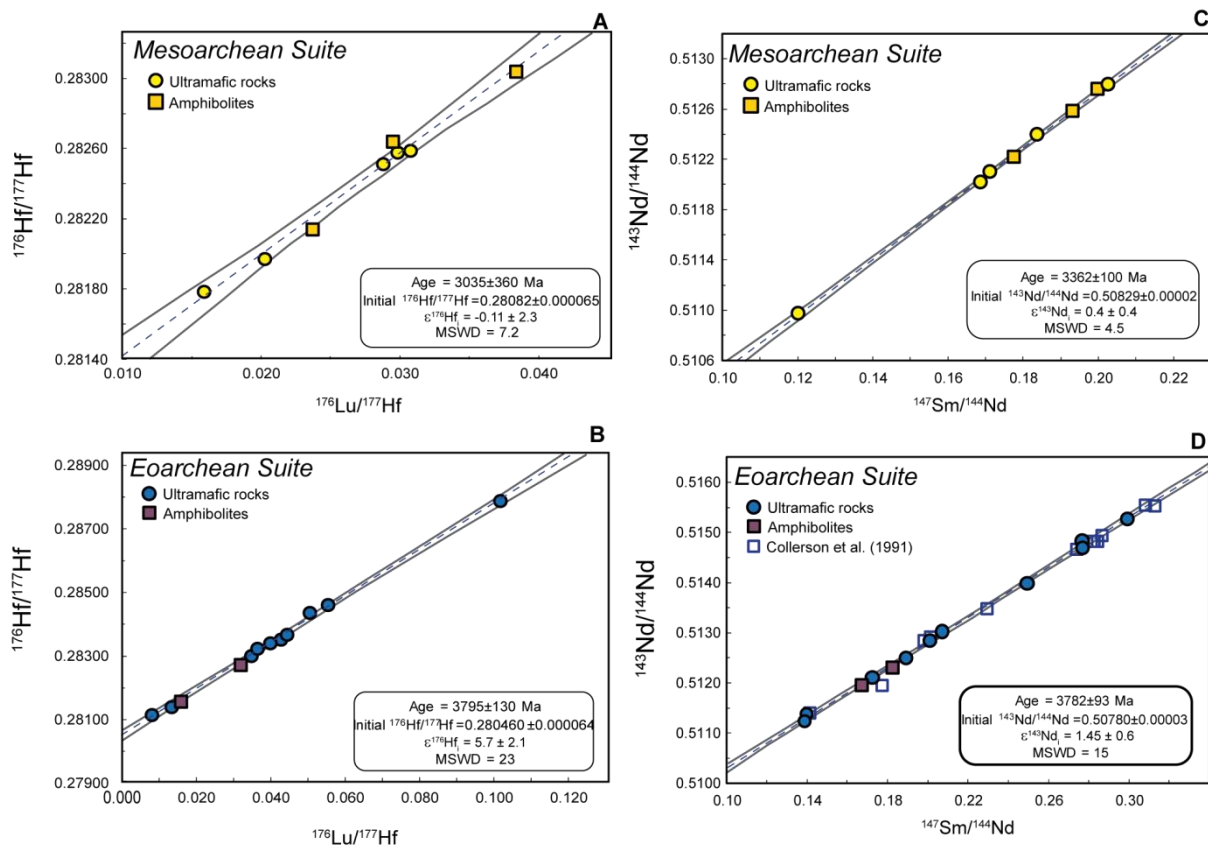


Figure VI-6 : (A-B) Lu-Hf Isochron diagrams for mafic/ultramafic enclaves of the Saglek Block. The regression for the panel A includes rocks which were affiliated with a Mesoarchean event by Morino et al (2017). The regression in panel B includes samples previously defined as Eoarchean. See text for details on uncertainties and regression calculations. (C-D) ^{147}Sm - ^{143}Nd isochron diagrams for mafic/ultramafic enclaves of the Saglek block From Morino et al 2017. Regressions were performed using Isoplot (Ludwig, 1994), assuming a typical uncertainty of 0.5% on $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios. Uncertainties on ages and $\epsilon^{143}\text{Nd}_i$ are quoted as 2 S.D.

Regression of Nulliak mafic/ultramafic samples carrying a positive ^{142}Nd anomaly yields a slope corresponding to an age of 3795 ± 130 Ma (MSWD=23) with an initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.280460\pm 0.000064$ ($\epsilon^{176}\text{Hf}_{(3.79)}=5.7\pm 2.1$ Figure VI-6). This age remains unchanged when considering only ultramafic samples in the regression ($T=3767\pm 140$ Ma; MWSD=22; $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.280501\pm 0.000064$, $\epsilon^{176}\text{Hf}_{(3.77)}=5.9\pm 2.5$). Discarding two samples showing evidence for secondary

alteration (i.e. LA9-18, LA11-01) (Morino et al 2017) also yield a similar age and initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ($T=3790\pm 180$ Ma, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.280498\pm 0.000076$, $\epsilon^{176}\text{Hf}_{(3.79)}=5.8\pm 2.52.7$). All regression lines thus yield ^{176}Lu - ^{176}Hf ages consistent with the previously determined ^{147}Sm - ^{143}Nd age of 3782 ± 93 Ma (Morino et al 2017). Both the ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{176}Lu - ^{176}Hf ages are also indistinguishable from the U-Pb zircon date of 3776 ± 8 Ma obtained by Schiotte, (1989) from a metavolcanic unit of the Nulliak assemblage situated on Bluebell island (Saglek Bay). This excellent agreement argues for the robustness of the ^{176}Lu - ^{176}Hf results. We thus interpret the initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of the ultramafic rocks (0.280501 ± 0.00007 ; $\epsilon^{176}\text{Hf}_{(3.77)}=5.9\pm 2.5$) to reflect derivation of Nulliak metakomatiites from a mantle source with super-chondritic Lu/Hf.

sample N.	Lithology	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ^a ppm	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$ ^a ppm	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	err	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	err	$\epsilon^{176}\text{Hf}(T)$
Eoarchean Nulliak assemblage								
T=3.77Ga								
Unit B								
LA11-01	Aum	0.400	0.100	0.0349	1.75E-05	0.282999	± 6	4.19
LA11-02	Aum	0.271	0.083	0.0429	2.14E-05	0.283519	± 5	1.78
LA11-05	Aum	0.155	0.057	0.0512	2.56E-05	0.284427	± 7	12.42
LA11-05		0.159	0.057	0.0499	2.50E-05	0.284280	± 6	10.48
LA11-05 (m)		0.157	0.057	0.0506	2.53E-05	0.284354		11.81
LA11-06	Aum	0.257	0.104	0.0563	2.82E-05	0.284605	± 6	5.38
LA11-06		0.259	0.102	0.0547	2.73E-05	0.284621	± 4	10.29
LA11-06 (m)		0.258	0.103	0.0555	2.78E-05	0.284613		8.24
LA11-07	am	2.622	0.301	0.0160	7.99E-06	0.281543	± 23	1.43
LA11-07		2.413	0.293	0.0169	8.44E-06	0.281617	± 5	1.74
LA11-07		2.590	0.288	0.0155	7.75E-06	0.281548	± 5	2.82
LA11-07 (m)		2.542	0.294	0.0162	8.09E-06	0.281569		1.93
LA11-08	am	1.675	0.384	0.0319	1.60E-05	0.282695	± 5	0.96
Isolated enclaves								
LA11-11	Aum	0.197	0.064	0.0453	2.27E-05	0.283688	± 15	1.42
LA11-11		0.194	0.061	0.0437	2.18E-05	0.283637	± 6	3.81
LA11-11 (m)		0.196	0.063	0.0445	2.23E-05	0.283662		2.93
LA09-05	Aum	0.639	0.183	0.0399	2.00E-05	0.283401	± 5	5.25
LA09-05		0.640	0.183	0.0399	1.99E-05	0.283423	± 6	6.12
LA09-05 (m)		0.640	0.183	0.0399	2.00E-05	0.283412		5.97
LA09-06	Aum	0.339	0.091	0.0373	1.87E-05	0.283219	± 5	5.49
LA09-06		0.338	0.087	0.0358	1.79E-05	0.283248	± 5	10.64
LA09-06 (m)		0.338	0.089	0.0365	1.83E-05	0.283233		8.33
LA09-17	Aum	0.122	0.089	0.1010	5.05E-05	0.287952	± 19	8.35
LA09-17		0.157	0.116	0.1026	5.13E-05	0.287805	± 14	-1.06
LA09-17 (m)		0.140	0.102	0.1018	5.09E-05	0.287879		4.37
LA09-18	Aum	0.576	0.038	0.0092	4.58E-06	0.281216	± 15	
LA09-18		0.674	0.038	0.0078	3.90E-06	0.281128	± 6	7.95
LA09-18		0.623	0.038	0.0084	4.21E-06	0.281150	± 6	7.10
LA09-18		0.754	0.038	0.0070	3.50E-06	0.281112	± 7	9.48
LA09-18 (m)		0.657	0.038	0.0081	3.85E-06	0.281152		8.08
LA09-19	Aum	0.703	0.068	0.0134	6.72E-06	0.281398	± 6	2.90

Tableau VI-3 : Lu-Hf results for mafic and ultramafic enclaves of the Saglek block

Mesoarchean formation

T=3.36Ga									
Unit A									
LA11-09	am	1.260	0.266	0.0294	1.47E-05	0.282630	±	6	4.11
LA11-09		1.246	0.266	0.0297	1.48E-05	0.282650	±	6	4.12
LA11-09 (m)		1.253	0.266	0.0295	1.48E-05	0.282640			4.12
LA11-14	Aum	0.097	0.022	0.0311	1.55E-05	0.282570	±	9	-2.06
LA11-14		0.098	0.022	0.0305	1.53E-05	0.282600	±	8	0.60
LA11-14 (m)		0.098	0.022	0.0308	1.54E-05	0.282586			-0.73
Unit C									
LA12-03	am	1.259	0.351	0.0388	1.94E-05	0.283050	±	6	-2.59
LA12-03		1.277	0.348	0.0379	1.90E-05	0.283020	±	7	-1.61
LA12-03 (m)		1.268	0.350	0.0384	1.92E-05	0.283040			-2.10
LA12-04	Aum	0.338	0.068	0.0280	1.40E-05	0.282510	±	6	2.96
LA12-04		0.329	0.070	0.0296	1.48E-05	0.282510	±	8	-0.61
LA12-04 (m)		0.333	0.069	0.0288	1.44E-05	0.282510			1.17
LA12-06	Aum	1.190	0.136	0.0159	7.96E-06	0.281780	±	6	5.10
LA12-07	Aum	0.145	0.031	0.0297	1.48E-05	0.282570	±	7	1.26
LA12-07		0.145	0.031	0.0300	1.50E-05	0.282590	±	9	1.19
LA12-07 (m)		0.145	0.031	0.0298	1.49E-05	0.282579			1.22
Isolated enclaves									
LA09-02	am	3.017	0.540	0.0249	1.25E-05	0.282230	±	6	0.01
LA09-02		3.415	0.553	0.0225	1.13E-05	0.282060	±	6	-0.45
LA09-02 (m)		3.216	0.546	0.0237	1.19E-05	0.282142			-0.22
LA09-23	Aum	0.830	0.123	0.0206	1.03E-05	0.281970	±	5	1.07
LA09-23		0.850	0.122	0.0200	9.98E-06	0.281970	±	6	2.28
LA09-23 (m)		0.840	0.122	0.0203	1.01E-05	0.281970			1.68

(m) correspond to the mean value

^a Lu and Hf concentrations in ppm determined by isotopic dilution on MC-ICPMS (Nancy)

^b Uncertainties reported for $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotopic ratio are in run 2σ / racine(n) analytical errors in last decimal place, n is the number of cycles per isotopic analysis. Instrumental mass fractionation was corrected by standard bracketing using Nancy Ames standard where $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.282243\pm 0.0000013$ (n=30)

^c ^{176}Hf (T) where calculated at T=3.7Ga for Nulliak and at T=3.36Ga (Sm-Nd age) for mesoarchean samples are calculated assuming $\lambda^{176}\text{Lu}=1.867\times 10^{-11}$ (Scherer et al 2011) and following CHUR value of $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.282785$ et $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}=0.0336$ (Bouvier et al 2008).

Tableau VI-4 : Lu-Hf results for mafic and ultramafic enclaves of the Saglek block (continued)

E. Discussion

1. Lu/Hf and Sm/Nd composition of the Early Depleted Mantle

The knowledge of $^{142,143}\text{Nd}$ and ^{176}Hf signatures of Nulliak ultramafics offers the opportunity to precisely determine the time-integrated $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios of the EDM. Using coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics, Morino et al (2017) estimated the former to be 0.211 ± 0.007 , with a corresponding model age of differentiation of 4.4 Ga. Following this simple approach, the $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ of the Nulliak source is calculated using a two stage evolution model with an instantaneous differentiation event at $T_d=4.4$ Ga. The mantle is assumed to evolve with a chondritic Lu/Hf ratio prior to this date and a fractionated Lu/Hf ratio afterwards. This differentiation event creates the early depleted mantle (EDM) considered here as the Nulliak source. Evolution of the ^{176}Lu - ^{177}Hf system in this two-stage model is described by the following equation:

$$\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_T^{\text{EDM}} = \left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{T_p}^{\text{CHUR}} + \left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{T_p}^{\text{CHUR}} \left[-e^{-\lambda_{176}T} \right] + \left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{T_p}^{\text{EDM}} \left[e^{\lambda_{176}T_d} - e^{-\lambda_{176}T} \right] \quad (1)$$

Where λ_{176} is the ^{176}Lu decay constant ($1.867 \cdot 10^{-11}$; Scherer et al., 2001), $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}}=0.0336$ and $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}}=0.28275$ is the present-day composition of the Chondritic Uniform Reservoir (Bouvier et al, 2008), T_d is the differentiation age of the EDM obtained from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics (Morino et al 2017) and T is time running backward from the present-day to the origin of the solar system ($T_0=4.567\text{Ga}$). Application of Equation (1) with $T=3.78$ Ga and $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_T=0.280501\pm 0.00007$ yields a time-integrated $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{EDM}}$ of 0.047 ± 0.005 for a corresponding $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{EDM}}$ of 0.211 ± 0.007 . By comparison, the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios of the present-day depleted mantle are estimated to be 0.22-0.24 and 0.042-0.047, respectively, assuming a mean age of mantle depletion of 1.8-2.8 Ga (Salters and Stracke, 2004) and chondritic $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ values of 0.1967 and 0.0336. The EDM and MORB source thus exhibit similar Lu/Hf ratios but differ in that the EDM was characterized by a less fractionated LREE pattern. This result suggests that the EDM differentiated in the presence of a mineral phase (most likely garnet) capable of producing high Lu/Hf fractionation even at melt proportions low enough to only mildly fractionate the Sm/Nd ratio of the solid phase.

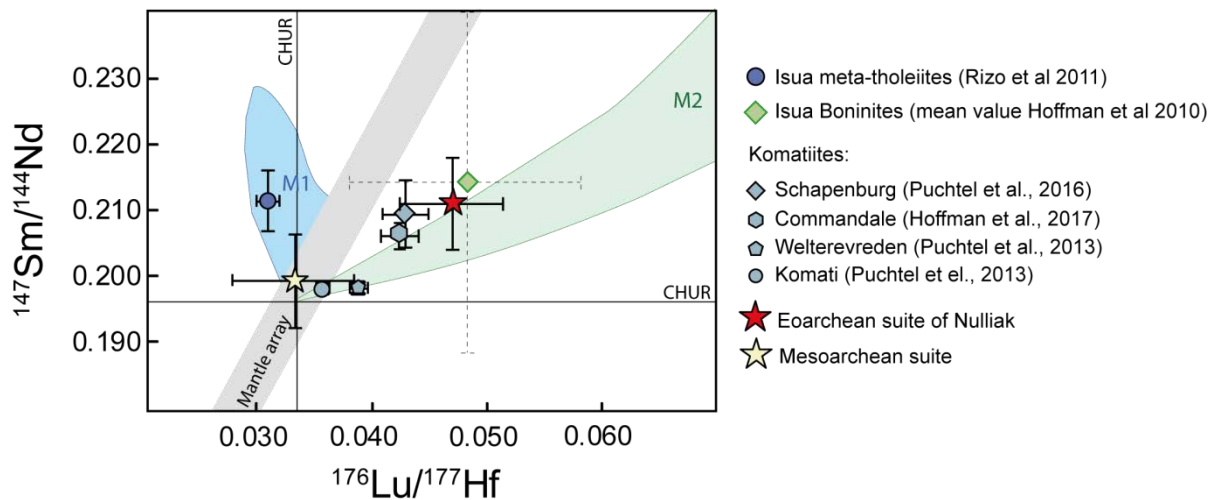


Figure VI-7: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ Vs $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios diagram. Comparison between the terrestrial array derived from present-day magmas (Chauvel et al., 2008) (grey field) and mantle source parameters for Eoarchean localities. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ source ratios are calculated according to eq (1) in the text, assuming a differentiation event at 4.4Ga and considering 2SD uncertainties. For nearly all localities, the parameters of the mantle source were calculated using the initial ratios of the corresponding isochrons. The sole exception concerns the Isua boninites, for which the mean $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ values were determined from the mantle source parameters calculated individually for each sample; the uncertainties shown represent the 2SD variations of these mean values

The $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios obtained for the sources of the Eo- and Mesoarchean ultramafic suites of the Saglek block are summarized in Figure VI-7, together with those obtained for Isua amphibolites (Hoffmann et al., 2010; Rizo et al., 2012) and several Mesoarchean komatiites of the Kaapvaal craton (Hoffmann and Wilson, 2016; Puchtel et al., 2016, 2013) using the same two-stage

differentiation model. The $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{EDM}}$ inferred from Nulliak metakomatiites is similar to that estimated for the source of boninite-like metabasalts of the ISB (Hoffmann et al., 2010) but differs markedly from the slightly subchondritic value inferred from ISB meta-tholeiites (Rizo et al., 2012). This observation could imply a heterogeneous composition of the EDM with respect to Hf isotopes, or, alternatively, decoupling of ^{176}Lu - ^{176}Hf and ^{147}Sm - ^{143}Nd systematics in the source of ISB meta-tholeiites, possibly related to the recycling of crustal components (Hoffmann et al., 2011, 2010). In any case, our results show that the slightly subchondritic Lu/Hf inferred for the source of some ISB meta-tholeiites is not fully representative of the EDM. Rather, the concordant results obtained from Nulliak ultramafics and ISB boninitic rocks indicate that their positive ^{142}Nd anomalies were produced in a mantle reservoir with superchondritic ratios of both Sm/Nd and Lu/Hf.

Collectively, Eo- and Mesoarchean komatiites of the Saglek block and Kaapvaal craton define an $\varepsilon^{176}\text{Hf}$ - $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ array with a slope of ≈ 4 that differs significantly from the present-day mantle array ($\varepsilon^{176}\text{Hf} \approx 1.5 \times \varepsilon^{143}\text{Nd}$, REF). This observation demonstrates that mantle differentiation processes in the early Earth differed markedly from those that operated throughout much of Earth's history to produce the present-day depleted mantle. A simple interpretation could be that both the modern Hf-Nd array and the komatiite array illustrated in Figure 3 formed as a result of melt extraction, but that the latter reflects deeper melting in the early Earth. Partial melting in a hot mantle would involve larger extents of fractionation in the garnet stability field, which in turn could produce a residual mantle with elevated Lu/Hf ratio. It is important to recognize, however, that the high Lu/Hf ratio characterizing the EDM is not representative of the Archean depleted mantle, but appears to represent a singular component in the source of some Eo- and Mesoarchean komatiites. By contrast, protoliths of Archean TTGs (tonalite-trondhjemite-granodiorite) consistently sampled a mantle reservoir with only slightly superchondritic Lu/Hf (0.032-0.038) (Guitreau et al., 2013). The Hf-Nd array of Figure 3 may thus represent a fingerprint of primordial mantle reservoirs that were selectively sampled by plume-induced komatiitic magmatism. In the following sections, we further evaluate this hypothesis in the framework of a simplified model of magma ocean crystallization. Our goal is to constrain the depth at which differentiation of the EDM reservoir occurred and to explore the possible geodynamic implications.

2. The magma ocean crystallization model

Two scenarios for solidification of the terrestrial magma ocean created by the Moon-forming giant impact are considered in the following sections. In Model 1, we investigate Lu/Hf and Sm/Nd fractionation at lower mantle pressures, in the presence of an assemblage composed of ferropericlase, Bridgmanite and Ca-perovskite. Following Elkins-Tanton, 2008, we assume that the magma ocean descended to a depth of 2000 km. Crystallization most likely started from the bottom and proceeded upward because the thermal adiabat crosses the liquidus curve at the base of the mantle. Trace element partition coefficients in perovskite estimated at 25 GPa are assumed to remain valid throughout the lower mantle, which is treated as a single homogeneous reservoir. Model 2 considers the sequential

crystallization of a shallow magma ocean from the transition zone to the surface. In this model, Earth's upper mantle is subdivided into 6 layers (25-18 GPa, 18-15 GPa, 15-12 GPa, 12-7 GPa, 7-4.5 GPa, 4.5-2 GPa) to account for changes in mineralogy and garnet/melt partition coefficients. Crystallization is assumed to proceed from the bottom up, and the residual liquid remaining after the full crystallization of each layer is used as the starting liquid composition for the overlying layer. The mineral proportions for each layer, derived from Elkins-Tanton (2008) and (Irfune, 1994), are consistent with a pyrolitic mantle composition (Figure VI-8). For the sake of simplicity, it is assumed that all mineral phases grow synchronously, and that their modal proportions do not change during crystallization within each of the layers. We acknowledge that these assumptions are unlikely to be valid throughout the entire crystallization sequence. Nevertheless, this simplified model provides an adequate framework to investigate the relationships between Lu/Hf and Sm/Nd fractionation expected to occur at various depths in the terrestrial magma ocean.

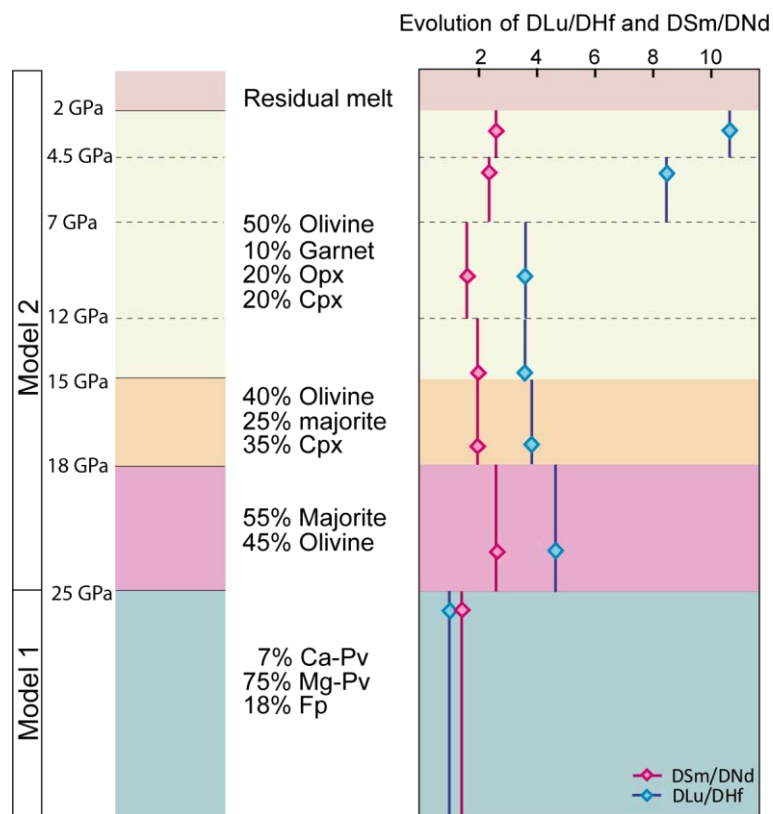


Figure VI-8: Left: Modal compositions of mineral assemblages considered for models 1 and 2 of crystallization of terrestrial magma ocean. Model 1 considers the crystallization of the deep mantle as an assemblage of CaPv, MgPv and ferropericlas. Model 2 considers the sequential crystallization of the upper mantle from the transition zone to the surface. Modal compositions are from Elkins-Tanton 2008. Right: Variation of $D_{\text{Lu}}/D_{\text{Hf}}$ and $D_{\text{Sm}}/D_{\text{Nd}}$ ratios with pressure and thus mineral assemblage. Open diamonds reflect the results of experimental studies at various pressures, with partition coefficients for individual phases combined in the shown mineral proportions to obtain the bulk D value. For simplicity, constant $D_{\text{Lu}}/D_{\text{Hf}}$ and $D_{\text{Sm}}/D_{\text{Nd}}$ values were used in the calculations for each interval; these are shown as vertical bars. References for the experimental data: Corgne et al 2005, 2012; Draper et al 2003; Salters & Longhi 1999

In both models, we assume a homogeneous initial melt with a pyrolitic composition and chondritic Lu/Hf and Sm/Nd ratios (McDonough and Sun 1996). During crystallization, elemental fractionation is controlled by the partition coefficient D of the bulk mineral assemblage relative to the melt, which is calculated according to the following equation;

$$D = \sum y_j K_{d_j} \quad (2)$$

Where j represents the mineral, y its proportion in the mineralogical assemblage and K_d the partition coefficient between the mineral and the melt. The chosen partition coefficients for this model are compiled from the literature and reported in table 4 (Corgne et al., 2012; Corgne and Wood, 2004; Draper et al., 2003; Salters and Longhi, 1999). It is assumed that within each layer, partition coefficients do not vary with pressure or temperature, or as a function of changing magma composition resulting from crystal fractionation.

Tableau VI-5 : Selected partition coefficients

	K CapV (1)	K MgPv (1)	K majorite (2)	KGrt 10GPa (3)	Kgrt 5 Gpa (4)	Kgrt 3 Gpa (5)	K Cpx (5)
Nd	11.180	0.022	0.031	0.053	0.066	0.094	0.015
Hf	1.420	1.550	0.200	0.496	0.407	0.597	0.044
Sm	13.980	0.053	0.082	0.150	0.219	0.331	0.024
Lu	9.140	0.908	0.933	2.370	4.2	7.409	0.159
KSm/KNd	1.25	2.43	2.66	2.83	3.34	3.53	1.61
KLu/KHf	6.44	0.59	4.67	4.78	10.32	12.41	3.58
Phi	0.19	4.15	0.57	0.59	0.32	0.28	0.45

References

- ¹ Corgne et al 2005
- ² Corgne et al 2012
- ^{3,4} Draper et al 2003 (mean values)
Salters & Longhi 1999 (mean values)
- ⁵ values)

At lower mantle pressures, Lu/Hf and Sm/Nd fractionation are controlled by Mg- and Ca-perovskite, whereas at upper mantle pressure, garnet and clinopyroxene have the strongest influence. Accordingly, partition coefficients for olivine, orthopyroxene and ferropiclasé are assumed to be 0 for all elements of interest. The evolution of the ratios of bulk partition coefficients (noted D_{Lu}/D_{Hf} and D_{Sm}/D_{Nd}) across the mantle illustrates the strong pressure dependence of Lu/Hf fractionation (Figure VI-8); As P increases, D_{Lu} in the bulk mineral assemblage decreases from 7 at 3 GPa to 1 at >15 GPa,

while D_{Hf} remains roughly constant, at ca. 0.03-0.07. The largest Lu/Hf fractionation is thus expected to occur at pressures between 2 and 5 GPa. (Pressures less than ~2 GPa are not considered because garnet is not stable.) At lower mantle pressures, Hf is expected to become more compatible than Lu ($D_{\text{Lu}}/D_{\text{Hf}} < 1$), while $D_{\text{Sm}}/D_{\text{Nd}}$ remains above 1 throughout the upper and lower mantle.

The extent of chemical differentiation in a magma ocean depends on whether melt can segregate from the solid phase during crystallization. This in turn depends on several factors (Solomatov and Louis, 2007), such as the crystal size (which controls the sedimentation rate), the cooling rate, the rate of melt percolation and the density contrast between melt and solid. Solomatov 2000 estimated that solidification of the lower mantle proceeded rapidly (10^3 yr), effectively hampering chemical differentiation, while the upper mantle would have crystallized on 10^7 - 10^8 yr timescales compatible with some degree of melt extraction. In any case, rapid progression of the solidification front is likely to trap a substantial amount of interstitial liquid in the partially molten regions, ultimately resulting in subdued chemical fractionation compared to that expected from a pure cumulate. To account for this effect, the model includes a trapped liquid component, modelled as a mineral phase with partition coefficients of 1 for all elements of interest. It is assumed that the fraction of trapped liquid remains constant throughout the crystallization sequence.

Chemical differentiation in the magma ocean may have proceeded through either batch or fractional crystallization. During the early stages of solidification, turbulent convection likely favored batch crystallization, while fractional crystallization may have been the predominant mechanism at small (<20%) fractions of residual melt (Borg and Draper, 2003; Debaille et al., 2008; Snyder et al., 1992). As the transition from batch to fractional processes is poorly constrained, the effects of these two modes of crystallization on Lu/Hf and Sm/Nd fractionation were investigated throughout the entire crystallization sequence. The results are very similar for batch and fractional crystallization (see online appendix) so these processes are not discussed separately in the following sections.

Elemental concentrations were calculated from the following equations, for batch (Eq. 3) and fractional (Eq. 4 & 5) crystallization:

$$\left(\frac{C_i^l}{C_i^0} \right) = \frac{1}{DX - (1 - X)} \quad (3)$$

$$C_i^{\text{cumulate}} = C_i^0 \times 1 - (1 - X)^D \quad (4)$$

$$C_i^l = C_i^0 \times (1 - X)^{D-1} \quad (5)$$

Where C_1 is the concentration remaining in the liquid, C_0 is the initial concentration of the melt, X corresponds to the extent of crystallization within a given layer and D is the partition coefficient of the

crystallizing mineralogical assemblage. Sequential crystallization of the upper mantle is modelled according to the following procedure. The deepest reservoir (25-18 GPa), here composed of majorite and olivine, crystallizes from a pyrolytic melt until its total solidification, and the residual melt is taken as the starting composition for the next step of crystallization. This calculation is then repeated for the next 5 layers until the upper mantle reaches 93% solidification. The composition of the final liquid thus corresponds to the last 7% of residual melt, which is equivalent to 3% of the mass of the BSE.

3. Lu/Hf and Sm/Nd fractionation in the terrestrial magma ocean

Results of both models are presented in Figure VI-9, for the batch crystallization case. Results corresponding to the fractional crystallization case are provided in supplementary material. Similar to previous studies, Model 1 predicts a strong decoupling of Lu/Hf and Sm/Nd at lower mantle pressures. Depending on the relative proportions of Mg- and Ca-Perovskite (Mg- and Ca-Pv), batch and fractional crystallization yield cumulates with $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ranging from 0.028 to 0.035 and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ranging from 0.20 to 0.26 (compared to the chondritic values of 0.0336 and 0.1960, respectively) after complete crystallization of the lower mantle, representing ~62% of the total volume of the magma ocean. Crystallization of the lower mantle in roughly modal proportions, (7% Ca-Pv; 75% Mg-Pv, 18% ferropericlasite) would produce a cumulate with a near-chondritic Lu/Hf (0.034) but superchondritic Sm/Nd, leading with time to slightly positive $\epsilon^{176}\text{Hf}$ (=0.18 at T=3.75 Ga) and positive $\epsilon^{142,143}\text{Nd}$. The decoupling of Sm/Nd and Lu/Hf fractionation induced by crystallization of a perovskitic reservoir is consistent with the signature reported by Rizo et al. for Isua metatholeiites, but cannot explain the signature of the Nulliak source ($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ =0.047, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ =0.211), and, by extension, the slope of the Hf-Nd komatiite array (Figure VI-9).

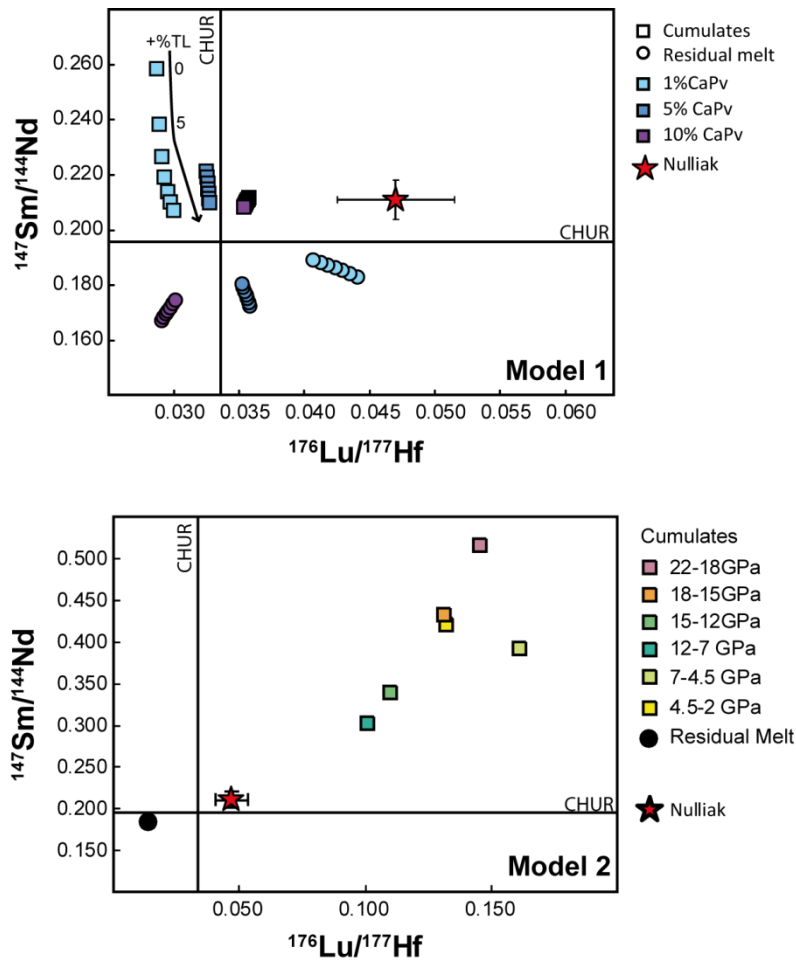


Figure VI-9: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios produced by batch crystallization processes for Models 1 and 2. Squares are for cumulates and circles are for the residual melt. These results are compared with the Nulliak depleted mantle source (red star). (A) Results of model 1: Each color represents a proportion of CaPv in the mineralogical assemblage. The impact of trapped liquid (TL) in the assemblage is presented in this figure. The proportion of trapped liquid varies from 0 to 30% with an incremental step of 5%. (B) Results for model 2. For each layer, the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios of the starting liquid are those of the residual liquid produced by total crystallization of the underlying layer (with the exception of the bottom layer, which starts with a liquid of chondritic composition). This diagram shows only the results for pure cumulates generated by batch crystallization, because the high Sm/Nd and Lu/Hf ratios of these cumulates require large scales for the x and y-axes. In Figure VI-10, an expanded view of the region around the origin allows the effects of retained trapped liquid to be visualized.

For the upper mantle model (Model 2), all cumulates generated from the transition zone to the surface exhibit highly fractionated Lu/Hf and Sm/Nd ratios, predominantly induced by the garnet component (Figure VI-9.). $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios in upper mantle cumulates range from 0.10 to 0.14 and from 0.30 to 0.52, respectively. Crystallization of a shallow magma ocean is therefore expected to produce a depleted upper mantle with positive $\epsilon^{176}\text{Hf}$ and $\epsilon^{142,143}\text{Nd}$, generally consistent with the signature inferred for the Nulliak source. However, while crystallization at upper mantle pressures can explain the direction of displacement of the calculated $(\text{Lu}/\text{Hf})_{\text{EDM}}$ and $(\text{Sm}/\text{Nd})_{\text{EDM}}$ relative to a chondritic composition, the model produces cumulates with Sm/Nd and Lu/Hf ratios markedly higher than those estimated for the Nulliak source.

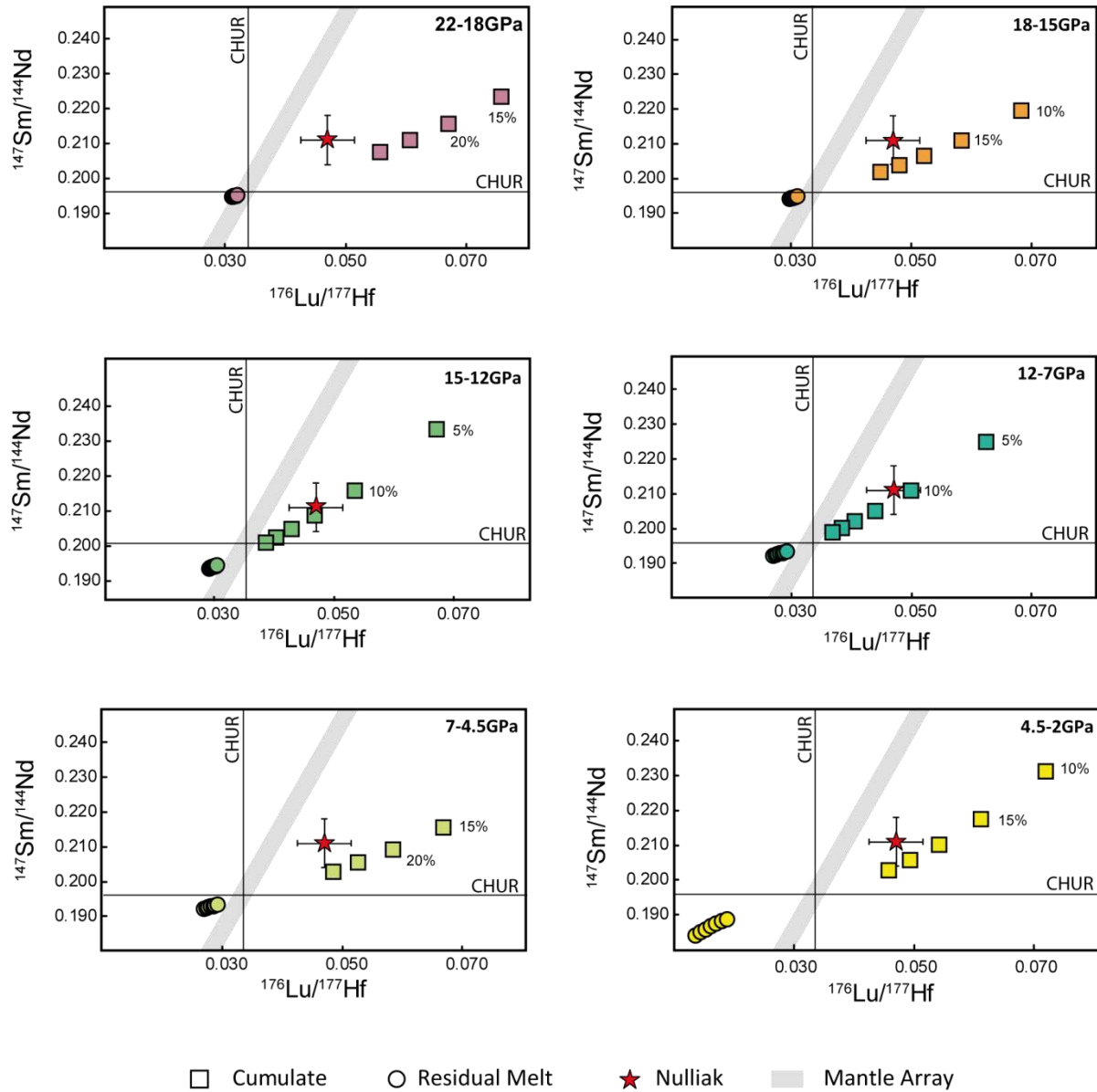


Figure VI-10: Effect of retention of trapped liquid on $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ compositions of cumulates formed by batch sequential crystallization of the upper mantle (Model 2). The proportion of trapped liquid considered ranges between 5 and 30% (with 5% increments), and is assumed to remain constant during the crystallization process. Pressure ranges of the corresponding layer are indicated in each of the six panels.

It follows that crystallization of a shallow magma ocean cannot reproduce the composition of the EDM unless chemical fractionation was buffered by trapping of interstitial liquid during solidification. Figure VI-10 shows the composition of magma ocean cumulates at the different pressure ranges considered in Model 2, assuming a fraction of trapped interstitial liquid between 5% and 30%. The results show little dependence upon pressure or mineralogical assemblage and the produced trends all fit the Nulliak source composition within the calculated uncertainties. Nevertheless, the best fit to the Nulliak composition is obtained for a depth range of 60-400 km, and a fraction of trapped liquid of 5-15%. Radiogenic decay in these reservoirs would translate into an approximately 4:1 relationship between $\epsilon^{176}\text{Hf}$ and $\epsilon^{143}\text{Nd}$ consistent with the initial ratios of the Sm/Nd and Lu/Hf isochrons for the

Nulliak samples. We thus interpret the ^{176}Hf - $^{142,143}\text{Nd}$ composition of the Nulliak ultramafics to reflect differentiation of the EDM at relatively low pressure in the upper mantle. Our results also show that komatiites, while often viewed as originating from the deep mantle, carry ^{176}Hf - ^{143}Nd signatures consistent with prior differentiation of their source in the garnet stability field.

4. *Geodynamic evolution of the EDM*

In absence of a clear perovskitic signature, the interpretation that the EDM formed by magma ocean crystallization rather than by partial melting of a solidified mantle relies solely on chronological constraints. The synchronicity of the $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ model age for differentiation of the silicate Earth with the Pb-Pb age thought to reflect impact-provoked Pb loss (Lagos et al., 2008; Oversby and Ringwood, 1971; Wood et al., 2010, 2006) suggests that the EDM was produced near the end of terrestrial accretion, most likely as a result of extensive melting triggered by the Moon-forming impact. However, whether the EDM represents magma ocean cumulates or the residue of post-crystallization melting remains uncertain. Regardless of the exact mechanism by which the EDM formed, our results indicate that differentiation must have taken place at relatively low pressure within the garnet stability field. This shallow depleted reservoir must have remained at least partially isolated from the convective system, so as to account for the presence of positive ^{142}Nd anomalies in Neoproterozoic lavas of the Abitibi belt. Lastly, an important observation is that while the EDM (or mantle domains with similar Lu/Hf and Sm/Nd ratios) contributed to the source of komatiites, this reservoir was not commonly tapped by magmatism involved in Archean crustal growth.

Magma ocean overturn provides a scenario which can potentially account for these observations. Overturn would occur shortly after solidification provided that the bottom upward crystallization of the magma ocean produced a gravitationally unstable stratification, as suggested by Elkins-Tanton et al., (2003) This would result in the sinking of shallow and dense cumulates to depths near the core-mantle boundary, which would trigger a return flow of deep undifferentiated material into the upper mantle. The storage of dense upper mantle cumulates at the core mantle boundary would favor their long-term preservation, consistent with the apparent closed system evolution of the EDM, while the transfer of deep undifferentiated material into the upper mantle may account for the near-chondritic Lu/Hf ratio characterizing the mantle source of the protoliths of Archean TTGs. Alternatively, it is entirely plausible that chemical differentiation in the magma ocean remained marginal until the ultimate stage of solidification, hampered by inefficient crystal settling and rapid cooling of the mantle compared to the rate of melt percolation. Given the characteristic timescale for melt percolation from a mush (10^8 yr), effective chemical fractionation may only be possible in the shallowest part of the upper mantle. In this case, the shallow depleted reservoir would be chemically buoyant, favoring its long-term preservation as part of a long-lived stagnant lid (Debaille et al., 2013). Recycling of this

primordial lithosphere would then provide a means of transferring both enriched and depleted material into the deep mantle where they may have contributed in various proportions to plume-related magmatism.

F. Summary and Conclusions

In our recent study of mafic and ultramafic rocks from the Saglek block (Morino et al., 2017) we used results from the coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ system to calculate a model age of 4.4 Ga for the differentiation of the silicate Earth, and more specifically for the depletion of the mantle source of the Eoarchean Nulliak suite. Similar model ages and degrees of source depletion were obtained from the coupled Sm-Nd systematics of mafic and ultramafic rocks of several other localities. Surprisingly these included komatiitic basalts from the 2.7 Ga Abitibi belt (Debaille et al., 2013), indicating that traces of this early depleted mantle (EDM) reservoir survived for at least 1 billion years. However the differentiation mechanism responsible for the development of this reservoir and the depth at which it formed cannot be constrained from Sm-Nd systematics alone, because the magnitude of Sm/Nd fractionation during partial melting or fractional crystallization shows little dependence on pressure-controlled changes in mantle mineralogy. In contrast, the Lu-Hf system is highly dependent on mineralogy, notably the presence or absence of garnet, an upper mantle phase, and thus may be used to constrain the pressure of fractionation. For this reason, we undertook this Lu-Hf study of the Saglek block samples previously investigated by Morino et al., 2017.

Application of the Lu-Hf system to the two suites of mafic and ultramafic rocks of the Saglek Block, identified by Morino et al. (2017) on the basis of their $\varepsilon^{142}\text{Nd}$ compositions, yielded isochrons with ages consistent within error with those previously determined by ^{147}Sm - ^{143}Nd dating. This finding confirms the existence of the two distinct series, the Eoarchean Nulliak suite with a Lu-Hf age of $3790 \pm 180 \text{ Ma}$ ($3782 \pm 93 \text{ Ma}$ by Sm-Nd), and a Mesoarchean suite, dated at $3035 \pm 360 \text{ Ma}$ (compared to 3365 ± 100 by Sm-Nd).

The model age (4.4 Ga) obtained by Morino et al. (2017) for the formation of the EDM was used to calculate the time integrated Lu/Hf source ratios for each of the suites, yielding $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios of 0.047 and 0.335 for the Eoarchean and Mesoarchean mantle sources respectively. The superchondritic Lu/Hf ratio of the Nulliak source is coupled with a superchondritic $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio (0.207). In order to investigate the origin of this coupled signature, we developed a simple model of the fractional crystallization of the terrestrial magma ocean. It is apparent that garnet played a critical role in the Lu-Hf fractionation of the Nulliak mantle source. More specifically, our modeling results imply that the isotopic signature of the Nulliak suite was generated by the crystallization of a mantle source above the transition zone, in a depth range of 400 to 60 km. Batch and fractional crystallization models yield similar results. Substantial quantities of trapped liquid are required in the cumulate pile, but the proportions cannot be estimated unambiguously given the simplifying assumptions made in the model.

When the parameters for the Nulliak source as well as for the mantle sources of other Archean komatiites are plotted in a diagram of Sm/Nd vs. Lu/Hf, a well-defined trend is observed (Fig. VI-7), suggesting a single formation mechanism for the sources of all of these komatiites. This trend differs from that of the Hf-Nd mantle array defined by modern basalts, having more radiogenic Hf isotopic compositions for each given Nd isotopic ratio. This may be consistent with our interpretation that the komatiite sources formed by cumulate processes involving garnet at depths of 400 to 60 km, which contrasts with the likely origin of the modern Hf-Nd array, which would involve melt extraction at mostly shallower depths, including a large component in the spinel facies in the absence of garnet.

The conclusion that the differentiation of most komatiite sources occurred in the upper mantle could appear surprising considering that these magmas are thought to be derived from the deep mantle. This suggests that a mantle overturn mechanism ([Brown et al., 2014](#); [Elkins-Tanton, 2008](#); [Elkins-Tanton et al., 2005, 2003](#)) brought the komatiite source reservoirs, which crystallized in the garnet stability field, down into the deep mantle, where they were effectively isolated for hundreds of millions of years. This deep mantle source was then sporadically sampled by plume mechanisms.

Supplementary : Comparison Results for Batch and fractional crystallization

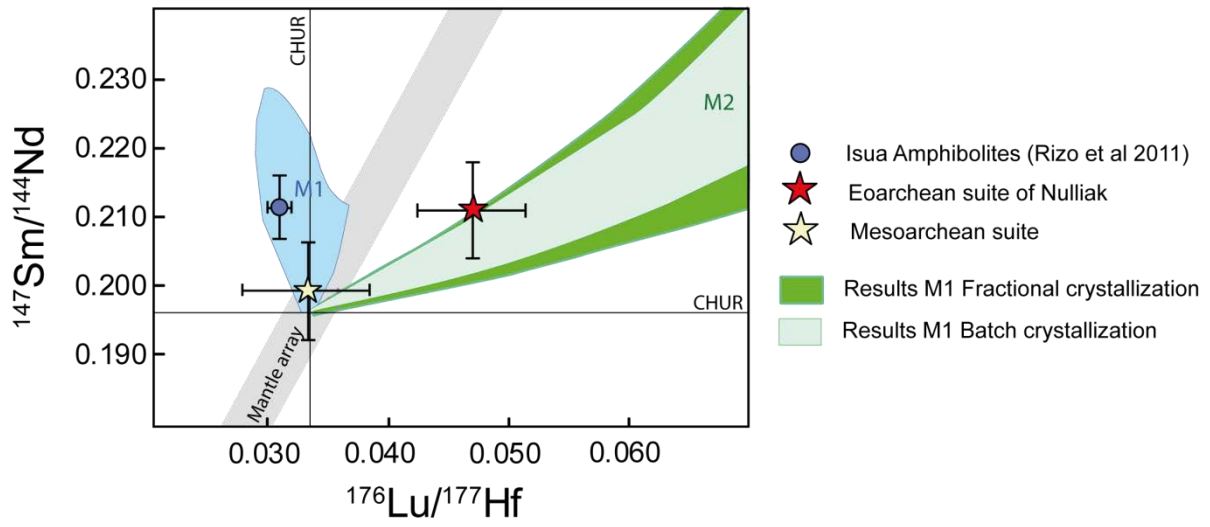


Figure VI-11: supplementary material

Références

- Avice, G., Marty, B., 2014. The iodine-plutonium-xenon age of the Moon-Earth system revisited. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 372, 20130260–20130260. doi:10.1098/rsta.2013.0260
- Beard, B.L., Taylor, L.A., Scherer, E.E., Johnson, C.M., Snyder, G.A., 1998. The source region and melting mineralogy of high-titanium and low-titanium lunar basalts deduced from Lu-Hf isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 525–544. doi:10.1016/S0016-7037(97)00373-6
- Bennett, V.C., Brandon, A.D., Nutman, A.P., 2007. Coupled ^{142}Nd - ^{143}Nd isotopic evidence for Hadean mantle dynamics. *Science* 318, 1907–1910. doi:10.1126/science.1145928
- Blichert-Toft, J., Arndt, N.T., Wilson, A., Coetzee, G., 2015. Hf and Nd isotope systematics of early Archean komatiites from surface sampling and ICDP drilling in the Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Am. Mineral.* 100, 2396–2411. doi:10.2138/am-2015-5325
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C., Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 127, 248–260. doi:10.1007/s004100050278
- Borg, L.E., Draper, D.S., 2003. A petrogenetic model for the origin and compositional variation of the martian basaltic meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* 38, 1713–1731. doi:10.1111/j.1945-5100.2003.tb00011.x
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 273, 48–57. doi:10.1016/j.epsl.2008.06.010
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2007. A highly depleted moon or a non-magma ocean origin for the lunar crust? *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 505–516. doi:10.1016/j.epsl.2007.08.009
- Bridgwater, D., Schiøtte, L., 1991. The Archean gneiss complex of northern Labrador: A review of current results, ideas and problems. *Bull. Geol. Soc. Denmark* 39, 153–166.
- Brown, S.M., Elkins-Tanton, L.T., Walker, R.J., 2014. Effects of magma ocean crystallization and overturn on the development of ^{142}Nd and ^{182}W isotopic heterogeneities in the primordial mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 408, 319–330. doi:10.1016/j.epsl.2014.10.025
- Canup, R.M., 2008. Accretion of the Earth. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4061–4075. doi:10.1098/rsta.2008.0101
- Canup, R.M., 2004. Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus* 168, 433–456. doi:10.1016/j.icarus.2003.09.028
- Canup, R.M., Asphaug, E., 2001. Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* 412, 708–712. doi:10.1038/35089010
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J., 2003. ^{146}Sm – ^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 423. doi:10.1038/nature01639.1.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. doi:10.1016/j.gca.2005.08.015
- Caro, G., Bourdon, B., Wood, B.J., Corgne, A., 2005. Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. *Nature* 436, 246–249. doi:10.1038/nature03827
- Chambers, J.E., 2004. Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 241–252. doi:10.1016/j.epsl.2004.04.031
- Chauvel, C., Lewin, E., Carpentier, M., Arndt, N.T., Marini, J.-C., 2008. Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf-Nd mantle array. *Nat. Geosci.* 1, 64–67. doi:10.1038/ngeo.2007.51
- Coltice, N., Moreira, M., Hernlund, J., Labrosse, S., 2011. Crystallization of a basal magma ocean recorded by

- Helium and Neon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 308, 193–199. doi:10.1016/j.epsl.2011.05.045
- Corgne, A., Armstrong, L.S., Keshav, S., Fei, Y., McDonough, W.F., Minarik, W.G., Moreno, K., 2012. Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 10-17GPa: Implications for deep mantle processes. *Lithos* 148, 128–141. doi:10.1016/j.lithos.2012.06.013
- Corgne, A., Liebske, C., Wood, B.J., Rubie, D.C., Frost, D.J., 2004. Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 485–496. doi:10.1016/j.gca.2004.06.041
- Corgne, A., Wood, B.J., 2004. Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* 143, 407–419. doi:10.1016/j.pepi.2003.08.012
- Dauphas, N., Pourmand, A., 2011. Hf-W-Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. *Nature* 473, 489–492. doi:10.1038/nature10077
- Debaille, V., O'Neill, C., Brandon, A.D., Haenecour, P., Yin, Q.Z., Mattielli, N., Treiman, A.H., 2013. Stagnant-lid tectonics in early Earth revealed by ¹⁴²Nd variations in late Archean rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 373, 83–92. doi:10.1016/j.epsl.2013.04.016
- Debaille, V., Yin, Q.Z., Brandon, a. D., Jacobsen, B., 2008. Martian mantle mineralogy investigated by the ¹⁷⁶Lu-¹⁷⁶Hf and ¹⁴⁷Sm-¹⁴³Nd systematics of shergottites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 186–199. doi:10.1016/j.epsl.2008.02.008
- Draper, D.S., Xirouchakis, D., Agee, C.B., 2003. Trace element partitioning between garnet and chondritic melt from 5 to 9 GPa: Implications for the onset of the majorite transition in the martian mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 139, 149–169. doi:10.1016/S0031-9201(03)00150-X
- Elkins-Tanton, L.T., 2008. Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for Earth and Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 181–191. doi:10.1016/j.epsl.2008.03.062
- Elkins-Tanton, L.T., Parmentier, E.M., Hess, P.C., 2003. Magma ocean fractional crystallization and cumulate overturn in terrestrial planets: Implications for Mars. *Meteorit. Planet. Sci.* 38, 1753–1771. doi:10.1111/j.1945-5100.2003.tb00013.x
- Elkins-Tanton, L.T., Zaranek, S.E., Parmentier, E.M., Hess, P.C., 2005. Early magnetic field and magmatic activity on Mars from magma ocean cumulate overturn. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 1–12. doi:10.1016/j.epsl.2005.04.044
- Fletcher, I.R., Rosman, K.J.R., 1982. Precise determination of initial εNd from Sm-Nd isochron data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1983–1987. doi:10.1016/0016-7037(82)90138-7
- Guitreau, M., Blichert-Toft, J., Mojzsis, S.J., Roth, A.S.G., Bourdon, B., 2013. A legacy of Hadean silicate differentiation inferred from Hf isotopes in Eoarchean rocks of the Nuvvuagittuq supracrustal belt (Québec, Canada). *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 171–181. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.055
- Harper, C., Jacobsen, S., 1992. Evidence from coupled ¹⁴⁷Sm–¹⁴³Nd and ¹⁴⁶Sm–¹⁴²Nd systematics for very early (4.5-Gyr) differentiation of the Earth's mantle. *Lett. to Nat.* 360, 728–732. doi:10.1038/360728a0
- Hoffmann, J.E., Münker, C., Polat, A., König, S., Mezger, K., Rosing, M.T., 2010. Highly depleted Hadean mantle reservoirs in the sources of early Archean arc-like rocks, Isua supracrustal belt, southern West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 7236–7260. doi:10.1016/j.gca.2010.09.027
- Hoffmann, J.E., Münker, C., Polat, A., Rosing, M.T., Schulz, T., 2011. The origin of decoupled Hf-Nd isotope compositions in Eoarchean rocks from southern West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6610–6628. doi:10.1016/j.gca.2011.08.018
- Hoffmann, J.E., Wilson, A.H., 2016. The origin of highly radiogenic Hf isotope compositions in 3.33Ga Comondale komatiite lavas (South Africa). *Chem. Geol.* 455, 6–21. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.10.010
- Irifune, T., 1994. Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle. *Nature*. doi:10.1038/370131a0

- Kleine, T., Touboul, M., Bourdon, B., Nimmo, F., Mezger, K., Palme, H., Jacobsen, S.B., Yin, Q.Z., Halliday, A.N., 2009. Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5150–5188. doi:10.1016/j.gca.2008.11.047
- Komiya, T., Yamamoto, S., Aoki, S., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Tashiro, T., Koshida, K., Shimojo, M., Aoki, K., Collerson, K.D., 2015. Geology of the Eoarchean, >3.95Ga, Nulliak supracrustal rocks in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: The oldest geological evidence for plate tectonics. *Tectonophysics*. doi:10.1016/j.tecto.2015.05.003
- Labrosse, S., Hernlund, J.W., Coltice, N., 2007. A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature* 450, 866–869. doi:10.1038/nature06355
- Lagos, M., Ballhaus, C., Münker, C., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., Berndt, J., Kuzmin, D. V., 2008. The Earth's missing lead may not be in the core. *Nature* 456, 89–92. doi:10.1038/nature07375
- Luais, B., Le Carlier de Veslud, C., Géraud, Y., Gauthier-Lafaye, F., 2009. Comparative behavior of Sr, Nd and Hf isotopic systems during fluid-related deformation at middle crust levels. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2961–2977. doi:10.1016/j.gca.2008.12.026
- Ludwig, K.R., 1994. A Plotting and regression program for radiogenic isotope data, version 2.75. US Geol. Surv., Open-file Rep. 91–445.
- McLeod, C.L., Brandon, A.D., Armytage, R.M.G., 2014. Constraints on the formation age and evolution of the Moon from ^{142}Nd - ^{143}Nd systematics of Apollo 12 basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 396, 179–189. doi:10.1016/j.epsl.2014.04.007
- 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. doi:10.1146/annurev-earth-042711-105319
- Morino, P., Caro, G., Reisberg, L., Schumacher, A., 2017. Chemical stratification in the post-magma ocean Earth inferred from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in ultramafic rocks of the Saglek block (3.25–3.9 Ga; northern Labrador, Canada). *Earth Planet. Sci. Lett.* 463. doi:10.1016/j.epsl.2017.01.044
- Munker C., Weyer S., Scherer E., Mezger K., 2001. Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-IPMS measurements. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 2.
- Nesbitt, R.W., Su, S., 1979. and Genesis Geochimistry Komatiites : 17.
- O'Neil, J., Rizo, H., Boyet, M., Carlson, R.W., Rosing, M.T., 2015. Geochemistry and Nd isotopic characteristics of Earth's Hadean mantle and primitive crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 442, 194–205. doi:10.1016/j.epsl.2016.02.055
- Ohtani, E., 1985. The primordial terrestrial magma ocean and its implication for stratification of the mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 38, 70–80. doi:10.1016/0031-9201(85)90123-2
- Oversby, V.M., Ringwood, A.E., 1971. Time of Formation of the Earth's Core. *Nature* 234, 463–465. doi:10.1038/234463a0
- Patchett, P.J., 1983. Importance of the Lu-Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 81–91. doi:10.1016/0016-7037(83)90092-3
- Patchett, P.J., Tatsumoto, M., 1980. Lu–Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites. *Nature* 288, 571–574. doi:10.1038/288571a0
- Puchtel, I.S., Blichert-Toft, J., Touboul, M., Horan, M.F., Walker, R.J., 2016. The coupled ^{182}W - ^{142}Nd record of early terrestrial mantle differentiation. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 17, 2168–2193. doi:10.1002/2015GC006060.Received
- Puchtel, I.S., Blichert-Toft, J., Touboul, M., Walker, R.J., Byerly, G.R., Nisbet, E.G., Anhaeusser, C.R., 2013. Insights into early Earth from Barberton komatiites: Evidence from lithophile isotope and trace element systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 108, 63–90. doi:10.1016/j.gca.2013.01.016
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-toft, J., Neil, J.O., Rosing, M.T., Paquette, J., 2012. The elusive Hadean enriched

- reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archaean rocks. *Nature* 490, 96–100. doi:10.1038/nature11565
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 267–279. doi:10.1016/j.epsl.2011.10.014
- Ryan, B., Martineau, Y., 2012. Revised and Coloured edition of 1992 map showing the Geology of the Saglek fjord - Hebron fjord area, Labrador (NTS 14L/2,3,6,7). Scale 1:100000. Newfoundland Department of Mines and Energy, Geological survey BRanch, Map 92-18B and Geological Survey of Ca.
- Salters, V.J.M., Longhi, J., 1999. Trace element partitioning during the initial stages of melting beneath mid-ocean ridges. *Earth Planet. Sci. Lett.* 166, 15–30. doi:10.1016/S0012-821X(98)00271-4
- Salters, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 5. doi:10.1029/2003GC000597
- Salters, V.J.M., White, W.M., 1998. Hf isotope constraints on mantle evolution. *Chem. Geol.* 145, 447–460. doi:10.1016/S0009-2541(97)00154-X
- Scherer, E., Munker, C., Mezger, K., 2001. Calibration of the lutetium-hafnium clock. *Science* (80-.). 293, 683–687. doi:10.1126/science.1061372
- Schiøtte, L., 1989. U-Th-Pb ages of single zircons in Archean supracrustals from Nain Province, Labrador Canada. *Can. J. Earth Sci.* 26, 2636–2644.
- Schiøtte, L., Compston, W., Bridgwater, D., 1989. U-Th-Pb ages of single zircons in Archean supracrustals from Nain Province, Labrador, Canada. *Can. J. Earth Sci.* 26, 2636–2644. doi:10.1139/e89-224
- Schiøtte, L., Nutman, A.P., Bridgwater, D., 1992. U-Pb ages of single zircons within "Upernavik" metasedimentary rocks and regional implications for the tectonic evolution of the Archean Nain Province, Labrador. *Can. J. Earth Sci.* 29, 260–276. doi:10.1139/e92-024
- Sguigna, A.P., Larabee, A.J., Waddington, J.C., 1982. The half-life of ^{176}Lu by a γ - γ coincidence measurement. *Can. J. Phys.* 60, 361–364. doi:10.1139/p82-049
- Shimojo, M., Yamamoto, S., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Aoki, K., Aoki, S., Koshida, K., Tashiro, T., Hirata, T., Collerson, K.D., Komiyama, T., 2016. Occurrence and geochronology of the Eoarchean, $\sim 3.9\text{Ga}$, Iqaluk Gneiss in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: Evidence for the oldest supracrustal rocks in the world. *Precambrian Res.* 278, 218–243. doi:10.1016/j.precamres.2016.03.018
- Snyder, G.A., Taylor, L.A., Neal, C.R., 1992. A chemical model for generating the sources of mare basalts: Combined equilibrium and fractional crystallization of the lunar magmasphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3809–3823. doi:10.1016/0016-7037(92)90172-F
- Söderlund, U., Patchett, P.J., Vervoort, J.D., Isachsen, C.E., 2004. The ^{176}Lu decay constant determined by Lu-Hf and U-Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 311–324. doi:10.1016/S0012-821X(04)00012-3
- Solomatov, V., Louis, S., 2007. Magma Oceans and Primordial Mantle Differentiation, in: *Treatise on Geophysics*. Elsevier B.V., pp. 91–119.
- Solomatov, V.S., Moresi, L., 1996. Stagnant lid convection on Venus. *J. Geophys. Res.* 101, 4737–4753.
- Tschauner, O., Ma, C., Beckett, J.R., Prescher, C., Prakapenka, V.B., Rossman, G.R., 2014. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. *Science* (80-.). 346, 1100–1102. doi:10.1126/science.1259369
- Vervoort, J.D., 2013. *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. *Encycl. Sci. Dating Methods* 1–5. doi:10.1007/978-94-007-6326-5
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Albarède, F., Blichert-Toft, J., Rudnick, R., Downes, H., 2000. Hf-Nd isotopic evolution of the lower crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 181, 115–129. doi:10.1016/S0012-821X(00)00170-9

- Vervoort, J.D., Patehett, P.J., Söderlund, U., Baker, M., 2004. Isotopie composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 5. doi:10.1029/2004GC000721
- Weis, D., Kieffer, B., Hanano, D., Silva, I.N., Barling, J., Pretorius, W., Maerschalk, C., Mattielli, N., 2007. Hf isotope compositions of U.S. Geological survey reference materials. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8. doi:10.1029/2006GC001473
- Wetherill, G.W., 1975. Radiometric Chronology of the Early Solar System. *Annu. Rev. Nucl. Sci.* 25, 283–328. doi:doi:10.1146/annurev.ns.25.120175.001435
- Wimpenny, J.B., Amelin, Y., Yin, Q., 2013. Precise determination of the Lu isotopic composition in rocks and minerals using multi-collector ICP-MS. *Anal. Chem.* 1–8.
- Wood, B.J., Halliday, A.N., Rehkämper, M., 2010. Volatile accretion history of the Earth. *Nature* 467, E6–E7. doi:10.1038/nature09484
- Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–833. doi:10.1038/nature04763
- Yang, Y. heng, Zhang, H. fu, Chu, Z. yin, Xie, L. wen, Wu, F. yuan, 2010. Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr and Sm-Nd isotope systems using Multi-Collector ICP-MS and TIMS. *Int. J. Mass Spectrom.* 290, 120–126. doi:10.1016/j.ijms.2009.12.011

Conclusions et Perspectives

L'objectif de ce projet était de mieux contraindre la chronologie et les mécanismes de différenciation précoces (>4 Ga) de la Terre silicatée par l'utilisation des systèmes isotopiques $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ et ^{176}Lu - ^{176}Hf . Les réservoirs mantelliques Hadéens ne sont pas échantillonnés par le magmatisme actuel, et les réservoirs crustaux ne sont que très marginalement représentés au sein de l'enregistrement géologique. Toutefois, les signatures isotopiques ($^{142,143}\text{Nd}$, ^{176}Hf) produites dans ces réservoirs silicatés primordiaux ont été échantillonnées par le magmatisme Éoarchéen, et ces signatures sont aujourd'hui préservées au sein des plus anciens cratons. L'étude de cet héritage isotopique permet ainsi d'appréhender la chronologie et les mécanismes de différenciation croûte-manteau au cours de l'ère Hadéenne, et apportent de nouvelles contraintes sur l'évolution géodynamique de la jeune Terre (Figure 1).

Ce projet porte sur deux sites d'études: la ceinture supracrustale d'Ukaliq (complexe d'Inuksuac), localisée sur la côte Est de la baie d'Hudson, dans la Province Nord-Est du Supérieur, et le bloc de Saglek, situé au nord du Labrador (3.3-3.95 Ga), à l'extrémité Ouest du craton Nord Atlantique. Les résultats obtenus par l'étude de ces ceintures volcano-sédimentaires sont résumés ci-dessous:

1) Les analyses $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ effectuées sur les roches mafiques de la ceinture d'Ukaliq montrent la présence d'anomalies négatives de ^{142}Nd variant entre 0 et -10 ppm. A l'instar des roches de la ceinture voisine de Nuvvuagittuq, les amphibolites d'Ukaliq définissent une corrélation positive entre les rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, correspondant à un âge apparent de mise en place de $4215^{+50}/_{-76}$ Ma. Les analyses effectuées sur les métasédiments chimiques (BIFs) de la ceinture ne montrent en revanche aucune anomalie détectable, et ce malgré des rapports Sm/Nd très fractionnés. La signature isotopique des BIFs d'Ukaliq et de Nuvvuagittuq est homogène et identique à celle mesurée dans les BIFs Eoarchéens d'Isua (3.7 Ga). Ces résultats suggèrent que les sédiments intercalés dans les ceintures d'Ukaliq/Nuvvuagittuq se sont déposés après extinction du ^{146}Sm , et ont vraisemblablement hérité leur signature isotopique de l'eau de mer Eoarchéenne. Cette observation est difficilement conciliable avec l'hypothèse d'une mise en place des séquences volcano-sédimentaires du complexe d'Inuksuac il y a 4.2-4.3 Ga. Les signatures négatives en ^{142}Nd mesurées dans les roches volcaniques du complexe sont interprétées comme reflétant une relation de mélange entre un composant mantellique Eoarchéen et un précurseur crustal Hadéen aujourd'hui disparu. L'application du système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ permet de dater la différenciation de ce réservoir précurseur à $4.36^{+0.05}/_{-0.06}$ Ga. Cet âge est similaire à l'âge de cristallisation de l'océan magmatique estimé par les

précédentes études $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ de la ceinture d'Isua. Nos résultats suggèrent ainsi la mise en place d'une lithosphère pérenne suite à la solidification de l'océan magmatique et sa préservation à la surface sur une échelle de temps de l'ordre du milliard d'années. Cette observation implique un ralentissement ou une suppression totale du recyclage lithosphérique au cours de l'ère Hadéenne.

2) Les mesures $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ effectuées dans les enclaves mafiques et ultramafiques du Labrador révèlent l'existence de deux générations de roches volcaniques dans la région des fjords d'Hébron-Saglek. La première suite d'échantillons présente une signature ^{142}Nd identique à celle du manteau moderne, et définit un âge isochrone $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ de 3362 ± 100 Ma. La seconde série d'échantillons est caractérisée par une anomalie positive de ^{142}Nd (8.6 ± 3 ppm), et définit un âge isochrone $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ de 3782 ± 92 Ma. Ces enclaves mafiques/ultramafiques sont attribuées respectivement aux formations volcano-sédimentaires d'Upernavik et de Nulliak. L'application du système couplé $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ aux métakomatiites de Nulliak permet d'estimer l'âge de différenciation ($4.40^{+0.05}/_{-0.06}$ Ga) et le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (~ 0.21) de leur manteau source. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le manteau source des roches Eoarchéennes d'Isua et des basaltes tholéitiques Néoarchéens de Theo's Flow (2.7 Ga, Abitibi), suggérant une source mantellique commune préservée du mélange convectif sur une échelle de temps de plusieurs milliards d'années. La concordance entre les âges $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ déduit de l'ensemble de ces études ($4.40^{+0.02}/_{-0.03}$ Ga) et l'âge Pb-Pb de la Terre silicatée (~ 4.42 Ga) (Connelly et al, 2017) suggère un épisode global de différenciation du manteau associé à une perte de Pb par volatilisation ou séquestration dans le noyau. Cette observation suggère que l'enregistrement isotopique du système $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ reflète la mise en place de la première croûte terrestre suite à la cristallisation de l'océan magmatique généré par l'impact lunaire.

3) Les datations $^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$ effectuées sur les échantillons du bloc du Saglek sont en accord avec les âges obtenus par la méthode $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$. Ces résultats confirment l'existence d'une suite Eoarchéenne (3795 ± 130 Ma), caractérisée par un $\varepsilon^{176}\text{Hf}_{\text{initial}} = 5.9$, et d'une suite Mésoarchéenne (3035 ± 360 Ma), caractérisée par un $\varepsilon^{176}\text{Hf}_{\text{initial}} \sim 0$. L'application combinée des systèmes $^{176}\text{Hf}-^{142,143}\text{Nd}$ permet d'estimer la composition du manteau source des métakomatiites de Nulliak ($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}=0.047$) et d'Upernavik ($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}=0.033$). Combinées aux résultats obtenus pour plusieurs komatiites Sud-Africaines, ces données définissent une corrélation $\varepsilon\text{Hf}-\varepsilon\text{Nd}$ de pente ~ 4 , distincte de la corrélation $\varepsilon\text{Hf}-\varepsilon\text{Nd}$ du manteau moderne (~ 1.5). Cette relation indique une différenciation précoce du manteau source des komatiites Méso/Eoarchéennes dans le champ de stabilité du grenat ($P=3-25$ GPa). En revanche, ces fractionnements ne peuvent pas être reproduits par un modèle de cristallisation de cumulats perovskitiques aux pressions du manteau inférieur. La présence, dans le réservoir source des komatiites, de domaines mantelliques différenciés aux pressions du manteau supérieur semble en désaccord avec l'origine profonde supposée de ces magmas ultramafiques. Toutefois, cette apparente

contradiction pourrait être expliquée par un mécanisme d'*overturn* suite à la mise en place d'une stratification gravitationnellement instable lors de la cristallisation de l'océan magmatique. Alternativement, l'enregistrement isotopique des komatiites Archéennes pourrait refléter l'échantillonnage ponctuel de domaines mantelliques préservés du mélange convectif au sein de la lithosphère Hadéenne.

Cette étude met ainsi en évidence un événement de différenciation globale de la Terre Silicatée il y a $4.40^{+0.02}/_{-0.03}$ Ga. Cet épisode a engendré la formation de réservoirs crustaux et mantelliques qui ont ensuite été préservés du mélange convectif sur des échelles de temps de plusieurs milliards d'années. Au-delà des implications chronologiques précédemment évoquées, nos résultats pourraient à l'avenir permettre de mieux contraindre la composition et les mécanismes de différenciation à l'origine de la première croûte terrestre. L'application du système ^{176}Lu - ^{176}Hf aux roches volcaniques de la ceinture d'Ukaliq pourrait permettre de préciser la composition (mafique, ultramafique, intermédiaire ou acide) du précurseur Hadéen porteur d'anomalies de ^{142}Nd , et d'évaluer la relation de complémentarité géochimique entre ce réservoir crustal et le manteau source des roches d'Isua/Nulliak/Theo's flow. L'identification de réservoirs mantelliques anciens et isolés du mélange convectif offre l'opportunité de mieux contraindre la composition chimique et isotopique du manteau terrestre avant l'apport du vernis tardif, notamment par l'étude des systèmes ^{186}Pt - ^{187}Re - $^{186,187}\text{Os}$ et ^{182}Hf - ^{182}W . Enfin nos résultats ouvrent une nouvelle voie pour l'étude des mécanismes de genèse de la croûte continentale Eoarchéenne. Les metabasaltes de la ceinture d'Ukaliq présentent en effet de fortes similitudes avec les magmas produits dans les bassins d'avant-arc des zones de subduction. Une étude plus approfondie de la composition chimique et isotopique de ces laves pourrait ainsi apporter de nouvelles contraintes sur les mécanismes de recyclage lithosphérique à la limite Hadéen/Eoarchéen, et, de manière plus générale, sur le contexte géodynamique de formation des plus anciens cratons.

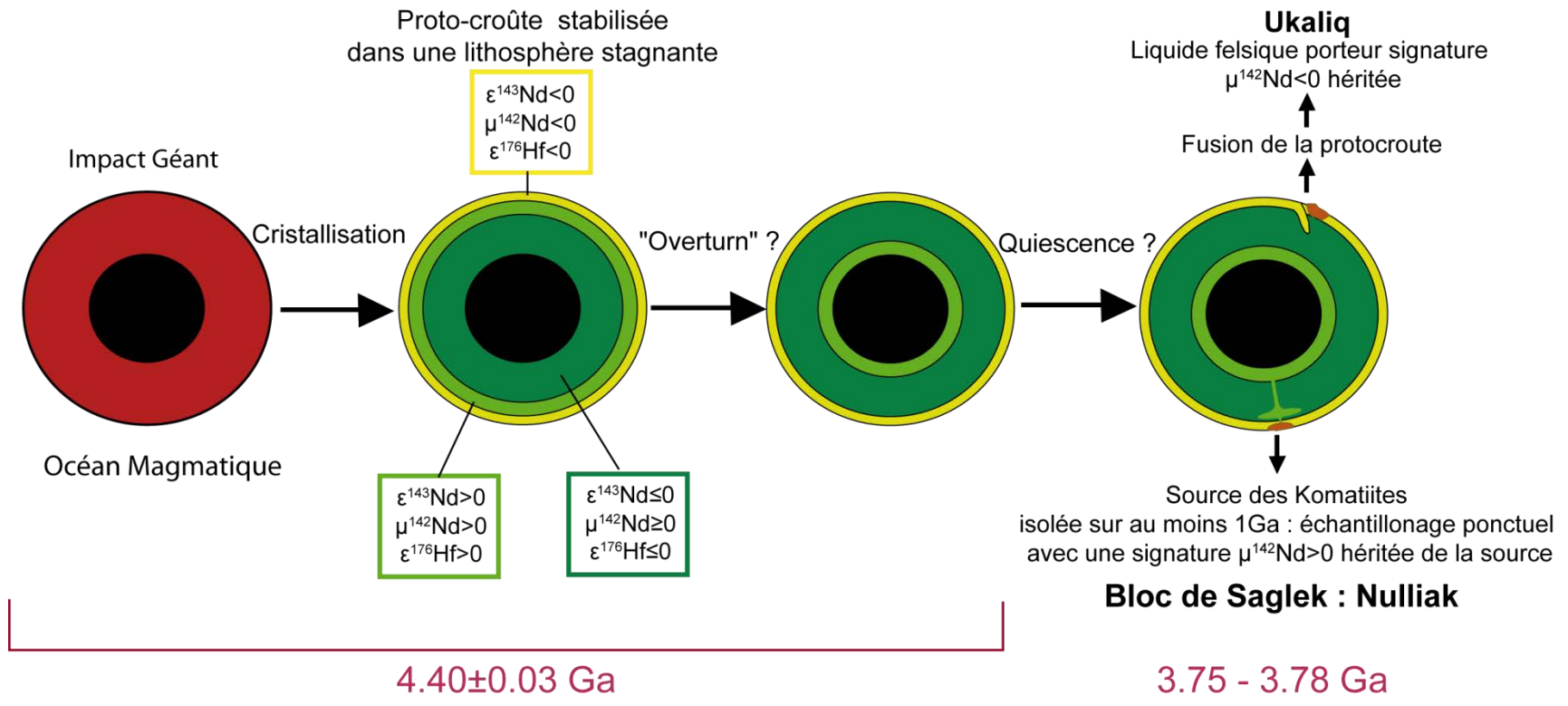


Figure 1: Évolution géodynamique de la jeune Terre Hadéene

Annexes

Tables des Annexes:

Annexes III

Annexe III-1	Tableau de calibration des spike monoélémentaire.....	p	209
Annexe III-2	Composition géostandard BIR-1.....	p	210

Annexes IV

Annexes IV-1	Tableau des coordonnées GPS des lieux d'échantillonnage	p	212
Annexes IV-2	Tableau éléments majeurs et traces des roches volcaniques.....	p	213
Annexes IV-3	Tableau éléments majeurs et traces des roches plutoniques.....	p	216
Annexes IV-4	Tableau éléments majeurs et traces des roches sédimentaires chimiques....	p	217
Annexes IV-5	Comparaison élément majeurs et traces Ukaliq/Nuvvuagittuq.....	p	218
Annexes IV-6	Techniques analytiques.....	p	222
Annexes IV-7	Rapport isotopique et reproductibilité du standard JNdi pendant la période d'analyse.....	p	226
AnnexeIV-8	Analyse isotopiques ¹⁴² Nd des échantillons d'Ukaliq.....	p	228

Annexes V

Annexe V-1	Coordonnées géographique des unités A, B et C.....	p	237
Annexe V-2	Tableau éléments majeurs et traces des roches Éarchéennes.....	p	238
Annexe V-3	Tableau éléments majeurs et traces des roches Mésoarchéennes.....	p	241
Annexe V-4	Tableau éléments majeurs et traces des dykes mafiques.....	p	243
Annexe V-5	Analyse isotopiques ¹⁴² Nd des échantillons du bloc de Saglek.....	p	244
Annexe V-6	Rapport isotopique et reproductibilité du standard JNdi pendant la période d'analyse.....	p	248
Annexe V-7	Techniques analytiques.....	P	249

Annexes

Tables des Annexes:

Annexes III

Annexe III-1	Tableau de calibration des spike monoélémentaire.....	p	209
Annexe III-2	Composition géostandard BIR-1.....	p	210

Annexes IV

Annexes IV-1	Tableau des coordonnées GPS des lieux d'échantillonnage	p	212
Annexes IV-2	Tableau éléments majeurs et traces des roches volcaniques.....	p	213
Annexes IV-3	Tableau éléments majeurs et traces des roches plutoniques.....	p	216
Annexes IV-4	Tableau éléments majeurs et traces des roches sédimentaires chimiques....	p	217
Annexes IV-5	Comparaison élément majeurs et traces Ukaliq/Nuvvuagittuq.....	p	218
Annexes IV-6	Techniques analytiques.....	p	222
Annexes IV-7	Rapport isotopique et reproductibilité du standard JNdi pendant la période d'analyse.....	p	226
AnnexeIV-8	Analyse isotopiques ¹⁴² Nd des échantillons d'Ukaliq.....	p	228

Annexes V

Annexe V-1	Coordonnées géographique des unités A, B et C.....	p	237
Annexe V-2	Tableau éléments majeurs et traces des roches Éarchéennes.....	p	238
Annexe V-3	Tableau éléments majeurs et traces des roches Mésoarchéennes.....	p	241
Annexe V-4	Tableau éléments majeurs et traces des dykes mafiques.....	p	243
Annexe V-5	Analyse isotopiques ¹⁴² Nd des échantillons du bloc de Saglek.....	p	244
Annexe V-6	Rapport isotopique et reproductibilité du standard JNdi pendant la période d'analyse.....	p	248
Annexe V-7	Techniques analytiques.....	P	249

Annexe III-1

Calibration Spike Hf mars 2016

Mélange	Sp-STD	m-Std(g)	m-Sp(g)	180Hf/177Hf Brut	180Hf/177Hf Corr	S/N	[Hf]Sp ppb
Mix 1	A	0.10518	0.10407	6.91234	6.7794	1.0	514
	B	0.10533	0.10349	6.84103	6.7095	1.0	510
	C	0.10507	0.10401	6.84356	6.7120	1.0	507
Mix 2	A	0.74304	0.3038	4.00410	3.9283	0.4	507
	B	0.74373	0.30375	4.01744	3.9414	0.4	511
	C	0.74015	0.30451	4.01002	3.9341	0.4	505
Mix 3	A	1.23943	0.5082	4.00868	3.9333	0.4	507
	B	1.2215	0.50615	4.03381	3.9580	0.4	508
	C	1.22412	0.50445	4.01910	3.9435	0.4	507
Mix 4	A	1.58149	1.0124	5.14741	5.0518	0.6	507
	B	1.569463	1.0154	5.16931	5.0733	0.7	505
Mix 5	A	1.8349	2.0206	7.35627	7.2199	1.1	505
	B	1.72851	2.0085	7.64982	7.5080	1.2	506
	C	1.73095	2.0061	7.63986	7.4982	1.2	507
Mix 6	A	0.10016	0.15238	9.32126	9.1465	1.5	506
	B	0.10116	0.15263	9.29209	9.1179	1.5	508
	B2	0.10116	0.15263	9.29264	9.1184	1.5	508
	C	0.10233	0.15385	9.27513	9.1013	1.5	509
	C2	0.10233	0.15385	9.27524	9.1014	1.5	509
Mix 7	A	0.1029	0.36245	17.80875	17.4749	3.6	506
	B	0.102196	0.36134	17.92711	17.5911	3.6	508
	C	0.10363	0.36296	17.75908	17.4262	3.5	507
							507.14 ± 3 % err (2σ)

Calibration Spike Lu mars 2016

Mélange	Sp-STD	m-Std(g)	m-Sp(g)	176Lu/175Lu Brut	176/175 Lu corr	S/N	[Lu] Sp ppb
Mix 1	A	0.20999	0.10461	0.32306	0.3209417	0.5	478
	A2	0.20999	0.10461	0.32307	0.3209556	0.5	478
	B	0.20944	0.10335	0.32168	0.3195731	0.5	480
	C	0.2113	0.10207	0.31873	0.3166376	0.5	485
Mix 2	B	0.1056	0.10464	0.54785	0.5442610	0.9	476
	C	0.1036	0.10205	0.54171	0.5381629	0.9	472
Mix 3	A	0.1033	0.2068	0.87460	0.8688762	1.9	469
	B	0.10614	0.20563	0.86180	0.8561598	1.8	473
	C	0.10722	0.20478	0.85718	0.8515629	1.8	476
Mix 4	A	0.10526	0.30666	1.09404	1.0868695	2.8	477
	B	0.10588	0.3081	1.09174	1.0845909	2.8	476
	C	0.1054	0.306	1.09599	1.0888135	2.8	480
							476.74 ± 2 % err (2)

Tableau de calibration des spikes mono-élémentaires. Concentrations de la solution mère obtenu pour différents mélanges S/N. Notations Std pour standard mono-élémentaire Lu ou Hf, Sp pour Spike.



United States Geological Survey Certificate of Analysis

Icelandic Basalt, BIR-1

Material for this reference material was collected from one of the interglacial lava flows often referred to as the Reykjavik dolerites, by Karl Gronwold of the Nordic Volcanological Institute at Reykjavik (Flanagan, 1984). The Reykjavik dolerites are a group of lava flows most likely from shield volcanos dating from the youngest interglacial periods. The rock is as a coarse-grained olivine tholeiite.

Recommended concentrations for elements and oxides are reported when results from USGS interlaboratory studies (Flanagan and Gottfried, 1980) using independent methods of analysis are in statistical agreement. Supplemental information derived from international data compilations (Abbey, 1983, Govindaraju, 1994) is also provided.

Information concentrations are given when results are based on analyses obtained using a single technique or when data from different procedures are not in statistical agreement.

Recommended values

Oxide	Wt %	±	Oxide	Wt %	±
SiO ₂	47.96	0.19	Na ₂ O	1.82	0.045
Al ₂ O ₃	15.5	0.15	K ₂ O	0.030	0.003
CaO	13.3	0.12	MnO	0.175	0.003
MgO	9.70	0.079	P ₂ O ₅	0.021	0.001
FeO	8.34	0.10	TiO ₂	0.96	0.01
Fe ₂ O ₃	2.06	0.10	Fe ₂ O ₃ T	11.3	0.12

Element	µg/g	±	Element	µg/g	±	Element	µg/g	±
Cu	125	4	Hf	0.6	0.08	Sr	110	2
Dy	4	1	Nd	2.5	0.7	V	310	11
Ce	1.9	0.4	Ni	170	6	Y	16	1
Co	52	2	La	0.63	0.07	Yb	1.7	0.1
Cr	370	8	Li	3.6	0.2	Zn	70	9
Eu	0.55	0.05	Sc	44	1	Zr	18	1
Gd	1.8	0.4						

Information values

Element	µg/g	Element	µg/g
As	0.44	Ga	16
B	0.33	Lu	0.26
Ba	7	Nb	0.6
Be	0.58	Pb	3
Cl	26	Sb	0.58
F	44	Sm	1.1

Denver, Colorado
revised March 1998

David B. Smith
Branch of Geochemistry

Bibliography

Flanagan, F.J., 1984, Three USGS mafic rock reference samples, W-2, DNC-1, and BIR-1, U.S. Geological Survey Bulletin 1623, p. 54

Gladney, E.S., and Roelandts, I., 1988, 1987 compilation of elemental concentration data for USGS BIR-1, DNC-1, and W-2, Geostandards Newsletter, 12: 63-118.

Govindaraju, K., 1994, 1994 compilation of working values and descriptions for 383 geostandards, Geostandards Newsletter, 118: 1-158.

Glossary

Fe ₂ O ₃ T	Total iron expressed as Fe ₂ O ₃
Wt %	Percent of total element concentration
µg/g	Total element concentration expressed as micrograms of element per gram of solid sample
±	One standard deviation

Notes

Unless otherwise indicated, total element concentrations are reported for material on an as-received basis, i.e., no drying.

Ordering Information

USGS reference materials (RMs) may be obtained directly from Dr. Stephen A. Wilson at the address or numbers listed below. The price for each bottle of RM is \$ 80.00 (U.S.) **except** DGPM-1 which is \$175.00 (U.S.). This cost includes all shipping and handling charges using normal mail delivery. Urgent requests for RMs should be initiated by FAX or e-mail. If required, overnight delivery is available with these charges added to the final bill.

Dr. Stephen A. Wilson
U.S. Geological Survey
Box 25046, MS 964
Denver, CO 80225

Tel: 303-236-2454
FAX: 303-236-3200 or 303-236-1425
e-mail: swilson@usgs.gov

Payment Options

Domestic customers: Payment options include purchase order, check, money order, or credit card (Visa, Mastercard).

International customers: Payment on foreign orders may be made by any of the following:

- a. Banker's draft against an international bank,
- b. International money order,
- c. Credit card (Visa, Mastercard)

Payments for domestic or international orders using a credit card receive a 10% discount on the per bottle price.

Annexe IV-1

Table SM1: GPS Coordinates

Sample	Latitude	Longitude
IN12012	N58° 17.168'	W77° 42.496'
IN12013	N58° 18.774'	W77° 41.575'
IN12014	N58° 18.772'	W77° 41.584'
IN12015	N58° 18.779'	W77° 41.576'
IN12016	N58° 19.05'	W77° 40.408'
IN12017	N58° 19.488'	W77° 39.326'
IN12018	N58° 19.493'	W77° 39.32'
IN12027	N58° 18.978'	W77° 41.176'
IN12031	N58° 18.681'	W77° 41.541'
IN12032	N58° 18.681'	W77° 41.542'
IN12034	N58° 18.681'	W77° 41.58'
IN12036	N58° 18.668'	W77° 41.583'
IN12037	N58° 18.597'	W77° 41.526'
IN12041	N58° 16.556'	W77° 41.092'
IN12042	N58° 16.562'	W77° 41.088'
IN12046	N58° 16.914'	W77° 40.259'
IN12050	N58° 16.888'	W77° 38.937'
IN12053	N58° 16.617'	W77° 39.011'
IN12054	N58° 16.494'	W77° 38.874'
IN14002	N58° 18.682'	W77° 41.527'
IN14003	N58° 18.683'	W77° 41.54'
IN14004	N58° 18.682'	W77° 41.547'
IN14006	N58° 18.656'	W77° 41.534'
IN14007	N58° 18.631'	W77° 41.524'
IN14009	N58° 18.569'	W77° 41.473'
IN14010	N58° 18.574'	W77° 41.514'
IN14011	N58° 18.574'	W77° 41.513'
IN14012	N58° 18.575'	W77° 41.514'
IN14014	N58° 18.59'	W77° 41.52'
IN14015	N58° 18.593'	W77° 41.519'
IN14016	N58° 18.591'	W77° 41.521'
IN14017	N58° 18.694'	W77° 41.558'
IN14018	N58° 18.683'	W77° 41.588'
IN14019	N58° 18.682'	W77° 41.585'
IN14020	N58° 18.67'	W77° 41.581'
IN14022	N58° 18.646'	W77° 41.571'
IN14027	N58° 18.726'	W77° 41.537'
IN14028	N58° 18.603'	W77° 41.495'
IN14029	N58° 18.659'	W77° 41.531'
IN14032	N58° 18.659'	W77° 41.531'

Annexe IV-2

Table SM2: Major and trace element data for volcanic rocks of the Ukalik Supracrustal belt 1/3

Classification	Boninitic	Boninitic	Boninitic	Boninitic	Boninitic	Trans.	Trans.	Trans.	Trans.	Trans.
Sample	IN14006	IN12031	IN14029	IN14032	IN12034	IN14015	IN14003	IN14007	IN14017	IN12013
SiO ₂ (wt%)	49.92	52.38	52.85	50	50.35	50.32	48.75	48.48	49.55	49.93
TiO ₂	0.525	0.556	0.525	0.492	0.494	0.534	0.96	0.663	0.753	0.638
Al ₂ O ₃	14.278	16.488	15.11	14.373	14.608	11.94	15.293	15.575	15.743	14.82
MgO	12.71	6.569	10.747	12.483	12.39	8.057	7.935	8.428	9.713	8.048
Fe ₂ O ₃	12.853	11.597	10.903	11.61	11.49	14.34	12.82	11.233	10.797	10.573
MnO	0.2637	0.2913	0.2195	0.2311	0.2077	0.323	0.271	0.2515	0.222	0.2172
CaO	5.196	3.914	4.693	5.005	5.641	9.316	7.871	9.052	8.547	10.024
Na ₂ O	1.272	2.241	2.523	1.434	1.489	1.198	2.431	1.879	2.315	2.11
K ₂ O	1.293	3.472	1.267	1.982	1.204	2.011	1.277	2.253	0.628	1.637
P ₂ O ₅	0.04	< D.L.	< D.L.	0.04	< D.L.	< D.L.	0.06	0.05	0.05	< D.L.
LOI	1.66	2.07	1.38	2.36	2.11	1.61	2.06	1.89	1.74	1.73
Total	100.0	99.6	100.2	100.0	100.0	99.6	99.7	99.8	100.1	99.7
As (ppm)	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Ba	47.47	67.99	132.2	187.3	104	218.2	84.16	133.7	95.82	114.3
Be	< D.L.	0.755	< D.L.	< D.L.	< D.L.	1.239	0.776	< D.L.	< D.L.	0.468
Bi	0.179	< D.L.	0.422	< D.L.	< D.L.	0.949	0.128	0.248	0.223	0.141
Cd	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.137	< D.L.	< D.L.	0.197	0.166	0.149	0.141
Ce	6.852	8.302	6.005	6.863	6.653	5.652	12.62	7.232	6.289	8.413
Co	57.12	41.62	47.13	54.23	56.55	61.16	45.35	45.41	42.17	42.29
Cr	804.3	454.6	454.8	649.6	807.4	1807	269.4	411.1	216.4	438.4
Cs	0.695	5.245	1.754	2.681	1.029	0.674	0.58	0.637	0.605	0.446
Cu	11.94	27.25	55.76	38.96	13.62	< D.L.	80.12	11.87	20.81	50.68
Dy	2.427	2.366	2.047	1.983	1.867	2.047	3.174	2.522	2.405	2.409
Er	1.592	1.506	1.429	1.373	1.248	1.349	2.037	1.615	1.526	1.476
Eu	0.46	0.493	0.443	0.423	0.445	0.425	0.876	0.61	0.533	0.59
Ga	14.1	16.04	12.4	12.34	13.28	11.97	17	15.26	13.47	14.77
Gd	1.781	1.774	1.453	1.472	1.338	1.582	2.551	1.997	1.905	1.842
Ge	1.678	1.719	1.148	1.285	1.46	2.34	1.93	1.782	1.764	1.52
Hf	1.132	0.919	0.998	0.993	0.999	0.847	1.46	1.113	1.252	1.114
Ho	0.578	0.514	0.498	0.476	0.419	0.488	0.713	0.587	0.556	0.524
In	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.077	< D.L.	< D.L.	< D.L.
La	3.131	3.577	3.02	3.338	3.085	2.285	5.909	2.987	2.776	4.073
Lu	0.274	0.275	0.242	0.231	0.225	0.222	0.328	0.266	0.242	0.256
Mo	< D.L.	1.045	< D.L.	< D.L.	< D.L.	1.1	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Nb	1.253	1.444	1.186	1.146	1.191	1.122	2.09	1.487	1.702	1.632
Nd	4.183	4.965	3.261	4.266	3.715	3.872	7.128	5.049	4.508	5.212
Ni	154.1	114.5	98.86	134.4	161.8	277.3	263.6	217	211.4	127.1
Pb	3.444	9.0634	6.2813	4.4394	4.9878	2.4748	5.5858	6.5973	3.9336	17.2544
Pr	0.923	1.088	0.756	0.958	0.841	0.81	1.613	1.046	0.898	1.117
Rb	71.61	223.2	71.43	110.9	76.77	105.9	52.79	113.4	29.89	94.6
Sc	47.37	55.48	48.15	46.2	48.77	42.12	40.2	40.74	37.3	42.1
Sb	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Sm	1.289	1.455	1.011	1.169	1.065	1.215	2.112	1.638	1.502	1.661
Sn	< D.L.	0.701	1.562	3.142	< D.L.	0.772	1.589	1.315	0.784	0.938
Sr	112.8	32.06	145	176	138.8	40.56	101.9	86.74	218.6	141.8
Ta	0.112	0.118	0.114	0.098	0.095	0.091	0.202	0.124	0.165	0.151
Tb	0.331	0.345	0.273	0.271	0.258	0.291	0.451	0.362	0.34	0.353
Th	0.467	0.505	0.503	0.616	0.59	0.28	0.653	0.528	0.757	0.678
Tm	0.248	0.241	0.222	0.212	0.206	0.201	0.3	0.244	0.233	0.241
U	0.118	0.816	0.118	0.126	0.139	0.074	0.397	0.187	0.151	0.198
V	236.3	257.3	215.3	215.4	224.5	214.6	255	229.4	214.7	222.9
W	0.34	0.543	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.481	0.424	0.562	0.391	0.413
Y	15.55	15.38	13.13	12.93	12.37	13.3	19.33	15.35	14.37	14.85
Yb	1.737	1.683	1.554	1.457	1.435	1.396	2.116	1.68	1.555	1.639
Zn	125.9	85.44	85.71	101.2	88.07	117.5	126.1	117.8	115.9	107.3
Zr	36.51	33.74	32.23	30.78	34.43	28.2	47.58	36.07	41.75	39.66
Sum(REE)	25.806	28.584	22.214	24.492	22.8	21.835	41.928	27.835	25.268	29.806
CaO/Al ₂ O ₃	0.36	0.24	0.31	0.35	0.39	0.78	0.51	0.58	0.54	0.68
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	27.20	29.65	28.78	29.21	29.57	22.36	15.93	23.49	20.91	23.23
Ti/Zr	86.28	98.87	97.74	95.91	86.09	113.62	121.06	110.29	108.22	96.52
(Nb/Th)n	0.32	0.35	0.28	0.22	0.24	0.48	0.39	0.34	0.27	0.29
(Th/Yb)n	1.49	1.66	1.80	2.35	2.28	1.11	1.71	1.74	2.70	2.29
Eu/Eu*	1.10	0.90	1.23	1.02	1.25	0.91	1.04	0.98	0.95	0.93
(Sm/Nd)n	0.95	0.90	0.95	0.84	0.88	0.97	0.91	1.00	1.03	0.98
(Zr/Hf)n	0.87	0.99	0.87	0.84	0.93	0.90	0.88	0.87	0.90	0.96
(Gd/Yb)n	0.83	0.85	0.76	0.82	0.76	0.92	0.98	0.96	0.99	0.91

<D.L. : Below detection limits

n : normalized to primitive mantle abundances of McDonough and Sun (1995)

Table SM2: Major and trace element data for volcanic rocks of the Ukalik Supracrustal belt 2/3

Classification	Tholeiitic	Tholeiitic	Tholeiitic	Tholeiitic	Tholeiitic	Tholeiitic	Tholeiitic	Tholeiitic	Tholeiitic	Enriched	Aum
Sample	IN14004	IN14012	IN14016	IN14022	IN14019	IN14009	IN12018	IN12015	IN14002	IN12032	IN12036
SiO ₂ (wt%)	53.29	47.66	48.37	48	49.18	46.51	47.84	47.8	47.88	52.24	48.88
TiO ₂	1.172	1.176	1.014	1.009	0.772	1.047	0.854	0.871	1.294	0.613	1.168
Al ₂ O ₃	12.724	15.103	14.578	14.643	14.975	15.2	15.138	14.893	16.318	16.583	13.202
MgO	4.533	7.262	7.685	7.382	7.666	9.361	7.698	7.8	7.496	5.821	5.639
Fe ₂ O ₃	12.46	14.96	13.76	13.893	13.557	14.18	11.903	12.153	11.73	10.42	17.975
MnO	0.2085	0.2142	0.2358	0.2243	0.2129	0.282	0.1827	0.2279	0.2129	0.2038	0.2797
CaO	11.99	9.861	9.983	10.548	10.478	6.804	10.54	9.215	9.466	8.401	9.75
Na ₂ O	1.183	2.013	2.445	2.62	1.892	1.05	3.026	2.584	2.681	2.966	1.157
K ₂ O	1.618	1.116	0.787	0.809	0.686	3.037	0.983	1.344	1.23	1.136	1.01
P ₂ O ₅	0.09	0.09	0.07	0.07	0.05	0.07	0.04	0.04	0.12	< D.L.	0.07
LOI	0.74	0.6	0.83	0.48	0.63	2.26	1.42	1.99	1.46	1.44	0.8
Total	100.0	100.1	99.8	99.7	100.1	99.8	99.6	98.9	99.9	99.8	99.9
As (ppm)	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Ba	102.7	138	70.31	88.89	32.31	1098	59.92	121.7	154.1	104.4	42.42
Be	< D.L.	1.196	0.673	0.509	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.599	0.74	0.969
Bi	0.302	0.439	0.542	0.428	0.321	0.174	< D.L.	0.138	0.189	< D.L.	0.356
Cd	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.164	< D.L.	0.214	0.151	< D.L.	< D.L.
Ce	9.368	10.54	8.493	8.053	5.423	8.284	7.747	8.677	17.46	18.41	10.51
Co	27.2	48.66	47.03	48	47.42	56.96	46.84	49.56	60.41	40.27	52.36
Cr	110.9	203.9	268.3	276.1	279.1	356	292.6	293.1	182.2	219	35.71
Cs	0.352	4.854	0.376	2.528	0.514	1.563	0.213	0.328	0.389	1.167	0.368
Cu	75.41	8.758	80.85	39.12	25.81	44.31	65.03	97.91	123.3	39.83	6.912
Dy	4.376	4.24	3.586	3.498	2.719	3.587	2.827	2.953	4.452	2.871	4.237
Er	2.771	2.665	2.284	2.195	1.757	2.294	1.734	1.833	2.836	1.797	2.621
Eu	1.058	1.002	0.821	0.832	0.638	0.875	0.714	0.736	1.52	0.733	0.958
Ga	20.26	17.52	16.9	16.83	16.34	17.41	16.73	16.85	19.42	15.56	18.52
Gd	3.354	3.346	2.847	2.774	2.136	2.802	2.226	2.396	3.663	2.422	3.353
Ge	3.263	2.425	1.844	2.004	2.715	1.777	1.597	1.699	1.41	1.479	3.486
Hf	2.158	1.97	1.594	1.539	1.094	1.39	1.211	1.387	2.187	1.708	1.932
Ho	1.013	0.964	0.823	0.802	0.626	0.831	0.601	0.644	1.023	0.614	0.918
In	0.113	0.07	0.072	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.071	< D.L.	0.089	< D.L.	0.1
La	3.234	4.209	3.293	2.999	1.907	2.938	3.438	3.725	7.952	8.826	4.467
Lu	0.452	0.424	0.358	0.361	0.288	0.374	0.295	0.314	0.457	0.319	0.447
Mo	0.923	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.771	< D.L.	< D.L.
Nb	2.806	2.771	2.13	2.082	1.414	2.165	1.784	1.813	3.075	2.925	2.297
Nd	7.851	8.376	6.75	6.523	4.627	6.861	5.65	6.36	10.8	9.216	7.884
Ni	67.32	201.9	202.7	144.6	144.1	393.8	153	153.7	174.3	88.15	48.77
Pb	4.7152	2.4834	4.8435	4.2208	3.6779	8.0518	2.6818	14.4641	10.3358	7.9956	4.6687
Pr	1.5	1.631	1.332	1.275	0.879	1.326	1.144	1.27	2.345	2.245	1.561
Rb	95.27	57.19	26.66	32.26	33.32	145	32.34	55.67	42.44	45.79	44.61
Sc	42.7	43.52	42.83	42.51	47.32	47.77	40.75	40.54	40.44	49.02	50.51
Sb	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Sm	2.689	2.729	2.285	2.205	1.608	2.274	1.808	1.984	3.074	2.206	2.717
Sn	1.043	1.231	1.188	0.83	0.601	1.173	0.653	0.667	2.137	1.316	1.317
Sr	156.8	104.8	118.1	107.5	128.3	120.3	135.2	148.2	343.7	96.37	92.07
Ta	0.231	0.221	0.161	0.164	0.114	0.143	0.152	0.153	0.253	0.256	0.19
Tb	0.618	0.605	0.515	0.497	0.379	0.512	0.415	0.446	0.643	0.44	0.631
Th	0.447	0.429	0.321	0.299	0.181	0.214	0.301	0.267	0.522	2.121	0.712
Tm	0.411	0.395	0.337	0.325	0.264	0.347	0.277	0.296	0.422	0.288	0.428
U	0.104	0.111	0.084	0.085	0.045	0.073	0.15	0.108	0.249	0.511	0.231
V	322	299.2	275.4	272.1	244.5	296.6	246.7	249.5	297.4	220.6	303.7
W	1.506	0.702	0.502	0.694	0.403	0.832	0.253	0.359	0.789	< D.L.	1.028
Y	26.55	25.32	21.68	20.97	16.59	21.95	17.37	18.41	27.94	18.4	26.95
Yb	2.883	2.72	2.343	2.267	1.828	2.391	1.905	2.027	2.943	1.998	2.834
Zn	71.34	112.2	92.44	107.4	89.31	86.22	54.8	140.3	74.05	90.62	102.6
Zr	69.21	65.03	52.04	50.53	35.08	44.59	43.64	48.34	77.06	62.66	69.39
Sum(REE)	41.578	43.846	36.067	34.606	25.079	35.696	30.781	33.661	59.59	52.385	43.566
CaO/Al ₂ O ₃	0.94	0.65	0.68	0.72	0.70	0.45	0.70	0.62	0.58	0.51	0.74
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	10.86	12.84	14.38	14.51	19.40	14.52	17.73	17.10	12.61	27.05	11.30
Ti/Zr	101.60	108.50	116.91	119.81	132.04	140.88	117.42	108.11	100.75	58.70	100.99
(Nb/Th) _n	0.76	0.78	0.80	0.84	0.94	1.22	0.72	0.82	0.71	0.17	0.39
(Th/Yb) _n	0.86	0.87	0.76	0.73	0.55	0.50	0.88	0.73	0.98	5.89	0.25
Eu/Eu*	1.06	0.97	0.97	1.01	1.08	1.02	1.03	0.96	1.22	0.74	0.96
(Sm/Nd) _n	1.05	1.00	1.04	1.04	1.07	1.02	0.99	0.96	0.88	0.74	1.06
(Zr/Hf) _n	0.86	0.89	0.88	0.88	0.86	0.86	0.97	0.94	0.95	0.99	0.97
(Gd/Yb) _n	0.94	1.00	0.99	0.99	0.95	0.95	0.95	0.96	1.01	0.98	0.96

<D.L. : Below detection limits

n : normalized to primitive mantle abundances of McDonough and Sun (1995)

Table SM2: Major and trace element data for volcanic rocks of the Ukalik Supracrustal belt 3/3

Classification	Aum	Aum	Aum	Aum	Aum
Sample	IN14020	IN14011	IN12029	IN14024	IN14008
SiO2 (wt%)	49.39	42.87	40.71	46.38	39.05
TiO2	1.49	0.368	0.045	0.111	0.114
Al2O3	12.834	6.967	0.322	7.396	6.204
MgO	5.66	23.073	36.427	29.57	31.54
Fe2O3	18.155	14.673	8.833	8.34	9.311
MnO	0.2816	0.1581	0.1464	0.1028	0.1541
CaO	8.844	6.026	0.499	1.175	1.942
Na2O	1.497	0.605	< D.L.	0.209	0.231
K2O	0.647	0.089	0.034	0.66	0.039
P2O5	0.12	< D.L.	0.05	< D.L.	< D.L.
LOI	0.54	4.74	12.11	5.56	10.7
Total	99.5	99.6	99.2	99.5	99.3
As (ppm)	< D.L.	7.424	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Ba	43	1.666	< D.L.	13.99	2.196
Be	1.779	0.458	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Bi	0.53	0.192	< D.L.	0.125	0.132
Cd	0.178	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Ce	19.52	3.552	1.683	0.429	1.911
Co	48.73	84.19	89.8	78.51	95.32
Cr	212	1983	856.9	3252	4326
Cs	0.554	1.567	0.236	4.624	2.216
Cu	50.19	< D.L.	13.43	< D.L.	9.511
Dy	5.467	1.46	0.176	0.468	1.129
Er	3.366	0.88	0.1	0.401	0.914
Eu	1.421	0.216	0.091	0.036	0.083
Ga	19.38	7.26	1.463	7.871	6.092
Gd	4.63	1.194	0.165	0.222	0.607
Ge	2.387	3.202	1.207	1.628	1.24
Hf	2.801	0.637	0.064	0.185	0.318
Ho	1.252	0.336	0.038	0.129	0.3
In	0.117	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
La	7.463	0.963	0.794	0.221	0.779
Lu	0.536	0.14	0.016	0.084	0.17
Mo	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Nb	4.734	1.01	0.18	0.184	0.258
Nd	13.4	3.123	0.71	0.236	1.055
Ni	114.4	695.1	2212	858	1642
Pb	9.564	2.3868	< D.L.	1.6012	1.1073
Pr	2.851	0.621	0.186	0.054	0.244
Rb	21.7	2.116	2.436	43.36	2.953
Sc	42.68	23.46	3.8	27.59	26.13
Sb	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Sm	4.045	1.004	0.168	0.101	0.367
Sn	3.944	0.75	0.541	< D.L.	0.549
Sr	74.59	5.915	2.695	7.131	10.6
Ta	0.488	0.078	0.016	0.013	0.024
Tb	0.814	0.211	0.028	0.049	0.137
Th	0.711	0.273	< D.L.	0.086	0.275
Tm	0.508	0.131	0.014	0.067	0.146
U	0.348	0.035	0.042	0.063	0.15
V	318.5	134.2	14.67	99.21	98.28
W	1.049	0.507	0.595	0.518	0.826
Y	32.88	8.725	1.046	3.559	8.508
Yb	3.472	0.882	0.104	0.493	1.055
Zn	111.8	92.36	74.99	111.6	121.2
Zr	95.69	21.37	2.326	5.014	8.622
Sum(REE)	68.745	14.713	4.273	2.99	8.897
CaO/Al2O3	0.69	0.86	1.55	0.16	0.31
Al2O3/TiO2	8.61	18.93	7.16	66.63	54.42
Ti/Zr	93.43	103.32	116.08	132.83	79.33
(Nb/Th)n	0.80	0.45	--	0.26	0.11
(Th/Yb)n	0.20	0.31	--	0.17	0.26
Eu/Eu*	0.89	0.56	1.20	1.07	0.62
(Sm/Nd)n	0.93	0.99	0.73	1.32	1.07
(Zr/Hf)n	0.92	0.90	0.98	0.73	0.73
(Gd/Yb)n	1.08	1.10	1.29	0.37	0.47

<D.L. : Below detection limits

n : normalized to primitive mantle abundances of McDonough and Sun (1995)

Annexe IV-3

Table SM3: Major and trace element data for plutonic rocks in the vicinity of the Ukalik Supracrustal belt

Sample	IN12012	IN12041	IN12014	IN12017	IN12053	IN12042	IN12027	IN12046	IN12050	IN14035	IN14036
Lithology	TTG	TTG	TTG	TTG	TTG	TTG	TTG	TTG	TTG	Granite	Granite
SiO₂ (wt%)	64.57	64.61	71.27	71.79	68.62	71.24	70.19	69.86	70.23	68.28	66.01
TiO₂	0.524	0.568	0.166	0.423	0.297	0.345	0.41	0.404	0.198	0.37	0.465
Al₂O₃	14.5	14.618	15.9	14.13	14.64	13.758	13.983	13.924	15.105	15.755	16.73
MgO	3.415	2.975	0.585	1.676	0.945	1.062	1.469	1.498	0.685	1.723	2.718
Fe₂O₃	5.839	6.098	1.942	2.614	3.6	3.456	3.857	3.866	1.616	3.84	4.37
MnO	0.1076	0.1005	0.0174	0.0211	0.0488	0.0508	0.0667	0.0453	0.0173	0.056	0.0527
CaO	4.515	3.595	3.106	3.15	2.359	2.254	2.262	3.58	2.041	3.408	1.86
Na₂O	3.119	3.58	4.39	4.002	3.742	3.163	3.151	3.338	3.013	3.741	4.334
K₂O	1.971	2.204	2.096	1.322	3.919	3.194	3.546	1.824	4.645	2.081	1.877
P₂O₅	0.17	0.08	< D.L.	0.09	0.08	0.09	0.09	0.12	0.06	0.07	0.14
LOI	1.35	1.27	0.75	1.11	0.76	0.65	0.93	0.79	1.02	1.14	1.78
Total	100.1	99.7	100.2	100.3	99.0	99.3	100.0	99.2	98.6	100.5	100.3
As (ppm)	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Ba	427.5	262.5	272.3	133.9	875.1	564.9	694.6	264.9	1903	230.1	216.1
Be	1.478	1.524	2.178	1.945	1.491	1.269	1.202	2.092	1.432	1.649	1.022
Bi	0.128	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.108	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.599	0.223
Cd	0.212	0.302	0.14	0.214	0.163	0.191	0.204	0.248	0.159	< D.L.	0.12
Ce	60.22	51.45	92.13	37.6	33.43	55.05	19.75	92.66	43.86	28.3	30.59
Co	16.43	17.26	4.027	10.43	5.723	6.965	9.03	10.71	4.903	10.29	9.633
Cr	78.42	82.69	9.865	55.8	11.91	19.3	24.47	27.95	4.676	21.57	22.06
Cs	1.471	2.254	0.592	1.09	0.145	1.518	2.452	0.945	0.703	1.645	2.269
Cu	40.65	34.53	25.13	48.29	8.236	< D.L.	27.67	31.39	25.54	97.7	157.7
Dy	2.868	2.592	0.791	1.407	1.815	1.141	1.334	2.352	0.501	1.135	1.09
Er	1.55	1.372	0.3	0.731	0.98	0.559	0.74	1.265	0.207	0.603	0.526
Eu	1.294	0.822	0.713	0.72	0.789	0.948	0.946	0.803	0.956	0.574	0.709
Ga	17.52	18.25	19.84	16.38	20.38	15.58	15.65	19.49	17.13	16.48	20.75
Gd	3.475	2.942	2.008	1.829	2.284	1.766	1.436	3.243	1.134	1.328	1.599
Ge	1.422	1.205	0.903	0.985	1.275	1.151	0.997	1.438	0.995	0.903	1.141
Hf	3.413	3.747	4.223	4.873	3.305	4.331	3.93	6.317	4.549	2.694	2.322
Ho	0.544	0.502	0.113	0.272	0.351	0.209	0.263	0.445	0.076	0.228	0.203
In	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
La	32.05	30.5	49.25	22.94	14.81	34.69	10.93	52.67	26.96	16.82	17.1
Lu	0.251	0.214	0.057	0.119	0.145	0.084	0.125	0.188	0.041	0.084	0.073
Mo	3.282	< D.L.	< D.L.	0.547	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	4.4
Nb	6.358	6.832	9.258	8.242	6.443	5.624	6.681	10.27	2.843	6.433	3.275
Nd	24.85	17.76	26.52	12.53	14.42	15.41	7.457	28.44	12.63	10.83	13.13
Ni	50.93	53.68	8.755	50.93	17.01	12.2	19.47	21.89	6.577	16.74	24.1
Pb	13.2698	14.1285	26.6147	12.4888	21.4203	22.1201	12.1146	14.6127	19.7143	16.9188	6.5025
Pr	6.701	5.103	8.539	3.676	3.729	4.995	2.058	9.001	4.008	3.077	3.573
Rb	68.63	99.52	95.76	66.71	104.5	94.53	87.27	109.7	121.1	85.36	71.36
Sc	12.45	14.97	1.35	5.38	3.88	5.53	5.5	7.36	< D.L.	6.47	6.21
Sb	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Sm	4.549	3.314	3.35	2.158	2.947	2.118	1.508	4.077	1.723	1.821	2.268
Sn	1.865	1.227	< D.L.	< D.L.	1.022	0.829	1.015	1.035	0.505	0.786	1.563
Sr	284	146.7	230.8	207	336.9	121.7	157.8	174.9	315.6	188	126.8
Ta	0.522	0.466	0.56	0.699	0.235	0.272	0.274	0.884	0.125	0.727	0.311
Tb	0.492	0.435	0.189	0.259	0.324	0.215	0.216	0.435	0.12	0.188	0.202
Th	8.177	8.847	40.54	8.519	8.901	5.007	1.77	19.85	10.37	10.07	4.619
Tm	0.232	0.204	0.04	0.105	0.147	0.077	0.117	0.181	0.031	0.085	0.071
U	1.172	0.672	1.644	1.332	0.756	0.509	0.502	1.009	0.45	2.061	1.085
V	89.37	103.6	13.29	37.24	26.79	31.14	48.23	50.34	16.7	40.46	55.89
W	0.349	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.471	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	2.42
Y	16.47	14.34	3.183	8.002	10.65	5.925	7.899	13.38	2.153	6.026	5.55
Yb	1.578	1.351	0.309	0.706	0.96	0.487	0.749	1.218	0.225	0.544	0.471
Zn	65.54	91.72	27.77	30.33	51.21	75.35	79.62	54.42	22.23	37.27	38.59
Zr	137.4	148.4	148.4	197.6	111.3	173.3	164.7	257.1	183.9	91.91	82.73
Sum(REE)	140.654	118.561	184.309	85.052	77.131	117.749	47.629	196.978	92.472	65.617	71.605
CaO/Al₂O₃	0.31	0.25	0.20	0.22	0.16	0.16	0.16	0.26	0.14	0.22	0.11
Al₂O₃/TiO₂	27.67	25.74	95.78	33.40	49.29	39.88	34.10	34.47	76.29	42.58	35.98
Ti/Zr	22.88	22.96	6.71	12.84	16.01	11.94	14.94	9.43	6.46	24.15	33.72
(Nb/Th)_n	0.09	0.09	0.03	0.12	0.09	0.14	0.46	0.06	0.03	0.08	0.09
(Th/Yb)_n	28.75	36.33	727.78	66.94	51.43	57.03	13.11	90.40	255.67	102.69	54.40
Eu/Eu*	0.54	0.48	0.31	0.61	0.55	0.70	1.27	0.32	0.87	0.57	0.57
(Sm/Nd)_n	0.56	0.57	0.39	0.53	0.63	0.42	0.62	0.44	0.42	0.52	0.53
(Zr/Hf)_n	1.09	1.07	0.95	1.09	0.91	1.08	1.13	1.10	1.09	0.92	0.96
(Gd/Yb)_n	1.79	1.77	5.27	2.10	1.93	2.94	1.55	2.16	4.09	1.98	2.75

<D.L. : Below detection limits

n : normalized to primitive mantle abundances of McDonough and Sun (1995)

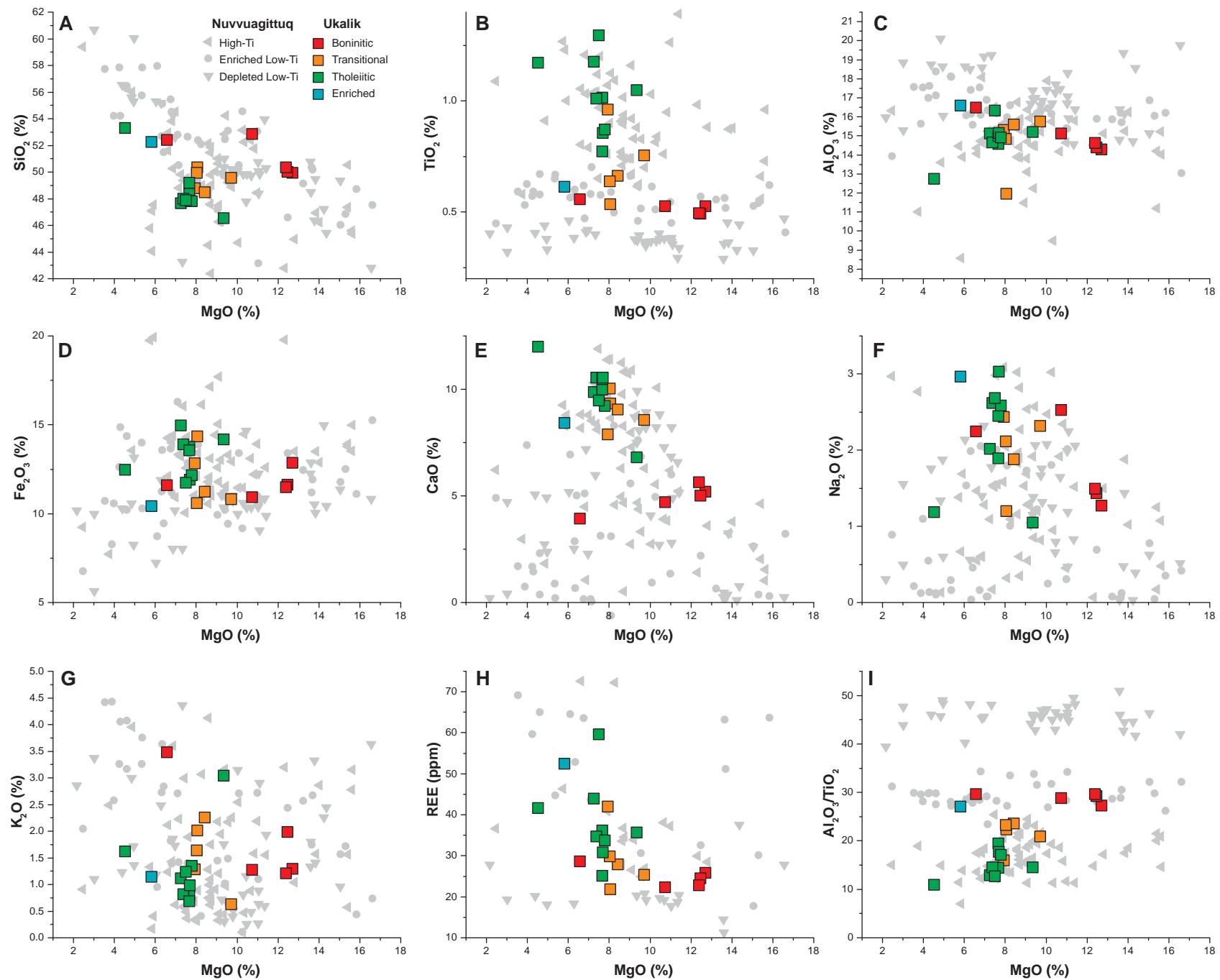
Annexe IV-4

Table SM4: Major and trace element data for chemical sediments of the Ukalik Supracrustal belt

lithology Sample	BIF		BIF		Chert	
	IN12037	IN14010	IN14014	IN14018	IN14027	IN14028
SiO ₂ (wt%)	33.71	27.75	31.01	46.42	88.82	98.77
TiO ₂	0.05	< D.L.	0.036	0.054	< D.L.	< D.L.
Al ₂ O ₃	1.087	0.62	1.224	2.078	0.082	0.277
MgO	6.807	4.595	4.924	6.225	0.879	0.489
Fe ₂ O ₃	57.35	69.025	60.65	35.46	8.486	0.75
MnO	0.4644	0.411	0.4123	0.5159	0.0611	0.0208
CaO	1.651	0.655	1.401	9.169	1.031	0.319
Na ₂ O	0.084	0.045	0.138	0.279	< D.L.	< D.L.
K ₂ O	0.049	0.049	0.096	0.168	0.026	< D.L.
P ₂ O ₅	0.08	0.11	0.12	0.23	< D.L.	< D.L.
LOI	-1.48	-3.91	-0.39	-0.86	0.42	0.58
Total	99.9	99.4	99.6	99.7	99.8	101.2
As (ppm)	3.381	2.115	3.007	443.3	< D.L.	< D.L.
Ba	2.151	1.72	5.354	22.4	< D.L.	< D.L.
Be	2.095	1.615	5.649	2.302	< D.L.	< D.L.
Bi	0.672	0.387	1.235	0.53	0.166	< D.L.
Cd	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.226	< D.L.	< D.L.
Ce	8.61	8.547	12.42	14.24	1.147	0.906
Co	36.16	57.28	57.62	37.95	2.421	3.729
Cr	42	16.88	31.13	25.89	< D.L.	11.25
Cs	0.234	0.124	0.611	0.333	0.347	< D.L.
Cu	330.5	214	241.2	160.3	50.47	14.88
Dy	1.94	1.636	2.904	2.863	0.242	0.115
Er	1.289	1.158	2.011	2.023	0.171	0.075
Eu	0.677	0.487	1.191	0.625	0.047	0.049
Ga	6.472	6.87	4.47	5.801	0.392	0.825
Gd	1.573	1.421	2.281	2.164	0.192	0.113
Ge	15.55	20.28	17.49	11.07	3.39	2.379
Hf	0.194	0.107	0.243	0.223	< D.L.	< D.L.
Ho	0.438	0.401	0.703	0.702	0.058	0.03
In	0.088	0.11	0.082	0.105	< D.L.	< D.L.
La	3.868	5.06	6.093	7.041	0.634	0.578
Lu	0.233	0.209	0.321	0.338	0.032	0.012
Mo	1.296	4.319	1.28	0.584	< D.L.	< D.L.
Nb	0.58	0.469	0.686	0.732	< D.L.	< D.L.
Nd	4.752	4.207	6.492	7.21	0.599	0.413
Ni	61.2	202.6	254.5	112.2	14.74	67.33
Pb	1.6555	1.2472	1.9783	3.0289	< D.L.	< D.L.
Pr	1.118	1.006	1.549	1.754	0.141	0.102
Rb	0.71	1.177	2.149	2.975	1.927	< D.L.
Sc	2.43	2.13	3.05	3.42	< D.L.	< D.L.
Sb	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Sm	1.236	1.038	1.67	1.827	0.145	0.107
Sn	0.482	1.712	1.044	1.49	0.806	< D.L.
Sr	3.112	< D.L.	4.755	15.83	3.505	< D.L.
Ta	0.049	0.037	0.059	0.073	< D.L.	< D.L.
Tb	0.275	0.23	0.398	0.389	0.032	0.013
Th	0.253	0.224	0.421	0.501	< D.L.	< D.L.
Tm	0.202	0.172	0.296	0.31	0.025	0.011
U	0.15	0.247	0.168	0.293	0.068	0.074
V	16.85	7.691	12.3	20.12	0.816	3.12
W	2.618	2.255	6.235	1.088	< D.L.	< D.L.
Y	15.69	14.03	23.06	20.58	2.175	0.669
Yb	1.426	1.223	2.063	2.192	0.189	0.081
Zn	161.7	253.3	189.9	190.6	21.38	32.04
Zr	8.659	5.343	9.454	9.449	< D.L.	< D.L.
Sum(REE)	27.637	26.795	40.392	43.678	3.654	2.605
CaO/Al ₂ O ₃	1.52	1.06	1.14	4.41	12.57	1.15
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	21.74	--	34.00	38.48	--	--
Ti/Zr	34.65	--	22.85	34.29	--	--
(Nb/Th) _n	0.28	0.25	0.20	0.18	--	--
(Th/Yb) _n	0.98	1.02	1.13	1.27	--	--
Eu/Eu*	1.28	1.07	1.66	0.79	0.73	1.07
(Sm/Nd) _n	0.80	0.76	0.79	0.78	0.75	0.80
(Zr/Hf) _n	1.20	1.35	1.05	1.14	--	--
(Gd/Yb) _n	0.89	0.94	0.90	0.80	0.82	1.13

<D.L. : Below detection limits

n : normalized to primitive mantle abundances of McDonough and Sun (1995)



Annexe VI-5 Figure S1: Major element composition of mafic lavas of the Ukalik and Nuvvuagittuq supracrustal belts. Nuvvuagittuq data compiled as in Fig 2.

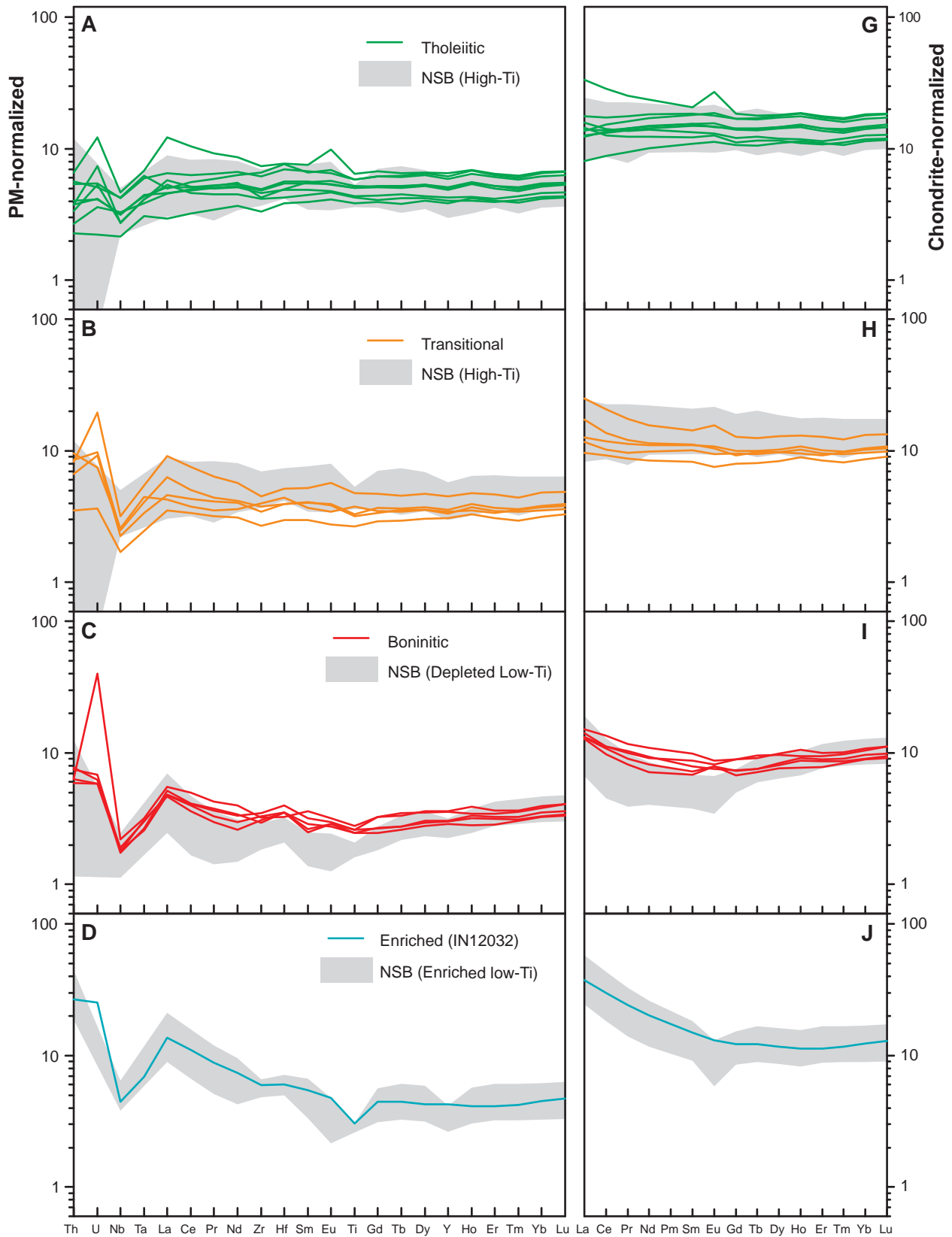


Figure S2: Primitive mantle-normalized trace element patterns and chondrite-normalized REE patterns for mafic lavas of the Ukaliq Supracrustal Belt. Mafic lavas are grouped into four categories (tholeiitic, transitional, boninitic and enriched) on the basis of their major and trace element characteristics (Fig. 2). The grey fields represent the average (± 1 S.D.) compositions of likely equivalents in the Nuvvuagittuq belt. Chondritic and primitive mantle abundances are from McDonough and Sun (1995). Nuvvuagittuq data compiled as in Fig 2.

Annexe IV-6

Appendix A3: Analytical procedures for ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{142}Nd analyses

1. ^{147}Sm - ^{143}Nd

Samarium and Neodymium analyses for ^{147}Sm - ^{143}Nd geochronometry were conducted using a *Neptune Plus* MC-ICPMS. A mixed ^{147}Sm - ^{150}Nd tracer was added to powder aliquots of 50-200 mg so as to obtain a $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of ca. 0.35 in the final mixture. Mafic rocks and BIFs were then dissolved in HF-HNO₃ at 140°C for 48h and felsic samples were digested in Parr teflon bombs for 1 week at 150°C, so as to ensure zircon dissolution. Once complete dissolution of silicate phases was achieved, residual fluorides were eliminated by repeatedly dissolving and drying out residues in 4N HCl until a clear solution was obtained. Purification of Sm and Nd was then performed using a conventional protocol using Eichrom TRU-Spec for REE-matrix separation followed by a pass onto Eichrom LN-Spec resin for Sm and Nd separation. An additional step, involving elution in 6N HCl in an anion exchange column (AG1-X8) was performed for BIF samples prior to REE-matrix separation, so as to eliminate Fe that would interfere with trivalent REE in the TRU-Spec columns. Procedural blanks for Nd and Sm were 200 pg and 50 pg, respectively. Chemistry yields were typically 80-90%.

MC-ICPMS analyses were performed in low resolution mode from dilute HNO₃ solutions containing approximately 100 ppb Nd and 50 ppb Sm. Nd analyses were interspersed with repeated measurements of the JNdi standard, and corrected internally for mass discrimination using the exponential law with $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Isobaric interferences from Sm were monitored on ^{147}Sm and corrected from the ^{144}Nd and ^{150}Nd signals using $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm} = 4.8889$ and $^{147}\text{Sm}/^{150}\text{Sm} = 2.0311$, respectively. Repeated measurements of the JNdi standard yielded a value of 0.512090 ± 25 ppm (2S.D.), which is approximately 20 ppm lower than the recommended reference value ($(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{JNdi}} = 0.51211$; (Tanaka et al., 2000)). Accordingly, the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios provided in Tables 1 and SM5-6 have been corrected upward to account for this systematic bias. Samarium isotope analyses were carried out using a similar protocol and corrected from mass discrimination using $^{152}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} = 1.935600$. Repeated measurements of the JMC Sm standard yielded an external reproducibility of 60-80 ppm (2 S.D.) for the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ ratio.

2. ^{146}Sm - ^{142}Nd

Purification of Neodymium for ^{142}Nd analyses was performed on a separate aliquot, following the procedures previously described in Caro et al. (2006). Analyses were conducted in multidynamic mode using a *Triton Plus* thermal-ionization mass spectrometer. Each analysis is composed of 15-30

blocks of 40 cycles, with one cycle consisting of two acquisition lines, each comprising 8x1 s. integrations preceded by a 4 s. idle (Table SM7). Between each block, amplifiers were electronically rotated and baselines measured for 60 s. with a 10 s. idle. The ^{142}Ce interference was monitored using ^{140}Ce on Line 2 and corrected using $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}=7.958$. Samarium interferences on ^{144}Nd , ^{148}Nd and ^{150}Nd were corrected using $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}=4.8889$, $^{147}\text{Sm}/^{148}\text{Sm}=1.3337$, and $^{147}\text{Sm}/^{150}\text{Sm}=2.0311$, respectively. With rare exceptions, the chemical separation of Ce and Sm from Nd was effective enough to make online correction unnecessary (Table SM6), and isobaric interferences are thus not regarded as a significant source of error.

Table SM7: Collector configuration for ^{142}Nd analyses

	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4	Integration	Idle	Zoom	Focus
Line 1	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Nd	^{150}Nd	8x1 s.	4 s.	0 V	0 V
Line 2	^{140}Ce		^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd		8x1 s.	4 s.	8 V	0 V

The multidynamic scheme employed here involves the acquisition of the normalizing ratio ($^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) on Line 1, followed by acquisition of the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio after a peakjump on Line 2, using the zoom capabilities of the Triton to adjust cup coincidence (Table SM7). While this method is more time consuming than either the conventional static or multi-static methods (Caro et al., 2006), it is an effective approach for reducing long-term drifts related to Faraday cup aging, and was found to provide the most stable results on the long term (Table SM5). A potential drawback of the multidynamic scheme, however, is that the normalizing and the corrected ratios cannot be measured simultaneously. In the method applied here, a complete cycle lasts about 24 seconds (T_c) and the $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio is thus measured on average 12 seconds before the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio. As pointed out by Roth et al. (2014), the existence of this time lag can generate a significant bias (δ) on the corrected value of the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio ($(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{MDyn}$) if the mass fractionation rate (R) exceeds a certain threshold. Assuming a constant mass fractionation rate between cycles N and N+1, the relative difference between the true $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio and that calculated using the conventional multidynamic method can be expressed as

$$\delta(ppm) = RT_c/2 \quad (1)$$

$$\text{where } \delta = \left[\frac{(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{true}}{(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{MDyn}} - 1 \right] \times 10^6 \text{ and } R = \frac{1}{T_c} \left[\frac{(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{N+1}}{(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_N} - 1 \right] \times 10^6.$$

Given the analytical conditions reported in table SM7, δ would reach 3 ppm for a mass fractionation rate of $0.25 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$. Mass fractionation rates for both samples and standards typically range from 0.1 to $0.4 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tables SM5-6), such that the $(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{Mdyn}}$ calculated using the conventional multidynamic method should be underestimated by 1-5 ppm (Eq. 1). There is no significant difference, on average, between the mass fractionation rates of standards ($0.21 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$) and samples ($0.23 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$). Therefore, applying the conventional multidynamic method should not introduce any systematic bias on the calculated $\mu^{142}\text{Nd}$. However, to avoid introducing biases due to variable mass fractionation rates from one sample to another, we corrected the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio for cycle N using an interpolated $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio using measurements at cycle N and cycle N+1. In addition to correcting the $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ drift during acquisition (Fig. SM3), this method was also found to improve both external and internal precisions by about 15% compared to the conventional method (Tables SM5-6).

Repeated analyses of the JNdi standard during the 2-year course of this study yielded an average $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 1.141838. The external reproducibility within each analytical session (typically 2-4 weeks) ranges from 2.5 ppm to 5 ppm (2 S.D.), and appears to be mainly dependent on Faraday cup aging. A 3 ppm external precision is considered as a representative estimate of the precision of individual measurements reported here.

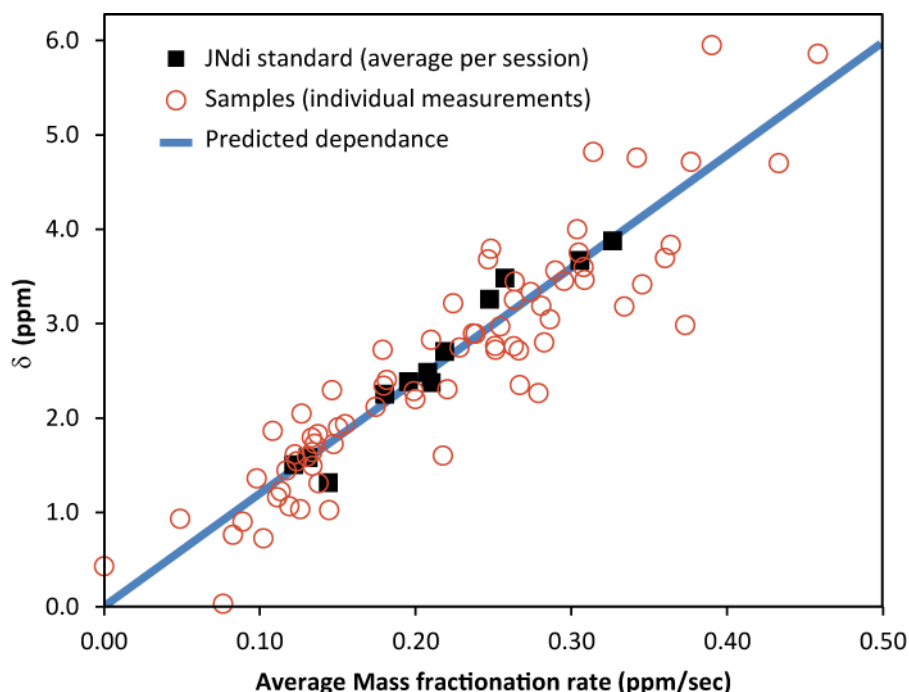


Figure SM3: Relative deviation between the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio as calculated using the interpolation method described in the text and that calculated using the conventional multidynamic method (as a function of the average mass fractionation rate). Also shown is the dependence between δ and R predicted from Eq. (1).

References:

- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. doi:10.1016/j.gca.2005.08.015
- Roth, A.S.G., Scherer, E.E., Maden, C., Mezger, K., Bourdon, B., 2014. Revisiting the ^{142}Nd deficits in the 1.48Ga Khariar alkaline rocks, India. *Chem. Geol.* 386, 238–248. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.06.022
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* 168, 279–281. doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4

Annex IV-7

Table SM5: Isotopic ratios and external reproducibility of the JNdi standard during the course of this study 1/4

Analytical session	Number of analyses	145Nd	146Nd/144Nd	146Nd/144Nd	146Nd/144Nd	147Sm/145Nd	140Ce/145Nd
		(V)	Line 1	Line 2	Line 2, drift-corrected		
Mai 2013	11	1.43	0.72149	0.72151	0.72149	7.90E-06	-9.10E-07
July 2013	9	1.29	0.72212	0.72216	0.72213	8.29E-06	-2.98E-07
October 2013	9	1.40	0.72201	0.72204	0.72201	1.18E-05	2.32E-05
November 2013	12	1.09	0.72187	0.72189	0.72187	1.07E-05	8.21E-06
January 2014	13	1.20	0.72177	0.72179	0.72177	1.12E-05	2.94E-06
March 2014	11	1.18	0.72156	0.72157	0.72156	7.65E-06	3.44E-05
April 2014	10	1.07	0.72227	0.72229	0.72227	7.60E-06	3.17E-07
June 2014	19	1.16	0.72214	0.72215	0.72214	8.24E-06	-2.12E-06
November 2014	13	1.21	0.72238	0.72239	0.72238	9.91E-06	-1.09E-05
January 2015	12	1.22	0.72222	0.72223	0.72222	8.56E-06	1.05E-05
March 2015*	15	1.17	0.72240	0.72239	0.72240	7.71E-06	5.56E-06
May 2015	30	1.10	0.72201	0.72202	0.72201	8.11E-06	7.60E-06

*Faraday cup exchange

Table SM5: Isotopic ratios and external reproducibility of the JNdi standard during the course of this study 2/4

Analytical session	Line 1 (Static)		Line 2 (Static)		Line 3 (Static)		Line 4 (Static)		Line 5 (Static)	
	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SD)	143Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SD)	145Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SD)	148Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SD)	150Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SD)
Mai 2013	n.m.	-	0.512104	13.2	0.348404	6	0.241582	29	0.236457	28
July 2013	1.141813	18	0.512095	10	0.348404	6	0.241591	30	0.236469	45
October 2013	1.141824	22	0.512098	9	0.348403	18	0.241590	18	0.236466	43
November 2013	1.141833	17	0.512101	9	0.348404	16	0.241590	28	0.236467	50
January 2014	1.141846	14	0.512105	6	0.348401	19	0.241587	22	0.236466	32
March 2014	1.141853	6	0.512097	5	0.348391	14	0.241585	13	0.236466	12
April 2014	1.141856	7	0.512112	5	0.348410	4	0.241584	10	0.236462	16
June 2014	1.141857	9	0.512112	7	0.348410	15	0.241582	11	0.236461	16
November 2014	1.141862	14	0.512115	11	0.348388	51	0.241581	19	0.236462	27
January 2015	1.141850	11	0.512110	8	0.348374	39	0.241581	10	0.236460	12
March 2015*	1.141907	24	0.512124	19	0.348407	27	0.241575	15	0.236439	29
May 2015	1.141883	23	0.512123	10	0.348409	8	0.241585	29	0.236450	35

*Faraday cup exchange

Table SMS: Isotopic ratios and external reproducibility of the Jndi standard during the course of this study 3/4

Analytical session	Line 2 (Static)		143Nd/144Nd +/- (ppm, 2SD)	145Nd/144Nd +/- (ppm, 2SD)	142Nd/144Nd +/- (ppm, 2SD)
	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SD)			
Mai 2013	1.141851	18	0.512104	0.348400	14
July 2013	1.141887	27	0.512112	0.348400	20
October 2013	1.141880	22	0.512108	0.348400	15
November 2013	1.141882	25	0.512111	0.348399	24
January 2014	1.141871	20	0.512105	0.348403	16
March 2014	1.141864	9	0.512076	0.348404	10
April 2014	1.141857	9	0.512115	0.348403	15
June 2014	1.141849	10	0.512111	0.348404	12
November 2014	1.141852	17	0.512080	0.348403	18
January 2015	1.141844	7	0.512061	0.348405	17
March 2015*	1.141811	12	0.512100	0.348405	5
May 2015	1.141853	28	0.512113	0.348407	6

**Faraday cup exchange*

Table SMS: Isotopic ratios and external reproducibility of the Jndi standard during the course of this study 4/4

Analytical session	Dynamic		Dynamic (drift corrected)		Fractionation rate (ppm/s)	ppm
	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SD)	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SD)		
Mai 2013	1.141832	2.8	1.141835	3.4	0.22	2.7
July 2013	1.141833	3.4	1.141837	3.0	0.31	3.7
October 2013	1.141832	3.4	1.141836	2.5	0.33	3.9
November 2013	1.141836	3.2	1.141839	2.7	0.18	2.3
January 2014	1.141836	4.7	1.141840	5.0	0.21	2.5
March 2014	1.141836	3.8	1.141839	3.0	0.21	2.4
April 2014	1.141836	4.5	1.141839	4.0	0.25	3.3
June 2014	1.141835	4.3	1.141839	3.8	0.26	3.5
November 2014	1.141837	4.5	1.141840	4.7	0.20	2.4
January 2015	1.141839	3.8	1.141840	4.2	0.14	1.3
March 2015*	1.141837	3.7	1.141838	3.2	0.13	1.6
May 2015	1.141835	3.1	1.141836	2.7	0.12	1.5

**Faraday cup exchange*

AnnexeIV-8

Table SM6. Chemical sediments Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 1/4

Sample	145Nd (V)	146Nd/144Nd Line 1	146Nd/144Nd Line 2	146Nd/144Nd ine 2, drift-corrected	147Sm/145Nd	140Ce/145Nd
<i>Chemical sediments</i>						
GR04-020	1.00	0.723185	0.723184	0.723186	1.5E-06	1.4E-06
GR04-48	0.96	0.723733	0.723759	0.723733	4.0E-06	7.9E-06
IFG	1.20	0.723408	0.723425	0.723408	3.7E-06	-2.6E-06
IFG	1.34	0.723457	0.723472	0.723457	6.0E-06	-3.2E-06
IFG	1.13	0.723302	0.723324	0.723302	5.0E-06	9.8E-06
IFG	1.16	0.723548	0.723558	0.723548	6.6E-06	2.0E-06
IFG	1.08	0.722946	0.722957	0.722946	2.0E-06	1.2E-05
<i>average (IFG)</i>						
IN05007	1.26	0.722579	0.722584	0.722579	1.7E-06	3.7E-05
IN05007	1.08	0.722638	0.722634	0.722638	-3.7E-07	5.3E-06
<i>average (IN5007)</i>						
IN05010	1.02	0.722227	0.722239	0.722226	-4.3E-07	-1.7E-06
IN05010	1.10	0.722592	0.722590	0.722592	-1.9E-07	2.0E-06
<i>average (IN5010)</i>						
IN08026	1.09	0.722632	0.722621	0.722632	-8.9E-07	4.5E-06
IN08030	1.22	0.721758	0.721749	0.721758	-2.5E-08	4.1E-06
IN12037	0.98	0.722526	0.722536	0.722526	9.4E-07	-2.9E-06
IN12037	1.28	0.722735	0.722724	0.722735	-1.4E-06	4.4E-06
IN12037	1.08	0.722297	0.722309	0.722297	9.7E-07	6.0E-06
<i>average (IN12037)</i>						
IN14014	1.02	0.723151	0.723134	0.723150	-1.4E-06	3.2E-05
IN14014	1.01	0.721622	0.721631	0.721622	1.2E-06	1.4E-05
<i>average (IN14014)</i>						
IN14027	0.99	0.722963	0.722951	0.722963	-6.5E-07	7.5E-06
IN14027	0.97	0.723423	0.723429	0.723423	-1.7E-07	5.0E-06
<i>average (IN14027)</i>						
IN14028	0.85	0.723066	0.723059	0.723067	-7.7E-07	6.2E-06

Table SM6. Chemical sediments Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 2/4

Sample	Line 1 (Static)									
	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	143Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	145Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	148Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	150Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)
<i>Chemical sediments</i>										
GR04-020	1.141886	8.2E-06	0.510990	2.9E-06	0.348405	1.7E-06	0.241580	2.0E-06	0.236450	2.7E-06
GR04-48	1.141870	8.4E-06	0.510959	2.8E-06	0.348415	1.7E-06	0.241587	1.9E-06	0.236452	3.0E-06
IFG	1.142433	6.1E-06	0.511214	2.3E-06	0.348405	1.4E-06	0.241584	1.6E-06	0.236462	2.1E-06
IFG	1.142516	5.9E-06	0.511242	2.3E-06	0.348404	1.4E-06	0.241583	1.6E-06	0.236460	2.2E-06
IFG	1.142444	5.9E-06	0.511235	2.2E-06	0.348403	1.3E-06	0.241586	1.6E-06	0.236462	2.1E-06
IFG	1.142481	6.7E-06	0.511240	2.3E-06	0.348405	1.3E-06	0.241582	1.6E-06	0.236460	2.2E-06
IFG	1.141882	5.2E-06	0.511276	1.9E-06	0.348409	1.1E-06	0.241585	1.4E-06	0.236451	1.8E-06
<i>average (IFG)</i>										
IN05007	1.141868	6.3E-06	0.511653	2.4E-06	0.348411	1.3E-06	0.241580	1.6E-06	0.236459	2.2E-06
IN05007	1.141904	5.3E-06	0.511687	2.0E-06	0.348407	1.1E-06	0.241579	1.4E-06	0.236445	1.9E-06
<i>average (IN5007)</i>										
IN05010	1.141852	5.9E-06	0.511283	2.1E-06	0.348409	1.3E-06	0.241582	1.6E-06	0.236461	2.2E-06
IN05010	1.141893	4.6E-06	0.511298	1.8E-06	0.348405	1.1E-06	0.241581	1.3E-06	0.236449	1.7E-06
<i>average (IN5010)</i>										
IN08026	1.141907	5.0E-06	0.511491	1.9E-06	0.348407	1.1E-06	0.241577	1.4E-06	0.236441	1.9E-06
IN08030	1.141902	4.9E-06	0.512547	1.9E-06	0.348406	1.0E-06	0.241577	1.4E-06	0.236456	1.8E-06
IN12037	1.141850	6.7E-06	0.511585	2.4E-06	0.348411	1.4E-06	0.241582	1.7E-06	0.236460	2.3E-06
IN12037	1.141902	5.4E-06	0.511592	2.1E-06	0.348406	1.1E-06	0.241578	1.5E-06	0.236444	2.0E-06
IN12037	1.141881	5.1E-06	0.511610	2.0E-06	0.348409	1.1E-06	0.241585	1.3E-06	0.236451	1.8E-06
<i>average (IN12037)</i>										
IN14014	1.141912	6.4E-06	0.511494	2.5E-06	0.348407	1.4E-06	0.241575	1.7E-06	0.236438	2.3E-06
IN14014	1.141882	5.0E-06	0.511505	2.0E-06	0.348410	1.1E-06	0.241582	1.4E-06	0.236448	1.9E-06
<i>average (IN14014)</i>										
IN14027	1.141907	5.5E-06	0.511301	2.1E-06	0.348407	1.2E-06	0.241577	1.5E-06	0.236443	2.0E-06
IN14027	1.141887	6.6E-06	0.511298	2.5E-06	0.348409	1.5E-06	0.241583	1.8E-06	0.236449	2.4E-06
<i>average (IN14027)</i>										
IN14028	1.141896	5.4E-06	0.511500	2.3E-06	0.348407	1.4E-06	0.241579	1.7E-06	0.236443	2.0E-06

Table SM6. Chemical sediments Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 4/4

Sample	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	143Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	145Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)
Chemical sediments						
GR04-020	1.141827	7.2E-06	0.510973	2.9E-06	0.348402	2.0E-06
GR04-48	1.141874	1.1E-05	0.510959	6.0E-06	0.348410	2.4E-06
IFG	1.141857	5.7E-06	0.511222	2.0E-06	0.348400	1.3E-06
IFG	1.141854	6.3E-06	0.511240	2.3E-06	0.348402	1.3E-06
IFG	1.141863	5.5E-06	0.511243	2.1E-06	0.348400	1.3E-06
IFG	1.141846	6.7E-06	0.511238	2.3E-06	0.348404	1.2E-06
IFG	1.141851	5.0E-06	0.511264	1.9E-06	0.348407	1.1E-06
IFG						
average (IFG)	1.141839	6.0E-06	0.511648	2.2E-06	0.348406	1.3E-06
IN05007	1.141826	5.0E-06	0.511665	1.9E-06	0.348405	1.2E-06
IN05007						
average (IN5007)	1.141850	5.8E-06	0.511284	2.1E-06	0.348405	1.3E-06
IN05010	1.141830	4.7E-06	0.511279	2.0E-06	0.348405	1.1E-06
IN05010						
average (IN5010)	1.141814	4.8E-06	0.511462	1.9E-06	0.348405	1.2E-06
IN08026	1.141818	4.9E-06	0.512524	1.8E-06	0.348405	1.0E-06
IN08030	1.141845	6.0E-06	0.511587	2.3E-06	0.348406	1.4E-06
IN12037	1.141817	5.0E-06	0.511568	1.9E-06	0.348404	1.1E-06
IN12037	1.141853	4.8E-06	0.511601	1.8E-06	0.348407	1.1E-06
IN12037						
average (IN12037)	1.141807	6.2E-06	0.511465	2.4E-06	0.348405	1.3E-06
IN14014	1.141845	5.1E-06	0.511495	2.0E-06	0.348407	1.1E-06
IN14014						
average (IN14014)	1.141817	5.5E-06	0.511277	2.1E-06	0.348406	1.2E-06
IN14027	1.141840	6.2E-06	0.511284	2.5E-06	0.348407	1.5E-06
IN14027						
average (IN14027)	1.141824	5.5E-06	0.511477	2.5E-06	0.348406	1.4E-06
IN14028						

Table SM6. Chemical sediments Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 4/4

Sample	Dynamic		Dynamic (drift corrected)		Fractionation rate (ppm/s)	δ ppm	μ 142Nd (ppm)	+/- (2SE)
	142Nd/144Nd	+/- (abs, 2SE)	142Nd/144Nd	+/- (abs, 2SE)				
Chemical sediments								
GR04-020	1.141830	5.7E-06	1.141834	4.8E-06	0.29	3.6	-4.1	4.2
GR04-48	1.141832	6.0E-06	1.141835	4.3E-06	0.27	2.3	-1.5	3.7
IFG	1.141830	4.5E-06	1.141834	3.8E-06	0.26	3.3	-1.5	3.3
IFG	1.141831	4.9E-06	1.141835	4.3E-06	0.30	3.5	-0.5	3.7
IFG	1.141828	5.1E-06	1.141831	4.3E-06	0.28	2.8	-4.0	3.7
IFG	1.141830	5.4E-06	1.141833	4.7E-06	0.18	2.7	-2.0	4.1
IFG	1.141834	4.1E-06	1.141836	3.4E-06	0.20	2.3	0.0	3.0
average (IFG)							-1.6	1.4
IN05007	1.141830	5.3E-06	1.141835	4.3E-06	0.36	3.8	-3.8	3.8
IN05007	1.141834	4.2E-06	1.141835	3.5E-06	0.12	1.4	-0.9	3.0
average (IN5007)							-2.4	3.0
IN05010	1.141830	4.7E-06	1.141836	4.0E-06	0.43	4.7	-3.1	3.5
IN05010	1.141833	3.9E-06	1.141834	3.2E-06	0.08	0.8	-2.1	2.8
average (IN5010)							-2.6	1.0
IN08026	1.141832	4.1E-06	1.141834	3.5E-06	0.13		-2.4	3.1
IN08030	1.141833	4.0E-06	1.141834	3.6E-06	0.10	0.7	-3.7	3.2
IN12037	1.141829	5.1E-06	1.141833	4.4E-06	0.36	3.7	-5.4	3.9
IN12037	1.141834	4.3E-06	1.141836	3.6E-06	0.13	1.5	-1.9	3.2
IN12037	1.141834	4.1E-06	1.141835	3.6E-06	0.11	1.2	-1.1	3.2
average (IN12037)							-2.8	3.2
IN14014	1.141835	5.1E-06	1.141837	4.2E-06	0.11	1.9	-1.4	3.7
IN14014	1.141830	4.2E-06	1.141832	3.5E-06	0.14	1.7	-3.5	3.0
average (IN14014)							-2.4	2.1
IN14027	1.141836	4.7E-06	1.141836	3.9E-06	0.00	0.4	0.0	3.4
IN14027	1.141831	5.3E-06	1.141832	4.4E-06	0.09	0.9	-3.7	3.9
average (IN14027)							-1.8	3.7
IN14028	1.141835	4.5E-06	1.141838	3.7E-06	0.13	2.0	-0.4	3.3

Table SM6. Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics1/4

Sample	145Nd (V)	146Nd/144Nd Line 1	146Nd/144Nd Line 2	146Nd/144Nd Line 2, drift-corrected	147Sm/145Nd	140Ce/145Nd
<i>Plutonic rocks</i>						
IN12012	1.24	0.722927	0.722956	0.722928	4.85E-05	4.00E-06
IN12012	1.15	0.722555	0.722559	0.722555	-4.3E-07	3.9E-07
IN12012	1.16	0.723165	0.723169	0.723166	9.7E-07	8.9E-07
<i>average (IN12012)</i>						
IN12014	1.43	0.722121	0.722166	0.722121	3.73E-06	1.24E-06
IN12016	1.18	0.721933	0.721959	0.721933	1.38E-06	2.23E-05
IN12017	1.15	0.723269	0.723297	0.723269	3.29E-06	7.91E-05
IN12027	1.21	0.722462	0.722493	0.722462	9.74E-04	1.55E-03
IN12027	1.29	0.722481	0.722522	0.722481	1.11E-04	1.70E-03
IN12027	1.02	0.722774	0.722800	0.722775	3.8E-07	7.2E-06
<i>average (IN12027)</i>						
IN12041	0.96	0.723298	0.723321	0.723298	4.88E-06	3.72E-05
IN12042	1.23	0.723131	0.723168	0.723132	7.96E-06	2.56E-05
IN12045	0.92	0.723297	0.723329	0.723298	2.26E-06	5.81E-04
IN12046	0.95	0.723102	0.723137	0.723102	1.38E-04	1.03E-05
IN12050	1.08	0.723103	0.723107	0.723102	2.4E-06	-3.4E-06
IN12053	1.19	0.722975	0.723007	0.722975	2.10E-06	7.34E-06
IN12054	1.17	0.722444	0.722448	0.722444	9.2E-07	-3.1E-06

Table SM6. Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 2/4

Sample	Line 1 (Static)									
	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	143Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	145Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	148Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	150Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)
<i>Plutonic rocks</i>										
IN12012	1.141812	7.0E-06	0.510380	2.7E-06	0.348402	1.6E-06	0.241590	2.1E-06	0.236468	2.6E-06
IN12012	1.141848	5.2E-06	0.510377	2.0E-06	0.348410	1.1E-06	0.241581	1.4E-06	0.236461	1.9E-06
IN12012	1.141850	6.4E-06	0.510375	2.3E-06	0.348409	1.5E-06	0.241579	1.7E-06	0.236461	2.4E-06
<i>average (IN12012)</i>										
IN12014	1.141797	5.0E-06	0.510042	1.9E-06	0.348407	1.0E-06	0.241592	1.3E-06	0.236533	1.8E-06
IN12016	1.141826	5.3E-06	0.511310	1.9E-06	0.348403	1.0E-06	0.241588	1.5E-06	0.236465	2.0E-06
IN12017	1.141822	6.1E-06	0.510382	2.4E-06	0.348399	1.3E-06	0.241591	1.6E-06	0.236470	2.2E-06
IN12027	1.141804	5.6E-06	0.510729	2.0E-06	0.348403	1.1E-06	0.241590	1.5E-06	0.236468	2.0E-06
IN12027	1.141809	5.0E-06	0.510771	2.0E-06	0.348408	1.1E-06	0.241593	1.3E-06	0.236473	1.8E-06
IN12027	1.141853	4.9E-06	0.510730	2.4E-06	0.348409	1.7E-06	0.241588	1.7E-06	0.236455	1.9E-06
<i>average (IN12027)</i>										
IN12041	1.141830	6.0E-06	0.510689	2.2E-06	0.348400	1.3E-06	0.241586	1.6E-06	0.236470	2.2E-06
IN12042	1.141817	8.0E-06	0.509849	2.9E-06	0.348404	1.9E-06	0.241590	2.3E-06	0.236469	3.1E-06
IN12045	1.141836	1.0E-05	0.512140	3.2E-06	0.348401	1.9E-06	0.241592	2.4E-06	0.236478	3.3E-06
IN12046	1.141813	6.5E-06	0.510198	2.6E-06	0.348406	1.4E-06	0.241593	1.7E-06	0.236476	2.4E-06
IN12050	1.141853	9.3E-06	0.509991	3.4E-06	0.348412	1.7E-06	0.241581	2.2E-06	0.236463	3.3E-06
IN12053	1.141808	5.5E-06	0.510943	2.1E-06	0.348403	1.2E-06	0.241590	1.5E-06	0.236470	1.9E-06
IN12054	1.141859	5.8E-06	0.510006	2.2E-06	0.348412	1.3E-06	0.241581	1.5E-06	0.236457	2.0E-06

Table SM6. Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 3/4

Sample	Line 2 (Static)					
	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	143Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	145Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)
<i>Plutonic rocks</i>						
IN12012	1.141871	8.0E-06	0.510392	3.0E-06	0.348404	1.8E-06
IN12012	1.141837	5.0E-06	0.510376	2.1E-06	0.348404	1.2E-06
IN12012	1.141832	6.3E-06	0.510373	2.4E-06	0.348406	1.4E-06
<i>average (IN12012)</i>						
IN12014	1.141896	4.6E-06	0.510067	1.8E-06	0.348400	1.0E-06
IN12016	1.141873	5.2E-06	0.511317	2.0E-06	0.348401	1.1E-06
IN12017	1.141872	5.3E-06	0.510385	2.1E-06	0.348400	1.2E-06
IN12027	1.141881	5.7E-06	0.510745	2.3E-06	0.348401	1.2E-06
IN12027	1.141891	5.1E-06	0.510792	1.9E-06	0.348395	1.1E-06
IN12027	1.141870	5.1E-06	0.510731	1.9E-06	0.348404	1.6E-06
<i>average (IN12027)</i>						
IN12041	1.141869	6.0E-06	0.510691	2.4E-06	0.348404	1.3E-06
IN12042	1.141885	6.6E-06	0.509865	2.3E-06	0.348401	1.4E-06
IN12045	1.141881	1.0E-05	0.512146	3.9E-06	0.348397	2.1E-06
IN12046	1.141880	7.0E-06	0.510217	2.4E-06	0.348399	1.4E-06
IN12050	1.141836	7.5E-06	0.509992	2.9E-06	0.348406	2.0E-06
IN12053	1.141880	5.3E-06	0.510958	1.9E-06	0.348405	1.2E-06
IN12054	1.141844	5.9E-06	0.510005	2.3E-06	0.348405	1.2E-06

Table SM6. Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 4/4

Sample	Dynamic	Dynamic (drift corrected)		Fractionation rate (ppm/s)	δ ppm	$\mu^{142}\text{Nd}$ (ppm)	+/- (2SE)	
	142Nd/144Nd	+/- (abs, 2SE)	142Nd/144Nd					+/- (abs, 2SE)
<i>Plutonic rocks</i>								
IN12012	1.141826	6.1E-06	1.141832	5.2E-06	0.39	6.0	-4.1	4.6
IN12012	1.141830	4.4E-06	1.141833	3.7E-06	0.24	2.9	-5.0	3.3
IN12012	1.141825	5.4E-06	1.141832	4.2E-06	0.39	6.1	-6.2	3.7
<i>average (IN12012)</i>							-5.1	1.3
IN12014	1.141825	4.0E-06	1.141828	3.2E-06	0.33	3.2	-7.7	2.8
IN12016	1.141832	4.4E-06	1.141834	3.5E-06	0.28	2.3	-1.5	3.1
IN12017	1.141828	5.1E-06	1.141830	4.2E-06	0.22	1.6	-5.5	3.7
IN12027	1.141830	4.7E-06	1.141833	3.9E-06	0.17	2.1	-3.9	3.5
IN12027	1.141825	4.1E-06	1.141828	3.5E-06	0.29	3.0	-7.0	3.1
IN12027	1.141829	4.0E-06	1.141830	3.1E-06	0.11	1.2	-5.4	2.7
<i>average (IN12027)</i>							-5.4	1.8
IN12041	1.141831	4.8E-06	1.141837	4.0E-06	0.31	4.8	0.8	3.5
IN12042	1.141826	6.5E-06	1.141833	5.3E-06	0.46	5.9	-3.9	4.6
IN12045	1.141829	8.2E-06	1.141836	7.1E-06	0.50	5.8	-2.6	6.2
IN12046	1.141824	5.3E-06	1.141828	4.6E-06	0.25	3.0	-8.2	4.0
IN12050	1.141830	7.2E-06	1.141834	5.8E-06	0.31	3.5	-4.7	5.1
IN12053	1.141829	4.4E-06	1.141833	3.7E-06	0.31	3.6	-3.9	3.2
IN12054	1.141837	4.6E-06	1.141840	3.8E-06	0.23	2.7	0.7	3.3

Table SM6. Nd isotopic analyses by TIMS for ^{146}Sm - ^{142}Nd systematics 1/4

Sample	^{145}Nd (V)	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Line 1	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Line 2	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Line 2, drift-corrected	$^{147}\text{Sm}/^{145}\text{Nd}$	$^{140}\text{Ce}/^{145}\text{Nd}$
<i>Volcanic rocks</i>						
IN14020	1.04	0.723049	0.723055	0.723049	6.3E-07	3.3E-05
IN14020	0.91	0.723143	0.723165	0.723142	1.4E-06	5.2E-06
<i>average (IN14020)</i>						
IN12036	1.11	0.722046	0.722053	0.722045	1.1E-06	-2.4E-06
IN12036	1.11	0.722449	0.722463	0.722449	3.4E-06	-4.4E-06
<i>average (IN12036)</i>						
IN14011	0.72	0.722766	0.722786	0.722766	-5.9E-08	9.1E-05
IN12015	1.03	0.722689	0.722698	0.722689	-8.3E-07	7.4E-07
IN12015	1.15	0.722478	0.722488	0.722478	3.3E-07	6.5E-06
<i>average (IN12015)</i>						
IN12018	1.21	0.722563	0.722587	0.722563	2.53E-06	6.11E-04
IN12018	1.18	0.721346	0.721359	0.721346	8.7E-06	1.8E-06
IN12018	0.80	0.722936	0.722957	0.722935	-2.8E-06	6.5E-05
<i>average (IN12018)</i>						
IN14002	1.14	0.723143	0.723131	0.723143	-2.5E-06	-2.1E-06
IN14002	1.14	0.722436	0.722438	0.722436	-1.0E-06	6.5E-06
<i>average (IN14002)</i>						
IN14004	1.08	0.722175	0.722166	0.722175	-1.9E-07	2.9E-06
IN14004	1.04	0.723176	0.723182	0.723176	-8.4E-08	3.0E-06
IN14004	0.81	0.723006	0.723031	0.723007	1.5E-07	1.2E-05
<i>average (IN14004)</i>						
IN14009	1.23	0.723183	0.723171	0.723184	9.0E-07	7.6E-06
IN14009	1.11	0.722936	0.722925	0.722936	1.6E-07	1.6E-05
IN14009	1.09	0.722052	0.722052	0.722052	4.6E-08	3.1E-05
<i>average (IN14009)</i>						
IN14012	1.17	0.722654	0.722642	0.722654	-1.5E-06	-5.7E-06
IN14016	1.04	0.723598	0.723586	0.723598	-3.0E-07	7.9E-06
IN14019	1.06	0.722806	0.722793	0.722806	-5.6E-07	2.5E-05
IN14019	1.20	0.722723	0.722744	0.722724	1.6E-06	1.5E-05
IN14019	1.05	0.723149	0.723171	0.723149	5.7E-07	8.2E-06
<i>average (IN14019)</i>						
IN14022	1.19	0.721722	0.721742	0.721722	5.8E-07	4.6E-05
IN12013	1.23	0.721031	0.721049	0.721031	5.49E-07	3.30E-06
IN12013	0.92	0.722632	0.722646	0.722632	9.0E-06	-2.3E-06
IN12013	1.07	0.721530	0.721532	0.721529	1.6E-06	-3.8E-06
<i>average (IN12013)</i>						
IN14003	1.20	0.722352	0.722340	0.722352	6.8E-08	4.6E-06
IN14007	1.03	0.723167	0.723174	0.723168	6.9E-07	1.7E-06
IN14015	1.04	0.722614	0.722604	0.722614	1.0E-06	1.3E-05
IN14017	0.98	0.722628	0.722622	0.722628	-6.4E-07	2.3E-06
IN12032	1.33	0.721643	0.721662	0.721643	4.8E-04	-2.7E-08
IN12032	1.28	0.721523	0.721536	0.721523	1.3E-05	-3.3E-06
IN12032	1.30	0.722597	0.722601	0.722597	8.0E-07	-3.5E-07
<i>average (IN12032)</i>						
IN12031	1.18	0.722423	0.722433	0.722423	4.5E-06	-3.2E-06
IN14006	0.95	0.722842	0.722832	0.722842	3.0E-07	2.0E-05
IN14032	1.13	0.723141	0.723164	0.723142	4.9E-08	9.7E-06
IN12034	1.13	0.722575	0.722579	0.722575	7.3E-07	-4.8E-06
IN12034	1.14	0.722572	0.722581	0.722571	1.6E-07	4.2E-07
<i>average (IN12034)</i>						
IN14029	1.15	0.722309	0.722326	0.722309	1.0E-06	2.1E-05

Table SM6. Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 2/4

Sample	Line 1 (Static)									
	142Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	143Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	145Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	148Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)	150Nd/144Nd	+/- (ppm, 2SE)
<i>Volcanic rocks</i>										
IN14020	1.141888	5.1E-06	0.512186	1.9E-06	0.348409	1.1E-06	0.241582	1.4E-06	0.236446	1.8E-06
IN14020	1.141867	5.6E-06	0.512183	2.3E-06	0.348412	1.7E-06	0.241590	1.7E-06	0.236455	2.6E-06
<i>average (IN14020)</i>										
IN12036	1.141856	6.5E-06	0.512875	2.3E-06	0.348409	1.4E-06	0.241580	1.7E-06	0.236455	2.3E-06
IN12036	1.141856	6.5E-06	0.512877	2.4E-06	0.348410	1.3E-06	0.241584	1.7E-06	0.236461	2.4E-06
<i>average (IN12036)</i>										
IN14011	1.141864	6.6E-06	0.512454	2.4E-06	0.348409	1.4E-06	0.241587	1.7E-06	0.236453	2.3E-06
IN12015	1.141861	6.3E-06	0.512544	2.3E-06	0.348410	1.4E-06	0.241585	1.7E-06	0.237190	2.3E-06
IN12015	1.141859	5.7E-06	0.512615	2.1E-06	0.348411	1.3E-06	0.241581	1.6E-06	0.236458	2.1E-06
<i>average (IN12015)</i>										
IN12018	1.141854	6.1E-06	0.512663	2.3E-06	0.348386	1.3E-06	0.241587	1.5E-06	0.236466	2.1E-06
IN12018	1.141849	5.8E-06	0.512671	2.2E-06	0.348390	1.3E-06	0.241582	1.6E-06	0.236466	2.1E-06
IN12018	1.141874	8.0E-06	0.512691	2.8E-06	0.348410	1.8E-06	0.241590	2.1E-06	0.236453	2.8E-06
<i>average (IN12018)</i>										
IN14002	1.141905	5.2E-06	0.512177	2.0E-06	0.348406	1.2E-06	0.241578	1.4E-06	0.236445	2.0E-06
IN14002	1.141896	5.2E-06	0.512184	1.9E-06	0.348409	1.1E-06	0.241582	1.4E-06	0.236446	1.8E-06
<i>average (IN14002)</i>										
IN14004	1.141897	4.8E-06	0.512825	1.9E-06	0.348406	1.1E-06	0.241577	1.4E-06	0.236441	1.8E-06
IN14004	1.141888	5.7E-06	0.512829	2.1E-06	0.348408	1.2E-06	0.241583	1.5E-06	0.236447	2.0E-06
IN14004	1.141858	7.2E-06	0.512827	2.6E-06	0.348411	1.6E-06	0.241589	1.8E-06	0.236455	2.5E-06
<i>average (IN14004)</i>										
IN14009	1.141909	7.6E-06	0.512734	2.8E-06	0.348405	1.6E-06	0.241574	1.9E-06	0.236443	2.6E-06
IN14009	1.141901	5.0E-06	0.512733	1.9E-06	0.348405	1.1E-06	0.241577	1.4E-06	0.236444	1.8E-06
IN14009	1.141894	4.9E-06	0.512737	1.9E-06	0.348407	1.1E-06	0.241581	1.4E-06	0.236445	1.8E-06
<i>average (IN14009)</i>										
IN14012	1.141903	5.7E-06	0.512679	2.1E-06	0.348407	1.2E-06	0.241577	1.5E-06	0.236446	2.0E-06
IN14016	1.141901	5.0E-06	0.512764	1.9E-06	0.348406	1.2E-06	0.241578	1.4E-06	0.236444	1.8E-06
IN14019	1.141902	5.1E-06	0.512955	1.9E-06	0.348406	1.1E-06	0.241576	1.4E-06	0.236440	1.9E-06
IN14019	1.141874	6.8E-06	0.512957	2.5E-06	0.348412	1.6E-06	0.241590	1.9E-06	0.236454	2.4E-06
IN14019	1.141866	6.6E-06	0.512953	2.6E-06	0.348408	1.5E-06	0.241590	1.8E-06	0.236458	2.4E-06
<i>average (IN14019)</i>										
IN14022	1.141865	5.1E-06	0.512781	1.9E-06	0.348408	1.1E-06	0.241589	1.4E-06	0.236455	1.8E-06
IN12013	1.141855	6.0E-06	0.512358	2.5E-06	0.348391	1.4E-06	0.241582	1.5E-06	0.236462	2.1E-06
IN12013	1.141850	7.5E-06	0.512358	2.7E-06	0.348409	1.7E-06	0.241583	2.1E-06	0.236461	2.8E-06
IN12013	1.141852	5.4E-06	0.512357	2.1E-06	0.348411	1.3E-06	0.241579	1.6E-06	0.236456	2.1E-06
<i>average (IN12013)</i>										
IN14003	1.141903	4.7E-06	0.512302	1.7E-06	0.348406	9.9E-07	0.241577	1.3E-06	0.236442	1.7E-06
IN14007	1.141888	6.2E-06	0.512511	2.3E-06	0.348410	1.3E-06	0.241582	1.6E-06	0.236447	2.2E-06
IN14015	1.141899	6.0E-06	0.512530	2.6E-06	0.348408	1.3E-06	0.241577	1.5E-06	0.236441	2.2E-06
IN14017	1.141891	7.5E-06	0.512647	2.7E-06	0.348407	1.6E-06	0.241577	2.0E-06	0.236438	2.6E-06
IN12032	1.141832	5.3E-06	0.511396	1.9E-06	0.348388	1.2E-06	0.241584	1.4E-06	0.236488	1.9E-06
IN12032	1.141845	6.6E-06	0.511401	2.5E-06	0.348411	1.4E-06	0.241582	1.7E-06	0.236458	2.4E-06
IN12032	1.141847	5.3E-06	0.511400	2.0E-06	0.348412	1.2E-06	0.241579	1.5E-06	0.236455	1.9E-06
<i>average (IN12032)</i>										
IN12031	1.141849	6.0E-06	0.512142	2.3E-06	0.348409	1.3E-06	0.241581	1.5E-06	0.236465	2.0E-06
IN14006	1.141894	5.2E-06	0.512320	2.0E-06	0.348406	1.2E-06	0.241578	1.5E-06	0.236448	1.9E-06
IN14032	1.141864	5.1E-06	0.512391	2.0E-06	0.348410	1.2E-06	0.241590	1.3E-06	0.236457	1.9E-06
IN12034	1.141859	6.7E-06	0.512106	2.6E-06	0.348410	1.4E-06	0.241581	1.8E-06	0.236470	2.4E-06
IN12034	1.141855	8.8E-06	0.512094	3.2E-06	0.348412	2.0E-06	0.241582	2.3E-06	0.236461	3.1E-06
<i>average (IN12034)</i>										
IN14029	1.141869	5.0E-06	0.512262	1.9E-06	0.348410	1.1E-06	0.241585	1.4E-06	0.236456	1.8E-06

Table SM6. Nd isotopic analyses by TIMS for ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd systematics 3/4

Sample	Line 2 (Static)		¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	+/- (ppm, 2SE)	¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	+/- (ppm, 2SE)
	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	+/- (ppm, 2SE)				
<i>Volcanic rocks</i>						
IN14020	1.141843	4.9E-06	0.512172	2.0E-06	0.348407	1.1E-06
IN14020	1.141870	6.3E-06	0.512180	3.7E-06	0.348405	2.3E-06
<i>average (IN14020)</i>						
IN12036	1.141846	6.0E-06	0.512875	2.3E-06	0.348407	1.3E-06
IN12036	1.141857	7.0E-06	0.512876	2.6E-06	0.348403	1.4E-06
<i>average (IN12036)</i>						
IN14011	1.141866	6.3E-06	0.512450	2.5E-06	0.348406	1.5E-06
IN12015	1.141851	6.9E-06	0.512545	2.5E-06	0.348403	1.5E-06
IN12015	1.141851	6.3E-06	0.512619	2.1E-06	0.348405	1.3E-06
<i>average (IN12015)</i>						
IN12018	1.141877	5.4E-06	0.512640	2.1E-06	0.348405	1.3E-06
IN12018	1.141854	5.6E-06	0.512650	2.3E-06	0.348404	1.2E-06
IN12018	1.141872	7.2E-06	0.512684	2.6E-06	0.348408	1.7E-06
<i>average (IN12018)</i>						
IN14002	1.141819	5.3E-06	0.512156	2.0E-06	0.348403	1.2E-06
IN14002	1.141836	4.7E-06	0.512168	1.8E-06	0.348405	1.1E-06
<i>average (IN14002)</i>						
IN14004	1.141818	4.8E-06	0.512806	1.8E-06	0.348405	1.1E-06
IN14004	1.141839	5.4E-06	0.512815	2.1E-06	0.348407	1.2E-06
IN14004	1.141871	6.5E-06	0.512825	2.6E-06	0.348405	1.6E-06
<i>average (IN14004)</i>						
IN14009	1.141818	7.8E-06	0.512709	3.0E-06	0.348404	1.6E-06
IN14009	1.141818	4.8E-06	0.512710	1.8E-06	0.348404	1.1E-06
IN14009	1.141834	5.3E-06	0.512719	1.9E-06	0.348407	1.1E-06
<i>average (IN14009)</i>						
IN14012	1.141814	5.4E-06	0.512657	2.0E-06	0.348404	1.2E-06
IN14016	1.141817	4.8E-06	0.512741	2.1E-06	0.348405	1.2E-06
IN14019	1.141816	5.0E-06	0.512933	1.9E-06	0.348404	1.1E-06
IN14019	1.141863	6.2E-06	0.512951	2.4E-06	0.348408	1.6E-06
IN14019	1.141867	6.7E-06	0.512950	2.9E-06	0.348407	1.5E-06
<i>average (IN14019)</i>						
IN14022	1.141864	4.8E-06	0.512781	1.8E-06	0.348407	1.1E-06
IN12013	1.141861	5.3E-06	0.512335	1.9E-06	0.348404	1.2E-06
IN12013	1.141849	7.7E-06	0.512360	2.7E-06	0.348404	1.6E-06
IN12013	1.141836	5.6E-06	0.512360	2.1E-06	0.348403	1.3E-06
<i>average (IN12013)</i>						
IN14003	1.141812	4.5E-06	0.512277	1.7E-06	0.348404	1.0E-06
IN14007	1.141838	5.9E-06	0.512494	2.2E-06	0.348407	1.7E-06
IN14015	1.141814	5.8E-06	0.512505	2.1E-06	0.348405	1.3E-06
IN14017	1.141819	7.6E-06	0.512626	2.9E-06	0.348405	1.6E-06
IN12032	1.141852	5.2E-06	0.511373	2.0E-06	0.348401	1.2E-06
IN12032	1.141845	6.2E-06	0.511404	2.3E-06	0.348405	1.4E-06
IN12032	1.141834	5.6E-06	0.511402	2.0E-06	0.348404	1.2E-06
<i>average (IN12032)</i>						
IN12031	1.141847	6.0E-06	0.512143	2.3E-06	0.348404	1.3E-06
IN14006	1.141817	5.2E-06	0.512300	1.9E-06	0.348405	1.2E-06
IN14032	1.141865	5.3E-06	0.512388	2.0E-06	0.348407	1.2E-06
IN12034	1.141838	6.9E-06	0.512105	2.6E-06	0.348405	1.5E-06
IN12034	1.141842	8.6E-06	0.512097	3.1E-06	0.348405	1.9E-06
<i>average (IN12034)</i>						
IN14029	1.141857	4.8E-06	0.512257	2.6E-06	0.348407	1.6E-06

Table SM6. Nd isotopic analyses by TIMS for ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd systematics 3/4

Sample	Dynamic		Dynamic (drift corrected)		Fractionation rate (ppm/s)	□ ppm	□ ¹⁴² Nd (ppm)	+/- (2SE)
	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	+/- (abs, 2SE)	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	+/- (abs, 2SE)				
Volcanic rocks								
IN14020	1.141833	4.0E-06	1.141835	3.4E-06	0.14	1.8	-1.2	3.0
IN14020	1.141834	4.1E-06	1.141835	3.4E-06	0.14	1.3	-0.8	3.0
<i>average (IN14020)</i>							-1.0	0.4
IN12036	1.141834	5.2E-06	1.141838	4.2E-06	0.26	3.4	-0.8	3.7
IN12036	1.141835	5.2E-06	1.141839	4.4E-06	0.37	3.0	-0.4	3.8
<i>average (IN12036)</i>							-0.6	0.5
IN14011	1.141834	5.0E-06	1.141835	4.1E-06	0.05	0.9	-0.9	3.5
IN12015	1.141837	5.3E-06	1.141838	4.6E-06	0.14	1.0	-0.6	4.0
IN12015	1.141836	4.8E-06	1.141839	4.1E-06	0.25	2.8	0.1	3.6
<i>average (IN12015)</i>							-0.3	0.7
IN12018	1.141838	4.6E-06	1.141842	4.0E-06	0.35	3.4	2.7	3.5
IN12018	1.141833	4.7E-06	1.141836	4.2E-06	0.21	2.8	-2.3	3.7
IN12018	1.141838	6.3E-06	1.141838	5.2E-06	0.08	0.0	1.3	4.5
<i>average (IN12018)</i>							0.6	3.0
IN14002	1.141838	4.3E-06	1.141839	3.5E-06	0.13	1.0	0.6	3.1
IN14002	1.141833	4.0E-06	1.141834	3.4E-06	0.10	1.4	-1.6	2.9
<i>average (IN14002)</i>							-0.5	2.2
IN14004	1.141833	4.0E-06	1.141835	3.3E-06	0.15	1.9	-2.9	2.9
IN14004	1.141829	4.7E-06	1.141832	3.9E-06	0.22	2.3	-3.7	3.4
IN14004	1.141830	5.5E-06	1.141833	4.5E-06	0.27	2.7	-2.9	4.0
<i>average (IN14004)</i>							-3.2	0.5
IN14009	1.141837	6.2E-06	1.141840	5.2E-06	0.22	3.2	1.7	4.5
IN14009	1.141835	4.1E-06	1.141838	3.2E-06	0.18	2.3	-0.5	2.8
IN14009	1.141833	4.2E-06	1.141835	3.6E-06	0.13	1.6	-1.0	3.1
<i>average (IN14009)</i>							0.1	1.7
IN14012	1.141832	4.6E-06	1.141834	3.9E-06	0.15	1.7	-3.4	3.4
IN14016	1.141835	4.0E-06	1.141837	3.5E-06	0.12	1.5	-1.3	3.1
IN14019	1.141836	4.1E-06	1.141839	3.6E-06	0.20	2.2	0.3	3.2
IN14019	1.141829	5.2E-06	1.141834	4.2E-06	0.30	4.0	-2.4	3.7
IN14019	1.141831	5.3E-06	1.141834	4.3E-06	0.26	2.8	-1.8	3.7
<i>average (IN14019)</i>							-1.3	1.7
IN14022	1.141833	4.1E-06	1.141834	3.3E-06	0.12	1.1	-2.0	2.9
IN12013	1.141832	4.6E-06	1.141835	3.8E-06	0.25	2.7	-3.3	3.3
IN12013	1.141827	5.9E-06	1.141834	5.3E-06	0.52	6.4	-4.7	4.6
IN12013	1.141831	4.7E-06	1.141835	3.9E-06	0.24	2.9	-3.8	3.4
<i>average (IN12013)</i>							-3.9	0.8
IN14003	1.141832	3.8E-06	1.141834	3.3E-06	0.13	1.6	-4.0	2.9
IN14007	1.141827	4.9E-06	1.141832	4.1E-06	0.30	3.7	-3.9	3.6
IN14015	1.141830	4.9E-06	1.141832	4.4E-06	0.13	1.8	-5.2	3.8
IN14017	1.141829	6.0E-06	1.141835	5.1E-06	0.34	4.8	-3.2	4.5
IN12032	1.141823	4.3E-06	1.141825	3.7E-06	0.15	1.9	-12.2	3.2
IN12032	1.141824	5.1E-06	1.141830	4.4E-06	0.38	4.7	-8.4	3.9
IN12032	1.141827	4.5E-06	1.141830	3.9E-06	0.28	3.2	-7.7	3.4
<i>average (IN12032)</i>							-9.4	2.8
IN12031	1.141831	4.7E-06	1.141835	4.1E-06	0.25	3.7	-3.4	3.6
IN14006	1.141832	4.3E-06	1.141834	3.6E-06	0.12	1.6	-3.8	3.2
IN14032	1.141828	4.4E-06	1.141831	3.4E-06	0.18	2.4	-4.5	3.0
IN12034	1.141830	5.8E-06	1.141834	4.9E-06	0.27	3.3	-4.6	4.3
IN12034	1.141828	6.5E-06	1.141832	5.2E-06	0.25	3.8	-6.1	4.5
<i>average (IN12034)</i>							-5.4	1.6
IN14029	1.141829	4.0E-06	1.1418320	3.5E-06	0.15	2.3	-3.7	3.1

Annexe V-1

Unit	Sample N.	Easting	Northing
Unit A	LA11-09/10/14	520070	6466111
Unit B	LA11-01 to LA11-08	521909	6454524
Unit C	LA12-04/06/07	520339	6465896

Annexe V-2

Table SM2. Major and trace element composition of mafic and ultramafic rocks of the Eoarchean Nulliak assemblage 1/3

Sample N.	LA11-01	LA11-02	LA11-05	LA11-06	LA11-11
Lithology	Aum (Al-Undepleted)	Aum (Al-Undepleted)	Aum (Al-Enriched)	Aum (Al-Enriched)	Aum (Al-Enriched)
SiO2 (wt%)	46.81	44.28	51.41	45.95	42.59
Al2O3	7.15	5.80	5.25	5.74	5.94
Fe2O3	11.20	12.40	10.41	11.63	10.84
MnO	0.13	0.15	0.21	0.16	0.15
MgO	25.15	26.78	27.81	26.70	34.62
CaO	3.97	7.27	2.95	6.31	2.99
Na2O	0.70	0.70	0.50	0.42	0.35
K2O	1.70	0.16	0.08	0.12	0.08
TiO2	0.28	0.23	0.11	0.18	0.12
P2O5	0.08	< Lol.	< Lol.	< Lol.	0.04
L.O.I	1.70	1.61	0.13	1.32	1.12
Total	98.88	99.38	98.85	98.52	98.84
As (ppm)	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Ba	55.2	2.684	< D.L	2.966	17.96
Be	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Bi	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	0.156
Cd	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Ce	2.355	0.946	0.429	1.437	1.545
Co	88.54	103.9	88.25	87.42	113.4
Cr	1803	2938	2698	2888	3031
Cs	5.877	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Cu	< D.L	47.34	79.57	43.85	6.623
Dy	0.969	0.766	0.33	0.742	0.439
Er	0.637	0.493	0.256	0.532	0.328
Eu	0.173	0.232	0.049	0.107	0.103
Ga	9.647	6.68	8.037	6.516	5.559
Gd	0.774	0.543	0.203	0.443	0.331
Ge	1.911	1.509	1.718	1.565	1.1
Hf	0.393	0.268	0.146	0.234	0.191
Ho	0.211	0.171	0.078	0.171	0.103
In	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
La	0.919	0.394	0.232	0.595	0.758
Lu	0.102	0.087	0.053	0.1	0.067
Mo	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Nb	0.459	0.165	0.108	0.352	0.22
Nd	1.591	0.791	0.299	0.805	0.813
Ni	1225	1716	1682	1653	1882
Pb	2.6695	2.5295	0.7238	0.8933	5.911
Pr	0.309	0.132	0.055	0.175	0.179
Rb	101.7	1.326	0.569	1.64	1.153
Sc	26.74	22.25	14.65	24.23	17.39
Sb	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Sm	0.511	0.337	0.124	0.263	0.232
Sn	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	3.17
Sr	13.97	18.83	9.198	26.38	12.26
Ta	0.033	< D.L	< D.L	< D.L	0.018
Tb	0.141	0.111	0.045	0.093	0.065
Th	0.392	< D.L	0.095	0.088	0.12
Tm	0.093	0.076	0.043	0.086	0.057
U	0.179	0.056	0.164	0.058	0.061
V	117.2	152.8	65.09	115.9	81.97
W	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	0.37
Y	6.075	4.796	2.463	5.061	3.072
Yb	0.644	0.539	0.336	0.632	0.396
Zn	67.38	69.39	117.1	58	75.84
Zr	11.66	8.541	5.193	7.42	7.521

Table SM2. Major and trace element composition of mafic and ultramafic rocks of the Eoarchean Nulliak assemblage 2/3

Sample N.	LA9-05	LA9-06	LA9-17	LA9-18	LA9-19
Lithology	Aum (Al-Undepleted)	Aum (Al-Undepleted)	Aum (Al-Enriched)	Aum (Al-Depleted)	Aum (Al-Depleted)
SiO ₂ (wt%)	43.52	44.35	43.36	42.95	44.12
Al ₂ O ₃	10.45	5.97	3.68	3.21	3.50
Fe ₂ O ₃	12.46	10.87	9.20	13.96	12.32
MnO	0.16	0.16	0.14	0.21	0.17
MgO	17.40	29.37	38.46	32.60	32.92
CaO	11.69	5.12	2.54	1.75	3.52
Na ₂ O	1.14	0.48	0.39	0.04	0.82
K ₂ O	0.16	0.06	0.10	1.91	0.31
TiO ₂	0.45	0.24	0.10	0.31	0.32
P ₂ O ₅	0.08	0.04	0.05	0.06	0.06
L.O.I	2.09	2.75	1.42	2.46	0.70
Total	99.61	99.42	99.45	99.47	98.76
As (ppm)	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Ba	7.076	< D.L	7.356	177.9	81.86
Be	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Bi	< D.L	0.116	< D.L	< D.L	< D.L
Cd	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Ce	1.625	0.581	1.625	3.11	6.531
Co	84.09	100.9	101.3	125.4	113.9
Cr	1782	2793	3011	2461	1869
Cs	< D.L	< D.L	0.186	3.451	0.43
Cu	20.96	91.55	12.73	< D.L	57.33
Dy	1.676	0.791	0.686	0.363	0.779
Er	1.057	0.514	0.469	0.207	0.44
Eu	0.465	0.108	0.153	0.058	0.256
Ga	10.84	6.938	3.182	5.182	5.747
Gd	1.251	0.555	0.511	0.383	0.8
Ge	1.631	1.694	0.998	1.282	1.33
Hf	0.589	0.342	0.11	0.65	0.662
Ho	0.373	0.172	0.155	0.075	0.155
In	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
La	0.595	0.208	0.59	1.33	3.14
Lu	0.179	0.088	0.087	0.035	0.067
Mo	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Nb	0.337	0.144	0.156	1.16	1.158
Nd	1.769	0.735	1.138	1.69	3.436
Ni	607.9	1567	2278	2232	2308
Pb	2.4927	0.8577	1.2383	1.4573	3.2723
Pr	0.269	0.103	0.23	0.382	0.779
Rb	1.345	0.789	1.513	94.49	9.158
Sc	41.7	24.07	14.76	12.5	12.11
Sb	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Sm	0.814	0.351	0.393	0.387	0.779
Sn	0.577	< D.L	1.546	< D.L	< D.L
Sr	32.44	10.39	8.588	6.412	75.44
Ta	0.023	0.011	0.01	0.096	0.098
Tb	0.238	0.11	0.096	0.061	0.13
Th	< D.L	< D.L	0.186	0.129	0.461
Tm	0.163	0.081	0.077	0.032	0.062
U	< D.L	< D.L	0.173	0.057	0.113
V	206.6	108.4	63.95	73.07	76.2
W	< D.L	< D.L	0.309	< D.L	< D.L
Y	10.32	4.691	4.688	2.137	4.435
Yb	1.122	0.559	0.544	0.23	0.428
Zn	61.56	64.17	54.15	115.3	80.53
Zr	18.37	9.982	3.831	23.08	24.39

Table SM2. Major and trace element composition of mafic and ultramafic rocks of the Eoarchean Nulliak assemblage 3/3

Sample N.	LA11-07	LA11-08
Lithology	Am	Am
SiO ₂ (wt%)	49.97	44.38
Al ₂ O ₃	13.21	16.30
Fe ₂ O ₃	14.34	15.71
MnO	0.26	0.30
MgO	5.74	7.58
CaO	10.26	10.93
Na ₂ O	2.87	2.24
K ₂ O	0.92	1.06
TiO ₂	1.14	0.93
P ₂ O ₅	0.11	0.05
L.O.I	-0.05	0.17
Total	98.75	99.63
As (ppm)	< D.L	< D.L
Ba	73.38	60.02
Be	0.875	0.565
Bi	0.27	< D.L
Cd	0.506	0.226
Ce	19.72	12.07
Co	59.52	59.33
Cr	124.2	67.35
Cs	< D.L	< D.L
Cu	110.1	21.46
Dy	3.952	3.752
Er	2.082	2.355
Eu	1.161	0.767
Ga	20.24	21.15
Gd	4.032	3.152
Ge	1.862	1.174
Hf	2.538	1.636
Ho	0.771	0.81
In	0.118	0.141
La	8.233	4.966
Lu	0.298	0.401
Mo	0.557	< D.L
Nb	3.197	2.008
Nd	13.61	8.468
Ni	96.8	72.96
Pb	13.8088	5.5327
Pr	2.673	1.661
Rb	6.226	15.48
Sc	32.56	67.93
Sb	< D.L	< D.L
Sm	3.717	2.547
Sn	0.996	1.051
Sr	140.1	66.77
Ta	0.251	0.124
Tb	0.653	0.559
Th	0.988	0.577
Tm	0.305	0.369
U	0.637	0.246
V	224.8	356.6
W	0.536	< D.L
Y	21.64	23.61
Yb	1.995	2.521
Zn	207.2	161.9
Zr	96.32	54.53

Annexe V-3

Table SM3. Major and trace element composition of mafic/ultramafic rocks of the Mesoproterozoic Upernavik formation 1/2

Sample N.	LA9-23	LA11-10	LA11-14	LA12-04	LA12-06	LA12-07
Lithology	Aum (Al-Depleted)	Aum (Al-Undepleted)	Aum (Al-Undepleted)	Aum (Al-Depleted)	Aum (Al-Depleted)	Aum (Al-Undepleted)
SiO ₂ (wt%)	41.37	40.15	40.28	43.70	45.18	41.32
Al ₂ O ₃	3.84	1.53	1.19	4.30	4.78	2.02
Fe ₂ O ₃	20.56	10.52	9.73	10.66	15.45	9.98
MnO	0.22	0.16	0.16	0.15	0.19	0.17
MgO	23.58	43.78	45.19	35.31	21.08	41.80
CaO	7.02	1.04	0.77	3.54	9.37	2.36
Na ₂ O	0.63	0.08	0.09	0.06	0.32	0.03
K ₂ O	0.16	0.07	0.07	0.06	0.09	< D.L
TiO ₂	0.76	0.08	0.07	0.19	0.76	0.11
P ₂ O ₅	< D.L	0.12	0.08	0.04	0.06	0.11
L.O.I	1.69	1.11	1.55	2.43	2.49	1.78
Total	99.84	98.64	99.18	100.44	99.75	99.69
As (ppm)	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Ba	2.98	5.643	4.181	10.33	10.23	2.626
Be	0.412	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Bi	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Cd	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Ce	5.958	1.129	2.444	3.286	6.362	1.137
Co	92.17	127.6	116.8	107.7	95.52	115.2
Cr	1367	3791	1524	3512	2312	1866
Cs	< D.L	0.158	0.108	0.117	0.117	< D.L
Cu	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	9.023	< D.L
Dy	1.557	0.235	0.197	0.727	2.209	0.278
Er	0.833	0.151	0.118	0.457	1.081	0.174
Eu	0.245	0.058	0.022	0.197	0.601	0.072
Ga	8.875	2.162	1.743	4.502	8.296	2.146
Gd	1.567	0.194	0.195	0.629	2.277	0.252
Ge	1.425	0.977	0.803	1.246	1.453	1.007
Hf	0.738	0.086	0.097	0.364	1.264	0.201
Ho	0.31	0.052	0.042	0.151	0.426	0.061
In	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
La	2.453	0.584	0.986	1.44	2.239	0.541
Lu	0.118	0.029	0.022	0.073	0.145	0.03
Mo	0.67	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Nb	2.119	0.166	0.175	0.414	1.449	0.166
Nd	4.353	0.572	1.001	1.874	5.842	0.697
Ni	1296	2719	2880	1927	915.6	2464
Pb	1.7393	2.1595	3.2076	0.7425	1.4111	< D.L
Pr	0.84	0.126	0.267	0.396	0.986	0.141
Rb	2.098	2.54	0.655	1.285	2.038	< D.L
Sc	21.03	9.17	7.76	19.28	28.05	10.79
Sb	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Sm	1.353	0.156	0.196	0.501	1.948	0.193
Sn	0.591	< D.L	< D.L	< D.L	0.792	< D.L
Sr	24.94	6.16	5.784	32.85	40.77	8.865
Ta	0.23	0.012	0.012	0.037	0.112	0.013
Tb	0.25	0.036	0.032	0.108	0.366	0.042
Th	0.454	0.087	0.108	0.217	0.243	< D.L
Tm	0.119	0.025	0.02	0.066	0.152	0.027
U	0.169	0.03	0.032	0.068	0.091	< D.L
V	212.3	38.8	25.37	83.93	183.4	49.67
W	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	0.337	< D.L
Y	8.581	1.477	1.154	4.342	11.31	1.677
Yb	0.786	0.171	0.14	0.462	0.949	0.197
Zn	91.81	109.1	117.1	70.45	65.14	68.26
Zr	25.6	3.391	3.684	12.99	48.23	7.894

Table SM3. Major and trace element composition of mafic/ultramafic rocks of the Mesoproterozoic Upernavik formation 2/2

Sample N.	LA9-02	LA11-09	LA12-03	LA9-09	LA9-11	LA9-12
Lithology	Am	Am	Am	Mafic dyke	Mafic dyke	Mafic dyke
SiO2 (wt%)	49.63	48.98	48.60	49.98	49.44	49.98
Al2O3	13.70	14.20	14.22	13.48	13.28	14.34
Fe2O3	14.18	11.57	13.55	14.01	14.63	13.86
MnO	0.24	0.19	0.20	0.21	0.21	0.20
MgO	5.88	8.27	8.47	6.20	6.00	5.26
CaO	9.16	11.03	10.75	10.56	10.43	10.34
Na2O	3.04	3.03	2.02	1.93	2.18	2.37
K2O	1.31	0.62	0.20	0.48	0.34	0.46
TiO2	1.65	0.70	1.01	1.35	1.41	1.32
P2O5	0.66	0.06	0.08	0.53	0.13	0.13
L.O.I	0.61	0.63	0.81	1.45	0.90	1.00
Total	100.07	99.25	99.89	100.18	98.97	99.25
As (ppm)	< D.L	< D.L	< D.L	1.574	< D.L	< D.L
Ba	145.4	195.8	20.57	92.02	81.29	100.4
Be	1.209	< D.L	< D.L	0.695	0.616	0.63
Bi	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Cd	0.267	0.172	0.163	0.129	0.134	< D.L
Ce	23.86	7.169	8.376	22.57	22.54	22.21
Co	52.39	48.24	49.75	47.24	47.28	41.69
Cr	167.1	264.1	290.8	123.3	103.7	93.14
Cs	< D.L	< D.L	0.158	0.263	0.175	0.311
Cu	118.6	99.44	102.5	165.2	81.62	62.16
Dy	6.114	2.699	3.509	3.965	3.877	3.668
Er	3.545	1.682	2.103	2.12	2.142	2.044
Eu	1.469	0.636	0.836	1.207	1.177	1.142
Ga	22.11	15.05	16.57	19.01	19.11	18.43
Gd	5.538	2.218	3.002	3.85	3.831	3.602
Ge	1.821	1.745	1.674	1.636	1.523	1.468
Hf	3.263	1.184	1.543	2.533	2.509	2.5
Ho	1.266	0.571	0.74	0.786	0.762	0.735
In	< D.L	0.074	0.107	0.075	0.108	0.092
La	11	2.991	3.151	10.09	9.303	9.212
Lu	0.551	0.273	0.348	0.32	0.316	0.302
Mo	0.572	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Nb	6.495	1.692	2.149	5.726	5.64	5.287
Nd	16.36	5.427	7.026	14.57	14.09	13.64
Ni	234.4	134.1	134.3	74.39	69.79	54.95
Pb	8.3511	4.4217	1.2643	4.3294	3.8522	2.3736
Pr	3.116	1.004	1.236	2.898	2.964	2.885
Rb	17.69	6.892	2.445	15.6	8.543	16.51
Sc	40.85	44.78	45.63	36.75	36.22	34.48
Sb	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L	< D.L
Sm	4.695	1.732	2.291	3.628	3.607	3.464
Sn	1.763	< D.L	0.673	1.006	1.198	0.728
Sr	130.3	97.54	87.15	198.3	176.1	217.3
Ta	0.722	0.14	0.15	0.449	0.434	0.413
Tb	0.946	0.398	0.525	0.635	0.625	0.599
Th	2.039	0.248	0.179	1.416	1.329	1.312
Tm	0.537	0.26	0.323	0.326	0.316	0.304
U	0.591	0.113	0.047	0.345	0.381	0.312
V	362.1	267.9	318.5	294.7	311.8	279.6
W	< D.L	< D.L	0.355	< D.L	< D.L	< D.L
Y	40.12	16.42	21.33	20.88	21.63	20.29
Yb	3.519	1.761	2.16	2.098	2.115	1.979
Zn	115.7	98.53	98.46	116.2	111.3	105
Zr	118.2	42.85	55	98.82	93.65	91.51

Annexe V-4

Table SM4. Major and trace element composition of a mafic dyke of the Saglek block

Sample N.	LA9-09	LA9-11	LA9-12
Lithology	Mafic dyke	Mafic dyke	Mafic dyke
SiO ₂ (wt%)	49.98	49.44	49.98
Al ₂ O ₃	13.48	13.28	14.34
Fe ₂ O ₃	14.01	14.63	13.86
MnO	0.21	0.21	0.20
MgO	6.20	6.00	5.26
CaO	10.56	10.43	10.34
Na ₂ O	1.93	2.18	2.37
K ₂ O	0.48	0.34	0.46
TiO ₂	1.35	1.41	1.32
P ₂ O ₅	0.53	0.13	0.13
L.O.I	1.45	0.90	1.00
Total	100.18	98.97	99.25
As (ppm)	1.574	< D.L	< D.L
Ba	92.02	81.29	100.4
Be	0.695	0.616	0.63
Bi	< D.L	< D.L	< D.L
Cd	0.129	0.134	< D.L
Ce	22.57	22.54	22.21
Co	47.24	47.28	41.69
Cr	123.3	103.7	93.14
Cs	0.263	0.175	0.311
Cu	165.2	81.62	62.16
Dy	3.965	3.877	3.668
Er	2.12	2.142	2.044
Eu	1.207	1.177	1.142
Ga	19.01	19.11	18.43
Gd	3.85	3.831	3.602
Ge	1.636	1.523	1.468
Hf	2.533	2.509	2.5
Ho	0.786	0.762	0.735
In	0.075	0.108	0.092
La	10.09	9.303	9.212
Lu	0.32	0.316	0.302
Mo	< D.L	< D.L	< D.L
Nb	5.726	5.64	5.287
Nd	14.57	14.09	13.64
Ni	74.39	69.79	54.95
Pb	4.3294	3.8522	2.3736
Pr	2.898	2.964	2.885
Rb	15.6	8.543	16.51
Sc	36.75	36.22	34.48
Sb	< D.L	< D.L	< D.L
Sm	3.628	3.607	3.464
Sn	1.006	1.198	0.728
Sr	198.3	176.1	217.3
Ta	0.449	0.434	0.413
Tb	0.635	0.625	0.599
Th	1.416	1.329	1.312
Tm	0.326	0.316	0.304
U	0.345	0.381	0.312
V	294.7	311.8	279.6
W	< D.L	< D.L	< D.L
Y	20.88	21.63	20.29
Yb	2.098	2.115	1.979
Zn	116.2	111.3	105
Zr	98.82	93.65	91.51

Annexe V-5

Table. Nd isotopic analyses by TIMS for ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd systematics 1/4

Session	¹⁴⁵ Nd (V)	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd Line 1	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd Line 2	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd Line 2, drift-corrected	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁰ Ce/ ¹⁴⁵ Nd	
Saglek Block							
EoArchean samples							
LA9-05	January 2015	1.17	0.722945	0.722935	0.722945	4.6E-06	1.3E-05
LA9-06	January 2015	1.02	0.723185	0.723169	0.723185	3.1E-06	4.7E-06
LA9-17	January 2015	1.16	0.722860	0.722840	0.722860	8.9E-08	4.6E-06
LA9-18	January 2015	1.18	0.722976	0.722981	0.722976	-4.3E-07	2.0E-05
LA9-19	January 2015	0.99	0.723234	0.723246	0.723234	2.0E-08	5.1E-05
LA9-19	January 2015	1.11	0.723384	0.723389	0.723384	1.3E-07	4.9E-06
LA9-19	April 2014	1.06	0.723566	0.723552	0.723566	-9.1E-07	1.1E-05
LA9-19 average (±2 S.D.)							
LA11-02	January 2015	1.16	0.723129	0.723118	0.723129	6.3E-08	5.0E-06
LA11-06	November 2014	1.20	0.722907	0.722912	0.722907	8.2E-07	4.1E-04
LA11-07	June 2014	1.02	0.722763	0.722771	0.722763	-8.4E-07	-2.9E-06
LA11-07	January 2015	1.21	0.721804	0.721813	0.721804	4.8E-07	1.8E-05
LA11-07	January 2015	1.27	0.722887	0.722891	0.722887	2.5E-06	2.7E-05
LA11-07	January 2015	1.07	0.723165	0.723169	0.723165	-1.5E-05	-1.8E-05
LA11-07	January 2015	1.09	0.723080	0.723086	0.723079	1.1E-06	1.0E-05
LA11-07 average (±2 S.D.)							
LA11-08	January 2015	0.98	0.722663	0.722682	0.722663	1.8E-06	6.6E-06
LA11-08	January 2015	1.10	0.723010	0.723017	0.723011	-6.3E-07	1.0E-04
LA11-08	January 2015	1.17	0.722910	0.722914	0.722910	2.0E-06	8.8E-05
LA11-08	January 2015	1.06	0.723096	0.723106	0.723097	1.2E-06	3.0E-05
LA11-08	November 2013	1.02	0.723250	0.723234	0.723250	2.9E-06	2.8E-05
LA11-08 average (±2 S.D.)							
LA11-11	November 2014	0.80	0.722737	0.722741	0.722737	9.8E-07	-1.3E-05
MesoArchean samples							
LA9-02	June 2014	1.16	0.721508	0.721527	0.721509	-6.1E-07	2.4E-06
LA9-11	July 2013	1.06	0.723097	0.723131	0.723097	1.1E-05	2.0E-08
LA9-23	January 2015	1.21	0.722649	0.722653	0.722649	-1.4E-07	6.1E-06
LA9-23	June 2014	1.02	0.722982	0.722994	0.722982	1.8E-06	-2.8E-06
LA9-23 average (±2 S.D.)							
LA11-09	November 2014	0.96	0.722729	0.722736	0.722729	1.0E-06	2.9E-04
LA11-09	November 2014	1.37	0.722789	0.722792	0.722789	8.9E-06	-1.2E-05
LA11-09	November 2014	1.15	0.723146	0.723152	0.723147	3.1E-06	-1.8E-05
LA11-09 average (±2 S.D.)							
LA11-10	January 2015	1.16	0.723101	0.723084	0.723101	-2.3E-06	6.6E-06
LA12-03	May 2015	0.97	0.722828	0.722820	0.722828	-3.7E-07	2.8E-06
Isua metasediments (Unit B2)							
GR04063	June 2014	1.06	0.722994	0.722989	0.722994	5.4E-07	3.6E-06
GR04-06	May 2015	1.42	0.722807	0.722823	0.722807	3.7E-07	3.1E-06
GR04-06	May 2015	1.18	0.722571	0.722586	0.722571	7.4E-07	5.0E-05
GR04-06 average (±2 S.D.)							
GR04-04	May 2015	1.01	0.722903	0.722924	0.722903	1.7E-06	8.5E-06
SM-GR-93-33	May 2015	1.12	0.722746	0.722759	0.722746	9.0E-07	1.3E-05

Table. Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 3/4

Dynamic (drift corrected)				
	142Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)	μ142Nd (ppm)	± (2 S.E.)
Saglek Block				
EoArchean samples				
LA9-05	1.141847	4.5E-06	6.8	4.0
LA9-06	1.141848	3.7E-06	7.6	3.2
LA9-17	1.141850	3.3E-06	8.7	2.9
LA9-18	1.141847	3.9E-06	6.2	3.4
LA9-19	1.141845	4.5E-06	5.5	3.9
LA9-19	1.141849	4.7E-06	7.4	4.1
LA9-19	1.141850	3.4E-06	9.1	3.0
LA9-19 average (±2 S.D.)			7.3	3.6
LA11-02	1.141844	3.4E-06	4.3	3.0
LA11-06	1.141852	3.5E-06	10.8	3.1
LA11-07	1.141851	4.1E-06	10.3	3.6
LA11-07	1.141848	3.3E-06	7.2	2.9
LA11-07	1.141854	5.1E-06	12.5	4.4
LA11-07	1.141851	4.4E-06	9.5	3.9
LA11-07	1.141851	4.7E-06	9.2	4.1
LA11-07 average (±2 S.D.)			9.8	3.8
LA11-08	1.141851	4.3E-06	10.9	3.7
LA11-08	1.141853	3.2E-06	11.3	2.8
LA11-08	1.141849	4.3E-06	7.4	3.8
LA11-08	1.141854	4.8E-06	12.3	4.2
LA11-08	1.141850	5.4E-06	9.4	4.7
LA11-08 average (±2 S.D.)			10.3	3.8
LA11-11	1.141851	4.8E-06	9.7	4.2
MesoArchean samples				
LA9-02	1.141841	4.2E-06	2.2	3.6
LA9-11	1.141840	5.1E-06	2.9	4.5
LA9-23	1.141840	3.7E-06	0.2	3.3
LA9-23	1.141837	4.6E-06	-2.0	4.0
LA9-23 average (±2 S.D.)			-0.9	3.2
LA11-09	1.141843	4.4E-06	3.3	3.9
LA11-09	1.141842	2.8E-06	2.0	2.5
LA11-09	1.141840	3.1E-06	0.7	2.7
LA11-09 average (±2 S.D.)			2.0	2.6
LA11-10	1.141840	5.0E-06	0.9	4.4
LA12-03	1.141841	3.6E-06	2.4	3.1
Isua metasediments (Unit B2)				
GR04063	1.141851	4.5E-06	12.8	3.9
GR04-06	1.141848	3.0E-06	10.2	2.6
GR04-06	1.141850	3.1E-06	11.8	2.7
GR04-06 average (±2 S.D.)			11.0	2.7
GR04-04	1.141850	4.5E-06	11.8	4.0
SM-GR-93-33	1.141847	3.0E-06	9.2	2.6

Table. Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 2/4

Line 1 (Static)	142Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)	143Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)	145Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)	148Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)	150Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)
Saglek Block										
EoArchean samples										
LA9-05	1.141903	6.3E-06	0.514696	2.6E-06	0.348405	1.6E-06	0.241574	1.8E-06	0.236437	2.4E-06
LA9-06	1.141920	5.6E-06	0.515253	2.1E-06	0.348407	1.4E-06	0.241574	1.6E-06	0.236440	2.1E-06
LA9-17	1.141922	6.1E-06	0.513027	1.9E-06	0.348406	1.2E-06	0.241573	1.3E-06	0.236439	1.9E-06
LA9-18	1.141852	5.9E-06	0.511229	2.2E-06	0.348368	1.3E-06	0.241582	1.6E-06	0.236461	2.1E-06
LA9-19	1.141864	6.6E-06	0.511346	2.5E-06	0.348388	1.3E-06	0.241584	1.7E-06	0.236465	2.3E-06
LA9-19	1.141853	6.8E-06	0.511348	2.4E-06	0.348386	1.5E-06	0.241581	1.8E-06	0.236460	2.5E-06
LA9-19	1.141912	5.1E-06	0.511363	2.0E-06	0.348403	1.1E-06	0.241577	1.4E-06	0.236443	1.9E-06
LA9-19 average (±2 S.D.)										
LA11-02	1.141899	5.9E-06	0.514834	2.2E-06	0.348404	1.1E-06	0.241578	1.3E-06	0.236445	2.0E-06
LA11-06	1.141877	5.9E-06	0.512491	2.2E-06	0.348379	1.2E-06	0.241580	1.6E-06	0.236472	2.2E-06
LA11-07	1.141874	6.3E-06	0.511953	2.5E-06	0.348409	1.4E-06	0.241582	1.7E-06	0.236477	2.3E-06
LA11-07	1.141855	4.9E-06	0.511952	1.9E-06	0.348382	1.1E-06	0.241583	1.3E-06	0.236462	1.8E-06
LA11-07	1.141865	6.0E-06	0.511956	2.5E-06	0.348389	1.4E-06	0.241580	1.7E-06	0.236462	2.3E-06
LA11-07	1.141857	6.6E-06	0.511951	2.4E-06	0.348388	2.5E-06	0.241583	1.7E-06	0.236457	3.0E-06
LA11-07	1.141858	7.0E-06	0.511954	2.6E-06	0.348374	1.6E-06	0.241582	1.9E-06	0.236464	2.7E-06
LA11-07 average (±2 S.D.)										
LA11-08	1.141856	6.3E-06	0.512294	2.2E-06	0.348400	1.3E-06	0.241587	1.7E-06	0.236468	2.3E-06
LA11-08	1.141857	5.1E-06	0.512309	1.9E-06	0.348383	1.1E-06	0.241584	1.4E-06	0.236464	1.8E-06
LA11-08	1.141859	6.0E-06	0.512309	2.3E-06	0.348374	1.5E-06	0.241580	1.7E-06	0.236459	2.3E-06
LA11-08	1.141862	6.7E-06	0.512310	2.5E-06	0.348367	1.6E-06	0.241580	1.9E-06	0.236458	2.5E-06
LA11-08	1.141920	5.3E-06	0.512322	2.4E-06	0.348407	1.5E-06	0.241575	1.6E-06	0.236438	2.1E-06
LA11-08 average (±2 S.D.)										
LA11-11	1.141880	6.5E-06	0.512101	2.4E-06	0.348377	1.5E-06	0.241577	1.8E-06	0.236454	2.4E-06
MesoArchean samples										
LA9-02	1.141850	6.5E-06	0.512213	2.4E-06	0.348387	1.4E-06	0.241583	1.8E-06	0.236465	2.3E-06
LA9-11	1.141824	8.4E-06	0.512083	3.5E-06	0.348405	1.7E-06	0.241589	2.4E-06	0.236472	3.1E-06
LA9-23	1.141844	5.9E-06	0.512327	2.2E-06	0.348373	1.3E-06	0.241579	1.5E-06	0.236457	2.1E-06
LA9-23	1.141855	7.3E-06	0.512331	2.6E-06	0.348409	1.4E-06	0.241585	1.9E-06	0.236470	2.6E-06
LA9-23 average (±2 S.D.)										
LA11-09	1.141864	6.3E-06	0.512583	2.4E-06	0.348374	1.4E-06	0.241578	1.8E-06	0.236457	2.3E-06
LA11-09	1.141872	4.4E-06	0.512584	1.7E-06	0.348374	1.1E-06	0.241579	1.2E-06	0.236468	1.7E-06
LA11-09	1.141869	5.2E-06	0.512582	1.9E-06	0.348373	1.1E-06	0.241580	1.3E-06	0.236462	1.8E-06
LA11-09 average (±2 S.D.)										
LA11-10	1.141908	5.1E-06	0.512029	2.0E-06	0.348407	1.1E-06	0.241573	1.7E-06	0.236439	1.7E-06
LA12-03	1.141902	5.0E-06	0.512743	2.0E-06	0.348406	1.2E-06	0.241578	1.4E-06	0.236443	2.0E-06
Isua metasediments (Unit B2)										
GR04063	1.141923	6.1E-06	0.511312	2.3E-06	0.348409	1.4E-06	0.241579	1.7E-06	0.236442	2.3E-06
GR04-06	1.141887	4.8E-06	0.511243	1.6E-06	0.348408	9.3E-07	0.241586	1.2E-06	0.236451	1.7E-06
GR04-06	1.141888	4.9E-06	0.511319	1.8E-06	0.348410	1.1E-06	0.241587	1.4E-06	0.236453	1.8E-06
GR04-06 average (±2 S.D.)										
GR04-04	1.141880	6.2E-06	0.510592	2.3E-06	0.348408	1.4E-06	0.241586	1.7E-06	0.236451	2.3E-06
SM-GR-93-33	1.141883	4.8E-06	0.512530	1.8E-06	0.348406	1.0E-06	0.241585	1.3E-06	0.236453	1.7E-06

Table. Nd isotopic analyses by TIMS for 146Sm-142Nd systematics 4/4

	Line 2 (Static)					
	142Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)	143Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)	145Nd/144Nd	± (ppm, 2 S.E.)
Saglek Block						
EoArchean samples						
LA9-05	1.141827	6.7E-06	0.514674	2.5E-06	0.348406	1.5E-06
LA9-06	1.141818	6.3E-06	0.515222	2.4E-06	0.348404	1.2E-06
LA9-17	1.141815	4.9E-06	0.512997	1.9E-06	0.348404	1.1E-06
LA9-18	1.141852	5.6E-06	0.511174	2.1E-06	0.348405	1.2E-06
LA9-19	1.141862	6.5E-06	0.511320	2.4E-06	0.348403	1.3E-06
LA9-19	1.141853	7.0E-06	0.511312	2.6E-06	0.348398	1.5E-06
LA9-19	1.141825	5.2E-06	0.511337	1.9E-06	0.348405	1.1E-06
LA9-19 average (±2 S.D.)						
LA11-02	1.141825	4.8E-06	0.514812	1.8E-06	0.348404	1.1E-06
LA11-06	1.141858	5.2E-06	0.512446	2.0E-06	0.348405	1.2E-06
LA11-07	1.141861	6.0E-06	0.511955	2.3E-06	0.348403	1.5E-06
LA11-07	1.141861	4.9E-06	0.511914	1.9E-06	0.348400	1.2E-06
LA11-07	1.141857	7.3E-06	0.511925	2.8E-06	0.348398	1.6E-06
LA11-07	1.141854	7.6E-06	0.511924	4.0E-06	0.348392	2.0E-06
LA11-07	1.141857	6.6E-06	0.511902	2.5E-06	0.348403	1.5E-06
LA11-07 average (±2 S.D.)						
LA11-08	1.141878	6.2E-06	0.512294	2.2E-06	0.348405	1.2E-06
LA11-08	1.141862	4.9E-06	0.512272	1.9E-06	0.348398	1.1E-06
LA11-08	1.141850	6.1E-06	0.512257	2.4E-06	0.348403	1.4E-06
LA11-08	1.141865	6.9E-06	0.512252	2.8E-06	0.348406	1.6E-06
LA11-08	1.141823	7.8E-06	0.512298	2.6E-06	0.348405	1.7E-06
LA11-08 average (±2 S.D.)						
LA11-11	1.141853	6.6E-06	0.512051	2.4E-06	0.348405	1.4E-06
MesoArchean samples						
LA9-02	1.141866	5.9E-06	0.512184	2.4E-06	0.348401	1.4E-06
LA9-11	1.141890	7.6E-06	0.512097	4.1E-06	0.348401	1.7E-06
LA9-23	1.141844	5.8E-06	0.512277	2.2E-06	0.348403	1.3E-06
LA9-23	1.141851	6.7E-06	0.512329	2.3E-06	0.348405	1.4E-06
LA9-23 average (±2 S.D.)						
LA11-09	1.141851	6.3E-06	0.512532	2.4E-06	0.348407	1.5E-06
LA11-09	1.141847	4.7E-06	0.512530	1.7E-06	0.348404	1.1E-06
LA11-09	1.141846	5.5E-06	0.512530	2.0E-06	0.348405	1.3E-06
LA11-09 average (±2 S.D.)						
LA11-10	1.141806	6.0E-06	0.512001	2.5E-06	0.348405	1.1E-06
LA12-03	1.141826	5.5E-06	0.512720	2.2E-06	0.348404	1.1E-06
Isua metasediments (Unit B2)						
GR04063	1.141840	6.3E-06	0.511287	2.4E-06	0.348406	1.4E-06
GR04-06	1.141872	4.3E-06	0.511236	1.7E-06	0.348406	9.6E-07
GR04-06	1.141873	4.8E-06	0.511312	1.8E-06	0.348409	1.1E-06
GR04-06 average (±2 S.D.)						
GR04-04	1.141879	6.5E-06	0.510588	2.5E-06	0.348406	1.5E-06
SM-GR-93-33	1.141865	4.9E-06	0.512525	1.9E-06	0.348406	1.0E-06

Annexe V-6

Table SM6: Isotopic ratios and external reproducibility of the JNdi standard 1/3

Analytical session	Number of analyses	¹⁴⁵ Nd (V)	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd Line 1	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd Line 2	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd Line 2, drift-corrected	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁰ Ce/ ¹⁴⁵ Nd
July 2013	9	1.29	0.72212	0.72216	0.72213	8.29E-06	-2.98E-07
November 2013	12	1.09	0.72187	0.72189	0.72187	1.07E-05	8.21E-06
June 2014	19	1.16	0.72214	0.72215	0.72214	8.24E-06	-2.12E-06
November 2014	13	1.21	0.72238	0.72239	0.72238	9.91E-06	-1.09E-05
January 2015	12	1.22	0.72222	0.72223	0.72222	8.56E-06	1.05E-05
May 2015	30	1.10	0.72201	0.72202	0.72201	8.11E-06	7.60E-06

Table SM6: Isotopic ratios and external reproducibility of the JNdi standard 2/3

Analytical session	Line 1 (Static)									
	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)	¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)	¹⁴⁸ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)	¹⁵⁰ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)
July 2013	1.141813	18	0.512095	10	0.348404	6	0.241591	30	0.236469	45
November 2013	1.141833	17	0.512101	9	0.348404	16	0.241590	28	0.236467	50
June 2014	1.141857	9	0.512112	7	0.348410	15	0.241582	11	0.236461	16
November 2014	1.141862	14	0.512115	11	0.348388	51	0.241581	19	0.236462	27
January 2015	1.141850	11	0.512110	8	0.348374	39	0.241581	10	0.236460	12
May 2015	1.141883	23	0.512123	10	0.348409	8	0.241585	29	0.236450	35

Table SM6: Isotopic ratios and external reproducibility of the JNdi standard 3/3

Analytical session	Line 2 (Static)				Dynamic (drift corrected)			
	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)	¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	± (ppm, 2 S.D.)
July 2013	1.141887	27	0.512112	16	0.348400	20	1.141837	3.0
November 2013	1.141882	25	0.512111	27	0.348399	24	1.141839	2.7
June 2014	1.141849	10	0.512111	17	0.348404	12	1.141839	3.8
November 2014	1.141852	17	0.512080	55	0.348403	18	1.141840	4.7
January 2015	1.141844	7	0.512061	37	0.348405	17	1.141840	4.2
May 2015	1.141853	28	0.512113	20	0.348407	6	1.141836	2.7

Annexe VI-7

Appendix A2. Analytical techniques

A2.1. ^{147}Sm - ^{143}Nd

Homogenized powdered bulk rock samples containing ca. 200 ng Nd were weighed and spiked with a mixed ^{150}Nd - ^{147}Sm isotopic tracer. Spiked powders were then dissolved in a mixture of 16N HNO_3 - 28N HF in Savillex Teflon beakers heated at 140°C during 24-48 hours. Upon complete dissolution of silicate phases, the samples were repeatedly dried and redissolved in 4N HCl so as to ensure complete elimination of fluoride precipitates. Sm and Nd were then purified using standard ion exchange techniques involving i) separation of REE from the rock matrix using Eichrom TRU-Spec resin, and ii) purification of Sm and Nd using Eichrom Ln-Spec. Yields were 70-90% and procedural blanks were 200 pg for Nd and 50 pg for Sm.

Samarium and Neodymium analyses for ^{147}Sm - ^{143}Nd geochronology were performed using a Thermo Neptune Plus MC-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer). The measurements were performed in static mode, using 30 cycles per analysis with an integration time of 8 s per cycle. Neodymium and Samarium solutions were analyzed at concentrations of 150 ppb and 50 ppb, respectively. Instrumental mass fractionation was corrected internally, and offline using the exponential law, using $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ and $^{152}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} = 1.935600$ as the normalizing ratios. For Nd analyses, isobaric Sm interferences at masses 144 and 150 were monitored using the ^{147}Sm beam, and, when needed, corrected using $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm} = 4.8889$ and $^{147}\text{Sm}/^{150}\text{Sm} = 2.0311$. During the course of this study, the JNdi standard was measured 15 to 20 times per session, yielding an average value of 0.512090 (n=63) with a typical reproducibility of ± 25 ppm (2 S.D.) during a given session. All $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios listed in Table 1 are given relative to the recommended value of 0.512110 for the JNdi standard (Tanaka et al., 2000).

A2.2. ^{146}Sm - ^{142}Nd

The sample digestion procedure was similar to that followed in the ^{147}Sm - ^{143}Nd protocol, but larger powder aliquots, containing ca. 1 μg Nd, were used. In this procedure no isotopic tracer was added to the sample. These were dissolved in concentrated HF- HNO_3 , and repeatedly dried and redissolved in 4N HCl until a clear

solution was obtained. As most ultramafic samples exhibit low Nd contents (<2 ppm), a large mass (0.5-2 g) of bulk rock must be digested to obtain the correct amount of Nd, thus causing substantial difficulties during the matrix-REE separation step. In order to circumvent this issue, the REE were first concentrated by co-precipitation with iron-oxyhydroxide, following the method described by Sharma and Wasserburg (1996). The samples, dissolved in a small volume of 4N HCl, were first diluted so as to obtain solutions with an ionic strength of 1. Ammonia was then progressively added until the pH of the solutions reached a value of 9. During this step, the solutions were stirred continuously and their pH monitored using a pH meter. Yield tests performed on ultramafic samples show that the resulting precipitates typically concentrate >95% of the Nd initially present, while Mg, Ca and the alkalis remain in solution. The precipitates were then separated by centrifugation, dissolved in 5 ml of 6N HCl, and the solutions introduced onto Bio-Rad AG50-X1 anion exchange columns for selective separation of Fe, indeed ions Fe³⁺ will enter in competition with the REE under their trivalent form. The REE were purified using Eichrom TRU-Spec resin.

The next steps of purification are similar to those previously described by Caro et al. (2006). Cerium was separated from other REE using a liquid-liquid extraction technique (Peppard et al., 1957; Rehkämper et al., 1996). This step involves oxidation of Ce to its tetravalent state using a strong oxidizing agent (NaBrO₃), followed by preferential complexation of Ce⁴⁺ by an organic extractant (Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; HDEHP). The excess Na introduced during this procedure was then eliminated by a second pass through a TRU-Spec column. Lastly, Nd was further purified from the remaining Ce and other REE using Eichrom Ln-spec. Total chemistry yields were typically 60-80% and procedural blanks were less than 300 pg.

High precision Nd isotopic analyses for ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd systematics were performed using a Thermo TRITON *Plus* thermal ionization mass spectrometer (TIMS), following the multidynamic procedure summarized in Table SM7. About 600-800 ng of purified Nd were loaded onto outgassed, zone-refined rhenium filaments in 1µl of 2N HNO₃, and introduced in the mass spectrometer using a double filament assembly. Prior to analysis, the ionization and evaporation currents were increased to values of 4200 mA and 2000 mA, respectively, or until the ¹⁴²Nd signal reached 4x10¹¹ A. Each measurement was composed of 15-30 blocks of 40 ratios, with an 8 s. integration time preceded by a 4 s. idle time. Between each block, the amplifiers were electronically rotated and the baseline measured for 60 s. The beam was refocused and centered every 3 blocks. Instrumental mass fractionation was corrected using the exponential law with ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.7219. Isobaric interferences from Ce were corrected using ¹⁴⁰Ce/¹⁴²Ce=7.958. Samarium interferences at masses 144, 148 and 150 were monitored

using ^{147}Sm and corrected using $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm} = 4.8889$, $^{147}\text{Sm}/^{148}\text{Sm} = 1.3337$ and $^{147}\text{Sm}/^{150}\text{Sm} = 2.0311$. In most cases, isobaric interferences from ^{142}Ce and ^{144}Sm were found to be negligible, at $<3.10^{-6}$ and $<1.10^{-7}$, respectively.

Analyses were performed in multidynamic mode with ^{145}Nd and ^{143}Nd being placed successively in the center cup, using the zoom capacity of the Triton to adjust cup coincidence (Table SM7). In this configuration, the $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio is measured on line 1, and the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio on line 2, using cups L1/H1. This multidynamic scheme effectively cancels out long-term drifts due to Faraday cup aging, but introduces a time lag between the acquisition of the ratio of interest ($^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) and the normalizing ratio ($^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$). Consequently, rapid sample fractionation between sequential measurements of $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ can yield to an underestimation of the corrected $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio (Roth et al., 2014). To avoid this issue, Roth et al. (2014) recommended that the time interval between the measurements of both ratios should be reduced as well as trying to keep the fractionation rate as low as possible. In this study, the time lag between Line 1 and Line 2 is about 12 s., and mass fractionation rates for both samples and standards range from 0.1 to 0.5 ppm s^{-1} . Accordingly, the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, when corrected using the $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio measured on Line 1, should be underestimated by 3 ± 2 ppm compared to its true value (Caro et al., 2016). Thus, to correct biases due to variable fractionation rate from one sample to the next, the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio measured at cycle N was corrected using the average of $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios measured at cycles N and N+1. As shown in Caro et al. (2016), interpolating the value of the $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio allows accurate correction of the bias introduced by the multidynamic scheme over the range of mass fractionation rates observed in this study. New analyses of Isua metapelites (Table SM5, Appendix A1) yielded $\mu^{142}\text{Nd}$ values identical within errors to those obtained using the multi-static method of Caro et al. (2006), confirming the accuracy of the multi-dynamic data. During the period of interest (November 2014 to May 2015), repeated measurements of the JNdi standard yielded a $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ value of 1.141838 (n=70) with a typical external precision per session of ± 3.5 ppm (2 S.D.) (Table SM6, Appendix A1).

Table SM7: Collector configuration for ^{142}Nd analyses

	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4	Integration	Idle	Zoom	Focus
Line 1	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Nd	^{150}Nd	8x1 s.	4 s.	0 V	0 V
Line 2	^{140}Ce		^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd		8x1 s.	4 s.	8 V	0 V

References:

- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191. doi:10.1016/j.gca.2005.08.015
- Caro, G., Morino, P., Mojzsis, S.J., Cates, N.L., Bleeker, W., 2016. Sluggish Hadean geodynamics: Evidence from coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics in Eoarchean supracrustal rocks of the Inukjuak domain (Québec). *Earth Planet. Sci. Lett.* doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.09.051
- Peppard, D.F., Mason, G.W., Moline, S.W., 1957. The use of dioctyl phosphoric acid extraction in the isolation of carrier - free ^{90}Y , ^{140}La , ^{143}Pr , and ^{144}Pr . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5, 141–146.
- Rehkämper, M., Gärtner, M., Galer, S.J.G., Goldstein, S.L., 1996. Separation of Ce from other rare-earth elements with application to Sm-Nd and La-Ce chronometry. *Chem. Geol.* 129, 201–208. doi:10.1016/0009-2541(95)00143-3
- Roth, A.S.G., Scherer, E.E., Maden, C., Mezger, K., Bourdon, B., 2014. Revisiting the ^{142}Nd deficits in the 1.48Ga Khariar alkaline rocks, India. *Chem. Geol.* 386, 238–248. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.06.022
- Sharma, M., Wasserburg, G.J., 1996. The neodymium isotopic compositions and rare earth patterns in highly depleted ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4537–4550. doi:10.1016/S0016-7037(96)00280-3
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* 168, 279–281. doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4

L'enregistrement Eoarchéen des systèmes $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ et ^{176}Lu - ^{176}Hf : Implication pour les mécanismes de différenciation et l'évolution géodynamique de la Terre Hadeenne.

Mots clés: Hadeén, ^{146}Sm - ^{142}Nd , ^{176}Hf - $^{142,143}\text{Nd}$, Ocean magmatique, Impact géant, Geodynamique, Ukaliq, Nulliak

La naissance de la Lune, il y a environ 4.35-4.55 Ga, fut le résultat d'une collision majeure entre la proto-Terre et un embryon planétaire de la taille de Mars. L'énergie cinétique libérée lors de cet impact "géant" a sans doute été suffisante pour engendrer la fusion totale du manteau terrestre sur une profondeur de plusieurs milliers de kilomètres. La première croûte et réservoirs mantelliques différenciés furent ainsi produits par cristallisation de cet océan magmatique, avant d'être en grande partie réhomogénéisés par le recyclage crustal et le mélange convectif. Ce projet vise à apporter de nouvelles contraintes sur la chronologie et les mécanismes précoces (>4 Ga) de différenciation du manteau et de la croûte terrestres. A cet effet, une approche multi-isotopique combinant les systèmes $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ et ^{176}Lu - ^{176}Hf a été appliquée aux roches mafiques et ultramafiques de l'assemblage de Nulliak (3.78 Ga, Bloc de Saglek, Labrador) et de la ceinture supracrustale d'Ukaliq (3.75 Ga, Craton du Supérieur, Québec).

L'application du système couplé $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ aux échantillons de cette étude a permis de déterminer précisément l'âge de différenciation de la Terre silicatée, à 4.40 ± 0.03 Ga. Cet âge est similaire à celui des plus anciennes roches lunaires, et légèrement antérieur à l'âge de cristallisation de l'océan magmatique lunaire (4.36 ± 0.03 Ga). Les signatures $^{142,143}\text{Nd}$ observées dans les roches Eoarchéennes de Nulliak et les laves Néoarchéennes de Theo's Flow (2.7 Ga, Abitibi) sont remarquablement similaires, et suggèrent une source mantellique commune, différenciée il y a ~ 4.4 Ga et préservée du mélange convectif sur une échelle de temps de plusieurs milliards d'années. L'application de la systématique ^{176}Lu - ^{176}Hf aux metakomatiites de Nulliak indique que leur manteau source était caractérisé par des rapports Lu/Hf et Sm/Nd superchondritiques, impliquant un épisode antérieur de différenciation dans le champ de stabilité du grenat ($P=3-25$ GPa). De manière plus générale, il apparaît que l'ensemble des komatiites Eo- et Mesoarchéennes définissent une corrélation $\varepsilon_{\text{Hf}}-\varepsilon_{\text{Nd}}$ de pente distincte (~ 4) à celle de la corrélation $\varepsilon_{\text{Hf}}-\varepsilon_{\text{Nd}}$ du manteau moderne (~ 1.5). Cette signature est caractéristique d'une différenciation mantellique en présence de grenat et ne peut être attribuée à la cristallisation de pérovskite aux pressions du manteau inférieur.

L'ensemble de ces observations est interprétée comme reflétant une différenciation du manteau supérieur lors de la phase finale de cristallisation de l'océan magmatique, suivi du recyclage de ces cumulats superficiels dans le manteau profond par un mécanisme d'*overtun*. L'enregistrement isotopique Archéen en ^{142}Nd pourrait ainsi refléter un échantillonnage ponctuel de ces hétérogénéités primordiales dans des contextes de points chauds au cours des deux premiers milliards d'années de l'histoire de la Terre.

Differentiation and geodynamics of the early Hadean mantle: insights from combined $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ and ^{176}Lu - ^{176}Hf systematics of Archean ultramafic rocks

Key words: Hadean, ^{146}Sm - ^{142}Nd , ^{176}Hf - $^{142,143}\text{Nd}$, magma ocean, giant impact, Geodynamic, Ukaliq, Nulliak

The Earth is a telluric planet that formed by collision with and accretion of multiple differentiated proto-planetary bodies. The latest of these collisions, the Moon-forming impact, occurred between the proto-Earth and a Mars-sized impactor $\sim 4.35-4.55$ Ga ago. Kinetic energy released during impact likely induced global melting of the silicate Earth over depths of thousands of kilometers. Crystallization of this magma ocean then resulted in the differentiation of primordial crustal and mantle reservoirs that were subsequently rehomogenized by convective stirring. The aim of this project is constrain the timing and differentiation mechanisms of the early silicate Earth (>4 Ga ago), using a multi-isotopic approach combining coupled $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ chronometry and ^{176}Lu - ^{176}Hf systematics. These isotopic tools were used to study well-preserved mafic to ultramafic rocks from the Nulliak assemblage (3.78 Ga, Saglek block, Labrador) and from the Ukaliq Supracrustal Belt (3.75 Ga, Superior Province, Quebec).

Application of coupled ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{146}Sm - ^{142}Nd systematics to Archean rocks from this study provides a precise differentiation age of 4.40 ± 0.03 Ga for the early silicate Earth. This event predates the final stage of magma ocean solidification on the Moon by <50 Ma, consistent with near synchronous cooling of terrestrial and lunar mantles in the aftermath of the giant impact. Furthermore, the similarity of $^{142,143}\text{Nd}$ signatures between the Eoarchean Nulliak metakomatiites and Neoproterozoic lavas from Theo's flow (2.7 Ga, Abitibi) suggests that their parent magmas were derived from a common mantle source. This depleted mantle reservoir differentiated 4.4 Ga ago and remained isolated from mantle mixing on a billion year timescale. Application of ^{176}Lu - ^{176}Hf systematics to Nulliak metakomatiites indicates extraction from a source with both suprachondritic ratios of Lu/Hf and Sm/Nd, consistent with prior depletion at shallow depth in the garnet stability field ($P=3-25$ GPa). Collectively, Eo- and Meso-Archean komatiites define an $\varepsilon_{^{176}\text{Nd}}-\varepsilon_{^{143}\text{Nd}}$ array with a slope of ~ 4 , significantly distinct from that of the modern mantle array (~ 1.5). This signature requires differentiation in the presence of garnet and cannot be attributed to crystallization of a perovskitic assemblage in a deep magma ocean ($P>25$ GPa).

We interpret our observations to reflect differentiation of shallow cumulates during the final stage of magma ocean crystallization, followed by overturn and foundering of these dense cumulates in the deep mantle. The Archean ^{142}Nd record may thus primarily reflect episodic sampling of these primordial heterogeneities by hot mantle plumes rather than progressive mixing of highly depleted Hadean reservoirs.