Différenciation précoce de la terre silicatée enregistrée dans les roches archéennes d'Isua (Groenland) : implications sur la dynamique du manteau au cours du temps

Hanika Rizo Garza

▶ **To cite this version:**

Hanika Rizo Garza. Différenciation précoce de la terre silicatée enregistrée dans les roches archéennes d'Isua (Groenland) : implications sur la dynamique du manteau au cours du temps. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. Français. NNT : 2012CLF22270 . tel-00861891

HAL Id: tel-00861891
https://theses.hal.science/tel-00861891

Submitted on 13 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2270

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 725

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Géochimie Isotopique

Par **Hanika Rizo Garza**

Titulaire du Master 2 Recherche :
« Processus magmatiques et métamorphiques – Volcanologie »

Différenciation précoce de la Terre silicatée enregistrée dans les roches archéennes d'Isua (Groenland) : Implications sur la dynamique du manteau au cours du temps

Soutenue publiquement le 27 septembre 2012 devant la commission d'examen.

Denis ANDRAULT	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France	Président du jury
Nicholas ARNDT	Université Joseph Fourier, Grenoble, France	Examinateur
Janne BLICHERT-TOFT	Ecole Normale Supérieure de Lyon, France	Invité
Bernard BOURDON	Ecole Normale Supérieure de Lyon, France	Rapporteur
Maud BOYET	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France	Directeur de thèse
Hervé MARTIN	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France	Directeur de thèse
Klaus MEZGER	Université de Bern, Suisse	Rapporteur

Abstract

The composition and the evolution of the silicate Earth during the Hadean-Eoarchean is widely debated and largely unknown due to the limited geological record. The first undisputable evidence for a very early differentiation of the mantle came from the extinct ^{146}Sm-^{142}Nd chronometer. The ^{142}Nd excesses measured in 3.7 billion year (Ga) old rocks from Isua (Southwest Greenland) relative to modern terrestrial samples imply their derivation from a depleted mantle formed in the Hadean. We have studied ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf isotope systematics in 3.8 Ga, 3.7 Ga, 3.4 Ga and 3.3 Ga mantle-derived samples from different tectonic domains of the Isua region. This dataset covers ~ 500 million years of the early history of the Earth and revealed precious information about the compositional evolution and dynamics of the early Earth mantle. Combined Lu-Hf and Sm-Nd of the 3.7 Ga Isua samples revealed that these isotopic systematics were decoupled, suggesting a deep-seated source for the Isua lavas. We have further expanded the dataset and confirmed the ^{142}Nd excesses in these rocks, implying that their source was depleted and differentiated during the first 100 Ma of Earth's history. The differentiation event that created this early-depleted reservoir had to also form a complementary enriched component. We have found the first evidence for this reservoir recorded in the 3.4 Ga samples that yielded negative ^{142}Nd anomalies. However, the 3.3 Ga analyzed samples showed no resolvable ^{142}Nd anomalies compared to terrestrial Nd standards. This suggests that the Hadean heterogeneities were likely isolated for more than 1 Ga before being completely rehomogeneized by 3.3 Ga. The remixing by 3.3 Ga could have been achieved by subduction processes due to the onset of modern plate tectonics at ~3.2 Ga, as proposed by other recent studies.

Key words: ^{142}Nd, Hadean, Archean, Isua, silicate Earth, early differentiation

Résumé

L'enregistrement géologique de l'Hadéen et de l'Eoarcheén étant limité, la composition et l'évolution de la Terre silicatée au cours de ces périodes reste très débattue et peu connue. La première évidence d'un événement de différenciation précoce du manteau provient de l'étude du système éteint ^{146}Sm-^{142}Nd. En effet, les excès en ^{142}Nd détectés dans les échantillons âgés de 3.7 milliard d'années (Ga) d'Isua (Sud-Ouest du Groenland) par rapport aux échantillons modernes, impliquent que leur source fût appauvrie en éléments incompatibles et formée durant l'Hadéen. Dans cette thèse nous avons étudié les systèmes isotopiques ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm–^{143}Nd et ^{176}Lu–^{176}Hf d'une collection d'échantillons mantelliques âgés de 3.8 Ga, 3.7 Ga, 3.4 Ga et 3.3 Ga et provenant de différentes unités géologiques de la région d'Isua. Cette collection d'échantillons couvre ~500 millions d'années de l'histoire précoce terrestre et a permis d'apporter des informations précieuses sur l'évolution de la composition et la dynamique du manteau au début de l'histoire de la Terre. Nous avons démontré un découplage des systèmes isotopiques de longue-vie Sm-Nd et Lu-Hf dans la source des roches âgées de 3.7 Ga, alors que ces deux systèmes sont généralement couplés lors des processus magmatiques de basse pression. Pour expliquer ce découplage, nous proposons que la source des laves d'Isua avait une origine profonde (manteau inférieur). Nous avons également confirmé les excès en ^{142}Nd dans ces échantillons, ce qui implique que leur source a été appauvrie en éléments incompatibles dans les premiers 100 Ma de l'histoire de la Terre. L'évènement responsable de la différenciation du réservoir appauvri aurait également formé un réservoir complémentaire enrichi, enregistré dans les roches de 3.4 Ga. Cependant, les échantillons de 3.3 Ga ne montrent pas d'anomalies en ^{142}Nd par rapport aux standards terrestres. Ceci suggère que les hétérogénéités chimiques hadéennes aient résisté au mélange convectif pendant plus de 1 Ga, puis qu'elles aient disparu et soient remélangées au reste du manteau à 3.3 Ga. Le mélange à 3.3 Ga pourrait aussi s'expliquer par les processus de subduction initiées par la tectonique de plaques récemment proposée comme ayant démarrée autour de 3.2 Ga.

Mots clés : ^{142}Nd, Hadéen, Archeen, Isua, Terre silicatée, différenciation précoce

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu ma directrice de thèse Maud Boyet, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet si intéressant et prometteur. J'ai été passionnée par ma thèse depuis le premier jour de travail et jusqu'à ma soutenance. Merci pour m'avoir fait confiance, pour l'efficacité avec laquelle on a travaillé ensemble, et pour m'avoir donné l'opportunité de partir en mission de terrain en Groenland. Et surtout MERCI pour ce début brillant de carrière mis à ma disposition.

En deuxième lieu je remercie Janne Blichert-Toft qui m'a ouvert les portes de son laboratoire à l'ENS, ou j'ai travaillé pendant une durée d'environ 3 mois. Merci pour l'accueil, pour tout ce que j'ai appris et pour son investissement dans mon projet de thèse. De même, je remercie deux de ses étudiants : Romain Bouchet et Martin Guitreau, de m'avoir apporté leur aide pendant mes séjours a l'ENS et m'avoir intégré a la vie du laboratoire.

Un grand merci à Mhammed Benbakkar qui pendant ces 3 années a réalisé l'analyse en éléments majeurs des roches de ma thèse. Merci aussi à Jean Louis-Paquette pour sa participation à la fin de ce projet lors de l'analyse ponctuelle des grains quasi-invisibles. Il s'agit de l'analyse des plus petits grains qui a apporté des informations essentielles à notre plus grande publication.

Merci a Chantal Bosq, Christian Pin, Delphine Auclair, Karine David et Mouhcine Gannoun pour leur aide, disponibilité et ses précieux conseils en salle blanche ainsi que sur des techniques analytiques.

Un merci très spéciale à Minik Rosing, pour son accompagnement lors de la mission d'échantillonnage en Groenland, de m'avoir montré Isua et ses différentes formations, ainsi que la beauté des terrains Groenlandais et la culture inuite.

Merci à Veronique Gimenez et à Marie Christinne Auzolle pour leur aide et disponibilité que se soit pour des questions administratives ou personnelles. Merci pour leur chaleur humain et leur tendresse.

Bazinga ! Merci pour toutes les rires et les bons moments passés ensembles mes co-bureaux (en ordre chronologique) : Tomas (Bikett), Lydie, Yann, Celia, Fanny, Anaïs et Asmaa. Qu'est ce que ça fait du bien tous ces moments de rigolade ! Merci aux thésards pour cette belle ambiance pendant ma thèse et pour l'incroyable fête de soutenance qu'ils m'ont préparé.

Merci a Fanny, Maud et Jonathan pour le temps consacré lors des lectures et corrections de grammaire et orthographe française des parties de ma thèse.

Merci à mes bons amis Greg, Fanny, David, Sévérine, Max Charlotte, Lydie et Nico pour les agréables soirées que l'on a passe ensemble, qui détendaient bien mon cerveau pour être ensuite productive comme il faut ! Et bien sûr, merci à mon super groupe de copines Fanny, Carole, Pascaline, Gwenn, Marie et Karen pour toujours été là, depuis le début de mon aventure en France et jusqu'à mon triste départ du pays.

Un tendre merci à ma famille d'accueil française (Françoise, Raphaël et Manfred), qui m'on nourri tant de fois, qui ont écouté mes répétitions pour des oraux tant de fois, qui m'ont donné tant d'amour.

Une partie spéciale dans ces remerciements pour Jonathan. Je n'ai pas de mots à la hauteur pour le remercier de son aide très précieuse, son soutien incroyable et sa grande capacité pédagogique qui m'ont fait avancer pendant ma thèse comme je n'aurais jamais pensé. Merci pour sa patience et son écoute.

Finalement, et cela me tient a cœur de remercier tous les professeurs de l'Université Blaise Pascal qui m'ont enseigné pendant 5 ans universitaires, et quelques uns m'ont suivi pendant 8 ans, et qui m'ont transmis leur passion de la géologie.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 12

1. Cadre scientifique 12

2. Objectifs scientifiques 13

3. Description du travail de thèse 14

4. Structure du travail de thèse 15

I. EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA TERRE PRIMITIVE
Vis-à-vis des systèmes ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{146}Sm- ^{142}Nd 18

I.1. La différenciation terrestre au cours du temps 18

I.2. La différenciation précoce terrestre 19

I.3. La radioactivité éteinte du ^{146}Sm-^{142}Nd appliquée sur des échantillons lunaires et martiens 20

I.4. La radioactivité éteinte du ^{146}Sm-^{142}Nd appliquée sur des échantillons terrestres 21

I.5. La survie des hétérogénéités chimiques mantelliques à l'Hadéen-Archéen 24

I.6. Les compositions isotopiques en ^{142}Nd de la Terre relative aux chondrites 25

I.7. Le réservoir enrichi manquant 27

I.8. Problématique de ce travail de thèse 27

II. LA REGION D'ISUA ET LES ECHANTILLONS ETUDIES 30

II.1. Contexte géologique 30

II.1.1. Le domaine éoarchéen : le complexe d'Amîtsoq 32

II.1.2. Le domaine mésoarchéen (marge Nord-Ouest de l'ISB) 33

II.2. La collection des échantillons étudiés 34

II.2.1. Les amphibolites de ~3.3 Ga (domaine mésoarchéen) 34
II.2.2. Les dykes d'Ameralik (~3.4 Ga) 34
II.2.3. Les amphibolites de ~3.7 – 3.8 Ga de l'ISB 37

III. SYSTEMES RADIOACTIFS..... 40

III.1. Couple ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf.....40

III.1.1. Radiochronomètres 40
III.1.2. Traceurs de processus magmatiques.....42
III.1.3. Références ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf de la Terre silicatée 44

III.2. Systématique ^{146}Sm-^{142}Nd.....45

III.2.1. Particularité du système ^{146}Sm-^{142}Nd 45
III.2.2. Rapport ^{142}Nd/^{144}Nd de la Terre Silicatée 46

III.3. Notations 48

IV. METHODES ANALYTIQUES 52

IV.1. Broyage.....53

IV.2. Éléments majeurs 53

IV.3. Éléments traces.....54

IV.4. Analyse conjointe des systèmes ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf 56

IV.4.1. Pesée et dissolution des échantillons 59

IV.4.1.1. Compositions des traceurs utilisés 60
IV.4.1.2. Attaques acides pour duplicatas ^{142}Nd.....61

IV.4.2. Purification des éléments Sm, Nd, Lu et Hf et analyse isotopique 61

IV.4.2.1. Séparation chimique pour l'étude du système ^{147}Sm-^{143}Nd.....61
IV.4.2.2. Spectrométrie de masse pour l'analyse du système ^{147}Sm-^{143}Nd.....63
IV.4.2.3. Séparation chimique du Lu, Hf et Nd 63

IV.4.2.4. Spectrométrie de masse pour l'analyse du système ^{176}Lu-^{176}Hf 68
IV.4.2.5. Séparation chimique pour l'étude du ^{142}Nd 70
IV.4.2.6. Spectrométrie de masse pour l'analyse du ^{142}Nd 74

V. ORIGINE PROFONDE DE LA SOURCE DES LAVES D'ISUA : RESULTAT DE L'ETUDE COUPLEE DES SYSTEMES SM-ND ET LU-HF 82

V.1. Présentation de l'étude 82

V.2. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas, *Earth and Planetary Science Letters* 312, pp. 267-279 (2011) 86

V.2.1. Introduction 86
V.2.2. Geological Setting 87
V.2.3. Analytical techniques 87
V.2.3.1. Major and trace elements 87
V.2.3.2. Combined ^{147}Sm-^{143}Nd and ^{176}Lu-^{176}Hf 88
V.2.3.3. ^{146}Sm-^{142}Nd 88
V.2.4. Results 88
V.2.4.1. Major and trace element systematics 88
V.2.4.2. Isotopes 89
V.2.5. Discussion 90
V.2.5.1. Alteration processes - ^{176}Lu-^{176}Hf and ^{142}Nd nearest closed-system behavior . 90
V.2.5.2. Hadean differentiation of an ultra-depleted mantle source for Isua amphibolites 92
V.2.5.3. A deep-seated source involved in the formation of ISB lavas 92
V.2.6. Conclusions 95

V.3. Supplementary material 100

VI. ANOMALIES NEGATIVES DE ^{142}ND MESUREES A ISUA : MISE EN EVIDENCE D'UN RESERVOIR ENRICHI FORME A L'HADEEN 102

VI.1. Présentation de l'étude 102

VI.2. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd déficits in Isua Archean rocks, *Nature* 491, p.p. 96-100 (2012) 104

VI.3. Methods 109

VI.4. Supplementary Information 111

VI.3.1. Geological context and sample description 111
VI.3.2. Geochemistry of the Ameralik dykes 112
VI.3.2.1. Major and trace element systematics 112
VI.3.2.2. Isotopes 115
VI.3.3. Supplementary discussion 118
VI.3.3.1. Evidence for metasomatism of the noritic dykes 118
VI.3.3.2. Age of emplacement for the Ameralik dyke swarm and their source isotope signature 121
VI.3.3.3. The evolution of the Ameralik mantle source : alternative interpretations of the data 121
VI.3.4. Supplementary Tables 132

VII. NOUVELLES CONTRAINTES SUR LA DYNAMIQUE DU MANTEAU PRECOCE PAR L'ETUDE DU ^{142}ND DES ROCHES ARCHEENNES DU SUD-OUEST DU GROENLAND 140

VII.1. Présentation de l'étude 140

VII.2. Early mantle dynamics inferred from ^{142}Nd variations in Archean rocks from southwest Greenland,
Manuscript in preparation for *EPSL* 142

VII.2.1. Introduction 143
VII.2.2. Geological setting and sample description 144
VII.2.3. Analytical techniques 146
VII.2.3.1. ^{147}Sm-^{143}Nd and ^{176}Lu-^{176}Hf 146
VII.2.3.2. ^{142}Nd 148
VII.2.4. Results 149
VII.2.4.1. Major and trace elements 149
VII.2.4.2. Isotopic compositions 150
VII.2.5. Discussion 157
VII.2.5.1. Emplacement age of the northwestern fringe amphibolites 157
VII.2.5.2. Age of the Garbenschiefer amphibolites (NT) and the amphibolites from the southern terrane of the ISB and their mantle source isotopic composition 157
VII.2.5.3. Implications for mantle dynamics 159
VII.2.6. Conclusions 163

VII.3. Supplementary Tables 170

VII.4. Supplementary Information 178

CONCLUSIONS - DISCUSSION 184

1. Origine profonde de la source des laves d'Isua 184

2. L'âge de la différenciation du réservoir des roches de 3.7-3.8 Ga d'Isua 187

3. Mise en évidence d'un réservoir enrichi formé à l'Hadéen 187

4. Dynamique du manteau au cours du temps 188

5. La composition de la Terre silicatée après l'homogénéisation des hétérogénéités précoces 188

PERSPECTIVES 190

1. Développements analytiques 190

2. La différenciation précoce terrestre : un phénomène global ? 191

3. La dynamique du manteau au cours du temps étudiée par d'autres systèmes isotopiques 193

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 196

ANNEXE 1: L'AGE DE LA DIFFERENCIATION DU RESERVOIR DES ROCHES D'ISUA 208

ANNEXE 2: ETUDE DU SYSTEME SM-ND DES CHONDRITES A ENSTATITE 212

Présentation de l'étude 212

^{146}Sm-^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula, *PNAS* 108, pp. 7693-7397 (2011) 214

Introduction générale

1. Cadre scientifique : la formation d'hétérogénéités chimiques mantelliques précoces et leur évolution à l'époque Hadéenne – Archéenne.

Jusqu'à récemment, on croyait que tous les enregistrements géologiques survenus au cours des premières centaines de millions d'années (Ma) de l'histoire de la Terre avaient été effacés par la convection mantellique. Les comparaisons avec Mars et la Lune suggèrent que la Terre a dû aussi subir un événement de différenciation majeur peu de temps après son accrétion. Cette différenciation serait le résultat de la cristallisation fractionnée lors d'un stade d'océan magmatique. Toutefois, les modèles dynamiques actuels soutiennent que la convection mantellique était plus vigoureuse à l'Hadéen en raison de la forte production de chaleur due à la désintégration des éléments radioactifs plus abondants à cette époque, la ségrégation du noyau et les impacts météoritiques de taille importante. Ces évènements, suivis de 4 milliards d'années (Ga) de recyclage crustal, auraient été suffisants pour effacer toute trace de différenciation précoce terrestre.

La recherche des signatures précoces a été relancée suite à la découverte en 1983 des zircons de Jack Hills (Ouest de l'Australie) qui ont été datés à plus de 4.0 Ga. Par la suite, en 2003, il a été démontré que des signatures géochimiques liées à la désintégration des isotopes radioactifs de courte période ont été préservées dans certains terrains Archéens. L'isotope radioactif ^{146}Sm, avec une courte demi-vie de 68 Ma, s'est complètement désintégré en ^{142}Nd lors des premiers 500 Ma du système solaire. Les excès (~10-20 ppm) de l'isotope radiogénique ^{142}Nd détectés dans des roches de 3.7 – 3.8 Ga de la chaîne supracrustale d'Isua (ISB, Sud-Ouest du Groenland) suggèrent que l'appauvrissement d'un réservoir mantellique en éléments incompatibles soit survenu au plus tard 200 Ma après l'accrétion terrestre.

En 2005 on découvre que les roches terrestres ont des excès (jusqu'à 40 ppm) en ^{142}Nd par rapport aux différentes classes de météorites. Puisque les météorites sont interprétés comme représentant le matériel primitif à partir duquel les planètes rocheuses se sont formées, la différence du rapport ^{142}Nd/^{144}Nd entre la Terre et les météorites peut s'expliquer par deux modèles. En premier lieu, la Terre aurait pu se former à partir d'un matériel ayant un rapport Sm/Nd plus élevé par rapport aux météorites. Alternativement, un événement de différenciation majeur serait survenu, ce qui aurait fractionné les éléments lithophiles et produit un réservoir appauvri ainsi qu'un réservoir enrichi en éléments incompatibles.

De la même façon, l'évènement de différenciation précoce responsable de la formation du réservoir appauvri d'Isua (source des échantillons d'Isua comportant des excès en ^{142}Nd) a dû aussi créer un réservoir enrichi complémentaire, caractérisé par des déficits en ^{142}Nd. Néanmoins, les analyses en ^{142}Nd existantes (avant cette thèse) sur des roches provenant de différents endroits de la planète et de divers contextes géodynamiques n'ont pas permi d'identifier ce réservoir enrichi. Pourtant, la diminution des anomalies en ^{142}Nd dans le temps (les roches actuelles ont un rapport homogène en ^{142}Nd/^{144}Nd (μ^{142}Nd = 0)) pourrait refléter le mélange du réservoir appauvri et du réservoir enrichi produisant le manteau tel qu'on l'observe aujourd'hui. Toutefois, très peu d'échantillons avaient été étudiés à ce moment pour leur composition en ^{142}Nd.

2. Objectifs scientifiques

Le premier objectif de ce travail de thèse était de mieux caractériser la nature des hétérogénéités chimiques préservées dans le manteau au début de l'histoire de la Terre. Pour ce faire, nous avons étudié les échantillons de 3.7 Ga de la chaine supracrustale d'Isua (ISB) afin de mieux caractériser leur source. En premier lieu, l'objectif était de caractériser ces échantillons au niveau de leurs compositions en éléments majeurs et traces, pour ensuite les analyser en ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf. Le but était de confirmer les excès en ^{142}Nd préalablement mis en évidence dans les roches d'Isua et d'accroître la base de données. En outre, l'analyse simultanée de ces trois systèmes isotopiques sur les mêmes échantillons n'avait jamais été faite auparavant. Puisque ces systèmes radioactifs comprennent des éléments (Sm, Nd, Lu et Hf) avec des caractéristiques chimiques distinctes et/ou des périodes

de demi-vie différentes, le couplage s'avérait être un outil puissant pour fournir des informations sur la source des roches d'Isua.

Le deuxième objectif était de retracer l'évolution du manteau terrestre au début de son histoire. Pour ce faire, une collection d'échantillons des unités de 3.8 Ga à 3.3 Ga de l'ISB a été analysée en éléments majeurs et traces ainsi que pour leurs compositions en ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf. L'analyse simultanée des systèmes de ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf permet la datation des différents groupes de roches et de caractériser leur source. L'analyse du système ^{146}Sm-^{142}Nd permet d'étudier l'évolution des hétérogénéités chimiques créées à l'Hadéen dans le manteau Archéen. Les échantillons des unités de 3.8 Ga, 3.7 Ga et 3.3 Ga de l'ISB étaient déjà disponibles au sein du laboratoire Magmas et Volcans. Une campagne d'échantillonnage, dans le cadre de cette thèse, a également permis d'acquérir des roches de 3.4 Ga (dykes d'Ameralik) provenant de la région d'Isua, ce qui a enrichi notre collection d'une gamme plus complète et continue dans le temps.

3. Description du travail de thèse

Une brève description des travaux techniques est donnée ci-dessous (échantillonnage, préparation et analyse d'échantillons) afin de présenter les collaborations et les personnes impliquées lors de cette thèse ainsi que les différents laboratoires où les analyses ont été réalisées :

- La reconnaissance de terrain et l'échantillonnage des dykes d'Ameralik (région d'Isua, Sud-Ouest de Groenland) ont été effectués avec Minik Rosing (projet de coopération franco-danoise) et à l'aide de Jonathan O'Neil.

- La préparation des échantillons et leur analyse en éléments majeurs par ICP-AES ont été exécutées par Mhammed Benbakkar au laboratoire Magmas et Volcans (LMV).

- La préparation des échantillons et leur analyse en éléments en traces au ICP-MS ont été effectuées au LMV, sous la direction de Maud Boyet et grâce aux conseils de Karine David et Jean-Luc Piro.

- La préparation des échantillons ainsi que leur analyse pour les systèmes ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{146}Sm-^{142}Nd ont été accomplies au LMV par TIMS, sous la direction de Maud Boyet, avec l'aide de Delphine Auclair pour le spectromètre de masse, et Chantal Bosq pour le travail en salle blanche.

- La préparation des échantillons pour le système ^{176}Lu-^{176}Hf s'est déroulée au laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Lyon, sous la direction de Janne Blichert-Toft. Les analyses isotopiques ont été réalisées par MC-ICP-MS, avec l'aide de Philippe Telouk pour les calibrations.

- Le repérage des zircons sur des lames minces a été effectué au LMV par des cartographies chimiques sur la microsonde électronique Cameca SX-100 avec l'aide de Jean-Luc Devidal. L'analyse du système U-Pb dans les zircons au LA-ICP-MS a été réalisée avec la collaboration de Jean-Louis Paquette.

4. Structure du travail de thèse

Le **premier chapitre** est consacré à l'introduction du sujet de thèse et à la description des échantillons étudiés. Ce chapitre retrace l'historique des découvertes sur l'évolution de la Terre primitive, vis-à-vis des systèmes ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{146}Sm-^{142}Nd. Il présente aussi un contexte géologique de la chaîne supracrustale d'Isua et décrit les échantillons analysés.

Le **deuxième chapitre** décrit les systèmes radioactifs étudiés au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, seront détaillées les caractéristiques des deux systèmes radioactifs de longue-vie, soit le ^{147}Sm-^{143}Nd et le ^{176}Lu-^{176}Hf ainsi que les valeurs de référence utilisées actuellement pour la Terre silicatée. Dans un second temps, seront abordées la particularité du système isotopique éteint du ^{146}Sm-^{142}Nd ainsi que la différence entre les valeurs des diverses chondrites et celles des échantillons terrestres. Enfin, les notations utilisées dans cette étude seront détaillées.

Le **troisième chapitre** décrit la préparation des échantillons et les techniques analytiques utilisées au cours de ce travail de thèse. Ce chapitre présente les méthodes utilisées pour l'analyse des éléments majeurs et traces et détaille le protocole développé pour l'étude simultanée des trois systèmes isotopiques : ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf. La séparation chimique, l'appareil d'analyse et la méthode utilisée pour chaque système isotopique seront également détaillés.

Le **quatrième chapitre** présente une étude simultanée des systèmes isotopiques du Lu-Hf et du Sm-Nd sur des métabasaltes âgés de 3.7 Ga provenant de la chaîne supracrustale d'Isua ainsi que les résultats en éléments majeurs et traces. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article publié dans *Earth and Planetary Science Letters*. Cette étude montre que ces échantillons ont enregistré un fractionnement au sein du manteau survenu au cours des premiers 200 millions d'années de l'histoire de la Terre. L'étude démontre également que les systèmes Lu-Hf et Sm-Nd dans la source de ces basaltes sont découplés, et propose un modèle de source profonde pour ces laves (manteau perovskitique).

Le **cinquième chapitre** montre les résultats obtenus sur les échantillons des dykes d'Ameralik âgés de 3.4 Ga collectés lors de cette thèse dans la région d'Isua. Cette étude est présentée sous la forme d'un article publié dans *Nature*. Les données isotopiques obtenues sur ces dykes suggèrent que des produits de différenciation précoce sont toujours présents dans le manteau terrestre à 3.4 Ga. En outre, les déficits en ^{142}Nd détectés dans ces échantillons indiqueraient que des reliques du réservoir enrichi complémentaire d'Isua soient préservées. Cette étude permet également de mieux contraindre l'événement majeur de différenciation précoce de la Terre silicatée.

Le **sixième chapitre** traite de l'évolution du manteau terrestre au début de son histoire. Le travail effectué est présenté sous la forme d'un article en préparation pour *Earth and Planetary Science Letters*. L'étude isotopique d'échantillons provenant d'un même secteur (Isua), mais d'âges différents (3.8 Ga, 3.7 Ga, 3.4 Ga et 3.3 Ga), contribue à fournir des informations précieuses sur la dynamique du manteau terrestre au cours du premier milliard d'année de l'histoire de la Terre (périodes Hadéen-Archéen), une période encore largement méconnue. Ces données remettent en question les modèles dynamiques qui soutiennent que la convection mantellique était plus vigoureuse à l'époque hadéenne et que le manteau devait donc avoir perdu toute trace de la différenciation précoce.

Enfin, une synthèse présente les résultats majeurs de cette étude, puis dégage des perspectives de recherche sur la dynamique du manteau Hadéen-Archéen.

I. Evolution géochimique de la Terre primitive

Vis-à-vis des systèmes ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{146}Sm-^{142}Nd

I.1. La différenciation terrestre *au cours du temps*

Les systèmes radioactifs éteints et de longue période ont permis de définir la chronologie du système solaire. Le système isotopique ^{147}Sm-^{143}Nd, qui possède une demi-vie très longue de 106 milliards d'années (Ga), est un outil permettant d'établir des contraintes sur la différenciation terrestre au cours de son histoire. Bien que le Sm et le Nd aient des comportements géochimiques très similaires, ils présentent une différence d'incompatibilité : le Nd est plus incompatible que le Sm. Les événements de différenciation entraîneront donc un fractionnement chimique du rapport Sm/Nd au sein des différents réservoirs silicatés et ces mêmes réservoirs vont acquérir des rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ différents au cours du temps par désintégration radioactive.

L'exemple type de son utilité est le modèle de DePaolo and Wasserburg (1976a; 1976b; 1979) qui, en mesurant les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ des basaltes océaniques, ont observé que ces rapports isotopiques étaient plus élevés (c'est –à-dire plus « radiogéniques ») que ceux des chondrites (Fig. 1). Comme la composition des chondrites représente la « Terre totale » pour les éléments lithophiles et réfractaires, la différence du rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ entre les basaltes océaniques et la valeur chondritique montre donc que la source de ces basaltes a subi, au cours du temps, des modifications chimiques par rapport à la Terre totale dues à des épisodes de différenciation. DePaolo et Wasserburg ont interprété cette déviation comme étant le résultat de l'extraction de la croûte continentale riche en éléments incompatibles, laissant derrière le manteau supérieur : un résidu appauvri en ces éléments.

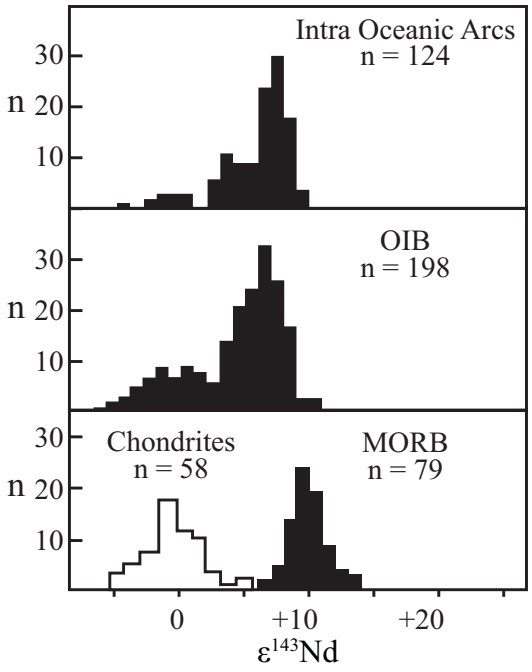

Figure 1. Histogramme des rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ exprimés sous forme de $\varepsilon^{143}Nd$ ($=((^{143}Nd/^{144}Nd_{Echantillon}/^{143}Nd/^{144}Nd_{Chondrites})-1)*10^4$) des différents basaltes océaniques. Figure adaptée par DePaolo (1988) à partir de Morris and Hart (1983).

I.2. La différenciation *précoce* terrestre

Les premières études du système ^{147}Sm-^{143}Nd réalisées dans les roches eoarchéennes du craton du Sud-Ouest du Groenland ont également montré des signatures $^{143}Nd/^{144}Nd$ radiogéniques par rapport à la référence chondritique (Hamilton et al., 1983; Gruau et al., 1985; Fig. 2). Ces signatures impliquent que les échantillons datés à 3.7 – 3.8 Ga proviennent d'un manteau qui a été appauvri en éléments incompatibles préalablement à leur formation. Les auteurs ont utilisé ces données pour suggérer un événement de différenciation précoce de la Terre silicatée survenant très tôt dans l'histoire de la planète. L'appauvrissement du manteau source des roches éoarchéennes aurait été causé par l'extraction d'un réservoir complémentaire enrichi. Néanmoins, les évidences de l'existence de ce réservoir complémentaire enrichi étaient manquantes. Plusieurs hypothèses sur la nature de ce réservoir ont été par la suite proposées: 1) une croûte continentale qui aurait été détruite (DePaolo, 1983; Jacobsen, 1988), 2) une croûte komatiitique ou basaltique qui aurait été subduite et qui resterait cachée dans le manteau (Carlson and Silver, 1988; Carlson and Shirey, 1988; Case and Patchett, 1988) et 3) une croûte basaltique qui aurait été incorporée graduellement dans le manteau (Galer and Goldstein, 1991).

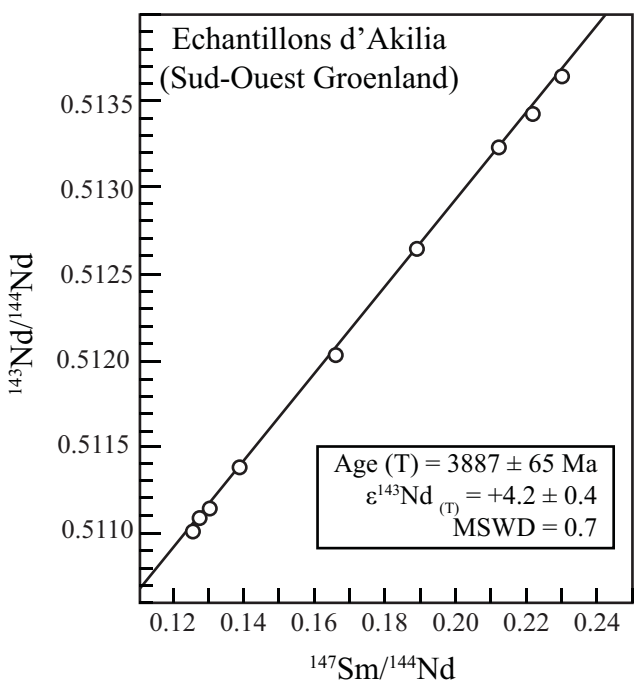

Figure 2. Diagramme isochrone Sm-Nd des roches eoarchéennes d'Akilia (craton Sud-Ouest du Groenland) publié dans Gruau et al. (1985). La valeur ε^{143}Nd initiale est positive (+4.2) qui implique que ces échantillons proviennent d'une source qui a été appauvrie en éléments incompatibles préalablement à leur formation.

I.3. La radioactivité éteinte du ^{146}Sm-^{142}Nd appliquée sur des échantillons lunaires et martiens

Les températures des évènements métamorphiques qu'ont subi les roches éoarchéennes du Sud-Ouest du Groenland sont très élevées, ce qui peut perturber le géochronomètre ^{147}Sm-^{143}Nd. Les données isotopiques du ^{147}Sm-^{143}Nd sont par conséquent encore controversées (Gruau et al., 1996; Rosing, 1990). Le système isotopique Sm-Nd comprend également un chronomètre de courte période (68 Ma; Kinoshita et al., 2012) : le ^{146}Sm-^{142}Nd permet de tracer des processus très précoces dans l'évolution terrestre, puisque l'isotope père (^{146}Sm) s'éteint environ 500 Ma après le début de l'accrétion de la Terre. Ce géochronomètre est beaucoup plus résistant aux perturbations liées aux processus de métamorphisme et métasomatisme après l'extinction du ^{146}Sm. Son utilité a été prouvée pour la première fois lorsque des anomalies isotopiques en ^{142}Nd ont été mesurées dans les échantillons lunaires et martiens, ce qui témoigneraient de la cristallisation d'un océan de magma sur ces deux corps célestes à environ 4.3 Ga et 4.5 Ga respectivement (Harper et al., 1995; Nyquist et al., 1995; Fig. 3).

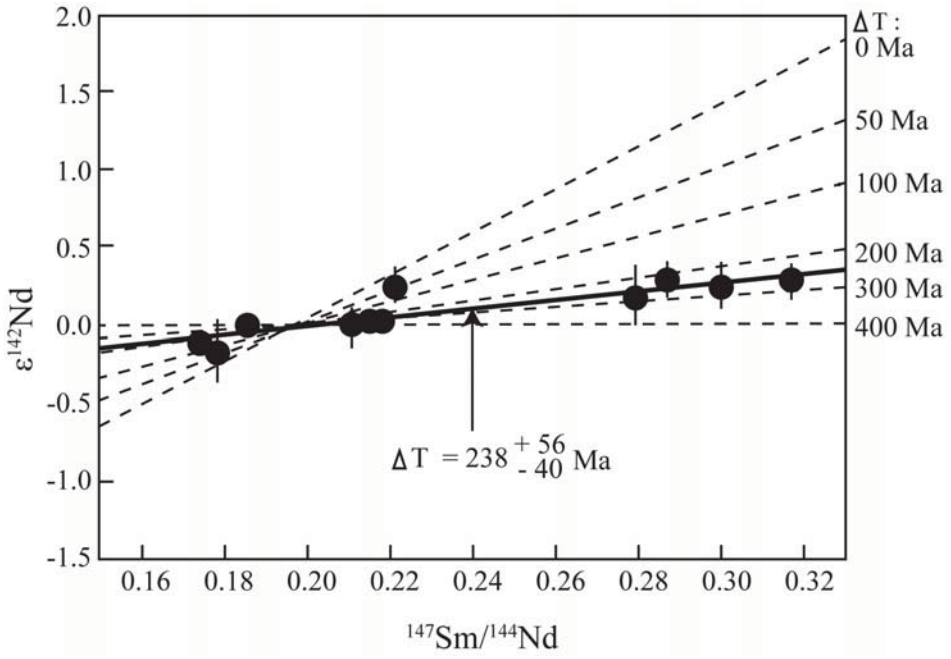

Figure 3. Figure modifiée à partir de Nyquist et al. (1995). $\varepsilon^{142}Nd$ en fonction du rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ calculé de la source pour différents échantillons lunaires. Les résultats suggèrent une différenciation du manteau lunaire lors des premiers 200 Ma du Système solaire.

I.4. La radioactivité éteinte du ^{146}Sm-^{142}Nd appliquée sur des échantillons terrestres

Harper et Jacobsen (1992) ont réalisé pour la première fois une étude du système ^{146}Sm-^{142}Nd sur des échantillons terrestres. Ils ont détecté la première anomalie positive en ^{142}Nd dans un échantillon daté à ~3.8 Ga de la chaîne supracrustale d'Isua (ISB, craton Archéen du Groenland) possédant une signature de $\mu^{142}Nd = +33$ ppm (Fig. 4). Un excès de ^{142}Nd implique que l'échantillon provienne d'une source précocement appauvrie en éléments incompatibles. Cet appauvrissement doit avoir eu lieu avant l'extinction du ^{146}Sm, soit au cours des 500 premiers millions d'années de l'histoire de la Terre. En couplant les deux systèmes ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{146}Sm-^{142}Nd, Harper et Jacobsen (1992) ont calculé l'âge de l'évènement de différenciation de la Terre silicatée suggérant donc un évènement majeur entre 4.44 Ga et 4.54 Ga. Ils ont aussi proposé que cet évènement aurait produit un réservoir appauvri en éléments incompatibles et une croûte primordiale enrichie en ces mêmes éléments. Puisqu'aucune évidence de cette croûte hadéenne

n'a été reportée ils proposent qu'elle ait été détruite par érosion suite à l'impact lunaire et/ou par recyclage dans le manteau.

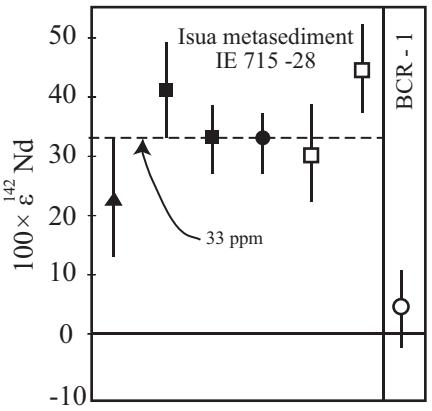

Figure 4. Figure modifiée à partir de Harper and Jacobsen (1992). $100*\varepsilon^{142}Nd$ (= $\mu^{142}Nd$) pour un échantillon de métasédiment d'Isua et le standard BCR-1.

McCulloch et Bennett (1993) ont par la suite effectué des analyses en ^{142}Nd sur trois échantillons provenant du craton archéen du Sud-Ouest du Groenland (ISB et Akilia) et un échantillon d'Acasta (Canada). Ils ne parviennent pas à dupliquer l'anomalie trouvée par Harper and Jacobsen (1992) et ont conclu que s'il existait des anomalies en ^{142}Nd, une précision analytique de 10 ppm n'était pas suffisante pour les détecter (Fig. 5). Ils proposent ainsi que les anomalies en ^{142}Nd n'étaient pas une caractéristique ubiquiste au sein de la Terre éoarchéene. Par contre, les valeurs élevées en $\varepsilon^{143}Nd$ (> +4) mesurés sur les roches de l'ISB impliquent que ces échantillons proviennent d'une source appauvrie en éléments incompatibles. McCulloch et Bennett suggèrent que les évènements précoces de différenciation n'ont pas laissé des empreintes significatives du manteau et de la croûte précoces. Leurs données suggèrent également que le temps de résidence d'un océan magmatique terrestre et le fractionnement entre les terres rares légères qui en résulte serait de ~250 Ma avant d'être mélangé dans le manteau.

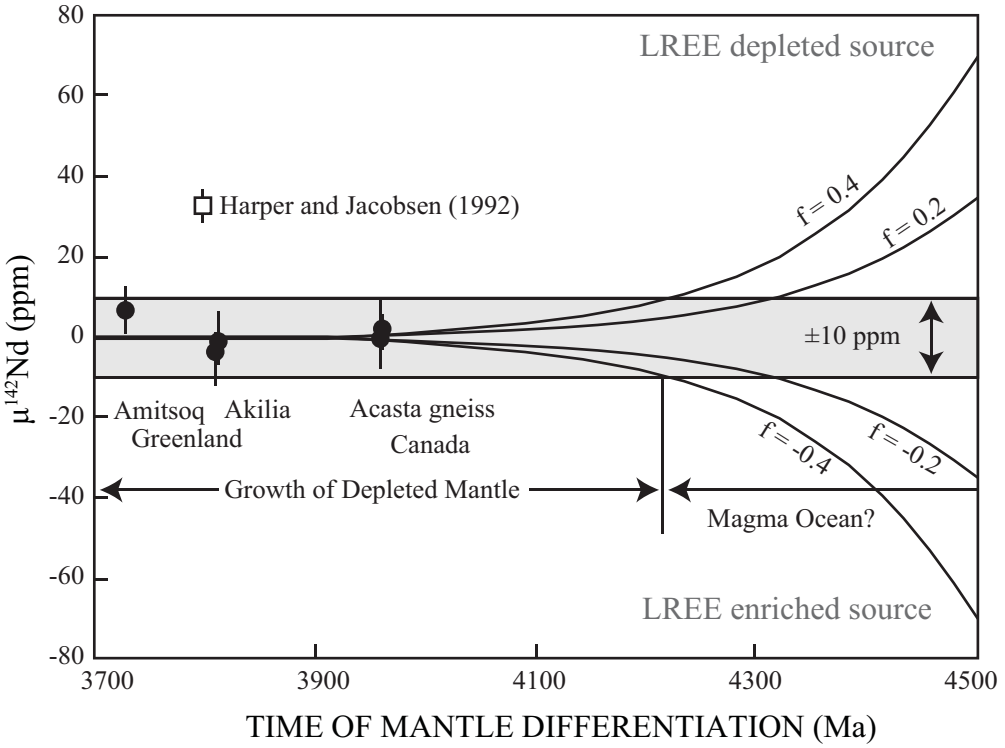

Figure 5. Figure modifiée à partir de McCulloch et Bennett (1993). Echantillons analysés dans cette étude en ^{142}Nd (ppm) en fonction du temps en millions d'années (Ma). Les trois échantillons analysés ne montrent pas des anomalies en ^{142}Nd, à la différence de celui analysé par Harper and Jacobsen (1992). Les auteurs concluent que les traces d'une différenciation précoce sont impossibles à détecter avec une précision analytique de 10 ppm sur le rapport ^{142}Nd/^{144}Nd.

Dix ans plus tard, la précision des analyses du système ^{146}Sm-^{142}Nd s'est grandement accrue due au développement analytique. En 2003, Boyet et al. et Caro et al. montrent que les roches de ~3.8 Ga de l'ISB présentent des anomalies positives en ^{142}Nd par rapport aux autres roches terrestres et aux standards de Nd. Les auteurs interprètent les résultats obtenus en ^{142}Nd et ^{143}Nd comme l'enregistrement clair qu'une différenciation précoce terrestre s'est produite pendant les premières 150 millions d'années ayant suivi le début de l'accrétion planétaire (Fig. 6a). Caro et al. (2006) réalisent des mesures à haute précision des rapports ^{142}Nd/^{144}Nd et détectent dans ces roches des excès en ^{142}Nd entre 8 et 15 ppm par rapport aux autres roches terrestres. Ils réalisent ainsi une étude sur les cœurs et bordures de laves en coussins archéennes et montrent que l'altération n'affecte pas la signature géochimique du système ^{146}Sm-^{142}Nd (Fig. 6b).

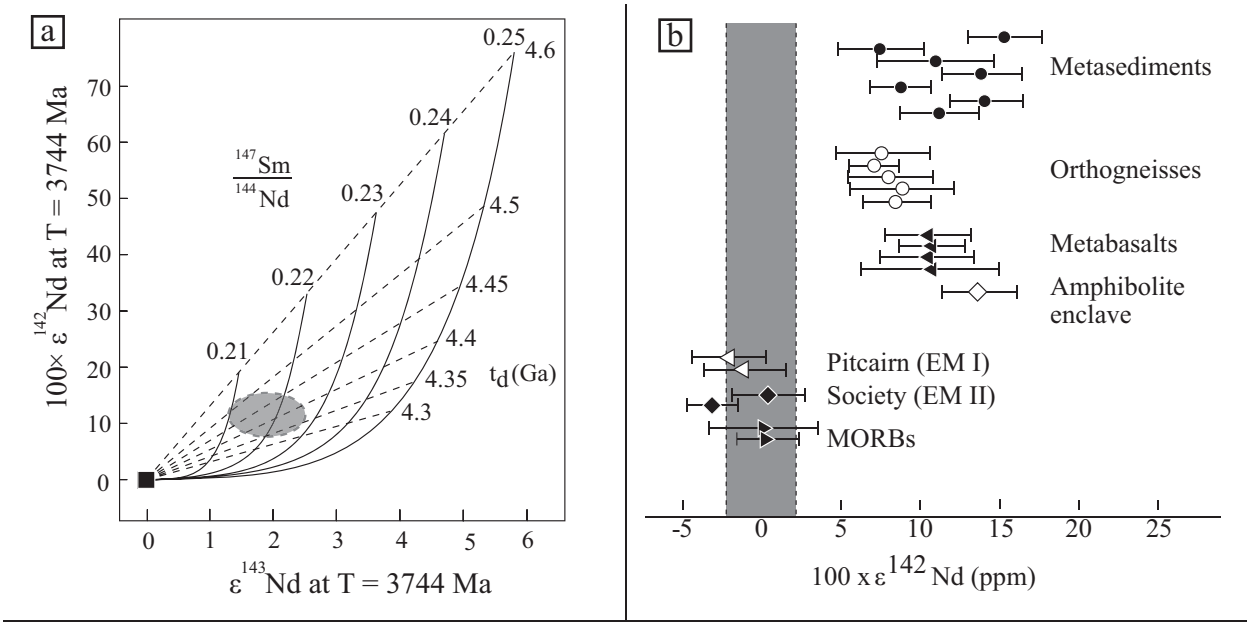

Figure 6. Figures de Caro et al. (2006). a. Utilisation du ^{143}Nd et ^{142}Nd pour calculer l'âge de différenciation du réservoir source des roches d'Isua, selon le modèle de Harper and Jacobsen (1992). b. Résultat des analyses en ^{142}Nd (ppm) pour différentes roches d'Isua. Echantillons de métabasaltes prélevés au niveau des cœurs et des bordures des laves en coussins.

I.5. La survie des hétérogénéités chimiques mantelliques à l'Hadéen-Archéen

Des anomalies positives en ^{142}Nd ont ensuite été détectées sur des échantillons de 3.6 Ga provenant du même craton groenlandais (Bennett et al., 2007; Fig. 7). Ceci suggère que les hétérogénéités chimiques formées pendant les premières 150 Ma de l'histoire de la Terre auraient résisté au mélange par convection mantellique au moins jusqu'à 3.6 Ga, et donc pendant près d'un milliard d'années. Pourtant, le temps de résidence des hétérogénéités chimiques dans le manteau archéen était considéré beaucoup plus faible que dans le manteau actuel (Blichert-Toft and Albarède, 1994). Le temps requis pour le mélange des hétérogénéités thermiques et chimiques dans la Terre primitive est estimé à l'aide de simulations numériques à moins de 100 Ma (Coltice and Schmalzl, 2006). Le système ^{146}Sm-^{142}Nd semble donc être un outil géochimique puissant afin de poser des contraintes sur la dynamique du manteau archéen. Les variations en ^{142}Nd/^{144}Nd qui ont survécu dans des roches jusqu'à 3.6 Ga suggéraient donc que l'Hadéen, contrairement à ce que l'on croyait, aurait pu être une époque relativement calme.

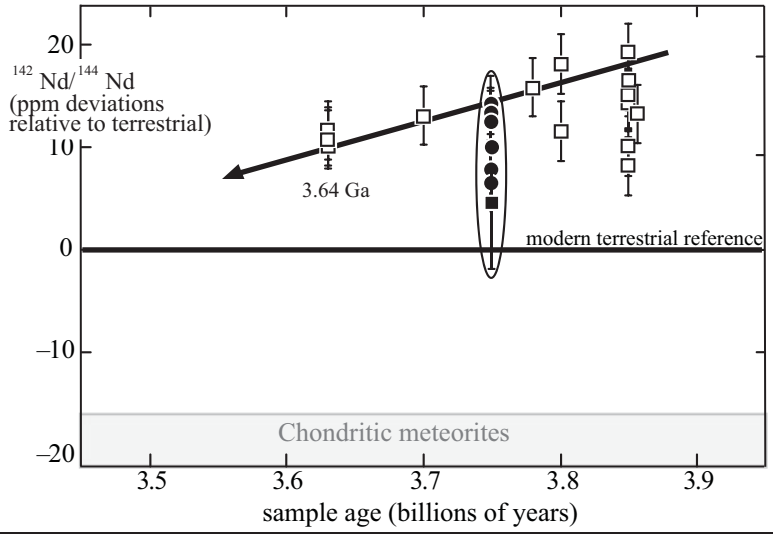

Figure 7. Compilation de données en ^{142}Nd des roches du Sud-Ouest du Groenland de Bennett et al. (2007). Des anomalies positives en ^{142}Nd par rapport à la valeur terrestre ont été détectées dans des roches de 3.6 Ga dans cette étude.

I.6. Les compositions isotopiques en ^{142}Nd de la Terre relative aux chondrites

Boyet and Carlson (2005; 2006) ont démontré que les chondrites ont des rapports ^{142}Nd/^{144}Nd plus bas que les échantillons terrestres d'environ 20 ppm (Fig. 8). Ceci implique que la Terre aurait évolué depuis sa formation (ou quelques millions d'années après) avec un rapport Sm/Nd plus élevé que les chondrites. Ils ont donc proposé un modèle où la Terre aurait subi un évènement de différenciation globale à ~ 4.53 Ga. Cette différenciation serait le résultat de la cristallisation d'un océan magmatique qui aurait formé un réservoir appauvri (EDR) et un réservoir enrichi (EER) en LREE. Contrairement à ces idées, Andreasen and Sharma (2006) et Ranen et Jacobsen (2006) ont proposé que la différence en ^{142}Nd entre les échantillons terrestres et les chondrites pouvait s'expliquer par des hétérogénéités nucléosynthétiques au sein de la nébuleuse solaire. Dans ce cas, la différence isotopique observée ne serait pas le résultat de la désintégration du ^{146}Sm dans un manteau différencié précocement et possédant un haut rapport Sm/Nd. Carlson et al. (2007) ont ensuite déterminé les compositions isotopiques en Ba, Nd et Sm des chondrites carbonées, ordinaires et à enstatite, et ont montré que les chondrites carbonées possèdent des déficits par rapport aux autres types de chondrites. Ces déficits seraient nucléosynthétiques et seraient produits par des processus-s et -p, et même en appliquant une

correction tenant compte de ces déficits nucléosynthétiques, toutes les chondrites montrent des valeurs négatives en ^{142}Nd, d'environ 21 +/-3 ppm par rapport aux échantillons terrestres.

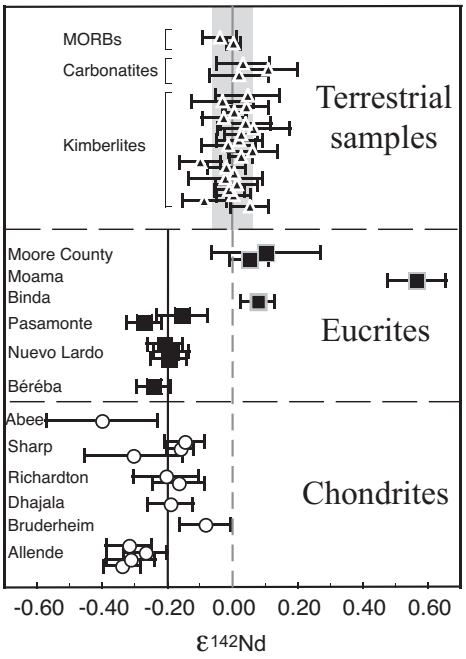

Figure 8. Figure de Boyet and Carlson (2005). Rapports ^{142}Nd/^{144}Nd mesurés dans des roches terrestres, eucrites (achondrites) et chondrites, exprimés par rapport au standard de Nd terrestre (ε^{142}Nd). Les chondrites ont des valeurs ε^{142}Nd plus bas que les échantillons terrestres d'environ 0.2 unité epsilon, soit 20 ppm.

Il a donc été confirmé que la Terre n'avait probablement pas évolué avec un rapport Sm/Nd chondritique. Puisque toutes les roches terrestres (basaltes de rides médio-océaniques, kimberlites, carbonatites) analysées dans ces études ont des excès en ^{142}Nd par rapport aux chondrites, Boyet and Carlson (2005) proposent que le réservoir complémentaire qui serait lui enrichi en éléments incompatibles (donc caractérisé par un faible rapport Sm/Nd et des anomalies négatives en ^{142}Nd) et appelé EER (Early Enriched Reservoir) soit caché profondément et que ce réservoir n'ait jamais participé au volcanisme. Même les analyses des laves des points chauds qui ont des sources profondes (Boyet et al. 2006; Caro et al. 2006; Andreasen et al., 2008; Murphy et al., 2010; Jackson and Carlson, 2012) ne semblent pas échantillonner le EER.

En raison de la difficulté à trouver les traces d'un réservoir précoce enrichi, Caro et al. (2010) propose alternativement que la Terre ait évolué différemment des chondrites depuis sa formation. La planète aurait été constituée par des corps qui, lors de l'accrétion, se fragmentent et perdent une grande partie leur budget en LREE, laissant la Terre appauvrie en ces éléments.

I.7. Le réservoir enrichi manquant

Les anomalies positives en ^{142}Nd des échantillons archéens semblent disparaître progressivement dans le manteau terrestre au cours du temps. Ceci pourrait refléter l'incorporation dans le manteau, des réservoirs appauvris et enrichis formés précocement. Puisque à ~ 4.1 Ga le ^{146}Sm est complètement désintégré, le seul processus pouvant faire disparaître les enregistrements en ^{142}Nd est de mélanger les réservoirs avec des valeurs actuelles (ε^{142}Nd=0). Par contre, le fait que tous les échantillons terrestres aient des anomalies positives en ^{142}Nd par rapport aux chondrites suggère que ce mélange s'est fait entre des réservoirs appauvris, et que le EER est resté isolé.

Les efforts pour trouver des roches provenant du EER ou des sources enrichies ayant des signatures négatives en ^{142}Nd ont été plusieurs. O'Neil et al. (2008; 2012) ont démontré que les roches de la ceinture de roches vertes de Nuvvuagittuq (Québec, Canada) présentent des déficits en ^{142}Nd (> -18 ppm) par rapport aux standards terrestres. Toutefois, les valeurs en ^{142}Nd de ces roches corrèlent positivement avec leurs rapports ^{147}Sm/^{144}Nd, et la régression de cette corrélation donne une pente correspondant à un âge de ~ 4.4 Ga. Les roches de Nuuvuagittuq sont donc interprétées par les auteurs comme des sections crustales hadéennes, plutôt que des roches dérivées du EER.

Upadhyay et al. (2009) ont mesuré des déficits en ^{142}Nd jusqu'à -13 ppm dans des roches de 1.48 Ga du craton Indien, et proposaient que le EER pourrait résider dans les racines cratoniques. Cependant, ces résultats sont encore controversés puisqu'ils n'ont pas pu être reproduits (Roth et al., 2012). Les efforts pour trouver des roches provenant des sources enrichies ayant des signatures négatives en ^{142}Nd ont continué sans succès avec les études Andreasen et al. (2008), Murphy et al. (2010), Cipriani et al. (2011) et Jackson and Carlson, (2012).

I.8. Problématique de ce travail de thèse

Le système ^{146}Sm-^{142}Nd fournit des informations essentielles sur l'histoire précoce de la Terre silicatée et démontre que la Terre semble avoir une composition isotopique en ^{142}Nd différente de celle des chondrites. Ceci implique que la Terre ait subi une différenciation précoce créant un

réservoir enrichi en LREE (EER) qui serait resté isolé dans le manteau profond depuis sa formation. Les traces de ce réservoir n'ont cependant jamais été mises en évidence. Alternativement, la Terre aurait pu être formée à partir de matériel appauvri en LREE, et donc aurait évolué dès sa formation avec une composition différente de celle des chondrites. Quoi qu'il en soit, les excès en ^{142}Nd, par rapport aux échantillons du manteau moderne accessible, qui ont été détectés dans les roches archéennes du Sud-Ouest du Groenland impliquent qu'il y a eu au moins un événement de différenciation lors des premiers 100 Ma de l'histoire terrestre. Cette différenciation s'est probablement produite lors de cristallisation d'un océan magmatique sur Terre semblable à ce qui est survenu sur Mars et sur la Lune. Quelle était la composition de la source des échantillons du Sud-Ouest du Groenland? Où se trouve le réservoir enrichi complémentaire de la différenciation témoignée par les excès en ^{142}Nd des échantillons du Groenland? Est-il également caché dans le manteau profond? Cette thèse a permis de répondre à ces dernières questions. Les réponses ont été développées sous forme d'articles scientifiques (Rizo et al., 2011; Rizo et al., 2012 et Rizo et al. (*in prep.*)) dans les chapitres V, VI et VII de ce manuscrit.

II. La région d'Isua et les échantillons étudiés

II. 1. Contexte géologique

La région d'Isua se situe dans le territoire de Nuuk au Sud-Ouest du Groenland (Fig. 1). Toutes les roches de cette région ont subi un ou plusieurs événements métamorphiques dans les conditions du faciès des amphibolites, et la plupart ont été soumises à d'intenses déformations et/ou métasomatisme (Rosing et al., 1996). Par conséquent, les assemblages minéralogiques ignés originaux ont été complètement remplacés par des paragenèses métamorphiques. Un premier évènement métamorphique est estimé Eoarchéen (>3600 Ga, Crowley, 2003) et est associé à l'intrusion de plutons tonalitiques dans cette région (~3700-3800 Ga). Un deuxième événement Neoarchéen a été identifié et daté à ~2800 – 2900 Ga (Gruau et al., 1996). Les évènements métamorphiques sont estimés à avoir atteint des températures de 550°C et une pression de 5 kbar environ (Boak and Dymek (1982)). Le Tableau 1 propose une compilation de dates relatives aux différents événements géologiques (Boak and Dymek, 1982 ; Crowley, 2003 ; Nielsen et al., 2002 ; Nutman, 2004 ; Rizo et al., *submitted ;* Gruau et al., 1996).

Tableau 1 : Séquence chronologique des évènements de la région d'Isua

7. Métamorphisme proterozoïque qui atteint des conditions au faciès amphibolite dans les zones de cisaillement à l'Ouest d'Isua	~ 1600-1800 Ma
6. Intrusions protérozoïques de dykes basiques	~ 2200 Ma
5. Déformation et métamorphisme dans les conditions au faciès amphibolite	~ 2800-2900 Ma
4. Intrusions des dykes d'Ameralik	~ 3400 Ma
3. Déformation et métamorphisme dans les conditions au faciès amphibolite	> 3600 Ma
2. Intrusion principale des gneiss gris tonalitiques (Amîtsoq)	~ 3700 Ma
1. Emplacement des roches supracrustales d'Isua	> 3700-3800 Ma

La région d'Isua peut être divisée en deux domaines, un éoarchéen (le complexe d'Amîtsoq) et un mésoarcheen (Fig. 1), en fonction de la présence ou de l'absence de l'intrusion de dykes basiques âgés de ~3.4 Ga appelés les dykes d'Ameralik.

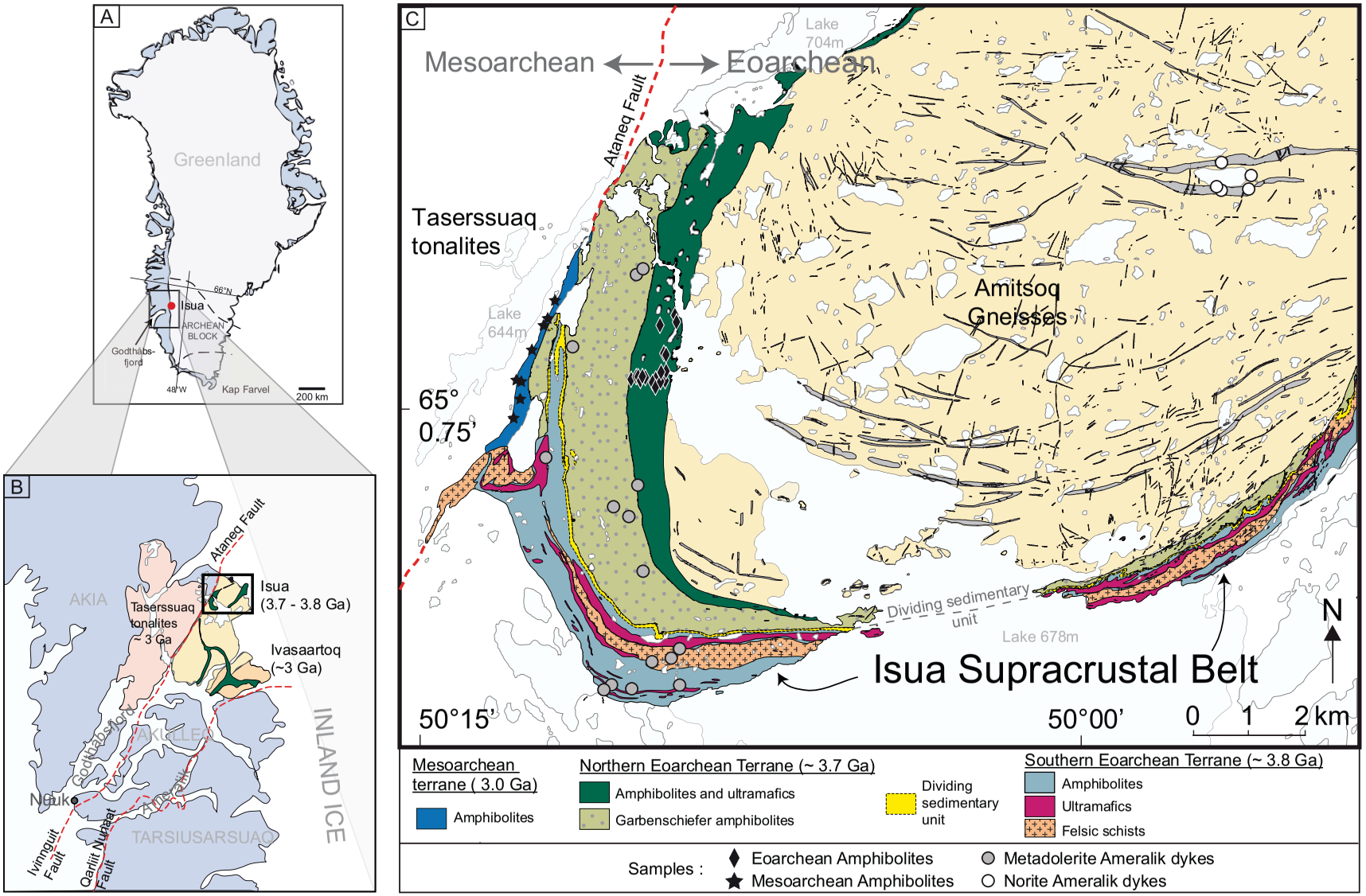

Figure 1. Cartes de la région d'Isua. A) et B) Localisation de la région d'Isua, au Sud-Ouest de Groenland et dans le territoire d'Akulleq, dans la bordure de la faille d'Ataneq C) Localisation des échantillons étudiés. Les formations indiquées correspondent à celles identifiées par Nutman and Friend (2009). Carte modifiée de Nutman and Friend (2009) avec des éléments de Windley and Garde (2008) et Hanmer et al. (2002).

II.1.1. Le domaine éoarchéen : le Complexe d'Amîtsoq

Le complexe d'Amîtsoq est constitué de la chaîne supracrustale d'Isua (ISB) et les gneisses d'Amîtsoq. Ce complexe est le terrain connu le plus large (35 x 4km) et le meilleur exposé des terrains éoarchéens. L'ISB est composée de roches métavolcaniques (amphibolites) avec des alternances des strates métasédimentaires et ultrabasiques (Nutman, 1986). La mise en place dans la ceinture de plutons quartzofeldspathiques (les gneiss d'Amîtsoq) entre 3810 et 3700 Ma (datation par le système U-Pb sur zircons) contraint l'âge des roches supracrustales à un minimum de 3700 Ma (Baadsgaard et al., 1986). Les dykes d'Ameralik sont en intrusion dans l'ISB et dans les gneiss d'Amitsoq.

Des études récentes (incorporation d'observations structurales, d'une quantité importante de datation U-Pb sur zircons et réinterprétations des différentes lithologies ; Nutman and Friend, 2009) de l'ISB et ses gneiss associés ont amené à la reconnaissance de deux terrains distincts qui diffèrent de 100 Ma : un terrain Nord (NT) de ~ 3700 Ma et un terrain Sud (ST) de ~ 3800 Ma. Une unité sédimentaire composée de carbonates mylonitisés, de BIF et de métacherts divise le NT du ST. Cette unité sédimentaire a probablement servi de niveau de décollement quand les terrains Nord et Sud se sont juxtaposés (Nutman and Friend, 2009). L'intrusion de dykes basiques d'Inaluk sur les deux terrains met une contrainte sur l'âge maximum pour leur suture à ~ 3660 Ma (Crowley et al., 2002; Crowley, 2003; Friend and Nutman, 2005).

Le terrain Nord (~ 3700 Ma) est composé de trois unités pétrologiquement et géochimiquement distincts :

1) une première unité de roches métavolcaniques appelées les « amphibolites Garbenschiefer », qui ont une affinité boninitique (Polat et al., 2002; Gill et al., 1981; Rosing et al., 1996),
2) une deuxième unité d'amphibolites à affinité tholéiitique d'arc à picritique (Polat and Hofmann, 2003) et
3) une troisième unité composée de schistes dérivés des roches volcaniques intermédiaires à acides et roches sédimentaires à affinité andésitique à dacitique.

Les contraintes établies par la datation U-Pb sur zircons des tonalites et leur intrusion dans les amphibolites du terrain Nord suggèrent un âge minium entre 3720 et 3690 Ma (Baadsgaard et al., 1986a; Nutman et al., 1996, 2002, 2009 ; Crowley et al., 2002; Grimes and Dunning, 2002).

Le terrain Sud (~3800 Ma) est aussi composé de trois unités:

1) une première unité d'amphibolites à affinité tholeiitique d'arc,
2) une deuxième unité de schistes felsiques ultra-potassiques et carbonatées, dérivés soit des roches volcaniques acides altérées (Allaart, 1976 ; Nutman et al., 1984), soit des tonalites metasomatisées (Rosing et al., 1996), soit des basaltes metasomatisés (Myers, 2001) et
3) une troisième unité de roches ultrabasiques, qui ont comme protholite possible des komatiites (Dymek et al., 1988a).

L'âge de ~3800 Ma du terrain Sud est contraint par l'âge de zircons analysés dans les schistes felsiques (Michard-Vitrac et al., 1977; Baadsgaard et al., 1984; Compston et al., 1986 ; Nutman et al., 2002, 2007 and 2009) et par l'âge des intrusions tonalitiques dans les amphibolites (Nutman et al., 1997a; Crowley, 2003). Les gneiss associés à ce terrain ont révélé des âges entre 3815 et 3790 Ma (Numtan et al., 1996, 1997a, 1999, 2002 ; Crowley, 2003; Whitehouse and Kamber, 2002), ce qui donne un âge minimum pour le terrain Sud.

II.1.2. Le domaine Mésoarchéen (marge Nord-Ouest de l'ISB)

Le deuxième domaine est juxtaposé de façon tectonique au Complexe d'Amîtsoq, sur la marge Nord-Ouest de l'ISB (Fig. 1). Ce domaine est séparé des roches Eoarchéennes par une zone de cisaillement neoarchéenne à paléoprotérozoïque associée à la faille d'Ataneq. Il est composé d'une unité d'amphibolites homogènes et de gneiss associés à ces amphibolites. L'absence de dykes d'Ameralik implique que ces roches ont été mises en place après l'intrusion de ces dykes, et donc après 3.4 Ga. En outre, les zircons étudiés dans les schistes felsiques et dans les gneiss en intrusion dans les amphibolites mettent une contrainte d'âge ^{207}Pb-^{206}Pb minimum à ce complexe entre 3065 ± 13 Ma et 3049 ± 13 Ma (Nutman and Friend, 2009). Nutman et Friend (2009) ont remarqué que cet âge est dans la marche d'erreur de l'âge des roches felsiques et volcaniques de la chaîne supracrustale d'Ivisaartoq (3075 ±13 Ma, Sud-Ouest d'Isua). Toutefois, les amphibolites de ce domaine pourraient être aussi associés aux tonalites de Taserssuaq (directement à l'Ouest de cette unité) qui ont été datées entre 2991 ± 2 Ma (Hanmer et al., 2002) et 2982 ± 7 Ma (Windley and Garde, 2008).
Les amphibolites de ce domaine ont révélé un âge Sm-Nd et Lu-Hf de ~3.3 Ga (voir Chapitre VI de cette thèse).

II.2. La collection des échantillons étudiés

En raison de leur dérivation directe de sources mantelliques, des échantillons basiques à ultrabasiques de la région d'Isua ont été l'objet de cette étude. Les investigations géochimiques ont été réalisées dans les échantillons suivants :

1) les amphibolites de ~3.3 Ga provenant du domaine mésoarchéen
2) les dykes basiques d'Ameralik de ~3.4 Ga (domaine éoarchéen)
3) les amphibolites de ~3.7 – 3.8 Ga des terrains Sud et Nord de la chaîne d'Isua (domaine éoarchéen)

La Figure 1 montre la localisation des échantillons étudiés. Tous les échantillons ont été analysés en éléments majeurs et éléments traces pendant cette thèse. Quelques échantillons ont été datés par méthode U-Pb sur les rares zircons trouvés. Les échantillons les plus préservés ont été choisis pour l'étude des systèmes isotopiques ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf.

II.2.1. Les amphibolites de ~3.3 Ga (domaine mésoarchéen)

Ces roches affleurent sous la forme de panneaux d'amphibolite au niveau de la bordure Nord-Ouest de l'ISB. Ces amphibolites ont une composition minéralogique homogène. Elles possèdent des couleurs sur l'affleurement de vert foncé au noir. Elles sont caractérisées par une taille de grain fin (millimétrique) et uniforme. Les roches sont souvent intrudées par des minces niveaux pegmatitiques (<1 m) .

Les échantillons étudiés contiennent de l'hornblende verte, plagioclase et quartz. Ils contiennent aussi de l'apatite, ilménite et sphène. La présence de chlorite et épidote suggère un métamorphisme rétrograde dans les conditions des schistes verts.

Au cours des missions de terrain en 1999 et 2000 de M. Boyet et M. Rosing, les affleurements moins altérés ont été choisis pour l'échantillonnage de cette unité. La localisation des échantillons étudiés est affichée sur la Figure 1.

II.2.2. Les dykes d'Ameralik (~3.4 Ga)

Il existe deux types de dykes d'Ameralik dans le complexe d'Amîtsoq:

a. Les dykes métadoléritiques. Ces dykes recoupent principalement les roches supracrustales. Ils sont de 20 à 50 mètres d'épaisseur et plusieurs mètres de longueur. Les dykes métadoléritiques sont à grain fin (millimétrique) et ont une texture doléritique. Sur le terrain, ils sont facilement identifiables grâce aux phénocristaux de plagioclase de taille > 5cm qu'ils comportent, toujours concentrés sur un côté ou au centre des dykes. Ces plagioclases sont inclus dans une matrice d'hornblende verte ou brune (qui remplace les pyroxènes qui sont rarement conservés), d'oxydes de fer et du sphène, et d'épidote, phengite et scapolite (qui remplacent le plagioclase lors de l'altération) (Nutman, 1986). Deux images de ces dykes métadoléritiques apparaissent sur la Figure 2.

Figure 2. Photos des dykes métadoléritiques qui montrent les phénocristaux de plagioclase typiques de ces dykes.

b. Les dykes noritiques. Ces dykes ont un caractère cumulatif et ont une composition noritique. Ils recoupent principalement les gneiss au centre de l'ISB. La taille de ces dykes peut atteindre plus de 100 m d'épaisseur et plusieurs kilomètres de longueur. Ces dykes ont été l'objet d'études précédentes (Nielsen et al., 2002; Nutman et al., 2004) parce qu'ils sont exceptionnellement bien conservés et très peu déformés dans les zones centrales des gneiss. Leur taille de grain est grossière (jusqu'à centimétrique). Ils sont composés d'orthopyroxène, d'olivine, de clinopyroxène et de plagioclase. Les orthopyroxènes ont souvent des inclusions d'olivine et de chromite. Les roches contiennent aussi de la biotite et de l'ilmenite. Les bordures de ces dykes sont figées et sont très différentes des cœurs des dykes. Elles sont composées de

minéraux fins et contiennent des phénocristaux de plagioclase (Gill and Bridgwater, 1976) qui rappellent ceux des dykes métadoléritiques. La Figure 3 montre une photo aérienne des dykes noritiques.

Figure 3. Photographie aérienne des dykes noritiques d'Ameralik. Ces dykes recoupent les gneiss d'Amîtsoq.

Les deux types de dykes (métadoléritiques et noritiques) ont été échantillonnés lors d'une mission de terrain de cette thèse lors de l'été 2010. La Figure 1 montre la localisation des différents échantillons et sur le Tableau 2 sont reportées les cordonnées GPS de chaque affleurement échantillonné.

Tableau 2. Cordonnées GPS des dykes d'Ameralik étudiés

Echantillon	Latitude (degrées, minutes, sec.)	Longitude	Easting (UTM)	Northing
Dykes métadoléritiques d'Ameralik				
AM003	N 65°06'04.8"	W 050°09'39.9"	0539410	7220011
AM004	N 65°06'37.0"	W 050°09'58.4"	0539155	7221002
AM005	N 65°06'55.5"	W 050°09'46.2"	0539307	7221578
AM006	N 65°05'14.5"	W 050°09'27.1"	0539597	7218454
AM007	N 65°05'15.4"	W 050°09'04.6"	0539891	7218486
AM011	N 65°04'58.9"	W 050°10'26.3"	0538831	7217962
AM012	N 65°04'57.8"	W 050°09'58.7"	0539192	7217932
AM013	N 65°04'59.2"	W 050°08'53.1"	0540048	7217987
AM020	N 65°05'20.1"	W 050°08'54.8"	0540017	7218633
AM021	N 65°06'42.3"	W 050°10'20.7"	0538862	7221163
Dykes noritiques d'Ameralik				
AM014	N 65°09'39.5"	W 049°56'41.9"	0549451	7226808
AM015	N 65°09'39.3"	W 049°56'27.0"	0549645	7226806
AM019	N 65°09'51.5"	W 049°56'41.4'	0549451	7227178
Bordures figées des dykes noritiques				
AM017	N 65°09'46.8"	W 049°56'00.7"	0549983	7227042
AM018	N 65°09'46.8"	W 049°56'00.7"	0549983	7227042

II.2.3. Les amphibolites de ~3.7 – 3.8 Ga de l'ISB

Les échantillons éoarchéens d'amphibolites étudiés proviennent tous de la branche Ouest de l'ISB. Ces roches ont été prélevées au cours des missions de terrain en 1999 et 2000 par M. Boyet et M. Rosing. Les affleurements les moins altérés ont été choisis pour l'échantillonnage ; ils montrent parfois des structures remarquablement préservées de laves en coussins et de métagabbros.

a. Les amphibolites du terrain Sud de l'ISB (~ 3800 Ma)

Une étude pétrographique détaillée sur ces échantillons peut être trouvée dans Nutman (1986) et uniquement les principales caractéristiques sont données ici. Les amphibolites du terrain Sud de l'ISB sont de couleur vert foncé à noire et sont caractérisées par une foliation sur l'affleurement. Des textures des laves en coussins sont encore visibles dans quelques affleurements. Les assemblages minéralogiques de plus haut grade métamorphique conservés contiennent de l'hornblende, du plagioclase (An > 50), du grénat et/ou du clinopyroxène. De la cummingtonite, du quartz et de la biotite peuvent également être présents. La présence de chlorite dans quelques échantillons reflète des conditions métamorphiques rétrogrades.

b. Les amphibolites du terrain Nord (~ 3700 Ma)

Le terrain Nord contient deux unités d'amphibolites distinctes : 1) les amphibolites à affinité tholéiitique d'arc à picritique et 2) les amphibolites appelées Garbenschiefer à affinité boninitique (Polat et al., 2003).

Les amphibolites à affinité tholéiitique d'arc à picritique sont de couleur vert foncé à noire. Elles sont caractérisées par une foliation marquée sur l'affleurement. Des structures de laves en coussins sont parfois conservées (Figure 4). Les observations sur lame mince ont permis la reconnaissance des textures de metagabbros. Les échantillons étudiés contiennent de l'amphibole verte, du plagioclase, des carbonates et de la biotite associée souvent à de l'ilmenite, du sphène et de l'épidote.

Figure 4. Structures de laves en coussins préservées dans quelques affleurements des échantillons d'amphibolites âgées de ~3700 Ma.

Les amphibolites de Garbenschiefer sont l'unité la plus importante et peuvent affleurer sur des épaisseurs de plus de 700 m dans l'ISB. Des structures de laves en coussins peuvent être reconnues sur des rares affleurements (Fig. 5). Rosing (1983) a réalisé une étude détaillée de cette unité et seulement les caractéristiques principales sont décrites ici. Les échantillons les moins hydratés et les moins altérés sont de couleur marron claire à

verdâtre clair. Les Garbenschiefers sont caractérisées par leurs teneurs élevées en Al - Mg et par leurs textures en gerbes d'amphiboles (Fig. 6) dues au développement des amphiboles riches en Mg (anthophyllite et gédrite). Elles contiennent aussi du plagioclase (An >70), du quartz, de la rutile et de la kyanite. Les roches plus altérées contiennent de l'hornblende, de l'ilménite, de la chlorite, de la muscovite, de la biotite, de la scapolite et des carbonates. Ces minéraux apparaissent en fonction de l'hydratation de ces roches lors des événements tardi-archéens à protérozoïques.

Figure 5. Structures de laves en coussins préservées dans quelques affleurements des échantillons des amphibolites Garbenschiefers âgées de ~3700 Ma.

Figure 6. Textures en gerbes d'amphiboles typiques des amphibolites de Garbenschiefer. Ces textures sont liées à l'apparition de l'anthophyllite et gédrite.

III. Systèmes radioactifs

III.1. Couples ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf

Les couples samarium-néodyme (Sm-Nd) et lutétium-hafnium (Lu-Hf) présentent l'avantage de pouvoir être utilisés à la fois comme chronomètres et comme traceurs géochimiques des processus magmatiques.

III.1.1. Radiochronomètres

Le samarium a aujourd'hui six isotopes (de masses 144, 147, 149, 150, 152 et 154) dont deux sont radioactifs: le ^{146}Sm s'est complètement désintégré et le ^{147}Sm a diminué d'environ 3%. La décroissance radioactive α de l'isotope ^{147}Sm en l'isotope ^{143}Nd permet d'utiliser le système Sm-Nd comme radiochronomètre. La désintégration du ^{147}Sm en ^{143}Nd est très lente avec une demi-vie[1] du ^{147}Sm de 106 Ga (soit l'âge de la Terre multiplié par un facteur ~23) et sa constante de désintégration ($\lambda_{147\mathrm{Sm}}$) est de 6.54×10^{-12} an^{-1} (Lugmair et Marti, 1978).

Le système Lu-Hf peut également être utilisé comme radiochronomètre. Le Lu comprend deux isotopes de masse 175 et 176, dont le ^{176}Lu qui se désintègre par émission β en ^{176}Hf avec une demi-vie de 35.7 Ga et une $\lambda_{176\mathrm{Lu}}$ de 1.865×10^{-11} an^{-1} (Scherer et al., 2001). Pour un fractionnement Lu/Hf et Sm/Nd équivalent, la demi-vie plus courte du ^{176}Lu par rapport au ^{147}Sm entraîne une croissance plus rapide de la signature isotopique radiogénique de l'Hf par rapport au Nd.

A l'échelle des temps géologiques, la transformation du ^{147}Sm en ^{143}Nd, et du ^{176}Lu en ^{176}Hf, est à l'origine des variations d'abondance des isotopes ^{143}Nd et ^{176}Hf relativement aux

[1] *Durée nécessaire pour diminuer de la moitié la quantité de nucléides parents*

autres isotopes du Nd et du Hf. Les compositions isotopiques du Nd sont par convention normalisées à l'isotope ^{144}Nd, et les compositions isotopiques de l'Hf sont quant à elles normalisées au ^{177}Hf. Ainsi, la diversité des rapports ^{143}Nd/^{144}Nd et ^{176}Hf/^{177}Hf entre les roches terrestres reflète respectivement leurs rapports chimiques Sm/Nd et Lu/Hf. Ces variations, de l'ordre de quelques milliers de ppm dans les roches terrestres, sont aisément détectables avec des instruments tels que les spectromètres de masse.

Pour tous les radiochronomètres, les conditions pour obtenir une datation correcte sont : 1) que le système isotopique ait évolué en système clos depuis l'événement que l'on souhaite étudier, 2) que les différents échantillons aient eu le même rapport ^{143}Nd/^{144}Nd ou ^{176}Hf/^{177}Hf lors de l'événement en question (roches cogénétiques et/ou minéraux synchrones de l'événement). Les échantillons étudiés ici sont des métabasaltes datés entre 3.2 Ga et 3.8 Ga et proviennent de la région d'Isua (Sud-Ouest du Groenland). Ces roches ont subi des épisodes de déformation, du métamorphisme de haut grade et du métasomatisme après leur mise en place, qui ont modifié leurs assemblages minéraux originels. Les systèmes sensibles à des processus des basses températures sont sujets à des perturbations ou réinitialisations. Les systèmes Lu-Hf et Sm-Nd sont les mieux adaptés pour l'étude de ces roches, puisqu'ils possèdent des températures de clôture très élevées qui varient selon la minéralogie des roches entre 600-800°C (Fig. 1).

Le système isotopique U-Pb dans les zircons est le seul à avoir une température de fermeture plus élevée que celle des systèmes Lu-Hf et Sm-Nd. Par contre, la plupart des roches étudiées ici sont des métabasaltes qui sont dépourvus des zircons, phase idéale pour les analyses U-Pb. Seuls les dykes cumulatives d'Ameralik portaient des zircons et ils ont été datés par cette méthode (Chapitre VI).

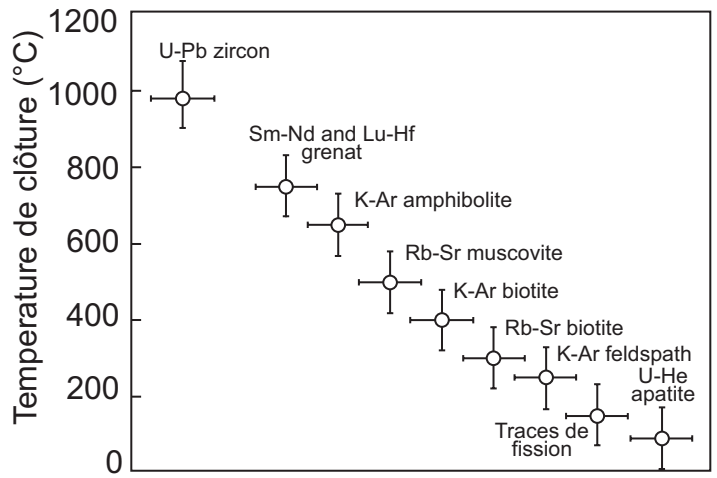

Figure 1. Température de clôture des différents systèmes isotopiques. Figure modifiée à partir d'Albarède (2009).

III.1.2. Traceurs de processus magmatiques

Le Sm, le Nd et le Lu appartiennent au groupe des terres rares (REE) tandis que le Hf fait partie des éléments à fort potentiel ionique (HFSE). Ces quatre éléments sont des éléments ***réfractaires*** puisqu'ils possèdent des températures de condensation élevées (> 1400°C). Condensés dès le début du refroidissement de la nébuleuse solaire il y a 4.56 Ga (Grossman et Larimer, 1974), ils ont été distribués en proportions égales dans les corps solides qui se sont par la suite accrétés pour former les planètes. Ces éléments ont également un comportement ***lithophile,*** puisqu'ils ont une affinité pour les phases silicatées. La formation des noyaux planétaires impliquant une ségrégation des éléments exclusivement sidérophiles n'a pas affecté les rapports Lu/Hf et Sm/Nd. En conséquence, toute variation des rapports Lu/Hf et Sm/Nd observés dans des échantillons terrestres, traduit l'influence de processus de différenciation au sein des réservoirs silicatés, plutôt que de processus de condensation dans la nébuleuse solaire ou liés à la formation du noyau terrestre.

Un avantage supplémentaire de ces deux couples, comparativement aux systèmes comme le Rb-Sr et U-Th-Pb, est qu'ils sont composés d'éléments ***immobiles***. Le Sm et le Nd tendent à se concentrer dans les phases minérales majeures des roches. La taille de ces minéraux les rend moins sensibles à l'érosion que les petits grains et limite la perte des ces éléments. En outre, le Nd radiogénique occupe le même site cristallographique que Sm, favorisant la conservation du Nd dans le minéral. Le Lu, la terre rare la plus lourde, est encore plus immobile que le Sm et le Nd puisque son rayon ionique est le plus petit. Finalement, le Hf est un élément très insoluble, ce qui est reflété par les teneurs très faibles de cet élément

dans l'eau de mer (McKelvey, 1994 ; Godfrey et al., 1996). Ces éléments sont donc relativement résistants à l'altération des roches en surface et aux autres processus géologiques qui pourraient les remobiliser.

Lors des processus magmatiques, Sm, Nd, Lu et Hf ont un comportement ***incompatible*** avec la phase solide (migration dans les liquides pendant la fusion, concentration dans les liquides au cours de la cristallisation). Toutefois, les compositions isotopiques en Hf et en Nd des basaltes océaniques montrent une corrélation positive (Fig. 2). De ce fait, les éléments fils (Hf et Nd) semblent être plus incompatibles que leurs pères (Lu et Sm) lors des processus magmatiques à basse pression. Les liquides formés par fusion partielle ou les liquides restants d'une cristallisation auront donc des rapports Sm/Nd et Lu/Hf toujours plus faibles que le solide résiduel.

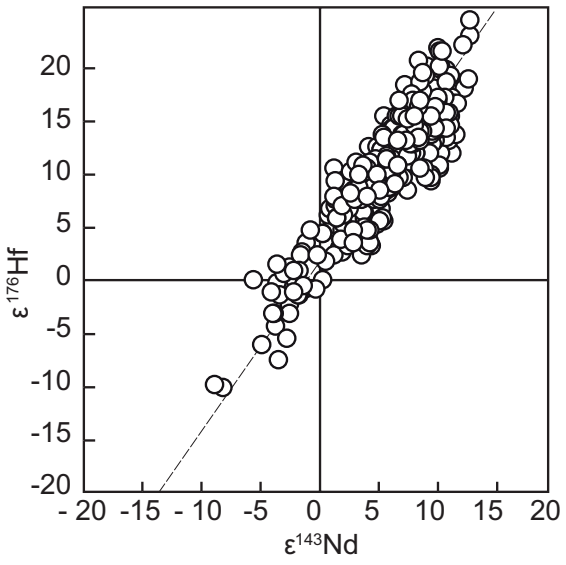

Figure 2. Compositions isotopiques initiales en Hf et en Nd de tous les basaltes océaniques. Figure modifiée à partir de Vervoort et al. (1999). La corrélation positive (r^2=0.79) de tous les basaltes océaniques (appelée mantle array) est expliquée par le comportement plus incompatible du Hf et du Nd, par rapport au Lu et au Sm.

Une exception à ce comportement « couplé » a été montrée par les études isotopiques combinées du Sm-Nd et Lu-Hf dans le dans les métabasaltes archéens du Groenland (Rizo et al., 2011, Boyet et al., 2003, Blichert-Toft et al., 1999). Ce découplage a pu être expliqué par l'implication d'une minéralogie stable à très haute pression traduisant une source profonde pour les métabasaltes. Dans ces conditions, le Hf devient plus compatible par rapport au Lu (Rizo et al., 2011, Chapitre V) ce qui entraîne le découplage des deux systèmes isotopiques.

III.1.3. Références ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf de la Terre silicatée

Les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf sont constitués des éléments réfractaires et lithophiles, qui sont pensés inertes à des processus de condensation dans la nébuleuse solaire ou liés à la formation des noyaux métalliques. En effet, la proportion des ces éléments dans différents groupes de chondrites est remarquablement constante, et il est admis qu'elle est représentative de celle du Système solaire. Pour cette raison, les compositions isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf des chondrites sont utilisées comme références pour la composition de la Terre silicatée.

Le modèle d'évolution d'une Terre non-différenciée est appelé ***CHUR*** (*Chondritic Uniform Reservoir*) d'après DePaolo et Wasserburg 1976. Les paramètres pour le ***CHUR*** du système ^{147}Sm-^{143}Nd ($^{147}Sm/^{144}Nd$ =0.1967 et $^{143}Nd/^{144}Nd$ =0.512638) de Jacobsen et Wasserburg (1980) ont été utilisés longtemps comme les valeurs de référence. De même, Blichert-Toft et Albarède (1997) ont estimé les valeurs de référence des chondrites pour le système ^{176}Lu-^{176}Hf ($^{176}Lu/^{177}Hf$=0.0332±2 et $^{176}Hf/^{177}Hf$=0.282772±29).

L'étude des systèmes isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf de Bouvier et al. (2008) sur des chondrites primitives de type 3 a révélé des valeurs chondritiques les plus précises que l'on possède aujourd'hui. Ces paramètres sont estimés à 0.1960±4 et 0.512630±11 pour le système ^{147}Sm-^{143}Nd, et 0.0336±1 et 0.282785±11 pour le système ^{176}Lu-^{176}Hf (Fig. 3). Ces valeurs ont été utilisées comme référence dans cette thèse.

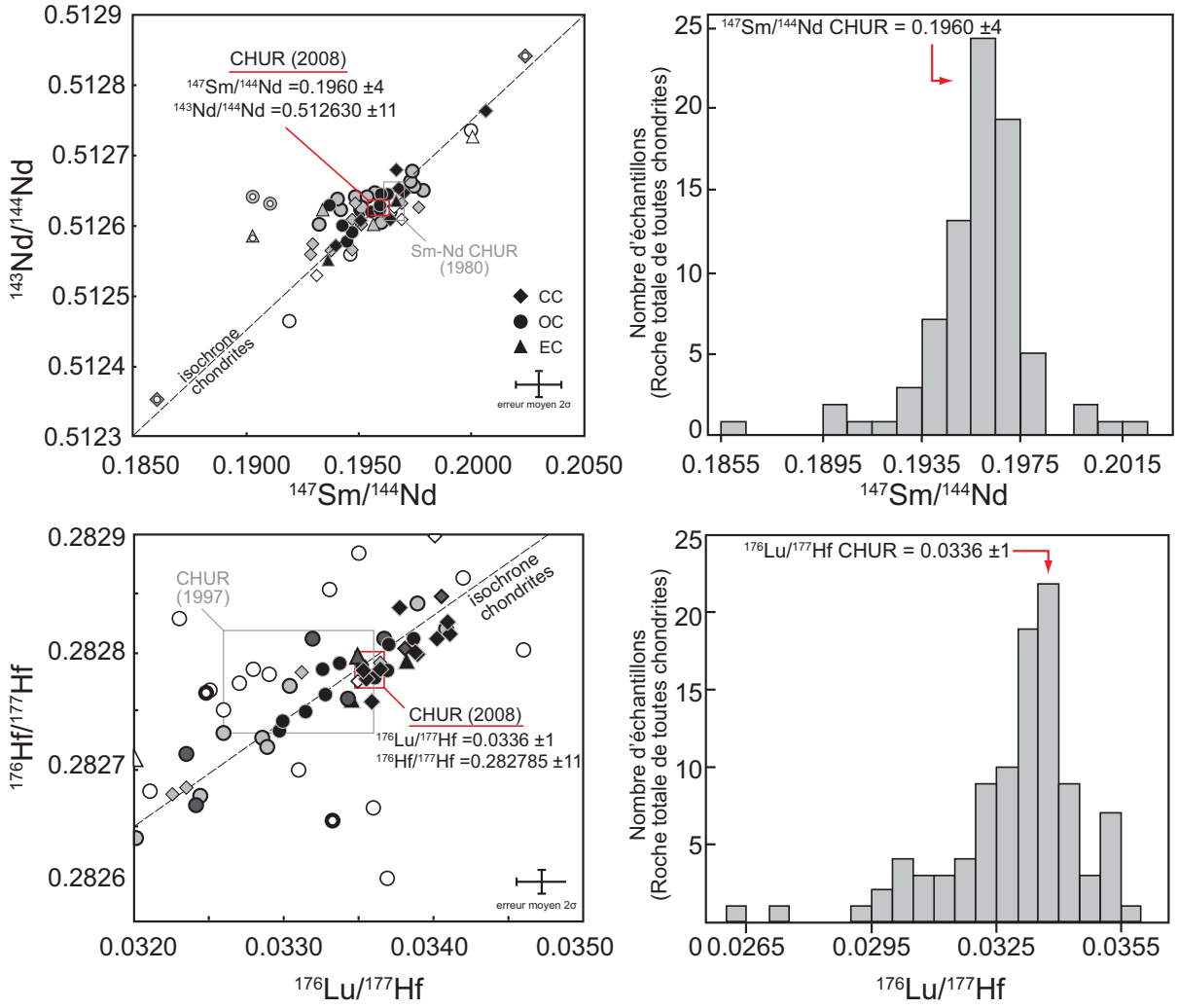

Figure 3. Paramètres ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf des chondrites. Les valeurs de Bouvier et al. (2008) des chondrites primitives de type 3 sont utilisés dans cette étude pour le modèle de référence du CHUR. Figures modifiées à partir de Bouvier et al. (2008).

III.2. Systématique ^{146}Sm-^{142}Nd

III.2.1. Particularité du système ^{146}Sm-^{142}Nd

Le ***^{146}Sm*** était un isotope radioactif du Sm, qui est aujourd'hui éteint. La Figure 7 montre l'évolution du rapport ^{142}Nd/^{144}Nd du ***CHUR*** de ***t0*** (âge de la Terre) à ***t*** (aujourd'hui). La courte période de désintégration du ^{146}Sm (68±7 Ma ; Kinoshita et al. (2012)), plus la faible abondance de départ de cette isotope (^{146}Sm/^{144}Sm = 0.0094±5 ; Kinoshita et al. (2012)), permettent théoriquement au système *^{146}Sm – ^{142}Nd* de tracer des épisodes de

différenciation ayant affecté un réservoir durant les ***premiers 500 Ma*** de l'histoire de la Terre (période avant ***t2*** sur la Figure 7). En pratique, la précision d'analyse actuelle (~5ppm) permet de détecter la production de ^{142}Nd radiogénique dans les roches terrestres avant ~ 4.2 Ga.

III.2.2. Rapport ^{142}Nd/^{144}Nd de la Terre silicatée

Vu leurs caractères réfractaires et lithophiles, le Sm et le Nd ont été répartis en égales proportions dans les différents corps planétaires et n'ont pas été affectés par la ségrégation des noyaux métalliques. De ce fait, les compositions chimiques Sm-Nd des chondrites sont considérées constantes et représentatives de la composition de la Terre silicatée (voir partie III.1.3). Néanmoins, il existe des petites différences isotopiques de l'ordre de dizaines de ppm entre les différents groupes de chondrites (Fig. 4).

Entre les différentes classes de météorites, les chondrites carbonées sont les plus proches de la composition de la photosphère solaire, et sont donc des potentiels candidates pour être le matériel qui s'est accrété pour former les planètes (Allègre et al., 1995c). Par contre, les résultats des mesures du ^{142}Nd/^{144}Nd de ces météorites ont montré des valeurs μ^{142}Nd très basses (jusqu'à -45ppm) par rapport aux échantillons terrestres (Boyet and Carlson, 2005). Toutefois, les déviations en ^{144}Sm par rapport au matériel terrestre suggèrent qu'elles ne représentent pas de bonnes références pour la composition isotopique Sm-Nd de la Terre silicatée (Andreasen and Sharma, 2006 ; Carlson et al., 2007).

A différence des météorites carbonées, les chondrites ordinaires ont des compositions isotopiques en Sm similaires aux échantillons terrestres. Ces météorites ont un ^{142}Nd/^{144}Nd ~20 ppm plus bas que la plupart des roches terrestres (Boyet and Carlson, 2005). Ces résultats impliquent que les échantillons terrestres analysés auraient évolué avec un rapport Sm/Nd 6% plus élevé que celui des chondrites. Cette différence est supérieure à l'écart sur le Sm/Nd mesuré des chondrites de 0.2% (Fig. 3**)**, et ne peut pas être expliquée par une variabilité nucléosynthétique dans la composition isotopique du Nd entre les différentes chondrites (Qin, L-P, 2011).

Les chondrites à enstatite pourraient représenter une grande partie du matériel primitif planétaire, puisque les compositions isotopiques en azote (Javoy, 1995), en oxygène (Clayton,

1984), en molybdène (Dauphas et al ., 2002), en chrome (Shukolyukov and Lugmair, 2004 ; Trinquier et al., 2007), en titane (Trinquier et al., 2009) et en nickel (Regelous et al., 2008) des ces météorites sont semblables à celles mesurées pour les échantillons terrestres. Récemment, Gannoun et al. (2011) (Annexe 2) ont mesuré des valeurs $^{142}Nd/^{144}Nd$ entre -18ppm et 3ppm par rapport au standard du Nd terrestre pour ces météorites. Les excès en ^{144}Sm reportés dans la même étude sont petits (correspondant à une correction de ~3ppm sur le $^{142}Nd/^{144}Nd$) et proches de la précision analytique. Si l'on estime que ces météorites ont joué un rôle important lors de l'accrétion de la Terre, la déviation en ^{142}Nd des chondrites par rapport aux échantillons terrestres serait de -10ppm.

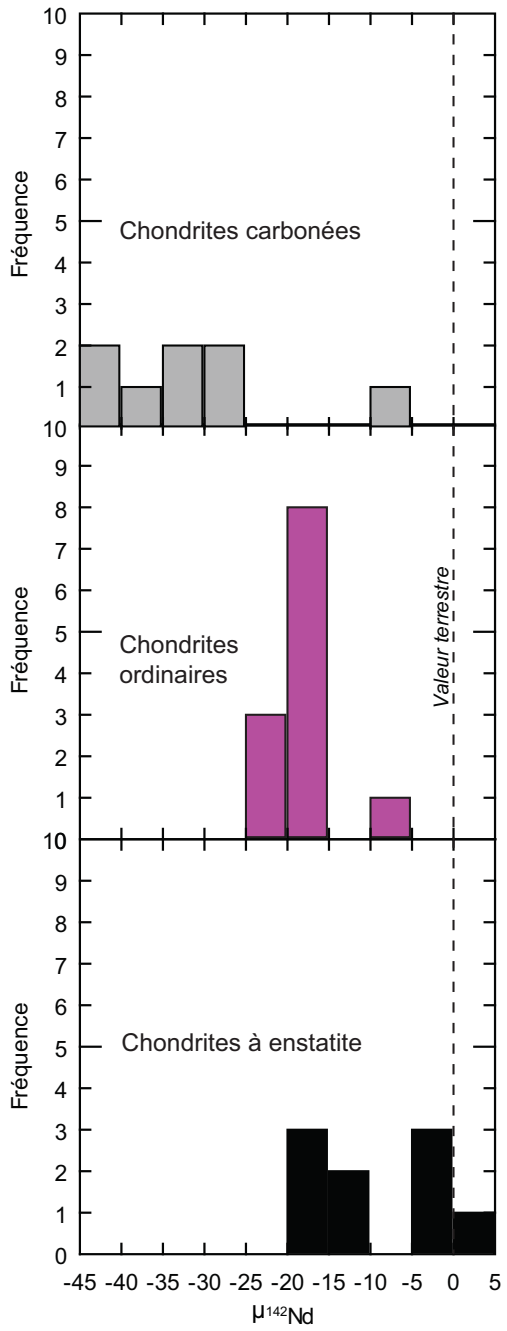

Figure 4. Compilation de données en ^{142}Nd de différents types de chondrites, comparées à la valeur ^{142}Nd des échantillons terrestres. Sources : Boyet and Carlson (2005) ; Carlson et al. (2007) ; Andreasen and Sharma (2006), Gannoun et al. (2011).

Les études récentes de Fitoussi et Bourdon (2012) comparent des isotopes de silice de différentes météorites avec ceux de la Terre, et proposent un modèle d'accrétion de la planète à partir d'un mélange à trois pôles de chondrites (chondrite ordinaire + deux classes de chondrites carbonées) avec un maximum possible de 15% de chondrite à enstatite. Comme mentionnée auparavant, les déviations en ^{144}Sm des chondrites carbonées par rapport au matériel terrestre suggèrent qu'elles ne représentent pas de bonnes références pour la composition isotopique Sm-Nd de la Terre silicatée. Toutefois, peu importe les proportions, tout matériel météoritique mesuré jusqu'à aujourd'hui montre des déficits en ^{142}Nd par rapport aux échantillons terrestres. Boyet et Carlson (2005) expliquent la différence entre le

$^{142}Nd/^{144}Nd$ des chondrites et des échantillons terrestres par un différenciation globale précoce il y a > 4.53 Ga, qui aurait formé un réservoir appauvri (EDR) et un réservoir enrichi (EER) en éléments incompatibles. Puisque différents efforts pour retrouver le EER ont été sans succès (Andreasen et al., 2008 ; Upadhyay et al., 2009 ; Murphy et al., 2010 ; Jackson and Carlson, 2012), toutes les roches accessibles proviendraient uniquement du EDR. Le EER serait soit caché et n'aurait jamais contribué au magmatisme de surface, soit perdu par érosion due aux impacts météoritiques lors de la phase terminale d'accrétion (Palme, 2003 ; O'Neill and Palme, 2008). Une interprétation alternative à la déviation dans l'abondance du ^{142}Nd entre les chondrites et les échantillons terrestres est que la Terre aurait pu avoir été formée à partir d'un matériel ayant un rapport Sm/Nd suprachondritique (Caro and Bourdon, 2010).

III.3. Notations

L'évolution isotopique des rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et/ou $^{176}Hf/^{177}Hf$ en système clos de n'importe quel échantillon peut être exprimée de la façon suivante :

$$\chi_{t0} = \chi_t - \gamma_t(e^{\lambda t} - 1)$$

Où χ_{t0} est le rapport isotopique au moment ***t0*** de la fermeture du système (ex. moment de cristallisation de la roche) ; χ_t le rapport isotopique à un instant ***t*** ; et γ_t le rapport chimique à un instant ***t***. Cette équation est simplement l'équation d'une droite dont la pente est et l'origine χ_{t0}. La pente de la droite définit l'âge des échantillons et l'origine donne leur rapport initial χ_{t0} au moment de la fermeture du système. Cette droite est appelée ***Isochrone*** (Figure 5).

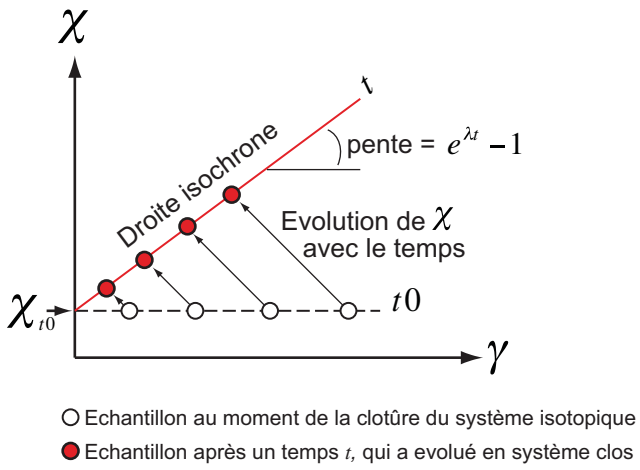

Figure 5. Diagramme isochrone (χ vs. γ). Les échantillons sont alignés selon une *droite isochrone*. La pente de cette droite défini l'âge de ces échantillons et l'ordonnée à l'origine son rapport χ_{t0} initial.

t = moment de mesure de l'échantillon

t0: moment de fermeture du système isotopique.

La modification du rapport Sm/Nd ou Lu/Hf par un événement donné (fusion partielle ou cristallisation fractionnée) est appelée ***fractionnement***. Le facteur de fractionnement f_R d'un échantillon (*ECH*) est exprimé de la façon suivante :

$$f_R = \left[\frac{(R)_{ECH}}{(R)_{CHUR}} - 1 \right]$$

Où *R* est le rapport chimique (Sm/Nd ou Lu/Hf), et *CHUR* est le réservoir de référence de composition chondritique (valeurs de Bouvier et al., 2008, voir partie III.1.3).

Afin de faciliter la lecture, les variations isotopiques des rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{176}Hf/^{177}Hf$ sont exprimées en unité epsilon (ε). Cette notation exprime la déviation relative entre la signature isotopique d'un échantillon *ECH* et celle du *CHUR* au même âge. Par exemple, le $\varepsilon^{143}Nd$ à un instant *t* s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon^{143}Nd_{(t)} = \left[\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_t^{ECH} - \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_t^{CHUR}}{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_t^{CHUR}} \right] \times 10^4$$

La Figure 6 montre l'évolution isotopique du ***CHUR*** pour le système ^{147}Sm-^{143}Nd. A l'instant ***T1***, le ***CHUR*** se différencie en deux réservoirs : 1) un réservoir enrichi en éléments incompatibles (faible rapport Sm/Nd) et 2) un réservoir appauvri en éléments incompatibles (fort rapport Sm/Nd), complémentaire du premier. Après l'évènement ***T1***, le rapport ^{143}Nd/^{144}Nd d'un échantillon sera différent de celui reporté sur la droite d'évolution du ***CHUR***. La différence entre le rapport ^{143}Nd/^{144}Nd d'un échantillon et le ^{143}Nd/^{144}Nd du ***CHUR*** est représentée par l'epsilon ***ε.*** A l'instant ***T2***, sans perturbation isotopique, un échantillon du réservoir appauvri (ou enrichi) aura la même signature isotopique que le réservoir dont il provient. Un réservoir enrichi en éléments incompatibles aura une signature $\varepsilon^{143}Nd_{(initial)}$ négative alors qu'un réservoir appauvri aura une signature $\varepsilon^{143}Nd_{(initial)}$ positive.

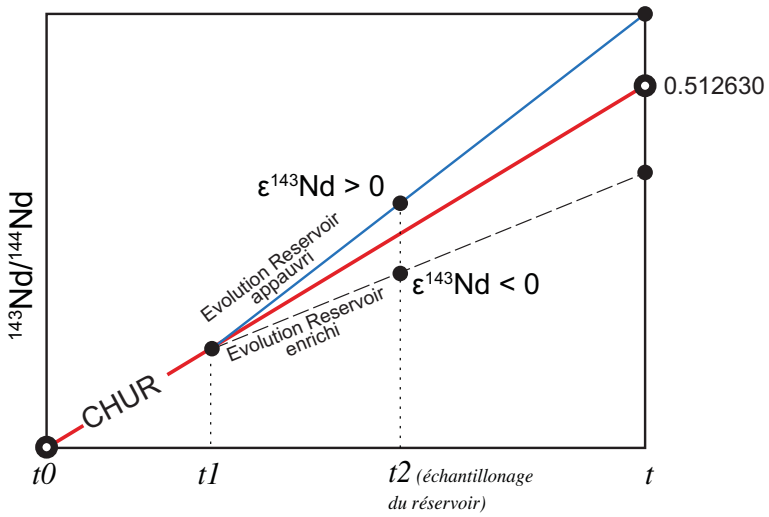

Figure 6. Evolution au cours du temps du CHUR (Chondritic Uniform Reservoir ; DePaolo and Wasserburg, 1976) pour le système ^{147}Sm-^{143}Nd. A *t1* un réservoir appauvri et un réservoir enrichi, complémentaires, sont ségrégués à la suite de la différenciation du CHUR. A *t2*, l'échantillonnage du réservoir appauvri ou enrichi donne son rapport isotopique aux échantillons (ε^{143}Nd positif ou négatif, respectivement).

Le rapport ^{142}Nd/^{144}Nd est comparé par convention à la valeur d'un standard de Nd terrestre (STD ; par exemple, le standard ***JNdi-1***). Ainsi, les roches actuelles ont par définition un $\varepsilon^{142}Nd = 0$. Les variations du rapport ^{142}Nd/^{144}Nd étant de l'ordre de dizaines de ppm, la formule pour le système ^{146}Sm – ^{142}Nd devient :

$$\mu^{142}Nd_{(t)} = \left[\frac{\left(\frac{^{142}Nd}{^{144}Nd}\right)_t^{ECH} - \left(\frac{^{142}Nd}{^{144}Nd}\right)_t^{STD}}{\left(\frac{^{142}Nd}{^{144}Nd}\right)_t^{STD}} \right] \times 10^6$$

La Figure 7 montre l'évolution du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ avec le temps. Un source hypothétique ($\mu^{142}Nd=0$) se différencie à l'instant ***t0*** en un réservoir enrichi en éléments incompatibles ($\mu^{142}Nd < 0$) et un autre appauvri en ces éléments ($\mu^{142}Nd > 0$). La valeur du $\mu^{142}Nd$ dépend de deux facteurs : le fractionnement $f_{Sm/Nd}$ et l'âge de l'évènement de différenciation. Pour un fractionnement Sm-Nd à un instant ***t0***, des anomalies en ^{142}Nd seront plus importantes avec un fractionnement Sm/Nd plus fort. De même, avec un $f_{Sm/Nd}$ égal, les anomalies en ^{142}Nd sont d'autant plus fortes que le fractionnement est précoce (***t0*** ou ***t1***). Finalement, un fractionnement entre le Sm et le Nd après 500 Ma (***t2***), n'aura aucun effet sur le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$, puisque le ^{146}Sm sera totalement désintégré.

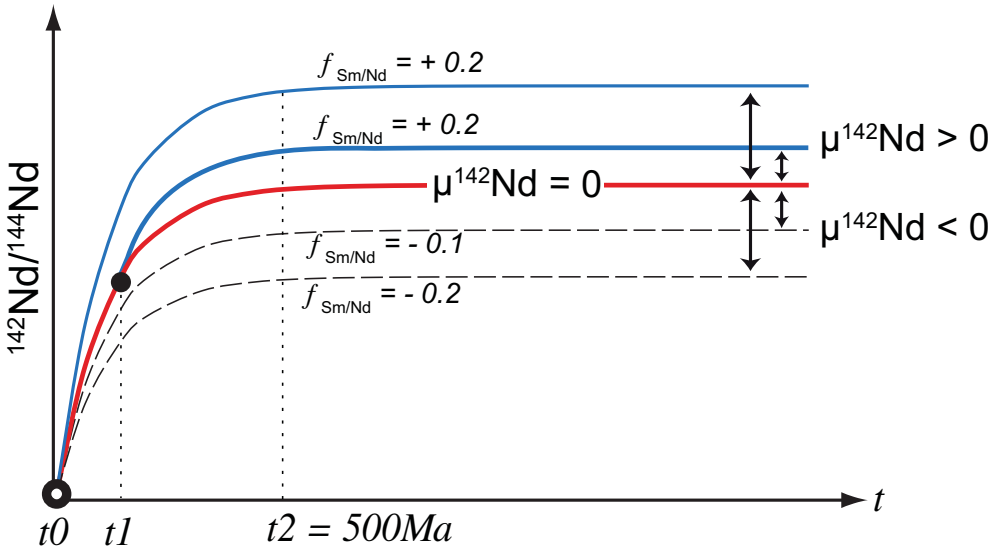

Figure 7. Evolution au cours du temps d'un réservoir terrestre ($\mu^{142}Nd=0$) pour le système ^{146}Sm-^{142}Nd. A un temps *t0* ce réservoir se différencie en un réservoir appauvri ($\mu^{142}Nd>0$) et un réservoir enrichi ($\mu^{142}Nd<0$) . Un $f_{Sm/Nd}$ plus fort induira des valeurs $\mu^{142}Nd$ plus importantes. A $f_{Sm/Nd}$ égal, une différenciation à *t1* induira des valeurs $\mu^{142}Nd$ moins importantes qu'à *t0*. Après 500 Ma (*t2)* une différenciation n'aura plus d'effet sur l'évolution du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$, parce que le ^{146}Sm s'est complètement désintégré.

IV. Méthodes analytiques

Cette thèse a permis le développement d'un protocole pour simultanément analyser trois systèmes isotopiques : ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf sur la même dissolution d'échantillon. L'analyse isotopique des trois systèmes sur la même dissolution permet de s'affranchir des incertitudes potentielles pouvant provenir des hétérogénéités de la poudre d'échantillons.

La préparation et l'analyse des échantillons pour les éléments majeurs, traces et isotopes de Sm-Nd ont été effectuées au Laboratoire de Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand (LMV). La préparation et l'analyse des isotopes Lu-Hf ont été réalisées à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS). Quatre étapes ont été nécessaires pour acquérir les données : 1) broyage des échantillons, 2) dissolution des poudres d'échantillons, 3) séparation chimique et 4) analyse.

Toutes les analyses ont été effectuées sur roche totale. Les acides utilisés pour la dissolution des échantillons sont les suivants:

- Acide Nitrique (HNO3, à concentration max. 16M).
- Acide Fluorhydrique (HF, à concentration max 29M).
- Acide Chlorhydrique (HCl, à concentration max. = 6M)
- Acide Perchlorique ($HCLO_4$, à concentration max = 11.6M)

Avant leur utilisation, les acides HNO_3, HF et HCL ont été distillés en infra-ébullition dans des vaisselles en téflon (Savillex®, France). L'$HCLO_4$ est acheté suprapur. De l'eau ultra-pure de résistivité égale à 18,2 MΩ.cm, obtenue par le procédé PURELAB® Classic (ELGA LabWater, UK) a été utilisée pour toutes les dilutions.

IV.1. Broyage

La première étape de préparation des échantillons est le broyage. Le broyage commence la rupture de liaisons silicatées de manière mécanique. Tous les échantillons sont concassés à l'aide d'un broyeur à mâchoires en acier. Ils sont ensuite broyés en fine poudre soit à l'aide d'un mortier et d'un pilon, soit par un broyeur à anneaux en agate. Pour éviter la contamination d'un échantillon à l'autre, entre chaque utilisation les différents broyeurs sont minutieusement nettoyés à l'air comprimé, puis à l'alcool. Avant de broyer un nouvel échantillon, quelques grammes de cet échantillon est broyé afin de nettoyer les broyeurs par « pré contamination ».

IV.2. Eléments majeurs

Les analyses en éléments majeurs ont été effectuées par M. Benbakkar. La dissolution des échantillons se fait par une fusion alcaline. Un mélange de 100 mg d'échantillon et 300 mg de métaborate de lithium ($LiBO_2$) est mis dans un creuset de graphite. Le creuset avec le mélange est par la suite placé dans un four à induction magnétique. Le métaborate de lithium permet d'abaisser le point de fusion de l'échantillon, qui fond complètement après 5 minutes à une température de 1000°C. On obtient ainsi une « perle » de fusion qui est versée dans l'acide nitrique (HNO_3) 1,5M immédiatement à la sortie du four. L'échantillon est ensuite agité à l'aide d'un agitateur magnétique, jusqu'à ce que la perle soit complètement dissoute. L'échantillon dissous est ensuite passé dans un « filtre sans cendres » à fin d'éliminer les particules de graphite. Enfin, une dilution de l'échantillon de 2000 fois est préparée par ajout d'eau distillée (milliQ).

L'humidité externe et interstitielle des échantillons est quantifiée par la « perte au feu ». Deux températures ont permis d'observer cette perte : à 110°C (humidité externe), et 1000°C (humidité interstitielle et volatile).

Les analyses d'éléments majeurs ont été effectuées sur un spectromètre d'émission atomique à source plasma à couplage inductif « ICP-AES » ULTIMA C (Jobin-Yvon 70). La somme des oxydes pour toutes les études réalisées donne en moyenne 99.8 ± 0,5 % poids. La précision de la mesure est de ≤ 1% pour tous les éléments. Le contrôle de qualité est vérifié avec le standard BHVO, la justesse étant d'environ 1% du poids pour les éléments majeurs, et de ≤ 8% du poids pour les éléments mineurs (TiO_2, MnO, P_2O_5).

IV.3. Eléments traces

La dissolution des poudres d'échantillons pour l'analyse des éléments traces et isotopes a été réalisée par une attaque acide qui brise les liaisons silicatées de façon chimique. Moins agressive que la fusion alcaline, l'*attaque acide* est préférée pour les analyses des éléments traces et isotopes, parce qu'on limite l'ajout d'éléments chimiques dans les échantillons (provenant par exemple du $LiBO_2$ pour la fusion alcaline) ce qui aurait pour effet d'augmenter les blancs. En fonction de la présence ou de l'absence de phases réfractaires dans les échantillons, l'attaque acide se fait en Savillex sur plaque chauffante (pour les échantillons sans phases réfractaires) ou en bombes chauffées dans un four (pour les échantillons avec des phases réfractaires).

Pour les échantillons traités en Savillex, environ 100 mg d'échantillon est dissous à l'aide d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique concentrés dans des proportions de 1:5. Les récipients fermés contenant les échantillons et le mélange d'acides sont placés sur une plaque chauffante à 120°C pendant trois jours. L'acide fluorhydrique est le seul capable de briser les liaisons silicatées, mais il a l'inconvénient de former facilement des complexes ou « fluorures » qui piègent facilement les terres rares. La température d'évaporation de l'HF étant plus basse que celle de l'HNO_3, les échantillons sont tout d'abord évaporés à 90°C, ce qui permet l'élimination préférentielle de l'HF et des volatils SiF_4. Par la suite, la température est montée à 120°C pour évaporer le HNO_3 restant. A ce stade, les poudres de roches totales se présentent sous la forme d'un résidu induré de couleur blanche (fluorures restants). Pour éliminer ces fluorures, les échantillons sont repris avec une dizaine de gouttes de HNO_3 16M, et sont évaporés à sec. On obtient ainsi des résidus de couleur jaune (sans fluorures).

Pour chaque série d'échantillons, deux standards (BHVO et BIR-1) systématiquement sont préparés de la même façon que les échantillons. Des béchers Savillex sans échantillons sont également soumis aux mêmes étapes de dissolution afin de pouvoir mesurer le blanc de chimie.

Les mesures d'éléments traces s'effectuent sur le spectromètre de masse à source plasma à couplage inductif ICP-MS Agilent 7500 au LMV de Clermont-Ferrand. Afin d'éviter la saturation des collecteurs de cette machine, les échantillons introduits sont dilués environ 4000 fois.

Tous les quatre échantillons, un blanc et deux standards (BHVO-2 et BIR-1) sont analysés. L'ICP-MS mesure un nombre de coups pour chaque masse voulue. Le nombre de coups est ensuite converti en concentration chimique pour les différents éléments à l'aide d'une calibration en utilisant un standard de concentration connue (BHVO-2). La contribution du blanc est soustraite des échantillons pour obtenir leur concentration réelle. Le standard BHVO-2 sert également à corriger la dérive instrumentale. La Figure 1 montre un exemple de dérive instrumentale obtenue pour une session d'analyses lors de la mesure du Nd pour le standard BHVO-2. On remarque qu'entre la première et la cinquième mesure la dérive n'est pas linéaire. Cette dérive est donc calculée pour chaque segment. En moyenne, la dérive est d'environ 10% pour cinq heures d'analyse.

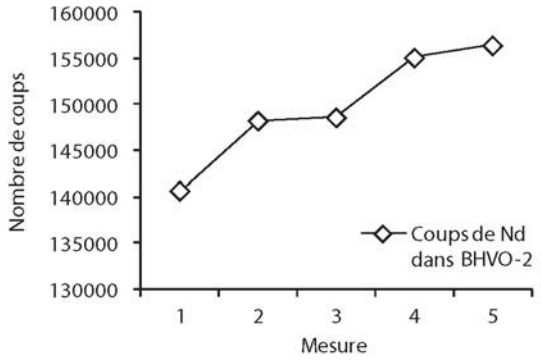

Figure 1. Dérive instrumentale de l'ICP – MS lors de la mesure du Nd dans le BHVO-2, pendant 5 heures d'analyse.

Le standard BIR-1 est utilisé pour comparer la justesse de nos mesures. Le Tableau 1 montre un exemple des concentrations mesurées pour le standard BIR-1, comparées aux valeurs certifiées. La justesse des éléments traces est généralement de 1 à 10% pour les terres rares, les HFSE, le Th et le Sr, et de 10-20% pour l'U et le Ta. La précision analytique est en général entre 1-7% pour les terres rares, les HFSE et le Sr, et entre 7-16% pour le Th, l'U, le Ta, et le La.

Tableau 1. Comparaison des valeurs mesurées du standard BIR–1 avec les valeurs certifiées, après correction du blanc et de la dérive instrumentale

Elément	Valeur du BIR-1 Certifiée (ppm) (USGS)	BIR-1 mesurés (ppm)								Moyenne BIR-1 (ppm)	Précision (%)	Justesse (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8			
Th	0.032 ± 0.004	0.042	0.039	0.030	0.036	0.030	0.030	0.031	0.030	0.034	14	5
U	0.01 ± 0.001	0.013	0.014	0.011	0.012	0.010	0.010	0.009	0.011	0.011	16	12
Nb	0.55 ± 0.05	0.54	0.54	0.55	0.53	0.53	0.52	0.54	0.54	0.54	1	3
Ta	0.0357 ± 0.0004	0.049	0.042	0.043	0.045	0.040	0.039	0.040	0.039	0.042	8	18
La	0.615 ± 0.021	0.68	0.64	0.84	0.66	0.61	0.60	0.60	0.61	0.65	12	6
Ce	1.92 ± 0.08	1.95	1.83	1.85	1.89	1.83	1.83	1.75	1.77	1.84	3	4
Pb	3.1 ± 0.3	3.2	3.3	3.4	3.5	3.1	3.1	3.1	3.1	3.2	5	5
Pr	0.37 ± 0.02	0.42	0.39	0.42	0.41	0.37	0.38	0.38	0.38	0.39	5	6
Sr	109 ± 2	103	101	103	103	103	101	101	102	102	1	6
Nd	2.38 ± 0.01	2.57	2.52	2.59	2.63	2.42	2.39	2.41	2.42	2.49	4	5
Zr	14 ± 0.1	13.3	13.1	13.4	13.3	13.2	13.2	13.2	13.4	13.3	1	5
Hf	0.582 ± 0.004	0.63	0.63	0.67	0.68	0.59	0.59	0.58	0.59	0.62	7	6
Sm	1.12 ± 0.02	1.16	1.18	1.21	1.22	1.11	1.08	1.11	1.12	1.15	5	3
Eu	0.53	0.54	0.56	0.59	0.59	0.53	0.52	0.53	0.53	0.55	5	3
Ti	5600 ± 500	5697	5788	5686	5156	5406	5640	5611	5587	5571	4	1
Gd	1.87 ± 0.04	1.80	1.83	1.91	1.92	1.94	1.91	1.93	1.94	1.90	3	1
Tb	0.36 ± 0.03	0.37	0.38	0.40	0.39	0.35	0.35	0.35	0.35	0.37	5	2
Dy	2.51	2.69	2.74	2.83	2.94	2.62	2.61	2.63	2.62	2.71	4	8
Y	15.6 ± 0.9	16.0	16.0	16.2	16.2	15.9	15.7	15.8	15.8	16.0	1	2
Ho	0.56 ± 0.05	0.59	0.62	0.63	0.65	0.58	0.57	0.58	0.58	0.60	5	7
Er	1.66	1.74	1.82	1.87	1.91	1.71	1.69	1.71	1.71	1.77	5	7
Tm	0.25 ± 0.03	0.26	0.28	0.28	0.29	0.25	0.25	0.26	0.26	0.27	6	8
Lu	0.25 ± 0.02	0.25	0.26	0.28	0.28	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	6	3
Yb	1.65	1.71	1.80	1.80	1.89	1.64	1.69	1.68	1.69	1.74	5	5

IV.4. Analyse conjointe des systèmes ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf

Cette thèse a permis le développement du premier protocole permettant l'étude simultanée de trois systèmes isotopiques : ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf. L'analyse isotopique de trois systèmes sur la même dissolution permet de s'affranchir des incertitudes potentielles pouvant provenir des hétérogénéités de la poudre d'échantillons. La Figure 2 illustre le schéma pour la préparation des échantillons.

Après la dissolution, l'échantillon doit être séparé en deux fractions et le protocole développé ici permet d'obtenir des fractions parfaitement homogènes sur lesquelles les trois systèmes isotopiques seront étudiés :

- La première fraction (~90%) servira à l'analyse isotopique du système ^{176}Lu-^{176}Hf et des isotopes du Nd. La variation du rapport ^{142}Nd/^{144}Nd dans les roches terrestres étant inférieure à 20 ppm, aucun traceur de Nd est ajouté pour ne pas avoir à corriger les rapports isotopiques. Par conséquent, on rajoute à cette première fraction seulement le traceur mixte ^{176}Lu-^{180}Hf.
- La deuxième fraction (~10%) servira à déterminer le rapport ^{147}Sm/^{144}Nd par dilution isotopique, et on y ajoute donc le traceur mixte ^{149}Sm-^{150}Nd.

Tous les échantillons ont été préalablement analysés pour les éléments traces afin d'estimer les quantités de traceur à ajouter. Les Tableaux 2 et 3 montrent les compositions des traceurs utilisés dans cette étude.

La préparation des échantillons pour l'analyse isotopique se déroule en deux étapes principales: 1) pesée et dissolution de l'échantillon et 2) séparation et purification des éléments Sm, Nd, Lu et Hf.

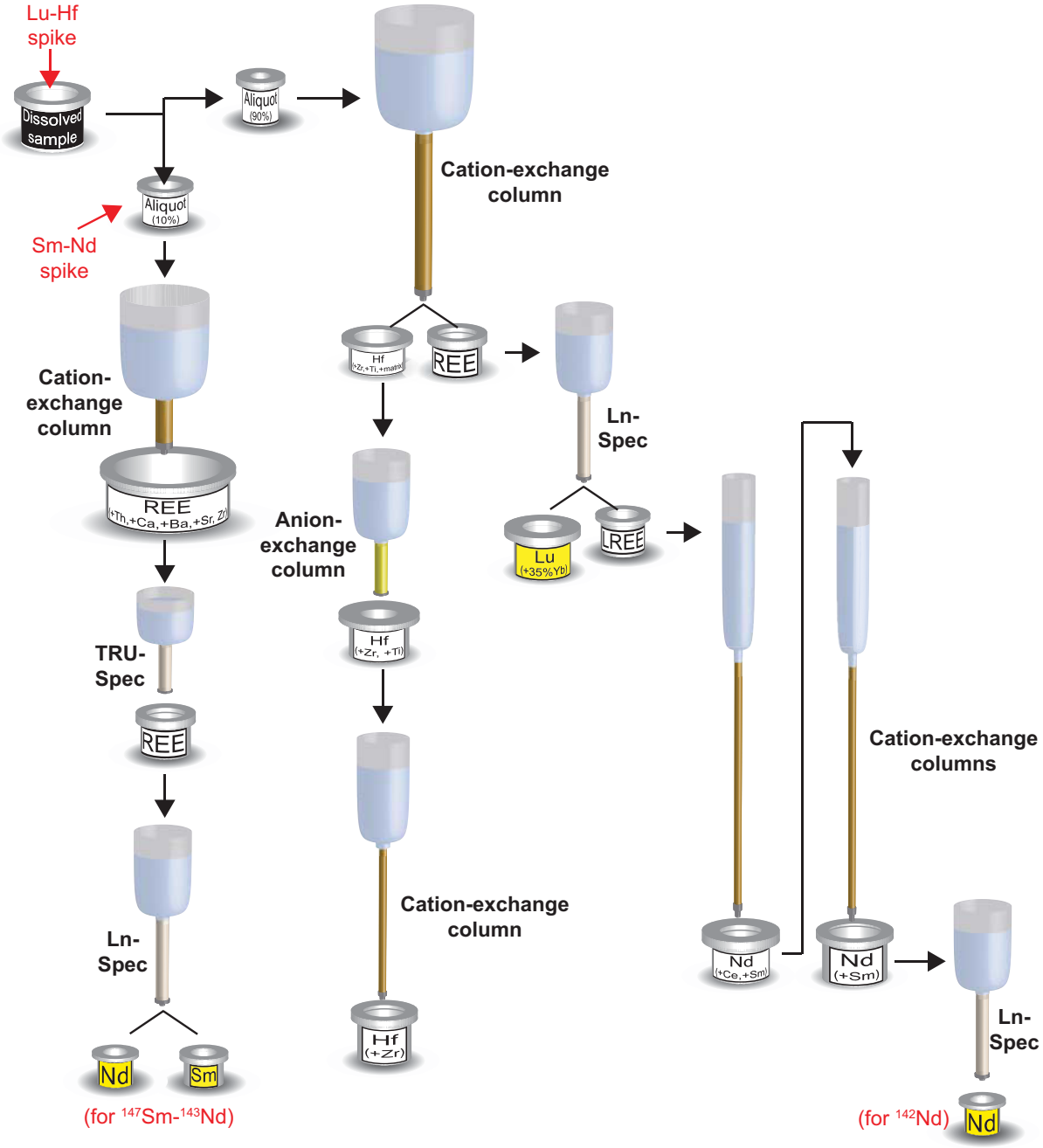

Figure 2. Schéma pour la préparation des échantillons pour l'analyse conjointe des systèmes ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf.

IV.4.1. Pesée et dissolution des échantillons

Les analyses isotopiques pour l'étude du ^{142}Nd requièrent une précision inférieure à 5 ppm. Pour pouvoir analyser chaque échantillon deux fois, il est nécessaire d'avoir un minimum de 500 ng de Nd sur le filament. La quantité de poudre d'échantillon utilisée est par conséquent fonction de la teneur en Nd de l'échantillon. Par contre, un maximum de 350 mg de poudre est dissous pour ne pas surcharger les colonnes d'échange cationique. La pesée de l'échantillon se réalise dans des bombes en Téflon de 23 ml à fond hémisphérique. Le traceur ^{176}Lu-^{180}Hf est directement ajouté à la poudre en fonction de la concentration en Hf de l'échantillon (~130 mg de traceur pour 1µg estimé de Hf). En vue des analyses ^{142}Nd, on ne rajoute pas de traceur Sm-Nd. Le traceur ^{149}Sm-^{150}Nd sera ajouté après l'attaque sur une aliquote représentant environ 10% de l'échantillon.

Les phases accessoires réfractaires telles que le zircon et la baddeyleite contiennent une quantité importante d'Hf. Ces phases sont réputées pour leur grande résistance vis-à-vis des agents chimiques et sont donc difficiles à dissoudre. La dissolution des échantillons se fait en conséquence avec un mélange d'acides concentrés HF:HNO3 dans des proportions 10:1, dans des bombes en téflon insérées elles-mêmes dans des capsules d'acier. Les bombes sont placées dans une étuve à une température de 160°C pendant une semaine. Puisque cette température est supérieure au point d'ébullition d'HF, l'attaque se produit donc en milieu gazeux sous pression, ce qui est plus efficace qu'une attaque à pression ambiante.

Leur contenu est ensuite récupéré et évaporé à sec. Les échantillons sont ensuite traités avec du $HClO_4$ pour éliminer la formation potentielle des fluorures. Par la suite, les échantillons sont repris en HCL 6M et remis dans les bombes au four pendant trois jours à 160°C. Pour assurer l'homogénéisation des échantillons, on ajoute de l'H_2O_2 à l'HCL 6M afin de réduire le Cr qui est généralement abondant dans les échantillons mafiques. On obtient de cette façon une solution homogène et limpide.

Comme on ne doit pas ajouter de traceur pour les analyses de ^{142}Nd, on prend une aliquote d'environ 10% de l'échantillon pour les analyses ^{147}Sm-^{143}Nd, à laquelle on rajoute le traceur ^{149}Sm-^{150}Nd (360 mg de traceur pour 2 µg de Nd). Pour assurer l'équilibre entre l'échantillon et le traceur, les aliquotes sont évaporées à sec, puis reprises en acide HNO_3 concentré et placées, Savillex fermé, sur une plaque chauffante pendant environ douze heures.

IV.4.1.1. Composition des traceurs utilisés

Un traceur isotopique (ou « spike ») est une solution artificiellement enrichie en un isotope donné. Donc, l'ajout d'un traceur à un échantillon modifie ses rapports isotopiques. Connaissant la quantité de traceur ajoutée et sa composition isotopique, ainsi que le rapport de référence naturel (rapport stable), la variation du rapport naturel induite par le traceur permet de calculer la concentration de l'élément naturel dans le mélange.

Les traceurs ^{149}Sm-^{150}Nd et ^{176}Lu-^{180}Hf utilisés dans cette étude sont ceux en usage au laboratoire de l'ENS depuis de nombreuses années. Leurs compositions isotopiques sont reportées dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 2. Caractéristiques du traceur mixte ^{149}Sm-^{150}Nd

Isotope traceur	**Concentration en isotope traceur (µmoles.g^{-1})**
^{149}Sm	2.66833E-10
^{150}Nd	1.78078E-10

Composition isotopique du traceur ^{150}Nd

Rapports Isotopes Nd	^{142}Nd/^{144}Nd	^{143}Nd/^{144}Nd	^{145}Nd/^{144}Nd	^{146}Nd/^{144}Nd	^{148}Nd/^{144}Nd	^{150}Nd/^{144}Nd
	0.836735	0.489796	0.428571	0.897959	0.755102	199.673469

Composition isotopique du traceur ^{149}Sm

Rapports Isotopes Sm	^{144}Sm/^{149}Sm	^{147}Sm/^{149}Sm	^{148}Sm/^{149}Sm	^{150}Sm/^{149}Sm	^{152}Sm/^{149}Sm	^{154}Sm/^{149}Sm
	0.000307	0.003279	0.005225	0.005635	0.006865	0.003279

Tableau 3. Caractéristiques du traceur mixte ^{176}Lu-^{180}Hf

Isotope traceur	**Concentration en isotope traceur (µmoles.g^{-1})**
^{176}Lu	0.118838
^{180}Hf	0.044856

Composition isotopique du traceur ^{176}Lu

Rapports Isotopes Lu	^{176}Lu/^{175}Lu
	1.107600

Composition isotopique du traceur ^{180}Hf

Rapports Isotopes Hf	^{174}Hf/^{177}Hf	^{176}Hf/^{177}Hf	^{178}Hf/^{177}Hf	^{179}Hf/^{177}Hf	^{180}Hf/^{177}Hf
	0.012425	0.246966	2.671477	2.854395	383.337270

IV.4.1.2. Attaques acides pour duplicatas ^{142}Nd

Les rapports $^{142}Nd/^{144}Nd$ mesurés dans les échantillons ont été dupliqués de deux à trois fois sur différentes attaques. Puisque le Nd est un élément qui se concentre principalement dans les phases majeures des roches, une attaque sous pression ambiante suffit généralement à dissoudre les minéraux d'intérêt. La quantité de poudre d'échantillon attaquée est fonction de la teneur en Nd de l'échantillon. Elle est déterminée de façon à pouvoir extraire environ 500 ng de Nd par échantillon.

La pesée se réalise dans des béchers en téflon Savillex de 15 ml à fond hémisphérique. La dissolution de l'échantillon se fait avec un mélange d'HNO_3 et d'HF concentrés dans des proportions 1:5. Le bécher téflon fermé est placé sur une plaque chauffante à une température de 120°C pendant deux jours. A l'ouverture du bécher, 3 ml de HNO_3 7M et 200 µl de $HClO_4$ sont ajoutés à la solution, qui est par la suite mise à évaporer à 85°C. Le $HClO_4$ a une température d'évaporation supérieure à 200°C, ce qui permet aux acides HF et HNO_3 de s'évaporer en premier. L'ajout d'HNO_3 moins concentré favorise l'évaporation du HF avant le HNO_3. Le $HClO_4$ et HNO_3 permettent ainsi d'éviter la formation des fluorures qui sont susceptibles de retenir les éléments traces.

L'échantillon sec est ensuite repris avec 5 ml de HCl 6N et laissé dans le Savillex fermé pendant douze heures, sur plaque chauffante à 75°C. On obtient de cette façon une solution homogène et limpide.

IV.4.2. Purification des éléments Sm, Nd, Lu et Hf

IV.4.2.1. Séparation chimique pour l'étude du système ^{147}Sm-^{143}Nd

Afin d'analyser le Sm et le Nd, il est nécessaire de procéder à une séparation chimique de ces deux éléments et de les isoler l'un de l'autre en raison des interférences de masse possibles.

Le protocole suivi pour la séparation du Sm et du Nd est décrit en détail par C. Pin (1997). Trois colonnes sont utilisées :

- Une colonne d'échange cationique qui permet la rétention et donc la séparation des éléments majeurs.
- Une colonne Tru.Spec qui contient une résine qui permet de séparer les éléments trans-uraniques, Th, U ainsi que Ba, des terres rares.
- Une colonne Ln.Spec permet de séparer et récupérer le Sm et le Nd.

Un résumé de la procédure suivie est reporté dans le Tableau 4. Pour vérifier que la dissolution de l'échantillon soit bien complète, tous les échantillons sont centrifugés quelques minutes avant d'être déposés sur les colonnes. De même, des blancs d'analyse ont été produits à chaque séparation pour contrôler la pureté des acides. Bien que les colonnes soient soigneusement lavées après chaque utilisation, les blancs permettent aussi d'étudier un éventuel effet de mémoire des colonnes après plusieurs utilisations.

Tableau 4. Schéma de séparation sur colonne cationique AG50X4 (2ml)

Etape	**Acide et Volume**	**Eléments élués**
Conditionnement	2x2ml mélange HNO3 5M + HF 0.1M	
Chargement de l'échantillon	2ml HCl 1.25M	
Rinçage	6.5ml HCl 1.25M	Fe, éléments majeurs (Na, K, Ti, Mn, Mg), U
Elution des terres rares	5 ml mélange HNO3 5M + HF 0.1M	Terres rares légères et Th, Ca, Ba, Sr, et Zr
Schéma de séparation sur colonne TRU.Spec		
Etape	**Acide et Volume**	**Eléments élués**
Conditionnement	2x0.5ml HNO3 2M	
Chargement	1.5ml HNO3 2M	
Rinçages	2x0.5ml HNO3 2M 3ml HNO3 2M	
Elution des LREE	2 ml HNO3 0.05M	Terres rares legères
Schéma de séparation sur colonne LN.Spec		
Etape	**Acide et Volume**	**Eléments élués**
Conditionnement	1ml HCl 0.25N	
Chargement	0.1ml HCl 0.25N	
Rinçage	2.9ml HCl 0.25N	La, Ce
Elution du Nd	1.9ml HCl 0.25N	Nd, Pr
Rinçage	0.2ml HCl 0.25N	Aucun
Rinçage	0.5ml HCl 0.75N	Aucun
Elution du Sm	1.1ml HCl 0.75N	Sm, Eu

IV.4.2.2. Spectrométrie de masse pour l'analyse du système ^{147}Sm-^{143}Nd

L'analyse isotopique du Sm et du Nd a été réalisée à l'ENS par spectrométrie de masse à source plasma et multicollection (MC-ICP-MS) et au LMV par spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS). L'analyse se fait en multi-collection statique sur cages de Faraday, selon le positionnement des cages indiqué dans les Tableaux 5 et 6.

Tableau 5. Configuration des collecteurs du spectromètre pour l'analyse du Sm MC-ICP-MS

Cage	L1	AX	H1	H2	H3	H4	H5
Masse	145	146	147	148	149	150	152
Élément mesuré	Nd	Nd	Sm	Nd Sm	Sm	Nd Sm	Sm Gd

Configuration des collecteurs du spectromètre pour l'analyse du Nd MC-ICP-MS

Cage	L2	L1	AX	H1	H2	H3	H4	H5
Masse	142	143	144	145	146	147	148	150
Élément mesuré	Ce Nd	Nd	Nd Sm	Nd	Nd	Sm	Nd Sm	Nd Sm

Tableau 6. Configuration des collecteurs du spectromètre pour l'analyse du Sm TIMS

Cage	L4	L3	L2	L1	AX	H1	H2	H3	H4
Masse	146	147	148	149	150	152	153	154	156
Élément mesuré	Nd	Sm	Nd Sm	Sm	Sm	Sm	Eu	Sm	Gd

Configuration des collecteurs du spectromètre pour l'analyse du Nd TIMS

Cage	L2	L1	AX	H1	H2	H3	H4
Masse	143	144	145	146	147	148	150
Élément mesuré	Nd	Nd Sm	Nd	Nd	Sm	Nd Sm	Nd Sm

Pour les analyses effectuées par MC-ICP-MS, chaque mesure isotopique de Sm correspond à la moyenne de 30 rapports mesurés, avec un temps d'intégration de 20 secondes. Les mesures isotopiques du Nd correspondent à la moyenne de 70 rapports mesurés, avec un temps d'intégration de 30 secondes. Les mesures isotopiques du Nd ont été faites en deux blocs de 35 rapports.

Les analyses effectuées par TIMS, chaque mesure isotopique de Nd représente la moyenne de 140 rapports, découpés en 14 blocs de 10 rapports. Les mesures isotopiques du

Sm représentent la moyenne de 90 rapports mesurés découpés en 9 blocs de 10 rapports. Le temps d'intégration pour chaque rapport mesuré est de 8 secondes.

Entre chaque bloc, les instruments mesurent le bruit de fond et centrent les pics d'intensité du signal sur le milieu de chaque cage.

Justesse et reproductibilité

La justesse et la reproductibilité des valeurs sont contrôlées par un standard (JNdi-1) qui est mesuré chaque 2 à 3 échantillons. La moyenne des valeurs mesurées du JNdi-1 pour le rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ de Rizo et al. (2011) est de 0.512107 ± 0.000007 et de 0.512103 ± 0.000007 pour la session analytique du Chapitre VI, avec une reproductibilité inférieure à 11 ppm pour les deux sessions. Ces valeurs correspondent à la valeur de 0.512115 ± 0.000007 publié par Tanaka et al. (2000) et donc aucune correction ne s'est avérée nécessaire.

Blanc d'analyse

Un blanc d'analyse a été mesuré à chaque étape de la séparation chimique pour détecter et quantifier les apports de Sm et de Nd qui ne proviennent pas des échantillons, mais des éventuelles pollutions. Les résultats de ces mesures révèlent un blanc inférieur à 60 pg de Nd et d'environ 20 pg pour le Sm. Compte tenu que l'on mesure au minimum 150 ng de Nd et 70 ng de Sm, et que le blanc équivaut à < 0.05% de l'échantillon, l'influence du blanc est considérée négligeable sur la mesure.

IV.4.2.3. Séparation chimique du Lu, Hf et Nd

En vue de l'analyse isotopique du Lu, Hf et Nd par spectrométrie de masse, il est nécessaire de procéder à une séparation chimique de ces trois éléments des éléments matriciels ainsi que de les isoler les uns des autres.

La méthode utilisée pour la séparation de l'Hf et sa purification a été décrite en détail dans Blichert-Toft et al., 1997 et seulement une brève description résumant la procédure sera donnée dans cette étude.

En raison des interférences isobariques du Ce et du Sm avec les isotopes ^{142}Nd, ^{144}Nd, ^{148}Nd et ^{150}Nd, il est nécessaire d'effectuer une séparation parfaite du Ce et du Sm pour l'étude du ^{142}Nd. La méthode utilisée est celle développée par Boyet et al., 2003 avec quelques modifications qui ont permis une meilleure purification du Nd.

a. Séparation chimique de l'Hf et des REE

On utilise une première colonne contenant une résine cationique pour séparer l'Hf (et les autres HFSE) et les terres rares des échantillons. Après avoir conditionné la résine dans un acide HCL 1M, on dissout et l'on charge l'échantillon à l'aide de HCL de même concentration avec quelque µl d'HF. L'hafnium étant compatible avec l'acide HF, celui-ci ne se fixera pas à la résine, contrairement aux REE. Une faible quantité d'acide HF permet donc d'extraire l'Hf de la résine. La fraction de REE est ensuite extraite avec HCL 6M. Les caractéristiques de la colonne utilisée ainsi que le schéma d'élution sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Schéma de séparation sur colonne cationique AG50W-X8 (200 à 400 mesh)
Résine = 200 mg AG50- X8. Dimension colonne : H=13.5 cm, D= 0.8 cm.

Etape	Acide et Volume
Conditionnement	21ml HCl 1M
Chargement et récupération Hf	4ml HCl 1M + 50µl HF 4M
Récupération Hf	6ml HCL 1M : HF 0.1M
Elution des éléments majeurs	33ml HCl 2.5M
Elution des REE	20ml HCl 6N

Après la récupération de l'Hf par les colonnes cationiques, il est purifié à l'aide d'une colonne anionique (*colonne Hf 1*) suivie par une colonne cationique pour enlever le Ti (*colonne Hf 2*).

Colonne Hf 1

On utilise d'abord une résine anionique pour purifier la fraction d'Hf des éléments majeurs résiduels. Le conditionnement et le chargement de l'échantillon se font avec un acide composé d'un mélange HF-HCL. Le HF permet la dissolution et le maintien du Hf, du Zr et du Ti sur la résine, et le HCL dilué aide à mettre en solution tout ce qui n'est pas HFSE. On libère ensuite le Hf, le Zr et le Ti par l'ajout d'HCL 6N sur la résine. Les caractéristiques de la colonne utilisée ainsi que le schéma d'élution sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Schéma de séparation sur colonne anionique AG1-X8 (100 à 200 mesh)
Résine= 2ml / Dimension colonne : H=4 cm, D= 0.8 cm.

Etape	Acide et Volume
Conditionnement	10ml HCl 0.5M : HF 0.5M
Chargement	1ml HCl 0.5M : HF 0.5M
Rinçage et élution des éléments majeurs résiduels	20ml HCl 0.5M : HF 0.5M
Elution Hf-Zr-Ti	6ml HCL 6N

Colonne Hf 2

Le but de cette colonne est d'enlever le Ti et le Cr qui réduisent la transmission du Hf pendant les analyses au MC-ICP-MS. On utilise une colonne de résine cationique pour la purification du Hf. Avant d'être chargé sur la colonne, l'échantillon est traité à l'H_2O_2 pour complexer et oxyder le Ti et le Cr, en $Ti(H_2O_2)_x$ et CrO^{4+} respectivement. On conditionne la résine et on charge l'échantillon dans l'acide HCL+H_2O_2. L'élution du Hf et Zr est réalisée avec un mélange d'acide HCL et HF. Les caractéristiques de la colonne ainsi que le schéma d'élution sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Schéma de séparation sur colonne cationique AG50W-X8 (200 à 400 mesh)
Résine= 2ml / Dimension colonne : H=12 cm, D= 0.45 cm.

Etape	Acide et Volume
Conditionnement	8ml HCl 2.5M
Chargement	0.3ml HCl 2.5M+ H2O2
Rinçage et élution de Ti	5.4ml HCl 2.5M + H2O2
Elution Hf-Zr	5ml HCL 2.5N: HF 0.3M

b. Séparation chimique des LREE et du Lu

Au cours de cette étude, une colonne de résine Ln-Spec a été calibrée pour séparer la fraction du Lu et du Nd (pour l'analyse isotopique du ^{142}Nd). La séparation des deux fractions s'est effectuée en faisant varier la molarité de l'acide HCL. Le conditionnement de la résine, le chargement et la récupération de la fraction du Nd se font en HCL 0.2M. Le passage d'acide HCL 0.5M permet d'éliminer les terres rares moyennes et quelque lourdes (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). On récupère ensuite le Lu avec ~35% d'Yb avec du HCL 6N. La présence d'Yb permet de calculer in situ le biais en masse du spectromètre de masse, d'où l'intérêt de garder une certaine quantité d'Yb dans la fraction de Lu. La fraction de Nd quant à elle doit être séparée du Sm et du Ce par trois autres colonnes pour des analyses en ^{142}Nd (voir partie ***IV.4.2.5***).

La calibration de la colonne est montrée sur la Figure 3. Les caractéristiques ainsi que le schéma d'élution sont présentés dans le Tableau 10.

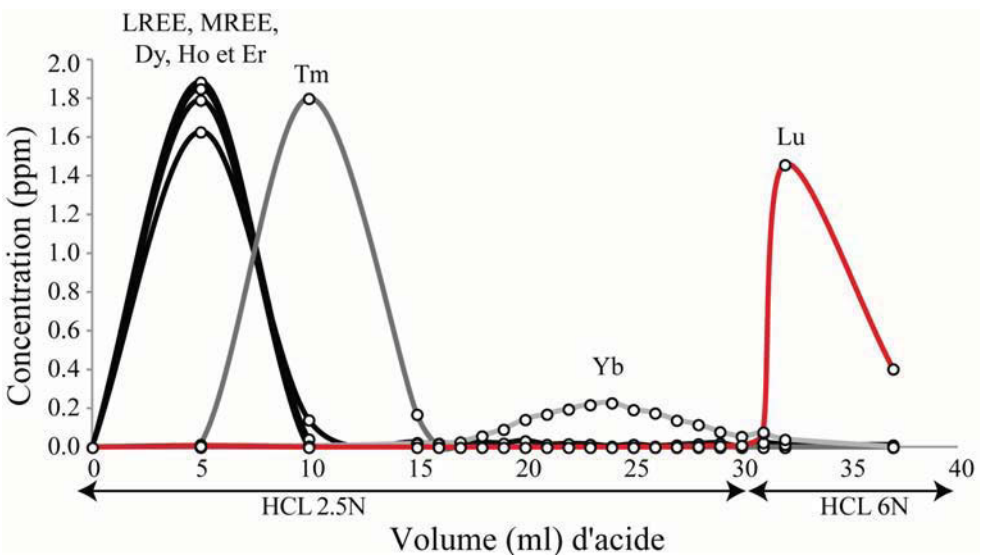

Figure 3. Calibration de colonne Ln pour la séparation du Lu + 35% d'Yb des autres REE. LREE : terres rares legeres (La → Nd). MREE : terres rares moyennes (Sm→ Tb). Mesure des concentrations réalisé à l'ICP-MS.

Tableau 10. Schéma de séparation sur colonne Ln
Résine = Ln.Spec 400mg/ Dimension colonne : H= 4cm, D= 0.8 cm.

Etape	Acide et Volume
Conditionnement	3ml HCl 0.2M
Chargement	0.25ml HCl 0.2M
Rinçage	0.3ml HCl 0.2M
Elution LREE (La, Ce, Pr)	6.0ml HCl 0.2M
Elution Nd	6.5ml HCl 0.2M
Elution Sm	3.5ml HCl 0.5M
Elution MREE + HREE (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)	25ml HCL 2.5M
Elution Yb+Lu	10ml HCL 6M

IV.4.2.4. Spectrométrie de masse pour l'analyse du ^{176}Lu-^{176}Hf

Les isotopes du Lu et du Hf ont été analysés sur le spectromètre de masse à source plasma et multicollection *Nu 500* de l'ENS Lyon selon le protocole établi par Blichert-Toft et al. (1997). L'analyse se fait en multicollection statique sur cages de Faraday, selon le positionnement des cages indiqué dans le Tableau 11 et Tableau 12.

Tableau 11. Configuration des collecteurs du Nu 500 pour l'analyse du Lu

Cage	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4
Masse	169	171	172	173	174	175	176	177
Elemént mesuré	Tm	Yb	Yb	Yb	Yb Hf	Lu	Lu Yb Hf	Hf

Tableau 12. Configuration des collecteurs du Nu 500 pour l'analyse de l'Hf

Cage	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4	H5
Masse	173	175	176	177	178	179	180	181	183
Elemént mesuré	Yb	Lu	Yb Lu Hf	Hf	Hf	Hf	Hf Ta W	Ta	W

Les effets du biais de masse instrumental sont corrigés par une loi exponentielle. Par contre, comme le Lu ne possède que 2 isotopes, ce biais ne peut pas être corrigé à un rapport constant lors des mesures isotopiques. Par conséquent, il est corrigé grâce à la mesure des rapports isotopiques de l'Yb et la valeur du rapport $^{176}Yb/^{171}Yb = 1.5264$ (McCulloch et al., 1977). Le biais de masse sur l'Hf est corrigé avec une valeur de $^{179}Hf/^{177}Hf$ de 0.7325

(Patchett et Tatsumoto, 1980a). Le standard d'Hf JMC-475 est mesuré régulièrement entre les échantillons afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de dérive de l'appareil au cours du temps. Deux sessions d'analyses (2010 et 2011) ont donné $^{176}Hf/^{177}Hf$ = 0.282160±0.000007 (2σ, *n*=20; Rizo et al., 2011, Chapitre V) et 0.282157±0.000009 (2σ, *n*=23; Rizo et al., *submitted*, Chapitre VI) respectivement pour le standard JMC-475 (Fig. 4). Puisque cette valeur est concordante dans l'erreur avec la valeur de 0.282163±0.000009 de Blichert-Toft et al. (1997), aucune correction n'a été appliquée aux résultats des mesures isotopiques.

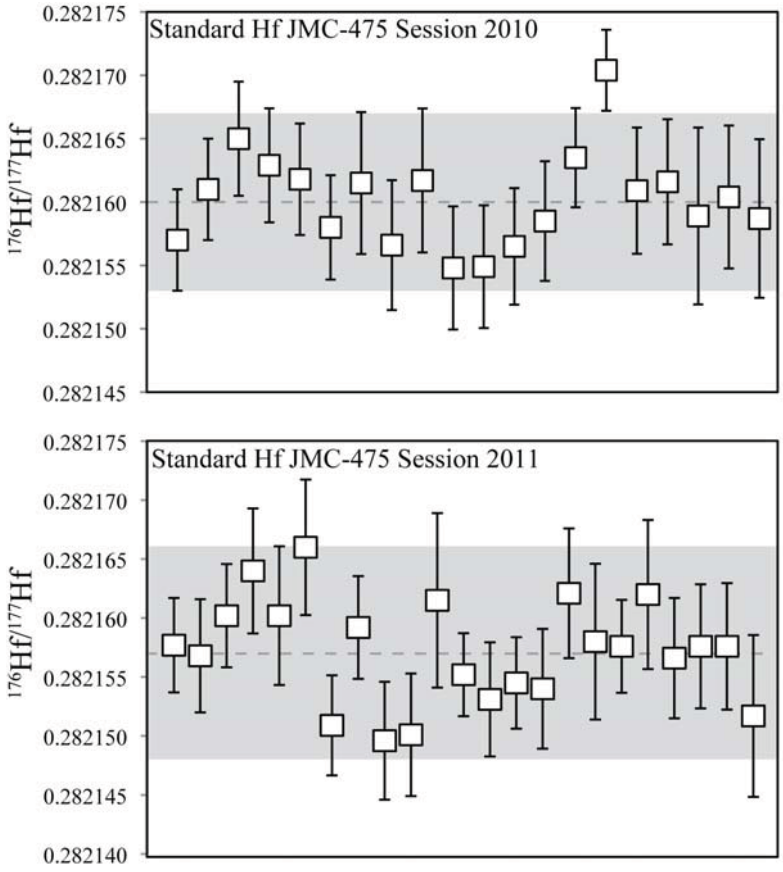

Figure 4. Résultats du standard d'Hf JMC-475 mesurés lors de deux sessions d'analyses : 2010 (Rizo et al., 2011; figure en haut) et 2011 (Rizo et al., 2012; figure en bas). Ligne pointillée : moyenne des rapports $^{176}Hf/^{177}Hf$ respectifs. Zone grise : erreur 2σ.

IV.4.2.5. Séparation chimique pour l'étude du ^{142}Nd

a. Séparation chimique du Nd

La variation du rapport ^{142}Nd/^{144}Nd mesurée dans des roches terrestres étant très faible (de l'ordre de ± 20 ppm par rapport au standard), il est nécessaire de purifier davantage le Nd comparativement à la méthode de préparation décrite antérieurement pour le ^{143}Nd : 1) on ne rajoute pas de traceur pour pouvoir obtenir les variations propres à l'échantillon et 2) on purifie le Nd vis-à-vis du Sm et du Ce, qui causent des interférences isobariques, sur les isotopes de ^{144}Nd, ^{148}Nd et ^{150}Nd (^{144}Sm, ^{148}Sm et ^{150}Sm, respectivement), et ^{142}Nd (^{142}Ce).

La méthode utilisée a été légèrement modifiée de celle de Boyet et al., 2003 et comprend trois phases principales : 1) séparation de la fraction de terres rares légères, des éléments majeurs et traces présents dans la roche, 2) séparation du Nd, puis 3) purification de la fraction du Nd.

Séparation des terres rares

La récupération de terres rares et l'élimination des éléments majeurs se réalisent à l'aide d'une résine cationique. L'échantillon est mis en solution en HCL 2.5M et centrifugé avant d'être déposé sur la colonne, afin de vérifier la parfaite dissolution de l'échantillon. En HCl 2.5M les terres rares sont fixées à la résine contrairement aux éléments majeurs. Par conséquent, cette chimie consiste à faire percoler du HCL 2.5M à travers la résine avec l'échantillon, pour éliminer ces éléments. L'élution des terres rares est ensuite faite à l'aide d'un acide plus concentré (HCl 4M). Les caractéristiques de la colonne utilisée ainsi que la procédure suivie pour la récupération des terres rares légères sont reportées sur le Tableau 13.

Tableau 13. Schéma de séparation sur colonne cationique AGW50-X8 (200 à 400 mesh)
Volume résine = 14,4ml / Dimension colonne : H=18cm, D=1cm

Etape	Acide et Volume
Conditionnement	50ml HCl 2.5M
Chargement	2ml HCl 2.5M
Rinçage	3ml HCl 2.5M
Elution des éléments majeurs	100ml HCl 2.5M
Elution des terres rares lourdes	5ml HCl 4N
Elution des terres rares légères	40ml HCl 4N

Séparation du Nd des autres terres rares légères

Comme les terres rares ont des propriétés physiques et chimiques très voisines, la séparation du Nd des autres terres rares légères est difficile. La résine cationique AGW50–X8 a un fort pouvoir séparateur qui est utilisé lors de cette étape pour séparer le Nd des autres terres rares légères. On utilise une colonne très fine et très longue remplie de cette résine qui permet d'obtenir une meilleure séparation entre les éléments (la géométrie de la colonne est donnée sur le Tableau 14). Cependant, en raison de cette géométrie fine, l'élution est très lente. On augmente donc la pression par un flux d'azote qui accélère le débit des colonnes d'un facteur 6. Pour éviter toute contamination, la résine est jetée après chaque utilisation.

A l'exception du Ce et de l'Eu les terres rares ne possèdent qu'un état d'oxydation (III). Avant son introduction dans les colonnes, l'échantillon est dissous dans 1ml d'HCL 6N et 200µl de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), puis évaporé à sec. Le H_2O_2 permet la réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+} qui sera ainsi fixé à la résine lors de l'élution du Nd. L'échantillon est ensuite repris par 35µl d'acide HCL 0.1N pour le chargement.

L'extraction du Nd de la résine se fait avec l'utilisation d'un acide organique de composition $(CH_3)_2C(OH)COOH$ appelé acide 2-methyllactique (2MLA) ou acide alpha-hydroxyisobutyrique (α-hiba). La séparation des terres rares entre elles est fortement dépendante de la molarité et du pH du 2MLA. La meilleure séparation est obtenue avec une molarité de 0.2M et un pH de 4.7. Lors de la préparation de la solution de 2MLA, le pH est ajusté par ajout d'ammoniaque. Pour réaliser une séparation chimique au pH voulu, la résine des colonnes est premièrement pré-conditionnée à l'ammoniaque (on monte le pH de la résine à ~ 10), avant le conditionnement avec l'acide 2MLA (de pH = 4.7).

La calibration de colonnes est réalisée pour chaque nouveau lot d'acide 2MLA préparé. Pour cette calibration, on charge sur la colonne une solution standard mixte de Ce-Nd-Sm et on passe sur la colonne environ 10-12ml d'acide 2MLA à calibrer en récupérant des fractions de 0.5ml. On mesure ensuite à l'ICP-MS les fractions pour déterminer où exactement se fait l'élution des différentes terres rares. Généralement, la fraction du Nd est obtenue dans 5 à 7ml d'acide. Un exemple de calibration de 2MLA est montré sur la Figure 5 et le schéma de séparation est donné dans le Tableau 14. Pour la résine cationique, l'élution des terres rares lourdes se fait d'abord, suivie des terres rares légères.

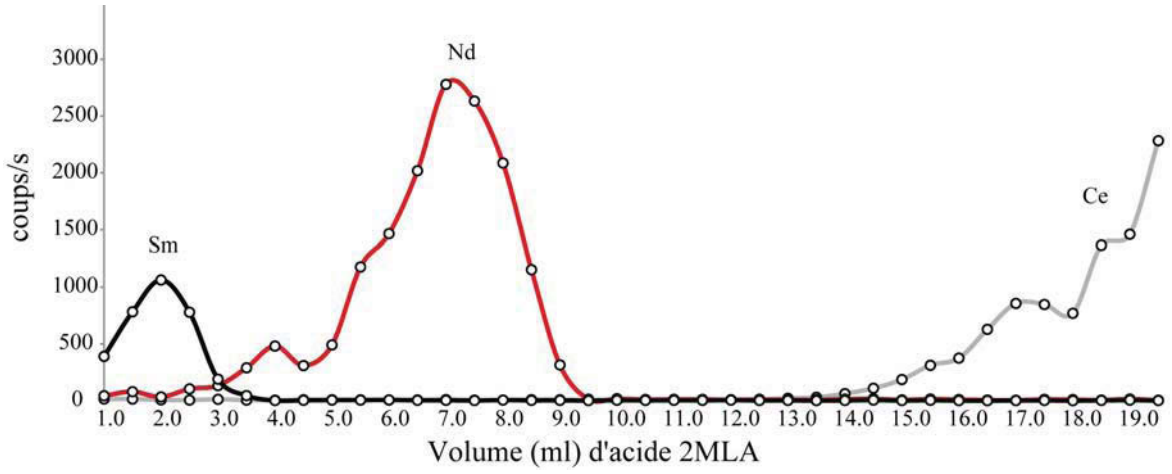

Figure 5. Exemple de calibration d'acide 2MLA (batch du 28.04.2010). Coups par seconde mesurés à l'ICP-MS.

Tableau 14. Schéma de séparation sur colonne cationique AGW50-X8 (200 à 400 mesh) avec calibration 2MLA du 28.04.2010. Dimension colonne : H = 20cm, D = 0.2cm

Etape	Acide et Volume
Chargement	35µl HCl 0,1N
Rinçage	35µl 2MLA
Elution HREE	1.0ml 2MLA
Elution Sm	3.0ml 2MLA
Récupération du Nd	6.5ml 2MLA

Deux passages des échantillons sur les colonnes 2MLA permettent une élimination parfaite du Ce. Le blanc mesuré pour les deux passages du 2MLA est inférieur à 10 pg de Nd.

Séparation et purification du Nd

La chimie faite avec l'acide 2MLA est efficace pour enlever le Ce de la fraction de Nd, mais comme il est illustré sur la Figure 5, les pics de Sm et de Nd sont très rapprochés, ce qui fait qu'il reste toujours des traces de Sm dans la fraction de Nd. La fraction de Nd récupérée après les deux passages sur les colonnes 2MLA est donc ensuite passée sur une colonne Ln-Spec afin d'éliminer le Sm résiduel (<5ng pour ~ 500ng de Nd).

De plus, l'utilisation du 2MLA laisse des résidus organiques dans l'échantillon, ainsi que des sels d'ammonium. Ceci affecte la qualité du dépôt sur les filaments du rhénium, et donc sur la qualité du signal obtenu au TIMS. Le passage sur les colonnes Ln-Spec a

également l'avantage d'éliminer ces résidus organiques permettant ainsi un meilleur dépôt sur les filaments de Re.

Nous avons calibré une colonne Ln-Spec avec un acide plus faible (0.2M) que celui utilisé par la méthode Pin et al. (1997) pour assurer une meilleure séparation du Nd du Sm. A l'inverse de la résine cationique, l'élution des terres rares légères se fait avant celle des terres rares lourdes. L'utilisation successive des colonnes de résine cationique et Ln-Spec permet donc d'éliminer le Sm de part et d'autre du pic de Nd.

Le blanc mesuré correspondant à cette colonne LnSpec est inférieur à 5pg de Nd. Les blancs totaux pour toute la chimie pour les analyses en ^{142}Nd n'ont jamais dépassé 20pg pour 300mg d'échantillon dissous ou l'équivalent d'environ 800ng de Nd.

La calibration de la colonne est montré sur la Figure 5. Les caractéristiques ainsi que le schéma d'élution sont présentés dans le Tableau 15.

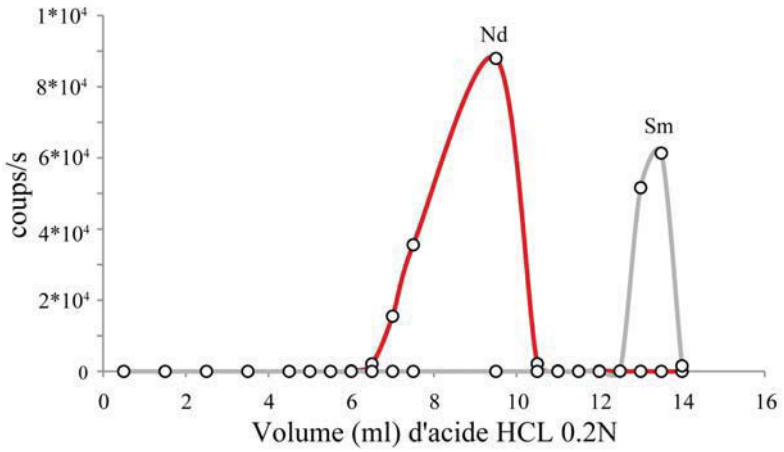

Figure 5. Exemple de calibration de colonne Ln-Spec pour la séparation du Sm du Nd. Mesure des coups par seconde à l'ICP-MS.

Tableau 15. Schéma de séparation sur colonne Ln-Spec
Résine= 300mg/ Dimension colonne : H=12 cm, D= 0.45 cm.

Etape	Acide et Volume
Conditionnement	3ml HCl 0.2N
Chargement	0.25ml HCl 0.2N
Rinçage	5.25ml HCl 0.2N
Elution Nd	5.5ml HCl 0.2N

IV.4.2.6. Spectrométrie pour l'analyse du ^{142}Nd

Les analyses isotopiques du ^{142}Nd ont été réalisées sur le spectromètre de masse à thermo-ionisation (Triton de Thermo-Finnigan) du LMV. Les échantillons sont chargés sur des filaments de Re « zone-refined » et le Nd est analysé sous forme Nd+. Lors d'un cycle, toutes les masses du Nd (142, 143, 145, 148 et 150) ainsi que le ^{140}Ce et ^{147}Sm (pour corriger des possibles interférences isobariques) sont mesurés. Chaque analyse correspond à 27 blocs de 20 cycles (540 cycles en total, avec 8 secondes d'intégration chaque). On obtient un résultat de mesure isotopique pour un échantillon après 4 heures et 30 minutes d'analyse. L'analyse se fait à partir d'une méthode d'acquisition dynamique, sur cages de Faraday, selon le positionnement des cages indiqué dans le Tableau 16. L'alignement des cages se fait avant l'analyse, et un standard mixte Sm-Nd-Ce permet d'assurer le parfait alignement des cages.

Tableau 16. Configuration des collecteurs du TIMS pour l'analyse des isotopes du Nd et des interférences isobariques

Cage	L4	L3	L2	L1	AX	H1	H2	H3	H4	Focus Quad (V)	Dispersion Quad (V)
Masses Ligne 1	140	142	143	144	145	146	147	148	150	0	0
Elément mesuré	Ce	Nd Ce	Nd	Sm Nd	Nd	Nd	Sm	Sm Nd	Sm Nd		
Masses Ligne 2	138	140	141	142	143	144	145	146	148	-0.5	8.5
Elément mesuré	Ba	Ce	Pr	Nd Ce	Nd	Nd Sm	Nd	Nd	Sm Nd		

La méthode dynamique consiste à moyenner les mesures obtenues sur deux lignes d'acquisition, centrées respectivement sur les isotopes ^{145}Nd et ^{143}Nd. Cette méthode est préférée à la méthode statique, puisqu'elle permet de s'affranchir de la dérive à long terme engendrée par le changement des propriétés de surface des cages de Faraday. Cette dérive se traduit par la déviation des rapports isotopiques, qui dans le cas du ^{142}Nd/^{144}Nd augmente le rapport avec le temps (Fig. 6).

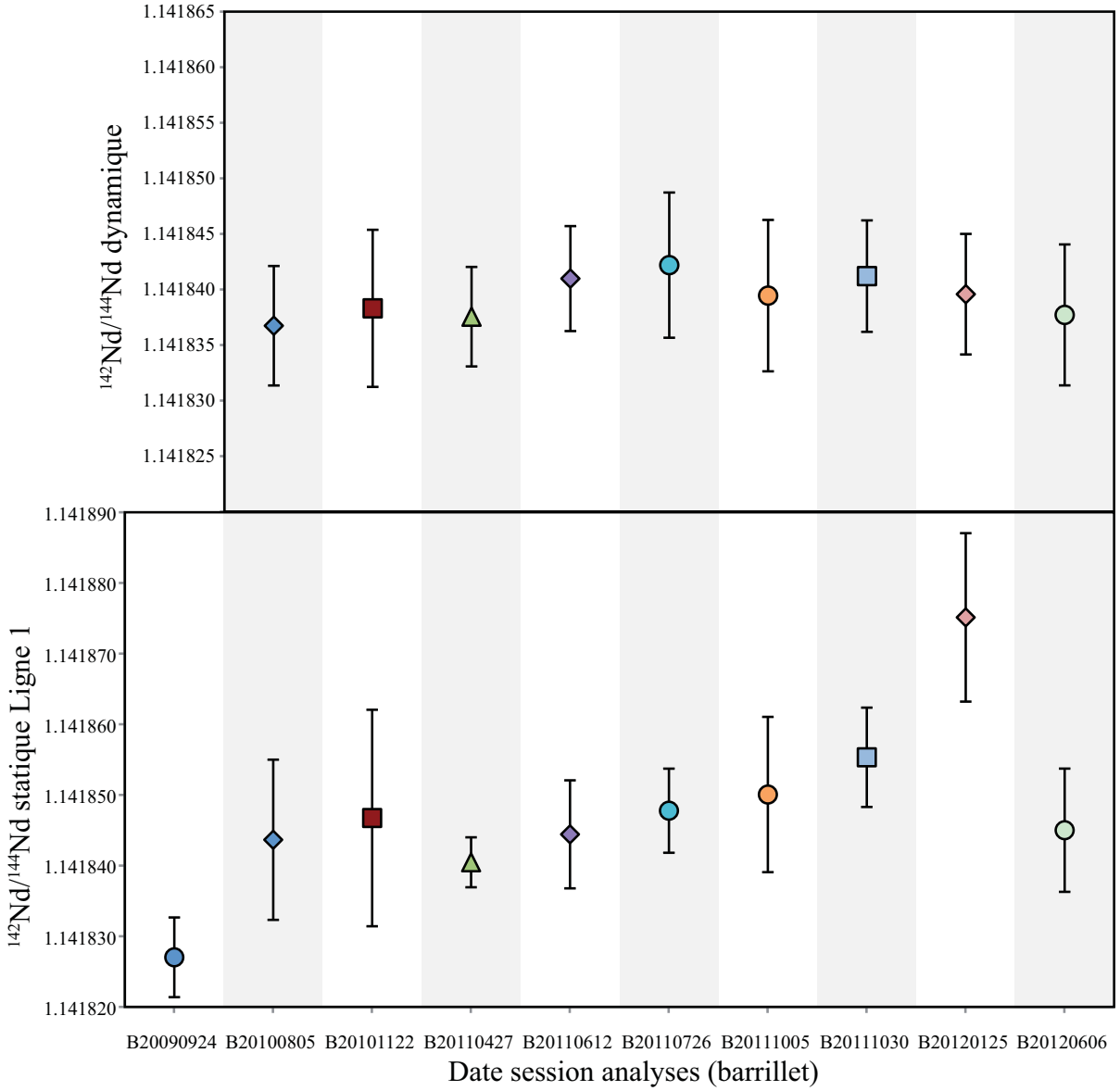

Figure 6. Tous les standards de Nd terrestre JNdi-1 mesurés lors de cette thèse. *Haut* : rapport isotopique $^{142}Nd/^{144}Nd$ mesuré par méthode dynamique. *Bas*: Le rapport isotopique $^{142}Nd/^{144}Nd$ dévie à long terme à cause du changement des propriétés de surface des cages de Faraday. Le renouvellement de cages a eu lieu après B20090924, après B20101122 et après B20120125.

Le standard du Nd terrestre JNdi-1 est mesuré plusieurs fois entre chaque échantillon. La précision interne pour le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ lors d'une mesure est en général inférieure à 5 ppm (2σ-*mean*). Les échantillons et les standards d'un même filament sont mesurés de deux à trois fois, et la reproductibilité obtenue pour le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ est également inférieure à 5 ppm (2σ-*error*).

La moyenne à long terme (3 ans) du JNdi-1 a été de 1.141839 ± 0.000004 (2σ) lors de 9 sessions d'analyse (Tableau 17). Des mesures du basalte BHVO-2 ont été également réalisées et les valeurs obtenues sont similaires aux valeurs obtenues sur le JNdi-1.

Tableau 17. Moyenne des mesures $^{142}Nd/^{144}Nd$ en mode dynamique lors de 3 ans d'analyse (9 sessions) du standard de Nd terrestre JNdi-1.

Session Analyse	$^{142}Nd/^{144}Nd$	2s	2s (ppm)	*n*
B20100805	1.141837	0.000005	4.7	23
B20101122	1.141838	0.000007	6.2	12
B20110427	1.141838	0.000004	3.9	6
B20110612	1.141841	0.000005	4.1	9
B20110726	1.141842	0.000007	5.7	9
B20111005	1.141839	0.000007	6.0	9
B20111030	1.141841	0.000005	4.4	4
B20120125	1.141840	0.000005	4.8	16
B20120606	1.141838	0.000006	5.6	12
Moyenne	1.141839	0.000004	3.3	

Correction du fractionnement de masse instrumental

Les atomes de masses légères sont plus facilement ionisés que les atomes plus lourds. Par conséquent, au début de l'analyse, on mesure les atomes de masses légères préférentiellement aux dépends des atomes de plus grande masse. Ainsi, les atomes légers s'épuisent dans la première partie de l'analyse. Ainsi, vers la fin de l'analyse les masses plus lourdes sont préférentiellement mesurées (Fig. 7). Des mesures isotopiques reproductibles ne sont obtenues qu'en appliquant les corrections de fractionnement de masse. On considère généralement que la loi de fractionnement exponentielle (Russell et al., 1978) décrit le mieux ce phénomène et la correction se fait à partir de l'équation suivante :

$$\frac{R_{ij}^{m}}{R_{ij}} = \left(\frac{R_{kj}^{m}}{R_{kj}}\right)^{k}$$

Où R_{ij} est le rapport des deux isotopes *i* et *j* de masse m*i* et m*j*, R^{m} est le rapport mesuré, et R le rapport corrigé. Par convention pour le Nd, le rapport de normalisation R_{kj}^{m} est le $^{146}Nd/^{144}Nd$, (rapport des abondances de deux isotopes non radiogéniques stables) avec une

valeur de 0.7219 (O'Nions et al. 1977). ***k*** est le coefficient dépendant de la masse des isotopes ***i***, ***j*** et ***k*** :

$$k = \frac{\ln(m_i / m_j)}{\ln(m_k / m_j)}$$

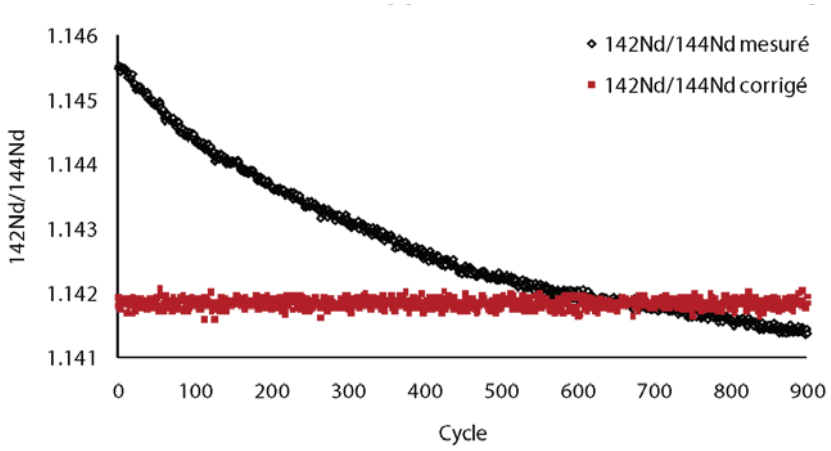

Figure 7. Evolution du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ de l'échantillon 00-008 (session d'analyse B20090924). On remarque un fractionnement de masse : les premières mesures favorisent l'ionisation des isotopes légers, et donc le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ est trop élevé. Après la correction du fractionnement, les données sont reproductibles.

L'absence de corrélation des rapports isotopiques $^{142}Nd/^{144}Nd$ et $^{146}Nd/^{144}Nd$ entre les différents standards de Nd (JNdi-1) mesurés montre la bonne correction de ce fractionnement (Fig. 8).

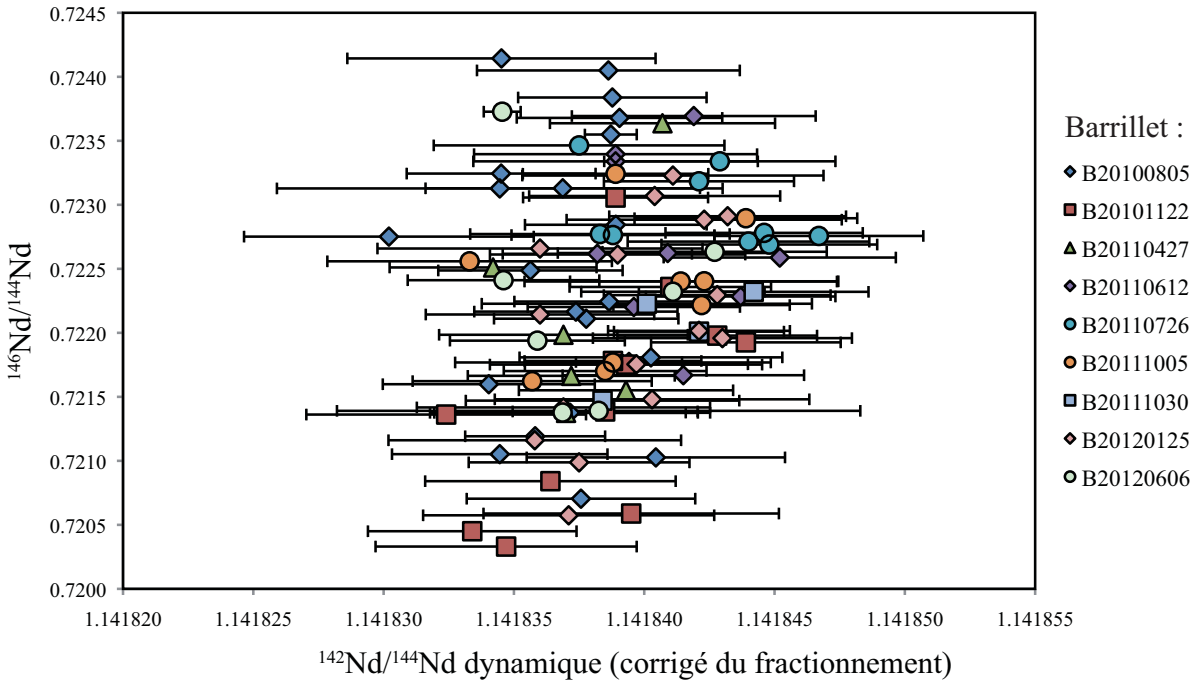

Figure 8. Rapports $^{142}Nd/^{144}Nd$ vs. $^{146}Nd/^{144}Nd$ des standards de Nd JNdi-1 mesurés lors de cette thèse. Les deux rapports isotopiques de Nd ne montrent pas de corrélation, ce qui indique une bonne correction du fractionnement de masse instrumentale.

Correction d'interférences du Ce et du Sm

Le Ce et le Sm comprennent des isotopes de même masse que ceux du Nd. Par conséquent, la présence de Ce et/ou Sm dans la fraction de Nd analysée crée des interférences de masse avec les isotopes de Nd. La purification chimique du Nd des échantillons n'étant jamais parfaite, des corrections sur les interférences isobariques du Sm (sur les isotopes du ^{144}Nd, ^{148}Nd, ^{150}Nd) et du Ce (sur l'isotope du ^{142}Nd) s'avèrent nécessaires.

La correction du Ce se fait de la façon suivante :

L'isotope du ^{140}Ce est le seul ayant une masse 140. Il représente environ 88% de l'abondance totale des isotopes du Ce. On utilise le rapport naturel $^{142}Ce/^{140}Ce$ pour corriger de l'interférence isobarique sur l'isotope du ^{142}Nd de la façon suivante :

$\boldsymbol{I}$ 142 totale = $\boldsymbol{I}^{142}Ce + \boldsymbol{I}^{142}Nd$

Avec $\boldsymbol{I}^{142}Ce = (^{142}Ce/^{140}Ce) * \boldsymbol{I}^{140}Ce$, où $^{142}Ce/^{140}Ce$ est le rapport naturel (~ 0.125653)

et donc $^{142}Nd = \boldsymbol{I}$ 142 totale - ($^{142}Ce/^{140}Ce$) * $\boldsymbol{I}^{140}Ce$

où ***I*** représente l'intensité (V) reçue lors de la mesure.

De la même façon, on utilise l'isotope ^{147}Sm, qui est le seul à posséder une masse de 147, pour corriger de l'interférence due aux isotopes du Sm. On corrige ainsi, les interférences isobariques sur les isotopes ^{144}Nd, ^{148}Nd et ^{150}Nd avec les rapports d'abondances naturelles $^{144}Sm/^{147}Sm$, $^{148}Sm/^{147}Sm$ et $^{150}Sm/^{144}Sm/^{147}Sm$. Les valeurs des différents rapports isotopiques du Sm ont été obtenues en mesurant des standards de Sm au TIMS (Tableau 18).

Tableau 18. Valeurs mesurées au TIMS pour les rapports isotopiques du Sm, qui sont utilisées pour la correction des interférences isobariques sur les isotopes 144, 148 et 150 du Nd.

Session d'analyse	Rapport isotopique		
	144/147	**148/147**	**150/147**
B08032010	0.205032	0.749692	0.492120
B20110403	0.205023	0.749700	0.492133
B20110406	0.205023	0.749705	0.492144
B20110406	0.205018	0.749696	0.492126

On peut vérifier que la correction de l'interférence du Sm est correcte en comparant les rapports $^{145}Nd/^{144}Nd$, $^{148}Nd/^{144}Nd$ et $^{150}Nd/^{144}Nd$ (tous isotopes stables) du standard et des échantillons (pour un exemple détaillé voir Rizo et al., *submitted* (Chapitre VI, Supplementary Methods)).

Il est possible de quantifier (en ppm) la correction du ^{142}Ce et du ^{144}Sm sur le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ avec une « règle de trois »:

$\boldsymbol{I}^{142}Nd/\boldsymbol{I}^{144}$ Nd ----- 1000000

$\boldsymbol{I}$ $^{142}Ce/\boldsymbol{I}^{144}$ Nd ----- Correction du ^{142}Ce sur le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ (ppm)

Correction du ^{142}Ce sur le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ (ppm) = ($\boldsymbol{I}$ $^{142}Ce/\boldsymbol{I}$ ^{142}Nd)*1000000

Avec $\boldsymbol{I}$ $^{142}Ce = 0.125652911*\boldsymbol{I}^{140}Ce$, l'équation devient :

Correction du ^{142}Ce sur le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ (ppm) = $\underline{(\boldsymbol{I}^{140}Ce/\boldsymbol{I}^{142}Nd)*125653}$

De la même façon, avec $\boldsymbol{I}\ ^{144}\mathrm{Sm} = 0.2048032 * \boldsymbol{I}^{147}\mathrm{Sm}$ on obtient :

Correction du ^{144}Sm sur le rapport ^{142}Nd/^{144}Nd (ppm) = $\underline{(\boldsymbol{I}^{147}\mathrm{Sm}/\boldsymbol{I}^{144}\mathrm{Nd})*204803}$

Calcul d'incertitudes

Un premier traitement statistique écarte les valeurs aberrantes (celles qui s'écartent de $\pm 3\sigma$ ou en-dehors de l'intervalle de 99.7% de confiance). Une fois ces valeurs aberrantes enlevées, on calcule une *moyenne* sur les *N* rapports mesurés d'après l'équation suivante:

$$moyenne = \frac{x_1 + x_2 + \ldots + x_N}{N}$$

Où x représente chaque rapport isotopique mesuré. Selon notre protocole analytique pour l'analyse du ^{142}Nd, $\boldsymbol{N}$ équivaut 540 rapports. L'écart type de la *moyenne* (2σ-*mean*) est calculé avec un intervalle de 95% de confiance multiplié par $\frac{1}{\sqrt{N}}$ selon l'équation suivante :

$$ecart - type = \frac{2\sigma}{\sqrt{N}} \quad \text{avec} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_i \left(x_i - moyenne\right)}{\left(N-1\right)}}$$

Où *i* représente chaque mesure individuelle.

Finalement, la reproductibilité entre différentes mesures d'un même échantillon est représentée par 2 fois l'écart-type (2σ-*error*).

V. Origine profonde de la source des laves d'Isua : résultat de l'étude couplée des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf

Présentation de l'étude:

L'article inséré ci-après s'intéresse à la composition chimique et minéralogique de la source des laves d'Isua. Dans le cadre de cette étude nous avons développé un protocole pour analyser les trois systèmes isotopiques ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf sur la même dissolution d'échantillon. Cette méthode a permis de s'affranchir des incertitudes pouvant provenir des hétérogénéités de la poudre d'échantillon. Les trois systèmes isotopiques ont été analysés sur des échantillons mafiques Eoarchéens provenant de l'unité des amphibolites du terrain Nord de la chaine supracrustale d'Isua (Sud-Ouest du Groenland). Les résultats pour les systèmes de longue vie ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf ont révélé des âges similaires de 3.72 ± 0.08 et 3.67 ± 0.07, respectivement. L'accord entre les deux systèmes isotopiques et la similarité des âges antérieurement proposés pour cette unité (Albarède et al., 2001 ; Blichert-Toft et al., 1999 ; Hamilton et al., 1978) suggèrent que ces systèmes sont restés clos depuis l'âge de cristallisation de ces roches.

Dans le cadre de cette étude nous avons également amélioré le protocole pour la purification du Nd et nous avons installé les analyses dynamiques au TIMS afin de mesurer à haute précision le rapport ^{142}Nd/^{144}Nd. Ceci a permis la publication des deux premiers articles scientifiques de notre laboratoire basés sur l'étude du ^{142}Nd (Gannoun et al., 2011 (Annexe 2) et

cette étude). Les échantillons d'amphibolites d'Isua étudiés ici ont révélé des excès en ^{142}Nd, ce qui confirme les résultats antérieurs sur cette même unité (Boyet and Carlson, 2006 ; Caro et al., 2006) et augmente le nombre d'échantillons étudiés pour le système ^{146}Sm-^{142}Nd. Ces excès impliquent que des réservoirs mantelliques différenciés à l'Hadéen n'ont pas été mélangés par convection mantellique jusqu'à l'Archéen.

Le couplage des systèmes Sm-Nd de courte vie et de longue période (^{146}Sm-^{142}Nd et ^{147}Sm-^{143}Nd) permet de calculer l'âge de la différentiation du réservoir source des amphibolites d'Isua (voir Annexe 1 pour détails sur le calcul). Cette étude démontre que l'âge de formation ce réservoir dépend de la composition du manteau avant l'événement de différenciation. Nous avons modélisé trois compositions mantelliques de départ : 1) une composition égale aux chondrites ordinaires ; 2) une composition égale aux chondrites à enstatite et 3) une composition avec un rapport Sm/Nd supérieur aux chondrites. Quelques jours avant la publication à EPSL de notre article scientifique, une nouvelle constante de désintégration pour le ^{146}Sm a été proposée (Kinoshita et al., 2012). Avec cette nouvelle constante, l'âge maximum obtenu pour la différentiation du réservoir d'Isua est de 4.53 Ga, 4.49 Ga et 4.42 Ga, pour les trois compositions mantelliques de départ mentionnées plus haut.

Au sein des systèmes ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf, les éléments fils (Nd et Hf) sont plus incompatibles dans les minéraux du manteau supérieur que les éléments pères (Sm et Lu). Ceci explique les comportements « couplés » de deux systèmes lors des processus magmatiques à basse pression. Grâce à l'étude des deux systèmes isotopiques sur la même dissolution d'échantillon nous avons démontré que les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf sont découplés dans les roches Archéennes étudiées. Ces résultats sont en accord avec les observations antérieurement

faites en comparant des isotopes d'Hf dans des zircons et des isotopes de Nd dans des roches totales (Caro et al., 2005 ; Shirey et al., 2008). Pour expliquer le découplage, nous proposons que la source des laves d'Isua était composé majoritairement de pérovskite magnésienne (~98 %) et donc ait résidé dans le manteau inférieur.

En conclusion, cette étude démontre que i) les systèmes Lu-Hf et Sm-Nd dans la source de laves d'Isua étaient découplés, ii) que cette source avait une origine profonde (manteau inférieur) et iii) qu'elle s'est différenciée dans les premiers 100 Ma de l'histoire de la Terre.

Earth and Planetary Science Letters 312 (2011) 267–279

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/epsl

Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas

Hanika Rizo [a,b,c,*], Maud Boyet [a,b,c], Janne Blichert-Toft [d], Minik Rosing [e]

[a] Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France
[b] CNRS, UMR 6524, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France
[c] IRD, R 163, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France
[d] Laboratoire de Géologie de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon and Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS UMR 5276, 46 Allée d'Italie, 69007 Lyon, France
[e] Natural History Museum of Denmark and Nordic Center for Earth Evolution, University of Copenhagen, DK-1350 København, Denmark

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 June 2011
Received in revised form 7 October 2011
Accepted 8 October 2011
Available online xxxx

Editor: T.M. Harrison

Keywords:
Hf isotopes
Nd isotopes
^{142}Nd
Isua amphibolites
perovskite
Hadean

ABSTRACT

We present the first combined ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf study of mafic rocks (amphibolites) from the western part of the Isua Supracrustal Belt (ISB, SW Greenland). Sm–Nd and Lu–Hf whole-rock isochrons yield identical ages within error: 3.72 ± 0.08 and 3.67 ± 0.07 Ga, respectively. ^{142}Nd measurements confirm and extend the database of ^{142}Nd excesses in Isua samples (μ^{142}Nd = 7–16 ppm relative to the terrestrial Nd standard), indicating that early-differentiated reservoirs escaped complete homogenization by mantle convection until the Archean. Combined ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd systematics suggest differentiation of the Isua amphibolite reservoir at maximum ages of ~4.53, ~4.47, and ~4.32 Ga. These ages are relative to, respectively, ordinary-chondritic, enstatite-chondritic, and higher-than-chondritic mantle compositions. The intercept of the Sm–Nd whole-rock isochron is in accordance with ^{142}Nd results and consistent with a superchondritic initial ^{143}Nd/^{144}Nd ratio ($\varepsilon^{143}Nd_{3.7Ga} = +1.41 \pm 0.98$). In contrast, the corresponding initial $\varepsilon^{176}Hf_{3.7Ga} = -1.41 \pm 0.57$ is subchondritic. Since Lu/Hf and Sm/Nd fractionate similarly during mantle processes, the Sm–Nd and Lu–Hf isotope systems display incongruent relative parent–daughter behavior in the source of Isua amphibolites. Based on high-pressure and -temperature phase partition coefficients, we propose a model that satisfies ^{147}Sm–^{143}Nd, ^{176}Lu–^{176}Hf, and ^{142}Nd results, as well as trace element characteristics. A deep-seated source composed largely of magnesium perovskite (98% MgPv) and containing 2% calcium perovskite satisfactorily explains the Nd and Hf isotopic discordance observed for Isua amphibolites. The negative HFSE anomalies characterizing Isua basalts likewise could have been inherited from such an early (4.53–4.32 Ga) deep mantle cumulate. Since the ~4 Ga old Acasta Gneisses (Northwest Territories, Canada) have radiogenic ^{176}Hf/^{177}Hf (Scherer et al., 2010), dissociation of the Lu–Hf and Sm–Nd isotope systems may not be a ubiquitous feature of the Hadean mantle, but rather reflects that a deep-seated source was involved in the formation of ISB lavas.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The short-lived ^{146}Sm–^{142}Nd chronometer (half-life = 103 Ma) applied to Archean rocks from Greenland has revealed small but significant excesses of ^{142}Nd (10–20 ppm) compared to modern samples and terrestrial Nd standards (Bennett et al., 2007a; Boyet and Carlson, 2006; Boyet et al., 2003; Caro et al., 2003, 2006; Harper and Jacobsen, 1992). This implies that Greenland samples were derived from a mantle source depleted in incompatible elements, and that this source was formed in the Hadean, because the parent isotope, ^{146}Sm, was extant only during the first 300 Ma of the Solar System. Thus, despite the absence of a geologic record of the Earth's primordial differentiation, hints about the composition of the Hadean mantle can be obtained by measurement of short- and long-lived isotopic systems in the most ancient materials. The oldest material yet found on Earth are detrital zircons. Because of their high Hf contents, zircons are ideal for Hf isotope analysis. However, their low rare earth element (REE) concentrations make them unsuitable for Nd isotopic measurements. Caro et al. (2008) carried out one measurement of $^{146-147}$Sm–$^{142-143}$Nd on a sample composed of a large number of 3.95–4.19 Ga old Jack Hills zircons and found that the Nd isotope ratios had been affected by post-depositional, low-temperature alteration.

The Lu–Hf and Sm–Nd isotope systems are powerful tracers of early mantle evolution because they are relatively resistant to post-magmatic processes often affecting Archean terranes. Both parent and daughter nuclides are refractory and lithophile. Moreover, Lu/Hf and Sm/Nd ratios display congruent low-pressure melting relations because the daughters, Hf and Nd, are more incompatible than the parents, Lu and Sm. Hence, Hf and Nd isotopic compositions of magmatic samples generally show a positive correlation.

Since Scherer et al. (2001) published their revised ^{176}Lu decay constant, observations made on numerous Archean samples have

* Corresponding author at: Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France.
E-mail address: H.Rizo@opgc.univ-bpclermont.fr (H. Rizo).

0012-821X/$ – see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.epsl.2011.10.014

suggested a scenario in which Archean rocks in terms of their Lu–Hf isotope system were seemingly not derived from the same depleted mantle reservoir as that required by their Sm–Nd isotopic compositions (Caro et al., 2005; Shirey et al., 2008, and references therein). However, since well-constrained U–Pb ages can be obtained only on zircon-rich rocks, most of the samples included in previous comparative studies are not mantle-derived mafic rocks, but juvenile granitoids. Moreover, the Lu–Hf isotopic analyses were conducted on zircon separates, while the Sm–Nd isotope measurements were performed on whole-rocks, thereby enhancing any potential incongruous behavior between these isotopic systems by comparing different types of samples.

To address the issue of the supposedly congruent behavior of the Lu–Hf and Sm–Nd isotope systems in the mantle sources of Archean rocks, we here present the first combined ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf study of undisturbed 3.7 Ga mantle-derived rocks collected in the western part of the Isua Supracrustal Belt (ISB, SW Greenland). The robust character of this dataset sheds new light on the mineralogy of the Isua mantle source in the Hadean.

2. Geological setting

The Isua Supracrustal Belt (ISB) is the most extensive (35 km by 4 km) and best exposed known Eoarchean terrain. It is located in the Amitsoq Gneiss Complex in the Nuuk region of southwest Greenland. The ISB is composed mostly of amphibolites derived from basaltic volcanics and gabbros, chemical sedimentary rocks, felsic rocks, and ultramafic units (Nutman, 1986). Orthogneisses known as the Amitsoq Gneisses enclose the ISB (Fig. 1). The major phase of the Amitsoq gneiss magmatism and its intrusion into the ISB at ~3700 Ma (Baadsgaard et al., 1986) was contemporaneous with the penetrative deformation and ubiquitous amphibolite facies metamorphism of the supracrustal rocks.

A recent synthesis of investigations of the ISB and the adjacent orthogneisses (Nutman and Friend, 2009) has led to the recognition of two unrelated packages that differ in age by 100 Ma: a ~3700 Ma northern terrane (NT) and a ~3800 Ma southern terrane (ST). Suturing of the northern and southern terranes occurred at ~3660 Ma, a minimum age constrained by the intrusion of the Inaluk dykes into both terranes (Crowley et al., 2002).

The northern part of the ISB contains three petrologically and geochemically distinct sub-terranes: 1) the Garbenschiefer amphibolites of Al- and Mg-rich character, 2) the Amphibolites, with tholeiitic and picritic affinity, and 3) schists derived from intermediate to felsic volcanic and sedimentary rocks of andesitic–dacitic affinity. The well-established U–Pb zircon ages of tonalites and their intrusion into the amphibolites constrain the minimum age of the NT to 3690–3720 Ma (Nutman and Friend, 2009).

Because of their demonstrable mantle origin, the ISB amphibolites are the focus of this study. Eighteen well-preserved pillow lavas and metagabbros were sampled from the least weathered outcrops of the Amphibolite Unit of the northern terrane (Fig. 1) and analyzed for major and trace elements, as well as Sm–Nd and Lu–Hf isotope systematics.

3. Analytical techniques

3.1. Major and trace elements

Major and trace elements were determined by ICP-AES (Jobin-Yvon ULTIMA C) and ICP-MS (Agilent 7500), respectively, at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) in Clermont-Ferrand. Totals of major element oxides were 99.8 ± 0.4 wt.%. The rock standards BHVO-2 and BIR were measured frequently and used to estimate the accuracy, which were ~1% for major elements, <8% for minor elements (TiO_2, MnO, and P_2O_5), 1–10% for REE, high field strengh elements (HFSE), Th and Sr, and 10–20% for U and Ta. Analytical precisions were better than 1% for major and minor elements, between 1 and 6% for almost all REE,

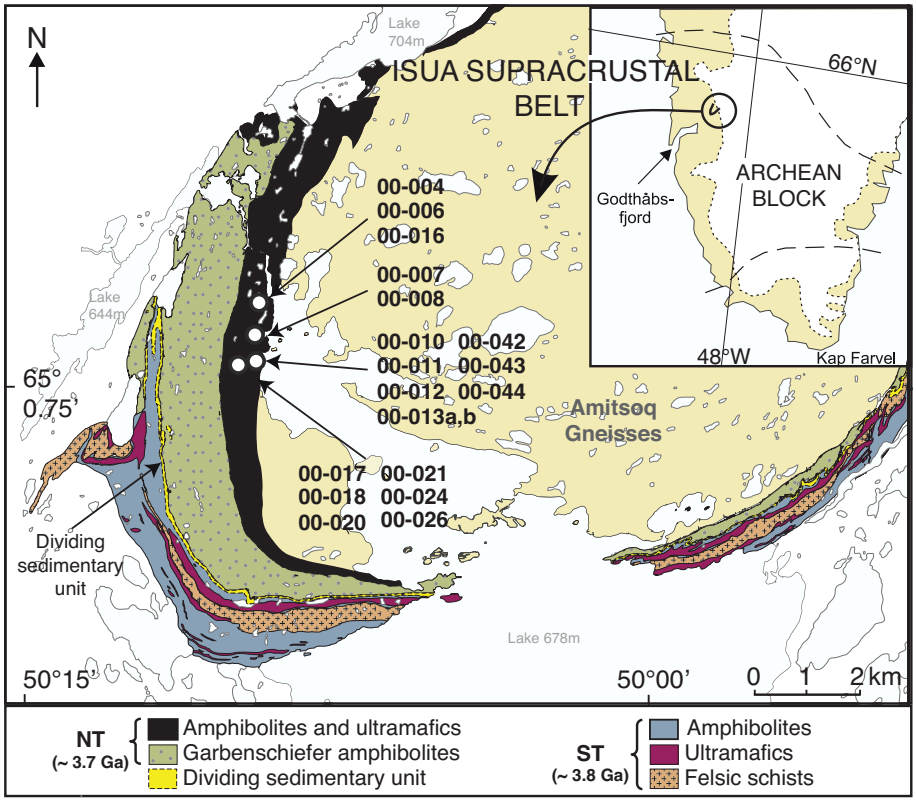

Fig. 1. Map of the Isua Supracrustal Belt (ISB, SW Greenland) showing sample locations. All samples are from the Amphibolite Unit of the northern terrane identified by Nutman and Friend (2009). Map modified from Nutman and Friend (2009).

Nb, Sr, Zr and Ti, and within the range of 7–16% for Th, U, Ta, La, and Hf. Selected elements were normalized to the primitive mantle values of Sun and McDonough (1989) (Fig. 2 and Table 1). Samples were recalculated to 100% anhydrous for inter-comparison.

3.2. Combined ^{147}Sm–^{143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf

Combined Sm–Nd and Lu–Hf isotope work (Table 2) was carried out on the same sample aliquots for 13 amphibolites. Sm, Nd, Lu, and Hf isotopes were analyzed on the same sample dissolution to minimize potential uncertainties arising from sample powder heterogeneity. The dissolution and chemical separation protocol followed in this study is described in detail in Blichert-Toft (2001) and only the principal steps are given here. Mixed ^{176}Lu–^{180}Hf and ^{149}Sm–^{150}Nd tracers were added to the sample powders (~250 mg) at the outset of the digestion procedure. Sample dissolution and sample-spike equilibration were achieved in high-pressure steel-jacketed teflon bombs with a 10:1 mixture of concentrated HF:HNO_3. The teflon bomb and metal jacket assemblies were placed in an oven at 160 °C for one week. The teflon vessels were then opened and their contents evaporated to dryness. The dried samples were fumed with $HClO_4$ to expel fluorides after which 6 M HCl was added, and the bombs replaced in the oven for another three days at 160 °C. Upon complete sample-spike homogenization, Cr, which is relatively abundant in most of the amphibolite samples, was reduced using H_2O_2 added to the 6 M HCl. Hafnium and REE were separated from the bulk rock using cation exchange columns. Hafnium was further purified first through an anion-exchange column to remove any remaining matrix elements, then through a cation-exchange column to remove Ti. Neodymium, Sm, and Lu were separated on an HDEHP column. Total Lu, Hf, Sm, and Nd blanks were <20, <20, <20 and <60 pg, respectively.

Fifteen additonal samples were measured only for ^{147}Sm–^{143}Nd (Table 2). Out of these 15 samples, 10 samples were Sm-Nd duplicates of the samples analyzed with the protocol of Blichert-Toft (2001) (the 13 samples described above). Again, ^{149}Sm–^{150}Nd tracer solution was added to the sample powders (~250 mg) at the outset of the digestion procedure. Sample dissolution and sample-spike equilibration were achieved in Savillex vials with a 5:1 mixture of concentrated HF:HNO_3. The Sm and Nd fractions were separated using the method of Pin and Santos Zalduegui (1997), which consists of a cation-exchange column, followed by a TRU-Spec and then an Ln-Spec column. The Sm–Nd isotopic measurements carried out by this technique were consistent within error with those carried out by the technique of Blichert-Toft (2001) (Table 2).

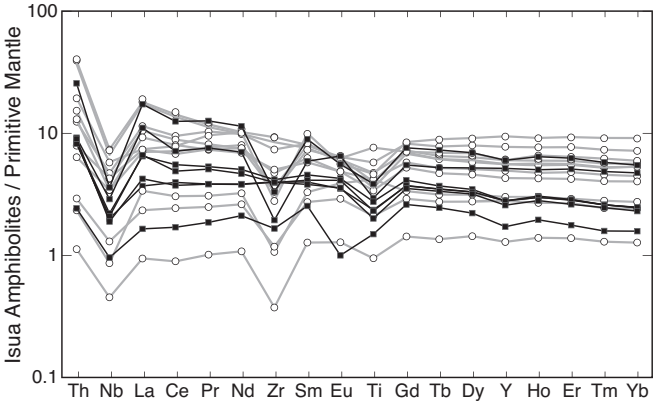

Fig. 2. Trace element patterns for Isua amphibolites. Element concentrations are normalized to the Primitive Mantle of Sun and McDonough (1989). Samples that are undisturbed with respect to their Sm–Nd isotope systematics are shown with open circles, while perturbed samples are shown with black squares. No significant difference exists between the two groups in terms of their trace element patterns. All samples have modest negative HFSE anomalies.

The Lu and Hf isotope analyses were done on the Nu Plasma multi-collector inductively-coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) at the Ecole Normale Supérieure in Lyon following the procedures of Blichert-Toft et al. (1997; 2002). Instrumental mass bias effects on Hf were corrected using an exponential law and a value for $^{179}Hf/^{177}Hf$ of 0.7325. In order to monitor machine performance, the JMC-475 Hf standard was run every two or three samples and gave 0.282160 ± 0.000007 for $^{176}Hf/^{177}Hf$ during the present analytical session. Since this value is in agreement, within error, with the value of 0.282163 ± 0.000009 of Blichert-Toft et al. (1997), no correction has been applied to the measured sample isotopic compositions.

The Sm and Nd isotope analyses were performed in Clermont Ferrand (LMV) on a Thermo Fisher Triton thermal-ionization mass spectrometer (TIMS). Instrumental mass bias effects on Nd were corrected using an exponential law and a value for $^{146}Nd/^{144}Nd$ of 0.7219. The JNdi-1 Nd standard gave, throughout this study, 0.512107 ± 0.000007 for $^{143}Nd/^{144}Nd$. Since this value is in agreement, within error, with the value of 0.512115 ± 0.000007 published by Tanaka et al. (2000), no correction has been applied to the measured sample isotopic compositions.

3.3. ^{146}Sm–^{142}Nd

The sample dissolution and chemical separation protocol followed for the ^{142}Nd measurements is described in detail in Boyet and Carlson (2006) and only the major steps are repeated here. Unspiked sample powders (~200 mg) were dissolved in a 5:1 mixture of concentrated HF:HNO_3 in Savillex vials placed on a hotplate at 120 °C for three days. After evaporation to dryness, the samples were fumed with $HClO_4$ to expel the fluorides. The samples where then taken up in 6 M HCl and replaced closed on a hotplate at 120 °C. Once clear sample solutions were obtained, they were evaporated to dryness. The middle to light REE were separated from the bulk rock on cation-exchange columns. Ce and most of the Sm, which together produce isobaric interferences on ^{142}Nd, ^{144}Nd, ^{148}Nd, and ^{150}Nd, were eliminated through two consecutive passes on cation exchange columns using 2-methylactic acid (0.2 M and pH = 4.7) as the medium. The rest of the Sm was removed on an Ln-Spec column. Disregarding sample 00–042, measured ^{140}Ce and ^{147}Sm were never high enough to produce corrections exceeding 7 and 6 ppm, respectively, on the $^{142}Nd/^{144}Nd$ and $^{144}Sm/^{144}Nd$ ratios.

The Nd isotopic compositions were analyzed as Nd+ on the TIMS at the LMV in Clermont-Ferrand using zone-refined double Re filaments. Each measurement corresponds to 27 blocs of 20 ratios each (8 s integration time) using amplifier rotation. Measurements were performed using a dynamic routine where Faraday cups are centered successively on masses 145 and 143. Three duplicates were measured using a static routine corresponding to the first line of the dynamic mode. Neodymium isotope ratios were corrected for mass fractionation using an exponential law and $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$. The terrestrial Nd standard JNdi-1 was measured often and gave an average value of 1.141837 for $^{142}Nd/^{144}Nd$ with an external reproducibility better than 5 ppm (2σ) ($n = 21$, Table 3). ^{142}Nd isotope ratios are expressed in μ-units and calculated relative to the average value obtained for the JNdi-1 ($\mu^{142}Nd = (^{142}Nd/^{144}Nd)_{sample}/((^{142}Nd/^{144}Nd)_{JNdi\text{-}1} - 1) \times 10^6$). The terrestrial BHVO-2 basalt standard was measured twice during the same analytical session and its $^{142}Nd/^{144}Nd$, $^{145}Nd/^{144}Nd$, $^{148}Nd/^{144}Nd$, and $^{150}Nd/^{144}Nd$ are similar to values obtained on JNdi-1.

4. Results

4.1. Major and trace element systematics

The major element variations (Table 1 and Fig. A1 Supplementary material) of the 18 Isua amphibolites analyzed in this study are consistent with basaltic to picritic compositions (43.3–55.3 wt.% SiO_2 and 0.03–5.2 wt.% $Na_2O + K_2O$). With the exception of sample

Table 1
Major (%) and trace (ppm) element data for amphibolites of the Isua Supracrustal Belt.

	00-004	00-006	00-007	00-008	00-010	00-011	00-012	00-013b	00-016	00-017	00-018	00-020	00-021	00-024	00-026	00-042	00-043	00-044
SiO_2 (%)	53.50	51.21	55.30	52.86	51.04	51.04	49.92	49.22	53.41	52.57	48.25	51.43	51.89	43.28	51.50	50.44	51.84	51.58
Al_2O_3	13.24	14.60	14.07	14.71	15.14	15.23	14.81	19.08	14.54	8.65	8.53	7.73	8.67	4.99	13.14	15.80	15.05	13.18
Fe_2O_3T	14.89	14.82	11.90	11.95	12.35	12.36	12.88	6.26	10.94	11.70	13.77	12.50	13.09	13.55	18.19	10.03	11.30	13.88
MgO	8.57	5.30	5.45	5.92	6.60	7.33	6.98	7.43	6.44	13.03	16.95	14.32	13.24	27.86	4.41	8.67	7.22	8.16
CaO	3.16	9.25	8.88	9.12	10.48	10.03	10.04	15.72	10.90	11.05	8.91	11.15	8.31	9.59	7.94	11.64	9.35	9.22
Na_2O	2.27	2.90	2.89	3.81	2.60	2.10	3.85	1.78	2.71	2.06	0.69	1.96	2.76	0.00	2.07	2.59	3.91	2.38
K_2O	2.97	0.35	0.28	0.45	0.55	0.72	0.32	0.11	0.08	0.07	2.01	0.10	1.07	0.03	0.52	0.11	0.11	0.33
TiO_2	1.08	1.23	0.90	0.83	0.88	0.82	0.94	0.24	0.69	0.58	0.60	0.52	0.68	0.40	1.83	0.49	0.93	1.03
MnO	0.19	0.22	0.18	0.20	0.18	0.19	0.17	0.11	0.17	0.20	0.17	0.20	0.19	0.21	0.25	0.13	0.14	0.19
P_2O_5	0.11	0.10	0.13	0.13	0.15	0.14	0.05	0.04	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.13	0.06	0.13	0.04
LOI	0.65	1.30	1.18	0.52	0.47	1.28	0.20	0.57	0.41	1.34	1.03	0.61	0.78	12.95	0.63	0.63	1.64	0.29
Ti (ppm)	6298	7667	5596	4527	5339	4744	5560	1259	3924	3132	3077	2667	3666	1984	10,134	2793	5119	5630
Cr	100	39	74	74	91	138	23	333	221	1523	1672	1381	859	1347	21	31	94	49
Ni	45	29	47	55	106	127	63	94	101	391	566	488	298	1376	18	57	109	55
Sr	22.3	108.1	98.1	136.4	82.7	97.0	137.5	105.4	143.4	216.1	12.7	134.1	108.4	86.1	91.5	144.2	154.6	45.0
Y	25.6	36.5	23.1	20.1	28.4	26.5	13.9	6.3	24.1	13.0	12.8	11.9	13.2	7.7	28.2	12.6	28.2	39.6
Zr	84.5	41.4	54.2	57.8	106.3	96.8	12.2	4.3	22.3	45.8	45.2	45.5	47.7	19.0	38.0	13.5	37.9	29.2
Nb	3.44	2.49	3.08	2.50	5.37	4.85	0.63	0.33	2.11	1.46	1.52	1.38	1.61	0.70	3.12	0.95	2.63	3.85
La	8.02	4.93	7.36	6.49	12.67	12.24	2.37	0.66	7.78	2.60	4.66	2.98	4.56	1.16	5.15	1.65	12.14	4.73
Ce	17.24	12.95	16.12	14.56	25.88	24.72	5.55	1.62	12.97	7.18	8.88	6.79	10.04	3.09	12.27	4.42	22.71	12.95
Pr	2.92	2.16	2.30	2.07	3.34	3.17	0.87	0.29	2.14	1.08	1.44	1.08	1.50	0.53	2.08	0.70	3.56	2.47
Nd	13.64	11.07	10.40	9.57	14.18	13.68	4.48	1.49	9.72	5.32	6.46	5.28	7.01	2.92	10.44	3.63	15.82	12.82
Sm	3.73	3.61	2.85	2.63	3.64	3.43	1.50	0.58	2.68	1.81	1.87	1.73	2.07	1.15	3.33	1.24	4.06	4.13
Eu	1.05	1.10	0.83	0.83	1.07	1.03	0.67	0.22	1.12	0.60	0.71	0.62	0.73	0.17	1.07	0.50	0.96	0.88
Gd	4.25	5.02	3.52	3.19	4.41	4.15	2.05	0.87	3.35	2.26	2.28	2.15	2.51	1.59	4.31	1.77	4.64	4.70
Tb	0.68	0.86	0.57	0.52	0.72	0.68	0.35	0.15	0.58	0.39	0.38	0.37	0.41	0.27	0.76	0.30	0.81	0.90
Dy	4.38	6.00	3.84	3.46	4.80	4.54	2.37	1.08	3.93	2.50	2.49	2.40	2.61	1.67	5.18	2.08	5.23	6.27
Ho	0.92	1.29	0.80	0.72	1.00	0.95	0.50	0.23	0.84	0.50	0.50	0.47	0.51	0.33	1.10	0.45	1.08	1.40
Er	2.71	3.78	2.36	2.08	2.92	2.75	1.43	0.68	2.50	1.39	1.40	1.29	1.41	0.87	3.15	1.31	3.07	4.16
Tm	0.39	0.56	0.35	0.31	0.43	0.40	0.21	0.10	0.37	0.20	0.20	0.19	0.20	0.12	0.47	0.18	0.44	0.63
Yb	2.68	3.62	2.25	2.03	2.83	2.69	1.38	0.64	2.39	1.25	1.24	1.16	1.24	0.80	3.01	1.21	2.76	4.20
Lu	0.40	0.52	0.33	0.30	0.41	0.39	0.21	0.09	0.35	0.18	0.18	0.16	0.18	0.11	0.42	0.18	0.39	0.62
Hf	2.44	1.47	1.71	1.82	2.84	2.61	0.54	0.23	0.82	1.57	1.54	1.58	1.55	0.70	1.59	0.50	1.39	1.32
Ta	0.23	0.16	0.19	0.16	0.41	0.37	0.05	0.02	0.15	0.12	0.12	0.11	0.11	0.05	0.22	0.07	0.26	0.22
Th	1.08	0.55	1.33	1.13	3.43	3.22	0.20	0.10	0.80	0.73	0.72	0.78	0.72	0.21	0.69	0.25	2.23	1.54
U	0.24	0.13	0.27	0.23	0.83	0.82	0.04	0.02	0.22	0.20	0.17	0.17	0.15	0.10	0.14	0.05	0.11	0.16
(La/Sm)n	1.39	0.88	1.67	1.60	2.25	2.30	1.02	0.74	1.85	0.91	1.55	1.09	1.44	0.65	1.00	0.86	1.93	0.74
(Gd/Yb)n	1.31	1.15	1.29	1.30	1.29	1.28	1.23	1.12	1.10	1.45	1.51	1.49	1.65	1.65	1.19	1.21	1.39	0.93
(Nb/Th)n	0.38	0.53	0.28	0.26	0.19	0.18	0.37	0.40	0.31	0.24	0.25	0.21	0.27	0.40	0.54	0.45	0.14	0.30
(Nb/La)n	0.41	0.49	0.40	0.37	0.41	0.38	0.26	0.48	0.26	0.54	0.31	0.45	0.34	0.58	0.58	0.55	0.21	0.78
(Ti/Sm)n	0.58	0.73	0.67	0.59	0.50	0.47	1.27	0.74	0.50	0.59	0.56	0.53	0.60	0.59	1.04	0.77	0.43	0.47
(Ti/Gd)n	0.68	0.70	0.73	0.65	0.56	0.52	1.24	0.66	0.54	0.64	0.62	0.57	0.67	0.57	1.08	0.72	0.51	0.55
(Zr/Nd)n	0.75	0.45	0.63	0.73	0.91	0.86	0.33	0.35	0.28	1.04	0.85	1.04	0.82	0.79	0.44	0.45	0.29	0.28
(Zr/Sm)n	0.90	0.45	0.75	0.87	1.16	1.12	0.32	0.29	0.33	1.00	0.96	1.04	0.91	0.65	0.45	0.43	0.37	0.28

Major elements given as weight percent of oxide. Trace elements given as ppm.
Major element analyses normalized to 100%-LOI for intercomparisons.
Selected elements were normalized to the Primitive Mantle of Sun and McDonough (1989).

00–024 (13 wt.% LOI), the samples have <1.6 wt.% LOI. Two groups of samples can be distinguished. The first group shows near constant compositions of SiO_2 (49.2–55.3 wt.%), MgO (4.4–8.7 wt.%), Al_2O_3 (13.1–19.1 wt.%), Cr (21–333 ppm), and Ni (18–127 ppm), and variable compositions of CaO (3.2–15.7 wt.%) and Fe_2O_3 (6.3–18.2 wt.%). The second group shows decreasing SiO_2 (53.4–43.3 wt.%) and Al_2O_3 (15.1–5 wt.%), and increasing Cr (94–1672 ppm) and Ni (101–1376 ppm) with increasing MgO (6.4–27.9 wt.%), and near constant CaO (8.3–11.2 wt.%) and Fe_2O_3 (10.9–13.8 wt.%). The two groups are labeled, respectively, 'undisturbed' and 'perturbed' based on their major element compositions and, as shown later, also on their radiogenic isotope systematics.

The trace element data for the Isua amphibolites are given in Table 1 and shown in Fig. 2. The samples display depleted to enriched LREE patterns ($La/Sm_n = 0.74–2.25$) and flat to slightly depleted HREE patterns ($Gd/Yb_n = 0.93–1.65$). All samples are characterized by depletion in Nb relative to Th ($Nb/Th_n = 0.14–0.54$) and La ($Nb/La_n = 0.21–0.78$). Excluding samples 00–012 and 00–026 ($Ti/Sm_n = 1.27$ and 1.04, and $Ti/Gd_n = 1.24$ and 1.08, respectively), the rest of the samples show depletions in Ti relative to Sm ($Ti/Sm_n = 0.43–0.77$) and Gd ($Ti/Gd_n = 0.51–0.73$). Disregarding samples 00–017 and 00–020, the remaining samples show depletions in Zr relative to Nd ($Zr/Nd_n = 0.28–0.86$) and, with the additional exceptions of samples 00–010 and 00–011, depletions in Zr relative to Sm ($Zr/Sm_n = 0.28–0.96$).

4.2. Isotopes

4.2.1. $^{147}Sm–^{143}Nd$ and $^{176}Lu–^{176}Hf$ systematics

Table 2 lists the results of (1) the combined Sm–Nd and Lu–Hf isotope measurements for 13 Isua amphibolites, (2) the 10 Sm–Nd duplicate analyses obtained on different sample dissolutions, and (3) the Sm–Nd isotope data for five additional Isua amphibolites.

All the Sm–Nd isotopic data are plotted in Fig. 3a. The data define two distinct populations. The first population (seven samples and their duplicates) yields a scattered data array in a $^{143}Nd/^{144}Nd$ vs. $^{147}Sm/^{144}Nd$ diagram, with a mean squared weighted deviation (MSWD) of 114, that gives an age of 2923 ± 57 Ma. The second population (eleven samples and their duplicates) define an isochron (MSWD = 4.8) in the $^{143}Nd/^{144}Nd$ vs. $^{147}Sm/^{144}Nd$ diagram with an age of 3716 ± 84 Ma and an intercept of 0.50788 ± 0.00005, corresponding to a superchondritic $\varepsilon^{143}Nd_{3.7Ga}$ of $+1.4 \pm 0.98$ when

Table 2
Sm–Nd and Lu–Hf isotope data for amphibolites (whole rock) of the Isua Supracrustal Belt.

Sample	[Nd][a]	[Sm][a]	$^{147}Sm/^{144}Nd$[b]	$^{143}Nd/^{144}Nd$[c]	$\varepsilon^{143}Nd(3.72)$[d]	[Lu][a]	[Hf][a]	$^{176}Lu/^{176}Hf$[b]	$^{176}Hf/^{177}Hf$[c]	$\varepsilon^{176}Hf(3.67)$[d]
00-004*	12.94	3.548	0.1658	0.511935 ± 6	0.94					
00-006*	10.57	3.498	0.2002	0.512820 ± 7	1.71					
00-007	10.59	2.857	0.1630	0.511893 ± 3	1.47	0.4170	2.353	0.02516	0.281843 ± 3	−12.22
00-007*	10.35	2.817	0.1647	0.511903 ± 17	0.85					
00-008	9.797	2.645	0.1632	0.511938 ± 5	2.26	0.3137	2.090	0.02130	0.281870 ± 3	−1.49
00-008*	9.681	2.632	0.1644	0.511934 ± 8	1.60					
00-010	14.24	3.640	0.1545	0.511670 ± 3	1.22	0.4361	2.914	0.02124	0.281901 ± 3	−0.21
00-011*	13.03	3.334	0.1547	0.511664 ± 6	0.98					
00-012	4.331	1.469	0.2051	0.512923 ± 4	1.34	0.2146	0.8244	0.03694	0.282997 ± 5	−0.91
00-012*	4.254	1.449	0.2059	0.512924 ± 16	0.99					
00-013b*	1.545	0.568	0.2223	0.513347 ± 6	1.38					
00-016	9.602	2.574	0.1620	0.512057 ± 3	5.16	0.6072	1.709	0.05042	0.282610 ± 4	−48.84
00-016*	9.128	2.496	0.1653	0.512129 ± 6	5.01					
00-017	5.061	1.705	0.2037	0.512641 ± 3	−3.52	0.1789	1.503	0.01689	0.281571 ± 4	−0.96
00-017*	4.862	1.669	0.2075	0.512754 ± 12	−3.13					
00-018	5.981	1.706	0.1725	0.512242 ± 4	3.77	0.1768	1.470	0.01706	0.281587 ± 8	−0.85
00-020	4.648	1.537	0.1999	0.512599 ± 4	−2.53	0.1589	1.486	0.01518	0.281398 ± 4	−2.82
00-020*	5.130	1.525	0.2002	0.512571 ± 4	−3.20					
00-021*	6.742	2.007	0.1800	0.512216 ± 4	−0.40					
00-024	2.763	1.158	0.2533	0.513837 ± 3	−3.99	0.1291	0.6704	0.02732	0.282272 ± 9	−2.39
00-024*	2.719	1.107	0.2461	0.513696 ± 4	−3.28					
00-026	10.06	3.190	0.1917	0.512605 ± 3	1.59	0.4355	2.230	0.02771	0.282311 ± 3	−1.98
00-026*	9.575	3.081	0.1945	0.512641 ± 8	0.94					
00-042	3.383	1.173	0.2096	0.513001 ± 3	0.73	0.1874	0.8206	0.03241	0.282685 ± 8	−0.55
00-043	15.33	3.843	0.1514	0.511781 ± 3	4.89	0.3954	2.102	0.02669	0.282263 ± 3	−1.11
00-043*	14.93	3.780	0.1531	0.511794 ± 6	4.32					
00-044	11.89	3.806	0.1934	0.512691 ± 4	2.46	0.6117	1.561	0.05563	0.284227 ± 4	−4.34
00-044*	11.28	3.693	0.1978	0.512748 ± 8	1.45					

*Duplicate Sm and Nd isotope measurements performed on MC-ICPMS (Lyon).

[a] Sm, Nd, Lu, and Hf concentrations in ppm, determined by isotope dilution. Sm and Nd isotopes measured on TIMS. Lu and Hf isotopes measured on MC-ICPMS.

[b] 2σ errors for $^{147}Sm/^{144}Nd$ and $^{176}Lu/^{177}Hf$ are <0.5%.

[c] Uncertainties reported on Nd and Hf measured isotope ratios are in-run $2\sigma/\sqrt{n}$ analytical errors in last decimal place, where n is the number of measured isotopic ratios. $^{143}Nd/^{144}Nd$ was normalized for mass fractionation to $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$ and $^{176}Hf/^{177}Hf$ was normalized to $^{179}Hf/^{177}Hf = 0.7325$. $^{143}Nd/^{144}Nd$ JNdi-1 Nd standard = 0.512107 ± 7 and JMC-475 $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.282160 \pm 7$.

[d] Initial $\varepsilon^{143}Nd$ and $\varepsilon^{176}Hf$ values were calculated at T = 3.72 Ga and T = 3.67 Ga respectively, using $\lambda^{147}Sm = 0.654 \times 10^{-11}$ and $\lambda^{176}Lu = 1.867 \times 10^{-11}$ (Scherer et al. (2001)) and the following CHUR values: $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512630$, $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1960$, $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.282785$ and $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.0336$ from Bouvier et al. (2008). $\varepsilon^{176}Hf$ values are the same within error when using the Blichert-Toft and Albarede (1997) chondritic values.

using the CHUR values of Bouvier et al. (2008). This age and intercept is identical, within error, to the Sm–Nd age of 3777 ± 44 Ma ($^{143}Nd/^{144}Nd_{(T)} = 0.50780 \pm 0.00006$) obtained with the same method and on samples from the same amphibolite unit by Boyet et al. (2003).

The Lu–Hf isotopic data acquired for the same amphibolites are plotted in Fig. 3b. We note that two samples (00–007 and 00–016, represented by black squares) fall below the regression line. Discarding these samples, the ^{176}Lu–^{176}Hf regression yields a well-defined slope (MSWD = 11.8) corresponding to an age of 3674 ± 70 Ma. The initial $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio is equal to 0.28036 ± 0.00002, which is lower than the chondritic value calculated at the same age ($\varepsilon^{176}Hf_{3.7Ga} = -1.41 \pm 0.57$, using the CHUR values of Bouvier et al. (2008)).

The ^{147}Sm–^{143}Nd (second amphibolite group, Fig. 3a) and ^{176}Lu–^{176}Hf (Fig. 3b) isochron ages obtained in this study are indistinguishable within error and indicate an age of ~3.7 Ga for the ISB amphibolites. This is in agreement with Sm–Nd and Lu–Hf ages obtained for a variety of other Isua supracrustal rocks (Albarede et al., 2001; Blichert-Toft et al., 1999; Hamilton et al., 1978). The 3.7 Ga age measured here also is consistent with the minimum U–Pb ages measured on zircons from cross-cutting tonalites that are comprised between 3690 and 3720 Ma (Nutman and Friend, 2009). Therefore, our data suggest that 3.7 Ga defines the approximate emplacement age for the samples of this study. More importantly, this is the time of parent/daughter fractionation and the systems have remained closed since that time.

4.2.2. ^{146}Sm–^{142}Nd systematics

The ^{142}Nd isotope data obtained on the ISB amphibolites, the Hawaiian basalt BHVO-2, and the terrestrial Nd standard JNdi-1 are presented in Table 3. The JNdi-1 $^{142}Nd/^{144}Nd$ mean ratio measured during the present analytical session was 1.141837 with a reproducibility better than 5 ppm (2σ). Two BHVO-2 measurements gave identical $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios within error (2σ) and overlap the mean value obtained for the JNdi-1. The same dissolution of each Isua sample was analyzed one to four times depending on Nd concentrations. The external reproducibility on $^{142}Nd/^{144}Nd$ was, on average, better than 4 ppm, which is similar to the reproducibility obtained on repeated measurements of the terrestrial standard. Sample 00–043 was measured only twice and is the sample with the largest value for the external reproducibility ($\mu^{142}Nd = +6.7 \pm 7.8$ ppm). Three samples were duplicated (00–008, 00–017, and 00–020) and measured in both dynamic and static modes. We obtained indistinguishable $\mu^{142}Nd = +9.4 \pm 1.4$ and $+9.2 \pm 1.4$ ppm for 00–008, $+9.5 \pm 4.9$ and $+7.2 \pm 1.2$ ppm for 00–017, and $+9.1 \pm 0.9$ and $+7.8 \pm 3.5$ ppm for 00–020, for dynamic and static modes, respectively. Most of the samples analyzed in this study show well-resolved positive ^{142}Nd excesses compared to the JNdi-1 terrestrial standard, ranging from +7.2 to +16.3 ppm (Fig. 4). Sample 00–042 has no ^{142}Nd excess, but this sample was measured only once and also had a Ce interference of 20 ppm on mass 142. Samples 00–043 and 00–010 have slightly radiogenic $^{142}Nd/^{144}Nd$, but are similar to the terrestrial standard within error. These results are in agreement with the data obtained on the same amphibolite unit by Boyet and Carlson (2006), plotted for comparison in Fig. 4.

5. Discussion

5.1. Alteration processes — ^{176}Lu–^{176}Hf and ^{142}Nd nearest closed-system behavior

Two sample populations were recognized among the Isua amphibolites based on their ^{147}Sm–^{143}Nd systematics. The first population

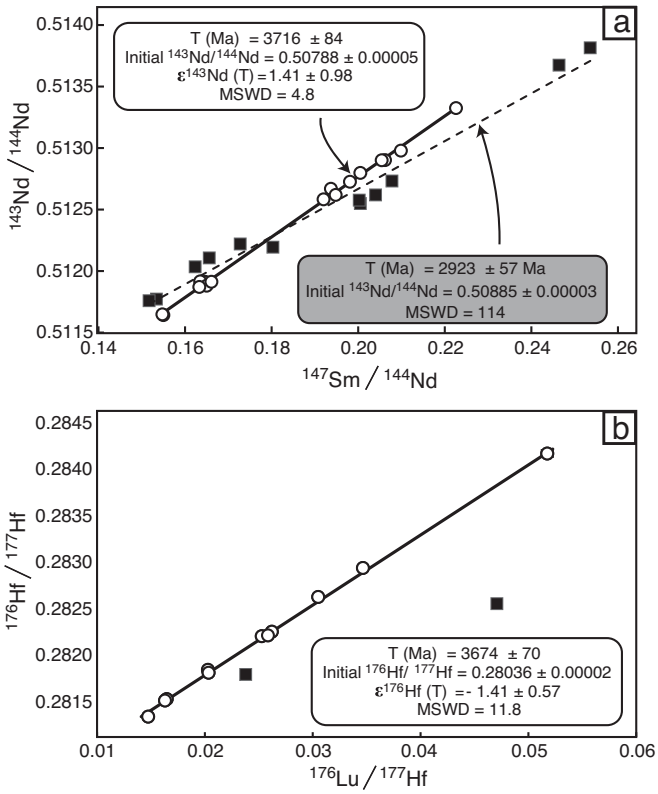

Fig. 3. (a) Sm–Nd and (b) Lu–Hf isochron diagrams for Isua amphibolite whole-rock samples. Error bars are smaller than the symbols. Regressions were calculated with Isoplot (version 3.41b, rev. 16 Nov 2005; Ludwig, 1991). The quoted errors on the ages are 2-sigma à priori. The Matlab program of Albarede (1995) gives equivalent ages and errors. Initial ε^{143}Nd and ε^{176}Hf were calculated using the CHUR values of Bouvier et al. (2008) and errors are 2-sigma. The CHUR values of Blichert-Toft and Albarede (1997) give the same value within error ($\varepsilon^{176}Hf_{3.7Ga} = -1.95 \pm 0.57$). Solid lines correspond to isochrons calculated for undisturbed samples, represented with open circles. Both (a) and (b) yield identical ages within error. Samples that were disturbed isotopically during later metamorphic events are shown with black squares. These samples form an errorchron in the Sm–Nd correlation diagram, as indicated by the dashed line in (a), whereas only two samples fall off the Lu–Hf isochron in b.

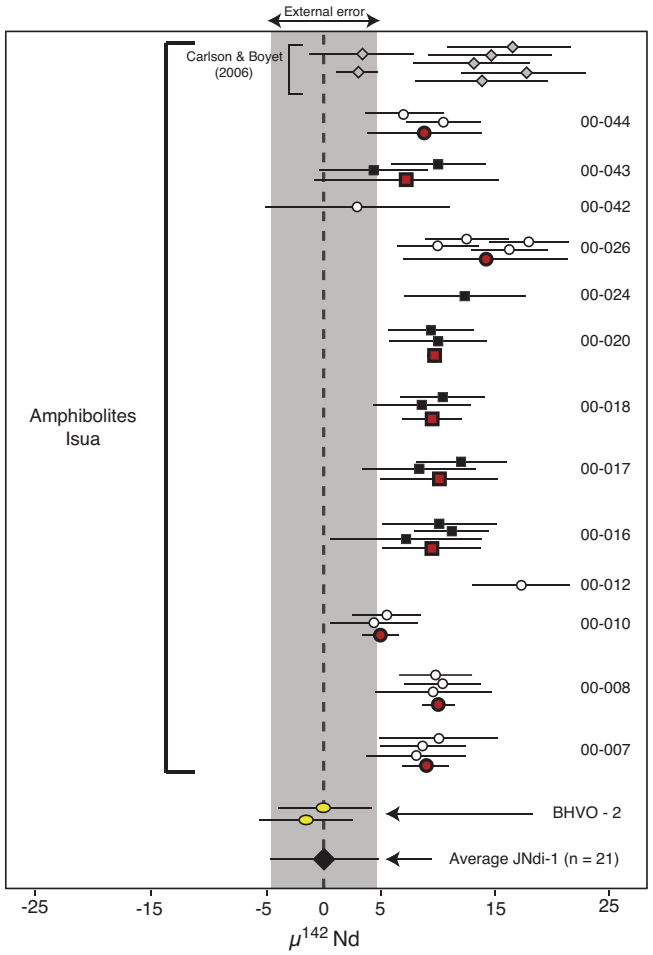

Fig. 4. μ^{142}Nd values measured for 13 Isua amphibolites and two modern Hawaiian basalts (BHVO-2) expressed as parts in 10,000 deviations from the average measured for the JNdi-1 terrestrial standard (n = 21). Circles represent the 3.7 Ga old samples from the Sm–Nd isochron diagram and squares represent the disturbed samples. The same sample dissolution was analyzed one to four times, and the average value is represented by the bigger symbol for each group of individual sample measurements. Errors are 2-sigma. The JNdi-1 ^{142}Nd/^{144}Nd mean ratio measured for the entire analytical session is 1.141837 with a reproducibitily better than 5 ppm (2σ). The data from Boyet and Carlson (2006) are shown for comparison (diamonds).

yields a scattered data array with an apparent age of ~2.9 Ga, while the second population defines an isochron with an age of ~3.7 Ga (Fig. 3a). There are two ways of explaining the "young" Sm–Nd age obtained for the first sample population: either (1) these samples are from a different, younger lithological unit emplaced at ~2.9 Ga, or (2) they are indeed ~3.7 Ga old, but their Sm–Nd systematics were disturbed during a later metamorphic event.

The 2.9 and 3.7 Ga groups also have distinct major and trace element compositions. The 2.9 Ga samples have overall higher concentrations of MgO, and with increasing MgO contents, their Ni and Cr contents increase, while their SiO_2 and Al_2O_3 contents decrease (Fig. A1 Supplementary material). With the exception of the near constant CaO also characterizing these samples, the geochemical features of the 2.9 Ga samples are consistent with a cumulative ultramafic origin and the crystallization of olivine + clinopyroxene (Fig. A3 Supplementary material). Coherent with their ultramafic character, these samples are generally also poorer in Nd (Fig. A2 Supplementary material). Gruau et al. (1996) suggested that Nd-poor rocks were more susceptible to Nd isotopic re-equilibration and/or fractionation of their ^{147}Sm/^{144}Nd ratios during metamorphism.

It is also important to recall that while the first group of samples give an apparent Sm–Nd age of ~2.9 Ga, they simultaneously give a Lu–Hf age of ~3.7 Ga. We therefore conclude that the samples likely are ~3.7 Ga old, but because of their ultramafic and hence Nd-poor character, their Sm–Nd systematics were more easily disturbed during the 2.8–2.9 late metamorphic event widely reported from the Isua region (Blichert-Toft and Frei, 2001; Frei et al., 2001; Gruau et al., 1996; Rollinson, 2003). Furthermore, the "2.9 Ga" samples were collected near a fault and, consequently, their constant CaO could have been caused by the well-known Ca-metasomatism that affected other ultramafic rocks in the ISB (Rosing, 1989).

Among the 13 samples for which Sm–Nd and Lu–Hf isotope work was carried out on the same aliquots, seven samples plot on the 3.7 Ga Sm–Nd isochron, compared to 11 plotting on the 3.7 Ga Lu–Hf isochron (Fig. 3a and b). Polat et al. (2003) compared rims and cores of pillow basalts from the ISB and concluded that the Lu–Hf isotope system appeared to be less disturbed by metamorphism than the Sm–Nd isotope system. This conclusion is corroborated by the present work, which clearly documents near closed-system behavior of the Lu–Hf isotope system in the Isua amphibolites.

Although the ^{147}Sm–^{143}Nd systematics for some samples were likely reset during the 2.8–2.9 Ga metamorphic event, they show a narrow range of positive ^{142}Nd anomalies (from +6.7 to +11.6 ppm) compared to the JNdi-1 standard. The ^{142}Nd signature, therefore, does not appear to be modified by late post-magmatic events. After ^{146}Sm became extinct (at ~4.2 Ga) no geological process is capable of generating ^{142}Nd variations. Since alteration or open-system behavior would serve only to move ^{142}Nd/^{144}Nd closer to the terrestrial value, the ^{142}Nd

signatures of the samples measured here can be considered to be minimum values.

5.2. Hadean differentiation of an ultra-depleted mantle source for Isua amphibolites

The intercept of the Sm–Nd whole-rock isochron corresponds to a superchondritic initial $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratio ($\varepsilon^{143}Nd = +1.41 \pm 0.98$). This is consistent with the finding that all the Isua amphibolites analyzed here have excesses of ^{142}Nd compared to the terrestrial Nd standard. The present study confirms and extends the number of samples from the Amitsoq Gneiss Complex with documented ^{142}Nd excesses (Bennett et al., 2007a; Boyet and Carlson, 2006; Boyet et al., 2003; Caro et al., 2003, 2006). Both of the Nd tracers (^{142}Nd and ^{143}Nd) indicate that the ISB rocks were derived from a mantle reservoir with a high Sm/Nd ratio. Because of the ^{142}Nd excesses, this reservoir must have been formed during the short lifetime of ^{146}Sm, parent nuclide of ^{142}Nd, at least ~4.2 Ga ago. Radiogenic $^{142}Nd/^{144}Nd$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$ are not easily explained by extraction of continental crust alone, implying another differentiation mechanism possibly related to the crystallization of the putative Hadean magma ocean (Bennett et al., 2007b; Boyet and Carlson, 2006). Moreover, despite the largely enriched character inferred for the Hadean zircon protolith, the Jack Hills zircons do not support the extraction of large volumes of Hadean crust (Blichert-Toft and Albarède, 2008; Kemp et al., 2010).

Boyet and Carlson (2005) showed that most terrestrial rocks have $^{142}Nd/^{144}Nd$ ~20 ppm higher than ordinary chondrites (OC), implying that the Isua amphibolites have ^{142}Nd excesses of up to +36 ppm compared to OC. To explain the overall ~20 ppm offset, Boyet and Carlson (2005) suggested that the Earth's primitive mantle underwent global differentiation >4.53 Ga ago, leading to the formation of an early depleted mantle (EDR) and a complementary enriched reservoir (EER). Since no terrestrial rock with a $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio lower than OC has yet been identified, it is inferred that the EER has been buried in the deep mantle since its formation and has never contributed to surface magmatism.

Recent measurements of $^{142}Nd/^{144}Nd$ in enstatite chondrites (EC) have revealed values from −18 to +3 ppm relative to the Nd terrestrial standard. Moreover, the $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio in EC correlates with excesses of ^{144}Sm (Gannoun et al., 2011). Assuming that EC have played a major role in Earth's accretion, the offset between chondrites and terrestrial samples would be reduced to −10 ppm. Isua samples have ^{142}Nd excesses of 26 ppm compared to EC.

Although carbonaceous chondrites (CC) reveal lower $\mu^{142}Nd$ values (Boyet and Carlson, 2005) than OC, their deviations in ^{144}Sm relative to terrestrial material suggest they are not a good reference for the Sm–Nd isotopic composition of the bulk silicate Earth (Andreasen and Sharma, 2006; Carlson et al., 2007). They are therefore not taken into account in this study.

Another explanation for the difference in ^{142}Nd abundances between chondrites and terrestrial samples is that the Earth could have accreted from material with a higher-than-chondritic Sm/Nd ratio (Caro and Bourdon, 2010). Whether the Earth has a hidden EER (Boyet and Carlson, 2005, 2006; Gannoun et al., 2011) or was accreted from higher-than-chondritic Sm/Nd material (Caro and Bourdon, 2010) is not, however, the focus of this paper. Regardless of which of the two models is preferred, neither affect the observation that samples from the Amitsoq Gneiss Complex have the most elevated $^{142}Nd/^{144}Nd$ yet measured and are the only terrestrial samples thus far showing resolvable ^{142}Nd excesses compared to the terrestrial standard. Therefore, compared to the >4.53 Ga global differentiation event evoked by Boyet and Carlson (2005), the formation of the ISB reservoir appears, at this point, to be only a local feature.

The source of Isua amphibolites could have been formed from three different types of mantle: a) chondritic with $\mu^{142}Nd$ of −19 ppm (OC, Carlson and Boyet, 2008), b) chondritic with $\mu^{142}Nd$ of −10 ppm (EC, Gannoun et al., 2011), or c) higher-than-chondritic Sm/Nd (or EDR) with $\mu^{142}Nd = 0$. Combining the ^{143}Nd and ^{142}Nd data and using Harper and Jacobsen's (1992) two-stage model, we obtain a minimum differentiation age for the source of Isua amphibolites (Fig. 5) of ~4.53, ~4.47, and ~4.32 Ga, for cases a, b, and c, respectively. The corresponding $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio of the Hadean mantle source of Isua amphibolites is ~0.219, ~0.221, and ~0.226, for cases a, b, and c, respectively. Such a mantle source is less depleted than the present-day MORB source ($^{147}Sm/^{144}Nd$ between 0.23 and 0.25; Albarede, 2001). Our calculations further predict that the Isua amphibolite source evolved with a $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio lower than that of the source of 3.85 Ga Isua tonalites ($^{147}Sm/^{144}Nd$ ~0.236; Bennett et al., 2007a), but higher than that calculated for the EDR (0.209 to 0.212; Boyet and Carlson, 2005). Variable levels of Nd depletion suggest that the Earth's mantle underwent Sm–Nd fractionation to different degrees during the Hadean.

Finally, using recent estimates for the half-life of ^{146}Sm (68 Ma instead of 103 Ma, Kinoshita et al., 2011), we obtain the same values for case a, but earlier minimum differentiation ages of the Isua amphibolite reservoir for cases b and c (~4.49 and ~4.42 Ga, respectively) and a lower $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio for the Hadean mantle (~0.219 and ~0.221, respectively).

5.3. A deep-seated source involved in the formation of ISB lavas

The Sm–Nd age of the undisturbed amphibolites (3716 ± 84 Ma) is indistinguishable within error from the Lu–Hf age of the same samples (3674 ± 70 Ma). The Sm–Nd isotope system is composed of middle and light REE, while the Lu–Hf system is composed of the heaviest REE and a HFSE. Based on the identical ages provided by two such independent and geochemically different chronometers and the agreement with other age estimates of ISB rocks from the northern terrane (Albarede et al., 2001; Blichert-Toft et al., 1999; Hamilton et al., 1978), we suggest that ~3.7 Ga is the emplacement age of Isua basalts. The initial Nd and Hf isotopic values obtained from the regression intercepts provide strong constraints on the nature of the source of these basalts. The intercept of the ^{147}Sm–^{143}Nd whole-rock isochron is in accordance with ^{142}Nd results and consistent with a superchondritic initial $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratio ($\varepsilon^{143}Nd_{3.7Ga} = +1.41 \pm 0.98$, Fig. 3a). In contrast, the corresponding initial $\varepsilon^{176}Hf_{3.7Ga} = -1.41 \pm 0.57$ is subchondritic (Fig. 3b). The positive correlation between Nd and Hf isotopes in terrestrial samples (Chauvel et al., 2008; Vervoort and Blichert-Toft, 1999; Vervoort et al., 1996, 1999) attests to congruent low-pressure behavior of Lu/Hf and Sm/Nd ratios during igneous differentiation processes. The mantle source of Isua samples, however, evolved with superchondritic Sm/Nd and subchondritic Lu/Hf. Previous Sm–Nd and Lu–Hf isotopic studies carried out on the same Archean samples also have revealed positive initial $\varepsilon^{143}Nd$, while $\varepsilon^{176}Hf$ is comprised within a range of slightly positive to varying degrees of negative values (Blichert-Toft et al., 1999; Boyet et al., 2003).

The key question is to understand why the Lu–Hf and Sm–Nd isotope systems display incongruent relative parent–daughter behavior in the source of Isua amphibolites. Available mineral/melt partitioning data can be used to evaluate the fractionation of the parent/daughter ratios of both systems during the early differentiation of the silicate Earth. Fig. 6a and b show trace-element partition coefficients for shallow (low-pressure) and deep (high-pressure) mantle phases. Shallow-phase equilibria are dominated by olivine (Ol), pyroxene (Px), and garnet (Gt) or spinel (Sp). Several of these phases are able to fractionate the Lu/Hf and Sm/Nd ratios (Fig. 6a), and hence, affect the long-term isotopic evolution of mantle reservoirs. In these phases both Hf and Nd (the daughter nuclides) are more incompatible than Lu and Sm (the parent nuclides). While this behavior explains the overall positive correlation observed for Hf and Nd

Table 3
Nd isotope compositions measured for amphibolites of the Isua Supracrustal Belt, the terrestrial Nd standard JNdi-1 and the BHVO-2 basalt standard.

	Int. ^{142}Nd	^{142}Ce/^{144}Nd	^{144}Sm/^{144}Nd	^{142}Nd/^{144}Nd	±2σ	μ^{142}Nd	2σ	^{143}Nd/^{144}Nd	±2σ	μ^{143}Nd	2σ	^{145}Nd/^{144}Nd	±2σ	μ^{145}Nd	2σ	^{148}Nd/^{144}Nd	±2σ	μ^{148}Nd	2σ	^{150}Nd/^{144}Nd	±2σ	μ^{150}Nd	2σ	^{146}Nd/^{144}Nd
	(V)	(ppm)	(ppm)			(ppm)	(ppm)			(ppm)	(ppm)			(ppm)	(ppm)			(ppm)	(ppm)			(ppm)	(ppm)	
00-007 run #1	4.5	1.8	0.6	1.141845	±5	7.5	4.2	0.511891	±3			0.348416	±1	1.7	4.2	0.241593	±2	8.1	7.9	0.236466	±3	6.9	11.1	0.7214
00-007 run #3	3.2	0.5	1.2	1.141846	±4	8.1	3.6	0.511890	±2			0.348414	±1	−5.8	3.9	0.241587	±1	−16.4	6.1	0.236463	±2	−5.0	9.0	0.7240
00-007 run #4	3.2	0.4	1.0	1.141847	±6	9.4	4.9	0.511888	±3			0.348412	±2	−9.9	5.5	0.241586	±2	−18.4	8.8	0.236460	±3	−14.9	12.6	0.7252
Average (n=3)				1.141846	±2	8.3	2.0	0.511890	±3			0.348414	±4	−4.7	11.8	0.241589	±7	−8.9	29.5	0.236463	±5	−4.3	21.9	
00-008 run #1	4.1	3.8	0.4	1.141847	±6	8.9	4.9	0.511971	±3			0.348418	±2	6.4	5.1	0.241590	±2	−1.0	8.5	0.236462	±3	−8.4	11.6	0.7216
00-008 run #3	4.5	0.8	0.6	1.141848	±4	10.2	3.2	0.511966	±2			0.348416	±1	1.1	3.3	0.241593	±1	7.7	5.4	0.236468	±2	17.2	7.7	0.7229
00-008 run #4	5.0	0.5	0.7	1.141847	±3	9.2	3.1	0.511966	±2			0.348415	±1	−1.4	3.0	0.241592	±1	5.9	5.6	0.236465	±2	4.7	7.2	0.7234
Average (n=3)				1.141847	±2	9.4	1.4	0.511968	±5			0.348416	±3	2.0	8.0	0.241592	±2	4.2	9.2	0.236465	±6	4.5	25.6	
00-008* run#1	3.9	7.0	12			8.3	2.0							−2.6	1.5			−18.1	2.6			−33.3	3.6	
00-008* run#2	4.0	1.5	16			9.0	1.8							−4.8	1.5			−21.6	2.4			−36.1	3.2	
00-008* run#3	3.7	1.7	18			10.1	1.9							0.9	1.4			−19.8	2.5			−24.0	3.3	
Average (n=3)						9.2	1.9							−2.2	8.1			−19.8	2.5			−31.1	17.1	
00-010 run #1	7.0	6.4	0.2	1.141841	±4	4.0	3.7	0.511705	±2			0.348417	±1	4.0	3.7	0.241591	±2	0.2	6.9	0.236461	±2	−11.1	9.5	0.7204
00-010 run #2	6.1	3.3	0.2	1.141842	±3	5.1	2.9	0.511702	±2			0.348417	±1	4.2	2.8	0.241591	±1	2.3	4.8	0.236464	±1	−0.4	6.3	0.7210
Average (n=2)				1.141842	±2	4.5	1.5	0.511703	±5			0.348417	±<1	4.1	0.3	0.241591	±1	1.2	2.9	0.236463	±4	−5.8	15.1	
00-012 run #2	2.7	0.6	2.4	1.141855	±5	16.3	4.1	0.512924	±2			0.348412	±2	−10.4	4.3	0.241587	±2	−16.8	7.8	0.236464	±3	2.1	10.7	0.7246
00-016 run #1	1.8	6.9	0.2	1.141844	±7	6.6	6.4	0.512096	±3			0.348415	±2	−2.6	6.7	0.241586	±3	−17.6	11.3	0.236465	±3	3.3	14.7	0.7226
00-016 run #2	2.1	5.5	0.4	1.141849	±4	10.5	3.1	0.512099	±2			0.348415	±1	−3.2	3.5	0.241590	±1	−4.2	6.0	0.236466	±2	7.8	8.0	0.7231
00-016 run #3	1.9	5.0	0.6	1.141847	±5	9.5	4.8	0.512103	±3			0.348416	±2	1.8	5.3	0.241590	±2	−2.3	9.1	0.236465	±3	3.2	12.8	0.7231
Average (n=3)				1.141847	±5	8.8	4.1	0.512099	±7			0.348415	±2	−1.3	5.5	0.241589	±4	−8.1	16.7	0.236465	±1	4.8	5.3	
00-017 run #1	3.4	1.7	1.2	1.141849	±4	11.3	3.8	0.512771	±2			0.348416	±1	−0.3	3.9	0.241591	±2	0.7	6.6	0.236465	±2	5.8	9.5	0.7224
00-017 run #2	3.0	0.2	1.8	1.141845	±5	7.8	4.8	0.512772	±3			0.348415	±2	−1.1	4.9	0.241592	±2	3.5	8.7	0.236461	±3	−13.6	12.1	0.7241
Average (n=2)				1.141847	±6	9.5	4.9	0.512771	±1			0.348415	±<1	−0.7	1.1	0.241591	±1	2.1	4.0	0.236463	±6	−3.9	27.3	
00-017* run#1	3.1	13	41			6.7	2.2							−2.4	1.6			−4.3	2.8			5.3	3.9	
00-017* run#2	2.5	7.5	22			7.6	2.3							2.2	1.7			−3.0	3.0			2.8	4.1	
Average (n=2)						7.2	1.2							−0.1	6.4			−3.7	1.8			4.0	3.5	
00-018 run #1	3.0	2.3	1.2	1.141846	±5	8.0	4.1	0.512253	±2			0.348414	±1	−5.1	4.1	0.241591	±2	2.5	6.9	0.236467	±2	12.0	9.4	0.7213
00-018 run #2	4.0	0.5	1.8	1.141848	±4	9.7	3.6	0.512249	±2			0.348413	±1	−8.0	3.4	0.241587	±1	−13.9	5.8	0.236467	±2	13.8	8.5	0.7227
Average (n=2)				1.141847	±3	8.9	2.5	0.512251	±6			0.348413	±1	−6.5	4.1	0.241589	±6	−5.7	23.1	0.236467	±1	12.9	2.6	
00-020 run #1	3.2	1.1	1.7	1.141847	±5	9.4	4.1	0.512637	±2			0.348416	±2	1.8	4.5	0.241593	±2	10.9	7.4	0.236468	±2	16.3	9.8	0.7221
00-020 run #2	4.0	0.7	2.2	1.141847	±4	8.8	3.6	0.512635	±2			0.348414	±1	−5.8	3.8	0.241587	±2	−14.5	6.3	0.236466	±2	8.9	8.7	0.7226
Average (n=2)				1.141847	±1	9.1	0.9	0.512636	±3			0.348415	±4	−2.0	10.8	0.241590	±9	−1.8	35.9	0.236467	±2	12.6	10.4	
00-020* run#1	3.9	28	0.0			10.1	4.5							−2.0	3.5			−17.8	5.7			−13.2	7.8	
00-020* run#2	3.6	49	−0.1			6.1	4.8							−8.4	3.7			−20.7	6.3			−28.1	8.6	

00-020* run#3	4.4	13	0.0			6.9	5.2						−1.4	4.1			−22.1	7.1			−24.0	9.4	
00-020* run#4	3.9	7.0	0.0			8.0	4.8						2.0	3.6			−12.3	6.1			−11.9	8.6	
Average (n=4)						7.8	3.5						−2.4	8.7			−18.2	8.6			−19.3	16.0	
00-024 run #1	2.1	4.7	5.5	1.141850	±6	11.6	5.1	0.513657	±3			0.348411	±2	−13.1	5.2	0.241587	±2	−16.4	9.1	0.236470	±3	26.5	12.6	0.7232
00-026 run #1	4.3	0.6	0.4	1.141847	±4	9.3	3.4	0.512639	±2			0.348417	±1	5.2	3.5	0.241592	±1	7.5	5.9	0.236463	±2	−2.4	8.2	0.7209
00-026 run #2	4.7	0.1	0.5	1.141854	±4	15.3	3.2	0.512642	±2			0.348416	±1	1.6	3.1	0.241589	±1	−7.1	6.0	0.236461	±2	−12.1	7.5	0.7222
00-026 run #3	4.4	0.0	0.6	1.141856	±4	17.0	3.3	0.512641	±2			0.348415	±1	−0.5	3.3	0.241589	±1	−5.8	5.8	0.236463	±2	−3.3	7.5	0.7227
00-026 run #4	4.3	0.0	0.7	1.141850	±4	11.8	3.5	0.512641	±2			0.348416	±1	0.4	3.3	0.241589	±1	−6.7	5.6	0.236463	±2	−4.3	8.0	0.7227
Average (n=4)				1.141852	±8	13.3	6.9	0.512641	±3			0.348416	±2	1.7	5.0	0.241590	±3	−3.0	14.1	0.236463	±2	−5.5	8.9	
00-042 run #1	1.9	20	1.8	1.141850	±9	2.6	7.7	0.513044	±10			0.348417	±3	5.1	9.3	0.241587	±4	−8.3	14.7	0.236465	±4	−1.6	18.4	0.7237
00-043 run #1	2.8	1.0	0.4	1.141841	±5	4.0	4.5	0.511834	±2			0.348418	±1	6.8	4.1	0.241593	±2	10.1	7.2	0.236466	±2	8.1	10.1	0.7201
00-043 run #2	3.4	0.1	0.4	1.141847	±5	9.4	4.0	0.511831	±2			0.348417	±1	5.1	3.9	0.241591	±2	0.5	6.5	0.236462	±2	−6.1	9.3	0.7212
Average (n=2)				1.141844	±9	6.7	7.8	0.511833	±4			0.348418	±1	6.0	2.4	0.241592	±3	5.3	13.6	0.236464	±5	1.0	20.1	
00-044 run #1	5.5	0.6	0.8	1.141848	±4	9.9	3.1	0.512706	±2			0.348413	±1	−7.9	3.1	0.241585	±1	−23.0	5.3	0.236463	±2	−4.5	7.3	0.7213
00-044 run #2	5.2	0.2	1.2	1.141844	±4	6.5	3.3	0.512705	±2			0.348410	±1	−16.4	3.0	0.241584	±1	−25.6	5.2	0.236466	±2	10.1	7.3	0.7226
Average (n=2)				1.141846	±5	8.2	4.8	0.512706	±2			0.348411	±4	−12.2	11.9	0.241585	±1	−24.3	3.7	0.236465	±5	2.8	20.7	
JNdi-1	4.7	0.1	0.7	1.141839	±4	2.0	3.2	0.512115	±2	6.3	3.6	0.348416	±1	0.6	3.2	0.241589	±1	−7.7	5.7	0.236461	±2	−10.7	7.5	0.7238
JNdi-1	3.3	0.0	0.8	1.141835	±6	−1.7	5.2	0.512109	±3	−6.8	5.8	0.348414	±2	−3.8	5.1	0.241591	±2	2.7	9.7	0.236467	±3	14.0	12.5	0.7238
JNdi-1	10.9	0.4	0.5	1.141836	±3	−0.6	2.4	0.512115	±1	5.6	2.6	0.348415	±1	−0.9	2.2	0.241589	±1	−5.7	4.0	0.236458	±1	−26.0	5.6	0.7238
JNdi-1	4.1	1.6	0.2	1.141838	±4	0.9	3.8	0.512116	±2	7.2	4.8	0.348416	±2	0.1	4.4	0.241590	±2	−1.1	7.7	0.236463	±2	−5.8	9.9	0.7238
JNdi-1	4.7	0.1	0.4	1.141838	±4	1.1	3.1	0.512109	±2	−6.0	3.6	0.348415	±1	−1.9	3.2	0.241594	±1	12.2	5.4	0.236467	±2	13.6	7.5	0.7238
JNdi-1	4.7	0.6	0.4	1.141840	±5	3.3	4.4	0.512113	±2	2.0	4.8	0.348411	±1	−13.1	4.2	0.241588	±2	−12.2	7.8	0.236460	±2	−15.5	10.5	0.7238
JNdi-1	4.5	0.1	0.5	1.141839	±5	1.8	4.4	0.512115	±2	6.3	4.8	0.348418	±1	6.1	4.2	0.241592	±2	5.1	7.8	0.236462	±2	−6.9	10.5	0.7238
JNdi-1	2.2	0.0	0.7	1.141837	±5	0.6	4.7	0.512111	±3	−3.2	5.7	0.348419	±2	8.3	5.5	0.241595	±2	18.2	9.2	0.236468	±3	17.9	11.8	0.7238
JNdi-1	4.9	4.8	0.4	1.141839	±3	2.1	3.1	0.512113	±2	0.9	3.6	0.348416	±1	−0.2	3.1	0.241591	±1	1.9	5.3	0.236465	±2	6.5	7.1	0.7238
JNdi-1	5.1	1.1	0.6	1.141837	±5	0.3	4.6	0.512110	±3	−3.4	5.5	0.348414	±2	−3.4	5.0	0.241590	±2	−4.7	8.3	0.236467	±3	12.4	11.3	0.7238
JNdi-1	4.2	2.2	0.5	1.141834	±4	−2.2	3.6	0.512113	±2	1.2	4.1	0.348417	±1	4.3	3.3	0.241593	±2	10.6	6.5	0.236466	±2	6.9	8.9	0.7238
JNdi-1	5.8	0.6	0.4	1.141834	±9	−1.8	7.5	0.512115	±5	6.1	9.6	0.348419	±3	8.6	8.3	0.241593	±3	8.6	12.9	0.236464	±4	2.2	17.6	0.7238
JNdi-1	3.4	0.3	0.7	1.141834	±4	−1.8	3.6	0.512110	±2	−3.8	4.3	0.348416	±1	1.6	3.9	0.241592	±2	7.6	6.6	0.236465	±2	2.9	9.1	0.7238
JNdi-1	4.7	0.8	0.5	1.141839	±4	1.9	3.2	0.512114	±2	4.0	3.6	0.348416	±1	−0.4	3.5	0.241590	±1	−0.6	6.0	0.236463	±2	−3.5	8.0	0.7238
JNdi-1	2.0	0.1	0.5	1.141830	±6	−5.5	4.9	0.512110	±3	−4.5	6.0	0.348417	±2	3.0	5.4	0.241592	±2	6.6	9.6	0.236466	±3	10.3	12.6	0.7238
JNdi-1	4.1	0.3	0.5	1.141837	±4	0.8	3.4	0.512108	±2	−8.4	3.9	0.348415	±1	−3.0	3.6	0.241589	±1	−8.1	6.0	0.236464	±2	−0.5	8.5	0.7238
JNdi-1	4.4	0.4	0.5	1.141835	±4	−1.8	3.2	0.512108	±2	−8.4	3.7	0.348412	±1	−9.3	3.3	0.241588	±1	−8.9	5.7	0.236464	±2	−0.1	7.9	0.7238
JNdi-1	4.9	0.0	0.5	1.141832	±6	−4.2	5.5	0.512110	±3	−4.8	6.8	0.348413	±2	−7.6	6.2	0.241587	±2	−14.4	10.3	0.236460	±4	−14.5	15.5	0.7238
JNdi-1	3.6	−0.1	0.9	1.141840	±5	3.4	4.3	0.512115	±2	5.0	4.8	0.348416	±1	1.7	3.9	0.241591	±2	0.5	7.4	0.236463	±2	−2.0	9.9	0.7238
JNdi-1	4.7	1.5	0.3	1.141836	±4	−0.8	3.1	0.512114	±2	3.5	3.5	0.348417	±1	2.6	3.1	0.241589	±1	−7.6	5.3	0.236463	±2	−4.3	7.6	0.7238
JNdi-1	3.6	0.4	0.5	1.141839	±4	2.2	3.5	0.512113	±2	1.1	4.1	0.348418	±1	6.6	3.7	0.241590	±2	−3.1	6.4	0.236465	±2	3.1	8.6	0.7238
Average (n=21)				1.141837	±5	0.0	4.7	0.512112	±5	0.0	10.6	0.348416	±4	0.0	11.1	0.241591	±4	0.0	17.2	0.236464	±5	0.0	22.0	
BHVO run #1	3.8	1.2	1.0	1.141837	±4	0.4	3.5	0.512986	±2			0.348412	±1	−9.2	3.6	0.241586	±2	−19.6	6.2	0.236458	±2	−25.5	8.5	0.7214
BHVO run #2	4.0	0.2	1.2	1.141840	±1	2.7	1.3	0.512989	±5			0.348416	±2	1.1	5.6	0.241593	±3	7.9	1.1	0.236465	±1	6.1	6.0	0.7224

$^{x}Nd/^{144}Nd$ measurements are also expressed in $\mu^{x}Nd$ notation [$=((^{x}Nd/^{144}Nd)sample/(^{x}Nd/^{144}Nd)standard-1)\times10^{6}$] relative to the terrestrial Nd standard JNdi-1. Uncertainties are 2 standard deviation (2σ).

* Duplicates measured in static mode. $^{142}Nd/^{144}Nd$ of the JNdi-1 ratio for sample 00-020* was measured 9 times and gave 1.141829±4, and for samples 00-008* and 00-017* was measured 5 times and gave 1.141827±6.

No correlation between $^{142}Nd/^{144}Nd$ and $^{146}Nd/^{144}Nd$ ratios was found.

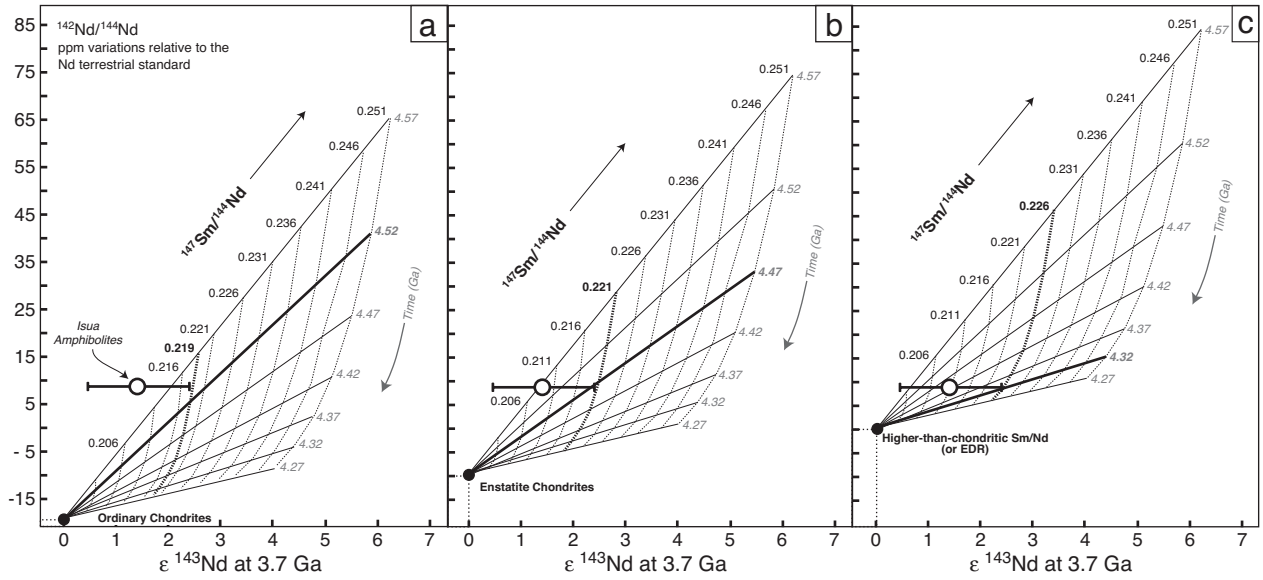

Fig. 5. Harper and Jacobsen's (1992) two-stage model for Isua amphibolites: $^{142}Nd/^{144}Nd$ (in ppm variations relative to the Nd terrestrial standard JNdi-1) vs. $\varepsilon^{143}Nd$ at 3.7 Ga. The weighted mean value is represented for the $^{142}Nd/^{144}Nd$ (ppm) variations, the errors being smaller than the symbols. The initial $\varepsilon^{143}Nd$ is that of the Sm–Nd whole-rock isochron, with the error as 2-sigma. (a) Differentiation of the Isua amphibolite source from a mantle with ordinary-chondritic composition and initial $\mu^{142}Nd$ of −19 ppm. (b) Differentiation of the Isua amphibolite source from a mantle with enstatite-chondritic composition and initial $\mu^{142}Nd$ of −10 ppm. (c) Differentiation of the Isua amphibolite source from a mantle with non-chondritic, or EDR, composition and initial $\mu^{142}Nd = 0$. Differentiation age of the Isua amphibolite source is ~4.53, ~4.47, and ~4.32 Ga at the latest, evolving with a $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio of, respectively, ~0.219, ~0.221, and ~0.226 at the maximum, for cases a, b, and c. CHUR $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512360$ and $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1960$ used for the calculations are from Bouvier et al. (2008) and $^{146}Sm/^{144}Sm = 0.0085$ from Boyet et al. (2010).

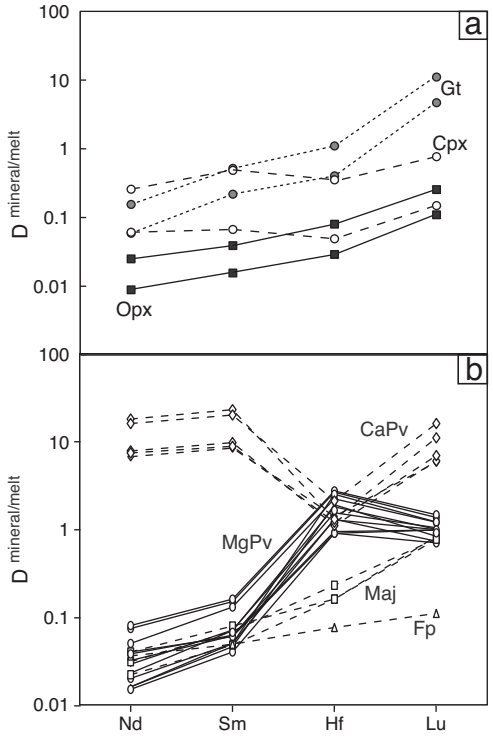

Fig. 6. (a) Shallow mantle (low-pressure) phases able to fractionate Lu/Hf and Sm/Nd. Partition coefficients from Salters and Longhi (1999). Olivine is not shown as its fractionation effect is considered negligible with olivine–melt partition coefficients for the elements of interest here being extremely low (10^{-3} for Sm, Nd, and Hf, and 10^{-2} for Lu, McKenzie and O'Nions (1991)). (Deep (high-pressure) mantle phases. Partition coefficients from : Corgne and Wood (2002), Corgne and Wood (2004), Walter et al. (2004), Corgne et al. (2005), Liebske et al. (2005). Among the deep and shallow mantle phases, MgPv is the only phase in which Hf is more compatible than Lu.

isotopes in modern terrestrial basalts, it does not account for the Hf–Nd isotope decoupling observed for the ISB amphibolite source.

Phase equilibria of the deep mantle are dominated by ferropericlase (Fp), magnesium perovskite (MgPv), and a small amount of calcium perovskite (CaPv). Just as for shallow mantle phases, Nd is more incompatible in all these phases than Sm. Importantly, among both shallow and deep mantle phases, MgPv is the only phase in which Hf is more compatible than Lu (Fig. 6b) (Corgne et al., 2005; Liebske et al., 2005; Minarik, 2002; Walter et al., 2004). A MgPv-rich cumulate has $D_{Sm} > D_{Nd}$ and $D_{Lu} < D_{Hf}$ and, therefore, is characterized by high Sm/Nd and low Lu/Hf that over time will evolve into superchondritic Nd and subchondritic Hf isotopic signatures. Such a reservoir could have formed during the crystallization of an early terrestrial magma ocean (Corgne et al., 2005; Walter et al., 2004). The energy liberated by the accretion and segregation of the metallic core of the Earth appears to have been sufficient enough to have partially or completely melted the mantle. Particularly, the high-energy collisions taking place during the last stage of terrestrial accretion (Canup, 2008) may have led to the formation of a magma ocean. However, there is no consensus as to the depths to which such a magma ocean may have extended. Some authors suggest a shallow to intermediate depth (Li and Agee, 1996; Ohtani et al., 1997; Righter et al., 1997), while others propose a hotter, deeper magma ocean extending down to the core–mantle boundary (Chabot and Agee, 2003; Gessmann and Rubie, 2000; Li and Agee, 2001; Rubie et al., 2011).

In the model presented here, we consider that the source of Isua amphibolites is a high-pressure cumulate (>23 GPa, the stability field of MgPv, Tronnes and Frost (2002) and references therein) that formed early during the solidification of a fully molten mantle of primitive composition (PM-1, Sm/Nd = 0.31 and Lu/Hf = 0.25; Walter et al., 2004). Whether this cumulate crystallized at the base, middle, or upper part of the lower mantle is irrelevant to the present context since we assume the same equilibrium phases for the entire lower mantle. Nevertheless, geochemical arguments constrain a perovskitic layer to be less than 15% of the present mantle, a value for which the refractory element budget of the upper mantle remains chondritic (Corgne et al., 2005; Ito et al., 2003; Liebske et al., 2005;

Walter et al., 2004). The perovskitic layer could have been much larger in the past, but any volume exceeding 15% was later re-homogenized by mantle convection.

As mentioned earlier, MgPv is the only lower-mantle phase that preferentially retains Hf over Lu. Furthermore, the lower mantle is assumed to be composed of >70% MgPv. With such proportions, the only high-pressure phase capable of buffering the effect of MgPv is CaPv, and, to a lesser extent, majorite (Maj). Based on partition coefficients of Fp, we assume that the fractionation effect on Sm/Nd and Lu/Hf, while this phase is crystallizing, is negligible. We applied the following equilibrium fractional crystallization equations to a fully molten mantle composition:

$$\left(\frac{Sm}{Nd}\right)_C = \left(\frac{Sm}{Nd}\right)_{PM} \times \frac{1-F^{D^{Sm}_{C-liq}}}{1-F^{D^{Nd}_{C-liq}}} \quad (1)$$

and

$$\left(\frac{Lu}{Hf}\right)_C = \left(\frac{Lu}{Hf}\right)_{PM} \times \frac{1-F^{D^{Lu}_{C-liq}}}{1-F^{D^{Hf}_{C-liq}}} \quad (2)$$

where $(Sm/Nd)_C$ and $(Lu/Hf)_C$ are the parent/daughter ratios of the cumulate, $(Sm/Nd)_{PM}$ and $(Lu/Hf)_{PM}$ are the parent/daughter ratios of the primitive mantle PM-1, D is the cumulate/melt partition coefficients, and F is the portion of the residual melt after fractional crystallization. We calculated the $(Sm/Nd)_C$ and $(Lu/Hf)_C$ for three different types of cumulates: 1) 100% MgPv, 2) MgPv + Maj, and 3) MgPv + CaPv. Data for partition coefficients of MgPv, CaPv, and Maj were taken from Corgne et al. (2005) and Walter et al. (2004). We tested the three different cumulates, assumed to have formed early due to ~15% of solidification of a fully molten mantle of primitive composition ($\varepsilon^{143}Nd = \varepsilon^{176}Hf = 0$). In our model, the cumulates formed at 4.47 Ga (the age obtained for case b (Fig. 5)), which is obtained using the most recent ^{142}Nd chondritic data (Gannoun et al., 2011) and corresponds to an intermediate value among the range of ages estimated here for the differentiation of the Isua amphibolite reservoir (see Section 5.2.). Finally, we assumed that the composition of the source reservoir was not modified until the emplacement of the Isua basalts at ~3.7 Ga.

Fig. 7 shows the results for cumulates 1, 2, and 3 in $\varepsilon^{143}Nd$–$\varepsilon^{176}Hf$ space. Based on our model, a reservoir composed of 100% MgPv will evolve from 4.47 Ga with $^{147}Sm/^{144}Nd \approx 0.609$ and $^{176}Lu/^{176}Hf \approx 0.0253$ and, therefore, towards $\varepsilon^{143}Nd \approx 40$ and $\varepsilon^{176}Hf \approx -5.5$ at 3.7 Ga. These numbers do not match the Nd and Hf isotopic compositions measured for Isua amphibolites (shaded field in Fig. 7). Adding Maj to the MgPv reservoir (up to 20%) decreases both the $\varepsilon^{143}Nd$ and $\varepsilon^{176}Hf$ signatures at 3.7 Ga, but still fall far from the values observed for Isua amphibolites. The only phase capable of buffering the strong fractionation effect of MgPv on both Sm/Nd and Lu/Hf is CaPv. A reservoir composed of 97.5% MgPv and 2.5% CaPv will evolve with a Sm/Nd ratio of ≈0.2145 and Lu/Hf≈0.0336, hence accounting satisfactorily for the Nd and Hf isotopic signatures of Isua amphibolites. If the differentiation of the Isua amphibolite reservoir took place from a higher-than-chondritic, or EDR, mantle composition (case c, Fig. 5), with Sm/Nd≈0.33 and Lu/Hf≈0.27 (Blichert-Toft and Puchtel, 2010; Boyet and Carlson, 2005), the present model predicts a MgPv source with less than 2% CaPv.

Our model considers the solidification of a volume of 15% (perovskite layer) of a fully molten magma ocean. As mentioned earlier, it is possible that the perovskite layer initially was larger, but subsequent mantle homogenization reduced the size of this reservoir to no more than 15%, as constrained by refractory element mass balance. Using our model, the same phase proportions (97.5% MgPv and 2.5% CaPv) adequately account for the Isua Hf–Nd isotopic signature when considering a perovskitic reservoir ranging from 1% to 30% of the volume of the whole mantle. For larger volumes (up to 45%) the amount of CaPv required decreases slightly to ~2%.

Caro et al. (2005) also proposed that the discordant Hf–Nd isotopic signature measured in Archean samples resulted from the crystallization of a terrestrial magma ocean. However, their model differs from ours in that they concluded that these rocks sample an upper mantle source formed after the removal of a high-pressure cumulate with 7% CaPv.

Isua trace elements patterns normalized to primitive mantle (Fig. 2) systematically show modest negative HFSE anomalies. Because of these persistent anomalies in Isua samples, several authors have suggested that the rocks were formed in subduction zone environments (Furnes et al., 2007, 2009; Jenner et al., 2009; Polat et al., 2002). However, HFSE appear to be compatible in MgPv (Corgne et al., 2005; Minarik, 2002; Tronnes and Frost, 2002; Walter et al., 2004). Hence, the negative HFSE anomalies observed in Isua basalts rather may have been inherited from a deep mantle cumulate existing during the period of 4.53–4.32 Ga. However, the major and trace element signatures of these lavas indicate that partial melting took

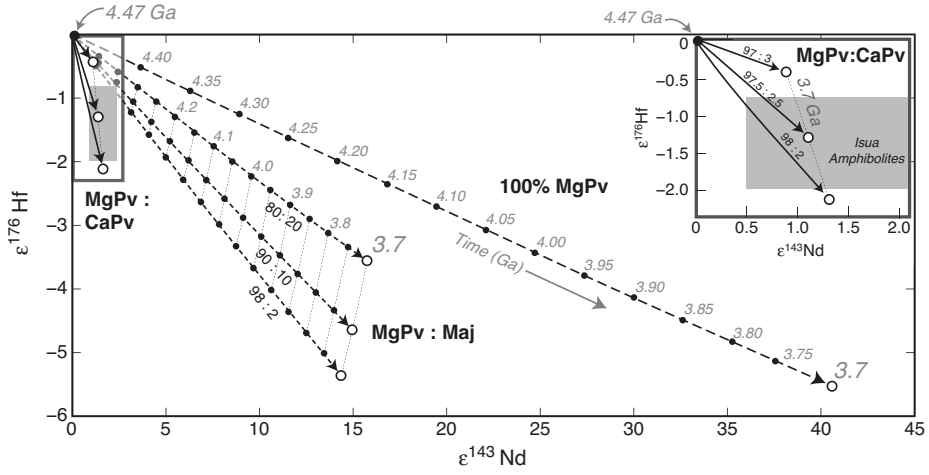

Fig. 7. Evolution of $\varepsilon^{143}Nd$ and $\varepsilon^{176}Hf$ (from 4.47 to 3.7 Ga) of three different types of cumulate: 1) 100% MgPv, 2) MgPv + Maj, and 3) MgPv + CaPv. Differentiation arises from the crystallization of a fully molten mantle of primitive composition (Sm/Nd = 0.31 and Lu/Hf = 0.25, PM-1; Walter et al., 2004). Therefore, at 4.47 Ga, the cumulate has the same $\varepsilon^{143}Nd$ and $\varepsilon^{176}Hf$ as the starting material from which it differentiated (=0). Partition coefficients for, respectively, MgPv and CaPv are from Corgne et al. (2005): $D_{Nd} = 0.016$ and 22, $D_{Sm} = 0.050$ and 23, $D_{Hf} = 1.3$ and 1.3, and $D_{Lu} = 0.73$ and 11. Partition coefficients for Maj were taken from Walter et al. (2004): $D_{Nd} = 0.031$, $D_{Sm} = 0.069$, $D_{Hf} = 0.23$, and $D_{Lu} = 0.78$. Sm/Nd and Lu/Hf, estimated assuming equilibrium fractional crystallization, were used to calculate $^{143}Nd/^{144}Nd$ and $^{176}Hf/^{177}Hf$, which in turn were converted to $\varepsilon^{143}Nd$ and $\varepsilon^{176}Hf$ using the CHUR values of Bouvier et al. (2008). A reservoir composed of 97.5% MgPv and 2.5% CaPv reproduces the Nd and Hf isotopic signatures observed for Isua amphibolites.

place under upper mantle conditions within the stability field of olivine and pyroxene.

Nd and Hf discordant isotopic signatures together with anomalously high μ^{142}Nd excesses of Isua amphibolites seem to differ from all modern terrestrial magmas, as well as other Archean rocks. For example, a suite of rocks from the ~4 Ga old Acasta Gneisses (Northwest Territories, Canada) that seems to have remained isotopically closed during later metamorphism, reveals $\varepsilon^{176}Hf_{4Ga}$ of ca. +6.0 (Scherer et al., 2010). Therefore, the incongruent relative parent–daughter fractionation behavior of the Lu–Hf and Sm–Nd isotope systematics observed in this study may not be ubiquitous to the Hadean mantle on a global scale, but rather be specific to a local deep-seated source involved only in the formation of ISB lavas.

6. Conclusions

We present the first combined ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf dataset for mantle-derived Archean rocks. Eighteen amphibolites were collected in the northern part of the Isua Supracrustal Belt in the Amphibolite Unit. We measured ^{142}Nd excesses up to +16 ppm relative to the terrestrial Nd standard, confirming and extending the database of ^{142}Nd excesses in Isua samples. Positive ^{142}Nd anomalies were found even for the most disturbed samples, demonstrating that the ^{142}Nd signature survived metasomatism during later fluid circulation. The presence of ^{142}Nd excesses in Isua samples indicates that their mantle source underwent differentiation during the Hadean, when ^{146}Sm was still alive. A more precise differentiation age is obtained when combining the data obtained for both of the Sm–Nd chronometers (^{146,147}Sm–^{142,143}Nd). The calculated differentiation age depends on the Sm–Nd composition of the mantle prior to the fractionation event. The minimum estimated differentiation ages are ~4.53, ~4.47, and ~4.32 Ga for a mantle considered to have Sm–Nd parameters identical to, respectively, ordinary chondrites, enstatite chondrites, and a non-chondritic (or EDR-like) mantle composition.

The Isua amphibolites give ^{147}Sm–^{143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf ages identical within errors: 3.72 ± 0.08 and 3.67 ± 0.07 Ga, respectively. Such a coherent chronological result suggests that Isua amphibolites are undisturbed and, hence, provide a robust reference for the geochemical characteristics of the mantle at 3.7 Ga. The intercept of the Sm–Nd whole-rock isochron is in accordance with the ^{142}Nd data and consistent with a superchondritic initial ^{143}Nd/^{144}Nd ratio ($\varepsilon^{143}Nd_{3.7Ga} = +1.41 \pm 0.98$). In contrast, the corresponding initial $\varepsilon^{176}Hf_{3.7Ga} = -1.41 \pm 0.57$ is subchondritic. To explain the decoupling between the Sm–Nd and Lu–Hf isotope systems in Isua amphibolites, we propose a model consisting of a deep-seated mantle source composed largely of magnesium perovskite (98% MgPv) and containing 2% of calcium perovskite. Moreover, experimental studies have demonstrated that HFSE are compatible in MgPv (Corgne et al., 2005; Minarik, 2002; Tronnes and Frost, 2002; Walter et al., 2004), hence providing an explanation for the negative HFSE anomalies observed in Isua basalts, which could have been inherited from an early (4.53–4.32 Ga) deep mantle cumulate.

The decoupling of Sm–Nd and Lu–Hf isotope systematics together with the anomalously high ^{142}Nd excesses of the Isua amphibolites appear to differ from modern terrestrial magmas, as well as from the ~4 Ga old Acasta Gneisses (Scherer et al., 2010). Therefore, Isua amphibolite source characteristics may not be ubiquitous to the Hadean mantle as a whole, but rather be specific to a deep-seated source involved in the formation of ISB lavas only.

Supplementary materials related to this article can be found online at doi:10.1016/j.epsl.2011.10.014.

Acknowledgments

We thank F. Albarède for his commitment to organizing and footing part of the bill for Isua field work. We thank C. Bosq for providing clean laboratory facilities, D. Auclair for assistance with the TIMS, and P. Telouk for assistance with the MC-ICP-MS. B. Mhammed carried out the major element analyses. This article benefited from discussions with D. Andrault, R. Doucelance, A. Gannoun, and J. O'Neil. We thank Alexandre Corgne, Steven B. Shirey, and the Editor, Mark Harrison, for comments that helped clarify the manuscript. We further thank the Geological Survey of Japan for providing the isotopic standard JNdi-1. This research received funding to M. Boyet from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013 Grant Agreement 209035) and to J. Blichert-Toft from the Agence Nationale de la Recherche through the grants T-Tauri-Chem and M&Ms.

References

Albarede, 1995. Introduction to Geochemical Modeling. Cambridge University Press, Cambridge. (543 pp).
Albarede, F., 2001. Radiogenic in-growth in systems with multiple reservoirs: applications to the differentiation of the mantle–crust system. Earth Planet. Sci. Lett. 188, 59–73.
Albarede, F., Blichert-Toft, J., Frei, R., Rosing, M., 2001. Reply to the Comment by Igor M. Villa, Balz S. Kamber, and Thomas F. Nägler on "The Nd and Hf isotopic evolution of the mantle through the Archean. Results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birminian terranes of West Africa". Geochim. Cosmochim. Acta 65, 2023–2025.
Andreasen, R., Sharma, M., 2006. Solar system variations in p-process Sm and Nd isotopes inferred from primitive meteorites. Science 314, 806–809.
Baadsgaard, H., Nutman, A.P., Bridgwater, D., 1986. Geochronology and isotopic variation of the early Archaean Amitsoq gneisses of the Isukasia area, southern West Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 2173–2183.
Bennett, V.C., Brandon, A.D., Nutman, A.P., 2007a. Coupled ^{142}Nd–^{143}Nd isotopic evidence for hadean mantle dynamics. Science 318, 1907–1910.
Bennett, V.C., Brandon, A.D., Hiess, J., Nutman, A.P., 2007b. Coupled ^{142}Nd, ^{143}Nd and ^{176}Hf isotopic data from 3.6–3.9 Ga rocks: new constraints on the timing and composition of early terrestrial chemical reservoirs. Lunar Planet. Sci. XXXVIII, 2139.
Blichert-Toft, J., 2001. On the Lu–Hf isotope geochemistry of silicate rocks. Geostand. Newslett. 25, 41–56.
Blichert-Toft, J., Albarede, F., 1997. The Lu–Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle–crust system. Earth Planet. Sci. Lett. 148, 243–258.
Blichert-Toft, J., Albarède, F., 2008. Hafnium isotopes in Jack Hills zircons and the formation of the Hadean crust. Earth Planet. Sci. Lett. 265, 686–702.
Blichert-Toft, J., Frei, R., 2001. Complex Sm–Nd and Lu–Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt, West Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 3177–3189.
Blichert-Toft, J., Puchtel, I.S., 2010. Depleted mantle sources through time: evidence from Lu–Hf and Sm–Nd isotope systematics of Archean komatiites. Earth Planet. Sci. Lett. 297, 598–606.
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. Mineral. Petrol. 127, 248–260.
Blichert-Toft, J., Albarede, F., Rosing, M., Frei, R., Bridgwater, D., 1999. The Nd and Hf isotopic evolution of the mantle through the Archean. Results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birimian terranes of West Africa. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 3901–3914.
Blichert-Toft, J., Boyet, M., Télouk, P., Albarède, F., 2002. ^{147}Sm–^{143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf in eucrites and the differentiation of the HED parent body. Earth Planet. Sci. Lett. 204, 167–181.
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.
Boyet, M., Carlson, R.W., 2005. ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate earth. Science 309, 576–581.
Boyet, M., Carlson, R.W., 2006. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm–^{142}Nd systematics. Earth Planet. Sci. Lett. 250, 254–268.
Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., Albarede, F., 2003. ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. Earth Planet. Sci. Lett. 214, 427–442.
Boyet, M., Carlson, R.W., Horan, M., 2010. Old Sm–Nd ages for cumulate eucrites and redetermination of the Solar System initial ^{146}Sm/^{144}Sm ratio. Earth Planet. Sci. Lett. 291, 172–181.
Canup, R.M., 2008. Accretion of the Earth. Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 3366, 4061–4075.
Carlson, R., Boyet, M., 2008. Composition of the Earth's interior: the importance of early events. Philos. Trans. R. Soc. A 366, 4077–4103.
Carlson, R., Boyet, M., Horan, M., 2007. Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early earth differentiation. Science 316, 1175–1178.
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.
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.

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 436 249–249.
Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High precision $^{142}Nd/^{144}Nd$ measurements in terrestrial rocks: constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 164–191.
Caro, G., Bennett, V.C., Bourdon, B., Harrison, T.M., von Quadt, A., Mojzsis, S.J., Harris, J.W., 2008. Application of precise $^{142}Nd/^{144}Nd$ analysis of small samples to inclusions in diamonds (Finsch, South Africa) and Hadean Zircons (Jack Hills, Western Australia). Chem. Geol. 247, 253–265.
Chabot, N.L., Agee, C.B., 2003. Core formation in the Earth and Moon: new experimental constrains from V, Cr and Mn. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 2077–2091.
Chauvel, C., Lewin, E., Carpentier, M., Arndt, N., Marini, J.C., 2008. Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf–Nd mantle array. Nature 1, 64–67.
Corgne, A., Wood, B.J., 2002. CaSiO3 and CaTiO3 perovskite–melt partitioning of trace elements: implications for gross mantle differentiation. Geophys. Res. Lett. 29, 1933.
Corgne, A., Wood, B.J., 2004. Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa. Phys. Earth Planet. Inter. 143–144, 407–416.
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.
Crowley, J.L., Myers, J.S., Dunning, G.R., 2002. Timing and nature of multiple 3700–3600 Ma tectonic events in intrusive rocks north of the Isua greenstone belt, southern West Greenland. Geol. Soc. Am. 114, 1311–1325.
Frei, R., Rosing, M.T., Waight, T., Ulfbeck, D., 2001. Hydrothermal-metasomatic and tectono-metamorphic processes in the Isua supracrustal belt (West-Greenland): a multi-isotopic investigation of their effects on the Earth's oldest oceanic crustal sequence. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 467–486.
Furnes, H., de Wit, M., Staudigel, H., Rosing, M., Muehlenbachs, K., 2007. A vestige of Earth's oldest ophiolite. Science 315, 1704–1707.
Furnes, H., Rosing, M., Dilek, Y., de Wit, M., 2009. Isua supracrustal belt (Greenland) — a vestige of a 3.8 Ga suprasubduction zone ophiolite, and the implications for Archean geology. Lithos 113, 115–132.
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. PNAS 108, 7693–7697.
Gessmann, C.K., Rubie, D.C., 2000. Experimental evidence for the origin of the Cr, V and Mn depletions in the mantle of the Earth and implications for the origin of the Moon. Earth Planet. Sci. Lett. 184, 95–107.
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.
Hamilton, P.J., O'Nions, R.K., Evensen, N.M., Bridgwater, D., Allaart, J.H., 1978. Sm–Nd isotopic investigations of Isua supracrustals and implications for mantle evolution. Nature 272, 41–43.
Harper, C.L., Jacobsen, S.B., 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.
Ito, E., Kubo, A., Katsura, T., Walter, M.J., 2003. Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation. Phys. Earth Planet. Inter. 143–144, 397–406.
Kemp, A.I.S., Wilde, S.A., Hawkesworth, C.J., Coath, C.D., Nemchin, A., Pidgeon, R.T., Vervoort, J.D., DuFrane, S.A., 2010. Hadean crustal evolution revisited: new constraints from Pb–Hf isotope systematics of the Jack Hills zircons. Earth Planet. Sci. Lett. 301, 31–42.
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., 2011. Shorter 146Sm half-life and revised 146Sm-142Nd ages of planetary mantle differentiation. arXiv:1109.4805v2 [astro-ph.EP].
Jenner, F.E., Bennett, V.C., Nutman, A.P., Friend, C.R.L., Norman, M.D., Yaxley, G., 2009. Evidence for subduction at 3.8 Ga: geochemistry of arc-like metabasalts from the southern edge of the Isua Supracrustal Belt. Chem. Geol. 261, 83–98.
Li, J., Agee, C.B., 1996. Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. Nature 381, 686–689.
Li, J., Agee, C.B., 2001. The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe–Ni–S alloy and liquid silicate: implications for the Earth's core formation. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 1821–1832.
Liebske, C., Corgne, A., Frost, D.J., Rubie, D.C., Wood, B.J., 2005. Compositional effects on element partitioning between Mg-silicate perovskite and silicate melts. Contrib. Mineral. Petrol. 149, 113–128.
Ludwig, K.R., 1991. ISOPLOT: a plotting and regression program for radiogenic isotope data. USGS Open File Report, pp. 91–445.
McKenzie, D., O'Nions, R.K., 1991. Partial melt distributions from inversion of rare earth element concentrations. J. Petrol. 32, 1021–1091.
Minarik, W.G., 2002. Trace-element perovskite–melt partitioning at the top of the upper mantle or the bottom of the magma ocean. American Geophysical Union, Spring Meeting abstract #V52B - 08.
Nutman, A.P., 1986. The early Archaean to Proterozoic history of the Isukasia area, southern West Greenland. Rapp. Grønlands Geol. Unders. 154, 5–80.
Nutman, A.P., Friend, C.R.L., 2009. New 1:20,000 geological maps, synthesis and history of investigation of the Isua supracrustal belt and adjacent orthogneisses, southern West Greenland: a glimpse of Eoarchean crust formation and orogeny. Precambrian Res. 172, 189–211.
Ohtani, E., Yurimoto, H., Seto, S., 1997. Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower-mantle minerals: implications for core formation of the Earth. Phys. Earth Planet. Inter. 100, 97–114.
Pin, C., Santos Zalduegui, J.F., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analyses of silicate rocks. Anal. Chem. 339, 79–89.
Polat, A., Hofmann, A.W., Rosing, M., 2002. Boninite-like volcanic rocks in the 3.7–3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland: geochemical evidence for intra-oceanic subduction zone processes in the early Earth. Chem. Geol. 184, 231–254.
Polat, A., Hofmann, A.W., Münker, C., Regelous, M., Appel, P.W.U., 2003. Contrasting geochemical patterns in the 3.7–3.8 Ga pillow basalt cores and rims, Isua greenstone belt, Southwest Greenland: implications for postmagmatic alteration processes. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 441–457.
Righter, K., Drake, M.J., Yaxley, G., 1997. Prediction of siderophile element metal/silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800 °C: the effects of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt composition. Phys. Earth Planet. Inter. 100, 115–134.
Rollinson, H., 2003. Metamorphic history suggested by garnet-growth chronologies in the Isua Greenstone Belt, West Greenland. Precambrian Res. 126, 181–196.
Rosing, M.T., 1989. Metasomatic alteration of ultramafic rocks. In: Bridgwater, D. (Ed.), Fluid Movements — Element Transport and the Composition of the Deep Crust. Kluwer Academic Publishers.
Rubie, D.C., Frost, D.J., Mann, U., Asahara, Y., Nimmo, F., TSuno, K., Kegler, P., Holzheid, A., Palme, H., 2011. Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 301, 31–42.
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.
Scherer, E., Münker, C., Mezger, K., 2001. Calibration of the lutetium–hafnium clock. Science 293, 683–687.
Scherer, E.E., Sprung, P., Bleeker, W., Mezger, K., 2010. The Acasta Gneisses Revisited: Evidence for an Early Depleted Mantle. AGU abstr., San Francisco.
Shirey, S.B., Kamber, B.S., Whitehouse, M.J., Mueller, P.A., Basu, A.R., 2008. A review of the isotopic and trace element evidence for mantle and crustal processes in the Hadean and Archean: implications for the onset of plate tectonic subduction. Geol. Soc. Am. Paper 440, 1–29.
Sun, S., McDonough, W.F., 1989. Geochemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geol. Soc. Spec. Publ. 42, 313–345.
Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., 2000. JNdi-1: a neodymiuim isotopic reference in consistency with Lajjola neodymium. Chem. Geol. 168, 279–281.
Tronnes, R.G., Frost, D., 2002. Peridotite melting and mineral–melt partitioning of major and minor elements at 22–24.5 GPa. Earth Planet. Sci. Lett. 117–131.
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.
Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Gehrels, G.E., Nutman, A.P., 1996. Constraints on early Earth differentiation from hafnium and neodymium isotopes. Nature 379, 624–627.
Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Blichert-Toft, J., Albarède, F., 1999. Relationships between Lu–Hf and Sm–Nd isotopic systems in the global sedimentary system. Earth Planet. Sci. Lett. 168, 79–99.
Walter, M.J., Nakamura, N., Tronnes, R.G., Frost, D.J., 2004. Experimental constraints on crystallization differentiation in a deep magma ocean. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 4267–4284.

Supplementary Information

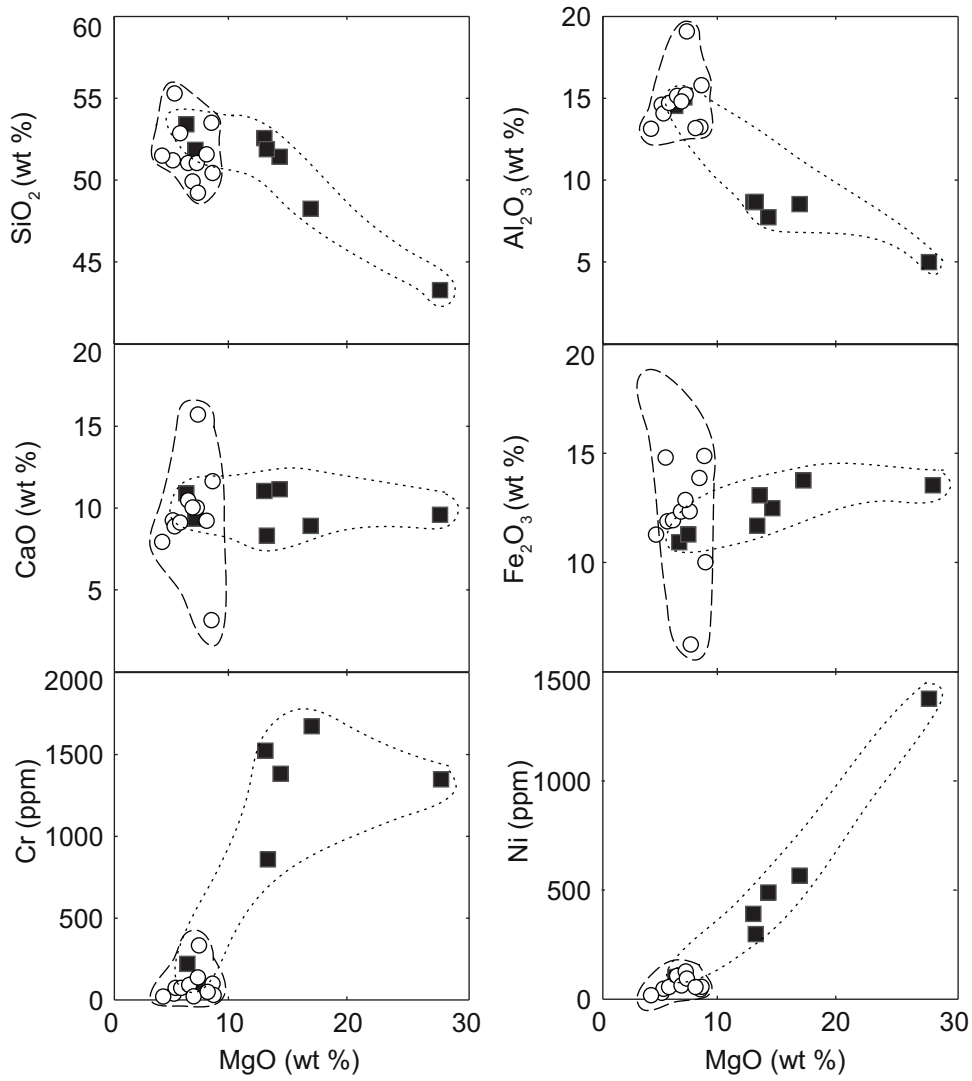

Fig. A1. Major, Cr and Ni concentrations of undisturbed (open circles) and disturbed (black squares) Isua samples.

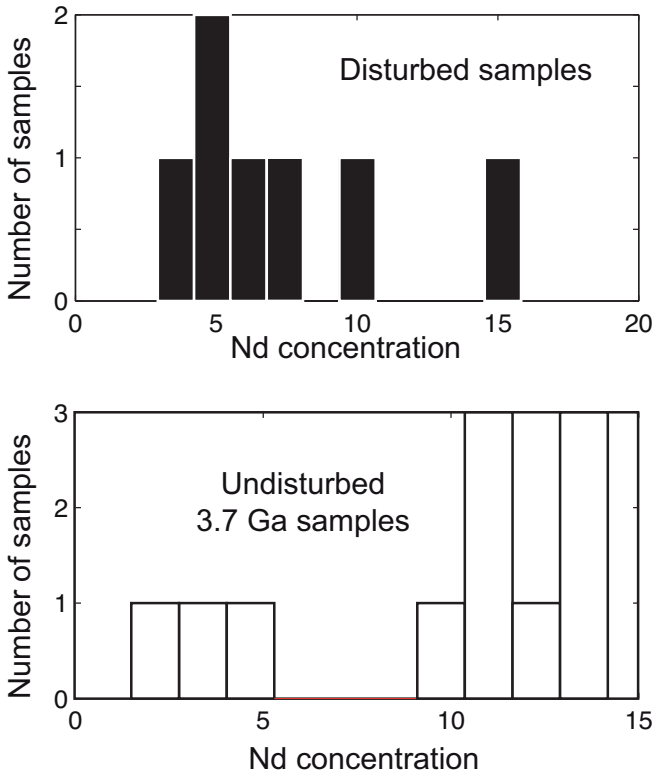

Fig. A2. Histograms of Nd concentrations of undisturbed (white bars) and disturbed (black bars) Isua samples.

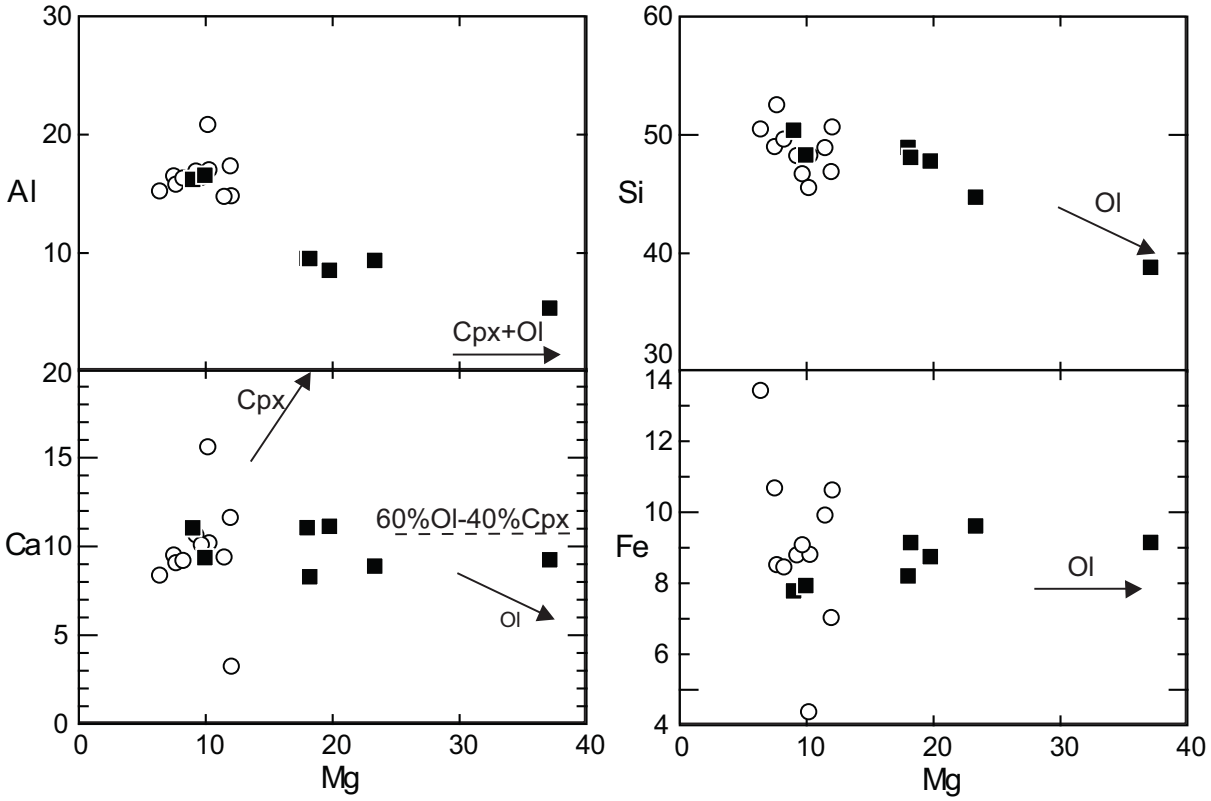

Fig. A3. Geochemical features (cations) of undisturbed (open circles) and disturbed (black squares) Isua samples

VI. Anomalies négatives de ^{142}Nd mesurées à Isua : mise en évidence d'un réservoir enrichi formé à l'Hadéen

Présentation de l'étude:

L'article inséré ci-après comporte une étude des systèmes ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd, ^{176}Lu–^{176}Hf, et U-Pb des échantillons de dykes mafiques d'Ameralik. Cette étude a permis de contraindre l'âge d'intrusion de ces dykes dans la région d'Isua (Sud-Ouest du Groenland) à ~3.4 Ga. Notre étude comporte deux résultats principaux :

1) Nous avons détecté des déficits en ^{142}Nd dans ces échantillons. Puisque l'isotope père ^{146}Sm est éteint 500 Ma après l'accrétion terrestre, ces déficits sont des reliques d'un composant enrichi en éléments incompatibles formé à l'Hadéen. Les anomalies en ^{142}Nd positives antérieurement détectées dans les amphibolites d'Isua (Boyet and Carlson, 2006; Caro et al., 2006 ; Rizo et al., 2011) impliquent que leur source a été appauvrie en éléments incompatibles à l'époque hadéenne. Toutefois, le réservoir complémentaire enrichi restait encore à trouver. Les caractéristiques du composant enrichi détecté dans les dykes d'Ameralik correspondent au réservoir complémentaire manquant. Ce composant aurait pu être i) une protocroûte ou ii) un réservoir mantellique, tous les deux formés dans les premiers 100 Ma de l'histoire de la Terre. Le premier cas suggère la présence d'une croûte mafique à ~ 4.47 Ga, isolée de la convection mantellique. Le deuxième cas suggère que des produits de la différenciation précoce sont toujours présents dans le manteau terrestre à 3.4 Ga. Ceci contredit les modèles dynamiques (ex. Coltice and Schmalzl, 2006) qui soutiennent que la convection mantellique était plus vigoureuse à l'Archéen et que les hétérogénéités primordiales devaient donc être totalement effacées à cette époque.

2) Nous avons mis en évidence une contamination de la signature en ^{142}Nd pour les dykes noritiques d'Ameralik. La contamination s'effectue par le metasomatisme de ces roches avec des fluides riches en terres rares légères. Cette contamination est confirmée par les éléments en traces ainsi que par les systèmes isotopiques ^{147}Sm–^{143}Nd et ^{176}Lu–^{176}Hf. La démonstration que la signature en ^{142}Nd peut être héritée par contamination souligne l'importance de coupler différentes observations géochimiques lors d'une étude du système ^{146}Sm-^{142}Nd.

LETTER

doi:10.1038/nature11565

The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archaean rocks

Hanika Rizo[1], Maud Boyet[1], Janne Blichert-Toft[2], Jonathan O'Neil[1], Minik T. Rosing[3] & Jean-Louis Paquette[1]

The first indisputable evidence for very early differentiation of the silicate Earth came from the extinct ^{146}Sm–^{142}Nd chronometer. ^{142}Nd excesses measured in 3.7-billion-year (Gyr)-old rocks from Isua[1,2] (southwest Greenland) relative to modern terrestrial samples imply their derivation from a depleted mantle formed in the Hadean eon (about 4,570–4,000 Gyr ago). As dictated by mass balance, the differentiation event responsible for the formation of the Isua early-depleted reservoir must also have formed a complementary enriched component. However, considerable efforts to find early-enriched mantle components in Isua have so far been unsuccessful[3–7]. Here we show that the signature of the Hadean enriched reservoir, complementary to the depleted reservoir in Isua, is recorded in 3.4-Gyr-old mafic dykes intruding into the Early Archaean rocks. Five out of seven dykes carry ^{142}Nd deficits compared to the terrestrial Nd standard, with three samples yielding resolvable deficits down to −10.6 parts per million. The enriched component that we report here could have been a mantle reservoir that differentiated owing to the crystallization of a magma ocean, or could represent a mafic proto-crust that separated from the mantle more than 4.47 Gyr ago. Our results testify to the existence of an enriched component in the Hadean, and may suggest that the southwest Greenland mantle preserved early-formed heterogeneities until at least 3.4 Gyr ago.

^{142}Nd is produced by decay of short-lived ^{146}Sm (half-life 68 million years, Myr; ref. 8). Because the ^{146}Sm–^{142}Nd chronometer was present only during the first ~500 Myr of Solar System history, it is a powerful tool for understanding the evolution of the silicate Earth during the Hadean. Archaean rocks from the Amitsoq Complex (southwest Greenland) show small positive deviations in ^{142}Nd/^{144}Nd ratio relative to other terrestrial samples[1,2,9–13]. This isotopic signature implies their derivation from a depleted mantle formed in the Hadean, and therefore documents that the silicate Earth experienced a differentiation event during the first hundreds of Myr of Solar System history. The early differentiation event resulting in the formation of the depleted reservoir must also have formed a complementary enriched reservoir. Indirect evidence for the existence of this component comes from the independent observations that both the magnitude of ^{142}Nd excesses in Archaean rocks (Fig. 1) and the Lu/Hf and Sm/Nd ratios of komatiite sources decrease over time[14]. This may reflect the partial remixing of Hadean enriched and depleted reservoirs. Moreover, the presence of an enriched mafic crust is required to explain the Hf isotope compositions of the detrital Hadean Jack Hills zircons[15,16]. Additionally, an enriched basaltic crust may have been identified in the Nuvvuagittuq greenstone belt (Québec, Canada). Mafic samples from this belt have ^{142}Nd/^{144}Nd values lower than the terrestrial standard[17], and the positive correlation between ^{142}Nd/^{144}Nd and ^{147}Sm/^{144}Nd

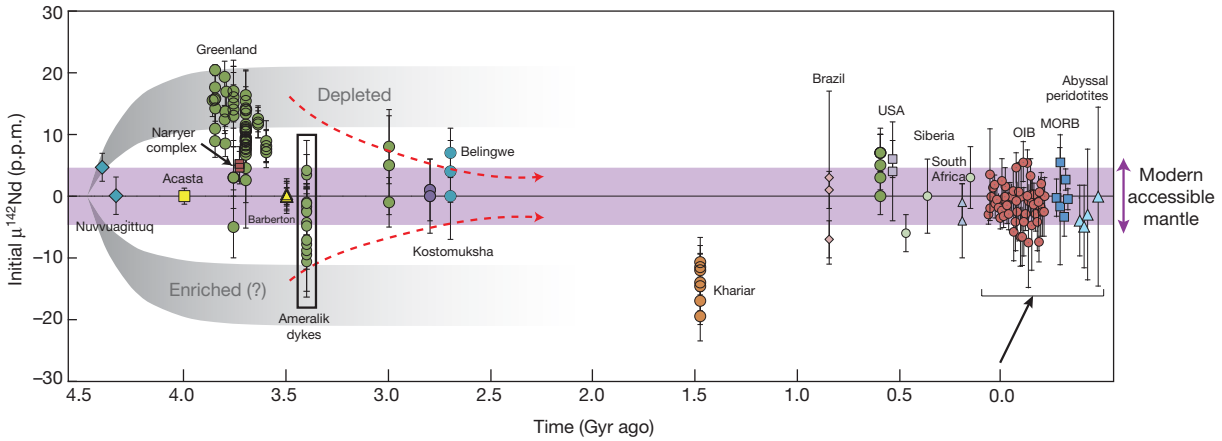

Figure 1 | Compilation of all published initial ^{142}Nd/^{144}Nd ratios for terrestrial samples. Data are taken from refs 2–7, 9, 12, 13 and 17, except for the data for the Ameralik dykes, which are from the present work (green symbols in black rectangle). Data are plotted as μ^{142}Nd, that is, deviations in p.p.m. relative to the terrestrial Nd standard JNdi-1. The purple shaded area represents the external analytical error of ±5 p.p.m. (2σ) as a function of the time of emplacement of each sample. The 3.7–3.8-Gyr-old Greenland samples have well-resolved positive ^{142}Nd anomalies, which suggests that their source was depleted in incompatible elements and formed in the Hadean (~4.47 Gyr ago[9]). The fractionation event responsible for the formation of the Greenland early-depleted mantle (grey shaded area labelled 'Depleted') must have created a complementary enriched reservoir (grey shaded area labelled 'Enriched(?)). The only samples that seem to derive from a low-^{142}Nd/^{144}Nd source are the Khariar samples[4], but this data set still needs to be duplicated. Note that ^{142}Nd anomalies seem to decrease with time, which may reflect the remixing of both early-depleted and enriched reservoirs (red dashed curves). OIB (ocean island basalt), MORB (mid-ocean-ridge basalt) and abyssal peridotites are all modern samples (that is, 0 Gyr ago, as indicated by the bracket). Samples derived from the modern accessible mantle are indicated by the purple double-headed arrow.

[1]Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, CNRS UMR 6524, IRD R 163, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France. [2]Laboratoire de Géologie de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon and Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS UMR 5276, 69007 Lyon, France. [3]Natural History Museum of Denmark and Nordic Center for Earth Evolution, University of Copenhagen, DK-1350 København, Denmark.

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

ratios suggests that these rocks crystallized ~4.4 Gyr ago (calculated with the new ^{146}Sm decay constant[8]). All other efforts to identify early-enriched mantle components using the ^{146}Sm–^{142}Nd system have so far been either unsuccessful or yielded controversial results[3–7].

In a new quest for the elusive enriched Hadean reservoir, we analysed the mafic Ameralik dykes from the Amitsoq Complex for major- and trace-element abundances and ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd, ^{176}Lu–^{176}Hf and U–Pb systematics. The Amitsoq Complex is located in the Nuuk region and includes the Isua Supracrustal Belt (ISB). Mafic dykes known as the 'Ameralik dykes' intrude into both the ISB and its enveloping gneisses. We analysed 12 metadoleritic dykes intruding into the ISB, as well as five samples that included margins and central cumulative parts of noritic dykes intruding into the Amitsoq gneisses (Supplementary Information).

The trace-element and isotopic compositions of the centres of the cumulate noritic dykes differ significantly from those of their margins, which have compositions identical to the metadolerite dykes. The cumulate noritic dykes have light rare-earth element (LREE)-enriched chondrite-normalized (CN) profiles (La/Sm_{CN} = 3.3–3.6) and low ^{147}Sm/^{144}Nd (0.1241–0.1247) and ^{176}Lu/^{176}Hf (0.0156–0.0175) ratios (Supplementary Information). These dykes therefore seem to have been contaminated during of after emplacement into their host gneisses. The best explanation for the contamination of the cumulate norites is via LREE-enriched fluid phases expelled from the surrounding gneisses (see Supplementary Information for more details). Furthermore, these contaminated samples (the noritic dykes) have resolvable ^{142}Nd excesses (Fig. 2) and ^{142}Nd/^{144}Nd ratios similar to the country rock (the host gneisses[12]). This suggests that the assimilation of fluids from the country rock has also modified the ^{142}Nd/^{144}Nd ratio of the noritic samples. These results demonstrate that great care must be exercised in the use of the ^{146}Sm–^{142}Nd system, as ^{142}Nd signatures can be inherited by contamination.

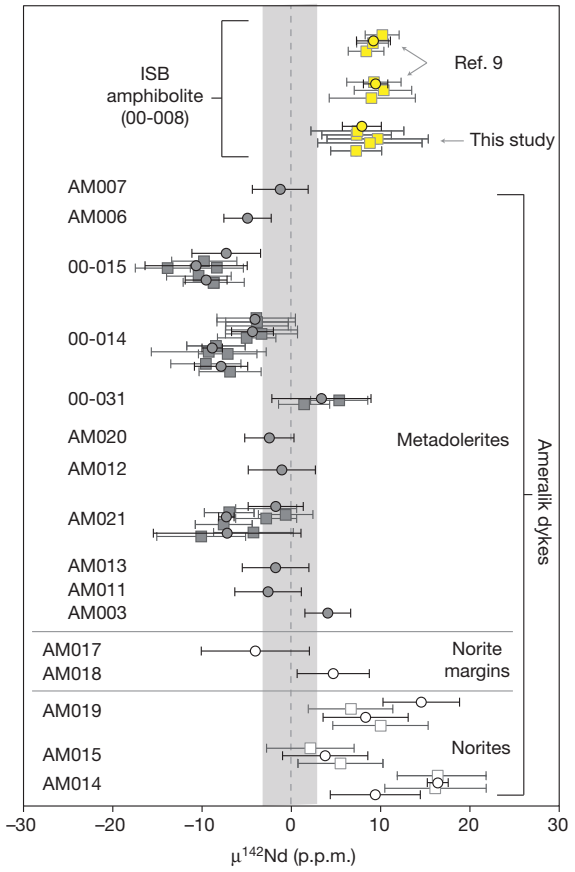

Figure 2 | μ^{142}Nd values measured for the Ameralik dykes. The ^{142}Nd/^{144}Nd data are expressed in p.p.m. deviations (μ^{142}Nd) relative to the JNdi-1 terrestrial standard. The shaded area represents the external analytical error of ±3 p.p.m. (2σ, n = 50). The same sample dissolution was analysed one to five times and the different runs are shown by squares. Circles represent separate sample dissolutions and the averages of the different runs of the same dissolution. Errors are 2σ. Sample 00-008 (3.7 Gyr-old ISB amphibolite) was analysed during the same analytical session and yielded a well-resolved ^{142}Nd excess of +8.0 ± 2.2 p.p.m. (2σ), identical within error to the data obtained previously on the same sample[9]. Samples AM021, 00-014 and 00-015 all have well resolved negative anomalies down to −10.6 p.p.m., suggesting they have preserved the signature from an enriched Hadean source. All the ^{142}Nd results are reported in Supplementary Table 5.

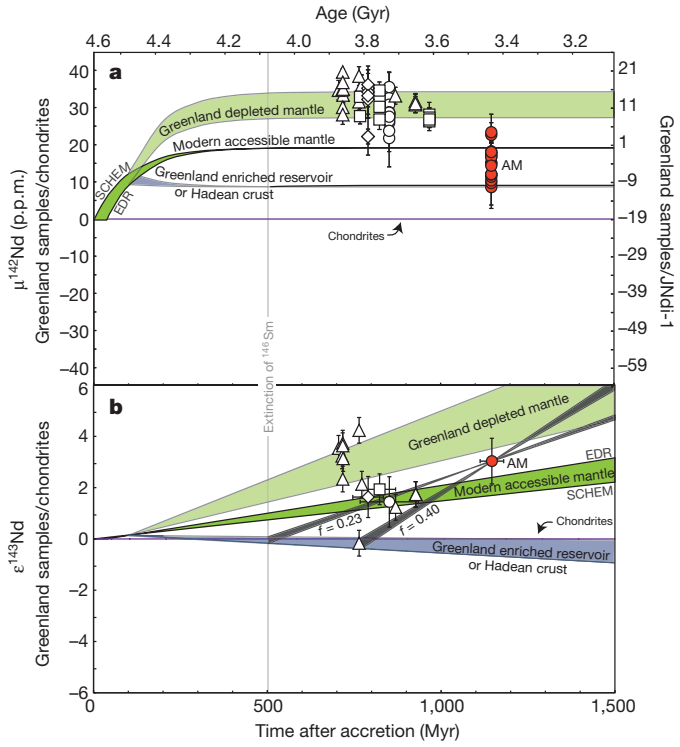

Figure 3 | Evolution model of the Ameralik dyke reservoir. a, **b**, The μ^{142}Nd (**a**) and ε^{143}Nd (**b**) values of southwest Greenland samples versus time after accretion (Myr, bottom scale) and versus age (Gyr, top scale). μ^{142}Nd and ε^{143}Nd errors are 2σ. **a**, The ^{142}Nd/^{144}Nd data for the Ameralik dykes (this study, filled symbols labelled 'AM') and for all other southwest Greenland samples (open symbols: circles[9], squares[11], triangles[12] and diamonds[13]), expressed in p.p.m. deviations relative to the chondritic value (Supplementary Information) and to the JNdi-1 terrestrial standard on the left and right scales, respectively. **b**, Initial ^{143}Nd/^{144}Nd calculated from isochrons for data from refs 9, 11 and 13, and for each sample for data from ref. 12, using $\lambda^{147}Sm = 0.654 \times 10^{-11}$ and CHUR values from ref. 30. Initial values of ^{143}Nd/^{144}Nd are given in the ε^{143}Nd notation relative to chondrites[30]. The chemical fractionation between Sm and Nd is expressed as the fractionation factor $f_{Sm/Nd}$ (with $f_{Sm/Nd} = Sm/Nd_{reservoir}/Sm/Nd_{source}) - 1$; ref. 23). The Ameralik dykes show ^{142}Nd deficits compared to the terrestrial Nd standard and modern terrestrial rocks. These samples, therefore, have preserved the signature of an enriched Hadean reservoir, which differentiated at ~4.47 Gyr ago from the modern accessible mantle (both models SCHEM[21] or EDR[22] are represented, see Supplementary Information). The minimum enrichment value for the Hadean reservoir is μ^{142}Nd = −10 p.p.m. compared to JNdi-1 in order to explain the most enriched Ameralik samples. This early-enriched component satisfies the characteristics for the complementary early-depleted Isua reservoir. To explain simultaneously the positive ε^{143}Nd initial values of the Ameralik dykes, this component re-differentiated at ~770 Myr ago at the latest, for a maximum $f_{Sm/Nd}$ of +0.4. Shaded light green area represents the Greenland depleted mantle evolution. The dark green area represents the modern accessible mantle. The purple line represents the chondrites and the blue area represents the Greenland enriched reservoir or Hadean crust evolution.

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

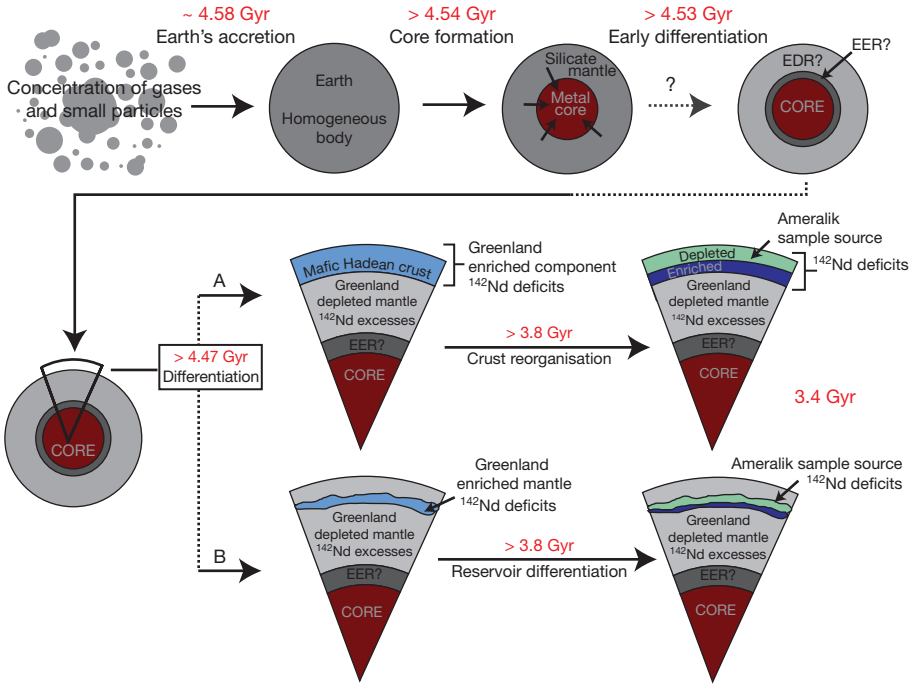

Figure 4 | From the accretion of the Earth to the differentiation of the Ameralik dyke source. The Earth accreted from gases and particles ~4.58 Gyr ago. The metallic core formed rapidly (>4.54 Gyr ago) and separated from the silicates. Comparison with chondrites suggests that the Earth evolved since the beginning of the Solar System history (or a few tens of million years after) with a high Sm/Nd ratio. Therefore, Earth's primitive mantle could have undergone Sm/Nd differentiation >4.53 Gyr ago leading to the formation of an early depleted reservoir (EDR) and a complementary early enriched reservoir (EER). The primitive mantle then underwent differentiation >4.47 Gyr ago, producing the Greenland depleted mantle. The same differentiation event led to a complementary enriched reservoir. The Ameralik dykes (southwest Greenland) recorded this enriched component, which must have differentiated before the extinction of ^{146}Sm (which produced ^{142}Nd) and, hence, before ~500 Myr ago. The most likely scenario is that this enriched component differentiated at >4.47 Gyr ago and that it constitutes the complementary part to Greenland's depleted reservoir. The enriched component could have been either: a Hadean mafic protocrust (path A on the figure) or a mantle reservoir (path B). This component re-differentiated at the latest 3.8 Gyr ago.

The ^{147}Sm–^{143}Nd whole-rock isochron age obtained for the metadolerites and the margins of the noritic dykes (3,403 ± 250 Myr ago) is indistinguishable from the mean ^{207}Pb/^{206}Pb age recorded by zircons from the norites (3,421 ± 34 Myr ago; Supplementary Information). This age is also consistent with other noritic dyke age determinations[18–20] and confirms that the Ameralik dyke swarm was emplaced at ~3.4 Gyr ago. The initial ε^{143}Nd of +3.0 ± 0.9 (2σ, $n = 14$) from the ^{147}Sm–^{143}Nd regression (mean squared weighted deviation MSWD = 2.4) indicates that the source of these dykes was suprachondritic. (Here $\varepsilon^{143}Nd(t) = \{[(^{143}Nd/^{144}Nd)_{sample}(t)/(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t)] - 1\} \times 10^4$, where t is the time of dyke emplacement.) The dyke swarm thus derived from a source depleted in incompatible elements and characterized by a high Sm/Nd ratio. Similar constraints could not be acquired with the Lu–Hf isotope system because the samples scatter significantly in ^{176}Lu/^{177}Hf–^{176}Hf/^{177}Hf space (MSWD = 21; Supplementary Information). This scatter, observed in Lu–Hf but not in Sm–Nd isotope space, could be due to Lu^{3+} being a rare earth element (REE), whereas Hf^{4+} is a high-field strength element, making it possible to fractionate Lu from Hf. In contrast, Sm^{3+} and Nd^{3+} are neighbouring REEs, making it particularly difficult to disturb these two elements independently of each other. Importantly, except for two samples, all the metadolerite dykes have ^{142}Nd deficits compared to the terrestrial JNdi-1 Nd standard, with three samples showing resolvable ^{142}Nd deficits down to −10.6 p.p.m. (Fig. 2). These results were duplicated up to four times using different sample dissolution and digestion techniques (see Methods for more details).

The negative μ^{142}Nd values ($\mu^{142}Nd = \{[(^{142}Nd/^{144}Nd)_{sample}/(^{142}Nd/^{144}Nd)_{chondrites\ or\ JNdi\text{-}1}] - 1\} \times 10^6$) of the Ameralik dykes are consistent with their derivation from an early-enriched component; however, their positive $\varepsilon^{143}Nd_{3.4Gyr}$ value (+3.0) indicates that the source of these samples has experienced a multi-stage history. Any Sm/Nd fractionation event occurring after the complete decay of ^{146}Sm will affect the ^{147}Sm–^{143}Nd system exclusively, hence resulting in the decoupling of the long-lived and short-lived Sm–Nd chronometers. Several models were tested, and the most likely scenario is presented in Fig. 3. This model is based on two assumptions. First, the enriched component identified in the source of the Ameralik dykes was formed contemporaneously with the depleted Isua reservoir (>4.47 Gyr ago[9,11]) and thus most probably is related to the crystallization of an early terrestrial magma ocean. This assumption is further consistent with the close geographic association of the Ameralik dykes and the ISB rocks. Second, since the beginning of Solar System history (or a few tens of million years after) the terrestrial mantle evolved with a Sm/Nd ratio higher than that of chondrites. Such an evolution has been proposed to explain the difference in ^{142}Nd composition between chondrites and terrestrial samples[21,22].

The lowest ^{142}Nd values in the Ameralik dykes are consistent with the formation of an enriched component with an ^{147}Sm/^{144}Nd ratio of 0.19. The formation of a reservoir with a higher ^{147}Sm/^{144}Nd ratio would produce ^{142}Nd deficits too small for what is observed in the Ameralik dykes. The positive initial $\varepsilon^{143}Nd_{3.4Gyr}$ of the dykes indicates that their source underwent a second Sm/Nd differentiation event to produce a depleted reservoir. This later event occurred after the extinction of ^{146}Sm, thus preserving the ^{142}Nd deficits while the ^{143}Nd isotopic compositions evolved with time to a positive ε^{143}Nd value. This differentiation event therefore could not have taken place earlier than ~500 Myr after Earth's accretion. However, the later this differentiation event occurred, the more depleted the newly formed reservoir must have been to evolve to ε^{143}Nd of +3.0 by 3.4 Gyr ago. The latest plausible time of re-differentiation is thus controlled by the maximum $f_{Sm/Nd}$ possible, <0.40 (ref. 25) ($f_{Sm/Nd}$ is defined[23] as $(Sm/Nd_{reservoir}/Sm/Nd_{source}) - 1$); Fig. 3). Using this maximum $f_{Sm/Nd}$ value, the latest age of re-differentiation is constrained to ~670 Myr after the formation of the early-enriched component (Fig. 3). Depletion of an earlier enriched

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

component by secondary processes has been previously proposed[24] in a scenario where a thick basaltic Hadean proto-crust (the enriched reservoir) would be thermally unstable, leading to partial melting at its base and leaving a depleted residue.

Partial melting after crystallization of a magma ocean could have formed the first mafic Hadean crust. However, our data cannot be accounted for if the crust formed after 4.3 Gyr ago. In such a scenario, the $f_{Sm/Nd}$ needed to explain the lowest $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios measured in the Ameralik dykes is −0.46, which is even more enriched than typical granitoids ($f_{Sm/Nd} = -0.40$; ref. 23) (Supplementary Information). Alternatively, the Earth's primitive mantle could have undergone Sm/Nd differentiation >4.53 Gyr ago leading to the formation of an early depleted reservoir (EDR) and a complementary early enriched reservoir (EER)[21] (Fig. 4). If the Earth started out with a chondritic ^{142}Nd composition, mass balance constraints would require the EER to have $\mu^{142}Nd$ in the range of −38 to −54 p.p.m. (ref. 26). The lack of samples with such characteristics indicates that the EER has never participated in crustal magmatism. Could the Ameralik sample source have differentiated from the EER? A depleted reservoir separating from an EER-like source before the extinction of ^{146}Sm would evolve towards less negative $\mu^{142}Nd$ values than the EER and positive initial $\varepsilon^{143}Nd$ values. This could fit the source for the Ameralik dykes. In order to produce a ~10 p.p.m. ^{142}Nd deficit at 3.4 Gyr ago, the latest possible time for the differentiation is ~100 Myr after the first solids formed in the early Solar System (see Supplementary Information for more details). Although this scenario adequately explains the present data, it is highly unlikely that the Ameralik dykes sampled the EER. The ^{142}Nd excess measured in all modern terrestrial samples relative to chondrites requires that the EER has not been remixed in the mantle. Moreover, the EER is probably located in the deep mantle, because mass balance calculations predict a reservoir larger than the size of the continental crust[26].

The early-enriched component identified in this study satisfies the characteristics of the complementary early-depleted Isua reservoir. This early-enriched component has been missing since the first ^{142}Nd results[10]. Our findings attest to the existence of either an enriched mantle reservoir or a proto-crust in the Hadean (Fig. 4). It is difficult to argue which of these two protoliths is the best candidate for the source of the Ameralik dykes. However, if the Ameralik source was an enriched mantle reservoir, it demonstrates that the southwest Greenland mantle preserved early-formed heterogeneities until at least 3.4 Gyr ago. This would imply re-mixing of heterogeneities at rates of the order of 1 Gyr, which are 10 times longer than previously estimated[27,28], but in agreement with recent ^{182}W findings[29]. Conversely, if the Ameralik source represents proto-crust isolated from mantle convection, it no longer places constraints on the secular survival of mantle heterogeneities, but instead suggests that the Early Archaean crust could preserve relicts formed in Hadean times.

METHODS SUMMARY

The whole-rock samples were powdered and dissolved in high-pressure, steel-jacketed Parr Teflon bombs. REE and Hf fractions were separated from the bulk samples using ion-exchange columns. For the ^{142}Nd analyses, Ce and most of the Sm, which together produce isobaric interferences on ^{142}Nd, ^{144}Nd, ^{148}Nd and ^{150}Nd, were eliminated through two consecutive passes on cation-exchange columns using 2-methylactic acid (0.2 M and pH 4.7) as medium. The rest of the Sm was removed on an Ln-Spec column. Total Nd blanks were <60 pg. The five samples showing resolvable ^{142}Nd anomalies were dissolved up to four times using different digestion techniques (Savillex vials and high-pressure, steel-jacketed Parr Teflon bombs) and gave identical ^{142}Nd results within the quoted errors. ^{142}Nd isotope measurements were done as Nd^+ using zone-refined double Re filaments. Isotopic analyses were performed using a dynamic routine where Faraday cups are centred successively on masses 145 and 143. The terrestrial Nd standard JNdi-1 was measured often, and the average long-term value for five analytical sessions gave 1.141840 ± 0.000003 (2σ, $n = 50$) for $^{142}Nd/^{144}Nd$. The same dissolution of each Ameralik sample was analysed one to five times depending on the Nd concentrations. The external reproducibility on the $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio was, on average, better than 5 p.p.m., which is similar to the reproducibility obtained on repeated measurements of the terrestrial standard. ^{142}Ce and ^{144}Sm were never high enough to produce corrections higher than the precision obtained on the $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio. Moreover, the measured $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios are not correlated with the amounts of Ce or Sm. The Ameralik samples with ^{142}Nd deficits do not exhibit negative ^{148}Nd and ^{150}Nd anomalies, which corroborate that their anomalous Nd isotopic compositions are not a consequence of mixing of variably depleted domains on the filament.

Full Methods and any associated references are available in the online version of the paper.

Received 27 May; accepted 30 August 2012.

1. Boyet, M. *et al.* ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214,** 427–442 (2003).
2. Caro, G., Bourdon, B., Birck, J. L. & Moorbath, S. High precision $^{142}Nd/^{144}Nd$ measurements in terrestrial rocks: constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70,** 164–191 (2006).
3. Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K. V. & Viladkar, S. G. Where on Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth Planet. Sci. Lett.* **266,** 14–28 (2008).
4. Upadhyay, D., Scherer, E. & Mezger, K. ^{142}Nd evidence for an enriched Hadean reservoir in cratonic roots. *Nature* **459,** 1118–1121 (2009).
5. Murphy, D. T. *et al.* In search of a hidden long-term isolated sub-chondritic $^{142}Nd/^{144}Nd$ reservoir in the deep mantle: implications for the Nd isotope systematics of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74,** 738–750 (2010).
6. Cipriani, A., Bonatti, E. & Carlson, R. W. Non-chondritic ^{142}Nd in sub-oceanic mantle peridotites. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **12,** 1–8 (2011).
7. Jackson, M. G. & Carlson, R. W. Homogeneous superchondritic $^{142}Nd/^{144}Nd$ in the mid-ocean ridge basalt and ocean island basalt mantle. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **13,** 1–10 (2012).
8. Kinoshita, N. *et al.* A shorter ^{146}Sm half-life measured and implications for ^{146}Sm-^{142}Nd chronology in the Solar System. *Science* **335,** 1614–1617 (2012).
9. Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J. & Rosing, M. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **312,** 267–279 (2011).
10. Harper, C. L. & Jacobsen, S. B. 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 (1992).
11. Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L. & Moorbath, S. ^{146}Sm–^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* **423,** 428–432 (2003).
12. Bennett, V. C., Brandon, A. D. & Nutman, A. P. Coupled ^{142}Nd-^{143}Nd isotopic evidence for Hadean mantle dynamics. *Science* **318,** 1907–1910 (2007).
13. Boyet, M. & Carlson, R. W. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm-^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250,** 254–268 (2006).
14. Blichert-Toft, J. & Puchtel, I. S. Depleted mantle sources through time: evidence from Lu-Hf and Sm-Nd isotope systematics of Archean komatiites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **297,** 598–606 (2010).
15. Blichert-Toft, J. & Albarède, F. Hafnium isotopes in Jack Hills zircons and the formation of the Hadean crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **265,** 686–702 (2008).
16. Kemp, A. I. S. *et al.* Hadean crustal evolution revisited: new constraints for Pb-Hf isotope systematics of the Jack Hills zircons. *Earth Planet. Sci. Lett.* **296,** 45–56 (2010).
17. O'Neil, J., Carlson, R. W., Francis, D. & Stevenson, R. K. Neodymium-142 evidence for Hadean mafic crust. *Science* **321,** 1828–1831 (2008).
18. Gill, C. O. & Bridgwater, D. The Ameralik dykes of west Greenland, the earliest known basaltic rocks intruding stable continental crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **29,** 276–282 (1976).
19. Nielsen, S. G., Baker, A. J. & Krogstad, E. J. Petrogenesis of an early Archean (3.4 Ga) norite dyke, Isua, West Greenland: evidence for early Archean crustal recycling? *Precambr. Res.* **118,** 133–148 (2002).
20. Nutman, A. P., Friend, C. R. L., Bennett, V. C. & McGregor, V. R. Dating of Ameralik dike swarms of the Nuuk district, southern West Greenland: mafic intrusion events starting from 3510 Ma. *J. Geol. Soc. Lond.* **161,** 421–430 (2004).
21. Boyet, M. & Carlson, R. W. ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* **309,** 576–581 (2005).
22. Caro, G. & Bourdon, B. Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: consequences for the geochemical evolution for the mantle-crust system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74,** 3333–3349 (2010).
23. DePaolo, D. J. in *Neodymium Isotope Geochemistry. An Introduction* 36 (Minerals and Rocks Series no. 20, Springer, 1988).
24. Kamber, B. S., Collerson, K. D., Moorbath, S. & Whitehouse, M. J. Inheritance of early Archean Pb-isotope variability from long-lived Hadean protocrust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **145,** 25–46 (2003).
25. Bennett, V. C., Nutman, A. P. & McCulloch, M. T. Nd isotopic evidence for transient, highly depleted mantle reservoirs in the early history of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119,** 299–317 (1993).
26. Carlson, R. W. & Boyet, M. Composition of the Earth's interior: the importance of early events. *Phil. Trans. R. Soc. A* **366,** 4077–4103 (2008).
27. Blichert-Toft, J. & Albarède, F. Short-lived chemical heterogeneities in the Archean mantle with implications for mantle convection. *Science* **263,** 1593–1596 (1994).
28. Coltice, C. & Schmalzl, J. Mixing time in the mantle of the early Earth derived from 2-D and 3-D numerical simulations of convection. *Geophys. Res. Lett.* **33,** L23304 (2006).

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

29. Touboul, M., Putchtel, I. S. & Walker, R. J. ^{182}W Evidence for long-term preservation of Early mantle differentiation products. *Science* **335,** 1065–1069 (2012).
30. Bouvier, A., Vervoort, J. D. & Patchett, P. J. 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 (2008).

Supplementary Information is available in the online version of the paper.

Acknowledgements We thank C. Bosq for providing clean-laboratory facilities, D. Auclair for assistance with the TIMS, P. Télouk for assistance with the MC-ICP-MS, and J. L. Devidal for assistance with the Microprobe and the LA-ICP-MS. M. Benbakkar carried out the major element analyses. We thank A. Brandon and M. Jackson for comments that helped clarify the manuscript. We thank the Geological Survey of Japan for providing the isotopic standard JNdi-1. The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (to M.B.), the French Programme National de Planétologie of the Institut National des Sciences de l'Univers and Centre National d'Etudes Spatiales, and the French Agence Nationale de la Recherche (grants BEGDy and M&Ms) (to J.B.T.), and the French embassy in Denmark (to M.R.). This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution no. 30.

Author Contributions Samples from the Ameralik dykes were collected by H.R., M.B., J.O'N. and M.T.R. U–Pb analyses were carried out by J.-L.P. Preparation of samples, dissolution, spike calculations, chemical separation of Sm, Nd, Lu, and Hf and isotopic analyses and modelling of data were carried out by J.B.-T., H.R. and M.B. Manuscript preparation was carried out by H.R., M.B., J.O'N. and J.B.-T., and all the authors contributed to discussing the results and their implications.

Author Information Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints. The authors declare no competing financial interests. Readers are welcome to comment on the online version of the paper. Correspondence and requests for materials should be addressed to H.R. (h.rizo@opgc.univ-bpclermont.fr).

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

METHODS

Major and trace elements. Major and trace elements were determined by ICP-AES (Jobin-Yvon ULTIMA C) and ICP-MS (Agilent 7500), respectively, at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) in Clermont-Ferrand. Totals of major element oxides were 99.6 ± 0.5 wt%. The rock standards BHVO-2 and BIR were measured frequently and used to estimate the accuracy, which were ~1% for major elements, <8% for minor elements (TiO_2, MnO and P_2O_5), and 1–10% for trace elements. Analytical precisions were better than 1% for major and minor elements, and better than 15% for trace elements.

U–Pb systematics. U–Pb dating was done on polished petrographic thin sections on zircon, baddeleyite and monazite micro-crystals. The minerals were located and referenced using electron microprobe (EMPA). U–Pb isotopic data for the zircons were obtained by laser ablation inductively coupled plasma spectrometry (LA-ICPMS). The analyses involved the ablation of minerals with a Resonetics Resolution M-50 powered by an ultra-short-pulse (<4 ns) ATL Atlex Excimer laser system operating at a wavelength of 193 nm (for a detailed description, see ref. 31). Spot diameters of 10 μm, associated with repetition rates of 3 Hz and laser energy of 4 mJ producing a fluence of 9.5 J cm^{-2}, were used for dating. The ablated material was carried into helium and then mixed with nitrogen and argon before injection into the plasma source of an Agilent 7500 cs ICP-MS equipped with a dual pumping system to enhance sensitivity. Alignment of the instrument and mass calibration were carried out before each analytical session using the NIST SRM 612 reference glass and inspecting the signal of ^{238}U and minimizing the ThO^+/Th^+ ratio (≪1%). The mean sensitivity on ^{238}U using a spot size of 44 μm was about 30,000 counts per second per p.p.m. The analytical method for isotope dating of zircon with laser ablation ICPMS is similar to that developed for zircon and monazite[32,33]. The signals of the ^{204}(Pb+Hg), ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb, ^{232}Th and ^{238}U masses were all acquired. The potential occurrence of common Pb in the samples is monitored by the evolution of the ^{204}(Pb+Hg) signal intensity, but no common Pb correction was applied owing to the large isobaric interference from Hg. The ^{235}U signal was calculated from ^{238}U on the basis of the ratio $^{238}U/^{235}U = 137.88$. Single analyses consisted of 30 s of background integration with the laser off followed by one-minute integration with the laser firing and a 30 s delay to wash out the previous sample and prepare for the next analysis.

The data were corrected for U–Pb fractionation during laser sampling and for instrumental mass discrimination (mass bias) by standard bracketing with repeated measurements of the GJ-1 zircon standard[34]. Repeated analyses of the 91500 zircon standard[35], treated as an unknown, independently controlled the reproducibility and accuracy of the corrections. Data reduction was carried out with the software package GLITTER from Macquarie Research[36,37]. For each analysis, the time-resolved signal of single isotopes and isotope ratios was monitored and carefully inspected to verify the presence of perturbations related to inclusions, fractures, mixing of different age domains, or common Pb. Calculated ratios were exported and Concordia ages and diagrams were generated using the Isoplot/Ex v. 2.49 software package[37]. The concentrations of U, Th and Pb were calibrated relative to the certified contents of the GJ-1 zircon standard[35].

The reverse discordant behaviour of baddeleyite is commonly observed in *in situ* analyses using nanosecond laser ablation. It may be attributed partly to U and/or Pb heterogeneities at a small scale and principally to an incomplete instrumental correction of elemental fractionation based on zircon standards[38,39]. For nanosecond lasers, this matrix matching correction of the elemental fractionation is strongly dependant of the different behaviour of baddeleyite (ZrO_2) versus zircon ($ZrSiO_4$) mineral lattices under a laser beam. This produces an analytical artefact, which fortunately does not compromise the intercept age observed[38]. This is confirmed by U–Pb replicates of the Phalaborwa baddeleyite producing subconcordant points with an intercept age of 2,059 ± 3 Myr and reverse discordant points with an upper intercept age of 2,076 ± 18 Myr in using 33-μm and 15-μm-wide laser spots, respectively (Supplementary Fig. 9). Both results agree well with published ID-TIMS data at 2,059.8 ± 0.8 Myr (ref. 40).

Combined $^{147-146}Sm$–$^{142-143}Nd$ and ^{176}Lu–^{176}Hf. Sm–Nd and Lu–Hf isotope measurements were carried out on the same sample dissolutions to minimize potential uncertainties arising from sample powder heterogeneity. Mixed ^{176}Lu–^{180}Hf tracer was added to the sample powders (~400 mg) at the outset of the digestion procedure. The sample dissolution and sample-spike equilibration were achieved in high-pressure, steel-jacketed Teflon Parr bombs with a 10:1 mixture of concentrated distilled HF:HNO_3. The Teflon bombs and metal jacket assemblies were placed in an oven at 160 °C for one week. The Teflon vessels were then opened and their contents evaporated to dryness. The dried samples were fumed with $HClO_4$ to expel fluorides after which 6 M HCl was added and the bombs replaced in the oven for another three days at 160 °C. After this step, the solutions were perfectly clear indicating complete dissolution of the samples and, hence, complete sample-spike homogenization.

To measure the ^{147}Sm–^{143}Nd compositions, aliquots equivalent to 10% of each sample solution were taken and spiked with ^{149}Sm–^{150}Nd tracer. After evaporation to dryness, equilibration between the sample aliquots and the ^{149}Sm–^{150}Nd spike was achieved by adding concentrated distilled HNO_3 to the mixtures and leaving them in closed Savillex vials on a hotplate for 12 h. From these spiked aliquots the Sm and Nd fractions were separated using the method of ref. 41, which consists of a cation-exchange column, followed by a TRU-Spec column and then an Ln-Spec column. Hafnium and REE fractions were separated from the 90% left after removal of the ^{147}Sm–^{143}Nd aliquot using cation-exchange columns. The Hf was subsequently purified first through an anion-exchange column to remove any remaining matrix elements, then through a cation-exchange column to remove Ti. From the REE fraction, Nd (for ^{142}Nd analyses) and Lu were separated on Ln-Spec columns. Cerium and most of the Sm, which together produce isobaric interferences on ^{142}Nd, ^{144}Nd, ^{148}Nd and ^{150}Nd, were eliminated through two consecutive passes on cation-exchange columns using 2-methylactic acid (0.2 M and pH = 4.7) as medium. The rest of the Sm was removed on an Ln-Spec column. Total Lu, Hf, Sm and Nd blanks were <20, <20, <20 and <60 pg, respectively.

The ^{176}Lu–^{176}Hf analyses were carried out on the Nu Plasma multi-collector inductively-coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) at the Ecole Normale Supérieure de Lyon following the procedures of ref. 42. Instrumental mass bias effects on Hf were corrected using an exponential law and a value for $^{179}Hf/^{177}Hf$ of 0.7325. In order to monitor machine performance, the JMC-475 Hf standard was run systematically every two or three samples and gave 0.282157 ± 0.000009 for $^{176}Hf/^{177}Hf$ during the present analytical session. Since this value is in agreement, within error, with the value of 0.282163 ± 0.000009 of ref. 42, no correction has been applied to the measured sample isotopic compositions. Initial $\varepsilon^{176}Hf$ values ($\varepsilon^{176}Hf = (^{176}Hf/^{177}Hf)_{sample}/(^{176}Hf/^{177}Hf)_{CHUR} - 1) \times 10^4$) were calculated with the CHUR values of ref. 43. The $^{176}Lu/^{176}Hf$ ratio was determined by isotope dilution and Lu was measured following the procedure described in ref. 44.

The ^{147}Sm–^{143}Nd and ^{142}Nd measurements were carried out on the LMV on a Thermo Fisher Triton thermal-ionization mass spectrometer (TIMS). Neodymium isotope ratios were corrected for mass fractionation using an exponential law and $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$. The $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio was determined by isotope dilution. The JNdi-1 Nd standard gave, during this study, 0.512107 ± 0.000007 for $^{143}Nd/^{144}Nd$. Since this value is in agreement, within error, with the value of 0.512115 ± 0.000007 published in ref. 45, no correction has been applied to the measured sample isotopic compositions. Initial $\varepsilon^{143}Nd$ values ($\varepsilon^{143}Nd = (^{143}Nd/^{144}Nd)_{sample}/(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR} - 1) \times 10^4$) were calculated with the CHUR values of ref. 43.

^{142}Nd isotope measurements were done as Nd^+ using zone-refined double Re filaments. Each measurement corresponds to 27 blocks of 20 ratios each (8 s integration time) using amplifier rotation. Measurements were performed in two lines, using a dynamic routine where Faraday cups are centred successively on masses 145 and 143 (axial cups). On the second line, zoom optics were applied to centre the isotope mass peaks in the cups (−0.5 V for focus quad and 8.5 V for dispersion quad). The terrestrial Nd standard JNdi-1 was measured often and the average long-term value for the five analytical sessions gave 1.141840 ± 0.000003 (2σ, $n = 50$) for $^{142}Nd/^{144}Nd$. This error is equivalent to the reproducibility obtained for JNdi-1 measured in each analytical session, which was better than 5 p.p.m. (2σ, $n = 6$–16) (see Supplementary Table 5).

For the ^{142}Nd measurements, five samples (AM014, AM019, AM021, 00-014 and 00-015) were dissolved up to four times using different digestion techniques (Savillex vials and high-pressure, steel-jacketed Teflon Parr bombs). The measured $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios for these different experiments were identical within error bars (see Fig. 2 in the main text and Supplementary Table 5). The same dissolution of each Ameralik sample was analysed one to five times depending on the Nd concentrations. The external reproducibility on the $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio was, on average, better than 5 p.p.m., which is similar to the reproducibility obtained on repeated measurements of the terrestrial standard. Disregarding samples AM017 and 00-014a, ^{142}Ce and ^{144}Sm were never abundant enough to produce corrections higher than the precision obtained on the $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio. Moreover, the measured $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios do not correlate with the amount of Ce and Sm (Supplementary Information, Supplementary Fig. 10).

The ISB amphibolite sample 00-008 previously measured with a ^{142}Nd excess[46] has been re-analysed in this study and yielded a ^{142}Nd excess of +8.0 ± 2.2 p.p.m. (2σ, $n = 5$). This is identical, within error, to the values of +9.4 ± 1.4 (2σ, $n = 3$) and +9.2 ± 1.4 (2σ, $n = 3$) obtained by Ref[46].

Ameralik samples having ^{142}Nd deficits do not exhibit negative ^{148}Nd and ^{150}Nd anomalies (Supplementary Information, Supplementary Figs 11 and 12),

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

which confirm that their anomalous Nd isotopic compositions are not a consequence of mixing of variably depleted domains on the filament[47].

31. Müller, W., Shelley, M., Miller, P. & Broude, S. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell. *J. Anal. At. Spectrom.* **24,** 209–214 (2009).
32. Tiepolo, M. In situ Pb geochronology of zircon with laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Chem. Geol.* **141,** 1–19 (2003).
33. Paquette, J. L. & Tiepolo, M. High-resolution (5 μm) U-Th-Pb isotopes dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS. *Chem. Geol.* **240,** 222–237 (2007).
34. Jackson, S. E., Pearson, N. J., Griffin, W. L. & Belousova, E. A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.* **211,** 47–69 (2004).
35. Wiedenbeck, M. *et al.* Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostand. Newsl.* **19,** 1–23 (1995).
36. van Achtenberg, E., Ryan, C. G., Jackson, S. E. & Griffin, W. L. Laser ablation-ICPMS in the earth science. *Mineral. Assoc. Can.* **29,** 239–243 (2001).
37. Ludwig, K. R. *User's Manual for Isoplot/Ex Version 2.49, a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel* (Berkeley Geochronological Center, 2001).
38. Horn, I., Rudnick, R. L. & McDonough, W. F. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology. *Chem. Geol.* **164,** 281–301 (2000).
39. Horn, I. & von Blanckenburg, F. Investigation of elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B* **62,** 410–422 (2007).
40. Heaman, L. M. & LeCheminant, A. M. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO_2). *Chem. Geol.* **110,** 95–126 (1993).
41. Pin, C. & Santos Zalduegui, J. F. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta* **339,** 79–89 (1997).
42. Blichert-Toft, J., Chauvel, C. & Albarède, F. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127,** 248–260 (1997).
43. Bouvier, A., Vervoort, J. D. & Patchett, P. J. 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 (2008).
44. Blichert-Toft, J., Boyet, M., Télouk, P. & Albarède, F. $^{147}Sm/^{143}Nd$ and $^{176}Lu/^{176}Hf$ in eucrites and the differentiation of the HED parent body. *Earth Planet. Sci. Lett.* **204,** 167–181 (2002).
45. Tanaka, T. *et al.* JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with La Jolla neodymium. *Chem. Geol.* **168,** 279–281 (2000).
46. Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J. & Rosing, M. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **312,** 267–279 (2011).
47. Andreasen, R. & Sharma, M. Fractionation and mixing in a thermal ionization mass spectrometer source: implications and limitations for high-precision Nd isotope analyses. *Int. J. Mass Spectrom.* **285,** 49–57 (2009).

©2012 **Macmillan Publishers Limited. All rights reserved**

doi:10.1038/nature11565

1. Geological context and sample description

The Amîtsoq Complex is located in the Nuuk region of southwest Greenland. The complex comprises two main units: 1) the Isua Supracrustal Belt (ISB), composed mostly of amphibolites derived from basaltic volcanics and gabbros, chemical sedimentary rocks, felsic rocks, and ultramafic units, and 2) Orthogneisses known as the Amîtsoq gneisses enclosing the ISB and composed of tonalites (>70%) and granites. The Amîtsoq gneisses intruded the ISB 3.7 Ga ago providing a minimum age for the supracrustals. Mafic dykes called the "Ameralik dykes" intrude both the ISB and the Amîtsoq gneisses.

The Ameralik dykes can be divided into two types:

1) ***The metadolerite dykes***. These fine to medium grained dykes cut essentially the supracrustal rocks. They are 20 to 50 m wide with a doleritic texture. In the field, they are characterized by < 5 cm size plagioclase phenocryst, concentrated in one side or in the centre of the dyke. These plagioclases are included in a groundmass of pale green amphiboles or hornblendes (replacing pyroxene which is not commonly conserved), Fe-Ti oxides, ± epidote+phengite+scapolite (replacing the plagioclase when altered)[1].
2) ***The noritic dykes***. These dykes are noritic in composition and cut mainly the central gneisses. They are coarse-grained and can be over 100 m wide. They are composed of cumulus orthopyroxyene, olivine and clinopyroxene, and intercumulus plagioclase, and inclusions of olivine and chromite in the orthopyroxene. They present also biotite and ilmenite[2]. These dykes have fine-grained margins containing small plagioclase phenocrysts[3].

The exact age of the metadolerite dykes is not well known, however, the intrusion of a widespread calc-alkaline plutonic suite at 3040 Ma gives a lower age limit for their emplacement[3]. Sm-Nd on whole-rock and mineral separate isochrons give an age of 3413 ± 57 Ma for the noritic dykes[2]. Ref.1 obtained a similar age of 3512 ± 7 Ma using U-Pb on zircons.

We have analyzed 12 metadoleritic dyke samples collected in the ISB and five samples from the noritic dykes intruding the Amitsoq gneisses (Figure S1). Both the margins and the central cumulative parts of the noritic dykes were sampled. For GPS data see Table S1.

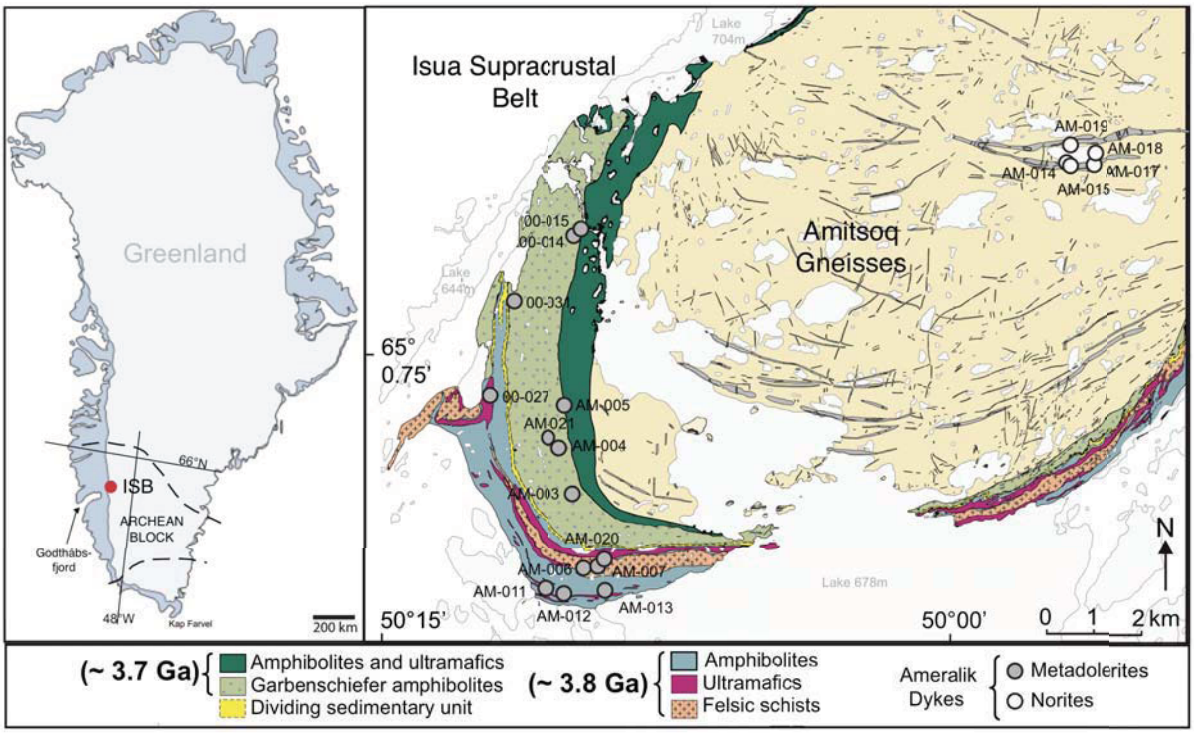

Figure S1. Map of the Isua Supracrustal Belt (ISB, SW Greenland) and the Amitsoq gneisses showing sample locations. The metadolerite dykes are represented in grey circles and were sampled in the ISB. The noritic dykes and their margins are represented in white circles and where sampled in the center of the Amitsoq gneisses. Map modified from Ref.4. The 3.7 and 3.8 Ga terranes have been defined by Ref.4.

2. Geochemistry of the Ameralik dykes

2.1. Major and trace element systematics

The major and trace element data for the 17 Ameralik dykes analyzed in this study are given in Table S2 and shown in Figures S2 and S3. The Ameralik dykes have basaltic compositions with SiO_2 contents ranging from 48.1 to 53.9 wt.% and MgO contents ranging from 6.2 to 9.7 wt.%, with the exception of sample 00-027 and the cumulative dykes having higher MgO contents. All but one sample have < 2 wt.% LOI.

The metadolerite dykes have similar major and trace element characteristics to the margins of the noritic dykes. Their Al_2O_3 (15.5–13.4 wt.%), CaO (12.4-10.4 wt.%), Cr (436-85 ppm) and Ni (141-61 ppm) contents decreases with decreasing MgO contents, consistent with a magmatic differentiation trend and the crystallization of clinopyroxene and plagioclase (Figure S2). They further show increasing Fe_2O_3 (13.0-16.5 wt.%), Na_2O (1.3-2.5 wt.%) and TiO_2 (0.79-1.38 wt.%) with decreasing MgO contents. These dykes are also characterized by flat chondrite-normalized REE patterns (La/Sm_n= 0.7-1.4 and Gd/Yb= 1.1-1.6, Figure S3a). The cumulative noritic dykes have different major and trace element compositions than those of their margins and metadolerite dykes. They have higher contents of MgO (17.2-20.1 wt.%), Cr (1766-2295 ppm) and Ni (559-605 ppm), consistent with a cumulate character (Figure S2). They further show constant SiO_2 (52.1-53.9 wt.%) and TiO_2 (0.27-0.37 wt.%). With decreasing MgO contents, these samples show increasing Al_2O_3 (13.3-10.3 wt.%), CaO (4.8-6.2 wt.%) and Na_2O (1.2-1.6 wt.%) but decreasing Fe_2O_3 (10-8.7 wt.%) (Figure S2). Contrary to the flat REE metadolerite patterns, the norites display enrichments in LREE (La/Sm_n= 3.3-3.6, Figure S3b).

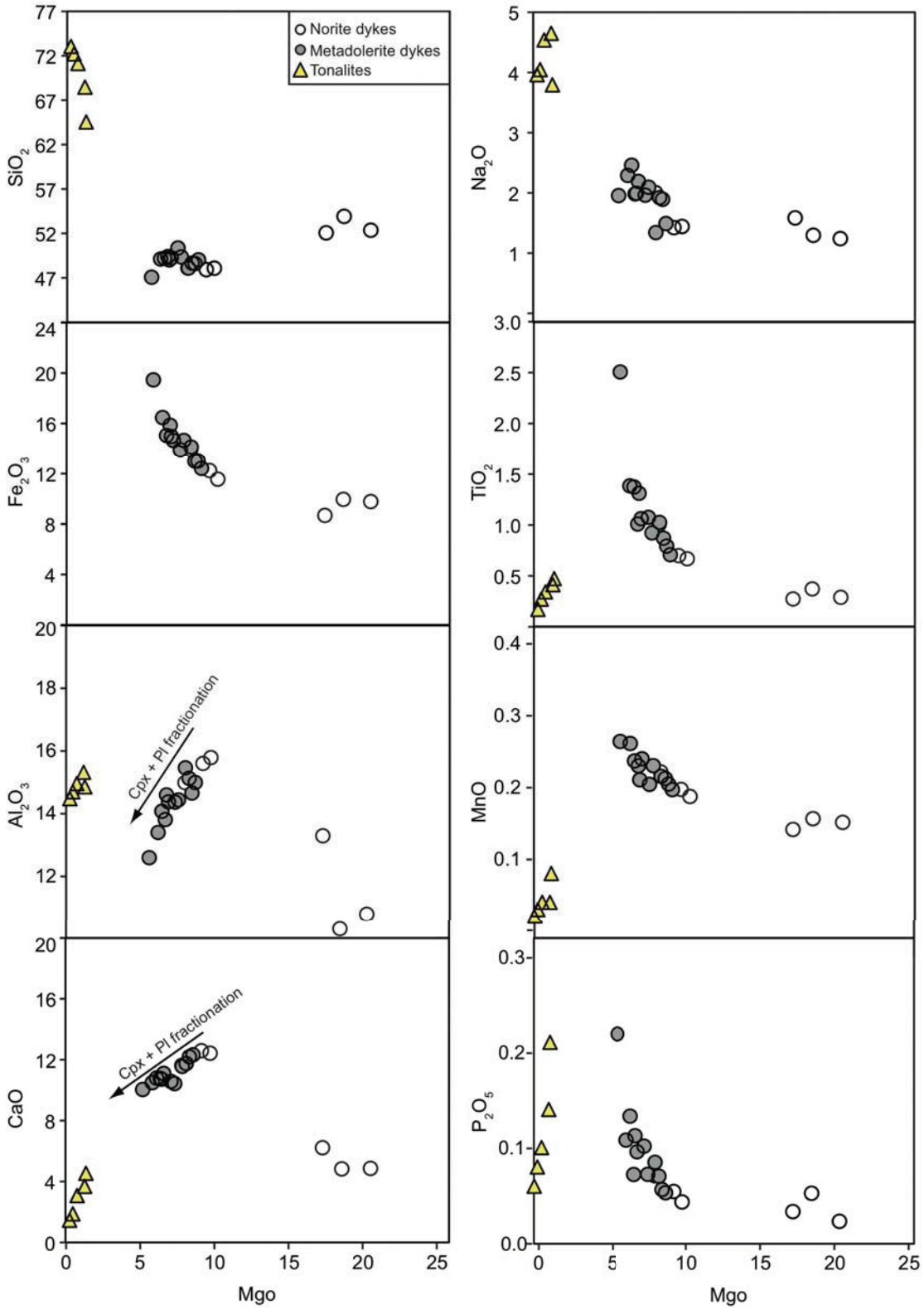

Figure S2. Major element variations for the Ameralik dykes. The metadolerite dykes are shown in grey circles while the noritic dykes and their margins in white circles. Tonalite samples are shown by yellow triangles[5]. Samples were recalculated to 100% anhydrous for inter-comparison.

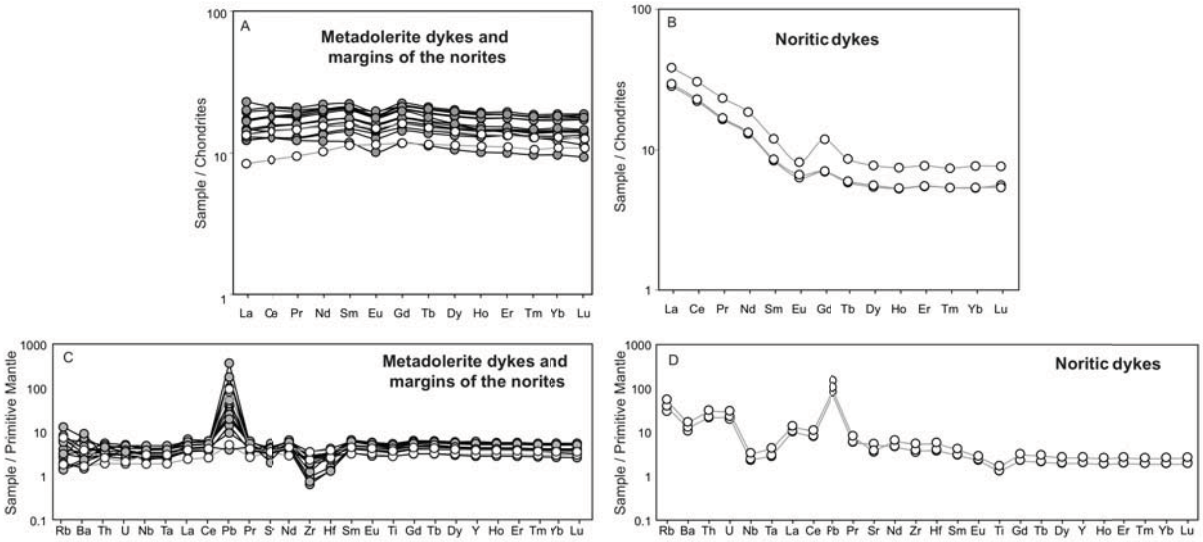

Figure S3. Trace element patters for the Ameralik dykes. (A) and (B) : REE patterns normalized to the chondrite composition of Ref.6. (C) and (D): Spidergrams with element concentrations normalized to the Primitive Mantle of Ref.7. The metadolerite dykes are shown in grey circles while the noritic dykes and the margins of the noritic dykes in white circles. The noritic dykes are enriched in LREE compared to their margins and the metadolerite dykes.

2.2. Isotopes

^{147}Sm–^{143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf systematics

Table S3 lists the results Sm-Nd and Lu-Hf isotope measurements for 12 different metadoleritic dykes and 5 noritic dykes including 3 cumulative norites and 2 margin samples. The Sm-Nd and Lu-Hf isotopic data are plotted in Figures S4a and S4b respectively. The cumulative noritic dykes have the lowest $^{147}Sm/^{144}Nd$ values among all dyke samples (0.1241-0.1247). In contrast, the noritic margin samples are more radiogenic and plot together with the metadolerite dyke samples. All samples define a $^{143}Nd/^{144}Nd$ vs. $^{147}Sm/^{144}Nd$ isochron (MSWD = 3.4) with an age of 3758 ± 45 Ma and an intercept of 0.50790 ± 0.00005. This corresponds to an initial $\varepsilon^{143}Nd$ value of +2.9 ± 1.0. However, the regression of only the metadolerite dyke samples together with the noritic margin samples reveals a younger age of 3403 ± 250 Ma (MSWD = 2.4) (Figure S4a) and an intercept of 0.50837 ± 0.00033, which corresponds to an initial $\varepsilon^{143}Nd$ value of +3.0 ± 6.5. Although the age error of this isochron is relatively high, the ^{147}Sm-^{143}Nd age of 3403 Ma determined for the metadolerite dykes is identical to the $^{207}Pb/^{206}Pb$ mean age of 3421 ± 34 Ma measured on zircons in this study and to

the noritic dyke ages found by Ref.2 (3413 ± 57 Ma), and consistent with the age suggested by Ref.1 of 3512 ± 7 Ma.

The cumulate dykes have the lowest $^{176}Lu/^{177}Hf$ ratios among all dyke samples (0.016-0.018). In contrast, the noritic margin samples have higher isotopic ratios and plot together with the metadolerite dyke samples. All samples define a scattered $^{176}Lu/^{177}Hf$ vs. $^{176}Hf/^{177}Hf$ data array (MSWD = 21) with a best-fit line having a slope yielding an age of 4038 ± 160 Ma and an intercept of 0.28025 ± 0.00008 (Figure S4b). The metadolerite dyke samples together with the noritic margin samples also reveal a scattered data array (MSWD = 23) corresponding to an age of 4011 ± 380 Ma and an intercept of 0.28017 ± 0.00023 ($\varepsilon^{176}Hf_{3.4Ga}$ of +3.7 ± 8.2).

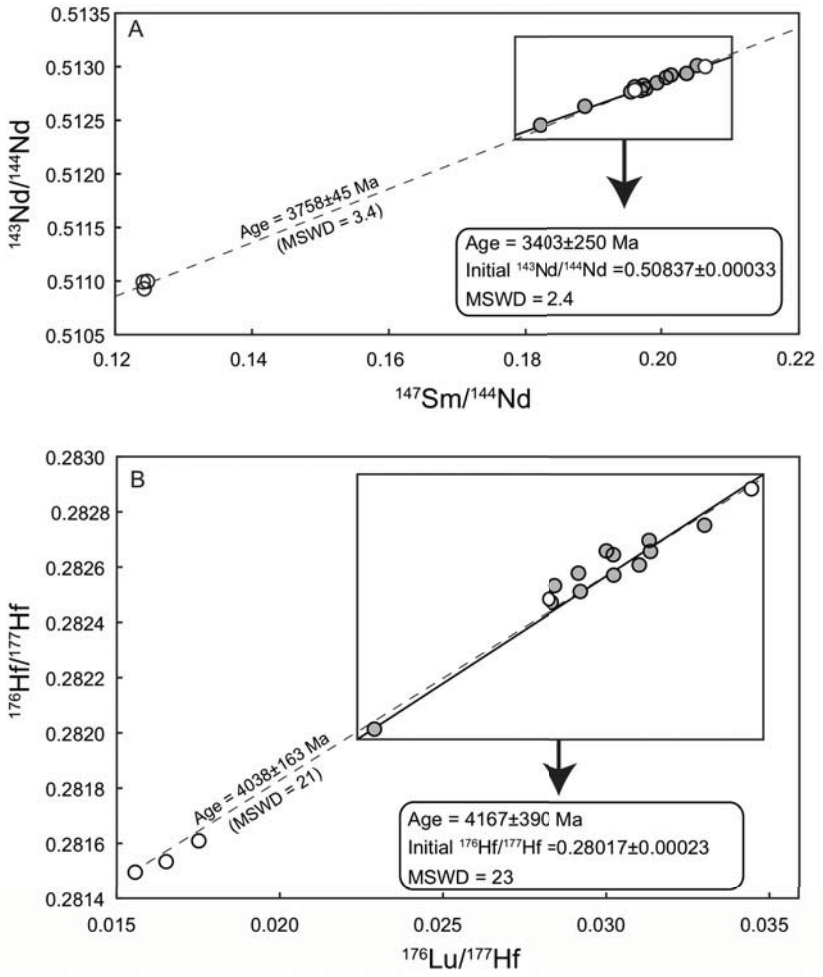

Figure S4. (A) Sm-Nd and (B) Lu-Hf whole-rock isochron diagrams for the Ameralik dykes. The metadolerite dykes are shown in grey circles while the noritic dykes and their margins in white circles. Error bars are smaller than the symbols. Regressions were calculated with Isoplot (version 3.41b, rev. 16 Nov 2005; Ref.8). The quoted errors on the ages are 2-sigma à priori. When leaving out the cumulate dykes, the Sm-Nd age (3428 Ma) found for the metadolerite dykes and the margins of the noritic dykes is identical to the $^{207}Pb/^{206}Pb$ mean age of 3421 ± 34 Ma measured on zircons in this study.

^{146}Sm–^{142}Nd systematics

The ^{142}Nd isotope data obtained on the Ameralik dykes, the ISB amphibolite sample 00-008, and the terrestrial Nd standard JNdi-1 are presented in Table S5 and shown in Figure 2. Most analyzed metadolerite dyke samples yield low ^{142}Nd/^{144}Nd ratios corresponding to μ^{142}Nd values ranging from +5 to -14, including 3 samples with resolvable ^{142}Nd deficits compared to the JNdi-1 terrestrial standard (AM021, 00-014 and 00-015). Samples AM021 and 00-015 have been analyzed from 3 different dissolutions and sample 00-014 from 4 different dissolutions. Moreover, each dissolution has been analyzed multiple times. The noritic dykes exhibit a wider range of ^{142}Nd/^{144}Nd isotopic compositions with the cumulative dykes having μ^{142}Nd values ranging from +14 to -16 and the margin samples having μ^{142}Nd values overlapping with the metadolerites at +5 and -4.

U-Pb systematics

The U-Pb isotopic composition of eight zircons, eight baddeleyites and three monazite crystals were analyzed by LA-ICP-MS directly on polished thin sections and results are shown in Figure S5 and Table S4. Most of these minerals were not larger than 10 μm-wide. The zircon grains were all discordant (from 90% to 50% concordance). The upper intercept age is 3341 ± 59 Ma with a lower intercept at the origin. The weighted average ^{207}Pb/^{206}Pb age is 3383 ± 33 Ma. The baddeleyite grains plot along a discordia line from 20% discordant to 100% reverse discordant. The intercept age is 3474 ± 60 Ma whereas the weighted average ^{207}Pb/^{206}Pb age is 3483 ± 53 Ma. Finally, three monazites were identified with a weighted average ^{207}Pb/^{206}Pb age of 3427 ± 97 Ma. Considering that the U/Pb ratios of baddeleyite and possibly monazite may be erroneous, and that the ^{207}Pb/^{206}Pb mean ages of the three minerals are comparable within error limits, we propose a weighted average ^{207}Pb/^{206}Pb mean age of 3421 ± 34 Ma for the crystallisation of the minerals during the emplacement of the Ameralik dyke.

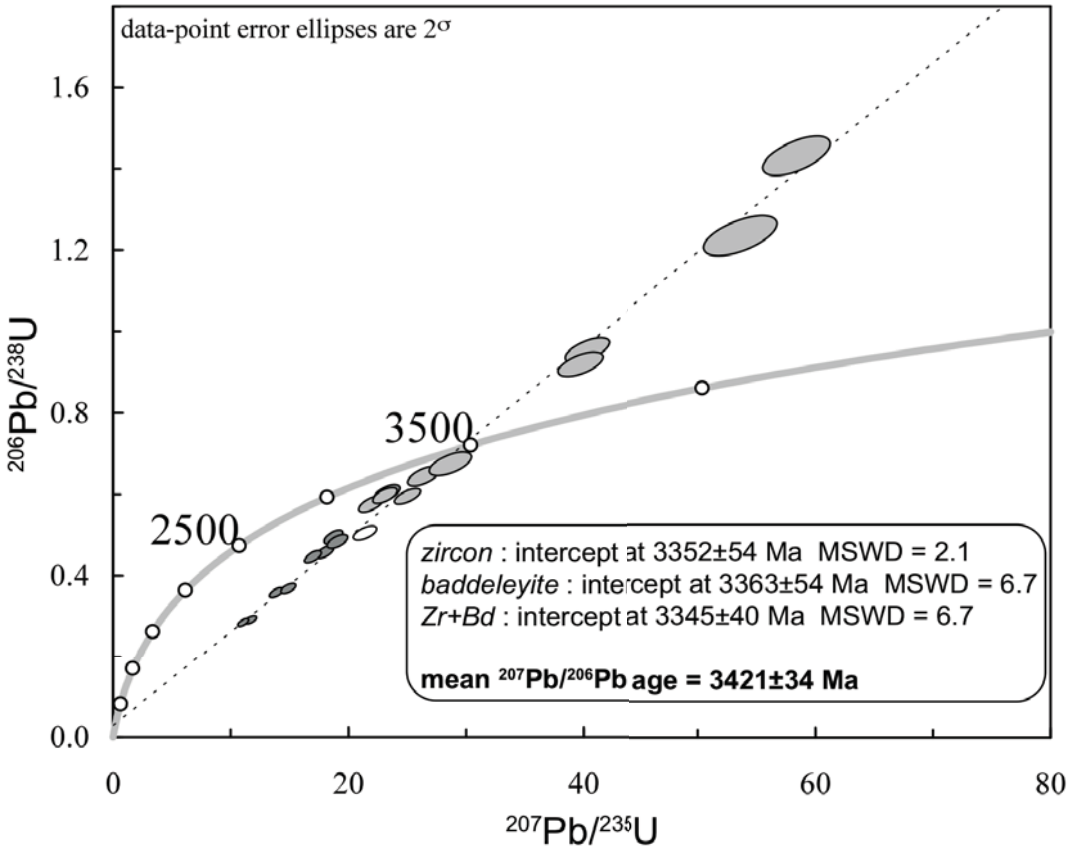

Figure S5. U-Pb isotope data obtained for the Ameralik dykes. Eight zircons, eight baddeleyites and three monazite crystals of the noritic dykes were analyzed by LA-ICPMS on thin sections. Error ellipses are 2-sigma.

3. Supplementary Discussion

3.1. Evidence for metasomatism of the noritic dykes

Despite the fact that the noritic dykes are OPX-rich, they have relatively LREE-enriched profiles (La/Sm_n= 3.3-3.4), whereas their margins and the metadoleritic dykes exhibit flat REE patterns (La/Sm_n= 0.8-1.1 and Gd/Yb=1.1-1.2) (Figure S3). The noritic dykes also have lower $^{147}Sm/^{144}Nd$ and $^{176}Lu/^{176}Hf$ ratios compared to the metadolerites (Figure S4). These trace elements and Sm-Nd isotopic compositions have been interpreted to reflect ~5% of crustal material assimilation into the mantle reservoir prior to melting[2]. However, the geochemical compositions of the cumulate noritic dykes differ significantly from their margins, which have similar trace elements and isotopic compositions to the metadolerite dykes. This implies that the contamination of the cumulate dykes took place after the emplacement of the dykes, and not at the source level.

The chemical modification of macrodykes during or after their emplacement into felsic rocks without affecting their margins is a phenomenon that has already been reported and explained by other studies[9,10]. Chill margins crystallize rapidly while the interior parts have more time to digest xenoliths or wall-rock melts. Alternatively fluids from deeper levels or from the host rocks can percolate up through the liquid part while margins are already solidified. Hence, the LREE-enrichment affecting the geochemical and isotopic compositions of the cumulate noritic dykes could have been caused by: 1) the assimilation of material from the country rocks, or 2) the incorporation of a fluid phase likely expelled from the host tonalites.

We have modeled the amount of tonalitic assimilation needed to explain the noritic dykes Sm-Nd and Lu-Hf isotopic compositions. The crystallization of the dykes will partition trace elements between cumulates (core of the dyke) and liquids (margins). However, isotope compositions at the time of emplacement (3.4 Ga) are inert to such processes. Figure S6 shows the Nd and Hf isotope compositions calculated at 3.4 Ga of the cumulative dykes, their margins and their host tonalites. The margin samples of the noritic dykes are likely to best represent the composition of the liquid. Sample AM017 was chosen as the mafic end-member because it is chemically the most primitive sample (Ni (ppm) = 249, MgO (wt%) = 9.75 and Mg# = 64.8). To explain the Hf and Nd isotopic compositions of the cumulate dykes, more than 40% assimilation of the tonalite material into the noritic dykes is required. Such high degrees of assimilation of tonalite are not supported by the very small variations observed in the major elements. Assimilation of tonalite material coupled with fractional crystallization (AFC processes; Ref.11) also cannot explain the composition of the cumulate dykes. Therefore, we conclude that the contamination of the noritic dykes likely occurred via LREE-enriched fluid phases expelled from the surrounding tonalites. Contrary to partial melts, fluids can selectively transport the REE from tonalites without affecting the major elements compositions. During cooling, the margins of the noritic dykes fractured and could have allowed fluid penetration into the cores of the noritic dykes, leaving the margins relatively uncontaminated. This is also consistent with the ^{142}Nd isotopic composition of the noritic dykes (Figure S6). The cumulate noritic dykes are the only Ameralik samples with resolvable ^{142}Nd positive anomalies. They have μ^{142}Nd values up to +14, which are the similar to the ^{142}Nd isotopic compositions of the host tonalites[12]. They also exhibit a wide range of ^{142}Nd isotopic compositions that may reflect different degree of contamination. Their margins, however, have ^{142}Nd isotopic compositions similar to the metadolerites suggesting that they

may have been less affected by metasomatism and that they could be more representative of a relatively unaffected composition.

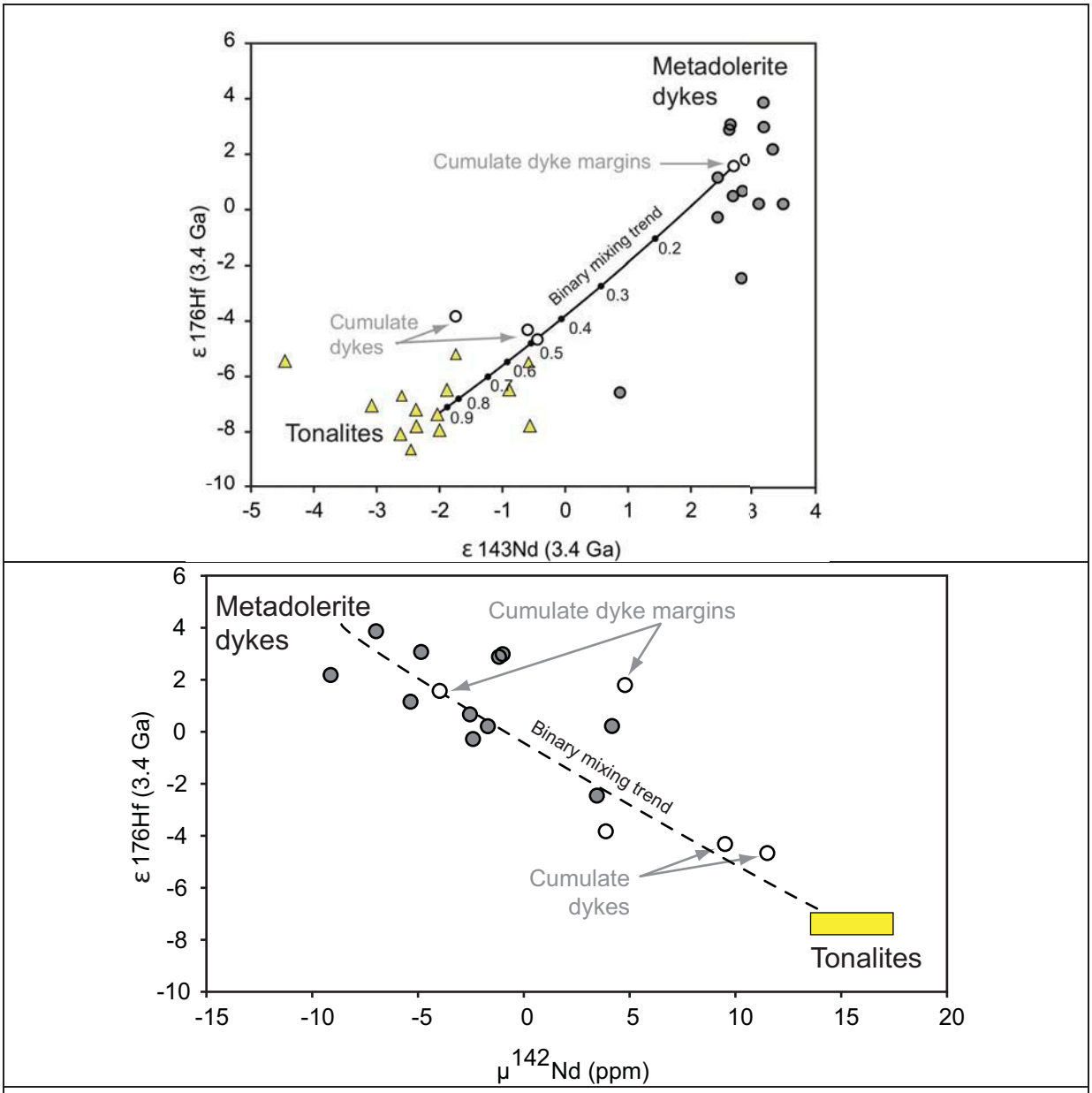

Figure S6. Isotope variation diagram evaluating the contamination of the noritic dykes by tonalitic material, at the age of the dyke swarm emplacement (3.4 Ga). ***Top:*** **ε^{143}Nd and ε^{176}Hf .** The metadolerite dykes are represented in grey circles and the noritic dykes and their margins are represented in white circles. Tonalite samples are shown by yellow triangles. Data for the tonalite Sm-Nd and Lu-Hf isotope systems are from Ref.13 and Ref.14, respectively. Isotope compositions have been recalculated to 3.4 Ga using the CHUR values of Ref.15. The curve connecting the mafic-end member (AM017) and the host dyke gneisses shows the bulk-mixing trend. Worth to notice, Nd, Sm, Lu and Hf contents of the tonalites are 10 to 15 times those of the metadolerite dykes. The contamination needed to explain the isotope compositions of the cumulate dyke in this binary mixing is higher than 40%, which is not supported by the major elements. ***Bottom:*** **μ^{142}Nd and ε^{176}Hf .** The mean values for metadolerite dykes are represented in grey circles, and those for the noritic dykes and their margins in white circles. Tonalites are represented by the yellow square. The limits of this square were defined with the maximum and the minimum μ^{142}Nd value for the tonalites measured in Ref. 12 and an average value from Ref. 13 was taken for the ε^{176}Hf. The mixing trend observed in the ε^{143}Nd vs. ε^{176}Hf plot is also observed in μ^{142}Nd vs. ε^{176}Hf

Both the metadolerites and the norites seem to be part of the same dyke swarm intruding the ISB and the Amitsoq gneisses. The ^{147}Sm-^{143}Nd whole-rock isochron age obtained for the metadolerites and the noritic margin samples (3403 ± 250 Ma) is indistinguishable from the $^{207}Pb/^{206}Pb$ mean age yield by the zircons of the norites (3421 ± 34 Ma). Since both the Sm-Nd and the U-Pb chronometers yield identical ages in agreement with other age estimates for the noritic dykes[1,2] we suggest that the Ameralik dyke swarm (metadoleritic and noritic dykes) was emplaced at ~3.4 Ga. Furthermore, the initial Nd isotopic value obtained from the ^{147}Sm-^{143}Nd regression (MSWD=2.4) provides strong constraints on the nature of the source of the dyke swarm. However, the error on the isochron regression is 250 Ma because the range in $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios is relatively small. This relatively large error on the isochron age results in a ±6.5 error on the initial $\varepsilon^{143}Nd$ value. However, since the Sm-Nd isochron age is identical to the Pb-Pb age, we can assume that the age given by the Sm-Nd regression line represents the age of emplacement of the dykes and use the error on the more precise $^{207}Pb/^{206}Pb$ age. When we attribute the $^{207}Pb/^{206}Pb$ age error of the Sm-Nd regression, we obtain an initial $^{143}Nd/^{144}Nd$ consistent with a superchondritic $\varepsilon^{143}Nd_{3.4Ga}$ of +3.0 ± 0.9.

3.3. The evolution of the Ameralik mantle source: Second and Third interpretation of the data

The evolution model of the Ameralik reservoir is dependent on the Sm-Nd composition of the mantle prior fractionation events. Chondritic meteorites are thought to be the building blocks from which the terrestrial planets were constructed. However, all chondrites have $^{142}Nd/^{144}Nd$ deficits compared to modern terrestrial samples[16-19]. Two explanations have been proposed for difference of $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios between the Earth and chondrites. The first model suggests that the Earth's primitive mantle underwent a Sm/Nd differentiation > 4.53 Ga ago leading to the formation of an early depleted mantle (EDR) and a complementary early enriched reservoir (EER)[16]. If the Earth started with a chondritic ^{142}Nd composition, mass balance constrains would require the EER to have $\mu^{142}Nd$ in the range of -38 to -54 ppm[20]. The lack of terrestrial samples with such characteristics indicates that the EER has never participated in surface volcanism and now must reside in the deep mantle[16]. The second model is a Super Chondritic Earth Model (SCHEM[21]), which proposes that the Earth accreted from material with superchondritic Sm/Nd ratio. A superchondritic Earth model was also

proposed by Ref. 22. In any case, the isotope evolutions of the EDR and SCHEM models are similar.

The early-formed enriched component detected in the Ameralik samples could have hence differentiated from two different mantle compositions: (1) at ~ 4.47 Ga (age of differentiation of Isua depleted mantle[23] from a mantle with Sm/Nd higher than chondrites and identical to the SCHEM or EDR models, or (2) a mantle with Sm-Nd parameters identical to the EER. The first interpretation was explained in detail in the paper. Figure S7 shows the evolution for the second interpretation.

The ^{142}Nd chondritic parameters for the models where taken from the average ordinary chondritic (OC) value of Boyet et al. (2005) of -19±5 ppm. The Earth seems though to have accreted however from a mixture of different chondrites[24]. However, nucleosynthetic Sm anomalies on carbonaceaous chondrites (CC) suggest that this type of chondrite is not a good reference for the Sm-Nd isotopic systematic. Table 1 shows the values for ^{142}Nd following the mixtures of Fitoussi and Bourdon, 2012. The value of -19 ppm of the OC is within errors consistent with the mixtures of chondrites proposed by these authors.

Table 1. Bulk Earth model considering the chondritic mixing model after Fitoussi and Bourdon 2012. Two models are proposed: the **model A** is a two end-members model (ordinary and carbonaceous chondrites) and the **model B** considers the mixing of three chondritic components (ordinary, carbonaceous and enstatite chondrites). Each proportion is given in column a. Sm and Nd concentrations correspond to the average of published measurements. ^{142}Nd/^{144}Nd and ^{144}Sm/^{152}Sm ratios expressed in μ notation (ppm deviation relative to terrestrial standard) are those reported by Ref.18 and Ref.19.

	(a) % chondritic material	Concentration Nd (ppm)	μ^{142}Nd	**Mixture μ^{142}Nd ppm**	Concentration Sm (ppm)	μ^{144}Sm	**Bilan μ^{144}Sm ppm**
Model A without EC							
OC	0.63	0.607	-19	**-26**	0.197	0	**34**
CC	0.37	0.774	-35		0.251	80	
Model B with EC							
OC	0.53	0.607	-19		0.197	0	
CC	0.315	0.774	-35	**-24**	0.251	80	**33**
EC	0.15	0.479	-10		0.155	25	

The third possibility is the differentiation of an enriched mafic crust later than 4.47 Ga. Our model (Figure S8) shows that later differentiation ages require an $f_{Sm/Nd}$ stronger (-0.46) than modern granitoïds (-40[25]) and such scenarios are thus unrealistic.

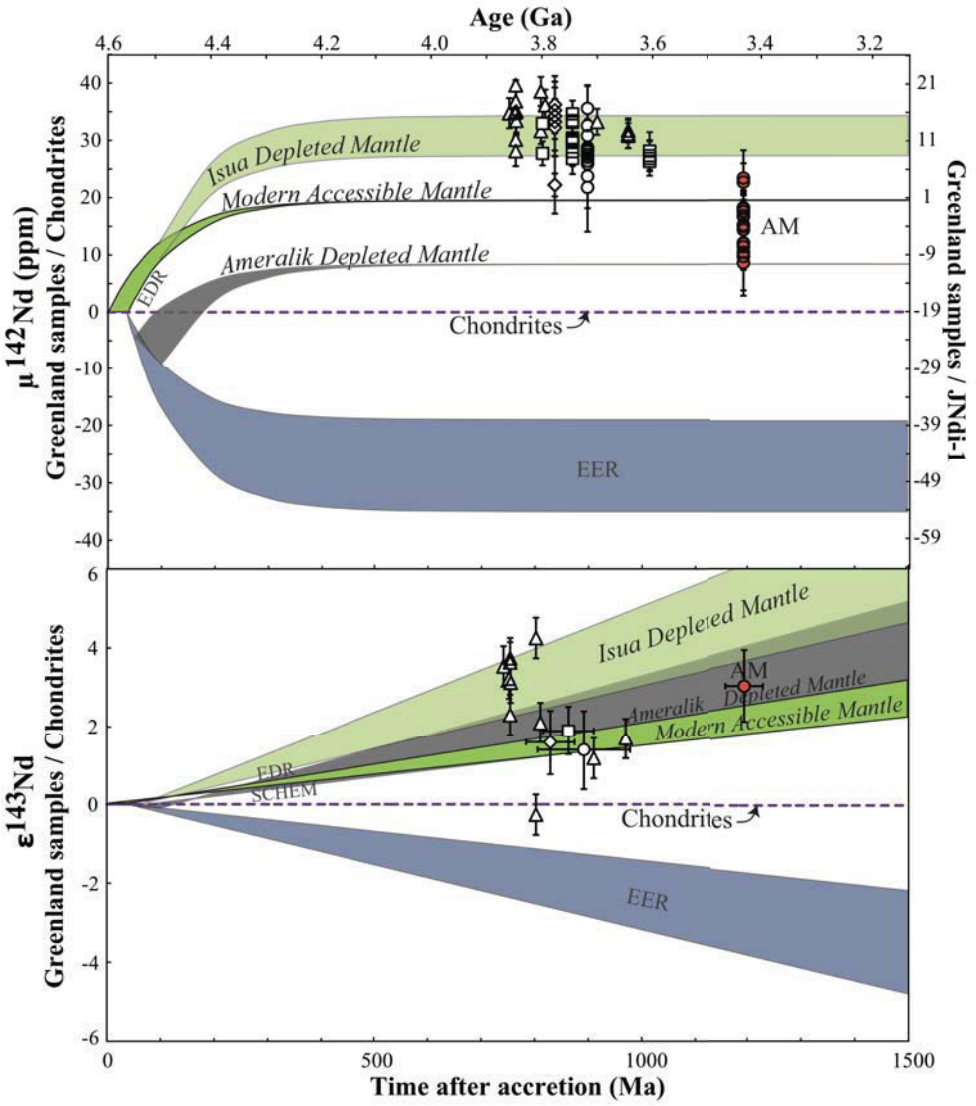

Figure S7. Second interpretation for the evolution of the Ameralik dyke reservoir. The μ^{142}Nd (ppm) and ε^{143}Nd values for the Ameralik dykes (this study) and different SW Greenland samples[12,22,26,27] are plotted vs. time (Ma) after accretion, and the Age (Ga). μ^{142}Nd and ε^{143}Nd values were normalized to the chondritic values of Ref.16 and Ref.15, respectively. μ^{142}Nd are also normalized to the JNdi-1 Nd standard. The Ameralik dykes show ^{142}Nd deficits compared to the JNdi-1 and the modern terrestrial mantle samples. In this interpretation, the samples are derived from a depleted mantle that differentiated from the EER. The differentiation event has to take place before the extinction of ^{146}Sm, and therefore before 500 Ma, in order to evolve from the EER value (<-54 ppm) to the less enriched values of the Ameralik dykes (-10.6 ppm). The μ^{142}Nd and ε^{143}Nd values suggest the differentiation takes place between 50 and 100 Ma after the accretion.

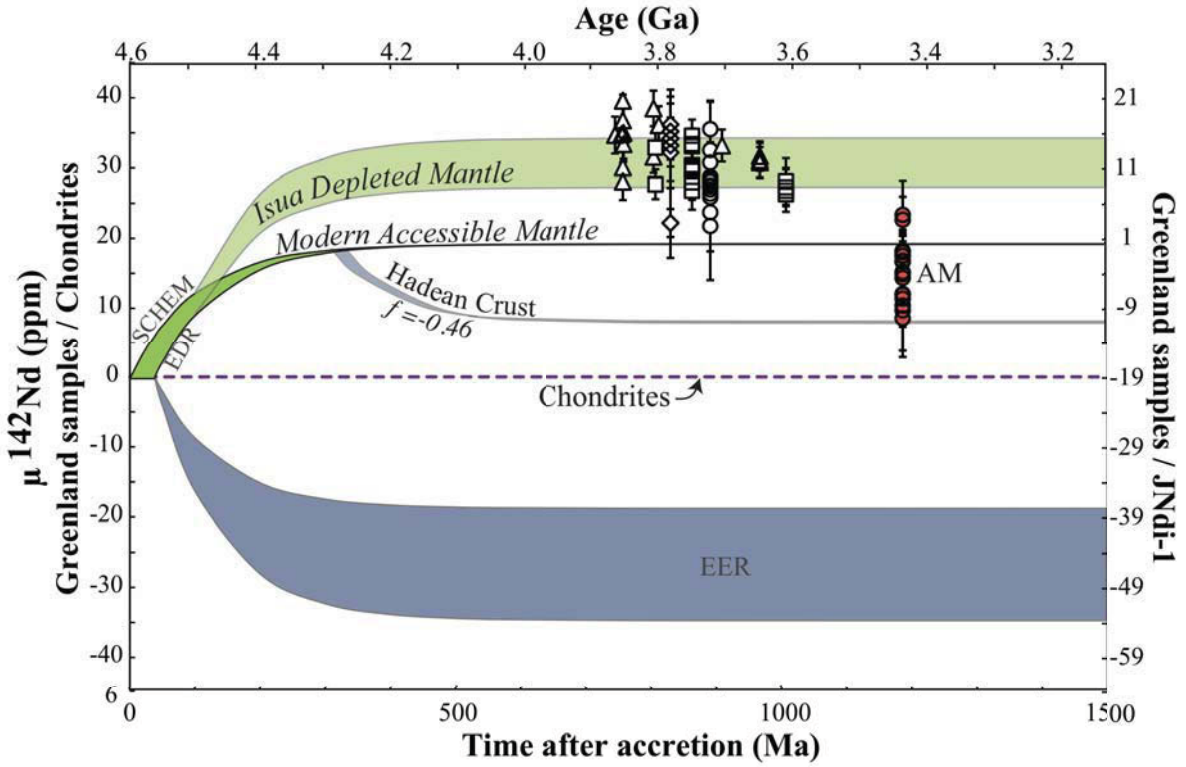

Figure S8. Third interpretation for the evolution of the Ameralik dyke reservoir. The μ^{142}Nd (ppm) values for the Ameralik dykes (this study) and different SW Greenland samples[12,22,26,27] are plotted vs. time (Ma) after accretion, and the Age (Ga). μ^{142}Nd and ε^{143}Nd values were normalized to the chondritic values of Ref.16 and Ref.15, respectively. μ^{142}Nd are also normalized to the JNdi-1 Nd standard. The Ameralik dykes show ^{142}Nd deficits compared to the JNdi-1 and the modern terrestrial mantle samples.
A differentiation event that forms an enriched reservoir (Hadean crust) from the modern accessible mantle at ~ 4.3 Ga require $f_{Sm/Nd}$ (-0.46) stronger than modern granitoids (-0.40[25]) and therefore such scenario is unrealistic.

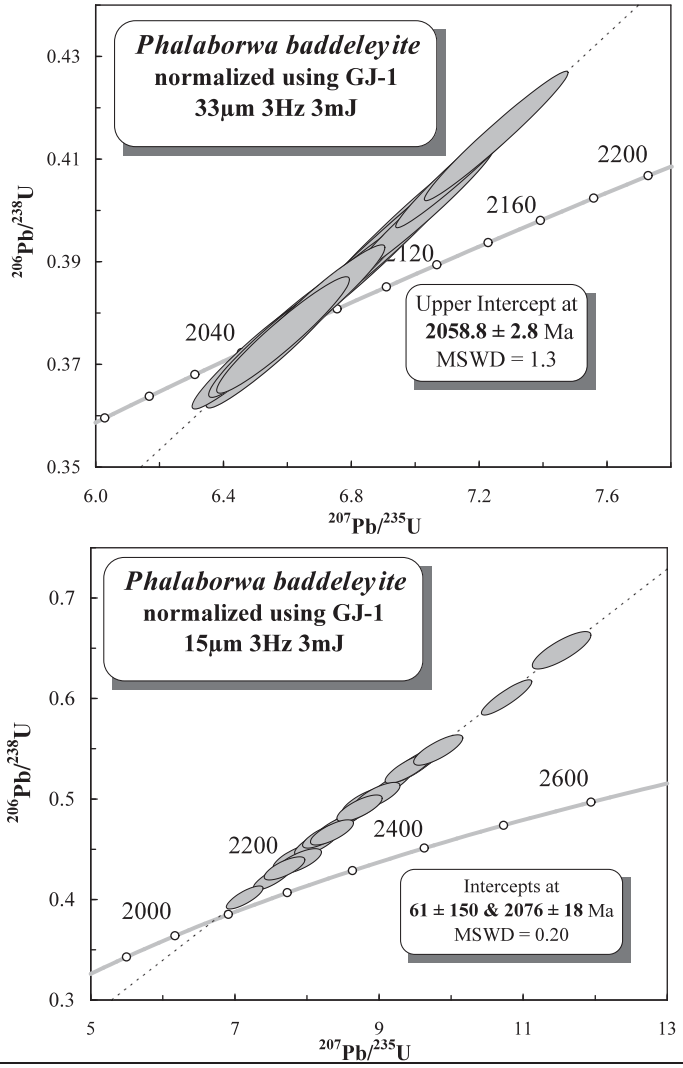

Figure S9. Sub-concordant points of the Phalaborwa baddeleyite using 33 μm and 15 μm-wide laser spots in agreement with published ID-TIMS data of 2059.8 ± 0.8 Ma[28].

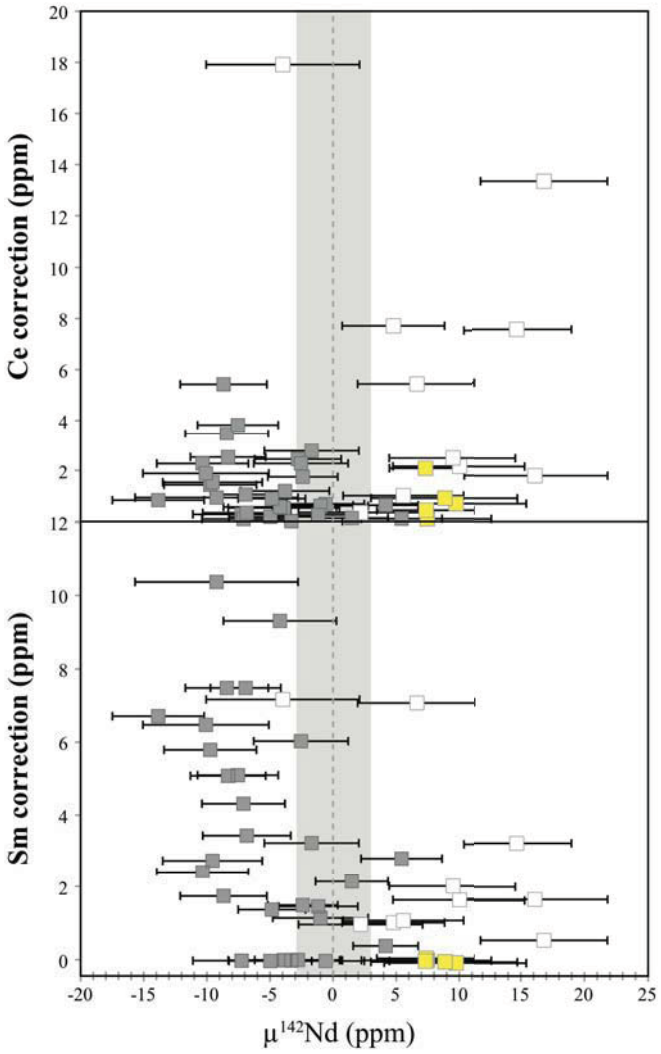

Figure S10. μ^{142}Nd in ppm relative to the JNdi-1 Nd standard (vertical line, with shaded bar as the long term 2σ) vs. corrections in ppm of Sm and Ce. ^{142}Nd/^{144}Nd ratios are not correlated with the amount of Ce and Sm. Grey squares: samples from the metadolerite dykes. White squares: samples from the noritic dykes. Yellow squares: samples from the 3.7 Ga Isua amphibolite unit.

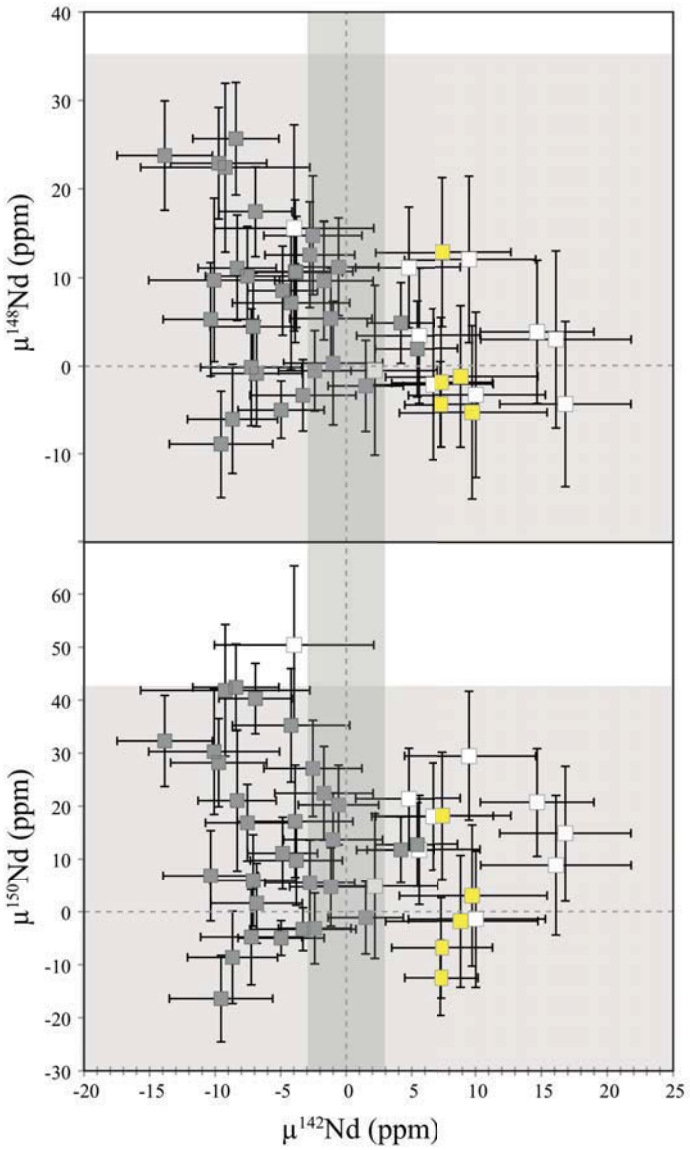

Figure S11. μ^{142}Nd vs. μ^{148}Nd and vs. μ^{150}Nd in ppm. Grey squares: samples from the metadolerite dykes. White squares: samples from the noritic dykes. Yellow squares: samples from the 3.7 Ga Isua amphibolite unit. No correlation between the μ^{142}Nd, and μ^{148}Nd and μ^{150}Nd values was observed during the analytical session. The grey shaded areas represent the error of μ^{142}Nd, μ^{148}Nd and μ^{150}Nd in ppm obtained during the whole analytical campaign for the JNdi-1 Nd standard.

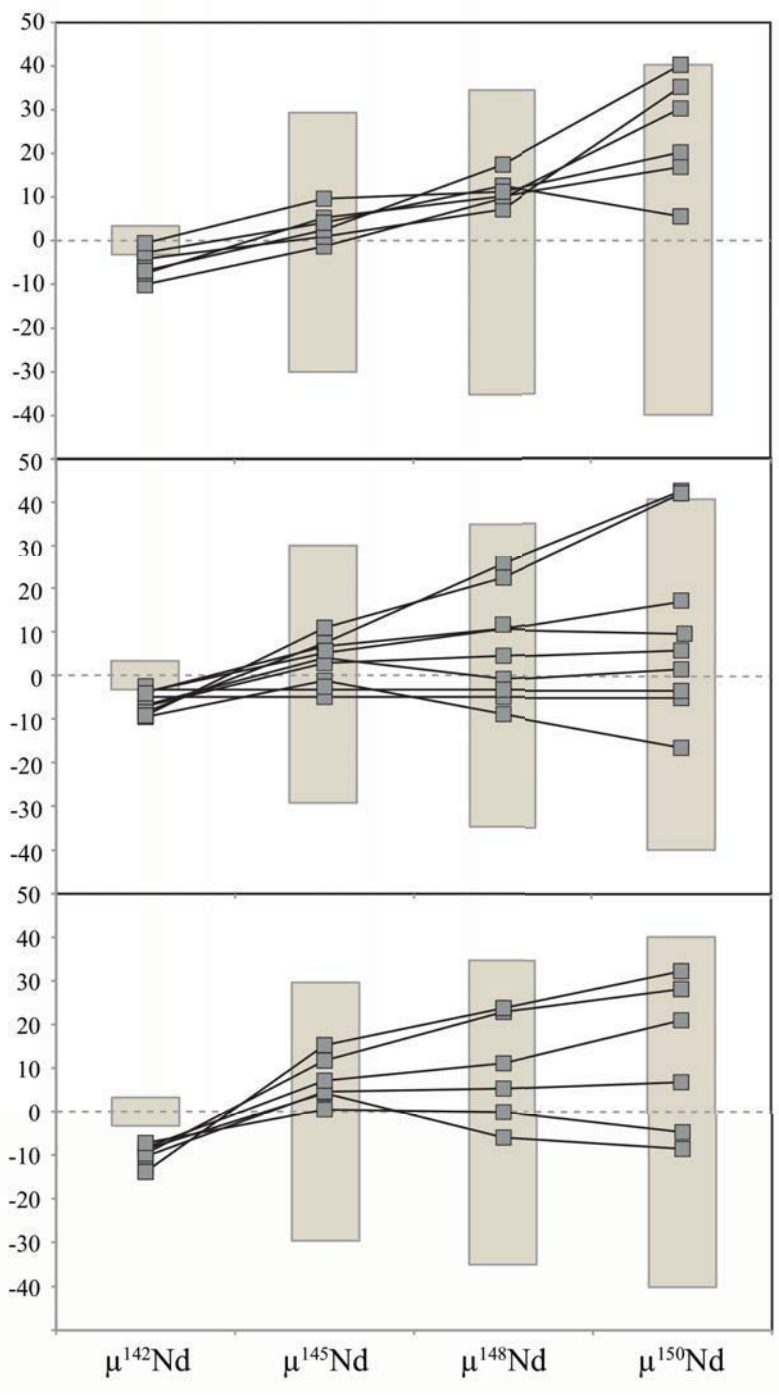

Figure S12. Neodymium isotope ratios ($^{142}Nd/^{144}Nd$, $^{145}Nd/^{144}Nd$, $^{148}Nd/^{144}Nd$ and $^{150}Nd/^{144}Nd$) reported as "μ" notation for the three metadolerite samples showing resolvable negative $\mu^{142}Nd$. These samples do not exhibit negative ^{148}Nd and ^{150}Nd anomalies, which demonstrates that their anomalous Nd isotopic compositions are not a consequence of mixing of variably depleted domains on the filament (Ref. 17). The grey shaded boxes represent the external errors obtained for the different Nd ratios on the JNdi-1 Nd standard for the whole analytical campain.

Supporting references

1. Nutman, A.P., Friend, C.R.L., Bennett, V.C. & McGregor, V.R. Dating of Ameralik dike swarms of the Nuuk district, southern West Greenland: mafic intrusion events starting from 3510 Ma. *J. Geol. Soc. London* **161**, 421-430 (2004).
2. Nielsen, S.G., Baker, A.J. & Krogstad, E.J. Petrogenesis of an early Archean (3.4 Ga) norite dyke, Isua, West Greenland: evidence for early Archean crustal recycling? *Precamb. Res.* **118**, 133-148 (2002).
3. Gill, C.O. & Bridgwater, D. The ameralik dykes of west Greenland, the earliest known basaltic rocks intruding stable continental crust. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **29**, 276-282 (1976).
4. Nutman, A. P. & Friend, C. R. L. New 1:20,000 geological maps, synthesis and history of investigation of the Isua supracrustal belt and adjacent orthogneisses, southern West Greenland: a glimpse of Eoarchean crust formation and orogeny. *Precamb. Res.* **172**, 189-211 (2009).
5. Nutman, A. P. The early Archaean to Proterozoic history of the Isukasia area, southern West Greenland. *Rapp. Grønlands Geol. Unders.* **154**, 5-80 (1986).
6. McDonough & W.F., Sun, S.-s. The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223-253 (1995).
7. Sun, S.-s. & McDonough, W. F. Geochemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Spec. Pub.* **42**, 313-345 (1989).
8. Ludwig, K. R. *User's manual for Isoplot/Ex Version 2.49, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronological Center*, Berkley (2001).
9. Blichert-Toft, J., Lesher, C. E. & Rosing, M. T. Selectively contaminated magmas of the Tertiary East Greenland macrodike complex. *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 154-172 (1992).
10. Rosing, M. T., Lesher, C. E. & Bird, D. K. Chemical modification of East Greenland Tertiary magmas by two-liquid interdiffusion. *Geology* **17**, 626-629 (1989).
11. DePaolo, D.J. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planet Sci. Lett.* **53**, 189-202 (1981d).
12. Bennett, V. C., Brandon, A. D. & Nutman, A. P. Coupled ^{142}Nd-^{143}Nd isotopic evidence for hadean mantle dynamics. *Science* **318**, 1907-1910 (2007).
13. Hoffmann, J. E. *et al*. The origin of the decoupled Hf-Nd isotope compositions in Eoarchean rocks from southern West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 6610-6628 (2011).
14. Vervoort, J. D. & Patchett, P. J. Behavior of hafnium and neodymium isotopes in the crust: constraints from Precambrial crustally derived granites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3717-3733 (1996).
15. Bouvier, A., Vervoort, J. D. & Patchett, P. J. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilbrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48-57 (2008).
16. Boyet, M. & Carlson, R. W. ^{142}Nd Evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the Silicate Earth. *Science* **309**, 576-581 (2005).
17. Andreasen, R. & Sharma, M. Fractionation and mixing in a thermal ionization mass spectrometer source: Implications and limitations for high-precision Nd isotope analyses. *International Journal of Mass Spectrometry* **285**, 49-57 (2009).

18. Carlson, W.R., Boyet, M. & Horan, M. Chondrite Barium, Neodynmium, and Samarium isotopic heterogeneity and early Earth differentiation. *Science* **316**, 1175-1178 (2007).
19. Gannoun, A., Boyet, M. & Rizo, H. ^{146}Sm–^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula. *PNAS* **108**, 7693-7697 (2011).
20. Carlson, R.W. & Boyet, M. Composition of the Earth's interior: the importance for early events. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **336**, 4077-4103 (2008).
21. Caro, G. & Bourdon, B. 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 (2010).
22. Jackson, M., Carlson, R.W., Kurz, M.D., Kempton, P.D., Francis, D. & Blusztajn, J. Evidence for the survival of the oldest terrestrial mantle reservoir. *Nature* **466**, 853-856 (2010).
23. Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J. & Rosing, M. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **312**, 267-279 (2011).
24. Fitoussi, C. & Bourdon, B., Silicon isotope evidence against an enstatite chondrite earth. *Science* **335**, 1477-1480 (2012).
25. DePaolo, D. J. *Neodymium isotope geochemistry. An introduction*. Springer-Verlag, Berlin (1988).
26. Boyet, M. & Carlson, R. W. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm-^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**, 254-268 (2006).
27. Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L. & Moorbath, S. ^{146}Sm-^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* **423**, 428-432 (2003).
28. Heaman, L. M. & LeCheminant, A. M. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO2). *Chemical Geology* **110**, 95-126 (1993).

Table S1. GPS Locations for the Ameralik dykes analysed

Sample	Latitude	Longitude	Easting	Northing
	(degrees, minutes, seconds)		(UTM)	
Metadolerite Ameralik dykes				
AM003	N 65°06'04.8"	W 050°09'39.9"	539410	7220011
AM004	N 65°06'37.0"	W 050°09'58.4"	539155	7221002
AM005	N 65°06'55.5"	W 050°09'46.2"	539307	7221578
AM006	N 65°05'14.5"	W 050°09'27.1"	539597	7218454
AM007	N 65°05'15.4"	W 050°09'04.6"	539891	7218486
AM011	N 65°04'58.9"	W 050°10'26.3"	538831	7217962
AM012	N 65°04'57.8"	W 050°09'58.7"	539192	7217932
AM013	N 65°04'59.2"	W 050°08'53.1"	540048	7217987
AM020	N 65°05'20.1"	W 050°08'54.8"	540017	7218633
AM021	N 65°06'42.3"	W 050°10'20.7"	538862	7221163
00-014	N 65°08'57.5"	W 50°09'33.9"	539417	7225357
00-015	N 65°09'00.9"	W 50°09'23.5"	539541	7225464
00-027	N 65°07'11.6"	W 50°11'50.6"	537678	7222056
00-031				
Noritic Ameralik dyke				
AM014	N 65°09'39.5"	W 049°56'41.9"	549451	7226808
AM015	N 65°09'39.3"	W 049°56'27.0"	549645	7226806
AM019	N 65°09'51.5"	W 049°56'41.4'	549451	7227178
Noritic Ameralik dyke margin				
AM017	N 65°09'46.8"	W 049°56'00.7"	549983	7227042
AM018	N 65°09'46.8"	W 049°56'00.7"	549983	7227042
Inaluk dyke				
IN001	N 65°09'41.1"	W 049°56'46.5"	549389	7226858

Table S2. Major (%) and trace (ppm) element data for Ameralik dykes of the Amitsoq Complex

	Noritic dykes			Margins of noritic dykes		Metadoleritic dykes											
	AM014	**AM015**	**AM019**	**AM017**	**AM018**	**AM003**	**AM006**	**AM007**	**AM 011**	**AM012**	**AM013**	**AM020**	**AM021**	**00-014**	**00-015**	**00-027**	**00-031**
SiO_2 (%)	52.36	52.07	53.92	48.08	48.10	50.36	49.12	49.02	48.65	49.20	48.60	49.40	48.10	49.02	49.44	49.52	53.46
Al_2O_3	10.79	13.30	10.30	15.79	14.99	14.37	13.40	14.60	15.13	14.08	14.66	13.81	15.46	14.50	14.08	11.08	11.57
Fe_2O_3T	9.784	8.683	9.958	11.56	13.92	13.91	16.47	14.97	13.00	15.05	13.02	15.86	14.12	13.83	14.60	11.73	13.89
MgO	20.11	17.15	18.34	9.746	8.004	7.336	6.189	6.759	8.277	6.447	8.472	6.675	8.031	7.754	6.985	13.87	7.007
CaO	4.864	6.221	4.831	12.43	11.63	10.57	10.49	10.72	11.75	10.79	12.19	10.77	11.57	11.49	10.90	10.49	9.104
Na_2O	1.241	1.585	1.297	1.443	2.005	1.962	2.291	1.993	1.923	2.460	1.894	1.984	1.341	1.822	2.078	2.380	3.466
K_2O	0.382	0.543	0.768	0.052	0.061	0.107	0.282	0.304	0.111	0.223	0.111	0.184	0.049	0.257	0.322	0.128	0.263
TiO_2	0.290	0.274	0.372	0.668	1.003	1.076	1.384	1.311	0.871	1.374	0.793	1.009	1.026	1.014	1.247	0.548	0.955
MnO	0.152	0.142	0.157	0.188	0.222	0.205	0.261	0.211	0.213	0.237	0.205	0.230	0.216	0.218	0.228	0.197	0.211
P_2O_5	0.024	0.034	0.053	0.044	0.071	0.102	0.109	0.113	0.071	0.134	0.057	0.073	0.085	0.090	0.102	0.052	0.060
LOI	4.070	0.820	0.710	0.240	0.480	0.770	1.880	1.080	0.380	1.000	0.420	1.140	0.340	2.240	1.956	2.297	2.052
Mg#	81.4	81.3	80.2	64.8	58.5	53.7	45.3	49.9	58.4	48.5	58.9	48.1	55.6	55.2	51.3	72.3	52.6
Ni (ppm)	605	559	578	249	127	113	61	97	135	82	113	66	141	137	106	378	99
Cr	2295	1765	2044	512	261	166	85	184	351	163	436	202	271	364	257	1413	78
Ti	1634	1647	2122	4350	5720	6637	8042	7447	5513	8234	5169	5982	6238	5779	7560	4338	6498
Rb	18.18	24.12	33.74	1.395	5.476	2.363	9.376	5.245	4.530	3.014	1.075	2.005	1.514	2.406	5.082	1.162	4.346
Sr	71.29	110.1	77.67	87.04	88.02	97.65	69.53	81.01	86.86	93.15	104.5	78.33	74.15	81.91	73.55	134.97	51.25
Y	8.871	8.900	11.80	16.55	20.53	27.40	29.70	28.19	21.96	32.26	21.33	22.49	22.66	23.51	29.03	15.27	22.04
Zr	37.47	42.02	58.85	31.31	46.53	35.73	38.74	36.41	13.18	34.048	8.995	10.42	17.03	24.88	26.53	32.39	35.15
Nb	1.563	1.667	2.287	1.614	2.572	3.341	3.576	3.293	2.290	4.082	2.128	2.686	2.868	2.426	3.255	2.013	2.534
Ba	71.24	87.43	113.93	14.11	32.04	29.39	59.63	34.55	37.99	28.39	17.51	73.55	12.49	21.73	26.82	20.19	19.58
La	6.735	6.994	9.098	1.995	3.172	5.451	4.070	4.047	3.470	4.763	2.933	3.209	3.486	3.393	3.990	3.077	3.967
Ce	13.61	14.05	18.75	5.50	8.73	12.94	11.16	10.98	8.75	12.89	7.884	8.822	9.604	9.402	10.98	7.842	11.06
Pr	1.567	1.604	2.168	0.884	1.357	1.931	1.737	1.698	1.374	1.990	1.211	1.369	1.490	1.479	1.711	1.141	1.756
Nd*	5.703	5.914	8.511	4.006	6.935	8.958	9.299	8.544	6.320	11.178	5.648	7.174	7.176	6.720	8.060	4.452	7.405
Sm*	1.176	1.215	1.747	1.368	2.250	2.799	3.134	3.880	2.047	3.100	1.833	2.346	2.339	2.232	2.686	1.342	2.442
Eu	0.369	0.388	0.461	0.647	0.841	1.055	1.078	1.040	0.824	1.135	0.737	0.809	0.887	0.907	1.112	0.571	0.997
Gd	1.303	1.318	1.824	2.287	3.099	4.002	4.254	4.008	3.095	4.408	2.856	3.166	3.385	3.382	4.107	2.245	3.784
Tb	0.220	0.225	0.312	0.416	0.544	0.711	0.765	0.719	0.556	0.788	0.516	0.573	0.595	0.608	0.740	0.407	0.646
Dy	1.389	1.429	1.914	2.800	3.489	4.592	4.992	4.653	3.632	5.120	3.383	3.675	3.817	3.963	4.845	2.608	3.958
Ho	0.301	0.304	0.409	0.610	0.741	0.992	1.064	1.000	0.779	1.097	0.737	0.800	0.805	0.843	1.033	0.554	0.804
Er	0.913	0.920	1.237	1.768	2.134	2.917	3.078	2.924	2.295	3.225	2.202	2.352	2.330	2.444	3.004	1.605	2.231
Tm	0.138	0.138	0.184	0.262	0.318	0.439	0.457	0.435	0.342	0.477	0.330	0.356	0.349	0.364	0.448	0.240	0.319
Yb	0.913	0.921	1.239	1.756	2.085	2.908	3.000	2.892	2.262	3.204	2.152	2.331	2.294	2.418	2.940	1.564	1.970
Lu*	0.146	0.196	0.146	0.233	0.328	0.424	0.467	0.462	0.323	0.487	0.306	0.367	0.340	0.354	0.438	0.194	0.249
Hf*	1.182	1.787	1.256	0.960	1.647	1.988	2.331	2.169	1.460	2.370	1.314	1.677	1.701	1.676	1.986	0.944	1.542
Ta	0.110	0.117	0.171	0.094	0.148	0.195	0.209	0.213	0.134	0.234	0.123	0.154	0.168	0.141	0.192	0.128	0.144
Pb	10.13	5.658	7.243	0.425	7.212	6.265	13.16	26.89	2.987	3.435	13.245	4.061	0.331	0.775	1.978	7.709	1.566
Th	1.743	1.814	2.564	0.197	0.262	0.549	0.429	0.395	0.321	0.442	0.315	0.280	0.288	0.285	0.342	0.324	0.452
U	0.397	0.461	0.612	0.048	0.053	0.126	0.123	0.126	0.073	0.120	0.075	0.097	0.080	0.062	0.075	0.076	0.088
(La/Sm)n	3.6	3.6	3.3	0.9	0.9	1.2	0.8	0.7	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	1.4	1.0
(Gd/Yb)n	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.6

Major elements given as weight percent of oxide, and analyses normalized to 100% -LOI for intercomparisons.
Mg# = Mg*100/ (Mg+Fe2+), with Fe2+=0.9*FeT
Selected trace elements were normalised to the chondritic values of McDonough and Sun, 1995.
* Trace element abudances determined by isotope dilution

Table S3. Sm - Nd and Lu - Hf isotope data for Ameralik dykes (whole rock) of the Amitsoq complex

Sample	$^{147}Sm/^{144}Nd$[a]	$^{143}Nd/^{144}Nd$[b]	$\varepsilon^{143}Nd(T)$[c]	$^{176}Lu/^{176}Hf$[a]	$^{176}Hf/^{177}Hf$[b]	$\varepsilon^{176}Hf(T)$[c]
Noritic dykes						
AM014	0.1247	0.510987 ± 3	-0.6	0.01751	0.281609 ± 4	-4.3
AM015	0.1242	0.510989 ± 3	-1.7	0.01556	0.281495 ± 4	-4.6
AM019	0.1241	0.510992 ± 2	-0.4	0.01651	0.281534 ± 3	-3.8
Margins of noritic dykes						
AM017	0.2064	0.513000 ± 3	2.7	0.03444	0.282884 ± 3	1.6
AM018	0.1962	0.512789 ± 2	2.9	0.02825	0.282485 ± 3	1.8
Metadoleritic dykes						
AM003	0.1889	0.512632 ± 2	3.1	0.03025	0.282572 ± 5	0.2
AM006	0.2037	0.512935 ± 2	2.6	0.02845	0.282534 ± 3	3.1
AM007	0.2037	0.512934 ± 2	2.6	0.03024	0.282646 ± 5	2.9
AM011	0.1956	0.512764 ± 2	2.8	0.03137	0.282657 ± 4	0.7
AM012	0.1974	0.512825 ± 2	3.2	0.02918	0.282579 ± 3	3.0
AM013	0.1961	0.512812 ± 2	3.5	0.03301	0.282752 ± 5	0.2
AM020	0.1977	0.512791 ± 2	2.4	0.03103	0.282609 ± 5	-0.3
AM021	0.1971	0.512793 ± 3	2.4	0.02835	0.282473 ± 4	1.2
00-014	0.2007	0.512903 ± 2	3.2	0.03003	0.282659 ± 5	3.9
00-015	0.2014	0.512914 ±2	3.3	0.03133	0.282697 ± 3	2.2
00-027	0.1822	0.512455 ± 6	2.7	0.02923	0.282513 ± 6	0.5
00-031	0.1994	0.512848 ± 2	2.8	0.02288	0.282014 ± 5	-2.4

Sm and Nd isotopes measured on TIMS. Lu and Hf isotopes measured on MC ICP MS.

[a] 2σ errors for $^{147}Sm/^{144}Nd$ and $^{176}Lu/^{177}Hf$ are < 0.5%.

[b] Uncertainties reported on Nd and Hf measured isotope ratios are in-run $2\sigma/\sqrt{n}$ analytical errors in last decimal place, where n is the number of measured isotopic ratios. $^{143}Nd/^{144}Nd$ was normalized for mass fractionation to $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$ and $^{176}Hf/^{177}Hf$ was normalized to $^{179}Hf/^{177}Hf = 0.7325$. $^{143}Nd/^{144}Nd$ JNdi -1 Nd standard = 0.512107 ± 7 and JMC-475 $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.282160 \pm 7$.

[c] Initial $\varepsilon^{143}Nd$ and $\varepsilon^{176}Hf$ values were calculated at T = 3.4 Ga, using $\lambda^{147}Sm = 0.654 \times 10^{-11}$ and $\lambda^{176}Lu = 1.867 \times 10^{-11}$ (Scherer et al.(2001) and the following CHUR values : $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512630$, $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1960$, $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.282785$ and $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.0336$ from Bouvier et al.(2008)).

Table S4: U-Pb data from Ameralik Dyke obtained by in *situ* Laser Ablation ICP-MS

sample	Pb ppm[1]	Th ppm[1]	U ppm[1]	Th/U	$^{207}Pb/^{235}U$[2]	2 σ error $^{207}Pb/^{235}U$	$^{206}Pb/^{238}U$[2]	2 σ error $^{206}Pb/^{238}U$	Age (Ma) $^{207}Pb/^{206}Pb$	2 σ error $^{207}Pb/^{206}Pb$
Zr1	118	81	201	0.40	17.7724	0.6406	0.4521	0.0134	3391	39
Zr2	152	100	269	0.37	16.7554	0.5940	0.4407	0.0129	3338	39
Zr3	331	534	687	0.78	13.6659	0.4992	0.3522	0.0105	3370	39
Zr4	833	1114	1744	0.64	14.7007	0.5346	0.3623	0.0107	3440	39
Zr5	281	103	494	0.21	18.5450	0.6724	0.4892	0.0144	3334	39
Zr6	176	53	253	0.21	23.0966	0.8844	0.5979	0.0182	3364	41
Zr7	267	53	489	0.11	18.8744	0.7074	0.4783	0.0143	3397	40
Zr8	797	1021	2028	0.50	11.4672	0.4274	0.2840	0.0085	3433	39
Bd1	1170	84	1597	0.05	26.3587	1.1177	0.6377	0.0197	3469	43
Bd2	809	17	1203	0.01	24.9544	0.9098	0.5884	0.0163	3509	41
Bd3	526	40	815	0.05	21.8522	0.8408	0.5684	0.0161	3356	43
Bd4	257	9	246	0.04	40.2535	1.5388	0.9508	0.0263	3506	43
Bd5	55	9	73	0.12	28.6365	1.4771	0.6692	0.0239	3522	56
Bd6	388	19	244	0.08	58.3946	2.3326	1.4337	0.0406	3446	45
Bd7	1157	47	1120	0.04	39.6608	1.5524	0.9155	0.0250	3541	44
Bd8	121	3	85	0.04	53.5649	2.5401	1.2346	0.0410	3544	51
Mz1	1761	8437	1024	8.24	21.2191	0.7933	0.4995	0.0149	3511	39
Mz2	674	6472	1429	4.53	10.8340	0.3981	0.2764	0.0077	3386	41
Mz3	972	2734	646	4.23	23.0490	0.8679	0.5899	0.0163	3381	43

Zr = zircon ; Bd = baddeleyite ; Mz = monazite

[1]: concentration uncertainty c.20%

[2]: data not corrected for common-Pb

Decay constants of Jaffrey et al. (1971) used

Table S5. Nd isotope compositions measured for the Ameralik dykes (Southwest Greenland), one amphibolite of the Isua Supracrustal belt and the terrestrial Nd standard JNdi-1.

					Static measurement Line 1				Static measurement Line 2				Dynamic measurement			
Samples Analytical Session	Sample	Int. ^{142}Nd (V)	Ce corr. (ppm)	Sm corr. (ppm)	^{142}Nd/^{144}Nd	2σ	μ^{142}Nd (ppm)	2σ (ppm)	^{142}Nd/^{144}Nd	2σ	μ^{142}Nd (ppm)	2σ (ppm)	^{142}Nd/^{144}Nd	2σ	μ^{142}Nd (ppm)	2σ (ppm)
Noritic dykes																
B20110427 (B)	AM014a	1.9	2.5	2.0	1.141852	± 8	10.2	6.7	1.141845	± 9	2.5	7.5	1.141849	± 6	9.5	5.1
B20120606 (B)	AM014a	2.2	1.8	1.7	1.141852	± 8	5.9	7.0	1.141852	± 9	12.0	7.9	1.141856	± 7	16.1	5.7
B20120606 (B)	AM014b	3.7	13.3	0.5	1.141856	± 9	9.6	7.6	1.141857	± 8	16.0	7.4	1.141857	± 6	16.8	5.0
B20120606 (B)	**AM014 (n=2)**				**1.141854**	**± 6**	**7.8**	**5.3**	**1.141854**	**± 7**	**14.0**	**5.7**	**1.141857**	**± 1**	**16.5**	**1.0**
B20110427 (B)	AM015a	2.9	1.0	1.1	1.141846	± 7	5.6	5.9	1.141847	± 7	4.6	6.3	1.141844	± 5	5.6	4.8
B20110615 (B)	AM015b	3.7	0.4	1.0	1.141848	± 8	2.5	7.0	1.141852	± 9	7.1	6.8	1.141844	± 6	2.2	4.9
B20110427 (B)	AM019a	3.5	7.5	3.2	1.141868	± 6	24.3	5.5	1.141844	± 7	2.1	5.9	1.141854	± 5	14.7	4.3
B20120606	AM019a	2.7	5.4	7.1	1.141853	± 7	7.1	6.0	1.141848	± 7	8.8	6.0	1.141845	± 5	6.6	4.7
B20120606	AM019b	5.5	2.2	1.6	1.141856	± 8	9.7	7.2	1.141841	± 8	2.3	6.8	1.141849	± 6	10.0	5.3
B20120606	**AM019 (n=2)**				**1.141855**	± 4	**8.4**	**3.7**	**1.141845**	± 11	**5.6**	**9.2**	**1.141847**	± 5	**8.3**	**4.8**
Margins of noritic dykes																
B20110427 (B)	AM017a	2.4	17.9	7.2	1.141826	± 9	-11.9	8.3	1.141839	± 9	-2.5	8.3	1.141833	± 7	-4.0	6.1
B20110427 (B)	AM018a	3.2	7.7	1.0	1.141844	± 6	3.9	5.1	1.141843	± 11	1.0	10.0	1.141843	± 5	4.8	4.1
Metadoleritic dykes																
B20110427 (B)	AM003	6.8	0.6	0.4	1.141847	± 4	6.1	3.4	1.141847	± 5	4.4	3.9	1.141842	± 3	4.2	2.6
B20110615 (B)	AM006a	5.9	0.9	1.4	1.141838	± 4	-6.4	3.8	1.141843	± 4	-0.7	3.8	1.141836	± 3	-4.9	2.7
B20110615 (B)	AM007a	5.1	0.3	1.5	1.141840	± 5	-4.2	4.1	1.141844	± 5	-0.1	4.1	1.141840	± 4	-1.2	3.1
B20110726 (B)	AM011a	4.0	2.3	6.0	1.141842	± 6	-4.5	5.2	1.141845	± 6	-1.7	5.0	1.141839	± 4	-2.5	3.7
B20110615 (B)	AM012a	3.2	0.6	1.1	1.141839	± 6	-5.2	5.2	1.141848	± 6	3.4	5.0	1.141840	± 4	-1.0	3.8
B20110615 (B)	AM013a	3.7	2.8	3.2	1.141843	± 6	-1.7	5.0	1.141843	± 5	-1.4	4.6	1.141840	± 4	-1.7	3.7
B20110615 (B)	AM020a	6.5	1.7	1.5	1.141843	± 4	-2.2	3.7	1.141842	± 4	-2.3	3.4	1.141839	± 3	-2.4	2.8
B20110726 (B)	AM021a	2.0	1.9	6.5	1.141838	± 7	-8.0	6.5	1.141839	± 7	-7.1	6.4	1.141830	± 6	-10.1	5.0
B20110726 (B)	AM021b	2.4	0.6	9.3	1.141844	± 7	-3.2	5.8	1.141844	± 7	-2.6	6.2	1.141837	± 5	-4.2	4.5
Mean B20110726 (B)	**AM021 (n=2)**	**2.2**	**1.2**	**8.0**	**1.141841**	**± 8**	**-5.6**	**6.8**	**1.141841**	**± 7**	**-4.9**	**6.3**	**1.141834**	**± 9**	**-7.1**	**8.3**
B20111005 (B)	AM021a	4.8	3.8	5.1	1.141839	± 5	-10.9	4.4	1.141842	± 5	-5.8	4.2	1.141832	± 4	-7.5	3.2
B20111005 (B)	AM021b	6.2	1.1	7.5	1.141841	± 4	-8.7	3.5	1.141845	± 4	-3.3	3.6	1.141832	± 3	-6.9	2.8
Mean B20111005 (B)	**AM021 (n=2)**	**5.5**	**2.3**	**6.4**	**1.141840**	**± 4**	**-9.8**	**3.1**	**1.141844**	**± 4**	**-4.5**	**3.6**	**1.141832**	**± 1**	**-7.2**	**0.9**
B20120214 (B)	AM021a	4.3	2.4	0.0	1.141874	± 5	-1.4	4.5	1.141901	± 5	7.4	4.4	1.141836	± 4	-2.8	3.4
B20120214 (B)	AM021b	5.4	0.7	0.0	1.141879	± 5	3.3	4.2	1.141914	± 5	18.7	4.5	1.141839	± 3	-0.6	3.1
Mean B20120214 (B)	**AM021 (n=2)**	**4.9**	**1.6**	**0.0**	**1.141876**	**± 8**	**0.9**	**6.7**	**1.141908**	**± 18**	**13.0**	**16.0**	**1.141838**	**± 4**	**-1.7**	**3.1**
B20110726 (B)	00-014a	4.7	1.5	2.7	1.141836	± 5	-10.4	4.6	1.141832	± 5	-13.4	4.6	1.141831	± 5	-9.6	3.9
B20110726 (B)	00-014b	4.2	0.3	3.4	1.141837	± 5	-9.3	4.4	1.141836	± 5	-9.5	4.6	1.141834	± 4	-6.8	3.5
B20110726 (B)	00-014c	4.0	0.1	4.3	1.141840	± 5	-6.9	4.8	1.141842	± 5	-4.2	4.5	1.141834	± 4	-7.1	3.3
Mean B20110726 (B)	**00-014 (n=3)**	**4.5**	**1.0**	**3.1**	**1.141837**	**± 4**	**-8.9**	**3.6**	**1.141837**	**± 8**	**-9.0**	**7.4**	**1.141833**	**± 3**	**-7.8**	**3.0**
B20111005	00-014a	4.3	3.5	7.5	1.141847	± 5	-4.0	4.4	1.141846	± 5	-2.5	4.5	1.141831	± 4	-8.4	3.3
B20111005	00-014b	6.3	0.9	10.4	1.141851	± 7	-0.2	6.1	1.141838	± 8	-9.2	7.0	1.141830	± 7	-9.2	6.5
Mean B20111005	**00-014 (n=2)**	**5.3**	**2.0**	**9.2**	**1.141849**	**± 6**	**-2.1**	**5.4**	**1.141842**	**± 11**	**-5.8**	**9.4**	**1.141830**	**± 1**	**-8.8**	**1.1**
B20120209	00-014a	4.1	0.2	0.0	1.141865	± 5	-9.3	4.5	1.141876	± 5	-15.0	4.6	1.141834	± 4	-5.0	3.3
B20120209	00-014b	4.6	0.0	0.0	1.141879	± 6	3.7	5.5	1.141869	± 6	-20.5	5.6	1.141836	± 5	-3.3	4.0
Mean B20120209	**00-014 (n=2)**	**4.3**	**0.1**	**0.0**	**1.141872**	**± 21**	**-1.9**	**18.5**	**1.141872**	**± 9**	**-18.0**	**7.8**	**1.141835**	**± 3**	**-4.3**	**2.4**
B20120209 (B)	00-014a	3.9	1.2	0.0	1.141875	± 3	-0.4	4.9	1.141894	± 5	1.5	4.7	1.141835	± 4	-3.8	3.5
B20120214 (B)	00-014b	3.1	0.5	0.0	1.141880	± 7	4.6	5.8	1.141902	± 7	8.5	6.2	1.141835	± 5	-3.9	4.4
Mean B20120209 and B20120209 (B)	**00-014 (n=2)**	**3.5**	**0.9**	**0.0**	**1.141877**	**± 8**	**3.0**	**7.1**	**1.141898**	**± 11**	**4.7**	**9.9**	**1.141835**	**± 0**	**-4.0**	**0.1**
B20110726 (B)	00-015a	4.0	5.4	1.7	1.141835	± 5	-11.0	4.4	1.141841	± 5	-5.0	4.3	1.141832	± 4	-8.7	3.4
B20110726 (B)	00-015b	3.6	2.3	2.4	1.141841	± 6	-5.5	4.8	1.141836	± 5	-10.1	4.7	1.141830	± 4	-10.3	3.6
Mean B20110726 (B)	**00-015 (n=2)**	**3.8**	**3.9**	**2.1**	**1.141838**	**± 9**	**-8.3**	**7.8**	**1.141838**	**± 8**	**-7.5**	**7.2**	**1.141831**	**± 3**	**-9.5**	**2.4**
B20111005	00-015a	4.7	2.5	5.1	1.141842	± 9	-7.8	7.9	1.141849	± 7	0.1	6.0	1.141831	± 3	-8.3	3.0
B20111005	00-015b	4.1	1.4	5.8	1.141845	± 5	-5.2	4.4	1.141854	± 5	4.7	4.8	1.141829	± 4	-9.7	3.7
B20111005	00-015c	3.8	0.8	6.7	1.141844	± 6	-6.2	5.3	1.141845	± 6	-3.0	4.9	1.141824	± 4	-13.8	3.6
Mean B20111005	**00-015 (n=3)**	**4.4**	**2.0**	**5.4**	**1.141844**	**± 3**	**-6.4**	**2.7**	**1.141850**	**± 9**	**0.6**	**7.8**	**1.141828**	**± 7**	**-10.6**	**5.7**
B20120209	00-015a	4.1	0.3	0.0	1.141859	± 6	-13.0	5.2	1.141886	± 6	-6.3	5.5	1.141831	± 4	-7.2	3.9
B20110726 (B)	00-031a	5.7	0.1	2.1	1.141848	± 4	0.7	3.9	1.141854	± 4	6.2	3.7	1.141844	± 3	1.5	2.9
B20110726 (B)	00-031b	4.7	0.1	2.8	1.141855	± 5	6.1	4.3	1.141854	± 5	5.9	4.2	1.141848	± 4	5.4	3.2
Mean B20110726 (B)	**00-031 (n=2)**	**2.4**	**0.1**	**2.8**	**1.141851**	**± 9**	**3.4**	**7.7**	**1.141854**	**± 1**	**6.0**	**0.5**	**1.141846**	**± 6**	**3.5**	**5.6**
B20120125 (B)	00-008a	7.0	2.1	0.0	1.141882	± 4	6.4	3.9	1.141900	± 4	6.5	3.8	1.141848	± 3	7.3	2.9
B20120125 (B)	00-008b	7.1	0.9	-0.1	1.141882	± 7	6.2	6.6	1.141905	± 9	10.4	7.7	1.141850	± 7	8.9	5.9
B20120125 (B)	00-008c	2.3	0.7	-0.1	1.141876	± 8	0.6	7.2	1.141912	± 8	16.5	6.9	1.141851	± 6	9.7	5.7
B20120125 (B)	00-008d	3.2	0.4	0.0	1.141883	± 6	7.0	5.4	1.141902	± 6	8.4	4.9	1.141848	± 4	7.4	3.9
B20120125 (B)	00-008e	3.3	0.1	0.0	1.141888	± 8	11.6	6.9	1.141919	± 7	23.0	6.2	1.141848	± 6	7.5	5.2
Mean B20120125 (B)	**00-008 (n=5)**	**3.2**	**0.3**	**0.0**	**1.141882**	**± 9**	**7.3**	**7.8**	**1.141907**	**± 15**	**12.6**	**13.5**	**1.141849**	**± 2**	**8.0**	**2.2**

					Static measurement Line 1				Static measurement Line 2				Dynamic measurement			
JNdi-1 Analytical Session	**number of runs**	**Int. ^{142}Nd (V)**	**Ce corr. (ppm)**	**Sm corr. (ppm)**	**^{142}Nd/^{144}Nd**	**2σ**	**μ^{142}Nd (ppm)**	**2σ (ppm)**	**^{142}Nd/^{144}Nd**	**2σ**	**μ^{142}Nd (ppm)**	**2σ (ppm)**	**^{142}Nd/^{144}Nd**	**2σ**	**μ^{142}Nd (ppm)**	**2σ (ppm)**
B20110427	1	3.3	3.5	1.3	1.141840	± 6	0.4	5.0	1.141838	± 6	-3.3	5.5	1.141837	± 5	-0.6	4.2
B20110427	1	2.6	0.9	0.3	1.141837	± 6	-2.4	5.6	1.141846	± 7	3.3	5.8	1.141837	± 5	-0.6	4.4
B20110427	3	4.1	0.1	0.4	1.141841	± 2	0.8	2.1	1.141842	± 4	-0.2	3.8	1.141837	± 7	-0.2	5.7
B20110427	1	4.2	0.5	0.3	1.141841	± 5	0.8	4.5	1.141842	± 6	0.4	5.0	1.141839	± 4	1.5	3.6
Mean JNdi-1	**(n=6)**				**1.141840**	± 4	**0.0**	**3.2**	**1.141842**	± 6	**0.0**	**5.5**	**1.141838**	± 2	**0.0**	**2.0**
B20110612	2	2.6	1.5	0.6	1.141845	± 9	0.7	7.8	1.141844	± 4	-0.1	3.1	1.141840	± 4	-0.5	3.7
B20110612	2	4.3	0.3	0.5	1.141840	± 4	-4.1	3.8	1.141841	± 4	-2.2	3.8	1.141839	± 1	-2.1	0.9
B20110612	2	3.2	0.6	0.3	1.141844	± 9	-0.2	7.7	1.141845	± 2	0.8	1.9	1.141841	± 1	0.2	0.7
B20110615	1	3.2	1.4	0.4	1.141849	± 6	4.1	5.1	1.141848	± 6	3.3	4.8	1.141845	± 4	3.7	3.9
B20110615	1	4.8	0.4	0.4	1.141846	± 5	1.5	4.1	1.141846	± 5	1.7	4.3	1.141844	± 4	2.4	3.2
B20110615	1	4.7	0.3	0.3	1.141846	± 5	1.6	4.4	1.141842	± 5	-1.8	4.7	1.141840	± 4	-1.2	3.6
Mean JNdi-1	**(n=9)**				**1.141845**	± 6	**0.0**	**5.4**	**1.141844**	± 5	**0.0**	**4.2**	**1.141841**	± 5	**0.0**	**4.4**
B20110726	1	4.4	0.4	0.4	1.141844	± 5	-3.4	4.5	1.141843	± 5	-3.2	4.5	1.141839	± 4	-2.6	3.4
B20110726	2	3.6	0.2	0.5	1.141849	± 2	1.3	2.0	1.141843	± 0	-3.0	0.0	1.141844	± 3	1.8	2.4
B20110726	2	4.3	0.7	0.5	1.141851	± 2	3.1	1.5	1.141847	± 9	0.9	8.1	1.141844	± 7	2.3	5.7
B20110726	2	2.8	0.6	0.6	1.141846	± 7	-1.7	6.4	1.141846	± 20	0.1	17.7	1.141841	± 9	-0.9	8.1
B20110726	1	4.6	0.7	0.4	1.141846	± 4	-1.6	3.8	1.141854	± 5	6.6	4.3	1.141845	± 4	2.4	3.3
B20110726	1	2.7	0.2	0.4	1.141848	± 7	-0.2	5.9	1.141847	± 7	0.5	5.9	1.141838	± 5	-3.1	4.4
B20110831	1	3.3	0.4	0.4	1.141849	± 6	1.12	5.17	1.141849	± 6	1.8	5.4	1.141842	± 5	0.1	4.0
Mean JNdi-1	**(n=10)**				**1.141847**	± 5	**0.0**	**4.4**	**1.141847**	± 8	**0.0**	**6.7**	**1.141842**	± 5	**0.0**	**4.6**
B20111005	3	5.8	0.3	0.4	1.141852	± 10	1.1	8.4	1.141846	± 9	-2.1	8.0	1.141841	± 4	0.5	3.1
B20111005	2	3.7	0.3	0.6	1.141855	± 6	3.6	4.9	1.141860	± 6	9.6	5.0	1.141844	± 4	3.2	3.7
B20111005	2	4.4	0.3	0.5	1.141847	± 16	-3.4	14.2	1.141843	± 0	-5.3	0.0	1.141837	± 5	-2.6	4.0
B20111005	2	3.1	0.7	0.4	1.141851	± 0	0.1	0.4	1.141853	± 0	3.7	0.1	1.141840	± 5	0.2	4.7
Mean JNdi-1	**(n=9)**				**1.141851**	± 7	**0.00**	**5.8**	**1.141851**	± 15	**0.0**	**13.1**	**1.141841**	± 5	**0.0**	**4.7**
B20120125	2	3.3	0.5	0.5	1.141877	± 6	1.3	5.6	1.141882	± 5	-9.7	4.2	1.141843	± 1	2.7	0.9
B20120125	1	5.1	0.3	0.5	1.141879	± 4	3.6	3.9	1.141893	± 5	0.3	4.0	1.141842	± 3	2.2	3.1
B20120125	1	4.1	0.3	0.4	1.141871	± 6	-3.8	5.2	1.141880	± 6	-11.2	5.1	1.141843	± 4	2.8	3.8
B20120209	2	2.9	0.3	0.5	1.141875	± 7	0.0	6.3	1.141890	± 6	-2.7	4.8	1.141841	± 1	1.0	1.0
B20120209	1	2.7	0.3	0.7	1.141872	± 7	-2.8	5.7	1.141894	± 7	1.2	6.2	1.141839	± 5	-0.5	4.3
B20120209	2	3.0	0.6	0.7	1.141878	± 12	2.7	10.3	1.141885	± 1	-6.8	1.0	1.141840	± 10	0.0	8.9
B20120209	1	4.9	0.8	0.4	1.141864	± 5	-10.1	4.8	1.141890	± 6	-2.1	5.2	1.141840	± 4	0.1	3.7
B20120214	2	2.2	0.4	0.5	1.141873	± 12	-2.2	10.4	1.141896	± 12	3.0	10.5	1.141836	± 0	-3.2	0.2
B20120214	2	3.2	0.4	0.5	1.141884	± 1	8.1	0.5	1.141907	± 3	12.7	2.5	1.141837	± 0	-2.3	0.2
B20120214	1	4.4	0.4	0.4	1.141874	± 6	-0.6	5.1	1.141900	± 6	6.4	5.4	1.141838	± 4	-1.8	3.7
B20120214	1	2.9	0.1	0.5	1.141868	± 6	-6.3	5.4	1.141907	± 6	12.2	5.7	1.141840	± 5	0.7	4.2
Mean JNdi-1	**(n=16)**				**1.141874**	± 11	**0.0**	**10.0**	**1.141893**	± 18	**0.0**	**16.0**	**1.141840**	± 5	**0.0**	**4.0**
B20120606	1	4.5	1.0	0.6	1.141849	± 4	3.8	3.9	1.141838	± 5	-0.2	4.1	1.141841	± 4	3.0	3.1
B20120606	2	3.7	0.1	0.7	1.141839	± 4	-5.4	3.5	1.141837	± 4	-1.5	3.1	1.141835	± 1	-2.8	0.6
B20120606	3	3.4	1.1	0.4	1.141847	± 11	1.4	9.5	1.141836	± 11	-2.2	9.9	1.141837	± 5	-0.7	4.1
B20120606	2	4.4	0.8	0.5	1.141845	± 4	0.1	3.7	1.141844	± 14	4.7	12.6	1.141838	± 10	0.5	8.8
B20120606	2	4.6	0.3	0.7	1.141844	± 6	-0.8	5.0	1.141834	± 1	-3.6	0.7	1.141835	± 4	-2.7	3.2
B20120606	1	6.9	3.4	0.6	1.141840	± 4	-4.0	3.7	1.141835	± 4	-2.6	3.9	1.141836	± 3	-1.6	2.9
B20120606	1	4.2	1.4	0.5	1.141851	± 5	5.0	4.7	1.141844	± 5	5.4	4.5	1.141843	± 4	4.4	3.8
Mean JNdi-1	**(n=12)**				1.141845	± 9	0.0	7.6	**1.141838**	± 8	0.0	7.2	**1.141838**	± 6	0.0	5.6
Mean JNdi-1 all analytical sessions					**1.141851**	± 24	**0.0**	**21.2**	**1.141852**	± 41	**0.0**	**35.6**	**1.141840**	± 4	**0.0**	**3.2**

Each analytical session was performed on different dissolutions

(B): samples dissolved in high-pressure, steel-jacketed teflon Parr bombs

^{x}Nd/^{144}Nd measurements are also expressed in μ^{x}Nd notation [=((^{x}Nd/^{144}Nd)sample/(^{x}Nd/^{144}Nd)standard-1)x10^{6}] relative to the terrestrial Nd standard JNdi-1. Uncertainties are 2 standard deviation (2σ).

Table S5. Nd isotope compositions measured for the Ameralik dykes (Southwest Greenland), one amphibolite of the Isua Supracrustal belt and the terrestrial Nd standard JNdi-1.

	Static measurement Line 1														*Static measurement Line 2*										
Samples Analytical Session	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{143}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{145}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{145}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{148}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{148}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{150}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{150}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{143}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{145}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{145}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{148}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{148}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{146}Nd/^{144}Nd$
Noritic dykes																													
B20110427 (B)	0.510987	± 3			0.348396	± 2	-10.1	5.3	0.241584	± 2	12.0	9.4	0.236459	± 3	29.5	12.2	0.511006	± 3			0.348415	± 2	32.9	5.5	0.241581	± 3	10.0	11.1	0.7228
B20120606 (B)	0.510982	± 3			0.348399	± 2	-3.6	6.0	0.241581	± 2	2.9	10.0	0.236454	± 3	8.7	13.2	0.510979	± 4			0.348404	± 2	-0.8	6.1	0.241579	± 2	3.4	9.9	0.7230
B20120606 (B)	0.510983	± 3			0.348398	± 2	-5.3	5.7	0.241580	± 2	-4.4	9.3	0.236455	± 3	14.8	12.8	0.510977	± 4			0.348403	± 2	-3.1	5.7	0.241577	± 2	-7.3	9.6	0.7231
B20120606 (B)	**0.510982**	**± 1**			**0.348398**	**± 1**	**-4.5**	**2.4**	**0.241580**	**± 2**	**-0.7**	**10.3**	**0.236454**	**± 2**	**11.8**	**8.5**	**0.510978**	**± 3**			**0.348403**	**± 1**	**-2.0**	**3.2**	**0.241578**	**± 4**	**-1.9**	**15.2**	**0.7230**
B20110427 (B)	0.510989	± 3			0.348401	± 1	3.0	4.2	0.241582	± 2	3.4	7.6	0.236455	± 2	11.7	10.3	0.510983	± 3			0.348404	± 2	0.5	4.8	0.241580	± 2	6.3	8.3	0.7216
B20110615 (B)	0.510990	± 3			0.348401	± 2	1.3	4.9	0.241582	± 2	-0.5	9.6	0.236455	± 3	4.9	13.7	0.510985	± 3			0.348404	± 2	-0.9	4.6	0.241579	± 2	0.4	8.8	0.7228
B20110427 (B)	0.510992	± 2			0.348400	± 2	0.2	4.7	0.241582	± 2	3.8	8.1	0.236457	± 2	20.6	10.2	0.510982	± 3			0.348404	± 2	2.5	4.3	0.241584	± 2	24.2	7.7	0.7234
B20120606	0.510986	± 3			0.348399	± 2	-2.0	5.0	0.241580	± 2	-2.1	8.6	0.236456	± 2	18.0	10.1	0.510981	± 3			0.348404	± 2	-0.8	4.7	0.241578	± 2	0.0	8.9	0.7232
B20120606	0.510989	± 3			0.348399	± 2	-2.5	4.6	0.241580	± 2	-3.3	9.4	0.236451	± 3	-1.4	12.8	0.510981	± 3			0.348406	± 2	5.1	5.0	0.241581	± 2	9.1	9.7	0.7232
B20120606	**0.510987**	± 5			**0.348399**	± 0	**-2.3**	**0.6**	**0.241580**	± 0	**-2.7**	**1.7**	**0.236453**	± 7	**8.3**	**27.5**	**0.510981**	± 1			**0.348405**	± 3	**2.1**	**8.4**	**0.241579**	± 3	**4.6**	**12.7**	**0.7232**
Margins of noritic dykes																													
B20110427 (B)	0.513000	± 4			0.348403	± 2	7.9	6.5	0.241585	± 3	15.6	11.6	0.236464	± 4	50.4	14.9	0.512994	± 4			0.348404	± 2	1.9	7.0	0.241579	± 3	3.9	12.3	0.7234
B20110427 (B)	0.512789	± 2			0.348401	± 1	1.1	3.9	0.241584	± 2	11.1	6.8	0.236458	± 2	21.4	9.5	0.512795	± 24			0.348409	± 12	15.0	33.2	0.241581	± 2	10.6	7.7	0.7223
Metadoleritic dykes																													
B20110427 (B)	0.512632	± 2			0.348400	± 1	-0.6	2.7	0.241583	± 1	4.9	4.6	0.236455	± 1	11.8	6.2	0.512628	± 2			0.348404	± 1	0.7	2.8	0.241579	± 1	3.2	5.0	0.7220
B20110615 (B)	0.512935	± 2			0.348400	± 1	-2.6	2.7	0.241584	± 1	8.5	5.1	0.236456	± 2	11.1	6.8	0.512933	± 2			0.348404	± 1	0.2	2.8	0.241579	± 1	1.0	5.0	0.7219
B20110615 (B)	0.512934	± 2			0.348401	± 1	-0.5	3.2	0.241583	± 1	5.4	5.7	0.236455	± 2	4.7	7.4	0.512929	± 2			0.348402	± 1	-4.4	3.2	0.241579	± 1	2.2	5.5	0.7222
B20110726 (B)	0.512764	± 2			0.348401	± 1	0.2	4.1	0.241587	± 2	14.8	6.7	0.236463	± 2	27.1	9.1	0.512761	± 2			0.348405	± 1	2.5	3.8	0.241582	± 2	9.4	6.5	0.7229
B20110615 (B)	0.512825	± 2			0.348400	± 1	-4.0	3.9	0.241582	± 2	0.3	7.0	0.236457	± 2	13.7	8.8	0.512823	± 2			0.348404	± 1	-0.6	3.9	0.241578	± 2	-1.2	6.9	0.7221
B20110615 (B)	0.512812	± 2			0.348401	± 1	-0.5	3.5	0.241584	± 2	9.7	6.7	0.236459	± 2	22.4	8.8	0.512807	± 2			0.348404	± 1	-1.1	3.5	0.241581	± 2	10.8	6.2	0.7221
B20110615 (B)	0.512791	± 2			0.348401	± 1	-0.5	2.8	0.241582	± 1	-0.5	4.6	0.236453	± 2	-3.1	6.7	0.512787	± 2			0.348404	± 1	0.1	2.7	0.241579	± 1	2.4	4.5	0.7213
B20110726 (B)	0.512793	± 3			0.348401	± 2	-1.3	5.3	0.241586	± 2	9.7	9.2	0.236463	± 3	30.3	11.9	0.512789	± 3			0.348406	± 2	3.1	5.0	0.241581	± 2	5.3	8.4	0.7220
B20110726 (B)	0.512793	± 3			0.348401	± 2	0.9	4.7	0.241585	± 2	7.2	7.6	0.236465	± 3	35.2	10.7	0.512790	± 3			0.348404	± 1	-1.7	4.3	0.241585	± 2	23.0	8.3	0.7235
Mean B20110726 (B)	**0.512793**	**± 0**			**0.348401**	**± 1**	**-0.2**	**3.2**	**0.241586**	± 1	**8.4**	**3.6**	**0.236464**	± 2	**32.8**	**7.0**	**0.512789**	± 1			**0.348405**	± 2	**0.7**	**6.8**	**0.241583**	± 6	**14.1**	**25.1**	**0.7227**
B20111005 (B)	0.512710	± 2			0.348405	± 1	5.2	3.1	0.241586	± 1	10.2	5.6	0.236459	± 2	16.9	7.2	0.512709	± 2			0.348405	± 1	0.8	3.1	0.241578	± 1	1.8	5.5	0.7205
B20111005 (B)	0.512710	± 2			0.348404	± 1	2.4	2.8	0.241587	± 1	17.4	5.0	0.236465	± 2	40.3	6.6	0.512709	± 2			0.348406	± 1	3.4	3.0	0.241582	± 1	18.9	4.9	0.7221
Mean B20111005 (B)	**0.512710**	**± 0**			**0.348404**	**± 1**	**3.8**	**4.0**	**0.241586**	± 2	**13.8**	**10.2**	**0.236462**	± 8	**28.6**	**33.1**	**0.512709**	± 1			**0.348406**	± 1	**2.1**	**3.7**	**0.241580**	± 6	**10.3**	**24.2**	**0.7213**
B20120214 (B)	0.512810	± 2			0.348416	± 1	4.1	3.4	0.241595	± 1	12.6	5.9	0.236466	± 2	5.5	8.1	0.512822	± 2			0.348411	± 1	0.7	3.2	0.241567	± 1	-10.1	5.6	0.7200
B20120214 (B)	0.512812	± 2			0.348418	± 1	9.6	3.4	0.241595	± 1	11.2	5.5	0.236470	± 2	20.2	7.5	0.512827	± 2			0.348410	± 1	-1.1	3.0	0.241565	± 1	-18.1	5.7	0.7212
Mean B20120214 (B)	**0.512811**	**± 3**			**0.348417**	**± 3**	**6.9**	**7.8**	**0.241595**	± 0	**11.9**	**1.9**	**0.236468**	± 5	**12.9**	**20.8**	**0.512824**	± 6			**0.348410**	± 1	**-0.2**	**2.6**	**0.241566**	± 3	**-14.1**	**11.2**	
B20110726 (B)	0.512903	± 2			0.348401	± 1	-1.2	3.4	0.241581	± 1	-8.9	6.1	0.236452	± 2	-16.4	8.2	0.512896	± 2			0.348405	± 1	1.5	3.3	0.241579	± 1	0.6	5.7	0.7203
B20110726 (B)	0.512904	± 2			0.348403	± 1	4.0	3.3	0.241583	± 1	-0.8	6.0	0.236457	± 2	1.6	7.6	0.512896	± 2			0.348405	± 1	0.9	3.6	0.241579	± 2	0.3	6.3	0.7221
B20110726 (B)	0.512902	± 2			0.348402	± 1	2.8	3.4	0.241585	± 1	4.5	6.0	0.236458	± 2	5.9	8.7	0.512899	± 2			0.348405	± 1	1.6	3.5	0.241580	± 1	3.3	6.0	0.7232
Mean B20110726 (B)	**0.512903**	**± 2**			**0.348402**	**± 2**	**1.9**	**5.4**	**0.241583**	± 3	**-1.8**	**13.5**	**0.236456**	± 6	**-2.9**	**23.7**	**0.512897**	± 4			**0.348405**	± 0	**1.3**	**0.8**	**0.241580**	± 1	**1.4**	**3.3**	**0.7219**
B20111005	0.512876	± 2			0.348405	± 1	7.4	3.5	0.241589	± 2	25.7	6.4	0.236465	± 2	42.4	8.2	0.512874	± 2			0.348408	± 1	8.6	3.4	0.241579	± 1	6.1	5.8	0.7209
B20111005	0.512877	± 3			0.348406	± 2	10.9	4.3	0.241588	± 2	22.4	9.5	0.236465	± 3	41.8	12.4	0.512873	± 3			0.348407	± 2	5.9	5.3	0.241581	± 3	14.2	11.1	0.7221
Mean B20111005	**0.512877**	**± 2**			**0.348406**	**± 2**	**9.1**	**4.9**	**0.241589**	± 1	**24.0**	**4.6**	**0.236465**	± 4	**42.1**	**15.9**	**0.512873**	± 2			**0.348407**	± 1	**7.2**	**3.8**	**0.241580**	± 3	**10.1**	**11.4**	**0.7215**
B20120209	0.512870	± 2			0.348412	± 1	-5.0	3.3	0.241590	± 1	-5.0	3.3	0.236458	± 2	-5.0	3.3	0.512873	± 2			0.348410	± 1	-5.0	3.3	0.241571	± 1	-5.0	3.3	0.7214
B20120209	0.512869	± 2			0.348413	± 1	-3.3	4.0	0.241588	± 2	-3.3	4.0	0.236459	± 2	-3.3	4.0	0.512871	± 3			0.348409	± 2	-3.3	4.0	0.241572	± 2	-3.3	4.0	0.7235
Mean B20120209	**0.512870**	**± 1**			**0.348413**	**± 1**	**-5.4**	**2.5**	**0.241589**	± 3	**-11.5**	**13.8**	**0.236458**	± 1	**-28.1**	**5.3**	**0.512872**	± 2			**0.348410**	± 0	**-1.8**	**1.3**	**0.241571**	± 2	**6.4**	**9.7**	
B20120209 (B)	0.512935	± 2			0.348416	± 1	5.1	3.7	0.241594	± 2	10.6	6.2	0.236467	± 2	9.7	8.5	0.512945	± 2			0.348412	± 1	3.7	3.4	0.241569	± 1	-4.3	6.1	0.7213
B20120214 (B)	0.512936	± 3			0.348417	± 2	6.6	4.4	0.241594	± 2	10.7	8.0	0.236469	± 3	17.1	10.6	0.512948	± 3			0.348412	± 2	5.3	4.6	0.241571	± 2	6.1	8.3	0.7225
Mean B20120209 and B20120209 (B)	**0.512936**	**± 2**			**0.348417**	**± 1**	**6.3**	**2.1**	**0.241594**	± 0	**10.9**	**0.1**	**0.236468**	± 2	**12.8**	**10.4**	**0.512947**	± 4			**0.348412**	± 1	**5.3**	**2.3**	**0.241570**	± 4	**-0.1**	**14.7**	
B20110726 (B)	0.512914	± 2			0.348403	± 1	4.2	3.4	0.241582	± 2	-6.0	6.2	0.236454	± 2	-8.6	8.7	0.512912	± 2			0.348405	± 1	2.6	3.4	0.241578	± 1	-6.7	6.0	0.7209
B20110726 (B)	0.512915	± 2			0.348403	± 1	4.6	3.7	0.241585	± 2	5.3	6.4	0.236458	± 2	6.8	8.5	0.512911	± 2			0.348405	± 1	1.1	3.7	0.241581	± 2	7.0	6.6	0.7225
Mean B20110726 (B)	**0.512914**	**± 2**			**0.348403**	**± 0**	**4.4**	**0.5**	**0.241584**	± 4	**-0.4**	**16.0**	**0.236456**	± 5	**-0.9**	**21.8**	**0.512912**	± 2			**0.348405**	± 1	**1.9**	**2.1**	**0.241579**	± 5	**0.1**	**19.4**	**0.7217**
B20111005	0.512904	± 4			0.348405	± 1	7.1	4.0	0.241586	± 1	11.1	5.9	0.236460	± 3	21.0	13.3	0.512905	± 3			0.348407	± 1	6.9	4.3	0.241578	± 2	1.1	6.3	0.7205
B20111005	0.512905	± 2			0.348407	± 1	11.7	3.3	0.241589	± 2	22.9	6.3	0.236462	± 2	28.2	8.3	0.512908	± 2			0.348407	± 1	6.1	3.4	0.241575	± 1	-10.3	6.0	0.7212
B20111005	0.512906	± 2			0.348408	± 1	15.3	3.4	0.241589	± 1	23.8	6.2	0.236463	± 2	32.3	8.6	0.512905	± 2			0.348407	± 1	7.6	3.3	0.241579	± 2	5.4	6.4	0.7219
Mean B20111005	**0.512904**	**± 2**			**0.348407**	**± 3**	**11.4**	**8.2**	**0.241588**	± 3	**19.2**	**14.1**	**0.236462**	± 3	**27.2**	**11.4**	**0.512907**	± 3			**0.348407**	± 1	**6.9**	**1.5**	**0.241577**	± 4	**-1.3**	**16.3**	**0.7209**
B20120209	0.512904	± 2			0.348415	± 1	0.5	3.8	0.241592	± 2	-0.1	6.6	0.236464	± 2	-4.8	9.0	0.512916	± 2			0.348409	± 1	-3.7	3.8	0.241569	± 2	-1.8	3.8	0.7215
B20110726 (B)	0.512848	± 2			0.348402	± 1	1.2	2.9	0.241583	± 1	-2.2	5.2	0.236456	± 2	-1.1	6.8	0.512845	± 2			0.348404	± 1	-1.7	2.9	0.241579	± 1	-1.3	5.2	0.7222
B20110726 (B)	0.512848	± 2			0.348403	± 1	4.8	3.1	0.241584	± 1	1.9	5.4	0.236459	± 2	12.7	7.9	0.512846	± 2			0.348404	± 1	-0.4	3.3	0.241581	± 1	5.5	5.8	0.7232
Mean B20110726 (B)	**0.512848**	**± 0**			**0.348402**	**± 2**	**3.0**	**5.0**	**0.241584**	± 1	**-0.1**	**5.9**	**0.236458**	± 5	**5.8**	**19.6**	**0.512845**	± 2			**0.348404**	± 1	**-1.0**	**1.9**	**0.241580**	± 2	**2.1**	**9.6**	**0.7227**
B20120125 (B)	0.511986	± 2			0.348413	± 1	-5.3	2.9	0.241590	± 1	-4.4	4.8	0.236461	± 2	-12.5	7.0	0.511993	± 2			0.348409	± 1	-2.4	2.9	0.241569	± 1	0.0	4.6	0.7207
B20120125 (B)	0.511988	± 3			0.348413	± 2	-5.2	4.6	0.241591	± 2	-1.2	8.0	0.236464	± 3	-1.8	12.4	0.511996	± 3			0.348409	± 2	-1.0	4.9	0.241567	± 2	-6.9	9.6	0.7218
B20120125 (B)	0.511985	± 3			0.348415	± 2	0.4	5.8	0.241590	± 2	-5.3	9.8	0.236465	± 3	3.0	13.3	0.511997	± 3			0.348410	± 2	0.9	4.9	0.241571	± 2	10.8	10.2	0.7223
B20120125 (B)	0.511986	± 2			0.348416	± 1	5.2	3.9	0.241591	± 2	-1.9	7.3	0.236463	± 2	-6.8	9.4	0.511994	± 2			0.348410	± 1	2.3	3.8	0.241569	± 2	0.0	7.1	0.7223
B20120125 (B)	0.511988	± 3			0.348416	± 2	3.2	5.0	0.241595	± 2	12.8	8.4	0.236469	± 3	18.1	12.1	0.512002	± 3			0.348409	± 2	0.2	4.7	0.241568	± 2	-3.9	8.6	0.7238
Mean B20120125 (B)	**0.511987**	**± 3**			**0.348414**	**± 3**	**0.0**	**9.6**	**0.241591**	± 4	**-1.3**	**14.7**	**0.236464**	± 6	**-3.4**	**23.3**	**0.511996**	± 7			**0.348409**	± 1	**-2.1**	**3.5**	**0.241569**	± 3	**-5.3**	**13.4**	

	Static measurement Line 1															Static measurement Line 2										
JNdi-1 Analytical Session	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{143}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{145}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{145}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{148}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{148}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{150}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{150}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{143}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{145}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{145}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{148}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{148}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{146}Nd/^{144}Nd$
B20110427	0.512102	± 2	1.9	4.7	0.348400	± 1	0.5	4.2	0.241581	± 2	-4.3	7.1	0.236449	± 2	-12.8	9.3	0.512098	± 2	0.7	4.3	0.348404	± 1	1.3	3.7	0.241578	± 2	0.5	7.5	0.7220
B20110427	0.512098	± 3	-5.4	5.1	0.348399	± 2	-1.7	4.8	0.241582	± 2	-0.1	7.9	0.236453	± 3	3.9	10.6	0.512099	± 2	2.6	4.7	0.348402	± 2	-3.4	4.8	0.241578	± 2	-1.3	8.2	0.7214
B20110427	0.512102	± 2	1.3	4.4	0.348400	± 1	0.9	2.2	0.241582	± 3	1.0	12.2	0.236453	± 6	1.7	27.3	0.512097	± 1	-1.4	2.9	0.348403	± 1	0.1	4.0	0.241579	± 2	1.8	9.1	0.7226
B20110427	0.512102	± 2	1.6	3.7	0.348400	± 1	0.0	3.5	0.241582	± 1	2.9	5.8	0.236454	± 2	6.3	7.6	0.512097	± 2	-1.3	4.2	0.348404	± 1	1.9	3.9	0.241578	± 2	-2.0	6.7	0.7216
Mean JNdi-1	**0.512101**	± 4	**0.0**	**7.2**	**0.348400**	± 1	**0.0**	**2.5**	**0.241582**	± 1	**0.0**	**6.2**	**0.236452**	± 4	**0.0**	**17.4**	**0.512098**	± 2	**0.0**	**4.2**	**0.348403**	± 2	**0.0**	**4.7**	**0.241578**	± 1	**0.0**	**4.2**	
B20110612	0.512103	± 4	-0.2	8.5	0.348401	± 1	-0.2	4.1	0.241581	± 0	-1.4	0.8	0.236454	± 1	-0.5	5.6	0.512099	± 1	0.4	2.6	0.348404	± 0	-1.1	0.5	0.241578	± 1	-1.9	5.6	0.7235
B20110612	0.512103	± 1	0.3	2.7	0.348401	± 1	-0.6	2.2	0.241582	± 1	0.9	5.2	0.236454	± 2	2.5	6.5	0.512098	± 2	-1.4	3.0	0.348404	± 1	1.1	2.2	0.241578	± 0	-1.9	1.8	0.7230
B20110612	0.512102	± 3	-1.8	6.1	0.348401	± 0	-0.6	0.1	0.241582	± 1	-0.2	3.9	0.236454	± 1	1.4	3.3	0.512099	± 1	1.4	1.0	0.348403	± 3	-2.6	9.2	0.241579	± 2	0.9	7.4	0.7221
B20110615	0.512104	± 2	1.2	4.3	0.348402	± 1	2.1	4.2	0.241582	± 2	2.2	6.6	0.236454	± 2	1.7	9.3	0.512100	± 2	3.3	4.3	0.348404	± 1	-0.2	4.2	0.241578	± 2	-0.4	6.9	0.7226
B20110615	0.512103	± 2	0.7	3.6	0.348401	± 1	1.5	3.3	0.241580	± 1	-6.0	5.6	0.236452	± 2	-5.9	7.5	0.512098	± 2	-0.9	3.6	0.348405	± 1	3.4	3.3	0.241579	± 1	1.1	5.4	0.7223
B20110615	0.512104	± 2	1.5	3.4	0.348401	± 1	-0.6	3.3	0.241583	± 1	5.3	5.7	0.236453	± 2	-2.6	7.8	0.512097	± 2	-3.4	4.0	0.348405	± 1	1.9	3.6	0.241580	± 2	5.1	6.4	0.7222
Mean JNdi-1	**0.512103**	± 1	**0.0**	**2.4**	**0.348401**	± 1	**0.0**	**2.5**	**0.241582**	± 2	**0.0**	**7.6**	**0.236454**	± 2	**0.0**	**6.4**	**0.512099**	± 2	**0.0**	**4.7**	**0.348404**	± 2	**0.0**	**4.3**	**0.241579**	± 1	**0.0**	**5.2**	
B20110726	0.512103	± 2	-3.0	3.6	0.348400	± 1	-1.8	3.5	0.241583	± 1	-0.4	5.9	0.236456	± 2	1.4	8.0	0.512098	± 2	-3.6	4.0	0.348405	± 1	0.3	3.3	0.241580	± 1	0.5	5.8	0.7228
B20110726	0.512104	± 2	-0.1	3.3	0.348401	± 1	-1.1	2.6	0.241583	± 3	-0.9	12.4	0.236456	± 3	-1.4	10.8	0.512098	± 1	-3.4	2.8	0.348405	± 0	0.1	1.1	0.241580	± 2	4.0	7.0	0.7230
B20110726	0.512106	± 0	2.7	0.5	0.348401	± 3	-1.1	9.5	0.241582	± 2	-5.8	6.7	0.236454	± 0	-7.1	1.3	0.512100	± 4	-0.7	7.6	0.348404	± 1	-1.2	2.3	0.241580	± 3	3.5	13.8	0.7230
B20110726	0.512105	± 3	1.6	5.2	0.348401	± 3	0.4	7.8	0.241584	± 1	4.0	5.1	0.236457	± 4	3.4	15.9	0.512101	± 3	2.3	6.7	0.348405	± 2	1.0	5.3	0.241578	± 1	-5.0	4.3	0.7231
B20110726	0.512103	± 2	-3.1	3.5	0.348402	± 1	2.1	3.3	0.241584	± 1	0.8	5.6	0.236458	± 2	9.5	7.3	0.512102	± 2	4.2	3.8	0.348404	± 1	-1.3	3.2	0.241578	± 1	-4.5	5.8	0.7228
B20110726	0.512103	± 2	-2.3	4.8	0.348402	± 1	3.2	4.3	0.241585	± 2	4.8	7.5	0.236456	± 2	-0.7	10.0	0.512102	± 3	2.9	5.1	0.348405	± 1	1.2	4.1	0.241579	± 2	-1.0	7.6	0.7228
B20110831	0.512105	± 2	1.2	4.6	0.348401	± 1	-0.2	3.7	0.241584	± 2	1.0	6.6	0.236457	± 2	2.9	9.2	0.512103	± 2	5.0	4.4	0.348404	± 1	-1.5	3.6	0.241579	± 2	-1.0	6.6	0.7229
Mean JNdi-1	**0.512104**	± 2	**0.0**	**4.7**	**0.348401**	± 1	**0.0**	**3.7**	**0.241584**	± 2	**0.0**	**7.0**	**0.236456**	± 2	**0.0**	**10.4**	**0.512101**	± 4	**0.0**	**7.5**	**0.348404**	± 1	**0.0**	**2.3**	**0.241579**	± 2	**0.0**	**7.1**	
B20111005	0.512105	± 3	-0.6	5.4	0.348402	± 1	-1.2	2.6	0.241582	± 4	-2.9	18.2	0.236455	± 5	-2.5	21.4	0.512100	± 3	-3.4	5.0	0.348404	± 2	-1.0	6.7	0.241579	± 2	7.1	6.4	0.7221
B20111005	0.512108	± 2	4.4	4.3	0.348403	± 2	2.3	6.3	0.241583	± 2	-0.9	9.1	0.236458	± 2	9.9	9.3	0.512108	± 2	11.4	4.3	0.348406	± 2	2.8	6.3	0.241577	± 2	-4.9	9.1	0.7229
B20111005	0.512106	± 5	-0.1	9.3	0.348403	± 1	-0.3	1.9	0.241584	± 2	2.9	8.7	0.236454	± 3	-4.8	11.8	0.512100	± 1	-3.4	1.0	0.348405	± 0	-0.1	0.3	0.241577	± 2	-1.7	6.8	0.7224
B20111005	0.512105	± 1	-1.2	1.7	0.348403	± 4	0.8	10.1	0.241584	± 2	1.9	7.3	0.236456	± 1	3.6	4.0	0.512103	± 1	2.8	1.6	0.348405	± 2	0.2	6.1	0.241576	± 0	-6.4	1.4	0.7221
Mean JNdi-1	**0.512106**	± 3	**0.0**	**5.1**	**0.348403**	± 1	**0.0**	**3.0**	**0.241583**	± 1	**0.0**	**5.2**	**0.236456**	± 3	**0.0**	**13.2**	**0.512103**	± 7	**0.0**	**14.0**	**0.348405**	± 1	**0.0**	**3.3**	**0.241577**	± 3	**0.0**	**12.1**	
B20120125	0.512117	± 1	-6.2	2.3	0.348410	± 1	-12.5	3.1	0.241588	± 1	-15.5	3.6	0.236461	± 3	-16.1	11.3	0.512120	± 7	-16.2	14.5	0.348409	± 1	-3.6	3.8	0.241572	± 1	10.3	5.2	0.7224
B20120125	0.512120	± 2	0.4	3.5	0.348413	± 1	-3.9	3.1	0.241592	± 1	-1.5	5.2	0.236465	± 2	-1.0	7.1	0.512127	± 2	-2.2	3.5	0.348410	± 1	-1.9	3.1	0.241571	± 1	4.3	5.1	0.7220
B20120125	0.512117	± 2	-7.2	4.4	0.348412	± 1	-6.2	3.9	0.241589	± 2	-10.6	7.4	0.236465	± 2	1.2	9.8	0.512121	± 2	-13.9	4.4	0.348409	± 1	-5.1	4.2	0.241575	± 2	21.4	7.1	0.7223
B20120209	0.512121	± 5	1.3	9.7	0.348415	± 2	1.9	6.1	0.241593	± 0	3.2	0.6	0.236466	± 8	5.5	32.1	0.512127	± 1	-2.4	2.9	0.348411	± 2	1.2	5.9	0.241568	± 5	-4.8	22.2	0.7224
B20120209	0.512118	± 3	-4.3	5.1	0.348414	± 1	-0.7	4.2	0.241591	± 2	-2.2	7.8	0.236465	± 3	1.9	11.3	0.512129	± 3	1.0	5.0	0.348409	± 1	-4.2	4.0	0.241571	± 2	3.7	7.8	0.7226
B20120209	0.512120	± 1	-0.4	2.7	0.348414	± 2	-2.9	5.1	0.241591	± 4	-3.7	18.6	0.236465	± 3	0.0	14.8	0.512123	± 1	-10.2	2.2	0.348410	± 1	0.1	3.2	0.241572	± 0	9.9	2.0	0.7225
B20120209	0.512116	± 2	-9.2	4.2	0.348413	± 1	-4.6	3.7	0.241590	± 2	-7.9	6.7	0.236463	± 2	-9.1	8.9	0.512126	± 2	-4.7	4.2	0.348408	± 1	-6.7	3.8	0.241571	± 2	4.0	6.7	0.7218
B20120214	0.512124	± 0	6.8	0.5	0.348417	± 2	7.1	6.3	0.241594	± 1	10.4	6.1	0.236464	± 8	-2.0	34.4	0.512132	± 5	7.2	10.5	0.348413	± 0	7.5	0.5	0.241568	± 3	-6.5	13.8	0.7219
B20120214	0.512125	± 1	9.0	2.5	0.348418	± 2	10.7	4.7	0.241594	± 2	8.6	7.0	0.236466	± 1	6.0	2.9	0.512139	± 2	20.3	3.5	0.348412	± 2	3.4	6.6	0.241565	± 4	-19.8	18.3	0.7210
B20120214	0.512120	± 2	-0.3	4.3	0.348417	± 1	5.8	3.7	0.241594	± 2	8.9	6.4	0.236466	± 2	6.0	9.0	0.512135	± 2	12.5	4.6	0.348410	± 1	-1.1	3.7	0.241568	± 2	-7.4	7.0	0.7210
B20120214	0.512120	± 2	-0.4	4.3	0.348415	± 1	1.0	4.0	0.241594	± 2	7.2	6.9	0.236468	± 2	14.1	9.5	0.512134	± 2	9.9	4.7	0.348411	± 1	1.9	4.1	0.241569	± 2	-4.1	7.6	0.7231
Mean JNdi-1	**0.512120**	± 6	**0.0**	**11.2**	**0.348414**	± 5	**0.0**	**13.3**	**0.241592**	± 4	**0.0**	**17.4**	**0.236465**	± 4	**0.0**	**16.1**	**0.512129**	± 12	**0.0**	**22.9**	**0.348410**	± 3	**0.0**	**8.3**	**0.241570**	± 5	**0.0**	**22.2**	
B20120606	0.512105	± 2	2.8	3.6	0.348400	± 1	0.8	3.3	0.241581	± 1	0.5	5.4	0.236450	± 2	-5.6	7.5	0.512096	± 2	0.0	3.5	0.348405	± 1	1.9	3.2	0.241579	± 1	1.6	5.7	0.7223
B20120606	0.512101	± 0	-4.2	0.7	0.348399	± 1	-2.7	3.4	0.241580	± 2	-1.4	7.0	0.236450	± 2	-6.7	7.5	0.512097	± 0	1.4	0.4	0.348403	± 5	-3.1	13.3	0.241578	± 0	-3.1	1.2	0.7237
B20120606	0.512105	± 0	2.6	0.7	0.348400	± 0	-1.0	0.9	0.241579	± 1	-6.0	4.6	0.236449	± 2	-10.4	7.4	0.512094	± 2	-3.8	4.2	0.348404	± 1	-0.9	3.4	0.241578	± 1	-2.4	3.6	0.7214
B20120606	0.512103	± 2	-0.1	3.1	0.348401	± 3	3.8	8.7	0.241580	± 1	-0.9	5.4	0.236451	± 2	-0.9	7.2	0.512098	± 5	3.5	9.1	0.348404	± 2	0.7	4.4	0.241577	± 1	-4.2	4.4	0.7214
B20120606	0.512103	± 5	-0.3	9.3	0.348400	± 1	-1.0	4.1	0.241580	± 2	-2.1	9.8	0.236450	± 4	-4.4	18.4	0.512094	± 2	-4.3	3.8	0.348404	± 0	1.0	0.4	0.241578	± 1	-1.0	5.6	0.7224
B20120606	0.512103	± 2	-1.2	3.2	0.348400	± 1	1.3	3.0	0.241581	± 1	3.4	5.2	0.236455	± 2	13.4	7.0	0.512096	± 2	0.1	3.4	0.348404	± 1	0.3	2.9	0.241580	± 1	5.1	5.0	0.7219
B20120606	0.512103	± 2	0.4	4.0	0.348400	± 1	-1.2	3.3	0.241582	± 1	6.3	6.0	0.236455	± 2	14.7	8.3	0.512098	± 2	3.2	3.8	0.348404	± 1	0.1	3.5	0.241579	± 2	4.0	6.3	0.7226
Mean JNdi-1	**0.512103**	± 2	0.0	4.7	**0.348400**	± 2	0.0	4.3	**0.241581**	± 2	0.0	8.0	**0.236451**	± 5	0.0	20.0	**0.512096**	± 3	0.0	6.2	**0.348404**	± 1	0.0	3.2	**0.241578**	± 2	0.0	7.3	
Mean JNdi-1 all analytical sessions	**0.512107**	± 15	**0.0**	**26.6**	**0.348404**	± 12	**0.0**	**32.3**	**0.241584**	± 8	**0.0**	**33.8**	**0.236457**	± 10	**0.0**	**41.4**	**0.512106**	± 26	**0.0**	**47.6**	**0.348405**	± 5	**0.0**	**14.4**	**0.241577**	± 8	**0.0**	**29.2**	

Each analytical session was performed on different dissolutions

(B): samples dissolved in high-pressure, steel-jacketed teflon Parr bombs

$^{x}Nd/^{144}Nd$ measurements are also expressed in $\mu^{x}Nd$ notation [=(($^{x}Nd/^{144}Nd$)sample/($^{x}Nd/^{144}Nd$)standard-1)x10^{6}] relative to the terrestrial Nd standard JNdi-1. Uncertainties are 2 standard deviation (2σ).

VII. Nouvelles contraintes sur la dynamique du manteau précoce par l'étude du ^{142}Nd des roches archéennes du Sud-Ouest du Groenland

Présentation de l'étude :

L'article inséré ci-après s'intéresse à retracer l'évolution du manteau terrestre au début de son histoire. Ainsi, l'étude du système ^{146}Sm–^{142}Nd des échantillons provenant du même secteur mais d'âges différents (3.3 Ga, 3.4 Ga, 3.7 Ga et 3.8 Ga) a apporté des informations précieuses sur la dynamique du manteau terrestre à l'Archéen. Les données isotopiques obtenues montrent que tandis que les produits de différenciation précoce sont encore présents dans le manteau terrestre à 3.4 Ga (Rizo et al., *submitted*), l'homogénéisation de ces hétérogénéités semble avoir été accomplie à 3.3 Ga. Ces observations peuvent être expliquées de deux façons :

1) Les anomalies négatives en ^{142}Nd détectées dans les échantillons à 3.4 Ga sont les témoins de fractionnements chimiques produits lors de la cristallisation de l'océan magmatique. La cristallisation de l'océan magmatique aurait crée des réservoirs mantelliques appauvris et enrichis dans les premiers 100 Ma de l'histoire de la Terre. Ces hétérogénéités chimiques formées précocement n'auraient pas été effacées par convection mantellique pendant plus d'un milliard d'années.

2) Alternativement, les anomalies négatives en ^{142}Nd détectées dans les échantillons à 3.4 Ga peuvent être des reliques d'une croûte mafique hadéenne. Par subduction dans le manteau, cette croûte pourrait avoir été remélangée à ~ 3.3 Ga. En effet, l'initiation de la tectonique de plaques pourrait avoir débuté autour de 3.2 Ga (Dhuime et al., 2012; Naeera et al., 2012; Shirey and Richardson, 2012; van Kranendonk et al., 2009).

Nous avons également observé que le mélange des composants enrichis et appauvris formés précocement semble avoir laissé une Terre silicatée avec un rapport Sm/Nd plus élevé que les chondrites. Cette observation ne permet pas cependant de favoriser l'un de deux modèles proposés : 1) que la Terre a évoluée depuis son accrétion avec un rapport Sm/Nd plus élevée que les chondrites (Caro and Bourdon, 2012) ; ou, alternativement, que la Terre s'est différenciée très précocement et il existe un réservoir enrichi caché profondément (Boyet and Carlson, 2005) qui n'a jamais participé à la convection mantellique.

Cette étude comprend l'analyse isotopique de toutes les unités mafiques de la chaine supracrustale d'Isua et environs :

1) Amphibolites Mésoarchéennes de la bordure NW d'Isua
2) Amphibolites du terrain Sud
3) Amphibolites du terrain Nord
4) Amphibolites Garbenschiefer (terrane Nord)

Remarque : Les amphibolites Garbenschiefer ont des teneurs très faibles en Nd, et leur étude pour le système $^{146}Sm–^{142}Nd$ est délicate. J'ai réussi la première tentative pour la mesure du $^{142}Nd/^{144}Nd$ à haute précision. A la fin de mon travail de thèse, Jonathan O'Neil a pris le projet pour l'analyse du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ de ces échantillons, et à partir de la même dissolution il a étudié le système $^{147}Sm–^{143}Nd$. Les données obtenues ont été ajoutées pour le moment à l'article en cours de préparation présenté dans ce chapitre, mais seront peut-être publiées dans un article scientifique différent auquel je serai co-auteur.

Early mantle dynamics inferred from ^{142}Nd variations in Archean rocks from southwest Greenland

- Manuscript in preparation for EPSL -

Abstract

Due to the limited geological record, the composition and evolution of the silicate Earth during the Hadean/Eoarchean is widely debated and largely unknown. The short-lived ^{146}Sm-^{142}Nd chronometer applied to 3.8-3.7 Ga old rocks from Greenland has revealed ^{142}Nd excesses compared to modern samples and terrestrial Nd standards (Bennett et al., 2007; Boyet at al., 2003; Boyet and Carlson, 2006; Caro et al., 2003; Caro et al., 2006; Harper and Jacobsen, 1992; Rizo et al., 2011). Since the parent isotope, ^{146}Sm, was extant only during the first few hundred million years of the Solar System, this implies that the Greenland samples were derived from a source formed in the Hadean. Modern mantle-derived rocks around the world do not have ^{142}Nd anomalies suggesting that these early heterogeneities have been erased with time. The only mantle-derived rocks from the Isua region that have been previously analyzed for ^{142}Nd are amphibolites from the northern terrane of the Isua Supracrustal Belt (ISB). Here we present new ^{146}Sm-^{142}Nd data for 3.8 Ga, 3.7 Ga and 3.3 Ga mafic samples from the Isua region comprising rocks from different tectonic domains. Our dataset covers over 500 million years of the early history of the Earth, offering a unique opportunity to constrain the compositional evolution and dynamics of the early Earth mantle. The analyzed samples include 3.8 Ga amphibolites from the southern terrane of the ISB, 3.7 Ga Garbenschiefer amphibolites from the northern terrane of the ISB and 3.3 Ga amphibolites tectonically juxtaposed to the ISB. Both Eoarchean (3.8 and 3.7 Ga) suites yield ^{142}Nd excesses, whereas the Mesoarchean amphibolites (3.3 Ga) show no resolvable ^{142}Nd anomalies compared to terrestrial Nd standards. The 3.8 Ga amphibolites and the 3.7 Ga Garbenschiefers have similar ^{142}Nd compositions compared to the 3.7 Ga amphibolites of the ISB northern terrane, suggesting that all mantle-derived lithologies from the ISB have sources that have experienced a similar differentiation history despite being form different tectonic domains. The fact that the 3.3 Ga amphibolites show no ^{142}Nd anomalies suggests that the early-formed mantle heterogeneities have been erased by the Mesoarchean. However, Rizo et al. (2012) reported that ^{142}Nd anomalies are still present in 3.4 Ga samples. Therefore, our new data shows that the ^{142}Nd primordial heterogeneities in the Isua mantle source seem to have been completely remixed and homogenized between 3.4 Ga and 3.3 Ga. Since these heterogeneities were formed during the first 100 Ma of the Earth's history and do not seem to have been completely rehomogeneized until 3.3 Ga, they were likely isolated for more than 1 Ga. The remixing by 3.3 Ga could have been achieved by subduction processes due to the onset of modern plate tectonics at ~3.2 Ga as proposed by different studies (Dhuime et al., 2012; Naeera et al., 2012; Shirey and Richardson, 2012; van Kranendonk et al., 2009).

Keywords: ^{142}Nd, Hadean, Archean, mantle dynamics, Isua Supracrustal Belt

1. Introduction

The ^{146}Sm decayed completely into ^{142}Nd during the first 500 Ma of the Solar System due to its short half-life ($T_{1/2}$=68 Ma; Kinoshita et al., 2012). Hence, deviations of ^{142}Nd/^{144}Nd from the terrestrial value indicate Sm-Nd fractionation within the first few hundred million years after planetary accretion. Because Nd is more incompatible than Sm, the ^{146}Sm-^{142}Nd isotopic system has been used to study the early differentiation of the silicate Earth. Numerous studies have shown that Eoarchean rocks form southwest Greenland reveal excesses (μ^{142}Nd < + 20 ppm) compared to terrestrial Nd standards (Bennett et al., 2007; Boyet at al., 2003; Boyet and Carlson, 2006; Caro et al., 2003; Caro et al., 2006; Harper and Jacobsen, 1992; Rizo et al., 2011) indicating that their source was depleted in incompatible elements and formed in the Hadean. Combined ^{146,147}Sm-^{143,142}Nd systematics suggest that the differentiation of the mantle source of the amphibolites from the Isua Supracrustal Belt (ISB) occurred at ~4.47 Ga (Rizo et al., 2011). The fractionation event responsible for the formation of this early-depleted reservoir produced a complementary enriched component identified in 3.4 Ga Greenland metadolerites (Rizo et al., 2012). Interestingly, rocks from Neoarchean localities (Kostomuksha and Belingwe komatiites) seem to have identical ^{142}Nd/^{144}Nd ratios to modern terrestrial samples (μ^{142}Nd = 0 ppm) (Boyet and Carlson, 2006). The loss of ^{142}Nd anomalies with time suggests the remixing of both early-enriched and depleted reservoirs. The lifetime of chemical heterogeneities in the Archean mantle is thought to be significantly shorter than today (Blichert-Toft and Albarède, 1994) with mixing times of less than 100 Ma estimated using numerical models (Coltice and Schmalzl, 2006). However, ^{142}Nd heterogeneities in the mantle source of the Greenland rocks seem to have survived at least 1 Ga (Bennett et al., 2007; Rizo et al., 2012) before being remixed, although the exact timescale of their survival is unknown.

Our study focuses on the investigation of the Archean mantle chemical heterogeneities and their evolution with time. We present new ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf data for ~3.3 Ga samples and ^{146,147}Sm–^{142,143}Nd data for ~3.7 Ga and for ~3.8 Ga samples from Southwest Greenland. These mantle-derived rocks, with previously analyzed samples (Rizo et al., 2011; Rizo et al., 2012) cover over 500 million years of the early history of the Earth and come from terrains that have been interpreted to be tectonically juxtaposed (Nutman et al. 2009). This collection offers a unique opportunity to constrain the compositional evolution of

the early-formed mantle heterogeneities and dynamics of the early Earth mantle on a limited spatial area.

2. Geological setting and sample description

The Isua area is located in the Nuuk region of southwest Greenland. This area can be divided into two domains, an Eoarchean and a Mesoarchean domain (Fig. 1) based on the presence or absence of a suite of 3.4 Ga mafic dykes called the Ameralik dykes.

The Eoarchean domain is composed of the Isua Supracrustal Belt (ISB) and the Amitsoq gneisses that enclose the belt. The ISB is the most extensive (35 by 4 km) and best-exposed known Eoarchean terrain. The Amitsoq gneisses intruded the ISB at ~ 3700 Ma (Baadsgaard et al., 1986) contemporaneously with the penetrative deformation and ubiquitous amphibolite facies metamorphism of the supracrustal rocks. Recently, Nutman and Friend (2009) have proposed that the ISB is composed of two unrelated packages with an age difference of 100 million years. The ~ 3700 Ma Northern terrane (NT) and the ~3800 Ma Southern terrane (ST) were juxtaposed at ~3660 Ma at the latest as constrained by the intrusion of Inaluk dykes on both terranes. A sedimentary unit divides the two terranes and acted as a decollement when the NT and ST were sutured (Nutman and Friend, 2009).

The NT contains three petrologically and geochemically distinct units: 1) the Garbenschiefer amphibolites of boninitic affinity (Gill et al., 1981; Polat et al., 2002; Rosing 1996), 2) amphibolites of tholeiitic and picritic affinity (Polat and Hofmann, 2003) and 3) schists derived from volcano-sedimentary rocks. The minimum age of this terrane is constrained by well-established U-Pb geochronology on zircons from intruding gneisses, dated between 3720 and 3690 Ma (Baadsgaard et al., 1986; Crowley et al., 2002; Grimes and Dunning, 2002; Nutman and Friend, 2009; Nutman et al., 2002; Nutman et al., 2000; Nutman et al., 1996).

The ST is also composed of three distinct units: 1) amphibolites of tholeiitic affinity, 2) highly potassic and carbonated felsic shists and 3) ultramafic rocks with a possible komatiitic protolith (Dymek et al., 1988). Zircons from felsic shists yielding ages of ~3800 Ma provide a minimum age for this terrane (Baadsgaard et al., 1984; Compston et al., 1986 ; Michard-Vitrac et al., 1977; Nutman et al., 2002; Nutman and Friend, 2007; Nutman et al.,

2009). Furthermore, the gneisses associated with the ST yield U-Pb zircon ages between 3815-3790 Ma (Crowley, 2003; Nutman 2002; Nutman et al. 1997a; Nutman et al., 1996; Whitehouse and Kamber, 2002).

The Mesoarchean domain is tectonically juxtaposed to the Amitsoq Gneiss Complex at the northwestern fringe of the ISB. This domain consists of a uniform package of amphibolites and associated orthogneisses. It is separated from the Eoarchean rocks by a Neoarchean/Paleoproterozoic shear zone (Nutman and Friend, 2009). The exact age of the amphibolites is not constrained but the absence of 3.4 Ga Ameralik dykes suggests that these rocks were emplaced in the Mesoarchean (Nutman and Friend, 2009). Furthermore, $^{207}Pb/^{206}Pb$ zircon ages from a felsic schist layer (3065 ± 13 Ma) and a gneiss sheet (3049 ± 13) intruding the amphibolites provide a minimum age for this domain (Nutman and Friend, 2009).

In this study, we have analyzed 8 samples from amphibolites of the northwestern Mesoarchean fringe of the ISB for $^{146,147}Sm–^{142,143}Nd$ and $^{176}Lu–^{176}Hf$ systematics. We have also analyzed a suite of samples from the ISB for the $^{146,147}Sm–^{142,143}Nd$ systematics, including 13 samples from the ~3.7 Ga Garbenschiefer amphibolites (NT) and 10 samples from the ~3.8 Ga amphibolites (ST).

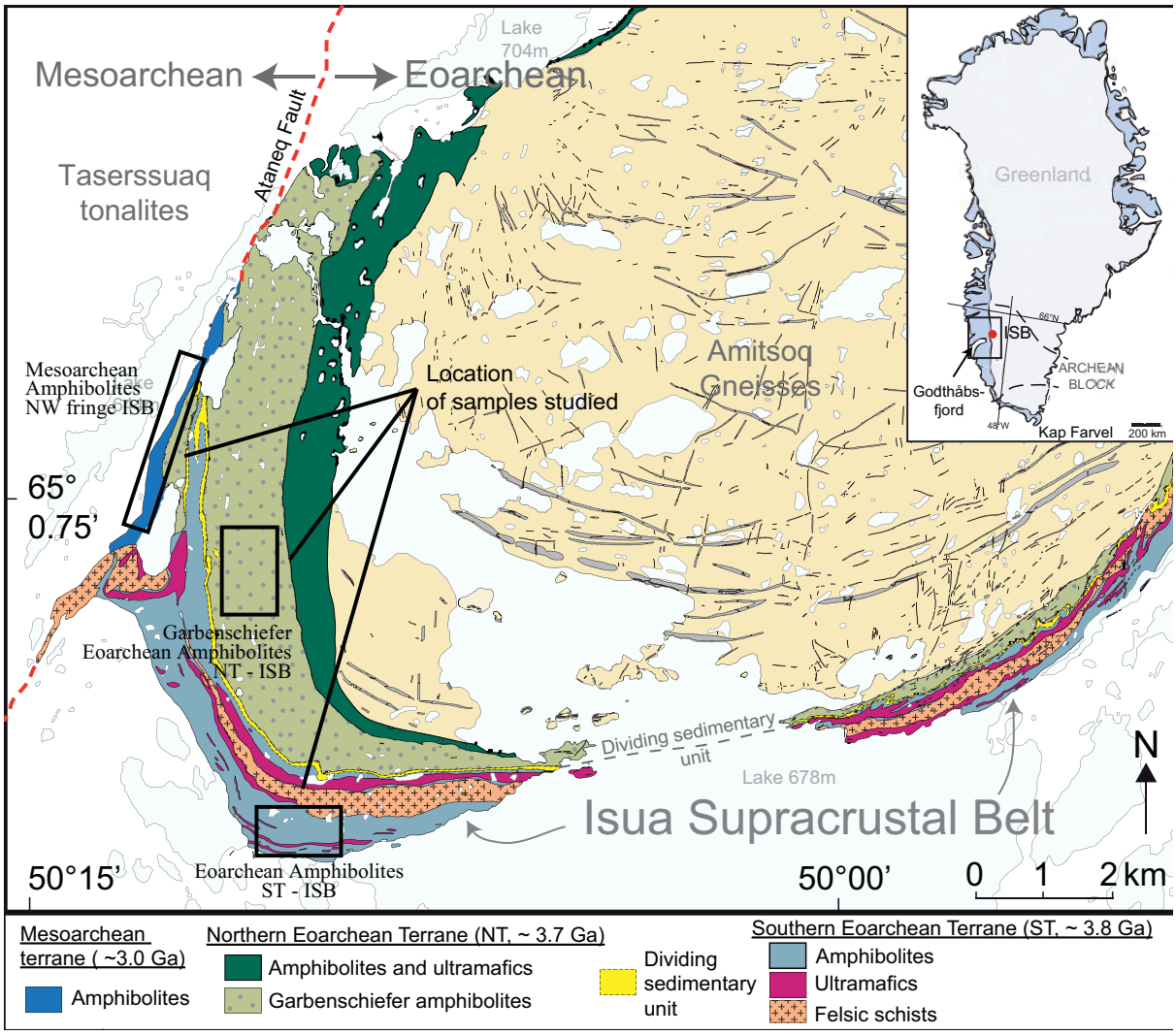

Fig. 1. Map of the Isua area (SW Greenland) showing the sample locations. Map modified from Nutman and Friend (2009) with components of Windley and Garde (2008).

3. Analytical techniques

3.1. ^{147}Sm–^{143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf

Coupled Sm-Nd and Lu-Hf isotope analyses for 7 Mesoarchean amphibolites of the northwestern fringe of the ISB (Table 1) were carried out on the same sample aliquots to minimize potential uncertainties arising from sample powder heterogeneity. The dissolution and chemical separation protocol are described in detail in Blichert-Toft (2001) and only the principal steps are given here. ~250 mg of powdered rock were dissolved per sample in which were added mixed ^{176}Lu-^{180}Hf and ^{149}Sm-^{150}Nd tracers at the outset of the digestion

procedure. Sample dissolution and sample-spike equilibration were achieved in high-pressure steel-jacketed teflon bombs with a 10:1 mixture of concentrated HF:HNO_3. The bombs were placed in an oven at 160°C for one week before evaporation to dryness. $HClO_4$ was added to the samples and they were dried down again to expel fluorides. The samples were re-dissolved in 6 M HCl and the bombs were placed in the oven for another three days at 160°C. Upon complete sample-spike homogenization, Cr was reduced using H_2O_2. Hafnium and REE were separated from the bulk rock using AG50W-X8 cation exchange columns. Neodymium, Sm, and Lu were separated on an HDEHP resin column. Total Lu, Hf, Sm, and Nd blanks were <20, <20, <20 and <60 pg, respectively.

Two additional Mesoarchean amphibolites (00-036* and 00-038*), 13 Garbenschiefer amphibolites (NT) and 10 amphibolites (ST) were analyzed only for ^{147}Sm-^{143}Nd (Table 1 and 2). A ^{149}Sm-^{150}Nd tracer solution was added to ~ 250 mg of powdered sample at the outset of the digestion procedure. Sample dissolution and sample-spike equilibration were achieved in Savillex vials with a 5:1 mixture of concentrated HF:HNO_3. The Sm and Nd fractions were separated using the method of Pin and Santos Zalduegui (1997) which consists of a cation-exchange column to extract the rare earth elements (REE), followed by TRU-spec resin and an Ln-Spec resin columns to extract the Sm and Nd fractions. One Mesoarchean amphibolite was also analyzed following the protocol of Blichert-Toft (2001) described above and the Sm-Nd isotopic compositions obtained from both techniques are consistent within error (see samples 00-038* and 00-038, Table 1).

The Lu and Hf isotope analyses were carried out on the Nu 500 multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) at the Ecole Normale Supérieure (ENS) in Lyon following the procedures of Blichert-Toft et al. (1997; 2002). Instrumental mass bias effects on Hf were corrected using an exponential law and a value for $^{179}Hf/^{177}Hf$ of 0.7325. The JMC-475 Hf standard was run systematically every two or three samples and yielded a $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio of 0.282160±0.000007 during the present analytical session. Since this value is in agreement, within the quoted error bars, with the value of 0.282163±0.000009 of Blichert-Toft et al. (1997), no correction has been applied to the measured isotopic compositions of the samples.

The Sm and Nd isotope dilution analyses for the Garbenschiefer and the Mesoarchean amphibolites were performed in Clermont Ferrand (LMV) on a Thermo Fisher Triton

thermal-ionization mass spectrometer (TIMS). Instrumental mass bias effects on Nd were corrected using an exponential law and a value for $^{146}Nd/^{144}Nd$ of 0.7219. The Sm and Nd isotope dilution analyses for the amphibolites of the ST were performed in the MC-ICP-MS at the ENS. The measurements of the JNdi-1 Nd standard yielded $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios of 0.512107±0.000007 (LMV) and 0.512103±0.000002 (ENS). Since both values are in agreement within errors with the value of 0.512115±0.000007 published by Tanaka et al. (2000), no correction has been applied to the measured isotopic compositions of the samples.

3.2. ^{142}Nd

The sample dissolution and chemical separation protocol followed for the ^{142}Nd measurements is described in detail in Boyet and Carlson (2006) and the major steps are repeated here. Unspiked sample powders (~ 200 mg) were dissolved in a 5:1 mixture of concentrated HF:HNO_3 in Savillex vials placed on a hotplate at 120°C for three days. After evaporation to dryness, the samples were fumed with $HClO_4$ to expel the fluorides. The samples where then re-dissolved in 6 M HCl and placed in closed Savillex vials on a hotplate at 120°C. Once clear sample solutions were obtained, they were evaporated to dryness. The middle to light REE were separated from the bulk rock using cation exchange columns. Since Ce and Sm produce isobaric interferences on ^{142}Nd, ^{144}Nd, ^{148}Nd, and ^{150}Nd, they, were eliminated with two consecutive passes through columns filled with cation exchange resin and using 2-methylactic acid (0.2 M and pH=4.7). The samples were then purified using an Ln-Spec resin column to remove potential remaining Sm.

The Nd isotopic compositions were analyzed as Nd+ on a TIMS at the LMV in Clermont-Ferrand and at DTM in Washinton using zone-refined double Re filaments. The thirteen Garbenschiefer amphibolites samples (marked with a "*" in Table 5) were analyzed for ^{142}Nd isotopic compositions on the DTM Thermo-Fisher Triton thermal ionization mass spectrometer. Mass spectrometric procedures followed those described in Carlson et al. (2007). Nd is measured in a two-step dynamic routine that provides static measurements of all Nd isotope ratios and ^{138}Ba, ^{140}Ce, ^{141}Pr, and ^{147}Sm, and also provides a dynamic measurement for $^{142}Nd/^{144}Nd$. Individual runs consist of 18 blocks of 30 ratios taken with 8 second-integrations per mass step. Repeated measurements of the terrestrial Nd standard JNdi-1 gave an average $^{142}Nd/^{144}Nd$ value of 1.141833 with external reproducibility better than 3 ppm (2σ).

All other samples were analyzed on the LMV TIMS, where each measurement corresponds to 27 blocks of 20 ratios each (8 s integration time) using amplifier rotation. Measurements were performed also using a dynamic routine where Faraday cups are centered successively on masses 145 and 143. One sample (00-038) was measured using a static routine corresponding to the first line of the dynamic mode. Nd isotope ratios were corrected for mass fractionation using an exponential law and $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$. Repeated measurements of the terrestrial Nd standard JNdi-1 gave average $^{142}Nd/^{144}Nd$ values of 1.141837 to 1.141840 for the different analytical sessions, with external reproducibilities better than 6 ppm (2σ).

^{142}Nd isotope ratios are expressed in μ units and calculated relative to the average value obtained for the JNdi-1 ($\mu^{142}Nd = (^{142}Nd/^{144}Nd)_{sample}/(^{142}Nd/^{144}Nd)_{JNdi\text{-}1} -1)\times10^6$). The terrestrial BHVO-2 basalt standard was analyzed twice during the same analytical session of the Mesoarchean amphibolites (Rizo et al., 2011) and the $^{142}Nd/^{144}Nd$, $^{145}Nd/^{144}Nd$, $^{148}Nd/^{144}Nd$, and $^{150}Nd/^{144}Nd$ ratios are similar to the JNdi-1.

4. Results

4.1. Major and trace elements

The Mesoarchean amphibolites of the NW fringe of the ISB have basaltic to picritic compositions (43.7-54.4 wt.% SiO_2, 6.4–10.1 wt.% MgO and 9.4–13.5 wt.% Fe_2O_3; 157–454 ppm Cr and 101–193 ppm Ni; Supplementary Information). Sample 00-032 shows higher MgO (13.1 wt.%), Cr (1204 ppm) and Ni (462 ppm), but lower Al_2O_3 (7.6 wt%). The trace element profiles for these amphibolites (Supplementary Information) show flat to depleted LREE relative to MREE patterns (La/Sm_n= 0.9–0.5) and flat HREE relative to MREE patterns (Gd/Yb_n = 1.0–0.8), with the exception of sample 00-032 which displays enriched LREE (La/Sm_n= 1.7) but depleted in HREE (Gd/Yb_n = 1.7) relative to MREE.

The amphibolites from the ST show LREE-enriched trace element profiles (La/Sm_n= 1.0–1.8) and depleted HREE (Gd/Yb_n = 1.9–1.2) relative to MREE (Supplementary Information).

The Garbenschiefer amphibolites (NT) show depleted to enriched LREE profiles (La/Sm_n=

0.6–1.9) and enriched HREE (Gd/Yb_n = 0.4–0.6) relative to MREE (Supplementary Information).

4.2. Isotopic compositions

4.2.1. Combined ^{147}Sm–^{143}Nd and ^{176}Lu–^{176}Hf

- **The amphibolites of the northwestern fringe of the ISB**

Table 1 lists the results of the Sm-Nd and Lu-Hf isotope measurements for the amphibolites of the NW fringe of the ISB. These data is also plotted in Figure 2. The ^{176}Lu-^{176}Hf regression yields a slope (MSWD = 16) corresponding to an age of 3305 ± 260 Ma (2σ, *n*=7) with an initial $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio of 0.28056 ± 0.00019 (2σ), consistent with an $\varepsilon^{176}Hf$ of -3.0 ± 6.8 (2s). The Sm-Nd data define a scattered data array (MSWD = 18) in the $^{143}Nd/^{144}Nd$ vs. $^{147}Sm/^{144}Nd$ diagram with a slope corresponding to an age of 3351 ± 210 Ma (2σ, *n*=8) and an intercept of 0.508270 ± 0.00032 (2σ), consistent with an $\varepsilon^{143}Nd$ of -0.3 ± 6.3 (2σ). The sample (00–039) falls significantly above the best-fit line and was not included in the Sm-Nd regression. We note that sample 00-032 is highly enriched in LREE (Supplementary Information) and has the lowest $^{176}Lu/^{177}Hf$ and $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios (0.013 and 0.156, respectively) mainly controlling the regressions. Excluding this sample, the regressions on the Lu-Hf and Sm-Nd space yield slopes corresponding to ages of 3050 ± 1200 Ma and 3149 ± 330 Ma, respectively. These ages are similar to the ages yielded by the scattered data arrays including sample 00-032, but the error on the age is relatively high due to the smaller spread in $^{176}Lu/^{177}Hf$ and $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios.

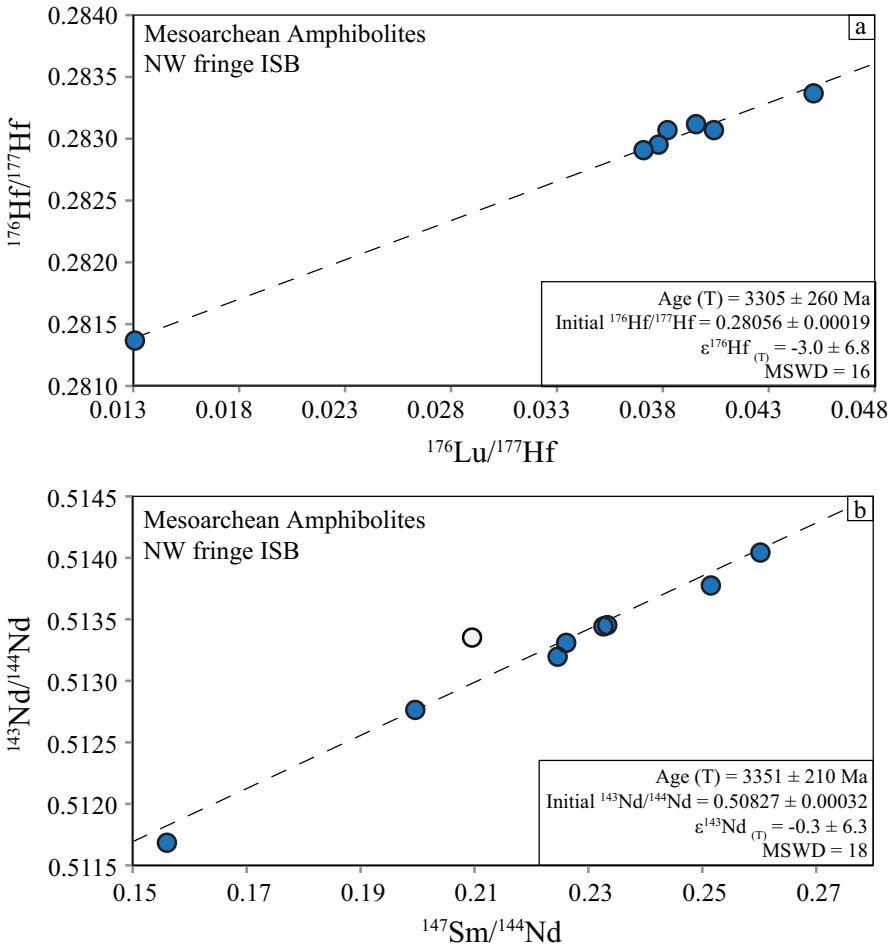

Fig. 2. (a) Sm-Nd and (b) Lu-Hf regression diagrams for amphibolites (NW of the ISB) whole-rock samples. Regressions were calculated using Isoplot (version 3.41b, rev. 16 Nov. 2005; Ludwig, 1991). Errors are smaller than the symbols. The errors on the ages are 2-sigma. Initial ε^{176}Hf and ε^{143}Nd were calculated using the CHUR values of Bouvier et al. (2008) and errors are 2-sigma.

4.2.2. ^{147}Sm–^{143}Nd

- **The amphibolites of the southern terrane of the ISB**

Table 2 lists the results of the Sm-Nd isotope measurements for the amphibolites of the ST of the ISB. The ^{147}Sm–^{143}Nd regression (Figure 3) yields a slope (MSWD = 18) corresponding to an age of 3794 ± 510 Ma (2σ, *n*=10) with an initial ^{143}Nd/^{144}Nd ratio of 0.50768 ± 0.00061 (2σ), consistent with an ε^{143}Nd of -0.5 ± 12 (2σ). Our data plotted together with Sm-Nd results obtained by Hoffmann et al. (2011) for the same amphibolite unit yield a similar scattered data array, with a slope corresponding to an age of 3894 ± 360 Ma (2σ, MSWD = 8.8, *n*=16).

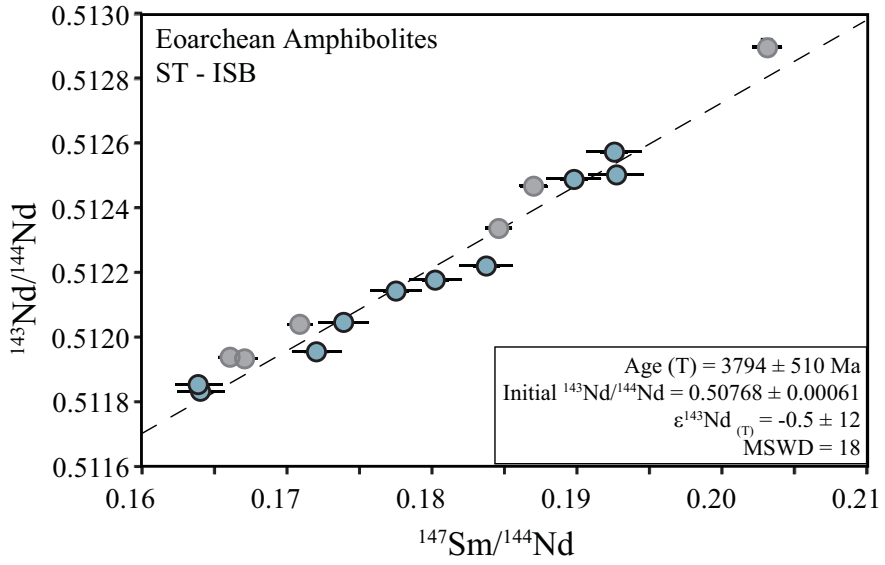

Fig. 3. Sm-Nd regression for Eoarchean amphibolite (southern terrane of the ISB) whole-rock samples. Colored symbols are from this study; grey symbols are from Hoffmann et al. (2011). The regression was calculated for the data of our study, using Isoplot (version 3.41b, rev. 16 Nov. 2005; Ludwig, 1991). The quoted error on the age is 2-sigma. The initial ε^{143}Nd was calculated using the CHUR values of Bouvier et al. (2008) and errors are 2-sigma.

- ***The Garbenschiefer amphibolites of northern terrane of the ISB***

Table 2 lists the results of the Sm-Nd isotope measurements for the Garbenschiefer amphibolites located in the northern terrane of the ISB. The ^{147}Sm–^{143}Nd regression (Figure 4) yields a slope (MSWD = 14) corresponding to an age of 3711 ± 170 Ma (2σ, *n*=12) with an initial ^{143}Nd/^{144}Nd ratio of 0.50792 ± 0.00023 (2σ), consistent with an ε^{143}Nd of +2.1 ± 4.5 (2σ). This regression excludes the sample 70023, which falls significantly off the best-fit line.

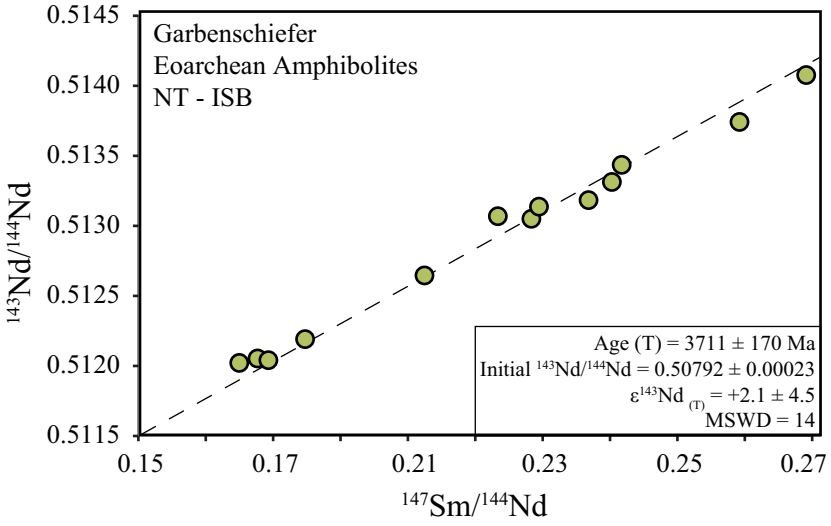

Fig. 4. Sm-Nd regression for Eoarchean Garbenschiefer amphibolite (northern terrane of the ISB) whole-rock samples. Regressions were calculated using Isoplot (version 3.41b, rev. 16 Nov. 2005; Ludwig, 1991). Errors are smaller than the symbols. The errors on the ages are 2-sigma. The initial ε^{143}Nd was calculated using the CHUR values of Bouvier et al. (2008) and errors are 2-sigma.

4.2.3. ^{146}Sm–^{142}Nd systematics

- ***The amphibolites of the northwestern fringe of the ISB***

The ^{142}Nd isotope data obtained on 5 amphibolites and the terrestrial Nd standards (BHVO-2 and JNdi-1) are presented in Table 3 and Figure 5. These samples show no resolvable ^{142}Nd anomalies with μ^{142}Nd values ranging from +3.1 to -6.3 compared to the JNdi-1 terrestrial standard. Sample 00-038 was measured in static mode, and all the other samples (including the two BHVO-2) where measured in dynamic modes on the same session of Rizo et al. (2011). The JNdi-1 ^{142}Nd/^{144}Nd mean ratios measured were 1.141827 ± 0.000006 (2σ, *n*=5) and 1.141837 ± 0.000005 (2σ, *n*=21) for static- and dynamic-modes, respectively. The reproducibility was in both sessions better than 5 ppm (2σ). The two BHVO-2 measurements gave identical ^{142}Nd/^{144}Nd ratios within error, overlapping the mean value obtained for the JNdi-1. The same dissolution of each sample was analyzed two times, and the external reproducibility on ^{142}Nd/^{144}Nd was, on average, better than 4 ppm, which is similar to the reproducibility obtained on repeated measurements of the terrestrial standard. Sample 00-028 is the sample with the largest value for the external reproducibility (μ^{142}Nd = +1.7 ± 8.0 ppm). Samples 00-038 and 00-039 needed a correction for Sm interference of > 70

ppm and > 9ppm, respectively. The correction for Sm and Ce interferences on all other samples was less than 4 ppm and 2 ppm, respectively.

- ***The amphibolites of the southern terrane of the ISB***

The ^{142}Nd isotope data obtained on 10 amphibolites and the terrestrial Nd standard JNdi-1 are presented in Table 4 and Figure 5. These samples show μ^{142}Nd values ranging from +4.8 to +17.5 compared to the JNdi-1 terrestrial standard with most samples yielding well-resolved ^{142}Nd positive anomalies. The JNdi-1 gave a ^{142}Nd/^{144}Nd mean ratio of 1.141837 ± 0.000006 (2σ, *n*=12), with an average reproducibility better than 4 ppm (2σ). The same dissolution of samples 460219 and 460267 was analyzed twice on the same filaments, and the external reproducibility on ^{142}Nd/^{144}Nd was, respectively, 6 ppm and 3 ppm, which is similar to the reproducibility obtained on repeated measurements of the terrestrial standard. Two samples (46042 and 460203) had relatively high Sm concentrations and required corrections of >100 ppm on the ^{142}Nd/^{144}Nd ratios. However, the μ^{142}Nd positive anomalies of +13 and +17ppm revealed by these samples are similar to the other samples with positive ^{142}Nd anomalies, which required a smaller correction of Sm (< 3 ppm). Excepting for sample sample 460242, which had a relatively high Ce concentration, Ce corrections applied to all other samples were lower than 7 ppm on the ^{142}Nd/^{144}Nd ratio.

- ***The Garbenschiefer amphibolites, northern terrane of the ISB***

The ^{142}Nd isotope data obtained on 13 Garbenschiefer amphibolites and the terrestrial Nd standards JNdi-1 are presented in Table 5 and Figure 5. These samples show μ^{142}Nd values ranging from +19.0 to +5.4 compared to the JNdi-1 terrestrial standard with most samples yielding well-resolved ^{142}Nd positive anomalies. Several samples (70003*, 175552*, 175552, 175554*, 242671A*, 242690B* and 242671A) were analyzed twice on the same filament and the external reproducibility on the ^{142}Nd/^{144}Nd ratio was on average better than 6 ppm, which is similar to the reproducibility obtained on repeated measurements of the terrestrial standard (~ 5 ppm). All 13 samples have been analyzed at the Department of Terrestrial Magnetism (DTM) and 5 samples were duplicated at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) on a different dissolution. The JNdi-1 standard gave a ^{142}Nd/^{144}Nd mean value of 1.141833 ± 0.000003 (2σ, *n*=5) for the DTM analytical session and 1.141840 ± 0.000006 (2σ, *n*=11) for the LMV analytical session. All duplicate samples have yielded

identical $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio within errors except for sample 175552. The duplicate of this sample had relatively high Ce and Sm concentrations that required higher corrections (~ 5 ppm), which could have affected the $^{142}Nd/^{144}Nd$ and reproducibility.

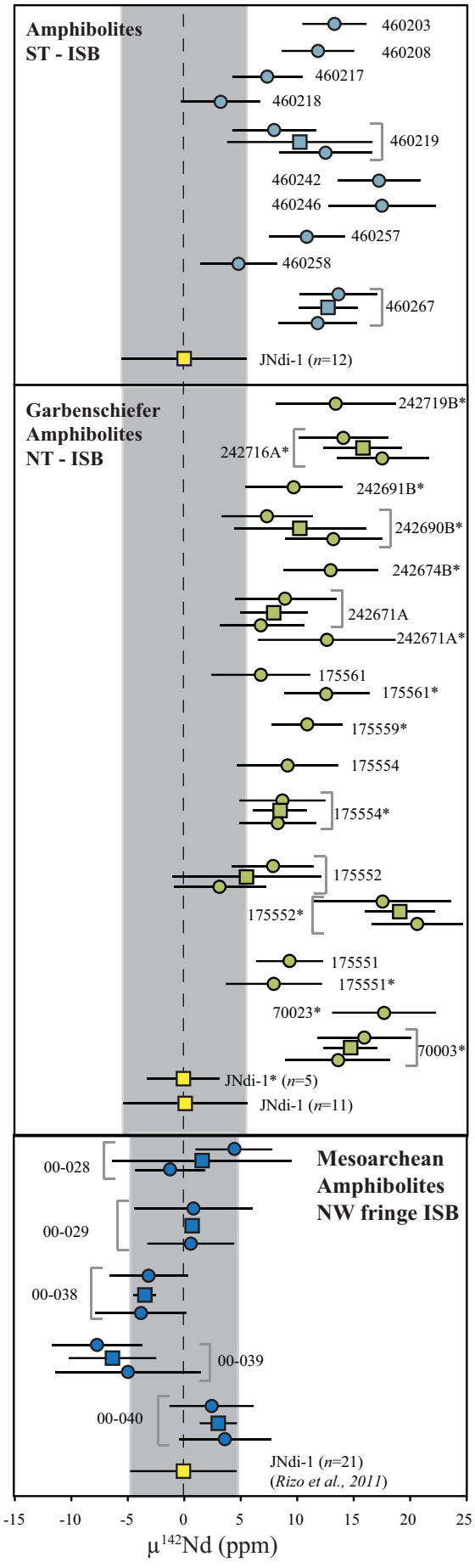

Figure 4. $\mu^{142}Nd$ values measured for 10 amphibolites of the southern terrane of the ISB (ST-ISB), 13 Garbenschiefer amphibolites from the northern terrane (NT- ISB) and 5 amphibolites from the northwestern fringe of the ISB. Values are expressed as parts in 10 000 deviations from the average measured for the JNdi-1 Nd terrestrial standard. Each sample was measured one to two times in individual measurements (runs) depending on Nd concentrations. The circles represent different runs, and the squares the mean value for the multiple runs. The JNdi-1 $^{142}Nd/^{144}Nd$ mean ratio measured was 1.141837 ± 0.000005 and 1.141837 ± 0.000006 and 1.141840 ± 0.000006 for the amphibolites from the NW fringe of the ISB, ST amphibolites and Garbenschiefer amphibolites, respectively. *: Gabenschiefer samples measured by J. O'Neil, and the JNdi-1 $^{142}Nd/^{144}Nd$ mean ratio measured was 1.141833± 0.000003.

5. Discussion

5.1. Emplacement age of the northwestern fringe amphibolites

The age of the amphibolites from the northwestern fringe of the ISB has never been established before. Nutman and Friend (2009) recently suggested that these amphibolites do not belong to the Eoarchean rocks of the Amitsoq complex. These amphibolites together with their associated gneisses are interpreted to represent a Mesoarchean domain juxtaposed to the Amitsoq Gneiss Complex and separated by a Neoarchean/Paleoproterozoic shear zone, most likely related to the Ataneq Fault (Nutman and Friend, 2009). The Lu-Hf isochron age (3305 ± 260 Ma; Fig. 2a) that we have obtained for the amphibolites of this domain is indistinguishable from the Sm-Nd isochron age for the same samples (3351 ± 210 Ma; Fig. 2b). The relatively high error on the isochron ages is most likely due to the low number of analyzed samples and their limited spread in parent-daughter ratios. The age of ~3.3 Ga obtained from both Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems is consistent with the minimum age of 3049 to 3065 Ma provided by the $^{207}Pb/^{206}Pb$ zircon ages from the felsic schists and gneiss sheets intruding the amphibolites (Nutman and Friend, 2009). The age of ~3.3 Ga that we have obtained is also in agreement with the maximum age of 3.4 Ga suggested by the absence of Ameralik dykes on this domain. The agreement between both Lu-Hf and Sm-Nd chronometers provide evidence for an age of emplacement of the amphibolites of the northwestern fringe of the ISB at ~3.3 Ga.

5.2. Age of the Garbenschiefer amphibolites (NT) and the amphibolites from the southern terrane of the ISB and their mantle source isotopic composition

The amphibolites of the southern terrane of the ISB yield a Sm-Nd age of 3794 ± 510 Ma (Fig. 3). The relatively high error on the age could be due to the small $^{147}Sm/^{144}Nd$ spread of the data (0.164-0.193). When put together with Hoffman et al. (2011) data for the same amphibolite unit, the dataset yields also a scattered data array with a slope corresponding to an age of 3894 ± 360 Ma (2σ, MSWD = 8.8, *n*=16) and an initial $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratio of 0.50761 ± 0.00045 (2σ) ($\varepsilon^{143}Nd = +0.7 \pm 8.9$ (2σ)). Despite the relatively high error on this regression, this isochron age is consistent with the proposed age for this terrane constrained from the associated gneisses (3815-3790 Ma, Nutman et al., 1996; Nutman et al., 1997b; Nutman, 2002; Nutman and Friend, 2009; Crowley, 2003; Whitehouse and Kamber, 2002) and from

the intrusion of a 3803 Ma tonalite sheet into this amphibolite unit (Nutman et al., 1997, Crowley, 2003).

The Garbenschiefer amphibolites of northern terrane of the ISB yield a Sm-Nd age of 3711 ± 170 Ma (2σ, MSWD = 14, *n*=12) (Fig. 4) and an initial $\varepsilon^{143}Nd_{3.7Ga}$ of +2.1 ± 4.5 (2σ). The age of ~3.7 Ga is in agreement with Sm-Nd and Lu-Hf ages obtained for a variety of other mafic ISB rocks of the northern terrane (Albarede et al., 2001; Blichert-Toft et al., 1999; Hamilton et al., 1978; Rizo et al. 2011) and consistent with the previously proposed rock ages constrained from U-Pb zircon dating from cross-cutting tonalites, which are comprised between 3690 and 3720 Ma (Nutman and Friend, 2009).

Despite the relatively large error on the Sm-Nd isochron for the ST amphibolites, the isochron ages for the NT Garbenschiefer and the ST amphibolites are consistent with previously reported ages and U-Pb geochronology on intruding/cross-cutting felsic rocks. Therefore, we conclude that the Sm-Nd isotopic compositions obtained on the ST amphibolites and the NT Garbenschiefer have not been significantly disturbed and represent primary compositions of the mantle-derived rocks. The northern terrane of the ISB comprises the Garbenschiefer amphibolites and tholeiitic amphibolites. These two geochemically distinct mantle-derived units are interpreted to have been formed in different tectonic settings. Furnes et al. (2009) suggested that the NT tholeiitic amphibolites were produced from melting of a relatively undepleted mantle in a seafloor spreading environment, whereas, the Garbenschiefer amphibolites were produced form the melting of a refractory mantle, hydrated by subduction-related processes. Despite their different tectonic setting, the mantle sources for both mafic units of the NT have similar Nd isotopic compositions. The initial $\varepsilon^{143}Nd$ values of +2 and +1.4 obtained respectively from the Grabenschiefer and the NT tholeiitic amphibolites Sm-Nd isochrons (Fig. 4 and Rizo et al., 2011) is consistent with a similar degree of depletion for their respective mantle sources. Futhermore, the range in $\mu^{142}Nd$ values for the Garbenschiefer and the NT tholeiitic amphibolites are identical within error (up to +19.0 and +16.3 respectively), suggesting derivation from an isotopically similar source, differentiated in the Hadean.

The amphibolites from the ST have ^{142}Nd excesses up to 17.5 ppm relative to terrestrial Nd standards. These anomalies are indistinguishable within error from the ^{142}Nd anomalies in the mantle-derived rocks from the NT. Interestingly, the NT and the ST of the

ISB are interpreted to be two unrelated terranes that were tectonically juxtaposed (Nutman and Friend, 2009). However, our ^{142}Nd data show that their mantle sources have an identical ^{142}Nd composition suggesting that mafic rocks from both terranes are derived from an early-depleted source. It is difficult to evaluate the extent of this early depleted-mantle. However, although it is not possible to constrain the geological relationship between the NT and the ST before their tectonic juxtaposition, their common ^{142}Nd isotopic composition suggest that, if not global, the extension of the early-formed depleted mantle had to source at least both unrelated terranes.

5.3. Implications for mantle dynamics

The ^{146}Sm-^{142}Nd systematic is a powerful tool to investigate the chemical evolution of the early Earth. The parent isotope (^{146}Sm) has a short half-life of ~68 Ma and therefore, this systematic was only active during the first few hundred million years of the Solar System history. Any Sm/Nd fractionation event occuring after the first 300 Ma will not produce a resolvable difference in the ^{142}Nd/^{144}Nd ratios of the fractionated reservoirs. Therefore, any resolvable ^{142}Nd anomaly compared to Nd terrestrial standard has to be the product of a Hadean fractionation event. The ISB northwestern fringe amphibolites (~3.3 Ga), the NT Garbenschiefer amphibolites (~3.7 Ga) and the ST amphibolites (~3.8 Ga) have been analyzed here for their ^{142}Nd isotopic composition. These samples, together with previously analyzed 3.7 Ga NT tholeiitic amphibolites (Rizo et al., 2011) and 3.4 Ga Ameralik doleritic dykes (Rizo et al., 2012) cover over 500 million years of the early Earth history and represent the ideal set of samples to constrain the compositional evolution and dynamics of the Archean and Mesoarchean mantle. The ^{142}Nd isotopic compositions of the 3.8 Ga, 3.7 Ga, 3.4 Ga and 3.3 Ga Greenland samples are plotted against time on Figure 5, together with all the other worldwide existing data. We note that the southwest Greenland ~3.8 - 3.7 Ga mantle derived rocks have higher μ^{142}Nd values relative to other terrestrial samples (Bennett et al., 2007; Boyet et al., 2003; Boyet and Carlson, 2006; Caro et al., 2003; Caro et al., 2006; Harper and Jacobsen, 1992; Rizo et al., 2011). These excesses in ^{142}Nd imply that the source of these samples was depleted and fractionated while ^{146}Sm was still actively decaying, suggesting a differentiation event of the Silicate Earth during the first 100 Ma after accretion.

The Nuvvuagittuq rocks (Canada) may be the oldest mafic rocks preserved on Earth. These rocks have ^{142}Nd compositions ranging from $\mu^{142}Nd$ = +8 to -18 ppm. Furthermore, they show a correlation between their $^{142}Nd/^{144}Nd$ and $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios interpreted to represent an isochron yielding an age of ~4.4 Ga with an initial $\mu^{142}Nd$ value of +4.7 ± 2.0 (O'Neil et al., 2012). Because this $\mu^{142}Nd$ value is not resolvable from the modern terrestrial value, O'Neil et al. (2012) have interpreted these rocks to be derived from a "normal" depleted mantle at ~4.4. Ga. However, the isochron for the Nuvvuagittuq rocks also passes through the isotopic composition of the Isua mantle estimated by Rizo et al. 2011. In fact, the mantle source of Isua formed at ~ 4.47 Ga would only develop a small ^{142}Nd excess of ~ +4ppm by 4.4 Ga. Therefore, it is not possible to discern if the Nuvvuagittuq rocks are derived from a "normal" depleted mantle similar to the early depleted mantle (EDR) proposed by Boyet and Carlson (2005) or from an early formed depleted mantle similar to the Isua rock source.

Controversially, one sample from the ~ 4.0 Ga Acasta gneisses, analyzed for ^{142}Nd (Caro et al. (2006)), revealed an indistinguishable ^{142}Nd value from the Nd standard and modern mantle Nd composition. The absence of the ^{142}Nd excess in this Acasta sample would suggest that this rock was derived from a portion of the mantle with a ^{142}Nd composition identical to the modern mantle and different to the ISB mantle source. This would imply that the early-formed heterogeneity detected in the ISB rocks was not on a global scale at the Hadean/Eoarchean transition. However, the authors suggested that the Acasta pristine ^{142}Nd signature could have been eradicated by metasomatism of metamorphic fluids carrying non-radiogenic ^{142}Nd. In any case, more high precision ^{142}Nd analyses of Acasta samples need be performed in able to confirm the absence of ^{142}Nd variations in these rocks.

All mafic Eoarchean units from the ISB have ^{142}Nd positive anomalies, including amphibolites from both the southern and northern terranes. This signature is also found in the Amitsoq tonalites and amphibolite and tonalite samples from Island near Nuuk (Bennett et al., 2007). These results imply that the southwest Greenland mantle source(s) was depleted in incompatible elements and produced from a differentiation event that took place in the Hadean. This differentiation event had to simultaneously produce a complementary early-enriched component, which relicts were detected in the 3.4 Ga Ameralik mafic dykes (Rizo et al., 2012). The Khariar samples (1.48 Ga, Upadhyay et al., 2009) seem also to have been derived from a low-$^{142}Nd/^{144}Nd$ source but this data set is still controversial (Roth et al.,

2012). The enriched and depleted mantle heterogeneities created during the first 100 Ma of the Earth's history seem to have survive until at least 3.4 Ga. However, the ~ 3.3 Ga Mesoarchean amphibolites (NW fringe of ISB) do not yield ^{142}Nd anomalies. This suggests that the early depleted and enriched components have been re-mixed by ~3.3 Ga. Here we present two different possible scenarios for the remixing processes of these early-formed reservoirs.

Rizo et al. (2012) have proposed two models to explain the ^{142}Nd deficits measured in the 3.4 Ga Ameralik dykes. These rocks could have been derived from 1) an ***early-enriched mantle reservoir*** or 2) a ***mafic protocrust***. In the first case, the presence of ^{142}Nd deficits in the 3.4 Ga Ameralik dykes with the fact that the the Mesoarchean amphibolites (NW fringe of the ISB) have ^{142}Nd compositions identical the modern terrestrial mantle suggests that the re-mixing of early-formed heterogeneities occurred after 3.4 Ga but was completed by ~3.3 Ga. Since the Ameralik source is interpreted to have formed at ~ 4.47 Ga (Rizo et al., 2012) and the mantle heterogeneities were preserved until ~ 3.4 Ga, this implies re-mixing rates of the heterogeneities on the order of 1 Ga. These rates are 10 times longer than previously estimated (Blichert-Torft and Albarède, 1994; Coltice and Schmalzl, 2006), but are in agreement with recent ^{182}W findings, which show that early-formed heterogeneities with excesses in ^{182}W have been preserved in 3.7 and ~2.8 Ga rocks (Willbold et al., 2011; Touboul et al., 2012). These results suggest that the mantle dynamics in the Hadean may have been a relatively quiescent time on Earth between the violence of Earth formation (global melting and magma ocean crystallization) and the resumption of wholesale mantle convection in the early Archean (~3.3 Ga) that continues to the present day. Griffin et al. (2012) pointed out the absence of mantle craton xenoliths older than 3.5 Ga, and very few older than 3.3 Ga. The authors proposed that the SCLM (subcontinental lithospheric mantle) formed between 3.5 Ga and 2.5 Ga. During this period of time, the authors suggest that the Earth mantle has suffered from massive overturns. During this massive overturns, the homogenization of the ^{142}Nd signature by ~3.3 Ga would be inevitable.

Alternatively, if the 3.4 Ga Ameralik dyke source was derived from a ***mafic protocrust***, it does not place constraints on the secular survival of mantle heterogeneities because this crust would have been isolated from mantle convection. However, the fact that the 3.3 Ga amphibolites have ^{142}Nd compositions identical the modern terrestrial mantle constraints a minimum age on the re-homogenization time. Samples older than 3.3 Ga in

other localities do not display ^{142}Nd variations and have rather constant ^{142}Nd compositions identical the modern terrestrial mantle (μ^{142}Nd=0), suggesting that somehow the materials containing ^{142}Nd anomalies were remixed into the mantle. Conversely, the fact that early-formed ^{142}Nd heterogeneities are mainly found in the Greenland area could suggest that the processes responsible for their formation did not affect the mantle on a global scale. However, these heterogeneities were extensive enough to have been recorded in the two unrelated northern and southern terranes of the ISB. Despite the fact that it is difficult to constrain the exact extension of the early heterogeneities, it appears that they were re-homogenized in the Mesoarchean. Several studies claim for the onset of modern plate tectonics and therefore for subduction processes at ~3.2 Ga. Hafnium and O isotopes of southwest Greenland zircons suggests a major change in lithospheric dynamics at ~3.2 Ga (Naeraa et al., 2012). The negative εHf evolution trend drawn by the 3.9 – 3.2 Ga old zircons implies that the basaltic precursors to the early crustal rocks formed in a short period of time (> 3.9 Ga). Furthermore, no juvenile material was found, which suggests the production of early crustal felsic rocks by melting older basaltic precursors. The break of the negative εHf evolution trend at ~3.2 Ga suggests the subduction of older lithosphere its remixing into the mantle. Naeraa et al. (2012) therefore proposed that modern-day tectonics seem to have started by ~3.2 Ga. This scenario is strikingly consistent with the zircon data from samples from all around the world (Duime et al., 2012) and with the fact that before ~3.2 Ga no eclogite signatures are detected in diamond inclusions from different continents (Shirey and Richardson, 2011). Additionally, the statigraphy, U-Pb zircon and baddaleyite geochronology and whole-rock Sm-Nd data from samples of the Archean Pilbara Craton (West Australia) are consistent with a fundamental change in tectonic style before ~3.2 Ga (plume-related magmatism) and after ~3.2 Ga dominated by plate tectonics similar to modern Earth. Therefore, it is also possible that by ~3.2 Ga the subduction into the mantle of materials containing ^{142}Nd variations caused the dilution of these variations into the non-radiogenic ^{142}Nd modern mantle.

Regardless of the exact remixing process, the Mesoarchean re-homogenization of the early-formed ^{142}Nd heterogeneities seems to have left the accessible portion of the Earth with a superchondritic ^{142}Nd. Chondrites have deficits (~19 ppm) in ^{142}Nd compared to terrestrial rocks (Boyet and Carlson, 2005). The ^{142}Nd difference between chondrites and modern terrestrial samples implies that since the beginning of the Solar System (Caro and Bourdon, 2010), or a few tens of million years after (Boyet and Carlson, 2005), the terrestrial mantle evolved with a Sm/Nd ratio higher than chondrites. If the Earth started with a chondritic ^{142}Nd

composition, its primitive mantle must have undergone Sm/Nd differentiation > 4.53 Ga ago, leading to the formation of an early depleted mantle (EDR) and a complementary early enriched reservoir (EER) (Boyet and Carlson, 2005). Mass balance constraints would require the EER to have μ^{142}Nd in the range of -38 to -54 ppm. The remixing of early-formed heterogeneities by 3.3 Ga leaving a mantle with superchondritic ^{142}Nd implies that the EER has never been completely remixed and/or participated to mantle convection. Therefore, either it must reside into the deep mantle (Boyet and Carlson, 2005) or was lost by collisional erosion during the accretion of the Earth (Caro and Bourdon, 2010; O'Neill and Palme, 2008).

Conclusions

The Sm-Nd and Lu-Hf ages obtained on the ~3.3 Ga, ~3.7 Ga and ~3.8 Ga for mantle-derived Archean rocks from Southwest Greenland are consistent we previous age estimates. The ^{146}Sm-^{142}Nd data revealed ^{142}Nd excesses for both the ~3.7 Garbenschiefer amphibolites (up to +19 ppm) and the ~3.8 Ga amphibolites from the ST (up to +17.5 ppm). These results are consistent with previous findings of the NT-amphibolites (ISB), and confirm that all the mafic units within the ISB have ^{142}Nd excesses. This implies that despite being formed in different tectonic settings, the geochemically distinct amphibolite units of the NT have a mantle source that has experienced the same early depletion history. This is also true for the amphibolites of the ST even though the NT and the ST are unrelated juxtaposed terranes. The ^{142}Nd Eoarchean amphibolites excesses imply that the mantle-source of the samples was depleted and was formed during the first 100 Ma of the Earth's history.

Importantly, this study shows that the ~3.3 Ga amphibolite samples have a non-radiogenic ^{142}Nd signature. If the enriched component identified in the 3.4 Ga Ameralik dykes (Rizo et al., 2012*)* was an early-formed reservoir, the mixing of mantle heterogeneities is therefore estimated complete by ~3.3 Ga, suggesting mixing rates of the order of 1 Ga, which are 10 times longer than previously estimated (Blichert-Toft and Albarède, 1994; Coltice and Schmalzl, 2006). If the enriched component was rather a mafic protocrust, the remixing of this crust into the mantle by ~3.3 Ga is consistent with recent claims for subduction processes and plate tectonics by this time (Dhuime et al., 2012; Naeraa et al., 2012; Shirey and Richardson, 2011, Van Kranendonk et al., 2009).

Finally, the observed remixing of the early-formed heterogeneities suggests that the EER of Boyet and Carlson (2005) seems to have never been completely re-mixed and/or participate to mantle convection. Therefore, if this reservoir exists, it has to be hidden in the deep mantle.

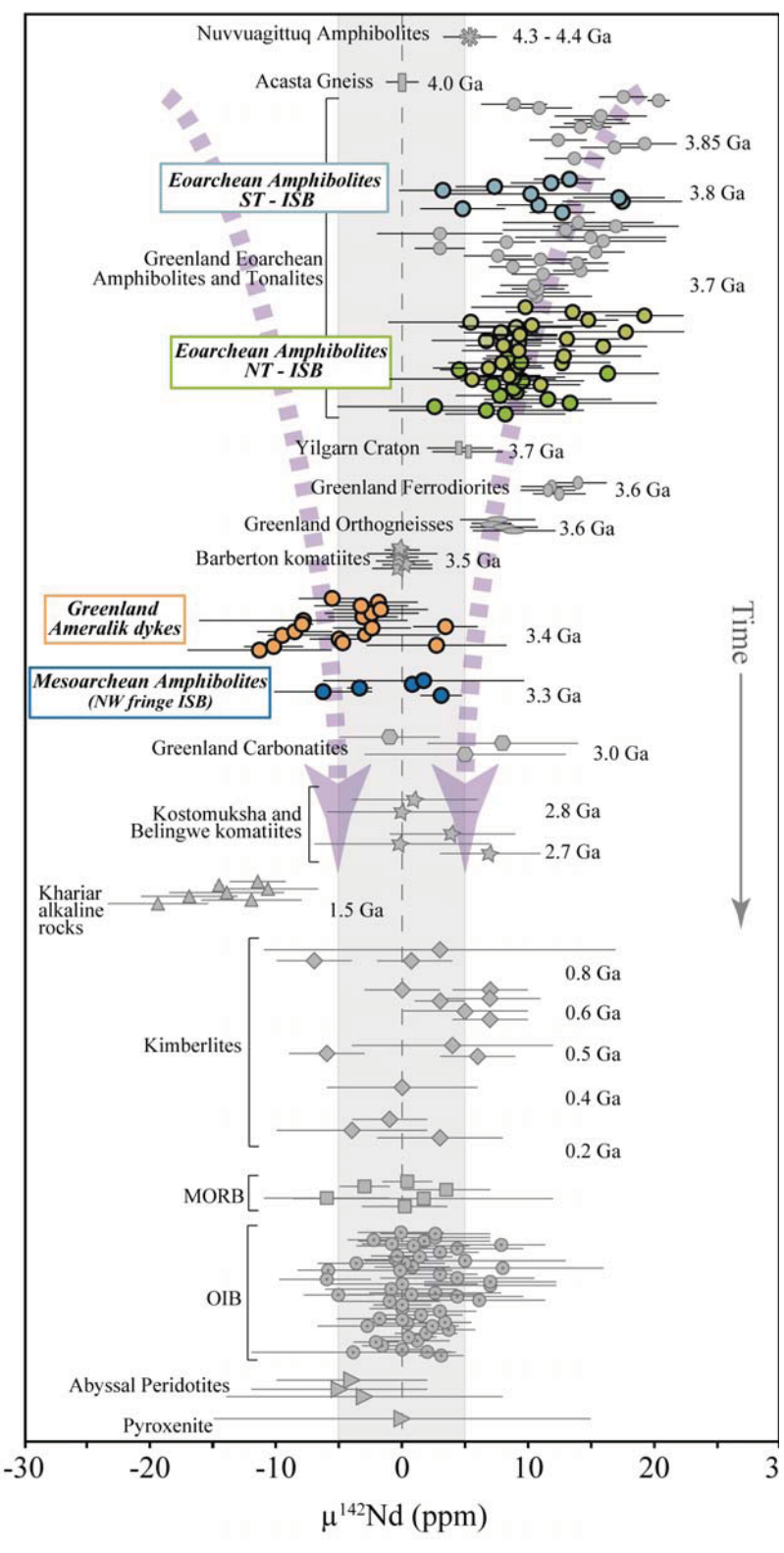

Figure 5. Compilation of all initial $^{142}Nd/^{144}Nd$ for terrestrial samples. Data are plotted as deviations in ppm ($\mu^{142}Nd = ((^{142}Nd/^{144}Nd)_{sample}/(^{142}Nd/^{144}Nd)_{JNd\ i\text{-}1})\text{-}1)\times10^6)$) relative to the terrestrial Nd standard JNdi-1, with the time of emplacement of each sample. The shaded area represents the external analytical error of ±5 ppm (2s). The 3.7–3.8 Ga Greenland samples have well-resolved positive ^{142}Nd anomalies, which suggests that their source was depleted in incompatible elements and formed in the Hadean. The fractionation event responsible for the formation of the Greenland early-depleted mantle must have created a complementary enriched reservoir. Relicts of the signature of this reservoir were found in the ~3.4 Ga Ameralik dykes. The Khariar samples seem to derive from a low-$^{142}Nd/^{144}Nd$ source but this data set still needs to be duplicated. Note that ^{142}Nd anomalies seem to decrease with time, which may reflect the remixing of both early-depleted and enriched reservoirs (dotted arrows). OIB, ocean island basalt; MORB, mid-ocean-ridge basalt. Colored symbols are the data from this study and from Rizo et al., 2011 and 2012. Grey symbols data from Bennett et al., 2007; Caro et al., 2006; Boyet et al., 2006; Rizo et al., 2011; Rizo et al., 2012, O'Neil et al., 2012, Upadhyay et al., 2009; Andreasen et al., 2008, Murphy et al., 2010, Cipriani et al., 2011. The Nuvvuagittuq data is the initial $\mu^{142}Nd$ calculated from the isochrone.

Acknowledgments

We thank C. Bosq for assistance in the clean laboratory facilities, D. Auclair for assistance with the TIMS, and P. Telouk for assistance with the MC-ICP-MS. B. Mhammed carried out

the major element analyses. This article benefited from discussions with B. Griffin and J. Bedard. We further thank the Geological Survey of Japan for providing the isotopic standard JNdi-1. This research received funding to M. Boyet from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013 Grant Agreement 209035).

References

Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K. V., and Viladkar, S. G., 2008. Where on Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth Planet . Sci. Lett.* 266, 14-28.

Baadsgaard, H., Nutman, A. P., and Bridgwater, D., 1986. Geochronology and isotopic variation of the early Archaean Amitsoq gneisses of the Isukasia area, southern West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2173-2183.

Baadsgaard, H., Nutman, A. P., Bridgwater, D., Rosing, M., McGregor, V. R., and Allaart, J. H., 1984. The zircon geochronology of the Akilia association and Isua supracrustal belt, West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 68, 221-228.

Bennett, V. C., Brandon, A. D., and Nutman, A. P., 2007. Coupled ^{142}Nd-^{143}Nd isotopic evidence for hadean mantle dynamics. *Science* 318, 1907-1910.

Blichert-Toft, J., 2001. On the Lu-Hf isotope geochemistry of silicate rocks. *Geostandards Newsletter* 25, 41-56.

Blichert-Toft, J. and Albarède, F., 1994. Short-lived chemical heterogeneities in the Archean mantle with implications for mantle convection. *Science* 263, 1593-1596.

Blichert-Toft, J., Albarède, F., Rosing, M., Frei, R., and Bridgwater, D., 1999. The Nd and Hf isotopic evolution of the mantle through the Archean. Results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birimian terranes of West Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3901-3914.

Blichert-Toft, J., Boyet, M., Télouk, P., and Albarède, F., 2002. ^{147}Sm-^{143}Nd and ^{176}Lu-^{176}Hf in eucrites and the differentiation of the HED parent body. *Earth Planet. Sci. Letters* 204, 167-181.

Blichert-Toft, J., Chauvel, C., and Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.* 127, 248-260.

Bouvier, A., Vervoort, J. D., and Patchett, P. J., 2008. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilbrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet . Sci. Lett.* 273, 48-57.

Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., and Albarède, F., 2003. ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 427-442.

Boyet, M. and Carlson, R. W., 2005. ^{142}Nd Evidence for Early (>4.53 Ga) Global Differentiation of the Silicate Earth. *Science* 309, 576-581.

Boyet, M. and Carlson, R. W., 2006. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm-^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 254-268.

Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L., and Moorbath, S., 2003. ^{146}Sm-^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 423, 428-432.

Caro, G., Bourdon, B., Birck, J. L., and Moorbath, S., 2006. High precision ^{142}Nd/^{144}Nd measurements in terrestrial rocks: constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164-191.

Cipriani, A., Bonatti, E., and Carlson, R. W., 2011. Nonchondritic 142Nd in suboceanic mantle peridotites. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 12, 1-8.

Coltice, C. and Schmalzl, J., 2006. Mixing time in the mantle of the early Earth derived from 2-D and 3-D numerical simulations of convection. *Geophys. Res. Lett.* 33, L23304.

Compston, W., Kinny, P. D., Williams, I. S., and Foster, J. J., 1986. The age and Pb loss behaviour of zircons from the Isua supracrustal belt as determined by ion microprobe. *Earth Planet. Sci. Lett.* 80, 71-81.

Crowley, J. L., 2003. U-Pb geochronology of 3810-3630 Ma granitoid rocks south of the Isua greenstone belt, southern West Greenland. *Precambrian Research* 126, 235-257.

Crowley, J. L., Myers, J. S., and Dunning, G. R., 2002. Timing and nature of multiple 3700 - 3600 Ma tectonic events in intrusive rocks north of the Isua greenstone belt, southern West Greenland. . *Geological Society of America* 114, 1311 - 1325.

Dhuime, B., Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A., and Storey, C. D., 2012. A change in geodynamics of continental growth 3 billion years ago. *Science* 335, 1334-1336.

Dymek, R. F., Brothers, S. C., and Schiffries, C. M., 1988. Petrogenesis of ultramafic metamorphic rocks from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland. *Journal of Petrology* 29, 1353-1397.

Friend, C. R. L. and Nutman, A. P., 2005. Complex 3670 - 3500 Ma orogenic episodes superimposed on juvenile crust accreted between 3850 - 3690 Ma, Itsaq Gneiss Complex, southern West Greenland. *Journal Geology* 113, 375 - 398.

Garde, A. A., 1997. Accretion and evolution of an Archean high-grade grey gneiss-amphibolite complex: the Fiskefjord area, southern West Greenland. *Geology of Greenland survey* 117, 114 pp.

Garde, A. A., Friend, C. R., Nutman, A., and Marker, M., 2000. Rapid maturation and stabilisation of middle Archaean continental crust: the Akia terrane, southern West Greenland. *Bulletin of the Geological Society of Denmark,* 47, 1-27.

Gill, R. C. O., Bridgwater, D., and Allaart, J. H., 1981. The geochemistry of the earliest known basic metavolcanic rocks, West Greenland: A preliminary investigation. *Spec. Publ. Goel.Soc. Aust.* 7, 313-325.

Griffin, W.L., Malkovets, V., Belousova, E.A., O'Reilly, S.Y., Pearson, N.J. The end of the Hadean: the world turns over. The 22nd V.M. Goldschmidt Conference, 2012.

Grimes, S. W. and Dunning, G. R., 2002. A 3714 Ma pluton intruding the Isua greenstone belt, southwest Greenland : the world's oldest volcano - sedimentary section (or, at least part of it) gets older. *Geological Society of America 2002 Annual meeting*, 365.

Hamilton, P. J., O'Nions, R. K., Evensen, N. M., Bridgwater, D., and Allaart, J. H., 1978. Sm-Nd isotopic investigations of Isua supracrustals and implications for mantle evolution. *Nature* 272, 41-43.

Hanmer, S., Hamilton, M. A., and Crowley, J. L., 2002. Geochronological constraints on Paleoarchean thrust-nappe and Neoarchean accretionary tectonics in southern West Greenland. *Tectonophysics* 350, 255-271.

Harper, C. L. and Jacobsen, S. B., 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.

Hoffmann, J. E., Münker, C., Polat, A., Rosing, M. T., and Schulz, T., 2011. The origin of the decoupled Hf-Nd isotope compositions in Eoarchean rocks from southern West Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 6610-6628.

Jackson, M.G. and Carlson, R.W., 2012. Homogeneous superchondritic ^{142}Nd/^{144}Nd in the mid-ocean ridge basalt and ocean island basalt mantle. *Geochem. Geophys. Geosyst*. 13, 10 pp.

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., and Yokoyama, A., 2012. A shorter 146Sm half-life measured and implications for 146Sm-142Nd chronology in the Solar System. *Science* 335, 1614-1617.

Ludwig, K. R., 1991. ISOPLOT: A plotting and regression program for radiogenic isotope data. *USGS Open File Report*, 91-445.

Michard-Vitrac, A., Lancelot, J., and Allègre, C. J., 1977. U-Pb ages on single zircons from the early Precambrian rocks of West Greenland and the Minnesota River Valley. *Earth Planet. Sci. Lett.* 35, 449-453.

Murphy, D. T., Brandon, A. D., Debaille, V., Burguess, R., and Ballentine, C., 2010. In search of a hidden long-term isolated sub-chondritic $^{142}Nd/^{144}Nd$ reservoir in the deep mantle: Implications for the Nd isotope systematics of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 738-750.

Naeraa, T., Scherstén, A., Rosing, M. T., Kemp, A. I. S., Hoffmann, J. E., Kokfelt, T. F., and Whitehouse, M. J., 2012. Hafnium isotope evidence for a transition in the dynamics of continental growth 3.2 Gyr ago. *Nature* 485, 627-630.

Nutman, A. P., 2002. Evidence for 3650 - 3600 Ma assembly of the northern end of the Itsaq Gneiss Complex, Greenland : implication for early Archean tectonics. . *Tectonics 21*.

Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R. L., and Rosing, M. T., 1997a. -3710 and >3790 Ma volcanic sequences in the Isua (Greenland) supracrustal belt; structural and Nd isotope implications. *Chem. Geol.* 141, 271-287.

Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R. L., and Rosing, M. T., 1997b. ~3710 and ≥3790 Ma volcanic sequences in the Isua (Greenland) supracrustal belt; structural and Nd isotope implications. *Chem. Geol.* 141, 271-287.

Nutman, A. P. and Friend, C. R., 2007. Comment on "A vestige of Earth's oldest ophiolite". *Science* 318, 746.

Nutman, A. P. and Friend, C. R. L., 2009. New 1:20,000 geological maps, synthesis and history of investigation of the Isua supracrustal belt and adjacent orthogneisses, southern West Greenland: a glimpse of Eoarchean crust formation and orogeny. *Precamb. Res.* 172, 189-211.

Nutman, A. P., Friend, C. R. L., Bennett, V. C., and McGregor, V. R., 2000. The early Archean Itsaq Gneiss Complex of southern West Greenland : the importance of field observations in interpreting dates and isotopic data constraining early terrestrial evolution. . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3035 - 3060.

Nutman, A. P., McGregor, V. R., Friend, C. R. L., Bennett, V. C., and Kinny, P. D., 1996. The Itsaq Gneiss Complex of southern West Greenland; the world's most extensive record of early crustal evolution (3900-3600 Ma). *Precamb. Res.* 78, 1-39.

O'Neil, J., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., Francis, D. 2012. Formation age and metamorphic history of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt, *Precambrian Research* 220-221, 23-44.

Pin, C. and Santos Zalduegui, J. F., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta* 339, 79-89.

Polat, A. and Hoffmann, A. W., 2003. Alteration and geochemical patterns in the 3.7-3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland. *Precambrian Research* 126, 197-218.

Polat, A., Hofmann, A. W., and Rosing, M., 2002. Boninite-like volcanic rocks in the 3.7-3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland: Geochemical evidence for intra-oceanic subduction zone processes in the early Earth. *Chem. Geol.* 184, 231-254.

Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., O'Neil, J., Rosing, M., and Paquette, J. L., 2012. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archean rocks. *Nature* 491, 96-100.

Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., and Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 267-279.

Rosing, M. T., Rose, N. M., Bridgwater, D., and Thomsen, H. S., 1996. Earliest part of Earth's stratigraphic record: a reappraisal of the >3.7 Ga Isua (Greenland) supracrustal sequence. *Geology* 24, 43-46.

Roth, A., Scherer, E., Maden, C., Kleine, T., Bourdon, B., Revisiting the ^{142}Nd deficits in the 1.48 Ga Khariar alkaline rocks, India. The 22nd V.M. Goldschmidt Conference, 2012.

Shirey, S. B. and Richardson, S. H., 2011. Start of the wilson cycle at 3 Ga shown by diamonds from subcontinental mantle. *Science* 333, 434-436.

Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., and Kunimaru, T., 2000. JNdi-1: a neodymiuim isotopic reference in consistency with Lajjola neodymium. *Chemical Geology* 168, 279-281.

Touboul, M., Puchtel, I. S., and Walker, R. J., 2012. ^{182}W Evidence for long term preservation of early mantle differentiation products. *Science* 335, 1065-1069.

Upadhyay, D., Scherer, E., and Mezger, K., 2009. 142Nd evidence for an enriched Hadean reservoir in cratonic roots. *Nature* 459, 1118-1120.

Van Kranendonk, M. J., Smithies, R. H., Hickman, A. H., Wingate, M. T. D., and Bodorkos, S., 2009. Evidence for Mesoarchean (~3.2 Ga) rifting of the Pilbara Craton : The missing link in an early Precambriam Wilson cycle. *Precambrian Research* 117, 145-161.

Whitehouse, M. J. and Kamber, B. S., 2002. On the overabundance of light rare earth elements in terrestrial zircons and its implication for Earth's earliest magmatic differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* 204, 336-346.

Willbold, M., Elliott, T., Moorbath, S. The tungsten isotopic composition of the Earth mantle before the terminal bombardment. *Nature* 195, 195-198.

Windley, B. F. and Garde, A. A., 2009. Arc-generated blocks with crustal sections in the North Atlantic craton of West Greenland : crustal growth in the Arcehan with modern analogues. *Earth-Science Reviews* 93, 1-30.

Table 1.
Sm-Nd and Lu-Hf whole-rock isotope data for the amphibolites of the northwestern fringe of the Isua Supracrustal Belt

Sample	$^{147}Sm/^{144}Nd$[a]	$^{143}Nd/^{144}Nd$[b]		$\varepsilon^{143}Nd(T)$[c]	$^{176}Lu/^{176}Hf$[a]	$^{176}Hf/^{177}Hf$[b]		$\varepsilon^{176}Hf(T)$[c]
00-028	0.2246	0.513196	± 4	-1.33	0.0403	0.283072	± 5	-5.36
00-029	0.2515	0.513775	± 4	-1.66	0.0450	0.283379	± 4	-5.18
00-030	0.1996	0.512764	± 3	1.06	0.0370	0.282913	± 5	-3.60
00-032	0.1560	0.511684	± 3	-1.18	0.0130	0.281375	± 3	-3.92
00-036*	0.2602	0.514043	± 4	-0.19				
00-038	0.2326	0.513443	± 3	0.02	0.0395	0.283116	± 24	-2.08
00-038*	0.2333	0.513453	± 6	-0.07				
00-039	0.2096	0.513352	± 3	8.29	0.0377	0.282956	± 3	-3.71
00-040	0.2261	0.513309	± 3	0.24	0.0381	0.283067	± 3	-0.57

[a] Sm, Nd, Lu and Hf concentrations in ppm, determined by isotope dilution.

Sm and Nd isotopes measured on TIMS. Lu and Hf isotopes measured on MC ICP MS.

[b] 2σ errors for $^{147}Sm/^{144}Nd$ and $^{176}Lu/^{177}Hf$ are < 0.5%.

[c] Uncertainties reported on Nd and Hf measured isotope ratios are in-run $2\sigma/\sqrt{n}$ analytical errors in last decimal place, where *n* is the number of measured isotopic ratios. $^{143}Nd/^{144}Nd$ was normalized for mass fractionation to $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$ and $^{176}Hf/^{177}Hf$ was normalized to $^{179}Hf/^{177}Hf = 0.7325$. $^{143}Nd/^{144}Nd$ JNdi -1 Nd standard = 0.512107 ± 7 and JMC-475 $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.282160 \pm 7$.

[d] Initial $\varepsilon^{143}Nd$ and $\varepsilon^{176}Hf$ values were calculated at T = 3.35 and T = 3.31 Ga respectively, using $\lambda^{147}Sm = 0.654 \times 10^{-11}$ and $\lambda^{176}Lu = 1.867 \times 10^{-11}$ (Scherer et al., (2001)) and the following CHUR values : $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512630$, $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1960$, $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.282785$ and $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.0336$ from Bouvier et al. (2008)).

* duplicate Sm and Nd isotope measurements realized on MC ICPMS (Lyon).

Table 2. Sm-Nd whole-rock isotope data

Sample	$^{147}Sm/^{144}Nd$[a]	$^{143}Nd/^{144}Nd$[b]	$\varepsilon^{143}Nd(T)$[c]
Amphibolites of the southern terrane			
460203	0.1739	0.512046 ± 2	-0.58
460208	0.1775	0.512143 ± 2	-0.45
460217	0.1802	0.512177 ± 2	-1.12
460218	0.1720	0.511955 ± 2	-1.45
460219	0.1837	0.512221 ± 1	-2.00
460242	0.1898	0.512489 ± 2	0.30
460246	0.1926	0.512574 ± 3	0.59
460257	0.1639	0.511853 ± 2	0.58
460258	0.1641	0.511833 ± 2	0.10
460267	0.1927	0.512503 ± 2	-0.87
Garbenschiefer amphibolites (northern terrane)			
70003	0.2217	0.513436 ± 4	3.4
70023	0.2034	0.513068 ± 1	5.1
175551	0.1677	0.512054 ± 3	2.3
175552	0.1650	0.512024 ± 2	3.1
175554	0.1693	0.512038 ± 1	1.3
175559	0.1925	0.512646 ± 1	2.0
175561	0.2392	0.513743 ± 1	1.0
242671A	0.1747	0.512193 ± 1	1.7
242674B	0.2491	0.514077 ± 1	2.8
242690B	0.2203	0.513312 ± 3	1.7
242691B	0.2095	0.513136 ± 1	3.4
242716A	0.2084	0.513054 ± 1	2.3
242719B	0.2169	0.513182 ± 2	0.8

[a] $^{147}Sm/^{144}Nd$ determined by isotope dilution and measured on MC ICP MS for the ST amphibolites, and on TIMS for the Garbenschiefer amphibolites. 2σ errors are < 1% and < 0.5%, respectively.

[b] Nd isotopes measured on TIMS. Uncertainties are in-run $2\sigma/\sqrt{n}$ analytical errors in last decimal place, where n is the number of measured isotopic ratios. $^{143}Nd/^{144}Nd$ was normalized for mass fractionation to $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$. $^{143}Nd/^{144}Nd$ JNdi -1 Nd standard = 0.512103 ± 2.

[c] Initial $\varepsilon^{143}Nd$ values were calculated at T =3.80 Ga and T=3.71 Ga for amphibolites of the ST and Garbenschiefer samples, respectively, using $\lambda^{147}Sm = 0.654 \times 10^{-11}$ and the following CHUR values : $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512630$ and $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1960$ from Bouvier et al. (2008)).

Table 3

Nd isotope composition measured for the mesoarchean amphibolites of the northwestern fringe of the Isua Supracrustal Belt

Sample	Int. ^{142}Nd (V)	μ^{142}Nd (ppm)	2σ (ppm)	^{143}Nd/^{144}Nd ±2σ	μ^{145}Nd (ppm)	2σ (ppm)	μ^{148}Nd (ppm)	2σ (ppm)	μ^{150}Nd (ppm)	2σ (ppm)	^{146}Nd/^{144}Nd	Ce corr. (ppm)	Sm corr. (ppm)
00-028 run #1	3.8	4.5	3.4	0.513299 ± 2	2.5	3.6	3.0	6.3	16.3	8.5	0.7214	1.2	2.1
00-028 run #2	4.4	-1.2	3.1	0.513300 ± 2	6.2	3.3	6.4	5.7	7.3	7.7	0.7227	0.2	2.8
mean		1.7	8.0	0.513300 ± 2	4.4	5.1	4.7	4.9	11.8	12.8			
00-029 run #1	2.0	0.9	5.3	0.513905 ± 3	10.1	5.9	2.7	9.9	5.2	14.1	0.7218	1.2	1.6
00-029 run #2		0.7	3.9	0.513909 ± 2	3.5	3.8	7.5	7.0	18.1	9.4	0.7230	0.8	2.4
mean		0.8	0.3	0.513907 ± 5	6.8	9.3	5.1	6.8	11.7	18.3			
00-038* run #1	4.6	-3.1	3.5	0.513453 ± 1	-1.6	2.6	-20.5	4.3	-26.7	6.1	0.7216	0.8	53.5
00-038* run #2	3.4	-3.8	4.0	0.513453 ± 2	1.3	3.0	-12.2	5.3	-16.6	7.3	0.7226	0.4	70.1
mean		-3.4	1.0	0.513453 ± 0	-0.2	4.1	-16.4	11.8	-21.6	14.3			
00-039 run #1	3.1	-7.7	4.0	0.513404 ± 2	9.1	4.1	11.6	7.1	33.8	10.1	0.7228	1.7	8.5
00-039 run #2	1.2	-4.9	6.5	0.513405 ± 4	15.8	7.5	19.6	12.7	44.6	16.0	0.7232	1.7	9.2
mean		-6.3	3.9	0.513404 ± 1	12.4	9.5	15.6	11.4	39.2	15.2			
00-040 run #1	3.3	2.5	3.7	0.513423 ± 2	5.1	3.8	-6.5	6.5	-3.3	9.3	0.7233	0.2	4.3
00-040 run #2	4.4	3.7	4.1	0.513423 ± 2	-2.4	4.0	1.0	6.7	-1.4	9.3	0.7223	0.8	3.5
mean		3.1	1.7	0.513423 ± 1	1.4	10.6	-2.8	10.6	-2.3	2.6			
Average JNdi-1[a] (n = 21)		0.0	4.7	0.512112 ± 5	0.0	11.1	0.0	17.2	0.0	22.0			
BHVO run #1[a]	3.8	0.4	3.5	0.512986 ± 2	-9.2	3.6	-19.6	6.2	-25.5	8.5	0.7214	1.2	1.0
BHVO run #2[a]	4.0	2.7	1.3	0.512989 ± 5	1.1	5.6	7.9	1.1	6.1	6.0	0.7224	0.2	1.2

^{x}Nd/^{144}Nd measurements are expressed in μ^{x}Nd notation [=((^{x}Nd/^{144}Nd)sample/(^{x}Nd/^{144}Nd)standard-1)x10^{6}] relative to the terrestrial Nd standard JNdi-1.

Uncertainties are 2 standard deviation (2σ).

All ^{142}Nd/^{144}Nd for samples except 00-038* were measured in a dynamic mode.

* Sample measured on static mode. ^{142}Nd/^{144}Nd of the JNdi-1 ratio for sample 00-038* was measured 5 times and gave 1.141827 +/- 6.

[a]The JNdi-1 for all other samples was 1.141837 +/- 0.000005 (2σ, *n*=21). For more details of the Nd standard and the two BHVO measurements please see Rizo et al., 2011.

Table 4. Nd isotope compositions measured for the Eoarchean Amphibolites from the Southern Terrane (Southwest Greenland) and the terrestrial Nd standard JNdi-1.

		Static measurement Line 1																
Analytical Session	Sample	$^{142}Nd/^{144}Nd$ 2σ	$\mu^{142}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{143}Nd/^{144}Nd$ **2σ**	$\mu^{143}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{145}Nd/^{144}Nd$ 2σ	$\mu^{145}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{148}Nd/^{144}Nd$ 2σ	$\mu^{148}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{150}Nd/^{144}Nd$ 2σ	$\mu^{150}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{146}Nd/^{144}Nd$
B20120606	460203	1.141862 ± 4	14.9	3.7	0.512046 ± 2			0.348402 ± 1	5.0	2.7	0.241568 ± 1	-51.0	5.1	0.236443 ± 2	-37.8	6.8	0.7222
B20120606	460208	1.141857 ± 5	10.8	4.4	0.512143 ± 2			0.348400 ± 1	1.5	3.6	0.241575 ± 1	-23.4	5.7	0.236447 ± 2	-19.1	8.1	0.7238
B20120606	460217	1.141854 ± 5	7.6	4.4	0.512177 ± 2			0.348400 ± 1	0.0	3.2	0.241579 ± 1	-6.3	5.9	0.236450 ± 2	-7.0	7.9	0.7212
B20120606	460218	1.141847 ± 5	1.8	4.7	0.511955 ± 2			0.348399 ± 1	-2.6	3.5	0.241581 ± 2	1.9	6.3	0.236450 ± 2	-7.2	8.2	0.7216
B20120606	460219a	1.141854 ± 6	8.1	5.1	0.512221 ± 2			0.348400 ± 1	1.6	3.7	0.241579 ± 1	-8.1	6.2	0.236460 ± 2	35.9	9.0	0.7209
B20120606	460219b	1.141858 ± 6	11.6	5.3	0.512220 ± 2			0.348399 ± 1	-1.7	4.0	0.241579 ± 2	-5.7	7.4	0.236463 ± 2	47.2	9.3	0.7230
B20120606	Mean (n=2)	1.141856 ± 6	9.8	4.8	0.512221 ± 1			0.348400 ± 2	0.0	4.7	0.241579 ± 1	-6.9	3.3	0.236461 ± 4	41.6	15.9	0.7219
B20120606	460242	1.141861 ± 5	14.2	4.6	0.512489 ± 2			0.348401 ± 1	1.8	3.6	0.241567 ± 2	-57.8	6.7	0.236443 ± 2	-33.9	8.5	0.7225
B20120606	460246	1.141864 ± 7	17.0	6.5	0.512574 ± 3			0.348399 ± 2	-3.1	4.8	0.241577 ± 2	-14.5	9.0	0.236448 ± 3	-14.8	12.1	0.7224
B20120606	460257	1.141853 ± 5	7.3	4.5	0.511853 ± 2			0.348399 ± 1	-3.1	3.5	0.241580 ± 1	-2.6	6.0	0.236453 ± 2	6.0	8.3	0.7225
B20120606	460258	1.141850 ± 5	4.1	4.3	0.511833 ± 2			0.348400 ± 1	0.1	3.5	0.241581 ± 1	1.7	6.2	0.236452 ± 2	0.3	8.1	0.7224
B20120606	460267a	1.141857 ± 5	10.3	4.8	0.512503 ± 2			0.348400 ± 1	0.0	3.5	0.241581 ± 1	-0.4	6.1	0.236453 ± 2	5.5	8.4	0.7231
B20120606	460267b	1.141857 ± 6	10.7	4.8	0.512503 ± 2			0.348399 ± 1	-3.5	3.6	0.241581 ± 2	1.6	6.3	0.236454 ± 2	12.3	8.3	0.7235
B20120606	Mean (n=2)	1.141857 ± 1	10.5	0.5	0.512503 ± 1			0.348399 ± 2	-1.7	4.9	0.241581 ± 1	0.6	2.9	0.236454 ± 2	8.9	9.6	0.7233
B20120606	JNdi1	1.141849 ± 4	3.8	3.9	0.512105 ± 2	2.8	3.6	0.348400 ± 1	0.8	3.3	0.241581 ± 1	0.5	5.4	0.236450 ± 2	-5.6	7.5	0.7223
B20120606	JNdi1 (n=2)	1.141839 ± 4	-5.4	3.5	0.512101 ± 0	-4.2	0.7	0.348399 ± 1	-2.7	3.4	0.241580 ± 2	-1.4	7.0	0.236450 ± 2	-6.7	7.5	0.7237
B20120606	JNdi1 (n=3)	1.141847 ± 11	1.4	9.5	0.512105 ± 0	2.6	0.7	0.348400 ± 0	-1.0	0.9	0.241579 ± 1	-6.0	4.6	0.236449 ± 2	-10.4	7.4	0.7214
B20120606	JNdi1 (n=2)	1.141845 ± 4	0.1	3.7	0.512103 ± 2	-0.1	3.1	0.348401 ± 3	3.8	8.7	0.241580 ± 1	-0.9	5.4	0.236451 ± 2	-0.9	7.2	0.7214
B20120606	JNdi1 (n=2)	1.141844 ± 6	-0.8	5.0	0.512103 ± 5	-0.3	9.3	0.348400 ± 1	-1.0	4.1	0.241580 ± 2	-2.1	9.8	0.236450 ± 4	-4.4	18.4	0.7224
B20120606	JNdi1	1.141840 ± 4	-4.0	3.7	0.512103 ± 2	-1.2	3.2	0.348400 ± 1	1.3	3.0	0.241581 ± 1	3.4	5.2	0.236455 ± 2	13.4	7.0	0.7219
B20120606	JNdi1	1.141851 ± 5	5.0	4.7	0.512103 ± 2	0.4	4.0	0.348400 ± 1	-1.2	3.3	0.241582 ± 1	6.3	6.0	0.236455 ± 2	14.7	8.3	0.7226
B20120606	**JNdi1 (n=12)**	**1.141845 ± 9**	**0.0**	**7.6**	**0.512103 ± 2**	**0.0**	**4.7**	**0.348400 ± 2**	**0.0**	**4.3**	**0.241581 ± 2**	**0.0**	**8.0**	**0.236451 ± 5**	**0.0**	**20.0**	

(continues on next page)

Table 4. Nd isotope compositions measured for the Eoarchean Amphibolites from the Southern Terrane (Southwest Greenland) and the terrestrial Nd standard JNdi-1.

		Static measurement Line 2												*Dynamic measurement*					
Analytical Session	Sample	$^{142}Nd/^{144}Nd$ 2σ	$\mu^{142}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{143}Nd/^{144}Nd$ 2σ	$\mu^{143}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{145}Nd/^{144}Nd$ 2σ	$\mu^{145}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{148}Nd/^{144}Nd$ 2σ	$\mu^{148}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{142}Nd/^{144}Nd$ **2σ**	**$\mu^{142}Nd$ (ppm)**	**2σ (ppm)**	Int. ^{142}Nd (V)	Ce corr. (ppm)	Sm corr. (ppm)
B20120606	460203	1.141855 ± 4	14.3	3.8	0.512039 ± 2			0.348406 ± 1	5.1	2.7	0.241568 ± 1	-42.3	6.1	1.141853 ± 3	13.3	2.8	6.4	0.2	165
B20120606	460208	1.141851 ± 5	11.3	4.6	0.512136 ± 2			0.348404 ± 1	-0.5	3.4	0.241574 ± 2	-19.6	6.5	1.141851 ± 4	11.8	3.2	4.7	0.2	46
B20120606	460217	1.141849 ± 5	9.2	4.1	0.512169 ± 2			0.348404 ± 1	1.5	3.2	0.241577 ± 1	-5.8	5.5	1.141846 ± 4	7.3	3.1	4.9	2.1	18
B20120606	460218	1.141846 ± 5	7.2	4.4	0.511951 ± 2			0.348404 ± 1	1.7	3.4	0.241576 ± 2	-10.1	6.3	1.141841 ± 4	3.2	3.5	3.9	2.4	16
B20120606	460219a	1.141847 ± 5	7.8	4.8	0.512213 ± 2			0.348403 ± 1	-1.6	3.6	0.241576 ± 1	-11.3	6.2	1.141847 ± 4	8.0	3.7	3.8	3.0	0.5
B20120606	460219b	1.141852 ± 6	11.8	5.2	0.512213 ± 2			0.348404 ± 1	0.4	3.8	0.241579 ± 2	2.9	7.2	1.141852 ± 5	12.5	4.1	3.1	0.8	0.8
B20120606	Mean (n=2)	1.141849 ± 7	9.8	5.7	0.512213 ± 0			0.348404 ± 1	-0.6	2.8	0.241577 ± 5	-4.2	20.1	1.141849 ± 7	10.2	6.4	3.4	1.9	0.7
B20120606	460242	1.141865 ± 5	23.4	4.8	0.512487 ± 2			0.348405 ± 1	4.5	3.6	0.241561 ± 2	-72.4	6.4	1.141857 ± 4	17.2	3.6	3.6	26	217
B20120606	460246	1.141853 ± 8	12.8	6.7	0.512563 ± 3			0.348404 ± 2	1.5	5.2	0.241578 ± 2	-1.4	9.0	1.141858 ± 5	17.5	4.8	2.0	6.5	3.0
B20120606	460257	1.141847 ± 5	8.0	4.6	0.511846 ± 2			0.348404 ± 1	-0.6	3.3	0.241579 ± 1	1.2	6.1	1.141850 ± 4	10.9	3.3	4.2	1.7	0.6
B20120606	460258	1.141840 ± 5	1.9	4.3	0.511825 ± 2			0.348404 ± 1	1.8	3.2	0.241578 ± 1	-0.6	5.3	1.141843 ± 4	4.8	3.4	4.2	2.7	2.3
B20120606	460267a	1.141857 ± 5	16.4	4.6	0.512498 ± 2			0.348404 ± 1	1.8	3.6	0.241579 ± 2	1.9	6.3	1.141853 ± 4	13.7	3.5	3.9	0.7	0.7
B20120606	460267b	1.141857 ± 5	16.8	4.7	0.512499 ± 2			0.348403 ± 1	-1.5	3.6	0.241580 ± 2	5.7	6.5	1.141851 ± 4	11.8	3.5	3.8	0.3	0.3
B20120606	Mean (n=2)	1.141857 ± 1	16.6	0.5	0.512499 ± 1			0.348404 ± 2	0.1	4.6	0.241579 ± 1	3.8	5.4	1.141852 ± 3	12.7	2.6	3.8	0.5	0.5
B20120606	JNdi1	1.141838 ± 5	-0.2	4.1	0.512096 ± 2	0.0	3.5	0.348405 ± 1	1.9	3.2	0.241579 ± 1	1.6	5.7	1.141841 ± 4	3.0	3.1	4.5	1.0	0.6
B20120606	JNdi1 (n=2)	1.141837 ± 4	-1.5	3.1	0.512097 ± 0	1.4	0.4	0.348403 ± 5	-3.1	13.3	0.241578 ± 0	-3.1	1.2	1.141835 ± 1	-2.8	0.6	3.7	0.1	0.7
B20120606	JNdi1 (n=3)	1.141836 ± 11	-2.2	9.9	0.512094 ± 2	-3.8	4.2	0.348404 ± 1	-0.9	3.4	0.241578 ± 1	-2.4	3.6	1.141837 ± 5	-0.7	4.1	3.4	1.1	0.4
B20120606	JNdi1 (n=2)	1.141844 ± 14	4.7	12.6	0.512098 ± 5	3.5	9.1	0.348404 ± 2	0.7	4.4	0.241577 ± 1	-4.2	4.4	1.141838 ± 10	0.5	8.8	4.4	0.8	0.5
B20120606	JNdi1 (n=2)	1.141834 ± 1	-3.6	0.7	0.512094 ± 2	-4.3	3.8	0.348404 ± 0	1.0	0.4	0.241578 ± 1	-1.0	5.6	1.141835 ± 4	-2.7	3.2	4.6	0.3	0.7
B20120606	JNdi1	1.141835 ± 4	-2.6	3.9	0.512096 ± 2	0.1	3.4	0.348404 ± 1	0.3	2.9	0.241580 ± 1	5.1	5.0	1.141836 ± 3	-1.6	2.9	6.9	3.4	0.6
B20120606	JNdi1	1.141844 ± 5	5.4	4.5	0.512098 ± 2	3.2	3.8	0.348404 ± 1	0.1	3.5	0.241579 ± 2	4.0	6.3	1.141843 ± 4	4.4	3.8	4.2	1.4	0.5
B20120606	**JNdi1 (n=12)**	**1.141838 ± 8**	**0.0**	**7.2**	**0.512096 ± 3**	**0.0**	**6.2**	**0.348404 ± 1**	**0.0**	**3.2**	**0.241578 ± 2**	**0.0**	**7.3**	**1.141838 ± 6**	**0.0**	**5.6**			

Each analytical session was performed on different dissolutions

$^{x}Nd/^{144}Nd$ measurements are also expressed in $\mu^{x}Nd$ notation [=(($^{x}Nd/^{144}Nd$)sample/($^{x}Nd/^{144}Nd$)standard-1)x10^{6}] relative to the terrestrial Nd standard JNdi-1. Uncertainties are 2 standard deviation (2σ).

Table 5. Nd isotope compositions measured for the Garbenschiefer amphibolites (northern terrane, Southwest Greenland) and the terrestrial Nd standard JNdi-1.

	Static measurement Line 1																			
Sample	$^{142}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{142}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{143}Nd/^{144}Nd$	**2σ**	$\mu^{143}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{145}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{145}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{148}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{148}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{150}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{150}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{146}Nd/^{144}Nd$
70003*	1.141870	± 7	15.1	6.3	0.513436	± 3			0.348382	± 2	4.0	4.8	0.241579	± 2	13.2	8.4	0.236448	± 3	7.9	11.2	0.7230
70003*	1.141883	± 6	25.7	5.5	0.513438	± 2			0.348377	± 1	-10.9	4.1	0.241577	± 2	6.0	7.5	0.236449	± 2	12.5	10.2	0.7229
mean 70003 (n=2)	1.141877	± 12	20.4	10.6	0.513437	± 2			0.348380	± 5	-3.4	14.8	0.241578	± 2	9.6	7.3	0.236448	± 1	10.2	4.6	0.7230
70023*	1.141870	± 7	14.4	6.1	0.513068	± 3			0.348379	± 2	-5.7	4.7	0.241571	± 2	-21.6	8.8	0.236449	± 3	12.8	11.7	0.7227
175551*	1.141861	± 7	6.8	5.8	0.512059	± 2			0.348372	± 2	-24.9	4.5	0.241576	± 2	0.8	7.5	0.236446	± 2	1.2	10.4	0.7199
175551	1.141856	± 5	5.8	4.2	0.512055	± 3			0.348420	± 1	2.3	3.0	0.241591	± 1	10.3	5.6	0.236464	± 2	15.7	7.6	0.7227
175552*	1.141872	± 6	16.4	5.4	0.512015	± 2			0.348384	± 1	10.2	4.2	0.241579	± 2	15.1	7.2	0.236449	± 2	12.9	9.5	0.7218
175552*	1.141864	± 10	9.6	8.7	0.512014	± 4			0.348386	± 2	15.8	5.9	0.241579	± 3	14.8	10.9	0.236454	± 3	35.3	14.5	0.7226
mean 175552 (n=2)	1.141868	± 8	13.0	6.8	0.512014	± 1			0.348385	± 2	13.0	5.6	0.241579	± 0.1	15.0	0.3	0.236452	± 5	24.1	22.3	0.7222
175552	1.141854	± 6	4.3	5.3	0.512033	± 2			0.348422	± 1	7.7	4.1	0.241591	± 2	7.6	7.0	0.236462	± 2	5.9	9.7	0.7209
175552	1.141859	± 6	8.3	5.0	0.512032	± 2			0.348423	± 1	12.0	3.7	0.241593	± 1	16.4	6.1	0.236467	± 2	24.9	8.6	0.7231
mean 175552 (n=2)	1.141857	± 7	6.3	5.7	0.512032	± 2			0.348423	± 2	9.8	6.1	0.241592	± 3	12.0	12.4	0.236464	± 6	15.4	26.9	0.7220
175554*	1.141860	± 5	5.5	4.7	0.512038	± 2			0.348375	± 1	-16.7	3.4	0.241576	± 1	0.8	6.1	0.236444	± 2	-6.3	7.7	0.7206
175554*	1.141862	± 6	7.8	5.0	0.512040	± 2			0.348375	± 1	-15.6	3.9	0.241576	± 2	-1.3	7.0	0.236450	± 2	16.8	9.2	0.7223
mean 175554 (n=2)	1.141861	± 3	6.7	2.2	0.512039	± 1			0.348375	± 0	-16.2	1.1	0.241576	± 1	-0.3	2.1	0.236447	± 5	5.3	23.1	0.7214
175554	1.141856	± 7	5.8	5.9	0.512112	± 3			0.348418	± 2	-3.2	4.6	0.241589	± 2	2.6	8.3	0.236465	± 3	20.0	11.5	0.7223
175559*	1.141864	± 5	9.4	4.2	0.512647	± 2			0.348372	± 1	-25.7	3.2	0.241578	± 1	10.5	5.4	0.236451	± 2	23.5	7.7	0.7234
175561*	1.141866	± 6	10.8	5.3	0.513744	± 2			0.348373	± 1	-21.2	3.8	0.241580	± 2	15.9	6.6	0.236483	± 2	156.9	9.7	0.7218
175561	1.141860	± 7	9.6	6.0	0.513881	± 3			0.348421	± 2	6.3	4.7	0.241593	± 2	16.1	7.6	0.236468	± 3	30.7	10.8	0.7229
242671A*	1.141862	± 9	7.8	7.8	0.512190	± 3			0.348379	± 2	-4.9	5.5	0.241577	± 2	5.7	9.8	0.236451	± 3	23.1	14.3	0.7233
242671A	1.141869	± 6	17.1	4.8	0.512202	± 2			0.348423	± 1	10.8	3.8	0.241593	± 2	18.0	6.4	0.236465	± 2	17.5	8.3	0.7217
242671A	1.141871	± 7	19.2	5.9	0.512205	± 3			0.348423	± 2	11.5	4.6	0.241590	± 2	4.2	8.3	0.236464	± 3	15.6	10.7	0.7223
mean 242671A (n=2)	1.141870	± 3	18.1	3.0	0.512203	± 5			0.348423	± 0	11.1	1.1	0.241591	± 5	11.1	19.5	0.236465	± 1	16.5	2.6	
242674B*	1.141860	± 7	5.9	5.8	0.514076	± 2			0.348373	± 1	-23.5	4.2	0.241581	± 2	19.4	7.6	0.236453	± 2	31.5	10.3	0.7228
242690B*	1.141866	± 7	11.6	5.7	0.513314	± 3			0.348371	± 2	-29.0	4.5	0.241577	± 2	6.4	7.6	0.236449	± 3	13.8	11.1	0.7231
242690B*	1.141859	± 7	5.0	5.9	0.513314	± 2			0.348378	± 1	-9.4	4.2	0.241577	± 2	4.9	7.4	0.236446	± 2	-1.1	10.1	0.7245
mean 242690B (n=2)	1.141863	± 8	8.3	6.6	0.513314	± 1			0.348374	± 7	-19.2	19.6	0.241577	± 0.4	5.6	1.5	0.236447	± 4	6.3	14.8	0.7238
242691B*	1.141851	± 7	-1.5	5.8	0.513130	± 3			0.348380	± 2	-2.3	4.6	0.241576	± 2	2.6	7.6	0.236447	± 2	7.0	10.1	0.7229
242716A*	1.141862	± 7	7.3	5.9	0.513047	± 2			0.348387	± 1	17.2	4.1	0.241577	± 2	5.7	7.4	0.236451	± 2	20.7	9.8	0.7230
242716A*	1.141864	± 6	9.2	5.4	0.513052	± 2			0.348372	± 1	-25.8	4.0	0.241578	± 2	9.9	7.5	0.236449	± 2	15.3	9.7	0.7231
mean 242716A (n=2)	1.141863	± 2	8.3	1.9	0.513050	± 5			0.348379	± 15	-4.3	43.0	0.241578	± 1	7.8	4.2	0.236450	± 1	18.0	5.4	0.7230
242719B*	1.141855	± 16	1.1	13.7	0.513177	± 6			0.348382	± 4	2.6	10.6	0.241580	± 5	16.7	20.6	0.236446	± 6	1.8	27.4	0.7235
JNdi1*	1.141863	± 6	8.2	5.5	0.512116	± 2	4.8	4.8	0.348378	± 1	-7.5	4.1	0.241578	± 2	9.1	7.4	0.236447	± 2	5.0	9.9	0.7219
JNdi1*	1.141866	± 6	10.8	5.4	0.512118	± 2	8.3	4.4	0.348384	± 1	10.2	4.3	0.241576	± 2	0.1	7.5	0.236446	± 2	-0.4	9.8	0.7220
JNdi1*	1.141843	± 6	-9.3	5.5	0.512112	± 2	-2.0	4.9	0.348387	± 1	18.0	4.1	0.241575	± 2	-2.2	8.3	0.236448	± 2	10.3	10.5	0.7218
JNdi1*	1.141850	± 12	-2.7	10.4	0.512111	± 5	-5.3	9.0	0.348375	± 3	-15.3	9.0	0.241573	± 4	-11.6	14.8	0.236441	± 5	-22.4	19.4	0.7216
JNdi1*	1.141845	± 9	-7.2	8.2	0.512110	± 4	-5.7	6.9	0.348379	± 2	-5.4	6.7	0.241577	± 3	4.6	11.7	0.236448	± 4	7.5	15.1	0.7196
Mean JNdi1 (n=5)	**1.141853**	**± 19**	**0.0**	**16.2**	**0.512113**	**± 6**	**0.0**	**11.2**	**0.348381**	**± 9**	**0.0**	**24.5**	**0.241576**	**± 3**	**0.0**	**14.0**	**0.236446**	**± 6**	**0.0**	**23.5**	**0.7214**
JNdi1 (n=3)	1.141855	± 19	6.3	16.3	0.512119	± 0	1.2	0.8	0.348421	± 3	6.2	9.8	0.241589	± 3	3.3	11.4	0.236463	± 6	10.0	24.1	0.7215
JNdi1 (n=4)	1.141845	± 8	-2.2	6.9	0.512120	± 3	2.2	6.0	0.348420	± 5	3.9	13.4	0.241590	± 3	5.4	13.1	0.236462	± 7	6.4	30.4	0.7213
JNdi1 (n=1)	1.141857	± 5	7.8	4.3	0.512122	± 2	5.7	3.7	0.348422	± 1	8.5	2.9	0.241590	± 1	5.3	5.6	0.236462	± 2	6.8	7.8	0.7219
JNdi1 (n=3)	1.141841	± 2	-5.9	1.3	0.512116	± 3	-6.0	5.0	0.348414	± 0	-14.2	0.8	0.241586	± 3	-12.3	11.1	0.236456	± 4	-20.8	15.7	0.7218
Mean JNdi1 (n=11)	**1.141849**	**± 15**	**0.0**	**13.2**	**0.512119**	**± 5**	**0.0**	**9.8**	**0.348419**	**± 7**	**0.0**	**20.7**	**0.241589**	**± 4**	**0.0**	**17.1**	**0.236461**	**± 7**	**0.0**	**28.7**	

(continues on next page)

Table 5. Nd isotope compositions measured for the Garbenschiefer amphibolites (northern terrane, Southwest Greenland) and the terrestrial Nd standard JNdi-1.

	Static measurement Line 2														*Dynamic measurement*						
Sample	$^{142}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{142}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{143}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{145}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{145}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{148}Nd/^{144}Nd$	2σ	$\mu^{148}Nd$ (ppm)	2σ (ppm)	$^{142}Nd/^{144}Nd$	**2σ**	**$\mu^{142}Nd$ (ppm)**	**2σ (ppm)**	Int. ^{144}Nd (V)	Ce corr. (ppm)	Sm corr. (ppm)
70003*	1.141829	± 7	8.5	6.5	0.513389	± 3			0.348403	± 2	-8.9	4.5	0.241580	± 2	-1.8	8.8	1.141849	± 5	13.5	4.6	2.3	0.6	-0.6
70003*	1.141836	± 7	14.5	5.7	0.513378	± 2			0.348406	± 1	0.0	4.1	0.241580	± 2	-1.7	6.8	1.141851	± 5	15.8	4.2	3.0	0.1	0.1
mean 70003 (n=2)	1.141833	± 7	11.5	6.0	0.513383	± 12			0.348405	± 3	-4.4	9.0	0.241580	0	-1.8	0.2	1.141850	± 3	14.7	2.4	2.6	0.4	-0.2
70023*	1.141827	± 7	6.3	6.5	0.513015	± 3			0.348408	± 2	6.8	5.0	0.241582	± 2	5.5	8.9	1.141854	± 5	17.6	4.6	2.2	14.1	0.0
175551*	1.141827	± 6	6.2	5.3	0.512000	± 2			0.348405	± 1	-2.5	4.2	0.241581	± 2	2.8	7.1	1.141842	± 5	7.9	4.3	3.1	4.2	-0.3
175551	1.141893	± 5	14.5	4.3	0.512067	± 3			0.348409	± 1	3.6	3.2	0.241572	± 1	-0.2	5.5	1.141851	± 3	9.3	3.0	8.4	1.1	1.1
175552*	1.141839	± 7	16.6	5.8	0.511979	± 3			0.348406	± 1	-1.1	4.1	0.241582	± 2	4.8	7.6	1.141857	± 5	20.5	4.0	3.0	0.6	-0.3
175552*	1.141851	± 15	27.0	13.4	0.511984	± 6			0.348406	± 3	0.8	9.2	0.241580	± 3	-0.9	10.8	1.141853	± 7	17.5	6.0	4.0	4.6	0.0
mean 175552 (n=2)	1.141845	± 12	21.8	10.5	0.511982	5			0.348406	± 1	-0.1	1.9	0.241581	± 1	2.0	5.7	1.141855	± 4	19.0	3.1	3.5	2.6	-0.1
175552	1.141896	± 6	17.0	5.4	0.512048	± 2			0.348412	± 1	10.5	4.0	0.241569	± 2	-11.6	7.1	1.141844	± 5	3.1	4.1	2.9	8.8	4.6
175552	1.141898	± 5	19.2	4.7	0.512049	± 2			0.348410	± 1	6.6	3.4	0.241571	± 2	-5.1	6.5	1.141849	± 4	7.8	3.6	3.7	2.1	6.0
mean 175552 (n=2)	1.141897	± 4	18.1	3.1	0.512049	± 1			0.348411	± 2	8.5	5.6	0.241570	± 2	-8.3	9.2	1.141847	± 7	5.4	6.6	3.3	5.5	5.3
175554*	1.141833	± 5	11.7	4.4	0.511985	± 2			0.348407	± 1	1.8	3.1	0.241578	± 1	-8.5	6.1	1.141843	± 4	8.2	3.4	4.3	1.1	0.5
175554*	1.141832	± 6	10.6	5.3	0.511984	± 2			0.348404	± 1	-7.5	3.8	0.241581	± 2	1.5	6.3	1.141843	± 4	8.6	3.8	3.4	3.1	0.5
mean 175554 (n=2)	1.141832	± 1	11.2	1.1	0.511985	1			0.348405	± 3	-2.9	9.3	0.241579	± 2	-3.5	10.0	1.141843	± 3	8.4	2.4	3.9	2.1	0.5
175554	1.141894	± 7	15.1	5.8	0.512125	± 3			0.348409	± 2	3.2	4.5	0.241570	± 2	-6.7	8.6	1.141851	± 5	9.1	4.5	3.3	5.2	4.7
175559*	1.141843	± 5	20.3	4.0	0.512591	± 2			0.348405	± 1	-3.0	3.1	0.241579	± 1	-6.6	5.5	1.141846	± 4	10.8	3.1	6.0	0.6	-0.2
175561*	1.141843	± 6	20.3	5.0	0.513691	± 2			0.348405	± 1	-3.9	3.9	0.241581	± 2	4.4	6.8	1.141848	± 4	12.6	3.8	3.3	2.5	-0.2
175561	1.141899	± 7	19.9	5.9	0.513900	± 3			0.348409	± 2	2.6	4.3	0.241570	± 2	-8.2	7.8	1.141848	± 5	6.7	4.4	2.5	2.5	5.5
242671A*	1.141829	± 9	7.8	7.8	0.512143	± 4			0.348405	± 2	-4.6	6.2	0.241580	± 3	0.5	11.0	1.141848	± 7	12.5	6.1	1.9	4.1	0.4
242671A	1.141896	± 6	16.7	5.0	0.512219	± 2			0.348406	± 1	-5.6	3.8	0.241573	± 2	3.4	6.7	1.141848	± 4	6.8	3.7	3.5	1.4	2.4
242671A	1.141892	± 7	13.7	6.0	0.512215	± 3			0.348409	± 2	1.4	4.7	0.241572	± 2	0.8	8.1	1.141851	± 5	8.9	4.5	2.6	0.8	2.5
mean 242671A (n=2)	1.141894	± 5	15.2	4.2	0.512217	± 5			0.348407	± 3	-2.1	9.8	0.241572	± 1	2.1	3.6	1.141849	± 3	7.9	3.0	3.1	1.1	2.5
242674B*	1.141844	± 6	21.3	5.6	0.514025	± 3			0.348402	± 1	-12.3	4.0	0.241580	± 2	-0.2	7.0	1.141848	± 5	12.9	4.2	2.8	5.1	-0.4
242690B*	1.141840	± 7	18.1	5.8	0.513255	± 3			0.348406	± 2	-0.5	4.4	0.241579	± 2	-6.1	8.5	1.141848	± 5	13.1	4.3	2.6	2.0	0.1
242690B*	1.141835	± 6	13.8	5.3	0.513262	± 2			0.348407	± 1	2.7	3.9	0.241577	± 2	-13.9	7.3	1.141842	± 5	7.3	4.0	3.0	0.4	0.0
mean 242690B (n=2)	1.141838	± 5	16.0	4.4	0.513258	± 7			0.348407	± 1	1.1	3.2	0.241578	± 2	-10.0	7.8	1.141845	± 7	10.2	5.8	2.8	1.2	0.1
242691B*	1.141830	± 7	9.4	5.7	0.513087	± 3			0.348406	± 1	0.2	4.3	0.241582	± 2	5.6	7.9	1.141844	± 5	9.6	4.3	2.7	8.0	0.1
242716A*	1.141842	± 6	19.7	5.5	0.513016	± 2			0.348405	± 1	-2.1	4.0	0.241582	± 2	6.6	7.6	1.141853	± 5	17.5	4.1	3.1	7.8	0.2
242716A*	1.141841	± 6	19.1	5.2	0.512995	± 2			0.348406	± 1	1.0	4.2	0.241581	± 2	4.1	7.5	1.141849	± 5	14.0	4.0	2.9	3.2	0.1
mean 242716A (n=2)	1.141842	± 1	19.4	0.7	0.513006	± 21			0.348406	± 1	-0.5	3.1	0.241582	± 1	5.3	2.5	1.141851	± 4	15.8	3.5	3.0	5.5	0.1
242719B*	1.141834	± 17	12.5	14.8	0.513134	± 7			0.348405	± 4	-2.6	11.7	0.241579	± 5	-6.2	20.1	1.141849	± 6	13.3	5.3	1.4	22.8	0.3
JNdi1 (n=3)	1.141883	± 22	7.2	19.2	0.512138	± 3	12.7	5.0	0.348406	± 1	-6.5	1.7	0.241573	± 1	3.8	3.2	1.141840	± 9	0.7	7.7	3.7	0.3	0.5
JNdi1 (n=4)	1.141881	± 22	5.1	19.3	0.512134	± 13	5.8	24.9	0.348408	± 3	0.8	9.2	0.241571	± 3	-3.8	10.5	1.141837	± 6	-2.0	5.5	3.1	0.6	0.4
JNdi1 (n=1)	1.141886	± 5	9.3	4.1	0.512137	± 2	10.1	3.4	0.348409	± 1	1.4	3.2	0.241570	± 1	-6.9	5.4	1.141845	± 4	4.6	3.2	4.8	0.4	0.6
JNdi1 (n=3)	1.141856	± 12	-17.0	10.4	0.512119	± 4	-23.8	8.3	0.348410	± 1	5.0	3.0	0.241573	± 3	3.5	13.5	1.141840	± 1	0.4	1.1	4.0	0.6	0.5
Mean JNdi1 (n=11)	**1.141876**	**± 28**	**0.0**	**24.4**	**0.512132**	**± 17**	**0.0**	**33.9**	**0.348408**	**± 3**	**0.0**	**9.7**	**0.241572**	**± 3**	**0.0**	**10.7**	**1.141840**	**± 6**	**0.0**	**5.4**			
JNdi1*	1.141823	± 6	3.1	5.6	0.512060	± 2	-9.2	4.8	0.348405	± 1	-2.7	4.0	0.241579	± 2	-6.5	7.8	1.141835	± 5	1.0	4.0	3.1	0.0	1.3
JNdi1*	1.141816	± 6	-2.8	5.6	0.512068	± 2	6.1	4.7	0.348406	± 1	-1.1	4.2	0.241582	± 2	5.6	7.5	1.141835	± 5	1.8	4.1	3.0	-0.1	1.9
JNdi1*	1.141826	± 6	5.4	5.2	0.512067	± 2	3.9	4.6	0.348407	± 2	3.5	4.5	0.241580	± 2	-3.4	7.6	1.141833	± 5	-0.1	4.1	3.5	-0.1	1.8
JNdi1*	1.141815	± 12	-4.1	10.7	0.512068	± 5	5.3	10.2	0.348408	± 3	4.1	8.4	0.241580	± 3	-1.6	14.4	1.141833	± 9	-0.4	7.8	3.1	0.1	1.5
JNdi1*	1.141818	± 9	-1.6	8.1	0.512062	± 4	-6.0	7.0	0.348405	± 2	-3.8	6.7	0.241582	± 3	5.8	10.8	1.141831	± 7	-2.3	6.0	3.3	0.1	-0.1
Mean JNdi1 (n=5)	**1.141820**	**± 8**	**0.0**	**7.2**	**0.512065**	**± 6**	**0.0**	**12.7**	**0.348406**	**± 2**	**0.0**	**6.4**	**0.241580**	**± 2**	**0.0**	**9.8**	**1.141833**	**± 3**	**0.0**	**2.8**			

Each analytical session was performed on different dissolutions

$^{x}Nd/^{144}Nd$ measurements are also expressed in $\mu^{x}Nd$ notation [=(($^{x}Nd/^{144}Nd$)sample/($^{x}Nd/^{144}Nd$)standard-1)x10^{6}] relative to the terrestrial Nd standard JNdi-1. Uncertainties are 2 standard deviation (2σ).

Supplementary Information

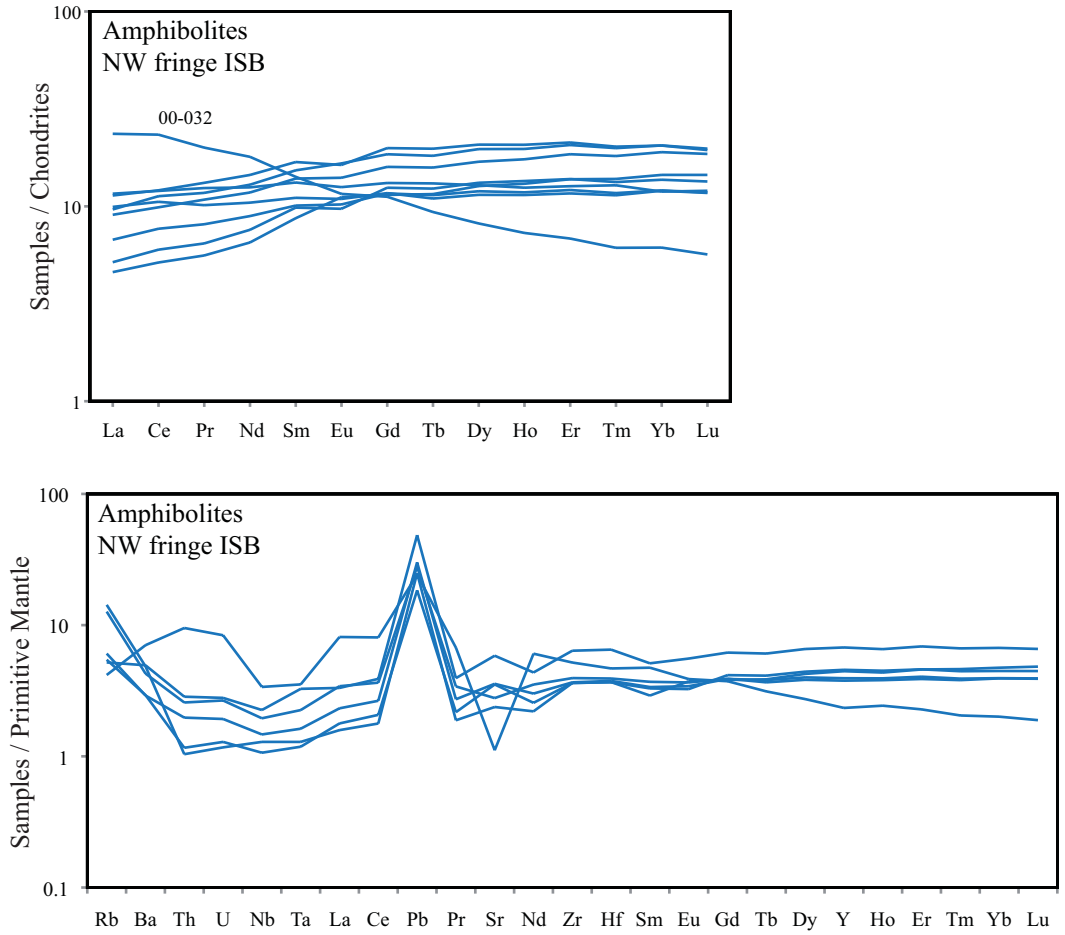

Fig. 1S. Trace element patterns for the Mesoarchean Amphibolites of the Northernwest fringe of the Isua Supracrustal Belt. Top : element concentrations normalized to the Chondrites of McDonough and Sun (1995). Bottom: element concentrations normalized to the Primitve Mantle of Sun and McDonough (1989).

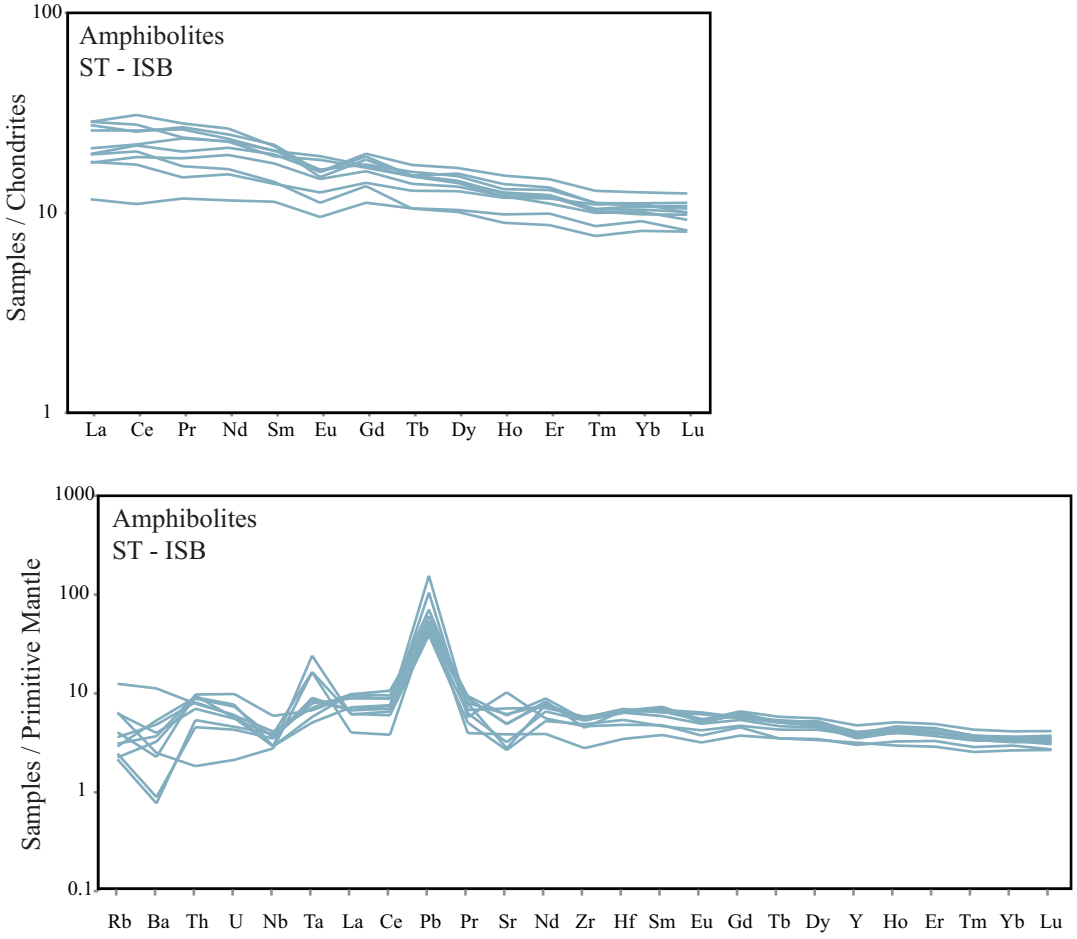

Fig. 2S. Trace element patterns for the amphibolites of the southern terrane of the Isua Supracrustal Belt. Top: element concentrations normalized to the Chondrites of McDonough and Sun (1995). Bottom: element concentrations normalized to the Primitve Mantle of Sun and McDonough (1989).

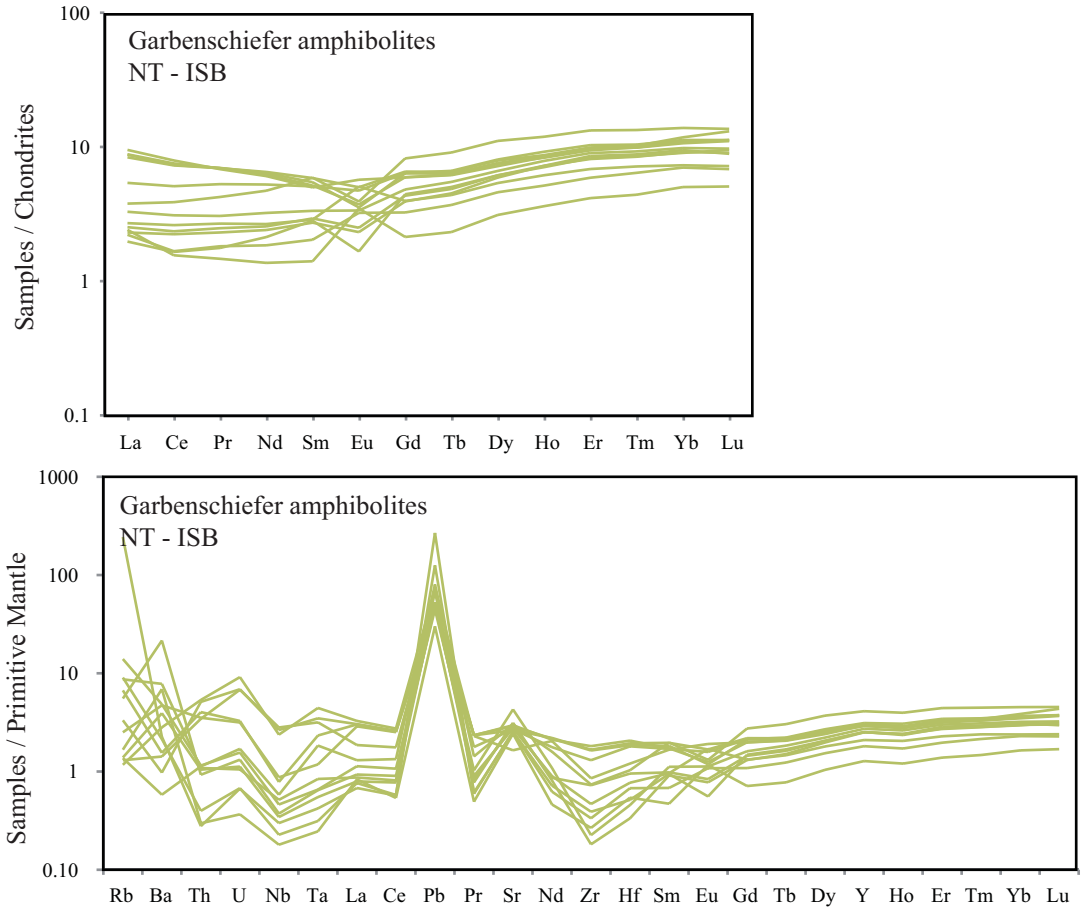

Fig. 3S. Trace element patterns for the Garbenschiefer amphibolites (northern terrane of the Isua Supracrustal Belt). Top: element concentrations normalized to the Chondrites of McDonough and Sun (1995). Bottom: element concentrations normalized to the Primitve Mantle of Sun and McDonough (1989).

Table S1
Major (%) and trace (ppm) element data for the Mesoarchean amphibolites northernwest fringe of the ISB (SW Greenland)

	00-028	00-029	00-030	00-032	00-036	00-038	00-039	00-040
SiO_2 (%)	54.43	49.54	53.15	54.40	43.74	49.03	49.15	50.20
Al_2O_3	13.78	14.91	13.16	7.58	18.39	15.60	14.44	14.54
Fe_2O_3T	10.13	12.35	11.61	13.18	13.96	14.30	14.51	13.55
MgO	7.78	8.42	6.29	13.14	7.61	5.99	6.39	5.74
CaO	10.11	11.54	13.43	9.39	13.48	11.04	11.69	11.47
Na_2O	2.61	2.07	1.08	1.13	1.33	2.41	2.08	2.30
K_2O	0.18	0.17	0.24	0.11	0.40	0.21	0.31	0.81
TiO_2	0.69	0.70	0.68	0.71	0.77	1.10	1.08	1.01
MnO	0.18	0.19	0.24	0.25	0.26	0.21	0.23	0.22
P_2O_5	0.10	0.11	0.10	0.10	0.07	0.09	0.12	0.15
LOI	0.66	2.07	1.17	1.21	1.34	0.67	0.61	1.11
Rb (ppm)	3.85	3.46	8.05	2.65	9.07	3.30	*n.a.*	*n.a.*
Ba	20.32	20.49	29.87	49.14	33.93	34.54	*n.a.*	*n.a.*
Th	0.17	0.10	0.22	0.81	0.09	0.24	*n.a.*	*n.a.*
U	0.04	0.03	0.06	0.18	0.02	0.06	*n.a.*	*n.a.*
Nb	1.05	0.76	1.39	2.41	0.92	1.61	*n.a.*	*n.a.*
Ta	0.07	0.05	0.09	0.14	0.05	0.13	*n.a.*	*n.a.*
La	1.60	1.22	2.35	5.58	1.09	2.28	*n.a.*	*n.a.*
Ce	4.70	3.67	6.47	14.30	3.16	6.91	*n.a.*	*n.a.*
Pb	2.14	1.31	1.98	1.72	1.77	3.45	*n.a.*	*n.a.*
Pr	0.75	0.60	0.94	1.86	0.52	1.09	*n.a.*	*n.a.*
Sr	75.34	74.46	58.63	23.47	50.15	123.35	*n.a.*	*n.a.*
Nd*	4.12	3.45	4.90	9.77	3.27	6.19	3.38	5.22
Zr	41.03	40.60	44.20	58.08	40.55	71.47	*n.a.*	*n.a.*
Hf*	1.16	1.15	1.20	1.82	1.14	1.98	1.98	1.82
Sm*	1.53	1.43	1.62	2.52	1.41	2.36	1.17	1.95
Eu	0.58	0.55	0.61	0.65	0.63	0.93	*n.a.*	*n.a.*
Gd	2.32	2.48	2.32	2.23	2.28	3.68	*n.a.*	*n.a.*
Tb	0.41	0.44	0.40	0.34	0.42	0.66	*n.a.*	*n.a.*
Dy	2.95	3.26	2.82	2.01	3.13	4.85	*n.a.*	*n.a.*
Y	17.92	20.77	17.17	10.64	20.27	30.74	*n.a.*	*n.a.*
Ho	0.64	0.74	0.62	0.40	0.71	1.08	*n.a.*	*n.a.*
Er	1.94	2.21	1.86	1.09	2.20	3.30	*n.a.*	*n.a.*
Tm	0.29	0.33	0.28	0.15	0.34	0.49	*n.a.*	*n.a.*
Yb	1.94	2.20	1.94	0.99	2.33	3.31	*n.a.*	*n.a.*
Lu*	0.33	0.36	0.31	0.17	*n.a.*	0.55	0.53	0.49
La/Sm)N	0.7	0.5	0.9	1.7	0.5	0.6	0.7	0.7
Gd/Yb)N	1.0	0.9	1.0	1.8	0.8	0.9	1.0	0.8

Major elements given as weight percent of oxide. Trace elements given as ppm.
Major element analyses normalized to 100% - LOI for intercomparisons.
* Trace element concentrations determined by isotope dilution
n.a. Trace element concentration not analyzed.
Selected elements were normalized to the chondritic values of McDonough and Sun (1995).

Table S2.
Trace (ppm) element data for 3.8 Ga Amphibolites (ST) of the Amitsoq Complex

Sample	460203	460208	460217	460218	460219	460242	460246	460257	460258	460267
SiO_2 (%)	51.60	52.34	49.90	52.09	50.47	52.52	44.58	51.55	52.68	51.43
Al_2O_3	7.87	11.48	8.38	9.22	8.29	12.87	11.24	8.80	8.55	10.60
Fe_2O_3T	12.92	12.78	13.61	12.59	13.16	11.96	15.83	13.22	12.39	13.71
MgO	14.29	10.58	14.87	12.47	14.41	11.03	14.81	12.94	13.38	9.10
CaO	11.21	9.60	10.91	10.99	11.43	8.79	10.88	10.81	10.55	10.97
Na_2O	0.96	2.07	1.05	1.41	1.10	1.63	1.40	1.45	1.26	2.50
K_2O	0.11	0.10	0.23	0.15	0.13	0.11	0.26	0.18	0.16	0.37
TiO_2	0.73	0.75	0.73	0.77	0.74	0.82	0.68	0.76	0.72	0.97
MnO	0.23	0.22	0.25	0.22	0.23	0.19	0.22	0.23	0.21	0.25
P_2O_5	0.06	0.05	0.06	0.07	0.03	0.07	0.08	0.04	0.07	0.07
LOI	0.58	0.63	0.49	0.21	0.00	0.00	0.00	0.53	0.00	0.00
Rb (ppm)	2.57	1.56	7.96	1.85	1.97	1.37	4.07	2.30	1.43	3.99
Sr	103.04	216.73	58.81	130.31	67.63	56.45	81.33	126.49	104.61	148.73
Y	17.88	14.45	18.61	17.90	16.25	17.22	13.73	16.63	15.98	21.61
Zr	50.38	52.17	60.70	63.84	59.64	54.74	31.32	60.63	59.96	65.19
Nb	4.23	2.50	2.09	2.08	2.08	2.78	1.98	2.94	2.55	2.69
Ba	15.93	6.24	78.62	37.29	25.83	5.40	17.49	33.85	22.75	27.83
La	6.50	4.64	4.98	6.75	4.21	3.64	2.77	5.70	6.11	4.66
Ce	15.60	12.44	13.48	16.93	11.65	8.67	6.79	15.04	15.82	13.32
Pr	2.49	1.59	2.19	2.21	1.74	1.26	1.09	2.07	2.43	1.88
Nd*	9.00	7.32	8.38	8.44	7.59	6.50	4.44	10.31	9.36	9.05
Sm*	2.59	2.15	2.50	2.40	2.31	2.04	1.41	2.79	2.54	2.89
Eu	0.90	0.63	0.93	1.04	0.83	0.66	0.54	0.66	1.08	0.90
Gd	3.80	2.71	3.47	3.34	3.21	2.58	2.23	2.89	3.43	3.93
Tb	0.55	0.38	0.58	0.55	0.50	0.44	0.38	0.44	0.55	0.63
Dy	3.87	2.49	3.76	3.51	3.33	2.75	2.55	2.76	3.47	4.13
Ho	0.76	0.49	0.72	0.69	0.66	0.61	0.54	0.52	0.66	0.84
Er	2.14	1.39	2.08	1.96	1.78	1.80	1.59	1.49	1.92	2.36
Tm	0.28	0.19	0.28	0.26	0.25	0.25	0.21	0.20	0.26	0.32
Yb	1.80	1.31	1.74	1.74	1.63	1.62	1.46	1.24	1.67	2.04
Lu	0.28	0.20	0.27	0.26	0.23	0.23	0.20	0.18	0.25	0.31
Hf	2.07	1.49	1.97	2.16	1.98	1.28	1.07	1.33	2.03	2.06
Ta	0.28	0.37	0.21	0.24	0.99	0.68	0.67	0.29	0.33	0.35
Pb	3.39	7.43	3.18	5.02	3.01	2.77	3.85	3.67	4.32	11.01
Th	0.83	0.39	0.67	0.78	0.81	0.46	0.16	0.69	0.75	0.59
U	0.21	0.09	0.13	0.16	0.12	0.10	0.04	0.13	0.15	0.12
La/Sm)N	1.6	1.4	1.2	1.8	1.1	1.1	1.2	1.3	1.5	1.0
Gd/Yb)N	1.7	1.7	1.6	1.6	1.6	1.3	1.2	1.9	1.7	1.6

Major elements given as weight percent of oxide. Trace elements given as ppm.
Major element analyses normalized to 100% - LOI for intercomparisons
* Trace element abudances determined by isotope dilution
Selected elements were normalized to the chondritic values of McDonough and Sun (1995).

Table S2

Major (%) and trace (ppm) element data for Garbenschiefer amphibolites of the Isua Greenstone Belt

	175552	242671A	70003	242690B	175554	70023	175561	242691B	242674B	175551	242719B	242716A	175559
SiO_2 (%)	49.61	50.53	49.01	52.56	49.85	44.94	48.95	47.17	48.58	46.10	45.79	48.12	47.06
Al_2O_3	17.54	19.26	19.41	16.99	18.04	18.89	19.14	17.69	18.04	15.94	16.65	17.88	16.33
Fe_2O_3T	11.04	10.69	9.89	10.31	10.95	8.77	10.17	9.53	10.52	11.25	10.92	9.39	11.46
MgO	11.34	7.03	10.16	10.27	10.45	11.71	7.79	12.07	12.84	11.65	13.35	12.54	11.30
CaO	7.93	9.18	7.52	5.95	7.84	9.33	8.73	10.57	5.28	11.72	8.84	7.63	11.27
Na_2O	1.00	1.36	2.07	1.42	1.30	2.14	3.66	1.05	0.18	1.02	1.07	0.10	0.99
K_2O	0.03	0.03	0.06	0.11	0.07	0.06	0.00	0.14	1.23	0.09	0.11	0.19	0.09
TiO_2	0.32	0.33	0.23	0.25	0.32	0.14	0.31	0.25	0.24	0.22	0.22	0.24	0.25
MnO	0.23	0.20	0.15	0.17	0.22	0.10	0.18	0.18	0.20	0.21	0.21	0.15	0.24
P_2O_5	0.04	0.05	0.02	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.03	0.11	0.03	0.03	0.02
LOI	0.90	1.33	1.48	1.92	0.91	3.87	1.00	1.30	2.85	1.67	2.80	3.71	0.99
Rb (ppm)	2.110	1.592	5.744	5.507	4.254	1.059	*0.869*	*3.513*	154.841	0.743	0.882	8.868	0.827
Ba	6.822	4.606	10.087	16.687	12.093	10.675	4.000	12.496	48.620	6.355	11.039	18.949	6.862
Th	0.435	0.300	0.034	0.092	0.342	0.025	0.096	0.079	0.024	0.455	0.089	0.098	0.292
U	0.144	0.066	0.014	0.022	0.069	0.008	0.036	0.028	0.014	0.192	0.024	0.033	0.143
Nb	1.885	0.622	0.162	0.367	0.559	0.128	0.414	0.266	0.213	1.692	0.245	0.329	2.001
Ta	0.143	0.048	0.013	0.034	0.095	0.010	0.075	0.026	0.017	0.182	0.023	0.027	0.130
La	2.085	1.980	0.524	0.597	2.072	0.571	0.895	0.640	0.467	2.249	0.545	0.778	1.277
Ce	4.618	4.466	1.025	1.441	4.499	0.956	2.375	1.602	1.012	4.862	1.371	1.897	3.125
Pb	3.355	3.537	8.913	4.836	3.263	2.134	5.700	3.454	19.063	5.090	3.667	3.166	3.736
Pr	0.644	0.644	0.169	0.230	0.647	0.136	0.393	0.249	0.164	0.634	0.214	0.284	0.490
Sr	62.463	55.583	53.350	61.414	61.010	51.131	63.743	58.097	53.917	34.704	66.117	90.416	56.738
Nd	2.853	2.974	0.845	1.169	2.923	0.625	2.156	1.217	0.973	2.770	1.098	1.472	2.398
Zr	20.300	18.695	3.740	8.124	18.332	2.986	8.249	5.228	4.361	9.556	2.033	2.522	14.602
Hf	0.637	0.599	0.209	0.295	0.573	0.168	0.319	0.238	0.159	0.372	0.103	0.141	0.558
Sm	0.765	0.870	0.302	0.435	0.810	0.209	0.875	0.426	0.419	0.741	0.405	0.496	0.754
Eu	0.210	0.282	0.182	0.141	0.199	0.196	0.221	0.285	0.094	0.320	0.130	0.189	0.266
Gd	1.183	1.302	0.646	0.862	1.263	0.424	1.633	0.787	0.883	1.179	0.781	0.958	1.270
Tb	0.224	0.235	0.133	0.175	0.228	0.084	0.328	0.158	0.182	0.222	0.163	0.198	0.239
Dy	1.841	1.951	1.132	1.513	1.869	0.767	2.733	1.326	1.514	1.772	1.456	1.632	1.985
Y	13.214	13.898	8.238	11.497	13.617	5.812	18.701	9.521	11.435	13.370	11.406	12.388	14.171
Ho	0.454	0.474	0.281	0.386	0.464	0.198	0.650	0.336	0.395	0.458	0.395	0.430	0.503
Er	1.510	1.584	0.944	1.322	1.570	0.665	2.124	1.096	1.301	1.546	1.370	1.441	1.650
Tm	0.245	0.253	0.159	0.211	0.244	0.109	0.331	0.177	0.209	0.252	0.218	0.229	0.258
Yb	1.751	1.747	1.130	1.454	1.715	0.809	2.230	1.176	1.472	1.898	1.525	1.580	1.813
Lu	0.277	0.276	0.168	0.234	0.272	0.125	0.336	0.177	0.223	0.322	0.219	0.239	0.277
La/Sm)N	1.7	1.4	1.1	0.9	1.6	1.7	0.6	0.9	0.7	1.9	0.8	1.0	1.1
Gd/Yb)N	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6	0.4	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.6

Major elements given as weight percent of oxide. Trace elements given as ppm.

Major element analyses normalized to 100% - LOI for intercomparisons.

n.a. Trace element concentration not analyzed.

Selected elements were normalized to the chondritic values of McDonough and Sun (1995).

Conclusions - Discussion

Mon travail de thèse avait deux objectifs. Le premier était de mieux caractériser la nature des hétérogénéités chimiques préservées dans le manteau terrestre au début de l'histoire de la Terre ; le second consistait à retracer l'évolution des hétérogénéités dans le manteau archéen. Ces deux thèmes de recherche ont été étudiés à travers les enregistrements géochimiques préservés dans les roches de la chaine supracrustale d'Isua située dans la partie Sud-Ouest du Groenland. Pour réaliser ce travail, des analyses géochimiques (éléments majeurs et traces) et isotopiques (^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf) de différentes séries magmatiques âgées de 3.8 à 3.3 milliards d'années ont été réalisées.

Cette étude confirme ainsi que la combinaison des différents systèmes géochimiques analysés sur les mêmes échantillons est un outil puissant pour poser des contraintes sur la composition du manteau terrestre au début de son histoire. Particulièrement le couplage des systèmes de longue vie, tels que le ^{147}Sm-^{143}Nd et le ^{176}Lu-^{176}Hf aux systèmes de courte période comme le ^{146}Sm-^{142}Nd.

1. Origine profonde de la source des laves d'Isua

Nous avons développé un protocole pour analyser les trois systèmes isotopiques ^{146}Sm-^{142}Nd, ^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf sur la même dissolution d'échantillon. Ces trois systèmes isotopiques ont été analysés sur des échantillons mafiques éoarchéens provenant d'une unité d'amphibolites du terrain Nord de chaine supracrustale d'Isua (Sud-Ouest du Groenland). Ainsi, on a pu démontrer que les systèmes de longue vie Sm-Nd et Lu-Hf étaient découplés dans la source de ces amphibolites, alors que ces deux systèmes sont généralement couplés lors des processus magmatiques à basse pression. Pour expliquer ce découplage, nous proposons que la

source des laves d'Isua avait une origine profonde (dans le manteau inférieur) et était composée majoritairement de pérovskite magnésienne (~98 %).

2. L'âge de la différenciation du réservoir des roches de 3.7 – 3.8 Ga d'Isua

Nous avons amélioré le protocole pour la purification du Nd et nous avons developpé les analyses dynamiques au TIMS afin de mesurer le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ à haute précision. Ainsi, nous avons obtenu des résultats pour des échantillons de 3.7 à 3. 8 Ga des trois unités mafiques principales qui constituent la chaîne supracrustale d'Isua (amphibolites des terrains Nord et Sud, ainsi que les amphibolites du Garbenschiefer). Tous ces échantillons ont révélé des excès en ^{142}Nd (< 20 ppm) par rapport aux roches actuelles et au standard de Nd (JNdi-1). La variation de l'abondance de l'isotope ^{142}Nd implique un fractionnement du rapport Sm/Nd avant l'extinction de l'isotope ^{146}Sm (> 4.1 Ga).

Sur la Figure 1 sont reportés les rapports $^{142}Nd/^{144}Nd$ (exprimés en $\mu^{142}Nd$) en fonction des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ des échantillons analysés lors de ce travail de thèse. Les deux rapports isotopiques ont été obtenus sur la même dissolution de chaque échantillon pour éviter une éventuelle hétérogénéité au sein de la poudre. Les excès en ^{142}Nd ne sont pas corrélés avec leurs rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$. Le coefficient de corrélation R^2 pour toutes les roches analysées est de 0.11 (Fig. 1) et les régressions donnent des pentes avec des erreurs plus élevés que la valeur de la pente elle même (Tableau 1). Ces pentes correspondent à des âges de 4.15 à 4.38 Ga avec des erreurs > 4.57 Ga. L'absence de corrélation entre le $^{142}Nd/^{144}Nd$ et le $^{147}Sm/^{144}Nd$ des roches roches mafiques d'Isua implique que ces laves se sont mises en place *après* l'extinction du système ^{146}Sm-^{142}Nd.

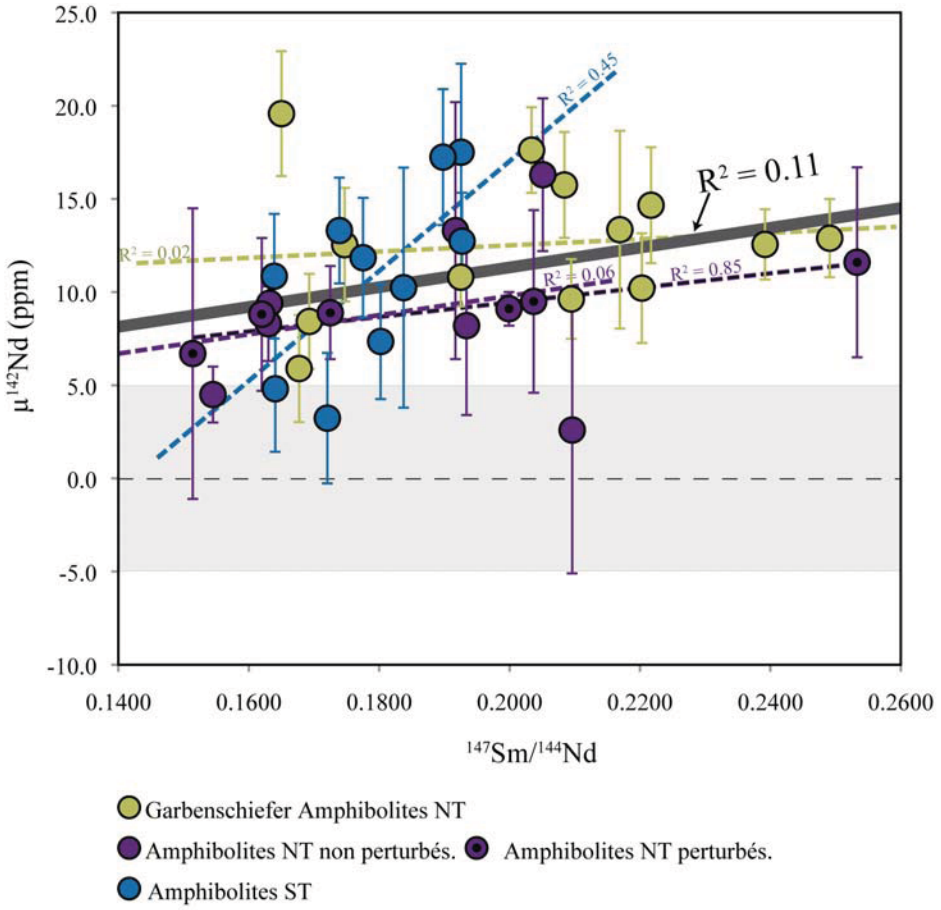

Figure 1. Rapports $^{142}Nd/^{144}Nd$ (reportés en unité $\mu^{142}Nd$ (ppm) par rapport au standard de Nd terrestre JNdi-1) de toutes les unités mafiques de 3.7-3.8 de la chaine supracrustale d'Isua, en fonction des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ obtenus sur la même dissolution de chaque échantillon. Tous les échantillons reportés ont été analysés dans le cadre de ma thèse. R^2 : coefficient de corrélation.

Tableau 1. Ages correspondants aux régressions des données de la Figure 1

Unité	Pente (± 2σ)	Age (± 2σ)
Garbenschiefer	0.00014 ± 0.00044	$4154^{+140}_{-<4568}$
Amphibolites NT (tous)	0.00031 ± 0.00031	4232^{+68}_{-4232}
Amphibolites NT (non-perturbés)	0.00080 ± 0.00110	$4325^{+85}_{-<4567}$
Amphibolites ST	0.00140 ± 0.00150	$4380^{+100}_{-<4567}$

Les échantillons montrent des excès en $^{142}Nd < 20$ ppm par rapport aux roches actuelles et standard de Nd terrestre, avec une moyenne pondérée de +10 ± 1 ppm (erreur 2σ pondérée, qui tient en compte les erreurs analytiques de chaque échantillon). Cependant, il y a des échantillons

qui montrent des valeurs un peu plus basses, jusqu'à des excès qui ne sont pas résolus de l'erreur analytique sur le standard. Puisque après l'extinction du ^{146}Sm le rapport ^{142}Nd/^{144}Nd n'est pas affecté par des processus de différenciation le « bruit » observé peut être dû à une altération légère de la signature isotopique par métasomatisme avec des fluides dont la composition en ^{142}Nd serait non-radiogénique.

En conclusion, les excès en ^{142}Nd détectés sur les échantillons archéens de la chaîne d'Isua prouvent que le manteau terrestre a connu un épisode de différenciation à l'Hadéen (*avant* l'extinction du ^{146}Sm). Ce réservoir, qui a été appauvri en éléments incompatibles précocement, n'a pas été rémélangé au reste du manteau par convection mantellique jusqu'à l'Archéen. L'absence de corrélation entre le ^{142}Nd/^{144}Nd et le ^{147}Sm/^{144}Nd reflète que l'échantillonnage de ce réservoir se fait *après* l'extinction du ^{146}Sm. Le couplage des systèmes Sm-Nd de courte vie et de longue période (^{146}Sm-^{142}Nd et ^{147}Sm-^{143}Nd) a également permis de calculer l'âge de la différenciation de cette source à environ 100 millions d'années après le début de l'accrétion terrestre (Annexe 1).

3. Mise en évidence d'un réservoir enrichi formé à l'Hadéen

Nous avons détecté des déficits en ^{142}Nd dans des échantillons des dykes d'Ameralik (région d'Isua, Sud-Ouest du Groenland) que l'on a daté à ~3.4 Ga. Ces déficits sont des reliques d'un composant enrichi en éléments incompatibles et formé à l'Hadéen. Les anomalies positives en ^{142}Nd antérieurement détectées dans les amphibolites d'Isua (Boyet and Carlson, 2006 ; Caro et al., 2006 ; Rizo et al., 2011) impliquent que leur source a été appauvrie en éléments incompatibles à l'époque hadéenne. Toutefois, le réservoir complémentaire enrichi restait encore à trouver. Les caractéristiques du composant enrichi détecté dans les dykes d'Ameralik correspondent au réservoir complémentaire manquant. Ce composant aurait pu être une protocroûte ou un réservoir mantellique, tous les deux formés dans les premiers 100 Ma de l'histoire de la Terre. Le premier cas suggère la présence d'une croûte mafique à ~ 4.47 Ga, isolée de la convection mantellique. Le deuxième cas suggère que des produits de différenciation précoce soient toujours présents dans le manteau terrestre à 3.4 Ga.

Nous avons également mis en évidence une contamination de la signature en ^{142}Nd pour les dykes noritiques d'Ameralik. Cette contamination souligne l'importance de réaliser une étude géochimique complète des échantillons afin d'interpréter les résultats obtenus pour le système de courte-vie ^{146}Sm-^{142}Nd.

4. Dynamique du manteau au cours du temps

L'étude du système ^{146}Sm–^{142}Nd des échantillons provenant du même secteur mais d'âges différents (3.3 Ga, 3.4 Ga, 3.7 Ga et 3.8 Ga) a apporté des informations précieuses sur la dynamique du manteau terrestre à l'Archéen. Les données isotopiques obtenues montrent que tandis que les produits de différenciation précoce sont encore présents dans le manteau terrestre à 3.4 Ga, ces hétérogénéités semblent avoir disparues et donc avoir été remelangées au reste du manteau à 3.3 Ga. Les anomalies en ^{142}Nd détectées dans les échantillons de 3.4 Ga proviennent probablement d'un fractionnement Sm/Nd produit très précocement et seraient donc les témoins de la cristallisation de l'océan magmatique. Dans ce cas, les hétérogénéités créées précocement auraient survécues au mélange convectif pendant plus d'un milliard d'années. Ceci contredit les modèles dynamiques qui soutiennent que la convection mantellique était plus vigoureuse à cette époque puisque le manteau était plus chaud. Alternativement, les anomalies en ^{142}Nd détectés dans les échantillons à 3.4 Ga pourraient être des reliques d'une croûte mafique hadéenne. Cette croûte aurait ensuite été subductée dans le manteau. L'initiation de la tectonique des plaques récemment proposée autour de 3.2 Ga est en bon accord avec nos résultats (Dhuime et al., 2012; Naeera et al., 2012; Shirey and Richardson, 2011; van Kranendonk et al., 2009).

5. La composition de la Terre silicatée après l'homogénéisation des hétérogénéités précoces

Nous avons observé que le mélange des réservoirs enrichis et appauvris dans le premier milliard d'année de l'histoire de la Terre a laissé un manteau avec un rapport Sm/Nd plus élevé que les chondrites. Cette observation est en accord avec l'hypothèse que la Terre ait évolué

précocement avec un rapport Sm/Nd plus élevé que les chondrites. Cette thèse ne permet cependant pas d'apporter des contraintes supplémentaires sur les deux modèles proposés : 1) le rapport Sm/Nd de la Terre résulte de processus produits sur les corps constitutifs de la Terre (Caro and Bourdon, 2012) ou alternativement 2) que la Terre ait connu un événement majeur de différenciation et qu'il existe un réservoir enrichi isolé de la convection mantellique depuis sa formation (Boyet and Carlson, 2005).

En conclusion, ce travail de thèse a apporté des informations précieuses sur les caractéristiques des réservoirs mantelliques formés précocement, le recyclage des hétérogénéités chimiques dans le manteau Archéen et la possibilité d'un changement dans le dynamisme du manteau autour de ~ 3.3 Ga.

Perspectives

1. Développements analytiques

La haute précision requise pour les analyses isotopiques du ^{142}Nd nécessite une séparation chimique parfaite ainsi que l'optimisation des techniques de spectrométrie de masse. Dans notre protocole analytique au TIMS, le temps d'acquisition est d'environ 5 heures. Pour une attaque classique (100-200 mg), l'échantillon peut en général être mesuré au moins deux fois. Nous avons pu réaliser, en collaboration avec l'ENS de Lyon, des mesures des rapports isotopiques du Nd incluant le rapport ^{142}Nd/^{144}Nd avec le spectromètre de masse de haute résolution MC-ICPMS Nu 1700. L'avantage majeur d'un spectromètre de masse à source plasma est le temps réduit pour une acquisition. Le temps d'acquisition était de 40 minutes au lieu de 5 heures au TIMS et nous avons obtenu une reproductibilité externe de 8.5 ppm (2σ, n=21, Fig. 1). Bien que cette précision ne soit pas suffisante pour détecter des anomalies de 10 ppm, le développement des mesures isotopiques sur cet instrument est encourageant. En corrigeant de la dérive instrumentale visible sur la Figure 1, la reproductibilité serait quasiment équivalente à celle du TIMS. Les mesures au MC-ICPMS pourraient être une avancée importante qui permettrait d'économiser du temps lors de l'acquisition de données en ^{142}Nd. Nos premiers tests mériteraient d'être poursuivis puisque la quantité de solution nécessaire à une mesure durant 40 minutes est très importante et les échantillons faiblement concentrés (ex. chondrites) ne peuvent pas être mesurés sur une si longue durée.

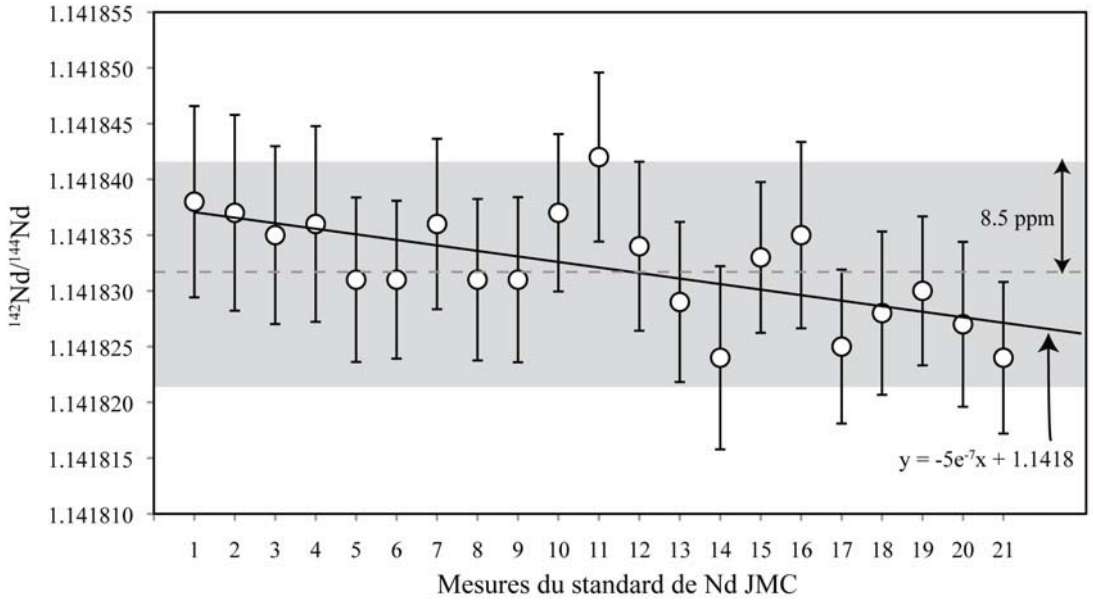

Figure 1. Mesures isotopiques du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ sur le MC-ICPMS Nu1700 de l'ENS Lyon.

2. La différenciation précoce terrestre : un phénomène globale ?

Les anomalies en ^{142}Nd mesurées au cours de ce travail de thèse dans les échantillons provenant de la chaine supracrustale d'Isua (ISB, Sud-Ouest du Groenland) confirment qu'un évènement de différenciation précoce s'est déroulé au cours des premiers 100 Ma de l'histoire de la Terre. Ces anomalies ont été détectées dans les roches provenant des terrains Nord et Sud de l'ISB, récemment interprétés comme étant tectoniquement juxtaposés. Cette interprétation de l'ISB sous-entend que les terrains Nord et Sud étaient séparés géographiquement, impliquant ainsi que la différenciation précoce ait eu une étendue importante, sinon globale.

Toutefois, il existe encore peu de terrains étudiés pour le système ^{146}Sm-^{142}Nd (Fig. 2). Les signatures d'une différentiation précoce de la Terre Silicatée, ailleurs qu'au Groenland, ont été seulement retrouvées dans les roches de ~ 3.7 Ga provenant du complexe de Narryer (Australie, Bennett et al., 2007) et dans les roches chaine de Nuvvuagittuq (Canada, O'Neil et al., 2008 ; O'Neil et al., 2012). Les déficits en ^{142}Nd détectés dans la chaine de Nuvvuagittuq sont corrélés positivement aux $^{147}Sm/^{144}Nd$ et la régression sur cette corrélation est interprété comme

une isochrone donnant à ces échantillons un âge de ~ 4.4 Ga (O'Neil et al., 2008 ; O'Neil et al., 2012).

Il serait nécessaire d'étudier le système ^{146}Sm-^{142}Nd sur des échantillons provenant d'autres terrains archéens pour pouvoir estimer l'extension de la différentiation précoce du manteau. Le découplage des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf dans les amphibolites du terrain Nord d'Isua suggère également un évènement de différenciation planétaire, puisque les fractionnements chimiques pourraient avoir été formés profondément dans le manteau (Rizo et al., 2011). Au contraire, la source des roches d'Acasta ne présente pas ce découplage des systèmes isotopiques (Scherer et al., 2010) et le seul échantillon de ce secteur analysé pour le ^{142}Nd n'a pas révélé d'anomalie (Caro et al., 2006).

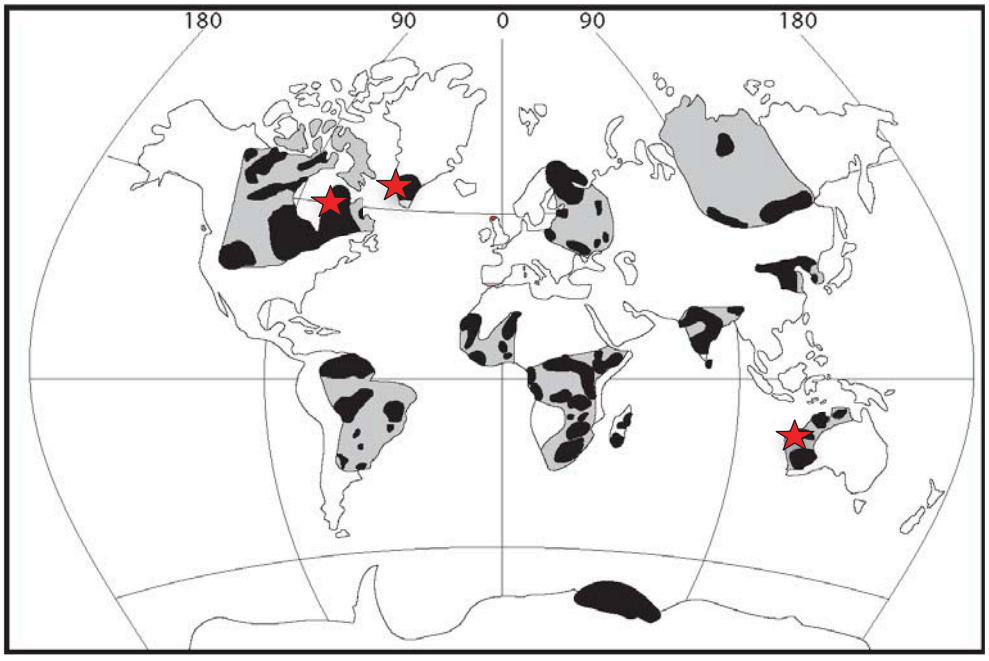

Figure 2. Terrains qui ont révélé des variations de l'isotope ^{142}Nd (étoiles). En noire : terrains archéens qui affleurent ; en gris : terrains recouverts par des formations sédimentaires. Image modifiée à partir de Condie (1981) et Goodwin (1991).

3. La dynamique du manteau au cours du temps étudiée par d'autres systèmes isotopiques

Les précieuses informations obtenues sur la dynamique précoce terrestre grâce au système isotopique ^{146}Sm-^{142}Nd peuvent être appuyées et complémentées par d'autres systèmes de courte période tels le ^{182}Hf-^{182}W et le ^{53}Mn-^{53}Cr.

Les nombreux cratères lunaires datés autour de ~ 3.9 Ga témoignent d'un épisode intense de bombardement météoritique qui a dû également affecter la Terre. La valeur ε^{182}W pour les chondrites est de ~ -2 (exprimé relativement au standard de W terrestre x 10^4). De ce fait, l'incorporation du matériel météoritique lors de cette accrétion tardive devrait baisser le rapport ^{182}W/^{183}W des échantillons mantelliques (ε^{182}W=0 par convention) par rapport à la valeur du manteau primitif. Des études récentes des isotopes du W dans les échantillons de ~ 3.8 Ga d'Isua (Sud-Ouest du Groenland) ont révélé des anomalies positives résolues en ^{182}W par rapport au standard de W terrestre (Willbold et al., 2011). Les auteurs interprètent ces excès en ^{182}W comme étant la signature du manteau primitif avant l'apport météoritique. Ceci implique donc que la source des laves d'Isua a été épargnée de l'apport météoritique et suggère le mélange imparfait du matériel accrété tardivement dans le manteau. Cette suggestion est en accord avec cette thèse, qui propose que la source des laves d'Isua a survécu au mélange par convection mantellique pendant plus d'un milliard d'années.

Alternativement, les anomalies positives en ^{182}W peuvent être interprétées de la même façon que les anomalies positives en ^{142}Nd. Le ^{182}Hf s'est désintégré avec une demi-vie courte (8.9 Ma) en ^{182}W et donc un fractionnement Hf/W précoce conduira à modifier la composition isotopique du ^{182}W. Le W est plus incompatible que l'Hf lors des processus de fusion/cristallisation fractionnée, et donc les anomalies positives en ^{182}W indiquent que la source a évolué avec un rapport Hf/W élevé. Les anomalies positives en ^{182}W détectées dans les roches de Kostomuksha sont interprétées comme des produits de différentiation précoce qui ont survécu au mélange convectif jusqu'à 2.8 Ga (Touboul et al., 2012).

Les météorites primitives et différenciées ont des variations en ^{53}Cr et ^{54}Cr par rapport à la valeur terrestre. Le ^{53}Mn s'est désintégré avec une demi-vie très courte (3.7 Ma) en ^{53}Cr, ce qui

explique les variations en ^{53}Cr observées notamment dans les achondrites. Par contre, les échantillons terrestres ont tous le même $^{53}Cr/^{52}Cr$ puisque les évènements de différenciation sur Terre se sont déroulés après l'extinction du ^{53}Mn. Ainsi, les météorites ont des excès en ^{53}Cr par rapport aux échantillons terrestres (Trinquier et al., 2008). Le cas de l'isotope ^{54}Cr est différent. Les excès et les déficits de l'isotope ^{54}Cr mesurés dans les météorites par rapport à la valeur terrestre reflètent la répartition hétérogène de cet isotope dans le système solaire (Trinquier et al., 2007; Qin et al., 2010). Ainsi, des variations isotopiques en Cr (^{53}Cr ou ^{54}Cr) mesurées dans les échantillons terrestres reflèteraient directement un apport météoritique. De cette façon, des données en ^{53}Cr et en ^{54}Cr dans les échantillons de ~ 3.8 Ga d'Isua pourraient donner des arguments indépendants permettant de favoriser un de deux modèles proposés : 1) si la source des échantillons porteurs des anomalies en ^{182}W a été isolée sans incorporer le matériel lié au bombardement météoritique tardif, ou 2) si les excès en ^{182}W reflètent une différenciation avant l'extinction du ^{182}Hf (modèles de Willbold et al., 2011 et Touboul et al., 2012, respectivement).

En outre, la comparaison des données obtenues en ^{142}Nd pendant cette thèse avec des données en ^{182}W, ^{53}Cr et ^{54}Cr pour les échantillons de 3.8 à 3.3 Ga peut apporter des contraintes supplémentaires sur la composition du manteau Archéen et son évolution au cours du temps. Ces informations nous permettraient d'étudier plus finement la dynamique mantellique terrestre au cours du temps et ainsi poser des contraintes fortes qui pourront notamment servir aux modélisations numériques s'intéressant à la dynamique du manteau au début de l'Archéen.

Le couplage des analyses isotopiques en Cr et en W pour les échantillons de 3.8 à 3.3 Ga d'Isua étudiés en ^{142}Nd pendant ma thèse est un projet qui sera réalisé en collaboration avec Richard Carlson, Linda Elkins-Tanton et Richard Walker (DTM, Washington D.C. et UMD, Maryland) pendant mon post-doctorat qui débutera à l'automne 2012.

Références bibliographiques

A

Albarede, F., (1995). *Geochemistry : An Introduction*. Cambridge Univ. Press., 554 pp.

Albarede, F., Blichert-Toft, J., Frei, R., and Rosing, M., 2001. Reply to the Comment by Igor M. Villa, Balz S. Kamber, and Thomas F. Nägler on "The Nd and Hf isotopic evolution of the mantle through the Archean. Results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birminian terranes of West Africa". *Geochim. Cosmo. Acta* **65**, 2023 - 2025.

Allaart, J. H., 1976. The pre-3760 m.y. old supracrustal rocks of the Isua area, central West Greenland, and the associated occur- rence of quartz-banded ironstone. in : *Windley, B.F. (ed.): The early history of the Earth*, 177-189.

Allègre, C. J., Poirier, J. P., Humler, E., and Hofmann, A. W., 1995c. The chemical composition of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **134**, 515-526.

Andreasen, R. and Sharma, M., 2006. Solar Nebula heterogeneity in p-process samarium and neodynium isotope. *Science* **314**, 806-809.

Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K. V., and Viladkar, S. G., 2008. Where on Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth Planet . Sci. Lett.* **266**, 14-28.

B

Baadsgaard, H., Nutman, A. P., and Bridgwater, D., 1986. Geochronology and isotopic variation of the early Archean Amitsoq gneisses of the Isukasia area, southern West Greenland. *Geochim. Cosmo. Acta* **50**, 2173-2183.

Baadsgaard, H., Nutman, A. P., Bridgwater, D., Rosing, M., McGregor, V. R., and Allaart, J. H., 1984. The zircon geochronology of the Akilia association and Isua supracrustal belt, West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **68**, 221-228.

Bennett, V. C., Brandon, A. D., and Nutman, A. P., 2007. Coupled ^{142}Nd-^{143}Nd isotopic evidence for hadean mantle dynamics. *Science* **318**, 1907-1910.

Blichert-Toft, J. and Albarède, F., 1994. Short-lived chemical heterogeneities in the Archean mantle with implications for mantle convection. *Science* **263**, 1593-1596.

Blichert-Toft, J. and Albarède, F., 1997. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**, 243-258.

Blichert-Toft, J., Albarède, F., Rosing, M., Frei, R., and Bridgwater, D., 1999. The Nd and Hf isotopic evolution of the mantle through the Archean. Results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birimian terranes of West Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3901-3914.

Blichert-Toft, J., Chauvel, C., and Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**, 248-260.

Boak, J. L. and Dymek, R. F., 1982. Metamorphism of the ca. 3800 Ma supracrustal rocks at Isua, West Greenland: implications for early Archean crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **59**, 155-176.

Bouvier, A., Vervoort, J. D., and Patchett, P. J., 2008. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilbrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48-57.

Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., and Albarède, F., 2003. ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 427-442.

Boyet, M. and Carlson, R. W., 2005. ^{142}Nd Evidence for Early (>4.53 Ga) Global Differentiation of the Silicate Earth. *Science* **309**, 576-581.

Boyet, M. and Carlson, R. W., 2006. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm-^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**, 254-268.

C

Carlson, R. W., Boyet, M., and Horan, M. F., 2007. Chondrite Barium, Neodymium, and Samarium isotopic heterogeneity and Early Earth Differentiation. *Science* **316**, 1175-1178.

Carlson, R. W. and Shirey, S. B., 1988. Magma oceans, ocean ridges, and continental crust : relative roles in mantle differentiation. *Abstracts for the Conference on the Origin of the Earth* **681**, 13-14.

Carlson, R. W. and Silver, P. G., 1988. Incompatible element enriched and depleted reservoirs in the Earth: The possible importance of the lower mantle. *EOS* **69**, 494.

Caro, G. and 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.

Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L., and Moorbath, S., 2003. ^{146}Sm-^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* **423**, 428-432.

Caro, G., Bourdon, B., Birck, J. L., and Moorbath, S., 2006. High precision ^{142}Nd/^{144}Nd measurements in terrestrial rocks: constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 164-191.

Caro, G., Bourdon, B., Wood, B. J., and Corgne, A., 2005. Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. *Nature* **436**, 246-249.

Chase, C. G. and Patchett, P. J., 1988. Stored mafic/ultramafic crust and early Archean mantle depletion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **91**, 66-72.

Cipriani, A., Bonatti, E., and Carlson, R. W., 2011. Nonchondritic ^{142}Nd in suboceanic mantle peridotites. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **12**, 1-8.

Coltice, C. and Schmalzl, J., 2006. Mixing time in the mantle of the early Earth derived from 2-D and 3-D numerical simulations of convection. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L23304.

Compston, W., Kinny, P. D., Williams, I. S., and Foster, J. J., 1986. The age and Pb loss behaviour of zircons from the Isua supracrustal belt as determined by ion microprobe. *Earth Planet. Sci. Lett.* **80**, 71-81.

Crowley, J. L., 2003. U-Pb geochronology of 3810-3630 Ma granitoid rocks south of the Isua greenstone belt, southern West Greenland. *Precambrian Research* **126**, 235-257.

Crowley, J. L., Myers, J. S., and Dunning, G. R., 2002. Timing and nature of multiple 3700 - 3600 Ma tectonic events in intrusive rocks north of the Isua greenstone belt, southern West Greenland. *Geological Society of America* **114**, 1311 - 1325.

D

DePaolo, D. J., 1983. The mean life of continents: estimates of continent recycling rates from Nd and Hf isotopic data and implications for mantle structure. *Geophys. Res. Letters* **10**, 705-708.

DePaolo, D. J., 1988. *Neodymium isotope geochemistry. An introduction*. Springer-Verlag, Berlin, 187pp.

DePaolo, D. J. and Wasserburg, G. J., 1976a. Nd isotopic varaitions and petrogenetic models. *Geophys. Res. Lett.* **3**, 249-252.

DePaolo, D. J. and Wasserburg, G. J., 1976b. Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}Nd/^{144}Nd$. *Geophys. Res. Lett.* **3**, 743-746.

DePaolo, D. J. and Wasserburg, G. J., 1979. Sm-Nd age of the Stillwater complex and the mantle evolution curve for neodymium. *Geochim. Cosmo. Acta* **43**, 999-1008.

Dhuime, B., Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A., and Storey, C. D., 2012. A change in geodynamics of continental growth 3 billion years ago. *Science* **335**, 1334-1336.

Dymek, R. F., Brothers, S. C., and Schiffries, C. M., 1988. Petrogenesis of ultramafic metamorphic rocks from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland. *Journal of Petrology* **29**, 1353-1397.

F

Fitoussi, C. and Bourdon, B., 2012. Silicon isotope evidence against an enstatite chondrite earth. *Science* **335**, 1477-1480.

Friend, C. R. L. and Nutman, A. P., 2005. Complex 3670 - 3500 Ma orogenic episodes superimposed on juvenile crust accreted between 3850 - 3690 Ma, Itsaq Gneiss Complex, southern West Greenland. *Journal Geology* **113**, 375 - 398.

G

Galer, S. J. and Goldstein, S. L., 1991. Early mantle differentiation and its thermal consequences. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 227-239.

Gannoun A., Boyet M., Rizo H., and A., E. G., 2011. ^{146}Sm–^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula. *PNAS* **108**, 7693-7697.

Gill, C. O. and Bridgwater, D., 1976. The ameralik dykes of west Greenland, the earliest known basaltic rocks intruding stable continental crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **29**, 276-282.

Gill, R. C. O., Bridgwater, D., and Allaart, J. H., 1981. The geochemistry of the earliest known basic metavolcanic rocks, West Greenland: A preliminary investigation. *Spec. Publ. Geol. Soc. Aust.* **7**, 313-325.

Godfrey, L. V., White, W. M., and Salters, V. J. M., 1996. Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3995-4006.

Grimes, S. W. and Dunning, G. R., 2002. A 3714 Ma pluton intruding the Isua greenstone belt, southwest Greenland : the world's oldest volcano - sedimentary section (or, at least part of it) gets older. *Geological Society of America 2002 Annual meeting*, 365.

Grossman, L. and Larimer, J. W., 1974. Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys. Space Phys.* **12**, 71-101.

Gruau, G., Nutman, A., and Jahn, B. M., 1986. Significance of the Sm-Nd isotopic systematics of the Akilia Association. Lunar and Planetary Institute, 3303 NASA Road 1, Houston, TX 77058.

Gruau, G., Rosing, M., Bridgwater, D., and 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.

H

Hamilton, P. J., O'Nions, R. K., Bridgwater, D., and Nutman, A., 1983. Sm-Nd studies of Archaean metasediments and metavolcanics from West Greenland and their implications for the Earth's early history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **62**, 263-272.

Hamilton, P. J., O'Nions, R. K., Evensen, N. M., Bridgwater, D., and Allaart, J. H., 1978. Sm-Nd isotopic investigations of Isua supracrustals and implications for mantle evolution. *Nature* **272**, 41-43.

Hanmer, S., Hamilton, M. A., and Crowley, J. L., 2002. Geochronological constraints on Paleoarchean thrust-nappe and Neoarchean accretionary tectonics in southern West Greenland. *Tectonophysics* **350**, 255-271.

Harper, C. L. and Jacobsen, S. B., 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.

Harper, J., C.L., Nyquist, L. E., Bansal, B., Wiesmann, H., and Shih, C.-Y., 1995. Rapid accretion and early differentiation of Mars indicated by ^{142}Nd/^{144}Nd in SNC meteorites. *Science* **267**, 213-217.

J

Jackson, M. and Carlson, R. W., 2012. Homogeneous superchondritic ^{142}Nd/^{144}Nd in the mid-ocean ridge basalt and ocean island basalt mantle. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **13**, 10 pp.

Jacobsen, S. B. and Dymek, R. F., 1988. Nd and Sr isotope systematics of clastic metasediments from Isua, West Greenland: identification of pre-3.8 Ga differentiated crustal components. *J. Geophys. Res.* **93**, 338-354.

Jacobsen, S. B. and Wasserburg, G. J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **50**, 139-155.

Javoy, M., 1995. The integral enstatite chondrite model of the Earth. *J Geophys. Res. Lett.* **22**, 2219-2222.

K

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., and Yokoyama, A., 2012. A shorter ^{146}Sm half-life measured and implications for ^{146}Sm-^{142}Nd chronology in the Solar System. *Science* **335**, 1614-1617.

L

Lugmair, G. W. and Marti, K., 1978. Lunar initial $^{143}Nd/^{144}Nd$; differential evolution of the lunar crust and mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **39**, 349-357.

M

McCulloch, M. T. and Bennett, V. C., 1993. Evolution of the early Earth: constraints from ^{143}Nd-^{142}Nd isotopic systematics. *Lithos* **30**, 237-255.

McCulloch, M. T., Rosman, K. J. R., and De Laeter, J. R., 1977. The isotopic and elemental abundance of ytterbium in meteorites and terrestrial samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 1703-1707.

McKelvey, B. A., 1994. Marine geochemistry of zirconium and hafnium. *Ph.D. thesis* **Univ. British Columbia**, 125 pp.

Michard-Vitrac, A., Lancelot, J., and Allègre, C. J., 1977. U-Pb ages on single zircons from the early Precambrian rocks of West Greenland and the Minnesota River Valley. *Earth Planet. Sci. Lett.* **35**, 449-453.

Morris, J. D. and Hart, S. R., 1983. Isotopic and incompatible element constraints on the genesis of island arc volcanics from Cold Bay and Amak Island, Aleutians, and implications for mantle structure. *Geochim. Cosmo. Acta* **47**, 2015-2030.

Murphy, D. T., Brandon, A. D., Debaille, V., Burguess, R., and Ballentine, C., 2010. In search of a hidden long-term isolated sub-chondritic $^{142}Nd/^{144}Nd$ reservoir in the deep mantle: Implications for the Nd isotope systematics of the Earth. *Geochim. Cosmo. Acta* **74**, 738-750.

Myers, J. S., 2001. Protoliths of the 3.8-3.7 Ga Isua greenstone belt, West Greenland. *Precambrian Research* **105**, 129-141.

N

Naeraa, T., Scherstén, A., Rosing, M. T., Kemp, A. I. S., Hoffmann, J. E., Kokfelt, T. F., and Whitehouse, M. J., 2012. Hafnium isotope evidence for a transition in the dynamics of continental growth 3.2 Gyr ago. *Nature* **485**, 627-630.

Nielsen, S. G., Baker, A. J., and Krogstad, E. J., 2002. Petrogenesis of an early Archean (3.4 Ga) norite dyke, Isua, West Greenland: evidence for early Archean crustal recycling? *Precambrian Research* **118**, 133-148.

Nutman, A. P., 1986. The early Archaean to Proterozoic history of the Isukasia area, southern West Greenland. *Rapp. Grønlands Geol. Unders.* **154**, 5-80.

Nutman, A. P., 2002. Evidence for 3650 - 3600 Ma assembly of the northern end of the Itsaq Gneiss Complex, Greenland : implication for early Archean tectonics. *Tectonics 21*.

Nutman, A. P., Allaart, J. H., Bridgwater, D., Dimroth, E., and Rosing, M., 1984. Stratigraphic and geochemical evidence for the depositional environment of the Early Archaean Isua supracrustal belt, southern West Greenland. *Precamb. Res.* **25**, 365-396.

Nutman, A. P. and Friend, C. R., 2007. Comment on "A vestige of Earth's oldest ophiolite". *Science* **318**, 746.

Nutman, A. P. and Friend, C. R. L., 2009. New 1:20,000 geological maps, synthesis and history of investigation of the Isua supracrustal belt and adjacent orthogneisses, southern West Greenland: a glimpse of Eoarchean crust formation and orogeny. *Precamb. Res.* **172**, 189-211.

Nutman, A. P., Friend, C. R. L., Bennett, V. C., and McGregor, V. R., 2004. Dating of Ameralik dike swarms of the Nuuk district, southern West Greenland: mafic intrusion events starting from 3510 Ma. *J. Geol. Soc. London* **161**, 421-430.

Nyquist, L. E., Wiesman, H., Bansal, B., Shih, C.-Y., Keith, J. E., and Harper, C. L., 1995. ^{146}Sm-^{142}Nd formation interval for the lunar mantle material. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2817-2837.

O

O'Neil, J., Carlson, R. W., Francis, D., and Stevenson, R. K., 2008. Neodymium-142 evidence for hadean mafic crust. *Science* **321**, 1828-1831.

O'Neil, J., Carlson, R. W., Paquette, J. L., and Francis, D., accepted. Formation Age and Metamorphic History 1 of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt. *Precambrian Research*.

O'Neill, H. S. C. and Palme, H., 2008. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Engl. Sci.* **366**, 4205-4238.

O'Nions, R. K., Hamilton, P. J., and Evensen, N. M., 1977. Variations in $^{143}Nd/^{144}Nd$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ in oceanic basalts. *Earth Planet . Sci. Letters* **34**, 13-22.

P

Palme, H. and H.ST.C, O. N., 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition, in The Mantleand Core (ed. R.W. Carlson). In: Holland, H. D. and Turekian, K. K. Eds.), *Vol. 2 Treatrise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford.

Patchett, P. J. and Chase, C. G., 1988. Stored mafic/ ultramafic crust and early Archean mantle depletion. *EOS* **69**, 516.

Patchett, P. J. and Tatsumoto, M., 1980c. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* **75**, 263-267.

Pin, C. and Santos Zalduegui, J. F., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of cilicate rocks. *Analytica Chimica Acta* **339**, 79-89.

Polat, A. and Hoffmann, A. W., 2003. Alteration and geochemical patterns in the 3.7-3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland. *Precambrian Research* **126**, 197-218.

Polat, A., Hofmann, A. W., and Rosing, M., 2002. Boninite-like volcanic rocks in the 3.7-3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland: Geochemical evidence for intra-oceanic subduction zone processes in the early Earth. *Chem. Geol.* **184**, 231-254.

Q

Qin, L., Carlson, R. W., and Conel, M. O. D. A., 2011. Correlated nucleosynthetic isotopic variability in Cr, Sr, Ba, Sm, Nd and Hf in Murchison and QUE 97008. *Geochim. Cosmo. Acta* **75**, 7806-7828.

R

Ranen, M. C. and Jacobsen, S. B., 2006. Barium isotopes in chondritic meteorites: implications for planetary reservoir models. *Science* **314**, 809-812.

Regelous, M., Elliott, T., and Coath, C., 2008. Nickel isotope heterogeneity in the early Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* **272**, 330-338.

Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., O'Neil, J., Rosing, M., and Paquette, J. L., 2012. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archean rocks. *Nature* **in prep.**

Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., O'Neil, J., Rosing, M., and Paquette, J. L., under revision. The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archean rocks. *Nature*.

Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., and Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **312**, 267-279.

Rizo, H., O'Neil, J., Boyet, M., Blichert-Toft, J., and Rosing, M., en cours de préparation. Early mantle dynamics inferred from ^{142}Nd variations in Archean rocks from southwest Greenland. *EPSL*.

Rosing, M., 1983. A metamorphic and isotopic study of the Isua supracrustals, West Greenland. *Cand. Scient. thesis, Copenhagen University*, 139 pp.

Rosing, M. T., 1990. The theoretical effect of metasomatism on Sm-Nd isotopic systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1337-1341.

Rosing, M. T., Rose, N. M., Bridgwater, D., and Thomsen, H. S., 1996. Earliest part of Earth's stratigraphic record: a reappraisal of the >3.7 Ga Isua (Greenland) supracrustal sequence. *Geology* **24**, 43-46.

Roth, A., Scherer, E., Maden, C., Kleine, T., and Bourdon, B., 2012. Revisiting the ^{142}Nd deficits in the 1.48 Ga Khariar alkaline rocks, India. *Abstracts for the Conference Goldschmidt (Montréal)*.

Russell, S. S., Ott, U., Alexander, C. M., Zinner, E. K., Arden, J. W., and Pillinger, C. T., 1997. Presolar silicon carbide from the Indarch (EH4) meteorite: comparison with silicon carbide pupulations from other meteorite classes. *MAPS* **32**, 719-732.

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

S

Scherer, E., Münker, C., and Mezger, K., 2001. Calibration of the lutetium-hafnium clock. *Science* **293**, 683-687.

Shirey, S. B., Kamber, B. S., Whitehouse, M. J., Mueller, P. A., and Basu, A. R., 2008. A review of the isotopic and trace element evidence for mantle and crustal processes in the Hadean and Archean : Implications for the onset of plate tectonic subduction. *The Geological Society of America* **Paper 440**, 1 - 29.

Shirey, S. B. and Richardson, S. H., 2012. Start of the wilson cycle at 3 Ga shown by diamonds from subcontinental mantle. *Science* **333**, 434-436.

Shukolyukov, A. and Lugmair, G. W., 2004. Manganese-chromium isotope systematics of enstatite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2875-2888.

T

Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., and Kunimaru, T., 2000. JNdi-1: a neodymiuim isotopic reference in consistency with Lajjola neodymium. *Chemical Geology* **168**, 279-281.

Touboul, M., Puchtel, I. S., and Walker, R. J., 2012. 182W Evidence for long term preservation of early mantle differentiation products. *Science* **335**, 1065-1069.

Trinquier, A., Birck, J. L., and Allègre, C. J., 2007. Widespread 54Cr heterogeneity in the inner solar system. *Astrophys. J.* **655**, 1179-1185.

Trinquier, A., Birck, J. L., Allègre, C. J., Göpel, C., and Ulfbeck, D., 2008. ^{53}Mn-^{53}Cr systematics of the early Solar System revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **in press**.

Trinquier, A., Elliott, T., Ulfbeck, D., Coath, C., Krot, A. N., and Bizzarro, M., 2009. Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science* **324**, 295-424.

U

Upadhyay, D., Scherer, E., and Mezger, K., 2009. ^{142}Nd evidence for an enriched Hadean reservoir in cratonic roots. *Nature* **459**, 1118-1120.

V

Van Kranendonk, M. J., Smithies, R. H., Hickman, A. H., Wingate, M. T. D., and Bodorkos, S., 2009. Evidence for Mesoarchean (~3.2 Ga) rifting of the Pilbara Craton : The missing link in an early Precambriam Wilson cycle. *Precambrian Research* **117**, 145-161.

Vervoort, J. D., Patchett, P. J., Blichert-Toft, J., and Albarède, F., 1999. Relationships between Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **168**, 79-99.

W

Whitehouse, M. J. and Kamber, B. S., 2002. On the overabundance of light rare earth elements in terrestrial zircons and its implication for Earth's earliest magmatic differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **204**, 336-346.

Willbold, M., Elliott, T., and Moorbath, S., 2011. The tungsten isotopic composition of the Earth's mantle before the terminal bombardment. *Nature* **477**, 195-198.

Windley, B. F. and Garde, A. A., 2009. Arc-generated blocks with crustal sections in the North Atlantic craton of West Greenland : crustal growth in the Arcehan with modern analogues. *Earth-Science Reviews* **93**, 1-30.

ANNEXE 1 : L'âge de la différenciation du réservoir des roches d'Isua

L'âge obtenu par la méthode ^{147}Sm-^{143}Nd sur roche totale pour les échantillons de métabasaltes du terrain Nord de la chaîne supracrustale d'Isua est de 3716 ± 84 Ma. Cet âge est identique à celui obtenu par la méthode ^{176}Lu-^{176}Hf sur roche totale égale à 3674 ± 70 Ma. Le système Sm-Nd est composé d'une terre rare moyenne et une légère, tandis que le système Lu-Hf est composé de la terre rare la plus lourde et d'un élément à fort potentiel ionique. L'accord entre les âges donnés par les deux geochronomètres chimiquement distincts et la cohérence de cette âge avec d'autres études sur la même unité (Albarede et al., 2001 ; Blichert-Toft et al., 1999 ; Hamilton et al., 1978) suggèrent que les deux systèmes isotopiques (^{147}Sm-^{143}Nd et ^{176}Lu-^{176}Hf) n'ont pas été altérés depuis leur fermeture. Ceci permet donc de contraindre l'âge de l'emplacement des métabasaltes du terrain Nord d'Isua à ~3.7 Ga. L'initial des isochrones donne alors une forte contrainte sur la composition de la source des ces roches.

La valeur initiale $\varepsilon^{143}Nd$ est positive, égale à +1.41 ± 0.98 (2σ, erreur sur l'isochrone). Cette valeur est en accord avec les valeurs obtenues lors de l'analyse à haute précision du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$, qui donne une moyenne positive du $\mu^{142}Nd$= +9 ± 0.7 ppm (2σ, erreur pondéré). Cette valeur ^{142}Nd est considérée comme minimale, puisque ce système ne peut pas augmenter après l'extinction de l'isotope père ^{146}Sm, et la seule façon de faire varier cette valeur est en la mélangeant avec des valeurs ^{142}Nd non-radiogéniques. Puisque les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{142}Nd/^{144}Nd$ peuvent être considérées comme non perturbés, il est possible de combiner les deux systèmes ^{146}Sm-^{142}Nd et ^{147}Sm-^{143}Nd pour obtenir l'âge de différentiation du réservoir source de ces roches. Ce modèle a été initialement développé par Harper et Jacobsen (1992) et a été ensuite utilisé dans les études plus récentes.

Nous considérons un modèle à deux stades. Le premier stade (T_1) est celui de la différenciation de la source des métabasaltes d'Isua à partir d'une Terre à composition Sm/Nd suprachondritique (Fig. 1) qu'on appellera EDM (pour *early depleted mantle*). Ce modèle suppose donc que la Terre a évolué depuis sa formation (modèle SCHEM ; Caro et Bourdon, 2010) ou quelque dizaine de millions d'années après (modèle EDR ; Boyet et Carlson, 2005) avec un rapport Sm/Nd plus élevé que les chondrites (~ 0.210 au lieu de 0.196). Le deuxième stade (T_2) et celui de l'échantillonnage de la source des roches d'Isua.

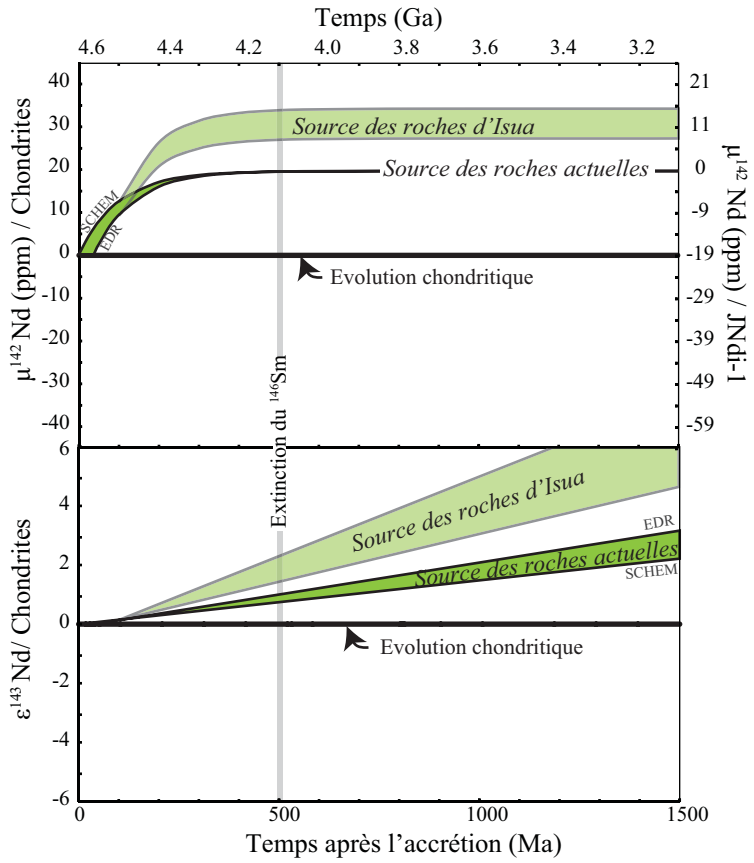

Figure 1. Evolution des différents réservoirs pour le μ^{142}Nd (ppm, haut) et pour le ε^{143}Nd (bas) en fonction du temps (Ma après l'accrétion). La Terre silicaté (source des roches actuelles) évolue depuis sa formation (SCHEM) ou quelque peu après (EDR) avec un rapport Sm/Nd plus élevé que celui des chondrites. Le réservoir source des roches d'Isua se différencie lors des premières 100 Ma après l'accrétion du SCHEM ou du EDR.

Les équations pour les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{142}Nd/^{144}Nd$ à T_2 de la source des roches d'Isua sont les suivantes :

$$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{T_2}^{Isua} = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{t}^{EDM} + \left[\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{t}^{EDM} \times (1 - e^{\lambda 147(T_1)})\right] + \left[\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{T_2}^{Isua} \times (e^{\lambda 147(T_1)} - e^{\lambda 147(T_2)})\right]$$

et

$$\left(\frac{^{142}Nd}{^{144}Nd}\right)_{T_2}^{Isua} = \left(\frac{^{142}Nd}{^{144}Nd}\right)_{t}^{EDM} + \frac{\left(\frac{^{146}Sm}{^{144}Sm}\right)_{T_0}^{CHUR}}{\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Sm}\right)_{t}^{EDM}} \left[\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{t}^{EDM} \times (e^{-\lambda 146(T_0 - T_1)}) + \left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{T_2}^{Isua} \times (e^{-\lambda 146(T_0 - T_2)} - e^{-\lambda 146(T_0 - T_1)})\right]$$

Avec :

T_0 = 4.568 Ga (âge du début de l'accrétion terrestre, Bouvier and Wadhwa, 2009);

T_2 = 3.716 Ga (âge de l'échantillonnage de la source des roches d'Isua, Rizo et al., 2011);

t = temps présent ;

$\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{t}^{EDM}$ = 0.210 (valeur arrondie pour l'EDR ou SCHEM) ;

$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{t}^{EDM}$ = 0.513 (valeur arrondie pour l'EDR ou SCHEM) ;

$\left(\frac{^{142}Nd}{^{144}Nd}\right)_{t}^{EDM}$ = 1.141840 (moyenne à longue terme mesurée au TIMS pour les échantillons modernes et le standard de Nd terrestre JNdi-1) ;

$\left(\frac{^{146}Sm}{^{144}Sm}\right)_{T_0}^{CHUR}$ = 0.0094 (Boyet et al., 2010 recalculé avec la nouvelle constante de désintégration du ^{146}Sm publiée dans Kinoshita et al., 2012) ;

$\left(\frac{^{144}Sm}{^{144}Nd}\right)^{CHUR}$ = 0.04033 (Jacobsen and Wasserburg (1984)) ;

$\lambda 147 = 6.54\ e^{-12}$; et

$\lambda 146 = 1.02\ e^{-8}$ calculé avec la demi-vie du ^{146}Sm = 68 Ma (Kinoshita et al., 2012).

Ce modèle permet de retrouver T_1 (= âge de différenciation de la source d'Isua) et le rapport ^{147}Sm/^{144}Nd du réservoir source (Figure 2).

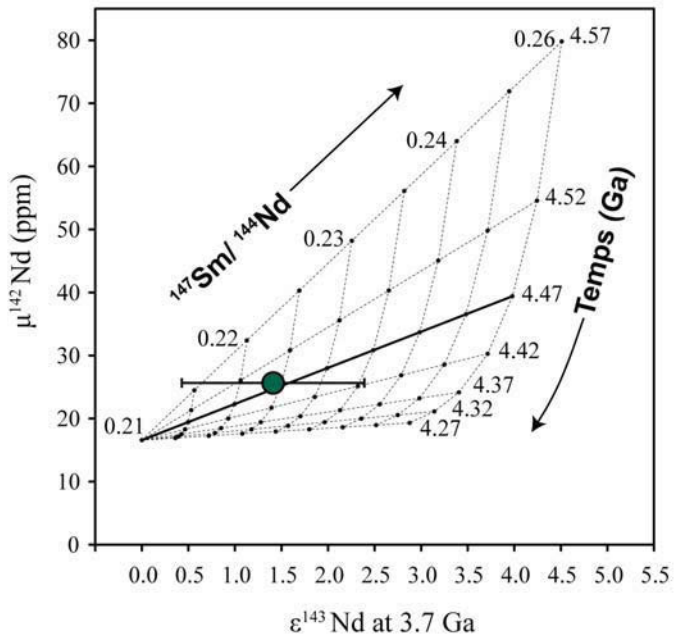

Figure 2. Modèle de différenciation du réservoir source des métabasaltes du terrane Nord d'Isua. Le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ est reporté sous forme $\mu^{142}Nd$ (ppm) qui exprime la déviation de ce rapport par rapport à la valeur chondritique ($\mu^{142}Nd$ = -19 ppm par rapport au JNdi-1 ; Gannoun et al., 2011) et le $\varepsilon^{143}Nd$ est également calculé par rapport à la valeur chondritique ($^{143}Nd/^{144}Nd$=0.512630 et $^{147}Sm/^{144}Nd$=0.1960 ; Bouvier et al., 2008).

D'après ce modèle, le réservoir source de métabasaltes d'Isua s'est différencié à ~ 4.47 Ga (100 millions d'années après l'accrétion terrestre). En tenant compte de l'erreur sur la valeur $\varepsilon^{143}Nd$ initiale donnée par l'isochrone, cette différentiation se fait au plus tard à 4.42 Ga. Le réservoir évolue respectivement avec un rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ de ~ 0.225, avec un maximum de ~ 0.235.

ANNEXE 2 : Etude du système Sm-Nd des chondrites à Enstatite

Présentation de l'étude :

Théoriquement la Terre s'est formée à partir de l'accrétion des météorites. En effet, les rapports d'éléments lithophiles et réfractaires des météorites sont constantes et représentatifs de la Terre silicatée. Il est donc impératif de connaître la valeur $^{142}Nd/^{144}Nd$ des chondrites puisque tout modèle d'évolution de la Terre silicatée, basée sur l'étude des systèmes isotopiques $^{146,147}Sm$-$^{143,142}Nd$, sera dépendant du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ initial. Par exemple, les premières mesures du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ ont révélé une déviation entre la valeur des échantillons terrestres et celle des chondrites (Boyet and Carlson, 2005). Cette déviation est interprété soit refléter une différenciation chimique précoce au sein de la Terre silicatée (Boyet and Carlson, 2005) soit l'évolution de la Terre depuis son accrétion avec un rapport Sm/Nd plus élevée que les chondrites (Caro and Bourdon, 2010).

Toutefois, l'isotope ^{142}Nd est un isotope radiogénique et sa variation peut être due à la décroissance radioactive de l'isotope père ^{146}Sm, mais aussi à une distribution hétérogène de cet isotope dans la nébuleuse solaire. Par ailleurs, les diverses classes de chondrites semblent avoir des rapports $^{142}Nd/^{144}Nd$ différents (Carlson et al., 2007). Les chondrites à enstatite ont été l'objet de cette étude. Ma participation à l'étude de ces météorites a été principalement du côté analytique. Les chondrites à enstatite sont intéressantes à étudier puisqu'elles possèdent des compositions isotopiques (O, N, Mo, Cr et Ti) similaires aux échantillons terrestres (Javoy, 1995 ; Clayton, 1984 ; Dauphas et al., 2002 ; Shukolyukov and Lugmair, 2004 ; Trinquier et al., 2007 ; Trinquier et al., 2009 ; Regelous et al., 2008). Cependant, seulement 2 chondrites à enstatite (EH4) avaient été analysées avant cette étude et les résultats montraient des rapports qui différaient de 20 ppm. Plusieurs chondrites à enstatite ont alors été analysés ici, et les résultats

ont révélé une gamme des rapports $^{142}Nd/^{144}Nd$ entre -18 ppm et + 3 ppm par rapport aux valeurs terrestres.

Les résultats obtenus dans cette étude suggèrent qu'il existe une distribution hétérogène du ^{142}Nd dans la nébuleuse solaire. Puisque le l'isotope ^{142}Nd est formé par deux processus (majoritairement par processus–s et une très faible contribution de processus–p) et l'isotope ^{146}Sm est formé uniquement par processus–p, deux scénarios peuvent expliquer les variations du rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ mesurées : 1. D'abord une distribution hétérogène des nucléides formés par processus–p. Cette idée est soutenue par la différence des abondances du ^{144}Sm dans les différents groupes de chondrites (Andreasen et Sharma, 2006 ; Carlson et al., 2007). 2. Cette hétérogénéité pourrait également provenir de l'échantillonnage de matériel formé lors de différents pulses pendant la vie des étoiles de la branche asymptotique des géantes. Les chondrites à enstatite analysées ici ont la valeur en ^{142}Nd la plus proche des échantillons terrestres, mais montrent quelques déviations du ^{144}Sm par rapport à la valeur terrestre. Si l'on considère que les chondrites à enstatite ont fortement participé à l'accrétion terrestre, la déviation entre la Terre et les météorites est de -10 ppm pour le ^{142}Nd. Les chondrites carbonées, qui ont des déficits en $^{142}Nd > 40$ ppm par rapport aux échantillons terrestres, montrent aussi des déficits en ^{144}Sm et en $^{148, 150}Nd$, et ne peuvent pas être pris comme analogues vis-à-vis du Sm-Nd de la Terre Silicatée. Les chondrites ordinaires ont des déficits en ^{142}Nd de -19 ppm et sont les seules à montrer des compositions en ^{144}Sm identiques aux terrestres.

^{146}Sm–^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula

Abdelmouhcine Gannoun[a,b,c,1], Maud Boyet[a,b,c], Hanika Rizo[a,b,c], and Ahmed El Goresy[d]

[a]Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France; [b]Centre National de la Recherche Scientifique, Unité Mixte de Recherche 6524, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63038 Clermont-Ferrand, France; [c]Institut de Recherche pour le Développement, R 163, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63038 Clermont-Ferrand, France; and [d]Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, D95440 Bayreuth, Germany

Edited by Norman H. Sleep, Stanford University, Stanford, CA, and approved March 7, 2011 (received for review November 19, 2010)

The short-lived ^{146}Sm–^{142}Nd chronometer ($T_{1/2}$ = 103 Ma) is used to constrain the early silicate evolution of planetary bodies. The composition of bulk terrestrial planets is then considered to be similar to that of primitive chondrites that represent the building blocks of rocky planets. However for many elements chondrites preserve small isotope differences. In this case it is not always clear to what extent these variations reflect the isotope heterogeneity of the protosolar nebula rather than being produced by the decay of parent isotopes. Here we present Sm–Nd isotopes data measured in a comprehensive suite of enstatite chondrites (EC). The EC preserve ^{142}Nd/^{144}Nd ratios that range from those of ordinary chondrites to values similar to terrestrial samples. The EC having terrestrial ^{142}Nd/^{144}Nd ratios are also characterized by small ^{144}Sm excesses, which is a pure p-process nuclide. The correlation between ^{144}Sm and ^{142}Nd for chondrites may indicate a heterogeneous distribution in the solar nebula of p-process matter synthesized in supernovae. However to explain the difference in ^{142}Nd/^{144}Nd ratios, 20% of the p-process contribution to ^{142}Nd is required, at odds with the value of 4% currently proposed in stellar models. This study highlights the necessity of obtaining high-precision ^{144}Sm measurements to interpret properly measured ^{142}Nd signatures. Another explanation could be that the chondrites sample material formed in different pulses of the lifetime of asymptotic giant branch stars. Then the isotope signature measured in SiC presolar would not represent the unique s-process signature of the material present in the solar nebula during accretion.

nucleosynthetic anomalies | early earth differentiation | early solar system | ^{142}Nd excess

Chondrites are assumed to be the building blocks of rocky planets, and isotope compositions of most primitive samples are considered to be representative of the bulk composition of the terrestrial planets (1). However, for many elements chondrites from different groups (carbonaceous, ordinary, and enstatite chondrites) preserve small isotope differences. In this case it is not always clear to what extent these variations (or anomalies) reflect isotope heterogeneity of the protosolar nebula where these elements were synthesized by different nucleosynthetic processes rather than being produced by the decay of parent isotopes. Such a question is particularly pertinent to the study of extinct radioisotope systems, such as ^{146}Sm–^{142}Nd (half-life of 103 Ma), because the variation in the daughter isotope is always low and close to the analytical resolution. A difference of 20 parts per million (ppm) has been measured between chondrites and terrestrial samples (2). The ^{142}Nd excess in terrestrial samples suggests that these samples come from the long-term evolution of a superchondritic Sm/Nd reservoir. Alternatively the terrestrial ^{142}Nd excess could be the result of an early differentiation event (2) or the direct signature of the accreted material forming planetary bodies in the Mars–Earth region (3). However small differences in stable Nd isotope ratios have also been measured in carbonaceous chondrites relative to ordinary chondrites and eucrites, which are also characterized by higher ^{142}Nd deficits relative to terrestrial samples (2, 4, 5). Deviations in ^{144}Sm relative to terrestrial material have been also measured in carbonaceous chondrites suggesting that they are not a good reference for the Sm–Nd composition of the bulk Earth.

Isotopic anomalies reported for stable isotopes reflect the distinct stellar nucleosynthetic contributions to the early solar system. Both Sm and Nd comprise seven isotopes synthesized by different nucleosynthetic processes in different environments: p-process (photodisintegration in supernovae), and/or s-process [slow neutron addition in asymptotic giant branch (AGB) stars], and/or r-process (rapid neutron addition process in supernovae). The determination of the Sm–Nd isotope compositions of chondrites provides a powerful means for assessing the provenance of early solar system material. The similarity between the silicate Earth and enstatite chondrites on the basis of their oxygen isotopic compositions has already been taken as evidence that they may dominate Earth's precursor material (6) whereas volatile-rich material would have accumulated toward the end of terrestrial accretion (7, 8). Despite this, there is little ^{146}Sm–^{142}Nd data on enstatite chondrites (EC) and the two samples that have been studied so far, Abee and Indarch (EH4) possess ^{142}Nd/^{144}Nd ratios that differ by 20 ppm (2, 5). Here we present Sm and Nd isotope measurements for a large number of EC, a unique class of meteorites comprising highly reduced mineral assemblages formed under very low oxygen fugacity conditions (9, 10). Under these extremely reducing conditions, most of lithophile elements are concentrated in unusual minerals mainly as sulphides, whereas rare earth elements (REEs) are largely distributed in two different phases, enstatite and oldhamite (CaS) (11, 12).

Thirteen EC belonging to both high Fe, high siderophile (EH) and low Fe, low siderophile (EL) subgroups have been selected for isotope measurements. These samples have been little affected by weathering, which can be easily identified because oldhamite is a highly hydrophilic mineral. Eight of those samples are unequilibrated chondrites (ALHA77295, Kota-Kota, MAC02837, MAC02839, MAC88180, Sahara 97072, Sahara 97096, Sahara 97158) and the others are from petrographic type 4 to 6 (Eagle, Hvittis, Indarch, Khairpur, St. Mark's). For all samples Sm and Nd have been separated from the same meteorite dissolution and isotope measurements have been performed once

Author contributions: A.G. and M.B. designed research; A.G., M.B., and A.E.G. performed research; A.G., M.B., and H.R. contributed new reagents/analytic tools; A.G. and M.B. analyzed data; and A.G. and M.B. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

This article is a PNAS Direct Submission.

[1]To whom correspondence should be addressed. E-mail: a.gannoun@opgc.univ-bpclermont.fr.

This article contains supporting information online at www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1017332108/-/DCSupplemental.

isobaric interferences were reduced to negligible levels using the Thermo Fischer Triton thermal-ionization mass spectrometer. Analytical techniques are presented in more detail in *SI Text* attached to this paper.

Results

The EC analyzed in this study have $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios ranging from −18 to +3 ppm relative to the mean value obtained for the repeated measurement of the JNdi-1 terrestrial standard analyzed in the same conditions, where $(\mu^{142}Nd = \{(^{142}Nd/^{144}Nd)_{sample}/(^{142}Nd/^{144}Nd)_{standard} - 1\} \times 10^6)$ (Fig. 1). The range of $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios measured in EC group is higher than the external precision obtained on repeated measurements of both the Nd standard and chondrite samples ($2\sigma = 6$ ppm). For comparison, one ordinary chondrite (Jilin, H5) and one carbonaceous chondrite (Allende, CV3) have been measured during this study. Measured $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios are similar to the average $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios obtained for these groups of meteorites. Jilin has a $\mu^{142}Nd$ of -22 ± 5 ppm (OC average $= -19 \pm 5$) and $\mu^{142}Nd$ of -22 ± 2 and -31 ± 7 have been measured in two different dissolutions of Allende (compared to the CC average $= -35 \pm 15$). When $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios are compared to those measured in carbonaceous and ordinary chondrites, enstatite chondrites are the chondrite group the closest to the terrestrial composition (Fig. 1 *A* and *B*).

Discussion

Variations of $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio can be produced by (*i*) the evolution of reservoirs characterized by different Sm/Nd ratios and formed early in the solar system history, when ^{146}Sm was still alive; (*ii*) nucleosynthetic heterogeneity in the region of the solar nebula where chondrites were formed; and (*iii*) secondary processes, such as the neutron fluence effect when material is exposed to galactic cosmic rays.

To evaluate the first of those possibilities, we can consider the $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios measured in these samples. We note that EC present a large range of $^{147}Sm/^{144}Nd$ and a few samples do not fall on the 4.568 Ga ^{147}Sm-^{143}Nd isochron defined for chondrites (Fig. 2). However samples that do not lie on that line have $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios in the range defined for chondrites, suggesting that the Sm/Nd ratios could have been modified recently, which would have no consequence on the abundance of ^{142}Nd and ^{143}Nd radiogenic isotopes. In comparison to other groups of chondrites, REEs in EC are not only distributed among silicate phases and phosphates but a large part is concentrated in oldhamite, a mineral phase easily weathered. A partial loss of oldhamite would decrease the $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio of the bulk sample because this mineral has a superchondritic $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio and accounts for at least half of the entire REE budget (11, 12). For example Kota-Kota has the lowest $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio (0.167). This sample has not been examined under the microscope by us but it has previously been described as a strongly weathered EC (13). Our observation supports this conclusion because the split we had was the most visibly weathered, both in color and texture, of the samples analyzed here. Moreover Kota-Kota has probably known a more complex history as illustrated by its subchondritic $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratio ($\epsilon^{143}Nd = -3.51 \pm 0.04$). When measured $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios are compared to $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios calculated from $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios assuming a simple (single-stage) evolution from initial $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios defined for chondrites (1), the variation of the $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios is very small, lower than the Sm/Nd range determined for all chondrites (about 4%), except for Kota-Kota (12%). To compare $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios obtained in chondrites from different groups, $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios have been corrected for a common evolution using a constant $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio [0.196, (1)] from 4.568 Ga and an initial solar system $^{146}Sm/^{144}Sm$ ratio equal to 0.0085 (14). Calculated

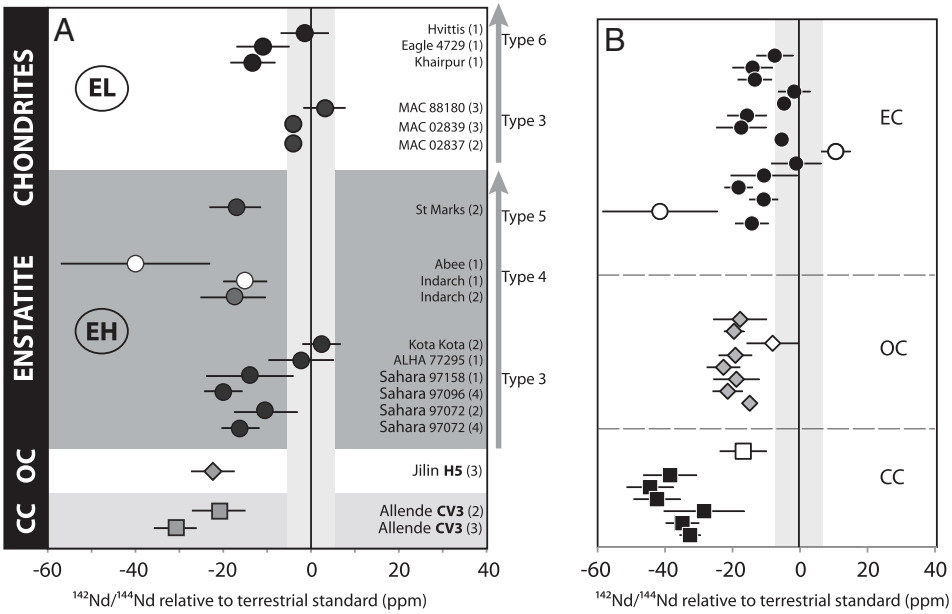

Fig. 1. (*A*) The $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios measured in EC expressed in ppm deviation relative to the mean obtained on the JNdi-1 terrestrial standard measured in the same analytical conditions. Literature values are shown by white symbols (2, 5).The number of measurement is indicated in parenthesis for each sample. When the sample has been measured several times, the error bar represents the two standard deviation of the mean whereas it corresponds to the analytical uncertainty for single measurement (2std error). One ordinary chondrite and one carbonaceous chondrite have been measured in this study. The $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios measured for these samples are similar to those reported in the same type of samples (Jilin $= -22 \pm 5$, OC average $= -18 \pm 3$; Allende $= -22 \pm 2$ and -31 ± 7 from two different dissolutions, CC average $= -32 \pm 3$). (*B*) The $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios (ppm deviation) for EC compared to chondrites from different groups (data from 2, 4, 5, 17). Ratios have been corrected to an average chondritic $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1960$ (1) and means are shown for samples measured several times. The average values for $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios for each chondrite group is: CC $= -35 \pm 15$ ppm ($n = 6$), OC $= -19 \pm 5$ ppm ($n = 7$), EC $= -10 \pm 12$ ($n = 13$). Samples with $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios far from the chondritic average of 0.196 have not been considered in the calculation. Moreover Abee has not been considered in the average EC value because the $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio reported by Boyet and Carlson (2) has a very large error bar due to the small size of the sample used.

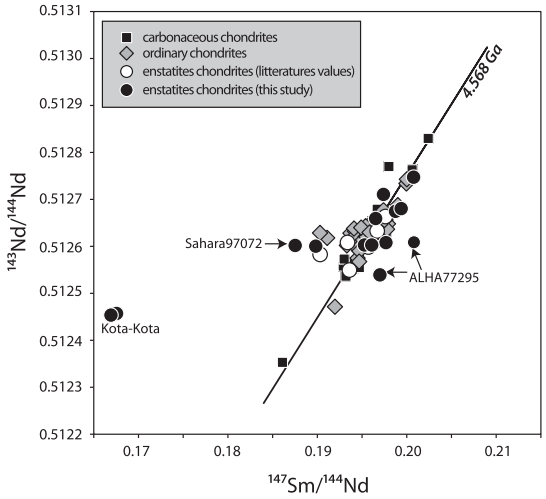

Fig. 2. Samarium and Nd isotope data measured for chondrites from different groups. (*A*) The $^{143}Nd/^{144}Nd$ vs. $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios measured of carbonaceous chondrites (squares), ordinary chondrites (diamonds), and enstatite chondrites (circles). Samples measured in this study are shown in blue whereas literature values are in red. The line represents a 4.568 Ga isochron passing through the chondritic average defined by Bouvier et al. (1). Literature data are from (1, 2, 5 , 15–18)

$^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios are very close to measured ratios (Fig. 1*B*) and the mean obtained for the EC group is -10 ± 12 ppm relative to the JNdi-1 terrestrial standard ratio (Abee and Kota-Kota have not been considered in the calculation). Consequently, variation in the Sm/Nd ratios cannot account for the $^{142}Nd/^{144}Nd$ deviation observed between the different groups of chondrites or between the different enstatite chondrites analyzed in this study. The 3 groups of chondrites have different $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios with averages of -35 ± 15 ppm (carbonaceous chondrites), -19 ± 5 ppm (ordinary chondrites), and -10 ± 12 ppm (enstatite chondrites).

The sample exposure to galactic cosmic rays can modify the Sm and Nd isotopic composition and then its $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio. A long exposure age tends to decrease the $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratio as observed in lunar samples (19). The secondary neutron capture effect is currently quantified using Sm isotope measurements because ^{149}Sm has the largest thermal neutron capture cross section (e.g., ref. 20). Even if we note a negative correlation between $^{150}Sm/^{152}Sm$ and $^{149}Sm/^{152}Sm$ ratios (see *SI Text*), ^{149}Sm deficits are lower than -150 ppm, which corresponds to a correction smaller than 1 ppm on the $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios [following the approach used by Nyquist et al. (21) or Rankenburg et al. (22)]. This process cannot explain the difference of $^{142}Nd/^{144}Nd$ ratios between enstatite chondrites and the 2 other groups of chondrites. As is clearly demonstrated in the ^{149}Sm-^{150}Sm isotope diagram (*SI Text*), several samples do not plot on the correlation line and the observed scatter could reflect isotope heterogeneities in the solar nebula when chondrites were formed.

We have performed Nd and Sm isotope measurements on the same sample dissolution to evaluate the influence of isotope heterogeneity at the bulk sample scale in EC. Evidence for small-scale Sm isotopic heterogeneity has been observed in carbonaceous chondrites (4, 5) and the highest Sm isotope deviation has been reported for ^{144}Sm, which is a pure p-process nuclide, with deficits ranging from -50 to -120 ppm relative to the terrestrial ^{144}Sm abundance. Samarium isotope ratios have been measured in all EC samples but for only five of them have $^{144}Sm/^{152}Sm$ ratios been measured with very high precision (*SI Text*). Two samples, MAC88180 and Hvittis, have positive $\mu^{144}Sm$ values, whereas other samples are close to the value measured in ordinary chondrites, which is similar to the terrestrial composition (Fig. 3 *A* and *B*). However, the ^{144}Sm variations do not reflect only p-process excess/deficit but can be artificially created by the normalization scheme considered (ratios and mass bias correction). Using the $^{144}Sm/^{152}Sm$ ratio and a mass bias correction to $^{147}Sm/^{152}Sm$, s-, and/or r-process excesses would produce small deficits in ^{144}Sm. These two processes can be distinguished by also examining the ^{148}Sm and ^{150}Sm abundances because s-process excess must be accompanied by excesses of a similar size for ^{148}Sm and ^{150}Sm whereas r-process excess creates deficits in these both Sm isotopes. Because ^{150}Sm is produced by ^{149}Sm neutron capture and does not reflect the initial isotope composition, the ^{144}Sm is shown relative to the ^{148}Sm abundance in Fig. 3*A*. There is no correlation between $\mu^{144}Sm$ and $\mu^{148}Sm$ for the EC even if several samples have values that lie outside the terrestrial value considering the analytical uncertainties. The absence of any correlation between ^{144}Sm and ^{148}Sm suggests

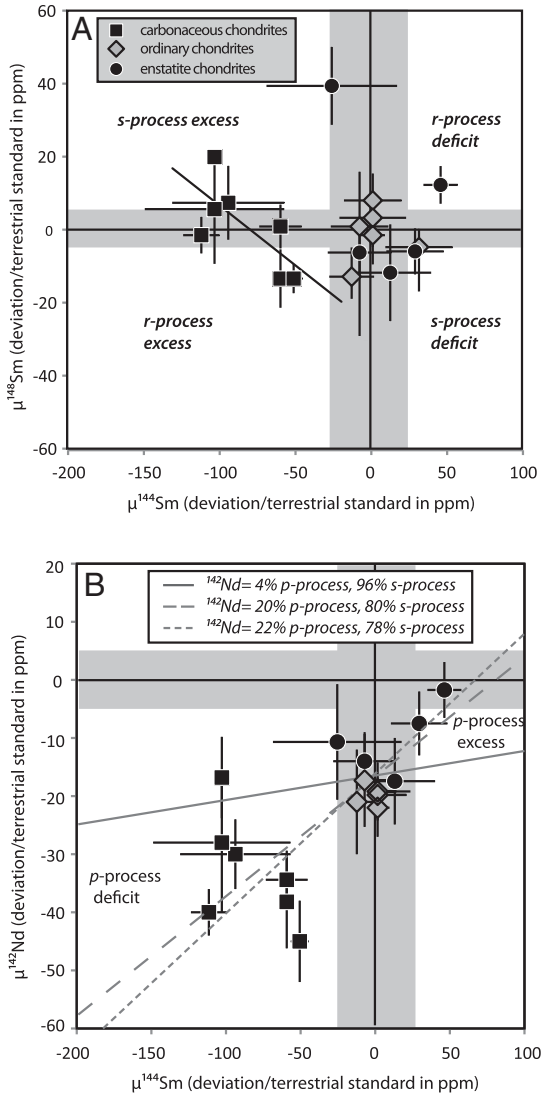

Fig. 3. (*A*) The $\mu^{144}Sm$ vs. $\mu^{148}Sm$. This notation represents the deviation of the Sm isotopic composition measured in meteorites relative to the isotope ratio measured in the terrestrial standard, in part per million (ppm). Data obtained in this study and those from the literature are shown (2, 4, 5, 22). Samarium isotope signatures (normalized to ^{152}Sm) calculated for s- and r- process excess/deficit are indicated. (*B*) The $\mu^{144}Sm$ vs. $\mu^{142}Nd$. Isotopic compositions of meteorite groups lie along the line expected for mixing with p-process when the contribution of p-process is estimated to 20% of the total ^{142}Nd. The ^{144}Sm is a pure p-process isotope.

GEOLOGY

that s- and r-process deficit/excess is not the cause of the ^{144}Sm variation in this chondrite group. Moreover the same μ^{144}Sm values are calculated when Sm isotope ratios are normalized to ^{147}Sm/^{152}Sm (both isotopes are formed by a mixing of s- and r-processes) or ^{147}Sm/^{154}Sm (^{154}Sm is a pure r- process nuclide) suggesting that the p-process nuclides were heterogeneously distributed in the solar nebula. Literature data obtained for carbonaceous and ordinary chondrites are also shown on Fig. 3*A* (4, 5). Ordinary chondrites possess Sm isotope compositions similar to the terrestrial value whereas carbonaceous chondrites have resolvable deficits in ^{144}Sm. The μ^{144}Sm-μ^{148}Sm correlation line formed by carbonaceous chondrites, shows the presence in variable proportion of an anomalous nucleosynthetic component enriched in s-process. Carlson et al. (5) explained the resolved excesses in ^{148}Nd/^{144}Nd and ^{150}Nd/^{144}Nd measured in a few carbonaceous chondrites by an excess of the s-process component. Using the isotopic composition of presolar silicon carbide (SiC) grains as representative of a pure s-process component (23–25), they determined that a positive anomaly in ^{148}Nd would create a similar size deficit in ^{142}Nd. On this diagram, we note that the μ^{144}Sm-μ^{148}Sm correlation line formed by carbonaceous chondrites does not pass through the μ^{148}Sm terrestrial value, suggesting that one part of the deficit in ^{144}Sm could be explained by a p-process deficit (Fig. 2*A*). For a terrestrial ^{148}Sm abundance, the deficit in ^{144}Sm is ≈ -80 ppm for carbonaceous chondrites. According to the calculation established by Andreasen and Sharma (4), in which the p-process contribution is 4% of ^{142}Nd as suggested in stellar models (26, 27), an 80 ppm deficit in p-process would lower the ^{142}Nd/^{144}Nd ratio by ± 7 ppm that is not sufficient to reconcile the ^{142}Nd isotope composition of carbonaceous chondrites with that of ordinary chondrites. In this calculation, Andreasen and Sharma (4) consider a ^{146}Sm/^{144}Sm ratio equal to the production ratio [$P^{146}Sm/^{144}Sm = 0.7$ to 2.0, (28)] assuming that only the last addition of Sm in the solar nebula is isotopically anomalous. If instead the solar system initial ratio of 0.0085 (14) is considered, the correction is reduced to 3 ppm. The ^{142}Nd/^{144}Nd ratios are shown relative to the ^{144}Sm/^{152}Sm ratios in Fig. 3*B*. Carbonaceous chondrites in this diagram plot far from other chondrites with both negative μ^{142}Nd and μ^{144}Sm values whereas enstatite chondrites characterized by a terrestrial ^{142}Nd signature have small excesses in ^{144}Sm. The positive correlation observed between the different groups of chondrites suggests a control of the ^{142}Nd signature in chondrite material by a p-process excess/deficit. However the isotope compositions of meteorites fall on a line characterized by a slope different from that calculated for a variable p-process contribution obtained if the p-production of ^{142}Nd is estimated to be 4% of the total ^{142}Nd. Instead, the correlation line fits the slope obtained for a mixture between normal and pure p-process component calculated if the p-process contribution to ^{142}Nd increases is much higher, around 20%. The Sm and Nd data for chondrites from different groups may suggest that isotopes produced by p-process were heterogeneously distributed in the solar nebula. In this case, this study highlights the necessity of obtaining high-precision ^{144}Sm measurements to interpret properly measured ^{142}Nd signatures before the ^{146}Sm–^{142}Nd short-lived chronometer can be used as a reliable indicator of early silicate differentiation.

The variation of ^{142}Nd/^{144}Nd ratios measured in chondrites cannot be explained by s-process excess/deficit considering the Nd isotope composition measured in SiC presolar grains (23–25) that is very close to the s-process signature estimated in stellar models (26). The quoted s-result corresponds to the signature obtained for the whole lifetime of the AGB stars. However, they are accumulated in many pulses and some of them, especially the early ones may contribute slightly different abundances. So another explanation could be that chondrites from different groups sample material formed in different pulses of the lifetime of AGB stars. Then the isotope signature measured in SiC presolar would not represent the unique s-process signature of the material present in the solar nebula during accretion.

We observe that for EC, most of the unequilibrated samples (EH3 and EL3) have ^{142}Nd/^{144}Nd ratios similar to the terrestrial value (Fig. 1*A*). The exceptions to this are the three Sahara samples (97072, 97096, and 97158) thought to be paired. Although these samples are type 3, they record a metamorphic event identified by the breakdown of the major K- and Rb-bearing sulphide (djerfisherite) to troilite as identified in Qingzhen and Yamato 6901 that are both EH3 (29, 30). It has been shown that this postaccretionary thermal metamorphism has affected the inventory of presolar silicate grains in EH3 chondrites (30, 31). We can question whether the isotope compositions measured in samples containing a large proportion of these components represent those of the bulk samples or instead can be ascribed to incomplete dissolutions (32, 33). This is particularly true for components carrying significant isotope anomalies, such as SiC presolar grains in which ^{142}Nd excess of about 8,000 ϵ-unit have been measured (23–25). However, in contrast to the observations made on ordinary chondrites, SiC grains have been described not only in unequilibrated EC but also in well equilibrated samples (34). Hvittis is the only equilibrated EC (EL6) with a terrestrial ^{142}Nd/^{144}Nd isotope composition but this sample possesses coupled ^{144}Sm – ^{142}Nd excesses. The average ^{142}Nd/^{144}Nd ratio obtained for EC chondrites from petrographic type 4 to 6, except Hvittis, which is enriched in nuclides formed by p-process, is -14 ± 5 ppm. This ratio is slightly lower but similar within the analytical uncertainties, to the average ratio obtained for ordinary chondrites (-18 ± 5 ppm). Instead unequilibrated samples (except Sahara 97072, 97096, 97158) have an average ^{142}Nd/^{144}Nd ratio of -3 ± 4 ppm, which is indistinguishable from the terrestrial ratio. Modeling the long-term evolution of the Earth requires assumption on the nature of the Earth's building material. The ^{144}Sm deficit and coupled ^{148}Nd-^{150}Nd excesses detected in carbonaceous chondrites relative to terrestrial samples suggest that this group of chondrites is not representative of the bulk composition of the Earth. Thus, the Nd isotope composition of ordinary chondrites with a 20 ppm deficit in ^{142}Nd relative to modern mantle has been used to revisit the mantle-crust evolution (35–37) and it has been proposed that early Earth silicate differentiation occurred during the first 75 Ma of solar system history (2, 38). The very small range of ^{142}Nd/^{144}Nd ratio measured in ordinary chondrites could represent an artifact caused by sampling bias because no primitive meteorite from this group has been measured with sufficient precision for the determination of small deviations in the abundance of stable Sm isotopes.

The EC represents the chondrite group with the closest ^{142}Nd/^{144}Nd ratio to the terrestrial value and even if small ^{144}Sm excesses have been reported in samples characterized by terrestrial ^{142}Nd signature, the ^{144}Sm deviation relative to terrestrial material is relatively small and close to the analytical precision obtained using the new generation of thermal-ionization mass spectrometers. The participation of enstatite chondrites in Earth's accretion is based on chemical and isotope evidences (39). Enstatite chondrite and terrestrial samples share similar isotope compositions for a number of elements including oxygen (40), nitrogen (6), molybdenum (41), chromium (42, 43), and titanium (44). The ^{142}Nd offset measured between chondrites and terrestrial samples is reduced to -10 ppm if it is assumed that EC have played a major role in Earth accretion. A small difference in ^{142}Nd abundance still exists between Earth and chondrites suggesting that an enriched hidden reservoir formed during the first few tens of Ma of the Earth's history has been preserved from mantle convection since its formation.

Materials and Methods

All enstatite chondrites were crushed by hand in an agate mortar. About 1 g of homogenized powdered samples were dissolved in a HF–HNO_3 in steel-jacketed tetrafluoroethylene (TFE) Teflon lined Parr bombs. Once a clear solution was obtained, a 5% aliquot was taken and spiked with ^{149}Sm–^{150}Nd tracer to measure Sm and Nd concentrations by isotope dilution. The full chemical procedure for the extraction and purification of Sm and Nd followed closely techniques described previously (2). The last step consists on one pass trough Ln-spec resin in week HCl acid. Organic residues are then completely removed and the sample is ready to be loaded on Re filament. Total procedural blanks for Sm and Nd were 1.5 and 8.3 pg, respectively. The spiked fractions have been separated using the method developed by Pin and Santos Zalduegui (45). All the isotopic measurements presented in this study were obtained on the Thermo-Fisher Triton thermal ionisation mass spectrometer at Laboratoire Magmas et Volcans. The Nd was measured in static mode by using the 9 faraday cups, as positive metal ions and measured ratios were corrected for instrumental mass fractionation using the exponential law and $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$. Our current mean value for $^{142}Nd/^{144}Nd$ in the JNdi-1 standard is 1.1418331 ± 0.0000066 ($2\sigma_m$). The external reproducibility on repeated standard analyses is always better than 6 ppm for the given campaign. Ce and Sm interferences are monitored on masses 140 and 147, respectively. The Sm was measured in static mode as Sm^+ ions using double Re filaments. Possible isobaric interferences from Nd and Gd were monitored by measuring the intensity on ^{146}Nd and ^{156}Gd masses. Sm data were corrected for instrumental mass fractionation using the exponential law and $^{147}Sm/^{152}Sm = 0.56081$. The remaining analytical details are cited in *SI Text*.

ACKNOWLEDGMENTS. We thank C. Bosq for providing clean lab facilities and D. Auclair for assistance with the mass spectrometer. We thank A. Bouvier, an anonymous reviewer, and the editor for their constructive comments. We thank K. W. Burton for improving the English. Helpful comments from R. Carlson on a first version of this manuscript are gratefully acknowledged. This article benefitted from fruitful discussions with F. Albarède, F. Moynier, G. Herzog, and T. Rauscher. We thank the meteorite curators of the Smithsonian Institution, the American Museum of Natural History, the Natural History Museum of London, and the National Aeronautics and Space Administration (NASA) for Antarctic meteorites. We thank the Geological Survey of Japan for providing us the isotopic standard JNdi-1. The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013 Grant Agreement 209035).

1. Bouvier A, Vervoort JD, Patchett PJ (2008) The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilbrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet Sci Lett* 273:48–57.
2. Boyet M, Carlson RW (2005) ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate earth. *Science* 309:576–581.
3. Caro G, Bourdon B, Halliday AN, Quitté G (2008) Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the earth, and the moon. *Nature* 452:336–339.
4. Andreasen R, Sharma M (2006) Solar nebula heterogeneity in p-process samarium and neodynium isotope. *Science* 314:806–809.
5. Carlson RW, Boyet M, Horan MF (2007) Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early earth differentiation. *Science* 316:1175–1178.
6. Javoy M (1995) The integral enstatite chondrite model of the earth. *Geophys Res Lett* 22:2219–2222.
7. Albarède F (2009) Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* 461:1227–1233.
8. Schönbächler M, Carlson RW, Horan MF, Hauri EH (2010) Heterogeneous accretion and the moderaly volatile element budget of Earth. *Science* 328:884–887.
9. Keil K (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *J Geophys Res* 73:6945–6976.
10. Larimer JW (1968) An experimental investigation of oldhamite CaS; and the petrological significance of oldhamites in meteorites. *Geochim Cosmochim Acta* 32:965–982.
11. Crozaz G, Lundberg LL (1995) The origin of oldhamite in unequilibrated enstatite chondrites. *Geochim Cosmochim Acta* 59:3817–3831.
12. Gannoun A, Boyet M, El Goresy A, Devouard B (2011) REE and actinide microdistribution in Sahara 97072 and ALHA77295 EH3 chondrites: A combined cosmochemical and petrologic investigation. *Geochim Cosmochim Acta* 10.1016/j.gca.2011.03.017.
13. Leitch CA, Smith JV (1982) Petrography, mineral chemistry and originof Type I enstatite chondrites. *Geochim Cosmochim Acta* 46:2083–2097.
14. Boyet M, Carlson RW, Horan M (2010) Old Sm-Nd ages for cumulate eucrites and redetermination of the solar system initial $^{146}Sm/^{144}Sm$ ratio. *Earth Planet Sci Lett* 291:172–181.
15. Jacobsen SB, Wasserburg GJ (1980) Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet Sci Lett* 50:139–155.
16. Jacobsen SB, Wasserburg GJ (1984) Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth Planet Sci Lett* 67:137–150.
17. Prinzhofer A, Papanastassiou DA, Wasserburg GJ (1992) Samarium-neodymium evolution of meteorites. *Geochim Cosmochim Acta* 56:797–815.
18. Patchett PJ, Vervoort JD, Söderlund U (2004) Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systematics in chondrites and their constraints on the Lu-Hf properties of the earth. *Earth Planet Sci Lett* 222:29–41.
19. Boyet M, Carlson RW (2007) Early lunar differentiation and a non magma ocean origin for the lunar crust. *Earth Planet Sci Lett* 262:505–516.
20. Lingenfelter RE, Canfield EH, Hampel VE (1972) The lunar neutron flux revisited. *Earth Planet Sci Lett* 16:335–369.
21. Nyquist LE, et al. (1995) ^{146}Sm-^{142}Nd formation interval for the lunar mantle material. *Geochim Cosmochim Acta* 59:2817–2837.
22. Rankenburg K, Brandon AD, Neal CR (2006) Neodymium isotope evidence for a chondritic composition of the moon. *Science* 312:1369–1372.
23. Zinner E, Amari S, Lewis RS (1991) S-process Ba, Nd, and SM in presolar SiC from the Murchison meteorite. *Astrophys J* 382:L47–L50.
24. Hoppe P, Ott U (1997) Mainstream silicon carbide grains from meteorites. *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials, AIP Conference Proceedings*, eds TJ Bernatowicz and E Zinner 402 (American Institute of Physics, New York), pp 27–58.
25. Yin Q-Z, Lee CTA, Ott U (2006) Signatures of the s-process in presolar silicon carbide grains: Barium through hafnium. *Astrophys J* 647:676–684.
26. Arlandini C, et al. (1999) Neutron capture in low-mass asymptotic giant branch stars: cross sections and abundance signatures. *Astrophys J* 525:886–900.
27. Wisshak K, Voss F, Käppeler F, Kazakov L, Reffo G (1998) Stellar neutron capture cross section of the Nd isotopes. *Phys Rev C* 57:391–408.
28. Somorjai E, et al. (1998) Experimental cross section of $^{144}Sm(\alpha,\gamma)^{148}Gd$ and implications for the p-process. *Astron Astrophys* 333:1112–1116.
29. El Goresy A, Yabuki H, Ehlers K, Woolum D, Pernicka E (1988) Qingzhen and Yamato-691: A tentative alphabet for the EH chondrites. *Proceedings NIPR Symposium on Antarctic Meteorites*, 1 (National Institute of Polar Research, Tokyo), pp 65–101.
30. Lin Y, El Goresy A (2002) A comparative study of opaque phases in Qingzhen (EH3) and MacAlpine Hills 88136 (EL3): Representative of EH and EL parent bodies. *Meteorit Planet Sci* 37:577–599.
31. Ebata S, et al. (2006) Presolar silicate grains in enstatite chondrites. *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference* abstract no. 1619.
32. Becker H, Walker RJ (2003) Efficient mixing of the solar nebula from uniform Mo isotopic composition of meteorites. *Nature* 425:152–155.
33. Dauphas N, Davis AM, Marty B, Reisberg L (2004) The cosmic molybdenum-ruthenium isotope correlation. *Earth Planet Sci Lett* 226:465–475.
34. Russell SS, Alexander CM, Ott U, Zinner EK, Pillinger CT (1997) SiC from the Indarch (EH4) meteorite. *Meteorit Planet Sci* 32:719–732.
35. Boyet M, Carlson RW (2006) A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm-^{142}Nd systematics. *Earth Planet Sc Lett* 250:254–268.
36. Carlson RW, Boyet M (2008) Composition of the earth's interior: The importance of early events. *Philos Trans R Soc A* 366:4077–4103.
37. 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.
38. Moynier F, et al. (2010) Coupled ^{182}W-^{142}Nd constraint for early Earth differentiation. *Proc Natl Acad Sci USA* 107:10810–10814.
39. Javoy M, et al. (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet Sci Lett* 293:259–268.
40. Clayton RN, Mayeda TK (1984) Oxygen isotope composition of enstatite chondrites and aubrites. *J Geophys Res* 89:245–249.
41. Dauphas N, Marty B, Reisberg L (2002) Inference on terrestrial genesis from molybdenum isotope systematics. *Geophys Res Lett* 29 10.1029/2001GL014237.
42. Shukolyukov A, Lugmair GW (2004) Manganese-chromium isotope systematics of enstatite meteorites. *Geochim Cosmochim Acta* 68:2875–2888.
43. Trinquier A, Birck JL, Allègre CJ (2007) Widespread ^{54}Cr heterogeneity in the inner solar system. *Astrophys J* 655:1179–1185.
44. Trinquier A, et al. (2009) Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science* 324:374–376.
45. Pin C, Santos Zalduegui JF (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal Chim Acta* 339:79–89.