



HAL
open science

Anomalies nucléosynthétiques du néodyme et du samarium dans les météorites, traceurs de l'origine et de l'évolution du système solaire interne

Paul Frossard

► **To cite this version:**

Paul Frossard. Anomalies nucléosynthétiques du néodyme et du samarium dans les météorites, traceurs de l'origine et de l'évolution du système solaire interne. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. NNT : 2021UCFAC018 . tel-03586556

HAL Id: tel-03586556

<https://theses.hal.science/tel-03586556>

Submitted on 24 Feb 2022

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.

UNIVERSITÉ CLERMONT-AUVERGNE
Collegium des Sciences Fondamentales
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Structure et évolution de la Terre et des autres planètes
Géochimie isotopique

par

Paul FROSSARD

Titulaire d'un Master Recherche « Magmas et Volcans »
de l'Université Clermont-Auvergne

Anomalies nucléosynthétiques du néodyme et du samarium dans les météorites, traceurs de l'origine et de l'évolution du système solaire interne

Thèse sous la direction de Maud BOYET et Audrey BOUVIER

Soutenue publiquement le 23 février 2021 devant le jury composé de :

Nicolas DAUPHAS	Professeur à University of Chicago, Chicago	Rapporteur
Yves MARROCCHI	Chargé de Recherche au Centre de Recherches Pétrologiques et Géochimiques, Vandœuvre-lès-Nancy	Rapporteur
Maria SCHÖNBÄCHLER	Professeure à Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich	Examinatrice
Mohamed Ali BOUHIFD	Directeur de Recherche à l'Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand	Examineur
Tahar HAMMOUDA	Professeur à l'Université Clermont-Auvergne, Clermont-Ferrand	Invité
Maud BOYET	Directrice de Recherche à l'Université Clermont-Auvergne, Clermont-Ferrand	Directrice de thèse
Audrey BOUVIER	Professeure à Universität Bayreuth, Bayreuth	Directrice de thèse

Laboratoire Magmas et Volcans, UMR 6524, UCA, CNRS, IRD, OPGC

Résumé

Les planètes se sont formées par l'accrétion de matériaux présents dans le disque protoplanétaire lors des premiers millions d'années après la formation initiale du système solaire. Les météorites sont des vestiges du disque protoplanétaire et nous renseignent ainsi sur sa composition et son évolution. L'étude de la composition isotopique en Nd des chondrites a montré un décalage avec la Terre, en particulier pour le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ associé à la désintégration éteinte du ^{146}Sm en ^{142}Nd ($t_{1/2} = 103 \text{ Ma}$). Ce décalage peut être dû un fractionnement précoce du rapport Sm/Nd sur Terre ou à des anomalies nucléosynthétiques des matériaux dans le système solaire, tel qu'il a été observé pour de nombreux éléments comme Cr et Mo. Les travaux de cette thèse permettent de définir la contribution des anomalies nucléosynthétiques sur les compositions isotopiques en Nd des matériaux du système solaire interne dont la Terre fait partie.

Deux approches sont adoptées et se basent sur le développement de protocoles analytiques spécifiques. L'hétérogénéité des compositions nucléosynthétiques est étudiée avec les chondrites dont les composants reflètent les matériaux du disque protoplanétaire. Leur distribution temporelle et spatiale est examinée avec l'analyse des achondrites qui échantillonnent les premiers planétésimaux ainsi que les planètes.

Le lessivage progressif (ou step-leaching) de chondrites à enstatite et ordinaire, représentants du système solaire interne, montre qu'un seul composant anormal, le SiC présolaire, produit la variabilité de composition isotopique en Nd et Sm. Les compositions isotopiques en $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de la Terre et des chondrites en roche totale se trouvent dans l'alignement des leachates et sont donc liées à des hétérogénéités dans le disque protoplanétaire. La composition isotopique en Cr des mêmes échantillons contraste avec les compositions isotopique en Nd et Sm et suggère l'existence de deux pôles aux compositions anormales, l'un riche en ^{54}Cr et l'autre pauvre en ^{54}Cr . Les variations de composition isotopique en Cr très faibles mesurées dans les chondrites à enstatite reflètent les conditions très réductrices de ces échantillons qui ont altéré les phases porteuses des anomalies.

Les achondrites appartenant à des corps parents différents présentent des anomalies nucléosynthétiques similaires, qui contrastent cependant avec celles des corps planétaires et des chondrites. La comparaison des anomalies nucléosynthétiques avec de la fugacité en oxygène (f_{O_2}) des achondrites et des corps planétaires suggère que leur composition isotopique en Nd n'est pas distribuée selon la distance héliocentrique dont la f_{O_2} est un proxy. En revanche, elle peut être expliquée avec un traitement thermique tardif des matériaux du disque protoplanétaire.

Les roches à la surface des premiers planétésimaux sont principalement de composition basaltique. Cependant, l'existence d'une croûte anorthositique, sur un planétésimal du système solaire interne est proposée suite à la mesure de très forts enrichissements en Eu et en Sr dans les minéraux de l'achondrite non-groupée NWA 8486 (appariée avec NWA 7325). Les croûtes anorthositiques sont des produits d'océans magmatiques qui pourraient avoir été courants sur les planétésimaux. Leur absence dans les collections de météorites pose question sur leur devenir et les conséquences sur la composition élémentaire des planétésimaux différenciés.

Abstract

Planets formed in a protoplanetary disc during the first million years of the solar system by accretion of various materials. Meteorites are the remnants of these early stages of the solar system and provide us information on its composition and evolution. The study of Nd isotope composition in meteorites showed that Earth may have a distinct composition in $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, which is affected by the extinct decay of ^{146}Sm to ^{142}Nd ($t_{1/2} = 103 \text{ Ma}$). This offset has been suggested as either an early fractionation of Sm and Nd on Earth or nucleosynthetic anomalies as evidenced for many other elements including Cr and Mo. The aim of this thesis was to constrain the contribution of nucleosynthetic components on the Nd isotope composition of inner solar system materials.

First, the heterogeneity of nucleosynthetic anomalies in the protoplanetary disc is assessed using chondritic components. Once the source of this heterogeneity is understood, the temporal and spatial distribution is studied with samples from the first differentiated planetesimals, achondrites.

Leaching experiments on enstatite and ordinary chondrites show that a single anomalous component, presolar SiC, is the source of the heterogeneous Nd and Sm isotope composition in chondrites. Earth's and chondrites' $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ compositions fall on the trend of leachates, which supports a nucleosynthetic origin of the offset. The Cr isotope composition of the same leachates contrasts with their Nd and Sm compositions. At least two anomalous endmembers are needed to explain the variation in the ordinary chondrite leachates. For the enstatite chondrites, the reduced conditions in which they formed likely erased the heterogeneity at the mineral scale.

Achondrites from various parent bodies display a similar Nd isotope composition that is different from other inner solar system materials such as planets and chondrites. By comparing the Nd isotope compositions with the oxygen fugacity, as a proxy for the heliocentric distance of accretion, both achondrites and planetary bodies show that nucleosynthetic anomalies are not distributed radially within the protoplanetary disc. Instead, Nd isotope compositions are best explained by late thermal processing of materials in the disc.

The meteorite records imply that planetesimal crusts are overwhelmingly basaltic in composition. However, the measurement of significant enrichments in Eu and Sr in minerals of the ungrouped achondrite NWA 8486 (paired with NWA 7325) are proposed as evidence that an anorthositic crust had formed on the parent body of this meteorite. Anorthositic crusts are produced during magma ocean crystallization and may have been common on early planetesimals. Their absence in the meteorite collections is therefore questioning their fate and consequences for the elemental composition of differentiated planetary bodies.

Remerciements

Ce manuscrit est un travail collectif, et nombre de personnes y ont contribué de près ou de loin.

Je tiens tout d'abord à remercier Nicolas Dauphas, Yves Marrocchi, Maria Schönbacher et Ali Bouhifd d'avoir accepté d'évaluer mon travail et pour les discussions très enrichissantes que nous avons eu lors de la soutenance.

Je voudrais remercier chaleureusement mes directrices de thèse, Maud Boyet et Audrey Bouvier, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet fascinant et m'avoir aiguillé tout en me laissant une grande liberté. Maud, merci de m'avoir proposé ce stage de Master 2 qui s'est poursuivi sur avec cette thèse. Je te remercie aussi pour ta bienveillance et ta disponibilité ainsi que pour toutes les opportunités que tu m'as proposées pour découvrir le monde de la recherche. Audrey, merci de m'avoir accueilli dans ton labo à London où tu m'as formé au travail en salle blanche. Tu m'as transmis avec enthousiasme ta passion pour les météorites et tu as toujours suivi avec intérêt mes avancées du Canada ou de l'Allemagne. Je vous remercie pour la richesse de nos discussions scientifiques, vos conseils.

Un immense merci à Pierre Bonnand, sans qui ce travail ne serait pas l'ombre de ce qu'il est aujourd'hui. Pierre a participé très activement aux développements des séparations chimiques ainsi qu'aux développements analytiques. Ensemble nous avons notamment développé l'analyse du Mo sur MC-ICP-MS et une méthode multi-statique pour l'analyse du Cr. Les développements sur le Mo n'ont pas fini dans la thèse malgré le temps que nous y avons consacré. Je te remercie pour ta disponibilité, ton enthousiasme et ton entrain inébranlables. Partager la salle de chimie avec toi fut un plaisir !

Je tiens à remercier Tahar Hammouda qui a co-encadré mon stage de M2 et participé à plusieurs études et grâce à qui j'ai pu découvrir le synchrotron. Je te remercie pour ces moments passés à l'APS et toutes les discussions très enrichissantes que nous avons eu sur les chondrites, la f_{O_2} et bien plus ces huit dernières années.

Je voudrais remercier les nombreuses personnes du LMV qui m'ont aidé et avec qui j'ai pu apprendre ces trois dernières années et plus. En premier lieu, merci à Marion Garçon de m'avoir initié à la géochimie et m'avoir permis de faire un stage de M1 très enrichissant. Je tiens à remercier tout particulièrement Delphine Auclair pour le temps qu'elle a pu me consacrer pour les analyses au TIMS, pour sa joie de vivre et les papotages ! Merci aussi d'avoir pris le temps de relire mon chapitre de méthode. Merci à Mouhcine Gannoun, qui gère le Neptune d'une main de maître et a toujours été attentif à mes recherches et mon moral. Je voudrais remercier Chantal Bosq pour sa gestion de la salle blanche et ses conseils. Merci à Jean-Luc Piro pour m'avoir appris à utiliser l'Agilent 7500 et son aide pour les mesures élémentaires. Je voudrais remercier Angélique Chanut, Audrey Chazal et Marie-Christine Auzolle pour leur aide sur toutes les démarches administratives, en particulier l'efficacité d'Angélique qui a permis que les départs et les retours

de missions se fassent le plus facilement possible. Enfin je voudrais remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger sur des sujets scientifiques ou non au labo ces dernières années et qui ont permis que ces trois ans soient épanouissants.

Un grand merci à tous les thésards du labo que j'ai eu la chance de connaître depuis mon arrivée. Je voudrais remercier Jean-Marie, Luca et Natacha, mes collègues de troisième année. Merci également à Damien, Laura, Loïs, Anne B. et Swetha pour les soirées, after-work et après-midi jeu. Merci à Paul, Roxane, Guillaume, Masataka, Lukas et Quentin qui se sont très vite pris au jeu des pots de thèse et autres joyeusetés. Merci à Marie-Anne, Mélodie-Neige, Masafumi, Valentin G., Valentin F., Anne W., Alejandra, Simon, Alexis, Nathan, Viktor, Rémy, Cyril, Quentin, Sophie et Freddy.

Je voudrais remercier tout particulièrement les membres de mon bureau d'adoption Pierre, Marion et Taya, qui d'ailleurs m'ont finalement piqué mon bureau avec vue sur le Puy de Dôme, mais passons. Pierre, merci pour les toutes les discussions que nous ayons pu avoir, ton aide et ton soutien, le tout généralement accompagné d'un (très) bon verre ! Merci à mes copains de longue date Cyril, Marlon et Quentin, ainsi qu'à Théo.

Je remercie mon papa, ma maman et ma sœur, qui m'ont toujours encouragé et soutenu dans mes aventures et mes projets.

Last but not least, merci à Claudine pour son affection, son soutien et toutes ses petites attentions qui rendent chaque jour plus enrichissant.

Table des matières

<i>Introduction</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre 1 : Évolution et composition du disque protoplanétaire</i>	<i>5</i>
1. Formation et dynamique du disque protoplanétaire	5
1.1 Formation d'un disque protoplanétaire	5
1.2 Accrétion : de la poussière aux planètes.....	6
1.3 Structure du système solaire	8
2. Composition du système solaire	11
2.1 Composition des disques protoplanétaires	12
2.2 Météorites : témoins de l'évolution du système solaire	13
2.2.1 Diversité des météorites.....	13
2.2.2 Chondrites	15
2.2.3 Caractérisation cosmochimique des réservoirs chondritiques.....	19
2.2.4 Achondrites	21
3. Chronologie du disque protoplanétaire	24
3.1 Les CAI, premiers solides du système solaire.....	25
3.2 L'âge des chondres.....	26
3.3 Formation précoce des planétésimaux	27
<i>Chapitre 2 : Anomalies nucléosynthétiques, traceurs des réservoirs et des processus dans le disque protoplanétaire</i>	<i>29</i>
1. Nucléosynthèse	29
1.1 Principes de la nucléosynthèse	29
1.2 Dynamique isotopique héritée de la nucléosynthèse	31
1.2.1 Néodyme et samarium	31
1.2.2 Chrome.....	34
2. Phases porteuses des anomalies nucléosynthétiques dans les chondrites	34
2.1 Hétérogénéités isotopiques dans les chondrites	35
2.2 Nature des grains présolaires	37
2.3 Composition isotopique des grains présolaires en Cr et REE.....	38
3. Structure et évolution du système solaire vues par les anomalies nucléosynthétiques	39
3.1 Hétérogénéités dans le disque protoplanétaire	39
3.2 Dichotomie entre les météorites carbonées et non-carbonées	43
4. Contraintes sur les briques élémentaires de la Terre	45
5. Origine nucléosynthétique ou radiogénique du ¹⁴²Nd terrestre ?	47
6. Objectifs et études composant cette thèse	49
<i>Chapitre 3 : Méthodes</i>	<i>51</i>
1. Préparation et dissolution des échantillons	51
1.1 Préparation des échantillons	51
1.2 Dissolution des échantillons	51
1.3 Réactifs.....	52
2. Séparation chimique des éléments	52
2.1 Généralités	53
2.1.1 Historique de la chromatographie	53
2.1.2 Chromatographie échangeuse d'ions.....	54
2.1.3 Les résines spécifiques appliquées aux REE	55
2.2 Protocoles de séparation	58

2.2.1	Séparation du Fe et du Mo de la matrice	59
2.2.2	Séparation des REE de la matrice	61
2.2.3	Séparation du Cr	63
2.2.4	Séparation du Ce ⁴⁺ des REE	63
2.2.5	Purification de la fraction REE après séparation du Ce ⁴⁺	64
2.2.6	Séparation du Nd et Sm	64
3.	Analyse par spectrométrie de masse	68
3.1	Développement de l'analyse géochimique par spectrométrie de masse	68
3.2	Instruments utilisés dans cette étude	70
3.2.1	Spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS)	70
3.2.2	Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	76
3.2.3	Calcul d'un rapport isotopique et corrections	80
3.3	Protocoles d'analyse	81
3.3.1	Analyse de la composition en éléments traces par ICP-MS	81
3.3.2	Analyse de la composition isotopique du Nd par TIMS	82
3.3.3	Analyse de la composition isotopique du Sm par TIMS	87
3.3.4	Analyse en mode statique des petites quantités de Nd et Sm avec les amplificateurs 10 ¹³ Ω	90
3.3.5	Analyse de la composition isotopique du Cr par TIMS	94
3.3.6	Analyse par dilution isotopique des systèmes Sm-Nd par MC-ICP-MS	98
 Chapitre 4 : Composition hétérogène des matériaux du disque protoplanétaire.....		99
1.	Résumé de l'étude	99
1.	Introduction	101
2.	Methods.....	103
2.1	Sample preparation and separation.....	103
2.2	Leaching procedure	104
2.3	REE separation	105
2.4	REE isotope analysis	105
3.	Results	109
3.1	Trace elements distribution in leachates and separates	109
3.2	Nd isotope compositions	111
3.3	Sm isotope compositions	115
4.	Discussion	115
4.1	Rare-Earth Elements in enstatite chondrite leachates	115
4.2	Nucleosynthetic contributors to the Nd and Sm isotope composition	117
4.3	Radiogenic contribution for ¹⁴² Nd.....	123
4.4	p-process contribution.....	125
5.	Conclusions.....	127
2.	Perspectives.....	132
 Chapitre 5 : Hétérogénéités nucléosynthétiques en Cr dans les chondrites non-carbonées. 135		
1.	Introduction	135
2.	Méthodes.....	136
3.	Résultats	138
4.	Discussion	141
4.1	Évaluation des artéfacts analytiques et de l'effet du rayonnement cosmique	141
4.2	Contraintes temporelles avec les leachates de chondrites non-équilibrées ?	142
4.3	Hétérogénéités dans les chondrites ordinaires.....	143
4.4	Causes des faibles variations en e ⁵⁴ Cr dans les chondrites à enstatite.....	145
5.	Conclusion.....	148
6.	Perspectives.....	149

<i>Chapitre 6 : Évolution de la composition du disque protoplanétaire interne</i>	<i>151</i>
1. Résumé de l'étude	151
Evidence from achondrites for a temporal change in the Nd nucleosynthetic anomalies within the first 1.5 million years of the inner solar system formation	153
2. Perspectives.....	181
 <i>Chapitre 7 : Nature des enveloppes externes des planétésimaux précoces</i>	 <i>183</i>
1. Résumé de l'étude	183
Evidence for anorthositic crust formed on an inner solar system planetesimal	185
2. Perspectives.....	215
 <i>Conclusions et perspectives.....</i>	 <i>217</i>
 <i>Bibliographie</i>	 <i>221</i>
 <i>Annexes.....</i>	 <i>243</i>
 <i>Annexe n°1 : Isochrones ^{146,147}Sm-¹⁴²⁻¹⁴³Nd.....</i>	 <i>245</i>
 <i>Annexe n°2 : Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd systematics.....</i>	 <i>249</i>
 <i>Annexe n°3 : Formation of the Ce-Nd mantle array: Crustal extraction vs. recycling by subduction.....</i>	 <i>273</i>

Introduction

La Terre est une des quatre planètes telluriques du système solaire. Sa formation et son évolution ont favorisé l'émergence de la vie ce qui la rend, jusqu'alors, unique dans le système solaire. Les particularités de notre planète sont à mettre en perspective de manière plus globale dans le système solaire afin de comprendre l'origine de ses spécificités. Plusieurs champs disciplinaires cherchent ainsi à contraindre, entre autres, la formation de la Terre, l'évolution de son intérieur et de sa surface avec différentes approches. La géochimie et la cosmochimie permettent d'estimer la composition chimique de la Terre et des autres corps du système solaire, contribuant ainsi à la compréhension de notre système solaire et de la place de la Terre dans ce dernier.

Les météorites, ces fragments d'astéroïdes et autres corps dérivant dans le système solaire, sont les vestiges de la formation du système solaire et de son évolution chaotique. Après l'effondrement de la nébuleuse, un disque protoplanétaire composé de poussières et de gaz s'est formé. Au gré des collisions entre les particules, des corps de plus en plus gros se sont formés pour finalement donner naissance au système solaire tel que nous l'observons actuellement. Les météorites sont, en immense majorité, des échantillons provenant des corps ayant évolué dans le disque protoplanétaire. Elles sont de deux natures : (1) soit elles s'apparentent à des sédiments spatiaux, c'est à dire des agrégats des poussières et objets présents dans le disque protoplanétaire, il s'agit des chondrites qui sont des corps « non-différenciés ». (2) soit elles sont issues de planétésimaux dans lesquels le métal et les silicates se sont séparés lors d'un épisode de différenciation. Les météorites issues de ces planétésimaux « différenciés » échantillonnent leur noyau, leur manteau ou leur croûte. La diversité des météorites permet d'apporter de nombreuses informations sur la nature des corps du système solaire. Les datations récentes des météorites de fer et des achondrites rocheuses suggèrent que de nombreux planétésimaux ont été accrétés et différenciés dans les premiers millions d'années du système solaire. Les chondrites semblent s'être accrétées après ces premiers planétésimaux. Les planètes, quant à elles, se sont formées en plusieurs dizaines de millions d'années jusqu'à la période tardive des impacts géants comme celui qui a formé la Lune. L'étude comparative de la Terre et des météorites est une manière de remettre notre planète dans son contexte de formation au sein dans le système solaire.

La composition des météorites renseigne sur les processus dits « nébulaires », ayant eu lieu dans le disque protoplanétaire avant l'accrétion, ou lors de l'évolution géologique du corps parent. Par extension, il est possible d'étudier la provenance et notamment la composition des briques élémentaires ayant participé à la formation des planètes en comparant la Terre avec les météorites. La mesure de la composition isotopique est un moyen très pertinent pour obtenir ces informations. Plusieurs processus peuvent altérer la composition isotopique d'un objet et produire des fractionnements. Tout d'abord, les processus nébulaires ou ayant lieu dans les corps parents peuvent produire des fractionnements entre les isotopes d'un élément

Introduction

en fonction de leurs masses. Ces derniers peuvent être corrigés par des lois empiriques. La désintégration radioactive produit des fractionnements isotopiques indépendants de la masse mais qui apportent des informations temporelles. Une autre source de fractionnement est liée à la nucléosynthèse des éléments. En effet, les isotopes d'un élément sont créés dans différents environnements stellaires et dans des proportions différentes. Les matériaux à l'origine du système solaire ont différentes origines stellaires et résultent de compositions isotopiques différentes dans un disque protoplanétaire hétérogène. Les différences de compositions isotopiques liées à la nucléosynthèse mesurées dans les météorites sont relativement faibles, de l'ordre de 0.01 % ou moins, et sont appelées « anomalies nucléosynthétiques ». Elles ont permis notamment de déterminer la coexistence de deux réservoirs isolés pendant au moins deux millions d'années et correspondant au système solaire interne « non-carboné » et externe « carboné » (Trinquier et al, 2007 ; Leya et al., 2008 ; Kruijer et al., 2017). La Terre s'est formée dans le réservoir interne, ou non-carboné, avec une contribution relativement mineure de matériaux carboné dans son accréation tardive comme le requièrent les éléments hautement sidérophiles et les gaz rares dans le manteau terrestre.

Les éléments chimiques apportent des informations différentes suivant leurs propriétés physico-chimiques. Parmi les 94 éléments présents naturellement sur Terre et dans les météorites, cette étude est focalisée sur les terres rares, et en particulier le néodyme (Nd) et le samarium (Sm). Les terres rares ont la particularité d'être un groupe d'éléments chimiques aux propriétés très similaires. Ils sont réfractaires, avec des températures de condensation supérieures à 1300 K, et peu fractionnées lors des processus magmatiques. L'intérêt du Nd et du Sm réside dans les deux systèmes de désintégration radioactive qui les lient. Le système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ possède une demi-vie de 106 milliards d'années permettant de dater des événements de différenciation de plus de 4.5 milliards d'années jusqu'à quelques dizaines de millions d'années. Le système éteint $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$, avec une demi-vie de 103 millions d'années, convient à l'étude des fractionnements chimiques de plus de 4 milliards d'années du fait de l'extinction rapide du ^{146}Sm . L'analyse de ce système de courte-vie requiert des analyses de haute précision pour la détection des très petites variations radiogéniques du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. La composition isotopique du Nd présente également des anomalies nucléosynthétiques qui brouillent le message temporel porté par la systématique $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$, tout en apportant des informations sur les réservoirs dans lesquels les météorites et la Terre se sont formés. Les études menées dans cette thèse visent à établir les contributions respectives des processus nucléosynthétiques et de la désintégration radioactive du ^{146}Sm en ^{142}Nd dans les chondrites et les achondrites.

Ainsi, trois problématiques définissent les recherches entreprises lors de cette thèse :

- Quelles sont les sources des hétérogénéités nucléosynthétiques du Nd, du Sm dans les matériaux du système solaire interne et quelle est l'influence des anomalies nucléosynthétiques sur les contributions radiogéniques en Nd de la Terre et des météorites ?

- Quelle est la composition isotopique en Nd des planétésimaux accrétés au cours des premiers millions d'années de l'histoire du système solaire et comment la composition isotopique en Nd des planétésimaux et des planètes du système solaire interne a-t-elle évolué au cours du temps ?
- Quelle est la nature des enveloppes externes de certains planétésimaux précoces ?

La démarche scientifique établie pour répondre à ces questions s'articule autour de l'analyse des composants de chondrites qui donnent un aperçu de la composition du disque protoplanétaire à un temps et un endroit donné, mais aussi d'achondrites dont la composition isotopique en Nd est jusqu'à présent très peu étudiée. Des protocoles d'analyses adaptés aux échantillons ont été développés pour cela. Les compositions isotopiques des échantillons sont ensuite comparées aux modèles astrophysiques de nucléosynthèse avant d'être comparées avec la composition de la Terre.

Cette thèse est composée de 7 parties qui permettent d'apporter des pistes de réflexions à ces problématiques.

Tout d'abord, le **chapitre 1** introduit les concepts de formation du système solaire d'un point de vue dynamique puis discute de sa composition en se focalisant sur les météorites et leurs composants et enfin de son évolution déterminée avec les chronomètres utilisés en cosmochimie.

Le **chapitre 2** présente l'origine des éléments et en particulier du Nd et du Sm dans la nucléosynthèse stellaire, puis des anomalies nucléosynthétiques dans les matériaux du système solaire. Après avoir discuté de la formation du système solaire, de son évolution et mis en contexte les anomalies nucléosynthétiques des matériaux le composant, les objectifs de ce travail pour répondre aux problématiques sont exposés à la fin de ce chapitre 2.

Le **chapitre 3** détaille les méthodes analytiques et les développements ayant été nécessaires à la réalisation des études répondant à la problématique. Dans un premier temps les protocoles de chimie analytique sont exposés suivis par les techniques d'analyses utilisées.

Le chapitre 4 aborde la première question avec l'étude de l'hétérogénéité présente dans les chondrites à enstatite et ordinaire. Cette dernière permet d'examiner l'origine des variations de composition isotopique dans les matériaux du disque protoplanétaire. La technique de la dissolution séquentielle des échantillons avec des solutions acides (*step-leaching*) est associée à des séparations des composants de ces chondrites. Ce chapitre se focalise sur la distribution des processus nucléosynthétiques pour le Nd et le Sm et les contributions nucléosynthétiques et radiogéniques sur le ^{142}Nd .

Le **chapitre 5** traite de la composition isotopique en Cr des mêmes échantillons analysés en Nd et Sm dans le chapitre 4. L'étude du Cr permet d'approfondir la caractérisation des matériaux dans les chondrites non-carbonées avec un élément produit par des processus nucléosynthétiques différents.

Introduction

L'évolution de la composition isotopique en Nd des corps du système solaire interne est examinée dans le **chapitre 6** avec l'analyse d'achondrites de groupes différents représentant les enveloppes externes des planétésimaux. Ces nouvelles données sont comparées avec les planètes et des chondrites.

Le **chapitre 7** reporte l'étude d'une achondrite non-groupée unique ayant permis d'apporter des informations sur la diversité des croûtes des planétésimaux et de questionner l'absence de croûtes anorthositiques formées lors des stades d'océan magmatique affectant généralement les planétésimaux précoces.

Enfin, les études réalisées au cours de cette thèse sont synthétisées et mises en relation avant d'évoquer des perspectives ouvertes par ces travaux sur les anomalies nucléosynthétiques dans les météorites.

Chapitre 1 : Évolution et composition du disque protoplanétaire

1. Formation et dynamique du disque protoplanétaire

1.1 Formation d'un disque protoplanétaire

Le système solaire a une histoire de plus de 4.6 milliards d'années, au cours desquelles il est passé d'un nuage de gaz à un ensemble de planètes gravitant autour d'une étoile. Le nuage de gaz et de poussières à l'origine du système solaire faisait partie d'une plus grand nuage, une nébuleuse. Les nébuleuses sont des fabriques à étoiles : après fragmentation, le gaz et la poussière s'effondrent dans certaines conditions et forment des étoiles et des disques protoplanétaires, comme dans la nébuleuse d'Orion (Figure 1. 1). Plusieurs modèles existent pour décrire la formation des proto-étoiles, un des plus utilisé est le « singular isothermal sphere » de Shu (1977). Ce modèle considère que le cœur du nuage est stable grâce à un champ magnétique. Lorsque le centre du nuage s'effondre, cela entraîne la perte de la pression qui supporte les zones adjacentes qui s'effondrent elles aussi vers le centre du nuage, le cœur croît ainsi par diffusion ambipolaire.

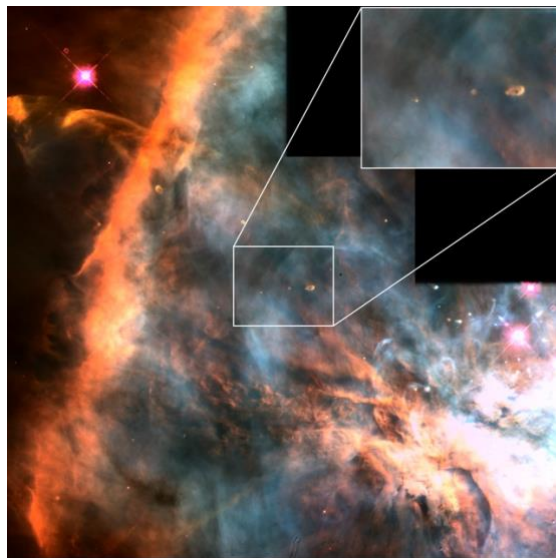


Figure 1. 1 : Grande nébuleuse d'Orion et ses disques protoplanétaires (encadré). Image composite avec en rouge les émissions de l'azote, en vert de l'hydrogène et en bleu de l'oxygène Crédits : C.R. O'Dell/Rice University ; NASA.

À ce stade, un mouvement de rotation s'initie avec comme centre gravitationnel la proto-étoile. Les matériaux du nuage, assimilable à une sphère, se rencontrent ainsi sur un plan pour former un disque protoplanétaire. Bien que les matériaux soient attirés dans l'étoile, le disque se maintient grâce à sa rotation. Le disque croît radialement par « viscous spreading » (ou étalement visqueux), c'est à dire par transmission du moment angulaire vers l'extérieur. Les matériaux dans les zones internes sont attirés par la proto-étoile en transmettant leur moment angulaire aux zones externes. La Figure 1. 2 montre l'évolution du disque au

cours du temps avec une diminution de la densité de surface du disque (Σ) et une augmentation du diamètre du disque jusqu'à environ 1 Ma. La température du disque diminue très rapidement après la formation de la proto-étoile et du disque. L'essentiel de la masse du disque est ainsi concentré dans l'étoile qui atteint des températures permettant la fusion nucléaire.

Le disque protoplanétaire existe pendant quelques dizaines de milliers d'années à quelques millions d'années, en s'amincissant avec la dissipation du gaz et de l'attraction gravitationnelle vers l'étoile ainsi qu'au gré des collisions entre les objets le composant. Ce stade de l'évolution du système solaire conditionne sa dynamique et sa composition finale et donc l'existence et les particularités de la planète Terre.

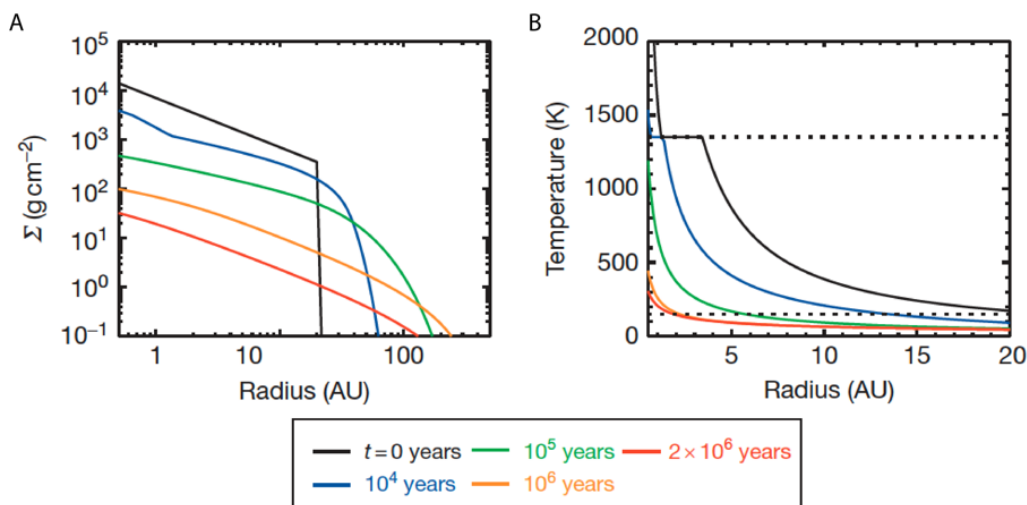


Figure 1. 2 : Évolution d'un disque protoplanétaire. L'axe horizontal représente la distance à l'étoile en se plaçant sur le plan équatorial du disque protoplanétaire. Le premier panneau (A) montre l'évolution de la densité de surface Σ tandis que le second (B) montre la température du disque. Figure modifiée d'après Boss et Ciesla (2014).

1.2 Accrétion : de la poussière aux planètes

Le disque protoplanétaire est principalement composé de gaz et de particules solides. Ces composants sont hérités de la nébuleuse, leur nature sera exposée dans la partie suivante. Les particules, précurseurs de planètes, sont de taille millimétrique à ce stade. La formation des planètes se fait en plusieurs étapes avec des processus différents, résumés dans la Figure 1. 3.

La croissance des particules dans le disque protoplanétaire dépend principalement de leur taille. En dessous d'un mètre, les objets croissent par agglomération soit avec les liaisons électromagnétiques pour les particules de quelques micromètres au millimètre, soit par d'autres processus pour les particules de taille plus importante. De nombreuses forces s'opposent néanmoins à leur accrétion, on parle de « barrières » en fonction de la taille des objets. Ces barrières sont liées aux conditions de collision et donc d'agglomération mais également à leur dynamique dans le disque et notamment leur dérive vers l'étoile.

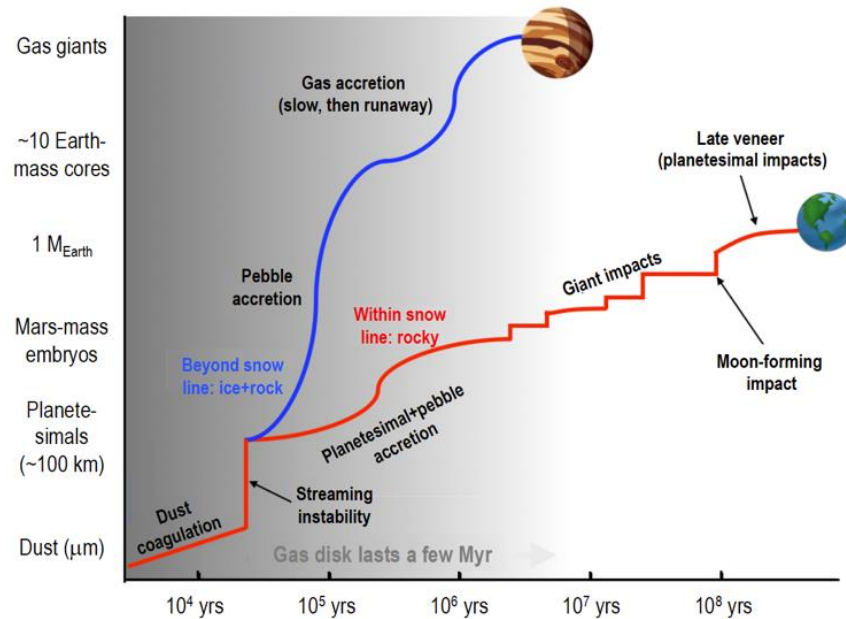


Figure 1.3 : Schéma représentant la formation des planètes en résumant les différents processus permettant la croissance des corps dans le disque protoplanétaire. À partir des planétésimaux, deux chemins sont représentés pour les objets de part et d'autre de la snow line. Figure issue de Meech et Raymond (2020).

La première est la barrière de charge autour de 10 μm qui limite la croissance des particules du fait de la répulsion due à leurs charges électriques. Cette barrière peut être dépassée grâce à la croissance bimodale entre les particules de taille plus importante (Okuzumi, 2009). Cette barrière est également associée à la barrière de fragmentation pour laquelle les particules entrant en collision ne s'agrègent pas mais se fragmentent, freinant ainsi la croissance.

Les particules d'environ 1 mm sont soumises à la barrière du rebond (bouncing barrier). Le rebond et la fragmentation des particules sont évités par des géométries particulières ainsi que des angles, vitesses et distances dans les trajectoires des particules (Paszun and Dominik, 2009). De plus, la porosité permet de diminuer significativement la fragmentation (Okuzumi et al., 2012). La surface des matériaux (H_2O , CO_2 , voire de la matière organique) influe sur l'agglomération des particules (Homma et al., 2019).

Lorsque les objets arrivent à une taille de l'ordre du mètre, la vitesse de migration radiale vers le centre de l'étoile augmente significativement à cause de la prépondérance de l'effet de traînée (Weidenschilling, 1977). Cette limite est communément appelée « barrière du mètre », ou barrière de dérive (drift barrier). C'est la plus importante limitation à la croissance des corps dans le disque qui empêche la formation des planétésimaux.

Le mécanisme de « streaming instability » permet néanmoins de dépasser la barrière du mètre pour former des planétésimaux à partir d'objets millimétriques à décimétriques (Morbidelli et Raymond, 2016 ; Meech et Raymond, 2020). Ce phénomène repose sur la concentration locale de « pebbles » qui engendre une

instabilité dans son sillage. La turbulence produite entre les « pebbles » se traduit par un regroupement des objets de petites tailles ce qui procure à l'ensemble une gravité propre qui gagne de l'inertie et l'empêche de dériver rapidement (Figure 1. 4).

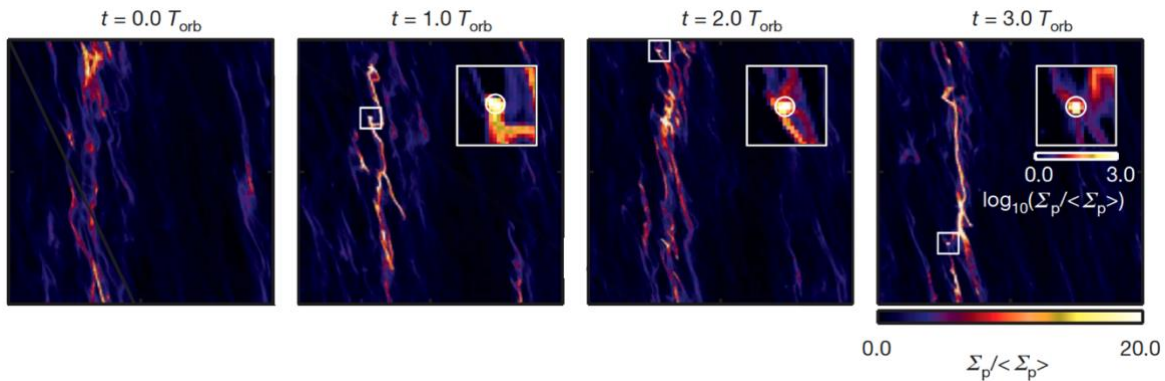


Figure 1. 4 : Modèle de formation de planétésimaux avec streaming instabilities. Les quatre panneaux représentent une série temporelle avec la concentration en particules (en code couleur) dans le plan radial-azimutal du disque protoplanétaire. Les particules sont concentrées dans des filaments et se lient à terme par gravité. Figure modifiée d'après Johansen et al. (2007).

Les planétésimaux continuent de croître par « **pebble accretion** » en accréant principalement de petits objets millimétriques à centimétriques plutôt que des objets de taille kilométrique comme d'autres planétésimaux. Cette phase d'accrétion dure généralement moins d'un million d'année et génère des objets de la taille des planètes. Ensuite, les impacts géants entre les protoplanètes et planétésimaux correspondent aux dernières étapes de la croissance des planètes.

Les planètes gazeuses, formées au-delà de la ligne des glaces (ou snow line), s'accrètent différemment des planètes telluriques. La snow line a eu un impact significatif sur la croissance des planétésimaux et des cœurs de planètes gazeuses grâce à l'accrétion simultanée de roche et de glaces. Les cœurs rocheux sont ensuite assez massifs pour accréter le gaz (Meech et Raymond, 2020).

1.3 Structure du système solaire

Le système solaire actuel est formé de quatre planètes telluriques (Mercure, Vénus, Terre et Mars) et de 4 planètes gazeuses (Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune). Entre Mars et Jupiter se trouve la ceinture d'astéroïdes principale. Il s'agit d'un disque de débris dispersés sur un peu moins de 3 unités astronomiques. Une seconde population d'astéroïdes évolue sur l'orbite de Jupiter en deux groupes distincts de part et d'autre de la planète, il s'agit des Troyens. Plusieurs planètes naines peuplent également le système solaire, Cérès dans la ceinture d'astéroïdes et Pluton, Hauméa, Makémaké et Éris. Hauméa et Makémaké font partie de la ceinture de Kuiper, d'où proviennent de nombreuses comètes, assemblages de roche et de glaces. La limite entre le système solaire interne et externe correspond à la ceinture d'astéroïdes principale d'où proviennent la majorité des météorites arrivant sur Terre. La ceinture d'astéroïdes est composée de plusieurs types d'objets classés par leurs caractéristiques spectroscopiques, et plus particulièrement leur albédo. Les

quatre principaux types d'astéroïdes sont ceux de type S, E, C et P. Les types S et E correspondent à des objets avec une surface silicatée rapprochée de la composition des chondrites ordinaires pour les types S et aux aubrites ou achondrites pauvres en Fe pour le type E. Les types C et P sont plus sombres et leurs spectres ressemblent à ceux des chondrites carbonées avec des minéraux hydratés et de la matière organique. La distribution des astéroïdes dans la ceinture montre qu'ils y sont mélangés mais également que les astéroïdes de type C et P sont principalement observés dans les zones externes tandis que les astéroïdes de type S et E sont concentrés dans les zones internes (Figure 1. 5). Cette observation suggère une origine externe, au-delà de la snow line, des chondrites carbonées.

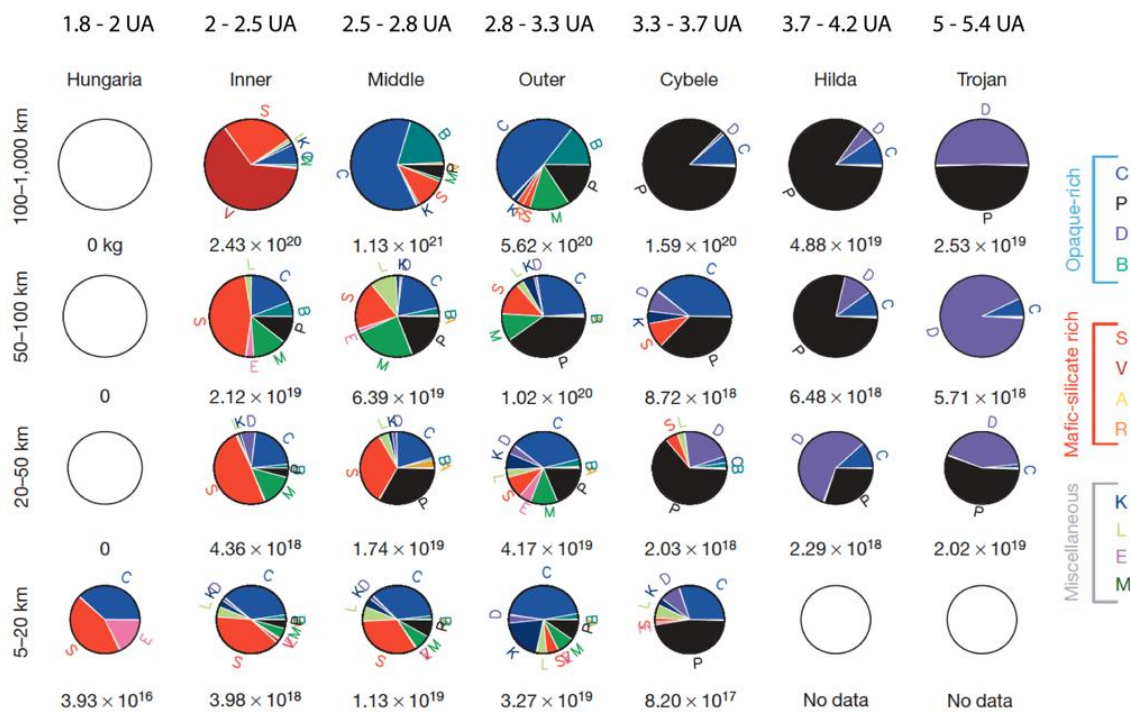


Figure 1. 5 : Distribution des types d'astéroïdes dans différents groupes classés en fonction de leur distance héliocentrique en unités astronomiques (UA) horizontalement et suivant plusieurs gammes de taille de ces astéroïdes verticalement. La masse de chaque gamme est indiquée en dessous du diagramme en secteur qui représente la proportion massique de chaque type d'astéroïde dans la gamme donnée. La diversité a tendance à diminuer avec la taille des objets car les petits objets sont des fragments d'astéroïdes plus gros qui ont été éjectés dans des orbites différentes. Figure modifiée d'après DeMeo et Carry (2014).

Les astéroïdes actuels ont subi des collisions tout au long de leur existence et leur distribution en masse actuelle reflète cette évolution (Figure 1. 5). La taille initiale des planétésimaux renseigne directement sur les mécanismes d'accrétion et notamment la transition entre les planètes et les planétésimaux. La distribution actuelle de la taille des astéroïdes montre une faible abondance des corps de plus de 200 km de diamètre et une proportion assez importante des astéroïdes d'environ 100 km de diamètre (Bottke et al., 2005). Morbidelli et al. (2009) avancent que la taille minimale des planétésimaux est de 100 km pour reproduire la distribution actuelle des astéroïdes en se basant sur des modèles numériques de collision. Les astéroïdes d'un diamètre supérieur à 120 km sont pour la plupart primordiaux, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas des fragments de corps plus grands (Bottke et al., 2005). Ces résultats corroborent le scénario de formation des

Chapitre 1 : Évolution et composition du disque protoplanétaire

planétésimaux par streaming instabilities, une croissance très rapide des objets jusqu'à des tailles importantes de l'ordre de 100 km de diamètre.

Les modélisations numériques étudiant les derniers stades de la formation des planètes sont généralement comparées à la disposition et la masse des planètes et des astéroïdes dans le système solaire pour déduire l'évolution de celui-ci. Les modèles classiques de formation des planètes (e.g. Wetherill, 1980 ; Chambers et Wetherill, 1998) considérant séparément les planètes telluriques et les planètes gazeuses ont désormais été supplantés par d'autres qui permettent de mieux expliquer des caractéristiques du système solaire comme la position et la taille des planètes.

Le **modèle de Nice** considère les planètes gazeuses avec une résonance de moyen mouvement de 1 : 2 entre Jupiter et Saturne (Tsiganis et al., 2005). Cette résonance conduit à une divergence des orbites de Jupiter et Saturne et une déstabilisation des orbites des planètes externes Uranus et Neptune qui sont repoussées vers l'extérieur du système solaire. Ce modèle reproduit assez fidèlement les caractéristiques des planètes gazeuses et la dispersion des astéroïdes.

Le **modèle du Grand Tack** fait suite au modèle de Nice et se focalise sur une migration de Jupiter et de Saturne vers l'intérieur du système solaire puis vers l'extérieur due à l'entrée des orbites dans une résonance de moyen mouvement de 2 : 3 (Walsh et al., 2011). Cela produit une migration d'une partie des astéroïdes internes vers l'extérieur du disque dans un premier temps puis une migration des astéroïdes externes vers l'intérieur. Dans ce modèle, les deux populations d'objets se mélangent et il permet de reproduire une planète aux environs de l'orbite de Mars de petite taille (Figure 1. 6). Raymond et Izidoro (2017) présentent un modèle alternatif avec des résultats similaires en étudiant la croissance des planètes gazeuses par accréation de gaz, sans migration de celles-ci en partant d'une population de planétésimaux faible dans la ceinture d'astéroïde, le **low-mass asteroid belt model**.

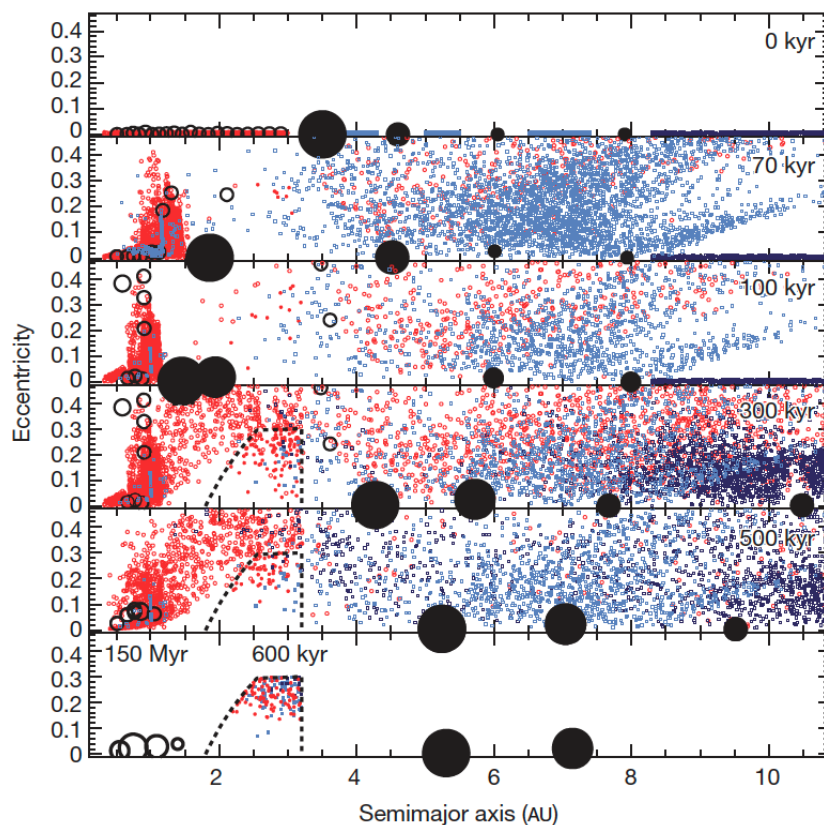


Figure 1. 6 : Modèle du Grand Tack de Walsh et al. (2011). L'excentricité des corps est représentée en fonction de leur distance héliocentrique en UA. Les conditions de départ sont représentées dans le premier panneau avec Saturne et Jupiter dans une résonance de 2 : 3 et des populations de planétésimaux représentées en couleur afin d'identifier leur provenance, en rouge pour les objets internes, en bleu pour les objets externes et en bleu foncé les objets appelés trans-neptuniens. La distribution finale reproduit relativement bien la distribution et la masse des planètes, notamment Mars, et des astéroïdes actuels.

La dynamique du système solaire précoce est maintenant relativement bien contrainte, mais nécessite encore d'être en accord avec les observations et mesures des météorites. Un effort important a été fait ces vingt dernières années pour comparer les données astrophysiques et cosmochimiques. Les principales divergences sont liées à la chronologie et l'évolution thermique du disque protoplanétaire. Enfin, si les chondres n'avaient pas été observés si nombreux dans les météorites, aucun modèle astrophysique n'aurait pu prédire leur occurrence. Ces questions seront en partie adressées dans les différents chapitres de cette thèse en apportant de nouvelles données cosmochimiques pour tenter de réconcilier certaines observations et modélisations astrophysiques.

2. Composition du système solaire

La structure et la composition du système solaire actuel nous renseignent sur son évolution. Cependant notre système solaire est similaire en de nombreux aspects à d'autres disques et systèmes planétaires. Il convient donc dans un premier temps de présenter la composition des disques protoplanétaires obtenue par des observations astronomiques afin d'estimer les composants à l'origine du système solaire actuel. Les corps du système solaire et notamment les météorites provenant de la ceinture d'astéroïdes nous fournissent

des instantanés de la composition du système solaire à un endroit et un temps donnés. La diversité de ces objets montre la complexité des processus dans le système solaire primitif.

2.1 Composition des disques protoplanétaires

De nombreux disques protoplanétaires ont été détectés par des télescopes, certains avec des planètes en formation, ainsi que de nombreux autres systèmes planétaires contenant des exoplanètes gazeuses et telluriques. Les matériaux à l'origine de ces disques proviennent du milieu interstellaire avant leur concentration dans les nébuleuses. La poussière du milieu interstellaire contient principalement des silicates et du carbone amorphe, auxquels s'ajoutent des carbures de silicium (SiC, 5%), des silicates cristallins (< 0.2 %) et des oxydes (< 0.2 %) (Tielens et al., 2005). Ces mesures contrastent avec la nature des poussières des disques protoplanétaires. Dans ces derniers, la part des silicates cristallins est bien plus importante et évolue radialement (Tielens et al., 2005). Les zones internes proches de l'étoile sont riches en cristaux tandis que les zones externes contiennent principalement des silicates amorphes (Van Boekel et al., 2004 ; Figure 1. 7).

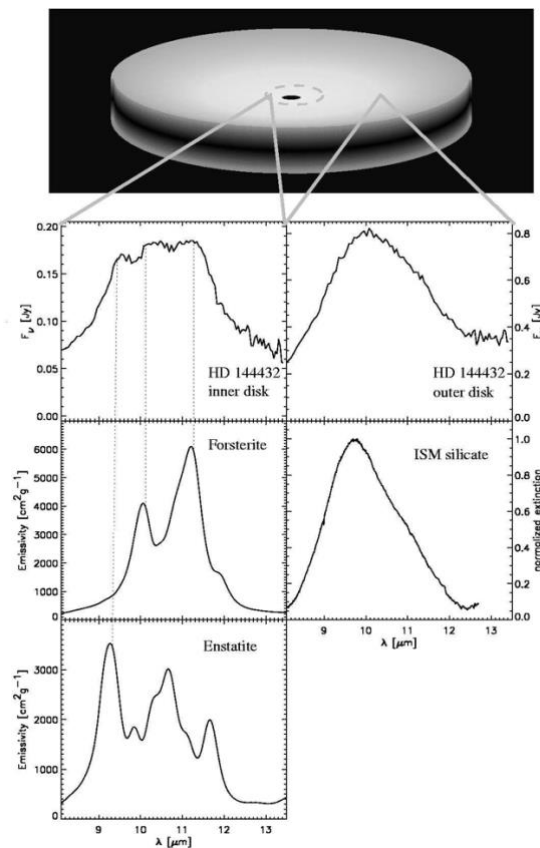


Figure 1. 7 : Spectres infrarouges de la partie interne (1-2 UA) et externe (2-20 UA) du disque protoplanétaire HD 144432 autour de l'étoile Ae/Be de Herbig. Des spectres d'émission de forstérite, d'enstatite et de silicate amorphe du milieu interstellaire (ISM silicate) sont comparés pour l'identification des pics. Le spectre de la zone interne du disque est interprété comme un mélange de forstérite et d'enstatite et de silicates amorphes avec un taux de cristallinité de 55%. En revanche, le spectre de la zone externe du disque correspond principalement à des silicates amorphes (90%). Figure issue de Tielens et al. (2005).

La plupart des silicates cristallins dans les disques protoplanétaires sont des olivines et des pyroxènes, très pauvres en Fe. De plus, le disque interne est principalement composé de forstérite (rapport forstérite/enstatite ~ 2). Du soufre sous forme réfractaire, potentiellement FeS, a également été identifié (Kama et al., 2019). Ces minéraux sont supposés s'être formés par condensation proche de l'étoile, ce qui corrobore certaines observations de certaines inclusions réfractaires trouvées dans des météorites. On retrouve également des glaces d'eau dans les parties externes des disques qui témoignent d'évolutions thermiques différentes dans les disques.

Les observations astronomiques montrent que la poussière dans les disques protoplanétaires autour d'étoiles jeunes est composée principalement de silicates réfractaires, avec des composants volatils sous forme solide, attestant de la présence de snow lines et de zonations thermiques dans les disques. Les poussières et le gaz sont la base des corps qui s'accrèteront dans ces systèmes et le système solaire avait certainement une composition initiale très similaire.

2.2 Météorites : témoins de l'évolution du système solaire

2.2.1 Diversité des météorites

Les météorites sont des objets extraterrestres parvenus sur Terre après un transit plus ou moins long dans l'espace. L'immense majorité des météorites proviennent d'astéroïdes, bien que des fragments de Mars et de la Lune aient été identifiés. Les météorites sont distinguées en deux catégories suivant la nature de leur découverte, on dit qu'elles sont soit des chutes soit des trouvailles. Une chute est un fragment associé à un météore documenté et récupéré rapidement après impact. Une trouvaille correspond à toute météorite découverte après un certain temps de résidence à la surface terrestre. Ce temps est très variable, quelques années à quelques millions d'années. Certaines météorites fossiles ont également été identifiées dans des sédiments (Schmitz et al., 1996).

Les expéditions scientifiques de collecte de météorites en Antarctique depuis les années 1970 ont grandement enrichi les connaissances sur les météorites. Jusque-là cantonnée principalement à la recherche scientifique, depuis une vingtaine d'années, nous assistons à une explosion du nombre de météorites classifiées due au commerce florissant de la vente de météorites. La plupart de ces dernières sont désormais des trouvailles des déserts chauds (Figure 1. 8).



Figure 1. 8 : Météorite dans son habitat naturel, dans le désert d'Atacama au Chili. Cette météorite fait désormais partie de la collection du CEREGE après avoir été collectée lors d'une mission en novembre 2019.

On trouve une très grande diversité de texture, de minéralogie et de composition chimique parmi les météorites, mais grand nombre d'entre elles ont des caractéristiques similaires qui permettent de les classer dans différentes catégories. Deux grands types de météorites sont identifiées avec leurs caractéristiques texturales et chimiques, les chondrites ou météorites non différenciées et les achondrites ou météorites différenciées. La différenciation consiste en la séparation du métal et du silicate dans un corps. La classification a évolué au fur et à mesure des études et des découvertes de nouvelles météorites (Figure 1. 9).

Pour les travaux de cette thèse, des chondrites et des achondrites ont été analysées. Les chondrites permettent d'étudier les composants du disque protoplanétaire et leur diversité tandis que les achondrites apportent des informations sur les processus de différenciation des planétésimaux. Afin d'alimenter les discussions sur les chapitres suivants, les chondrites et leurs composants principaux sont présentés succinctement. De la même manière, la diversité des achondrites et un état des connaissances sur les croûtes des planétésimaux est exposé.

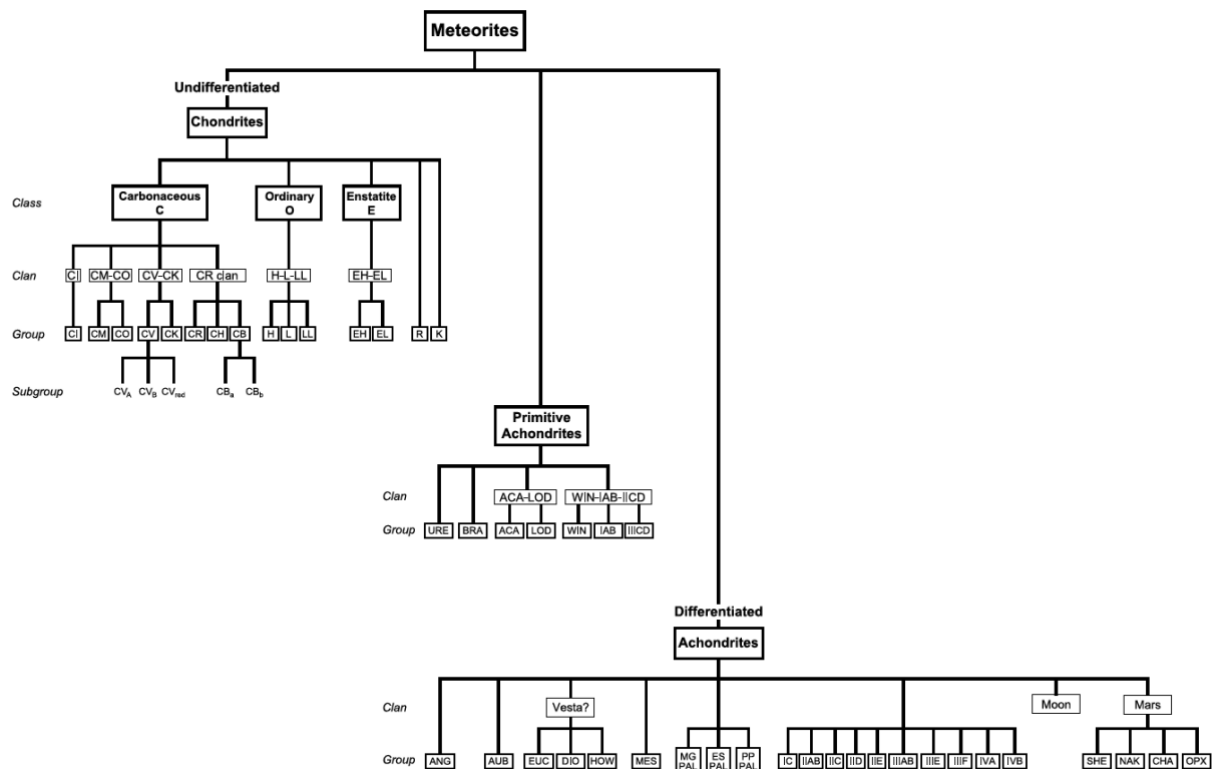


Figure 1. 9 : Classification des météorites, d'après Weisberg et al. (2006). La classification a peu évolué depuis, des modifications ont été proposées pour les chondrites à enstatite (Weyrauch et al., 2018), les chondrites CI/CY (Ikeda, 1992 ; King et al., 2019) et les chondrites CV (Gattacceca et al., 2020).

2.2.2 Chondrites

Les chondrites sont les météorites non différenciées et contiennent des silicates et du métal ainsi que des sulfures et d'autres phases accessoires. En outre, elles sont caractérisées par une texture très particulière. Elles sont composées d'objets sphériques appelées chondres et d'une matrice très fine. Les chondrites regroupent un ensemble d'objets très différents et sont subdivisées en plusieurs classes.

La classification actuelle repose principalement sur des travaux de Van Schmus et Wood (1967) qui se sont basés sur de nombreux travaux des années 1950 et 1960 desquels on peut notamment citer Urey et Craig (1953) et Mason (1962). La classification de Van Schmus et Wood est basée sur une approche en deux dimensions, chimique d'une part et minéralogique et texturale d'autre part. Les caractéristiques chimiques reflètent des environnements de formation différents tandis que les caractéristiques minéralogiques et texturales reflètent plus l'altération et le métamorphisme. On compte ainsi trois principaux groupes, les chondrites carbonées, les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatite. Six types pétrologiques (voir sept en considérant la fusion partielle) ont été établis et caractérisent le degré d'altération hydrothermale de 1 à 3 et le métamorphisme de haute température de 3 à 6 voir pour certains groupes 7. Le type pétrologique 3 correspond à une roche très peu altérée et dont les caractéristiques restent primitives. Adossé à cette

Chapitre 1 : Évolution et composition du disque protoplanétaire

classification existent deux autres systèmes permettant de déterminer le degré de choc subi par les météorites (Stöfler et al., 1991) et l'altération terrestre (Gooding 1989 ; Wlotzka, 1993).

Les chondrites sont composées de chondres, de matrice ainsi que d'inclusions réfractaires. L'abondance de ces composants est variable suivant les classes (Tableau 1. 1). De manière générale, les chondrites carbonées sont plus riches en matrice et en inclusions réfractaires que les autres chondrites. Les inclusions réfractaires sont relativement rares et de petite taille dans les chondrites ordinaires et carbonées. Le diamètre des chondres est également caractéristique pour certains groupes, notamment entre les chondrites à enstatite et les chondrites ordinaires.

Tableau 1. 1 : Caractéristiques pétrologiques des chondrites. Les abondances et les caractéristiques des composants des météorites ainsi que la composition chimique des minéraux (olivine) permettent en partie de classer les chondrites. Tableau issu de Weisberg et al. (2006).

	CI	CM	CO	CV	CK	CR	CH	CB	H	L	LL	EH	EL	R	K
Chondrule abundance (vol%)*	<<1	20†	48	45	45	50–60	70	20–40	60–80	60–80	60–80	60–80	60–80	>40	27
Matrix abundance (vol%)	>99	70†	34	40	40	30–50	5	<<1	10–15	10–15	10–15	2–15‡	2–15‡	36	73
CAI – AOA abundance (vol%)	<<1	5	13	10	10	0.5	0.1	<<1	<<1	<<1	<<1	<<1	<<1	0	<<1
Metal abundance (vol%)	0	0.1	1–5	0–5	0–5	5–8	20	60–80	8	4	2	10	10	0.1	7
Average chondrule diameter (mm)	NA	0.3	0.15	1.0	1.0	0.7	0.02	(0.2–1 cm)	0.3	0.7	0.9	0.2	0.6	0.4	0.6
Olivine composition (mol% Fa)					(<1–47)§		(<1–36)§	(2–3)§	(16–20)§	(23–26)§	(27–32)§				
	††	††	††	††	29–33	1–3¶	2¶	3¶	19.3**	25.2**	31.3**	0.4	0.4	38.0**	2.2

* Chondrule abundance includes lithic and mineral fragments.

† Highly variable.

‡ The amount of matrix, if any, is not well established in E chondrites.

§ Range of compositions.

¶ Mode.

** Data for equilibrated varieties.

†† Highly variable, unequilibrated.

NA = not applicable.

a) Chondres

Les chondres sont des objets silicatés ferromagnésiens sphériques avec des textures suggérant une formation à haute température. Ils sont composés d'olivine, de pyroxène ainsi que de rares feldspaths et du verre dont la composition varie suivant les groupes de chondrites. Les chondres sont classifiés suivant leur texture ou leur composition chimique. La classification selon les textures, porphyritique ou non, est basée sur une approche d'observation en lame mince (voir Brearley et Jones, 1998, pour une description détaillée). D'un point de vue chimique, les chondres peuvent être classés en trois catégories, les type I et type II qui correspondent à l'abondance en FeO et les chondres riches en Al. Les chondres de type I sont pauvres en FeO (< 5 % pds.) mais contiennent des nodules de métal Fe-Ni tandis que les chondres de type II sont plus oxydés (FeO > 5% pds.). Les chondres riches en Al représentent un groupe distinct contenant plus de 10 % pds. de Al₂O₃ et ont une composition intermédiaire entre les chondres ferromagnésiens et les inclusions réfractaires riches en Al et Ca. Les classifications chimiques, pétrologiques et isotopiques ne concordent pas et montrent la nature très variable des chondres (Brearley et Jones, 1998 ; Chaussidon et al., 2015). Les chondrites à enstatite sont un cas à part du fait de leur environnement de formation très réducteur et riche en S (Keil, 1968 ; Larimer et Buseck, 1974 ; Brett et Sato, 1984 ; Piani et al., 2016).

La forme et la texture des chondres témoignent d'un état liquide et d'une cristallisation rapide. De nombreuses études se sont attelées à étudier la formation des chondres. Bien qu'il n'y ait pas de consensus, il est clair que les chondres se sont formés suite à un chauffage bref et intense entre 1550 et 1900 °C (Hewins, 1997). Les taux de refroidissement des chondres sont variables et vont de 100 à 1000 °C par heure et produisent des textures très différentes. Les chondres ne montrent cependant pas de tendance d'appauvrissement des éléments modérément volatils comme le Na et le K (Mahan et al., 2018).

La composition des chondres résulte d'une combinaison entre le précurseur et le gaz avec lequel le liquide silicaté réagit à haute température. Le rôle du précurseur est très important et est parfois difficile de discriminer de l'interaction entre le gaz et le chondre liquide en termes de composition chimique et isotopique (Villeneuve et al., 2020). Les analyses isotopiques, notamment de l'oxygène, permettent de mettre en lumière la nature très diverse des précurseurs, de fragments de chondres aux inclusions réfractaires (Krot et al., 2018). Marrocchi et al. (2019) proposent par exemple que les chondres des chondrites CV ont comme précurseurs des objets similaires aux inclusions réfractaires AOA (agrégats d'olivine amiboïdes). En outre, les textures des chondres peuvent être obtenues avec l'interaction d'un liquide silicaté avec un gaz (Libourel et Portail, 2018) au même titre que les compositions isotopiques en O et en Si des chondres (Tanaka et Nakamura, 2017 ; Chaussidon et al., 2008 ; Marrocchi et al., 2018, 2019 ; Villeneuve et al., 2020).

Les processus de formation des chondres impliquent des collisions entre planétésimaux, des ondes de chocs et d'autres processus nébulaires (voir Johnson et al., 2018 ; Sanders et Scott, 2018 ; Morris et Boley, 2018 ; Hubbard et Ebel, 2018, pour un compte-rendu détaillé récent des processus de formation des chondres). L'origine nébulaire des chondres semble néanmoins la plus en accord avec les observations cosmochimiques.

En conclusion, les chondres sont des objets complexes avec des histoires multiples qui montrent la part très importante du recyclage des matériaux dans le disque protoplanétaire et leur formation en système ouvert avec une forte interaction avec le gaz riche en silice et en éléments modérément volatils.

b) Inclusions réfractaires

Les inclusions réfractaires sont composées de minéraux très réfractaires formés au début de la séquence de condensation à partir d'un gaz de composition solaire à faible pression (MacPherson et al., 2014). De même que pour les chondres, les inclusions réfractaires sont extrêmement variées et ont été le sujet d'un très grand nombre d'études. Les plus communes sont les inclusions riches en Ca et Al (CAI), qui sont soit finement cristallisées soit grossièrement cristallisées. Les premières correspondent à des matériaux très primitifs formés par interaction entre un solide et un gaz par condensation, les secondes à un épisode de fusion à partir d'un précurseur de nature similaire. La formation des CAI par condensation implique une origine ancienne et proche de l'étoile dans un gaz à haute température. Les CAI trouvées dans les chondrites

ordinaires et à enstatite sont de petite taille mais ont des compositions très similaires à celles des chondrites carbonées (Russell et al., 1996 ; McKeegan et al., 1998 ; Fagan et al., 2000, 2001 ; Guan et al., 2000a,b). Les « Ameboid Olivine Aggregates » (AOA) sont un autre type d'inclusions réfractaires principalement composées de forstérite et de matériaux réfractaires de type CAI (Krot et al., 2004). Les olivines réfractaires se trouvent également isolées dans la matrice des chondrites ou sous la forme de relique dans des chondres.

La nature réfractaire de ces objets ainsi que leur présence dans des chondrites formées dans des environnements très différents suggère un transport à grande échelle et un stockage dans le disque protoplanétaire externe. L'abondance des CAI dans les chondrites carbonées (Tableau 1. 1), formées dans les zones externes du système solaire, est paradoxale et influence considérablement leur composition d'ensemble.

c) Le cas des chondrites à enstatite

Une partie de la thèse s'intéresse tout particulièrement aux chondrites à enstatite. En effet, ces chondrites se sont formées dans des conditions très réduites et plusieurs études suggèrent que la Terre s'est formée à partir de matériel de cette composition (e.g. Javoy, 1995 ; Dauphas et al., 2014). Les chondrites à enstatite ont une minéralogie très singulière qui reflète leur environnement de formation.

Les deux sous-groupes sont déterminés par leur abondance en métal et en éléments sidérophiles, les EH étant plus riches en Fe que les EL, la présence de MgS (niningérite) dans les EH et de MnS (alabandite) dans les EL ainsi que la teneur en Si dans le métal (> 2 % pds. dans les EH). Weyrauch et al. (2018) ont proposé une classification alternative avec la subdivision en EH_a, EH_b, EL_a et EL_b en considérant la composition chimique des sulfures et du métal. De manière générale, les chondrites EH sont moins métamorphisées que les chondrites EL. La plupart des EH sont de types pétrologiques 4 ou 5, avec quelques météorites de types 3 à 6. En revanche, les chondrites de type EL sont principalement des EL6 avec quelques exceptions de types 3, 4 et 5. Les chondrites EH ont également des chondres de plus petite taille que les EL (Tableau 1. 1 ; Schneider et al., 2002).

Les chondrites à enstatite contiennent des nodules de métal et de sulfures caractéristiques, de différente nature entre les deux sous-groupes. Les nodules de métal et sulfures des chondrites de type EH sont composés de kamacite (FeNi), de troilite (FeS), de schreibersite ((Fe,Ni)₃P), d'oldhamite (CaS) ainsi que d'autres sulfures et quelques silicates. Leur composition chimique en éléments majeurs et traces porte une signature de condensation pour la plupart de ces phases, notamment la kamacite, l'oldhamite et la schreibersite (Larimer et Bartholomay, 1979 ; Lodders et Fegley, 1993 ; Lehner et al., 2010 ; Gannoun et al., 2011). Les nodules de métal et sulfures dans les EL3 ont une texture très différente et contiennent de nombreux cristaux d'enstatite. La formation de ces nodules est très débattue, certains auteurs proposent une origine par condensation avec notamment la présence de graphite et d'autres minéraux avec des

signatures de condensation (El Goresy et al., 2017). D'autres, se basant principalement sur la composition en éléments traces des minéraux proposent que ces objets ne sont pas primaires et ont subi une étape de fusion (Van Niekerk et Keil, 2011 ; Horstmann et al., 2014).

L'origine des chondrites à enstatite de type EL3 est donc peu contrainte et malgré une texture primitive suggérant un faible degré de métamorphisme, il est possible qu'elles aient subi un événement de fusion notamment par impact comme l'ont suggéré Van Niekerk et Keil (2011). Concernant les oldhamites, qui portent entre 50 et 80 % du budget des terres rares dans les chondrites à enstatite, les concentrations en REE sont très différentes entre les EH3 et les EL3 (El Goresy et al., 2017) ce qui suggère des histoires différentes.

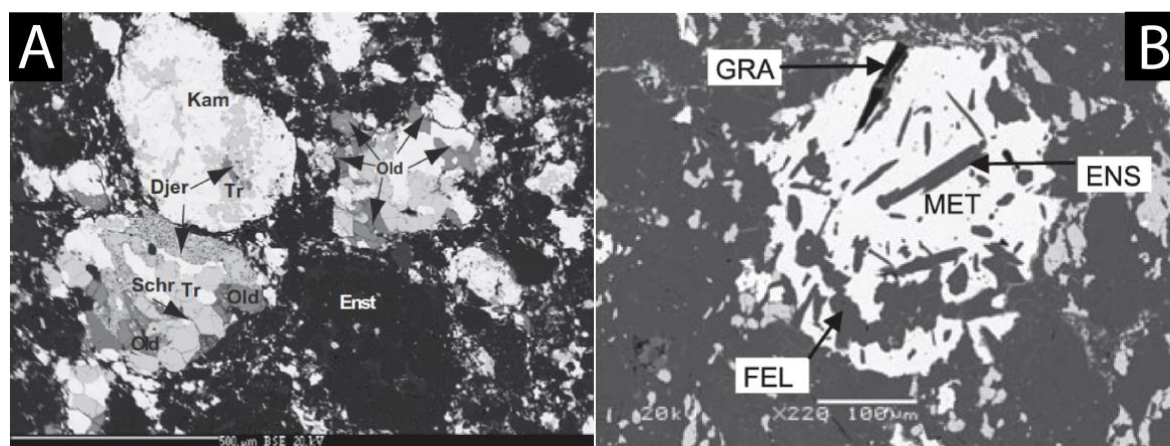


Figure 1. 10 : Images au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés des chondrites de type EH3 et EL3. A) Chondrite de type EH3, Sahara 97072. L'image est centrée sur un nodule de métal et sulfures, on distingue également des chondres de petite taille en nuances sombres car principalement constitués d'enstatite. Enst : enstatite ; Kam : kamacite ; Tr : troilite ; Old : oldhamite ; Nin : niningérite ; Djer : djerfischerite. Figure issue de Gannoun et al. (2011). B) Chondrite de type EL3, PCA 91020. Le métal, phase la plus claire, est associé à des baguettes d'enstatite et des sulfures et possède une texture très différente des chondrites de type EH3. Figure issue de Van Niekerk et Keil (2011).

2.2.3 Caractérisation cosmochimique des réservoirs chondritiques

En dehors de la présence de chondres, les chondrites sont des objets extrêmement différents. Leur composition chimique a été étudiée très extensivement et est aujourd'hui la base de leur distinction en différentes classes. Les chondrites de type CI attirent tout particulièrement l'attention grâce à une composition chimique très proche de celle de la photosphère solaire, sauf pour certains éléments comme l'hydrogène, les gaz rares et dans une moindre mesure le carbone, l'azote et l'oxygène (Figure 1. 11). Ainsi, la composition chimique du système solaire peut être approximée à la composition des CI pour la plupart des éléments et les compositions des météorites peuvent être directement comparées à cette référence.

Il existe des variations de composition entre les chondrites qui sont le reflet de processus nébulaires ou planétaires. Les chondrites carbonées ont des concentrations en éléments réfractaires égale ou plus élevées que les chondrites de type CI, tandis que les autres chondrites sont appauvries en ces éléments comparé aux

CI. Cependant toutes les chondrites sont appauvries en éléments modérément volatils et volatils par rapport aux CI. Différents degrés d'appauvrissement sont observés dans les chondrites carbonées (Braukmüller et al., 2019), les CM étant moins appauvries que les autres groupes par exemple. Cette tendance à l'appauvrissement en éléments volatils coïncide avec l'importance de l'altération aqueuse dans les groupes de chondrites carbonées, à l'absence de ce type d'altération dans les autres groupes et aux effets du métamorphisme thermique.

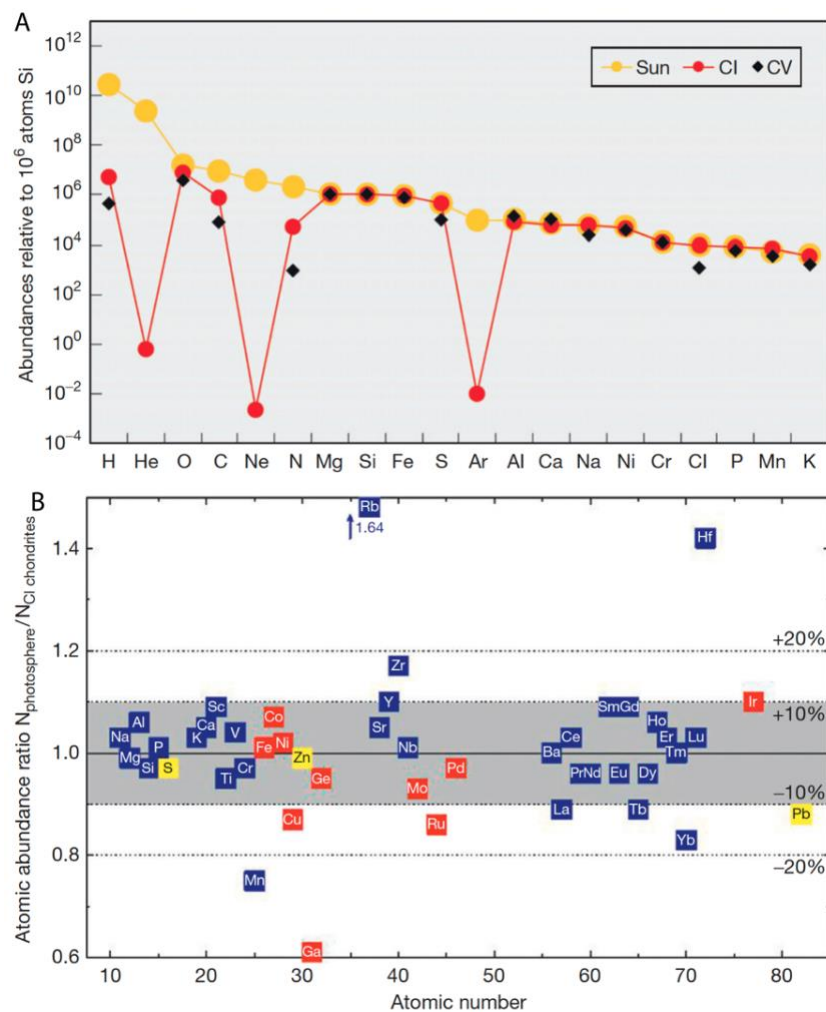


Figure 1. 11 : Comparaison de la composition de la photosphère solaire et des chondrites de type CI et CV. A) Diagramme d'éléments traces. Les abondances en éléments sont représentées normalisées à 10^6 atomes de Si pour le Soleil et les chondrites CI et CV. Les abondances de la plupart des éléments sont très similaires entre la composition du soleil (photosphère solaire) et les chondrites CI, à l'exception des éléments volatils comme H, He, O, C, Ne, N, Ar. Les chondrites CV sont moins proches de la composition solaire notamment pour certains éléments modérément volatils comme S, Na et Cl. B) Le rapport des abondances atomiques entre la photosphère solaire et les chondrites CI est représenté avec le pourcentage de variation entre les compositions. Les éléments en bleu sont lithophiles, en rouge sidérophiles et en jaune chalcophiles. Figures issues de Palme et al. (2014).

Les conditions rédox de formation des chondrites peuvent être évaluées avec la proportion de Fe dans le métal ou les sulfures et celle dans les silicates (Figure 1. 12 ; Urey et Craig, 1953). Le gradient d'oxydation entre les groupes de chondrites correspond globalement aux tendances des concentrations en éléments modérément volatils et coïncide avec la répartition radiale des astéroïdes dans le système solaire aux

propriétés similaires à certaines chondrites dont ils pourraient être les corps parents (Figure 1. 5 ; De Meo et Carry, 2014). Une distribution héliocentrique des zones de formation des classes de chondrites a ainsi été suggérée avec notamment une évolution du rapport C/O (Grossman et al., 2008). Les chondrites à enstatite se seraient formées dans le système solaire interne et les chondrites carbonées dans le système solaire externe.

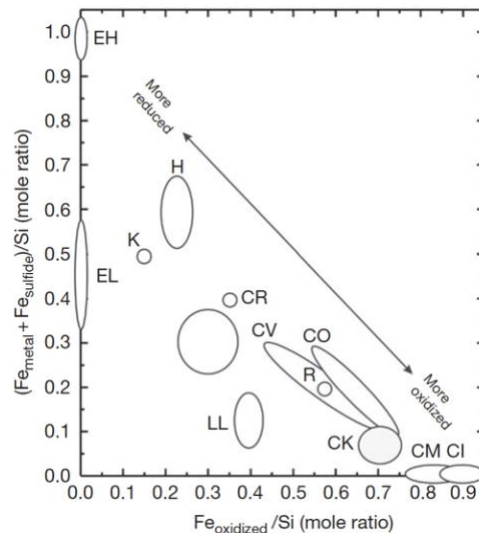


Figure 1. 12 : Diagramme de Urey-Craig pour les principaux types de chondrites. Les chondrites CB et CH ne sont pas représentées sur ce graphique et ont un rapport $(Fe_{\text{métal}} + Fe_{\text{sulfure}})/Si$ plus important que les chondrites à enstatite (voir Figure 1B de Cartier et Wood, 2019). Figure issue de Krot et al. (2014).

2.2.4 Achondrites

Dans les premiers millions d'années du système solaire, les isotopes radioactifs de courte vie étaient encore présents et certains comme ^{26}Al étaient assez concentrés pour que leur désintégration produise un flux de chaleur significatif qui est l'un des principal moteur de la différenciation avec les collisions entre corps (Ricard et al., 2017). La demi-vie de ^{26}Al est de 0.717 Ma, ce qui implique que la différenciation des planétésimaux s'est produite principalement avant 2 Ma avec un stade d'océan magmatique global ou partiel (Hevey et Sanders, 2006 ; Ricard et al., 2017). Les achondrites sont les vestiges de ces planétésimaux différenciés, et sont de trois principaux types.

- Les achondrites rocheuses qui sont des échantillons de manteau, de croûte ou de régolithe
- Les sidérites ou météorites de fer qui sont des échantillons des noyaux métalliques
- Les lithosidérites qui sont un mélange de silicates et de métal.
-

La limite entre le métamorphisme des chondrites et la fusion partielle est fine, notamment en cas de fusion par impact (impact-melts) et certaines achondrites sont qualifiées de primitives car elles conservent des caractéristiques des chondrites tout en ayant une texture magmatique et une abondance en métal plus faible (Tomkins et al., 2020). On compte parmi ces achondrites primitives les brachinites, les acapulcoïtes-lodranites, les winonaites ainsi que certaines achondrites à enstatite non groupées (Patzet et al., 2002).

a) Nature des enveloppes externes des planétésimaux

Les achondrites différenciées rocheuses sont des échantillons précieux pour étudier la différenciation crustale des planétésimaux. Les diogénites, les aubrites et les ureilites sont principalement composées d'orthopyroxène et sont interprétées comme des roches mantelliques de type restites (**Error! Reference source not found.**). Les angrites et les eucrites représentent des échantillons crustaux et sont de composition basaltique. Les angrites sont des météorites relativement rares, au nombre de 35 dont un certain nombre sont appariées (Meteoritical Bulletin Database, septembre 2020), et sont divisées en deux groupes, plutoniques et volcaniques qui représentent deux évolutions ignées différentes (Keil, 2012). De la même manière que les angrites, les eucrites sont des échantillons formés à différentes profondeurs (cumulatives et non cumulatives). Les howardites sont des fragments de régolithe composés d'eucrite et de diogénite, attestant de l'origine commune de ces météorites. Les howardites-eucrites-diogénites ou HED sont les météorites différenciées les plus communes qui représentent la majorité des achondrites. Les analyses spectroscopiques de la sonde Dawn sur l'astéroïde 4 Vesta suggèrent que les HED proviendraient de cet astéroïde (McSween et al., 2013).

La composition des achondrites révèle des environnements de formation très différents avec en particulier une large gamme de fugacités d'oxygène. Les aubrites sont les achondrites les plus réduites avec des conditions redox similaires aux chondrites à enstatite et une minéralogie caractéristique riche en enstatite avec des grains de métal et des sulfures (Brett et Sato, 1984 ; Keil, 1989). Les autres achondrites se sont formées dans des conditions plus oxydées, entre le tampon fer-wustite (IW) à -3 unités log en dessous de celui-ci, exception faite des angrites entre 1 et 2 unités log au dessus du tampon IW (Wadhwa, 2008 ; Cartier et Wood, 2019). Les corps planétaires (incluant les achondrites) sont appauvris en éléments modérément volatils (Figure 1. 13). Cette tendance peut refléter des variations dans le disque protoplanétaire liées à des processus nébulaires, un dégazage de l'océan magmatique ou lors de la fusion partielle (Allègre et al., 2001 ; Davis, 2006 ; Luck et al., 2005 ; Mittlefehdt, 2014 ; Halliday, 2014 ; Collinet et Grove, 2020a).

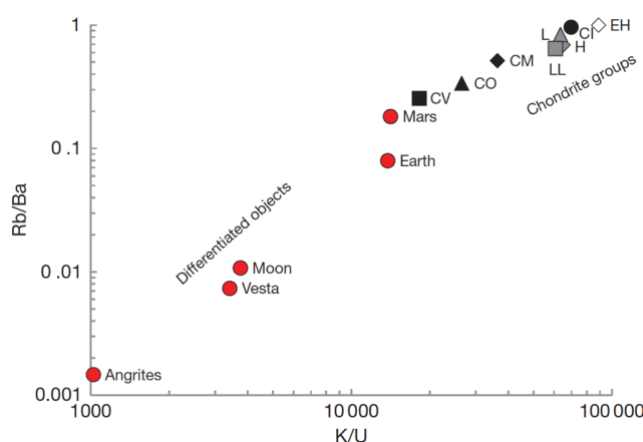


Figure 1. 13 : Diagramme représentant les rapports K/U et Rb/Ba des corps planétaires et des chondrites. Le potassium et le Rb sont des éléments modérément volatils tandis que Ba et U sont réfractaires et au comportement similaire dans les processus

magmatiques. Ce diagramme montre l'appauvrissement des corps planétaires en éléments modérément volatils. Figure issue de Halliday (2014).

La différenciation crustale n'est pas un phénomène commun dans ces corps, les roches les plus évoluées étant des basaltes (eucrites et angrites). Des inclusions granitiques ont néanmoins été observées dans des brèches de type régolithe dans les chondrites ordinaires et les ureilites mais ces roches évoluées ne sont pas communes et ne sont pas des roches de type continental (Bonin, 2012 ; Beard et al., 2015). Depuis les années 1970, d'abord avec les campagnes de recherche de météorites en Antarctique, puis depuis les années 2000 avec le commerce des météorites trouvées dans les déserts chauds et notamment le Sahara, de nouvelles achondrites uniques ont été découvertes. En premier lieu, les achondrites appariées Graves Nunataks (GRA) 06128 et GRA 06129 ont démontré l'existence de roches évoluées très riches en éléments alcalins (Day et al., 2009 ; Shearer et al., 2008). L'inclusion ALM-A retrouvée dans la brèche polymicte ureilitique (Bischoff et al., 2014) et NWA 11119 (Srinivasan et al., 2018) étendent la gamme des météorites différenciées avec une composition trachy-andésitique et andésitique, respectivement. Ces météorites évoluées sont extrêmement rares et ne représentent pas des processus de différenciation intracrustale mais sont issues de la fusion partielle de compositions chondritiques à basse pression (Bischoff et al., 2014 ; Srinivasan et al., 2018 ; Collinet et al., 2020). Les achondrites non-groupées, basaltiques ou plus évoluées, ouvrent la voie à de nouvelles découvertes quant à la nature des croûtes ainsi qu'aux processus de différenciation des planétésimaux.

b) Sidérites et lithosidérites : vestiges des noyaux des planétésimaux et de collisions catastrophiques

Les noyaux métalliques des planétésimaux font également partie de nos collections de météorites avec les météorites riches en métal. Les météorites de fer sont subdivisées en de nombreux groupes identifiés par leur composition chimique. Certaines météorites de fer contiennent des inclusions silicatées comme les IAB-IIICD et les IIE et ne sont de fait pas considérées comme « magmatiques », c'est-à-dire ayant cristallisé à partir d'un liquide. Les météorites de fer magmatiques ont cristallisé à partir d'un liquide métallique plus ou moins riche en métal, à différents taux de refroidissement entre 60 et 6600 °C/Ma (Goldstein et al., 2009). Les corps parents des météorites de fer étaient de petite taille, entre quelques kilomètres et une centaine de kilomètres de diamètre (Chabot et Haack, 2006). Les conditions rédox des corps parents n'est pas bien contrainte et quelques études donnent une large gamme de fugacités d'oxygène. Certaines météorites de fer se sont formées dans des conditions relativement réduites comme les IAB ($-3.2 < \Delta IW < -2.3$; Benedix et al., 2005) ou des conditions relativement oxydées comme les IVA ($\Delta IW = -0.95 \pm 0.15$; Bonnard et Halliday, 2018).

Les lithosidérites sont caractérisées par une part environ égale de silicates et de métal. Les pallasites contiennent principalement des cristaux d'olivine parfois de taille centimétrique, du métal et des sulfures tandis que les mésosidérites présentent une texture complexe et bréchique avec du métal et des fragments de roches magmatiques ultramafiques à mafiques (Mittlefehldt et al., 1998). Les pallasites seraient soit des

échantillons de la limite manteau-noyau, soit le résultat d'un impact et mélange de liquide métallique dans le manteau, voire liées à du ferrovulcanisme (Walte et al., 2020 ; Johnson et al., 2020). Les mésosidérites ont également une origine débattue, également en lien avec des impacts afin de mélanger des lithologies de surface avec un liquide métallique (Haba et al., 2019).

L'existence de météorites issues des noyaux des planétésimaux illustre la violence des collisions entre les planétésimaux. En dehors des mésosidérites dont l'origine serait l'astéroïde 4 Vesta au même titre que les HED, les météorites de fer n'ont pas été reliées à d'autres types de météorites sans équivoque. Certaines météorites de fer ont été rapprochées des chondrites ordinaires sur la base de leur composition isotopique en O mais le lien n'est pas avéré (Goldstein et al., 2009). Surtout, les achondrites ne sont pas associées aux météorites de fer et ne sont donc pas complémentaires. Ces liens manquants sont peut-être des biais d'échantillonnage mais posent la question de la préservation des enveloppes silicatées et notamment les croûtes des planétésimaux, moins résistantes que les fragments des noyaux métalliques (Bottke et al., 2006).

3. Chronologie du disque protoplanétaire

Les chondrites ont une composition chimique plutôt homogène, relativement proche de la composition du Soleil, qui représente 98 % de la masse du système solaire. Ainsi, elles ont été considérées comme les briques élémentaires des planétésimaux et planètes, corroboré par la présence de chondres reliques dans les achondrites primitives comme les acapulcoïtes (Schrader et al., 2017). Cependant l'histoire thermique des corps contredit ce lien génétique, du fait de la faible abondance des radionucléides de courte vie comme ^{26}Al et de la formation relativement tardive des chondres. Les datations précises bouleversent la conception du disque protoplanétaire traditionnelle et remettent en cause les modèles d'évolution des planétésimaux. Plusieurs systématiques radioactives permettent de dater de manière absolue ou relative la formation des météorites et de leurs composants (Tableau 1. 2). Les systèmes de longue vie, dont l'isotope radioactif est toujours présent aujourd'hui, donnent un âge absolu. Il s'agit des systématiques ^{40}K - ^{40}Ca - ^{40}Ar , ^{87}Rb - ^{87}Sr , ^{147}Sm - ^{143}Nd , ^{176}Lu - ^{176}Hf , ^{187}Re - ^{187}Os , ^{190}Pt - ^{186}Os et $^{235,238}\text{U}$ - $^{207,206}\text{Pb}$. De nombreuses systématiques de courte vie sont applicables au système solaire primitif. Les systématiques les plus utilisées dans la datation des météorites et leurs composants sont ^{26}Al - ^{26}Mg , ^{53}Mn - ^{53}Cr , ^{129}I - ^{129}Xe , ^{146}Sm - ^{142}Nd et ^{182}Hf - ^{182}W . Les systèmes de courte vie requièrent un ancrage à un objet calibré avec un système de longue vie pour pouvoir donner un âge, qui est ainsi relatif.

Tableau 1. 2 : Liste non-exhaustive des systématiques étudiées pour la datation des objets du système solaire.

Isotope père	Isotope fils	Demi-vie
^{190}Pt	^{186}Os	469 Ga
^{147}Sm	^{143}Nd	106 Ga
^{138}La	$^{138}\text{Ce} - ^{138}\text{Ba}$	295.5 Ga - 156.1 Ga
^{87}Rb	^{87}Sr	49.2 Ga
^{187}Re	^{187}Os	41.6 Ga
^{238}U	^{206}Pb	4.47 Ga
^{40}K	$^{40}\text{Ar} - ^{40}\text{Ca}$	1.25 Ga
^{235}U	^{207}Pb	703.8 Ma
^{146}Sm	^{142}Nd	68 Ma - 103 Ma
^{244}Pu	$^{131,132,134,136}\text{Xe}$	~ 84 Ma
^{176}Lu	^{176}Hf	38.5 Ga
^{92}Nb	^{92}Zr	34.9 Ma
^{129}I	^{129}Xe	16 Ma
^{205}Pb	^{205}Tl	15.3 Ma
^{182}Hf	^{182}W	8.88 Ma
^{107}Pd	^{107}Ag	6.5 Ma
^{55}Mn	^{53}Cr	3.81 Ma
^{60}Fe	^{60}Ni	1.49 Ma
^{10}Be	^{10}B	1.39 Ma
^{26}Al	^{26}Mg	0.72 Ma

3.1 Les CAI, premiers solides du système solaire

Le disque protoplanétaire primitif consistait d'un nuage de gaz et de poussières avec un gradient thermique du centre vers l'extérieur. Dans les zones internes proches de l'étoile, les températures sont telles qu'il n'y a pas de silicates sous forme solide, et on observe une limite de condensation des silicates réfractaires, analogue à la snow line. Comme exposé précédemment, les CAI (*fine-grained*) se sont formées dans ces conditions comme le montre leur minéralogie spécifique suivant la séquence de condensation d'un gaz de composition solaire.

La preuve de l'âge très ancien des inclusions riches Ca et Al a été la découverte d'excès en ^{26}Mg issu de la désintégration du ^{26}Al par Lee et al. (1976). Les datations avec les systèmes U-Pb de Allègre et al. (1995) et surtout Amelin et al. (2002) déterminent précisément l'âge du système solaire à partir des CAI. Depuis, des analyses très précises avec les systématiques Pb-Pb et Al-Mg coïncident et établissent l'âge des plus vieilles CAI à $4568.2^{+0.4}_{-0.2}$ Ma (Bouvier et Wadhwa, 2010) ou 4567.30 ± 0.16 (basé sur les âges de Connelly et al. 2012, Amelin et al. 2010, Connelly et al., 2017). Ces âges sont également similaires à ceux établis par le système Hf-W à 4568.3 ± 0.7 (Burkhardt et al., 2008 ; Kruijer et al., 2014).

Les CAI pourraient avoir été formées à partir de matériaux (poussières et gaz) de composition différente des chondrites. En particulier, la distribution hétérogène du ^{26}Al dans les CAI peut correspondre aux premiers stades du disque protoplanétaire avec un fort apport de matériaux de la nébuleuse hétérogène avec une irradiation intense de la protoétoile (Pignatale et al., 2019 ; Kawasaki et al., 2020). Les inclusions

réfractaires ne se sont pas formées dans les mêmes conditions que les autres objets du système solaire mais représentent cependant sans équivoque les premiers solides formés dans le système solaire.

3.2 L'âge des chondres

L'âge des chondres permet de donner une limite minimale à l'accrétion des chondrites. Deux approches de datation s'opposent et ont leurs avantages et inconvénients. D'une part avec les systèmes U-Pb, les chondres sont contemporains des CAI et se sont formés jusqu'à 5 Ma après la formation de ces dernières (Bizzarro et al., 2005 ; Amelin et Krot, 2007 ; Connelly et al., 2012 ; Larsen et al., 2011 ; Bollard et al., 2017, 2019). Ces âges très anciens sont également obtenus avec la systématique Mn-Cr (Yin et al., 2007 ; Zhu et al., 2019). Cependant, les âges Pb-Pb et Mn-Cr ne sont pas considérés comme fiables par certains auteurs car ces systèmes impliquent des éléments modérément volatils (T_{50} : température de condensation ; $T_{50}(\text{Mn}) \sim 1150$ K ; $T_{50}(\text{Cr}) \sim 1290$ K ; 495 K < $T_{50}(\text{Pb})$ < 727 K ; Lodders, 2003 ; Wood et al., 2019). De plus, la chaîne de désintégration de ^{238}U contient le ^{222}Rn , d'une demi-vie de 3.8 jours, qui est très volatil et peut s'échapper du système (Girault et al., 2017 ; Pape et al., 2019). Cette hypothèse est longuement critiquée par Bollard et al. (2019) qui évaluent les différents processus de perte de ^{222}Rn et affirment qu'elle est minime ou inexistante. Les datations Pb-Pb requièrent la mesure du rapport $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ qui est variable au même titre que dans les CAI (Brennecka et al., 2010 ; Tissot et al., 2016 ; Connelly et al., 2012). Les âges Pb-Pb sont très sensibles à l'abondance en Pb commun (non radiogénique) qui affecte l'isochrone $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en lui donnant la signification d'un mélange (Merle et al., 2020). Enfin, les isochrones Pb-Pb peuvent être affectées par un mélange entre trois pôles avec des rapports Th/U variables, ce qui peut mener à une interprétation erronée de mélanges en isochrones (Blichert-Toft et al., 2020). Ces études invitent donc à la précaution quant à des âges de chondres contemporains des CAI.

En revanche, les datations Al-Mg, impliquant des éléments réfractaires, sur les chondres donnent des âges systématiquement plus jeunes et groupés entre 2 et 5 Ma après les CAI (Kita et al., 2000 ; Rudraswami et al., 2008 ; Villeneuve et al., 2009 ; Kita et Ushibuko, 2012 ; Pape et al., 2019). Le système Hf-W appuie les âges Al-Mg et la formation dans un intervalle de temps relativement court des chondres (Budde et al., 2016, 2018). En effet, les chondres des chondrites ordinaires et les chondrites CV et CO se seraient formés entre 1.5 et 3 Ma tandis que les chondres du groupe CR se sont formés plus tardivement, autour de 3 Ma (Pape et al., 2019). Concernant le système Al-Mg, l'homogénéité de ^{26}Al dans le disque protoplanétaire est le point de critique principal. De nombreux auteurs s'accordent sur une distribution homogène avec un rapport $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ « canonique » de $(5.23 \pm 0.13) \times 10^{-5}$ (Amelin et al., 2002 ; Jacobsen et al., 2008 ; Villeneuve et al., 2009 ; Pape et al., 2019). La véracité des âges Pb-Pb contemporains des CAI implique que les chondres se soient formés dans un environnement appauvri en ^{26}Al (Larsen et al., 2011 ; Bollard et al., 2017, 2019). Récemment, des mesures sur des olivines réfractaires dans des chondrites CO et CV réaffirment l'homogénéité de ^{26}Al entre les réservoirs CAI et chondres dans le système solaire (Gregory et al., 2020). Les olivines réfractaires mesurées par Gregory et al. (2020) sont sensiblement plus négatives que le $\mu^{26}\text{Mg}^*$

de Larsen et al. (2011), ce qui contredit une évolution avec un rapport initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ initial basé sur les CAI et AOA (Figure 1. 14).

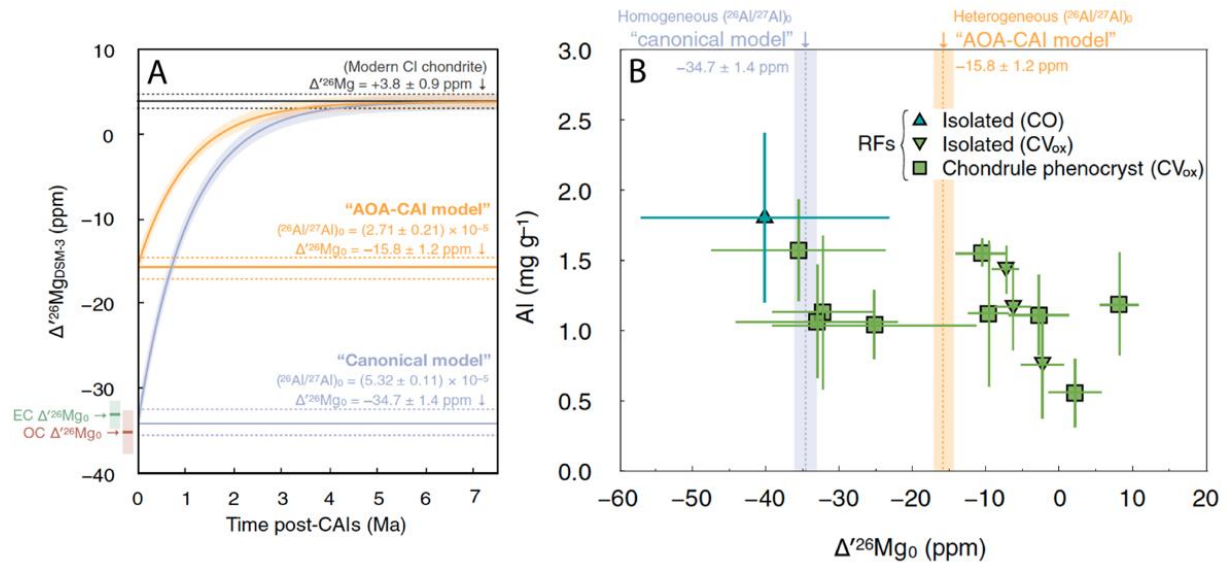


Figure 1. 14 : A) Évolution de la composition isotopique en Mg $\Delta^{26}\text{Mg}$ au cours du temps représentée pour les deux modèles, canonique et AOA-CAI, avec des rapports $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ différents, calculés à partir d'une composition de chondrites CI. B) Composition isotopique en Mg initiale en fonction de la concentration en Al dans des olivines réfractaires. Quatre grains ont une composition significativement différente du modèle AOA-CAI, impliquant que la distribution en ^{26}Al dans le disque protoplanétaire est homogène. Figures modifiées d'après Gregory et al. (2020).

En conclusion, l'âge des chondres et la durée de leur formation sont controversés avec des arguments pour et contre une formation des chondres contemporaine des CAI. Cependant, un faisceau de preuves indépendantes a tendance à conforter l'existence d'une période d'environ 1.5 Ma avant que les chondres ne soient préservés au détriment des âges très précoces associés aux systématiques U-Pb pour lesquelles de nombreux processus peuvent affecter le système.

3.3 Formation précoce des planétésimaux

Les modèles d'accrétion proposent que les planétésimaux se soient formés relativement tôt dans l'histoire du disque protoplanétaire. De plus, la durée de vie de ^{26}Al , qui est considéré avec les impacts comme la source d'énergie la plus importante pour fondre les planétésimaux, implique une différenciation très rapide, dans les 5 premiers Ma, des premiers planétésimaux (Hevey et Sanders, 2006 ; Ricard et al., 2017). La datation des corps parents des météorites est possible avec plusieurs systèmes, de courte et de longue vies. Jusque dans les années 1990, les achondrites datées précisément et de manière absolue par les systématiques U-Pb étaient postérieures aux chondres (Figure 1. 15). Les systèmes de courte vie Al-Mg, Mn-Cr et Hf-W n'ont donné des âges précis et bien calibrés avec les systématiques U-Pb que dans les années 1990 avec l'arrivée des ICP-MS multicollecteurs de nouvelle génération. Les travaux sur la systématique Hf-W ont démontré à ce moment que les planétésimaux s'étaient différenciés rapidement, dans les trente premiers millions d'années après les CAI (Lee et Halliday, 1996, 1997 ; Quitté et al., 2000 ; Yin et al., 2002 ; Kleine et al., 2002, 2004, 2005). En 2005, Baker et al. datent très précisément des angrites avec les systèmes U-Pb et

Chapitre 1 : Évolution et composition du disque protoplanétaire

obtiennent un âge de cristallisation de 4566.2 ± 0.1 Ma. Les âges publiés avant 2010 doivent être cependant réévalués avec la mesure précise de la composition isotopique de U. Les âges de cristallisation des angrites sont ainsi en réalité entre 1 et 2 Ma plus jeunes que l'âge obtenu par Baker et al. (2005) (Connelly et al., 2008 ; Amelin et al., 2008a,b ; Brennecka et al., 2012 ; Tissot et al., 2017). Ces âges résolvent donc le problème de la source d'énergie pour différencier les premiers planétésimaux. Une différenciation très précoce des planétésimaux est devenue ces quinze dernières années plus une norme qu'une exception comme cela était le cas jusque dans les années 2000.

Des eucrites, des ureilites et des achondrites non groupées datées par isochrone interne confirment la formation très précoce des planétésimaux, avec de nombreux âges de cristallisation dans les 5 premiers millions d'années du système solaire. Dans le détail, certains systèmes ne sont pas exactement en accord entre eux, ce qui peut refléter une hétérogénéité initiale des radionucléides de courte vie et les températures de fermeture différentes des systèmes (Amelin, 2008 ; Wimpenny et al., 2019). L'âge le plus ancien déterminé sur une achondrite est celui de la météorite de fer Steinbach du groupe IVA, datée à 4565.47 ± 0.30 Ma (Connelly et al., 2019).

L'analyse de haute précision de la composition isotopique du W des météorites de fer avec des corrections de la contribution liée au rayonnement cosmique avec le Pt (Wittig et al., 2013 ; Kruijer et al., 2013) a permis d'établir des âges modèles ainsi que des âges d'accrétion pour les corps parents de ces groupes de météorites. Kruijer et al. (2014) ont démontré que la plupart des corps parents des météorites de fer se sont accrétés avant la formation des chondres entre 0.1 et 0.3 Ma après la formation des CAI. Les âges modèles d'accrétion des achondrites rocheuses calculés avec la systématique Al-Mg sont similaires s'ils sont calibrés avec le même point d'ancrage (Sugiura et Fujiya, 2014). Les planétésimaux se sont formés très tôt dans le disque protoplanétaire, avant même les chondres. Bien que les âges précis des différents objets soient débattus, l'image générale est que les CAI se sont formées par condensation très tôt et proche de l'étoile. Les planétésimaux s'accrètent relativement vite, dans les 2 Ma qui suivent et se différencient à l'aide de l'énergie liée à la désintégration du ^{26}Al . Enfin, les chondres sont des objets relativement tardifs montrant que le gaz du disque était présent jusqu'à 5 Ma après les CAI.

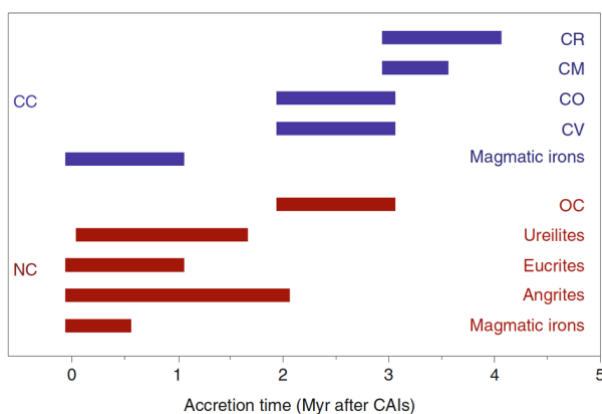


Figure 1. 15 : Chronologie du système solaire en 2020 d'après Kruijer et al.

Chapitre 2 : Anomalies nucléosynthétiques, traceurs des réservoirs et des processus dans le disque protoplanétaire

1. Nucléosynthèse

L'ensemble des éléments de la classification périodique que nous étudions à partir d'échantillons terrestres et extra-terrestres est issue de plus de 13 milliards d'années de croissance et de destruction d'étoiles. L'abondance des éléments et leurs compositions isotopiques reflète les sources des matériaux du système solaire. En particulier, la connaissance de l'origine des isotopes est essentielle pour comprendre les compositions isotopiques des objets du système solaire.

1.1 Principes de la nucléosynthèse

La genèse des éléments a commencé avec le Big Bang et se poursuit depuis. La nucléosynthèse primordiale a lieu dans les premières minutes suivant le Big Bang. Lors de cet épisode, des noyaux de ^1H , ^2H , ^3He , ^4He et ^7Li sont créés par fusion. La plupart des atomes de ^4He dans l'Univers ont été produits lors de cette phase de la nucléosynthèse primordiale. Cependant la nucléosynthèse primordiale s'arrête rapidement à cause du refroidissement et de l'extension de l'Univers.

La seconde phase de la nucléosynthèse a lieu dans les étoiles, lors de leur croissance ou leur destruction. La nucléosynthèse stellaire a été théorisée de manière indépendante par Burbidge et al. (1957) et Cameron (1957). Plusieurs processus sont nécessaires pour produire les noyaux du tableau périodique. Les premières étapes sont la fusion de H et He qui peuvent avoir lieu après la nucléosynthèse primordiale dans les premières générations d'étoiles. D'autres étoiles se développent à partir des restes des étoiles de première génération et ainsi de suite. Des atomes de plus en plus lourds font partie du gaz des étoiles et participent à la nucléosynthèse stellaire.

La fusion de l'hydrogène par la chaîne proton-proton produit de l'hélium qui est concentré au cœur de l'étoile. La fusion de He produit des noyaux de carbone qui alimentent ensuite le cycle CNO (carbone, azote, oxygène) qui lui-même catalyse la fusion de H en He. Plus l'étoile est massive, plus elle pourra se contracter à l'épuisement d'un noyau combustible lors des étapes de fusion et augmenter ainsi la température en se cœur pour se stabiliser et produire un nouveau cycle de fusion d'un noyau plus lourd. Ces étoiles ont ainsi une structure en couches concentriques contenant les éléments les plus lourds au centre du fait des températures et des densités plus importantes, dans chaque couche a lieu un type de fusion, jusqu'à celle du

Chapitre 2 : Anomalies nucléosynthétiques

Si. De cette manière, des noyaux jusqu'au ^{56}Fe sont produits dans les étoiles de plus de 8 fois la masse du Soleil.

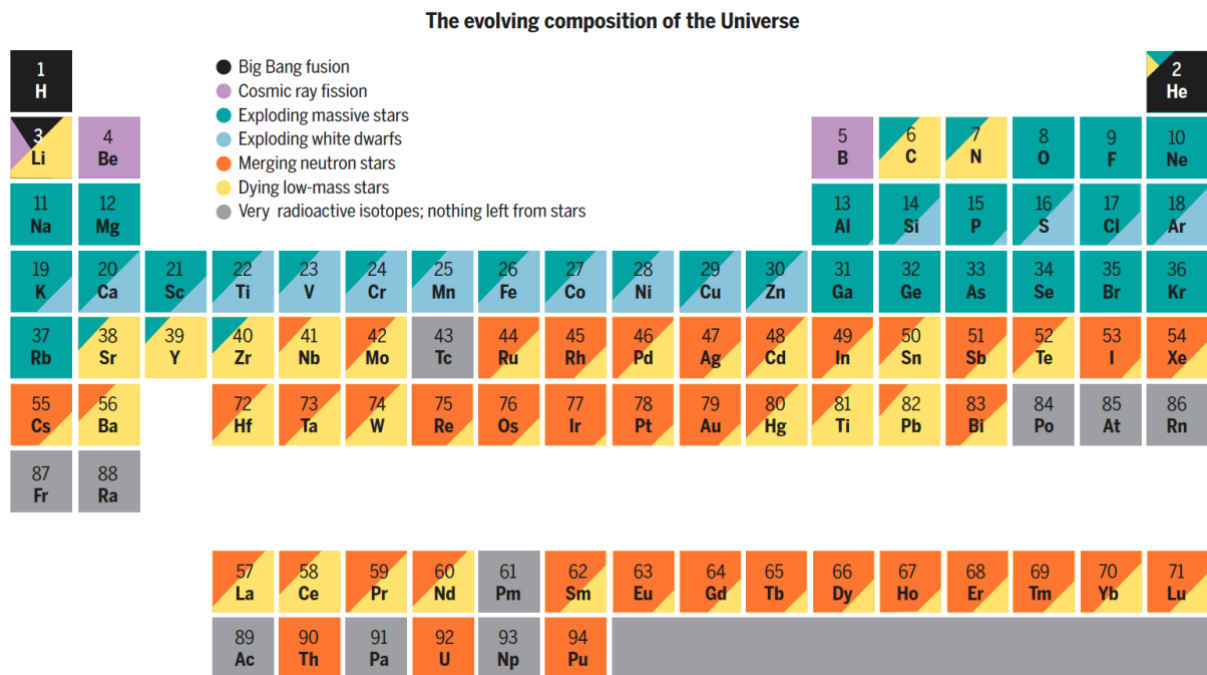


Figure 2. 1 : Tableau périodique des éléments et leurs environnements de nucléosynthèse. Figure issue de Johnson (2019).

En dehors des processus de fusion dans les étoiles de masse très importante, une grande quantité d'éléments légers jusqu'au groupe du Fe ($\sim Z \leq 56$) est produite dans des explosions d'étoiles. Dans les étoiles massives, après la fusion de Si, le cœur de l'étoile composé de Fe ne peut plus se contracter et enclencher un nouveau cycle de fusion, c'est alors que l'étoile explose et son enveloppe est dispersée, il s'agit d'une supernova. L'énergie est tellement importante que les noyaux présents dans le cœur de l'étoile fusionnent pour donner des éléments jusqu'au Fe. La plupart des éléments avec un nombre de nucléons plus important que l'azote est produite ainsi, et pas dans la fusion classique. Les neutrons produits par l'explosion sont concentrés dans le cœur et y restent piégés pour former une étoile à neutrons.

Les naines blanches sont les restes d'étoiles de faible masse dans lesquels la nucléosynthèse s'est arrêtée à la fusion de l'oxygène. Lorsque ces étoiles sont en système binaire et qu'un transfert de masse d'une étoile à l'autre s'opère, une explosion thermonucléaire a lieu. Les noyaux entrent en fusion et produisent des éléments jusqu'au Fe. Il s'agit des supernovæ de type Ia, les autres types correspondant toutes à des explosions d'étoiles massives.

La plupart des noyaux plus lourds ne peuvent pas être produits par les processus décrits précédemment et sont produits par capture neutronique et protonique ou photodésintégration. Les deux processus principaux sont la capture de neutrons lente et la capture de neutrons rapide ou processus s et r respectivement. Le

premier a lieu lors de la mort d'étoiles de masse faible, qui expulsent leur enveloppe lentement lorsque la température et l'énergie de fusion n'est plus assez importante pour soutenir la gravité de l'étoile. Lors de ce processus, des neutrons libres peuvent être capturés par des noyaux préexistants. L'abondance de neutrons est limitée mais la fin de vie de ces étoiles est tellement lente que ce processus produit une quantité importante de noyaux jusqu'au ^{210}Bi . Les étoiles dans lesquelles ont lieu le processus s sont généralement des étoiles de type AGB (Asymptotic Giant Branch) (e.g. Meyer, 1994 ; Gallino et al., 1998 ; Busso et al., 1999).

La capture de neutrons rapide, ou processus r , a lieu dans un environnement très différent : la fusion d'étoiles à neutrons. Si deux étoiles à neutrons résultant de deux supernovæ fusionnent, ces étoiles sont démantelées et le flux de neutrons est tel que les captures neutroniques ont lieu à un taux très important qui permet aux noyaux produits de capturer également un neutron avant qu'il ne se désintègre s'il est radioactif. Ce processus produit donc des isotopes différents du processus s du fait de la vitesse de capture neutronique et de la nature des noyaux capturant les neutrons. Ainsi, les isotopes produits par le processus r ont généralement un nombre de nucléons (et donc de neutrons) plus importants que les isotopes produits par le processus s qui sont plus stables.

Enfin, la capture de protons, ou processus p , produit des isotopes enrichis en protons, de même que la photodésintégration. L'environnement de formation de ces isotopes n'est cependant pas encore connu.

1.2 Dynamique isotopique héritée de la nucléosynthèse

La composition isotopique du système solaire reflète l'histoire des matériaux de la nébuleuse et les différentes sources de la nucléosynthèse. Les terres rares, en particulier le Nd et le Sm, ainsi que le Cr sont les principaux éléments d'intérêt analysés pendant cette thèse. Le cas de ces éléments est détaillé dans cette partie.

1.2.1 Néodyme et samarium

Les terres rares font partie des éléments lourds formés par capture neutronique ou protonique. Les sept isotopes du Nd et du Sm sont produits par une combinaison des processus s , r et p . Le processus p contribue à hauteur de 1.7 à 7.6 % du ^{142}Nd (Bisterzo et al., 2014 ; Arlandini et al., 1999), tandis qu'il produit la totalité du ^{144}Sm (Figure 2. 2). La contribution en processus p sur le ^{142}Nd est en partie liée à la désintégration de ^{146}Sm , ^{150}Gd et ^{154}Dy produits uniquement par processus p (Arlandini et al., 1999).

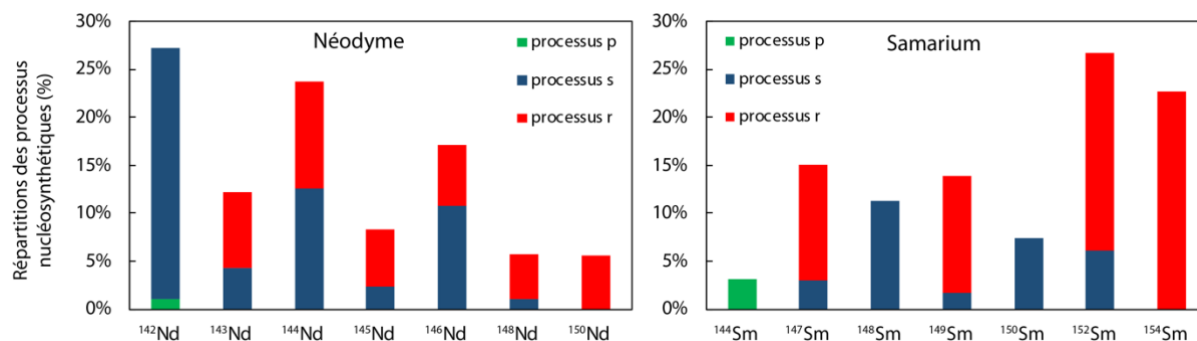


Figure 2. 2 : Répartition des processus nucléosynthétiques pour chaque isotope, normalisés à la proportion de chaque isotope du Nd et du Sm. Figure construite avec les données de Bisterzo et al. (2014). Bisterzo et al. (2014) donne les proportions de chaque isotope produit par du processus s, les proportions en processus r et p sont déduites par soustraction. Le processus p produit uniquement les isotopes les plus riches en protons comme ¹⁴⁴Sm (Travaglio et al., 2011), tandis que le processus r produit les autres isotopes. Le ¹⁴²Nd n'est pas produit par processus r, le reste de la contribution est donc associée au processus p (Arlandini et al., 1999).

Les effets des anomalies nucléosynthétiques sur les rapports isotopiques pour les trois processus est représentée dans la Figure 2. 3. Les contributions des processus s et r sont virtuellement impossibles à discerner corrigeant du fractionnement de masse avec les rapports ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd et ¹⁴⁷Sm/¹⁵²Sm, excepté pour ¹⁴⁴Sm/¹⁵²Sm. La normalisation au rapport ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd est choisie car les isotopes ¹⁴⁶Nd et ¹⁴⁴Nd sont relativement abondants, 17 % et 24 % respectivement. Ils sont donc bien mesurés et l'écart de masse de 2 permet réduit les erreurs sur le rapport ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd normalisé. De plus, les isotopes ¹⁴²Nd et ¹⁴³Nd sont radiogéniques, donc leur abondance est variable et ils sont le sujet des études géochimiques sur le Nd. Les isotopes ¹⁴⁸Nd et ¹⁵⁰Nd sont moins abondants que les autres et leur utilisation produit des erreurs significatives sur les rapports normalisés.

Concernant le Sm, plusieurs rapports sont généralement utilisés dans la littérature ¹⁴⁷Sm/¹⁵²Sm, ¹⁴⁸Sm/¹⁵⁰Sm et ¹⁴⁷Sm/¹⁵⁴Sm (e.g. Rankenburg et al., 2006 ; Brennecka et al., 2013). Les isotopes ¹⁴⁹Sm et ¹⁵⁰Sm sont affectés par les processus de capture neutronique par exposition aux rayonnement cosmique, ils ne peuvent donc pas être utilisés. L'isotope ¹⁵²Sm est également affecté par la capture neutronique mais dans une moindre mesure (Rankenburg et al., 2006). Le rapport ¹⁴⁷Sm/¹⁵²Sm est choisi car l'abondance de ces isotopes permet une mesure précise que le rapport ¹⁴⁷Sm/¹⁵⁴Sm. Le processus p a une influence significative sur le rapport ¹⁴⁴Sm/¹⁵²Sm mais très légère sur le rapport ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd en utilisant les proportions de Bisterzo et al. (2014), soit 1.7 %. D'autres normalisations sont possibles mais sont généralement moins précises, notamment pour le Nd. La normalisation au rapport ¹⁴⁸Nd/¹⁴⁴Nd utilisée par Saji et al. (2016, 2020) pour l'étude des anomalies nucléosynthétiques n'apporte pas d'information complémentaire à la normalisation classique. En effet, elle ne permet de décorréliser les processus s et r à cause de la distribution relative des processus nucléosynthétiques pour les isotopes du Nd.

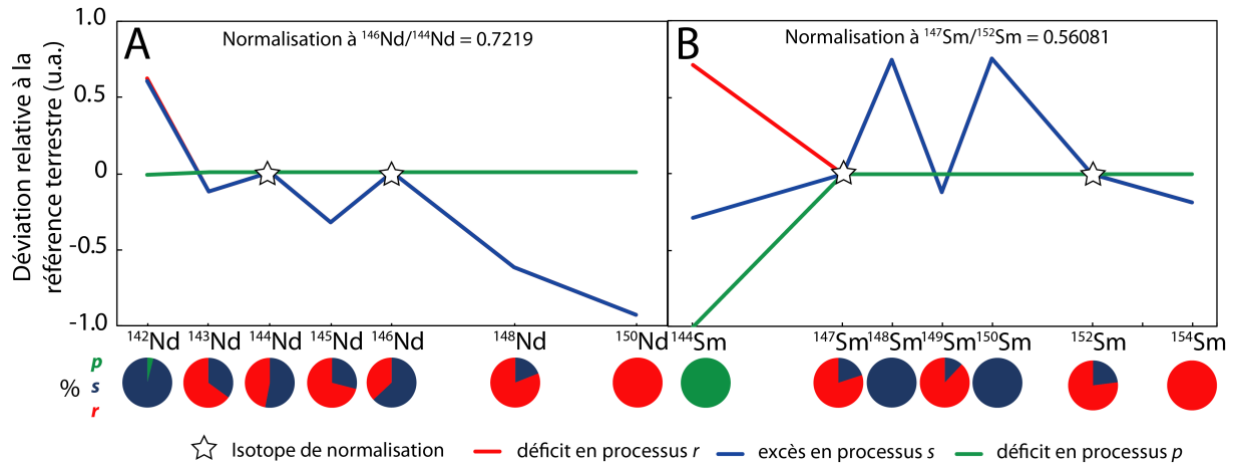


Figure 2. 3 : Rapports isotopiques du Nd (A) et du Sm (B) normalisés à un rapport donné pour un excès ou un déficit des trois processus nucléosynthétiques. Les proportions des processus nucléosynthétiques utilisées dans les calculs sont issues de Bisterzo et al. (2014).

Deux systèmes de désintégration radioactive de longue et courte vie lient le Nd et le Sm : ^{147}Sm - ^{143}Nd et ^{146}Sm - ^{142}Nd . Le caractère lithophile et réfractaire du Sm et du Nd implique qu'ils datent des événements de différenciation silicatée. Le système ^{147}Sm - ^{143}Nd a une demi-vie de 106 Ga (Begemann et al., 2001), permet ainsi de dater des roches très anciennes comme les achondrites mais également les roches terrestres jusqu'à quelques dizaines de millions d'années. Le système de courte vie ^{146}Sm - ^{142}Nd permet de dater des événements de différenciation très précoces avec une meilleure résolution que le chronomètre ^{147}Sm - ^{143}Nd . La désintégration du ^{146}Sm en ^{142}Nd a lieu dans les 300 premiers millions d'années du système solaire avec une demi-vie de 68 ou 103 Ma (Kinoshita et al., 2012 ; Meissner et al., 1987 ; Villa et al., 2020). Les âges obtenus avec la demi-vie de 103 Ma dans des CAI, des achondrites et des roches lunaires sont en accord avec d'autres chronomètres, elle est donc à privilégier (Marks et al., 2014) ; Bouvier et Boyet, 2016).

Afin d'étudier les anomalies nucléosynthétiques sur le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans les météorites, il convient de corriger de la désintégration du ^{146}Sm . Tout d'abord, on peut définir un rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial par la méthode de l'isochrone interne, ce qui permet également de comparer avec le système ^{147}Sm - ^{143}Nd et d'identifier une éventuelle perturbation de ce dernier. Cependant, cette méthode demande des quantités plus importantes de matériel et plus de temps que l'analyse d'une roche totale. La correction peut se faire de deux manières à partir de la composition isotopique en roche totale, soit en utilisant le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ déterminé par dilution isotopique, soit avec le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, à partir duquel on calcule un rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$. Le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial est calculé à partir du rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, puis recalculé au temps présent avec un rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ chondritique (Bouvier et al., 2008). Ces deux approches sont détaillées par Boyet et al. (2018). La première approche est plus sujette aux variations secondaires du rapport Sm/Nd qui produit ainsi des corrections erronées. La seconde approche est ainsi moins sujette aux processus secondaires.

La définition de l'abondance initiale du ^{146}Sm est nécessaire pour pouvoir corriger le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Certaines études se sont ainsi basées sur des achondrites comme Jacobsen et Wasserburg (1984), Nyquist et

al. (1990), Lugmair et Galer (1992), Prinzhofer et al. (1992), Boyet et al. (2010) et Sanborn et al. (2015). D'autres ont daté des inclusions riches en Ca et Al afin d'obtenir des rapports initiaux $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ (pente de l'isochrone) pour les objets les plus anciens (Lugmair et Lewis, 1983 ; Marks et al., 2014, Bouvier and Boyet, 2016). L'estimation la plus précise du rapport $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ à ce jour est celle de Marks et al. (2014) avec 0.00828 ± 44 . Ces auteurs montrent également que la demi-vie récemment proposée par de nouvelles analyses par Kinoshita et al. (2012) ne semble pas correspondre aux analyses de la systématique $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ (Figure 2. 4). La demi-vie de 103 Ma (Meissner et al., 1987) reproduit mieux les données naturelles et est donc favorisée dans ce travail, bien que le débat ne soit pas clos (Villa et al., 2020).

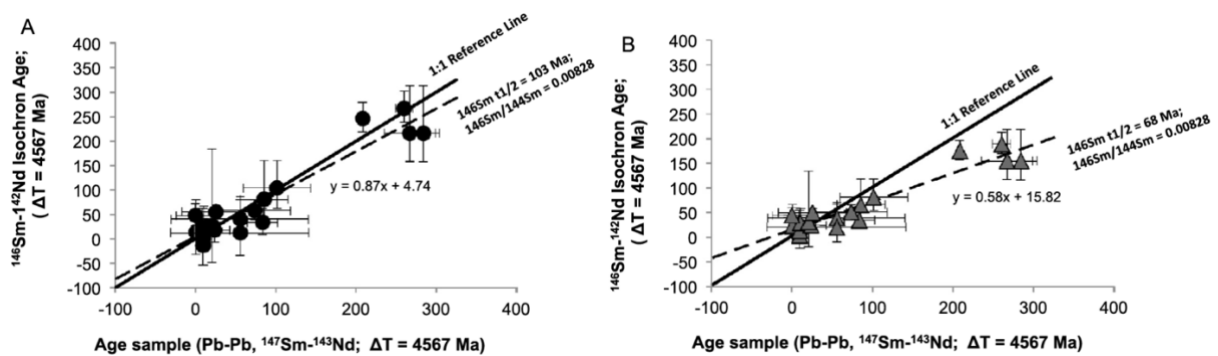


Figure 2. 4 : Comparaison des âges obtenus par la systématique $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ et les systématiques Pb-Pb et $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$. Les âges $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ sont calculés à partir de l'isochrone en prenant en compte les deux demi-vies du système, 103 Ma et 68 Ma, ainsi que les rapports initiaux $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$, 0.00828 (Marks et al., 2014) et 0.0094 (Kinoshita et al., 2012). Les âges sont en meilleur accord en considérant les paramètres définis par Marks et al. (2014) et sont significativement différents pour ceux de Kinoshita et al. (2012). La différence la plus notable est pour les roches lunaires relativement récentes, formées entre 200 et 300 Ma après les CAI. Figures issues de Marks et al. (2014).

1.2.2 Chrome

La nucléosynthèse des isotopes du Cr se fait principalement dans les supernovæ d'étoiles massives ou de naines blanches. La contribution précise des processus nucléosynthétiques est très difficile à établir car la production des différents isotopes du chrome varie suivant de nombreux paramètres, dont la masse des étoiles. Le chrome est composé de quatre isotopes : ^{50}Cr (4.3 %), ^{52}Cr (83.8 %), ^{53}Cr (9.5 %) et ^{54}Cr (2.4 %). L'étude des anomalies nucléosynthétiques nécessite la normalisation à un rapport fixe, $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$. L'isotope ^{53}Cr est en partie produit par la désintégration du ^{53}Mn avec une demi-vie de 3.81 Ma, ce qui permet de dater des événements dans les 10 à 20 Ma après la formation des CAI. La distribution homogène du ^{53}Mn est également un point débattu. Une hétérogénéité du ^{53}Mn dans la nébuleuse solaire proscrirait l'usage du système Mn-Cr pour la chronologie. Lugmair et Shukolyukov (2001) proposent une distribution héliocentrique du ^{53}Mn , ce qui est contesté par Birck et al. (1999), Trinquier (2008) ainsi que Yamashita et al. (2010) qui prônent une homogénéité du radionucléide dans le système solaire. La question est cependant toujours en suspens et de nouvelles investigations sont nécessaires afin d'établir la distribution initiale du ^{53}Mn dans le disque protoplanétaire.

2. Phases porteuses des anomalies nucléosynthétiques dans les chondrites

Les poussières de la nébuleuse solaire proviennent d'anciens systèmes planétaires et étoiles aux compositions isotopiques très différentes suivant leurs sources. Certains grains ont condensé à partir de gaz produits dans des supernovæ ou des étoiles AGB et se retrouvent dans la matrice des chondrites, on les appelle les grains présolaires.

2.1 Hétérogénéités isotopiques dans les chondrites

Les chondrites non équilibrées sont composées d'une matrice très fine. De nombreux grains sont très primitifs et similaires aux poussières du milieu interstellaire, avec notamment des silicates amorphes (Le Guillou et al., 2015). Cependant la finesse de la matrice empêche l'analyse précise de ses composants, d'autant plus pour les analyses isotopiques des éléments lourds. D'autres approches ont été mises en place afin d'étudier la diversité des compositions isotopiques dans les chondrites et notamment la combustion par incréments de température pour les gaz rares ou la dissolution progressive (ou leaching) de l'échantillon avec des acides de plus en plus agressifs est utilisée pour étudier les éléments lourds non gazeux. Rotaru et al. (1992) appliquent la méthode de lessivage progressif de l'échantillon à des chondrites carbonées et analysent la composition isotopique en Cr de toutes ces fractions. Des excès de plusieurs dizaines de parts par millions par rapport à la référence terrestre pour $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ sont mesurés dans les fractions résiduelles. Les plus fortes anomalies ne correspondent cependant pas aux fractions attaquées avec les acides les plus agressifs. Plusieurs études successives confirment ces résultats qui montrent la présence d'une phase contenant de très forts excès en ^{54}Cr , un isotope riche en neutrons (Podosek et al., 1997 ; Trinquier et al., 2007 ; Petit et al., 2011 ; Wang et al., 2011 ; Qin et al., 2011 ; Schiller et al., 2014).

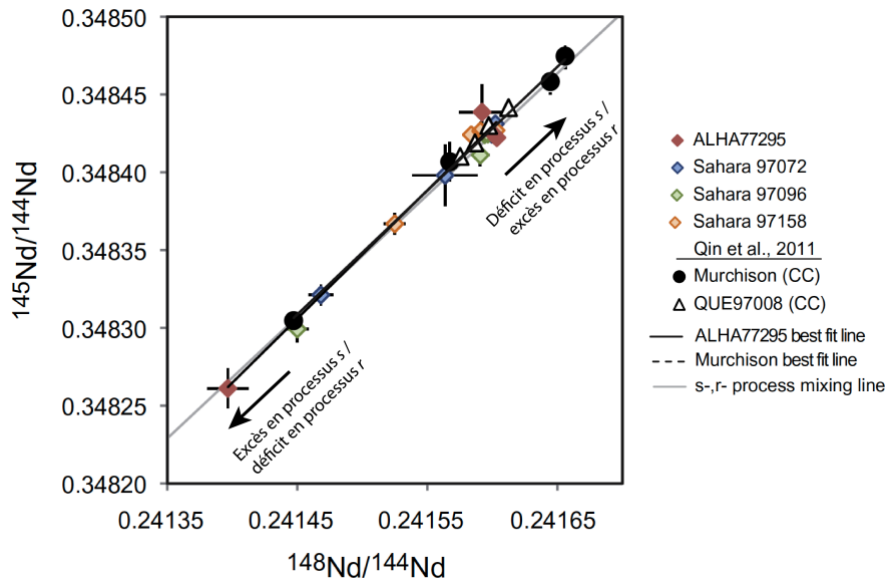


Figure 2. 5 : Composition isotopique en Nd des leachates de chondrites à enstatite de type EH3 (ALHA77295, Sahara 97072/97096/97158), de la chondrite carbonée Murchison (CM2) et de la chondrite ordinaire QUE 97008 (L3.05). Les compositions isotopiques coïncident avec une droite de mélange des processus s et r. Les résidus correspondent aux compositions extrêmes avec des rapports $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, reflétant un excès en processus s ou un déficit en processus r. D'autres systématiques isotopiques permettent de discriminer la contribution de ces deux processus et montrent qu'il s'agit d'excès en processus s. Figure modifiée d'après Boyet et Gannoun (2013)

La méthode du leaching a depuis été largement appliquée à d'autres éléments. Les éléments au-delà du groupe du Fe (Ca à Zn) sont produits principalement par capture neutronique et donnent une perspective différente sur la nature des hétérogénéités dans les matériaux du disque protoplanétaire rapportée par les chondrites. La majorité des éléments analysés dans les leachates présentent des anomalies significatives à l'exception des éléments modérément volatils comme le Cd et le Te (Fehr et al., 2003 ; Fukami et al., 2017 ; Toth et al., 2020). Les anomalies observées varient suivant les éléments car les phases porteuses des anomalies ne sont pas les mêmes. La plupart des éléments réfractaires lithophiles (Sr, Zr, Ba, REE, Hf) présentent des anomalies très importantes dans les résidus d'attaque et correspondent à des enrichissements en processus s (Sr : Paton et al., 2013 ; Yokoyama et al., 2015 ; Zr : Schönbachler et al., 2003, 2005 ; Akram et al., 2015 ; Elfers et al., 2020 ; Ba : Hidaka et al., 2003 ; Hidaka et Yoneda, 2011 ; Qin et al., 2011 ; Sakuma et al., 2018 ; REE : Qin et al., 2011 ; Boyet et Gannoun, 2013 ; Shollenberger et Brennecka, 2020 ; Hf : Akram et al., 2015 ; Elfers et al., 2018, 2020 ; Figure 2. 5). Les éléments sidérophiles Mo et W montrent également les mêmes tendances (Burkhardt et al., 2012a, 2012b ; Burkhardt et Schönbachler, 2015 ; Elfers et al., 2018 ; Budde et al., 2019), tandis que les éléments hautement sidérophiles Ru et Os semblent avoir des comportements et des phases porteuses différentes (Reisberg et al., 2009 ; Yokoyama et al., 2010, 2011 ; Fischer-Gödde et al., 2015).

L'immense majorité de ces études concerne des chondrites carbonées à l'exception de quatre études (Cr et Fe : Wang et al., 2011, Cr, Sr, Nd, Sm et Hf : Qin et al., 2011 ; Nd : Boyet et Gannoun, 2013 ; et Mo : Budde et al., 2019). Ainsi les pôles observés ne sont donc pas nécessairement représentatifs des matériaux présents

dans le système solaire interne. En conclusion, la plupart des études sur les éléments lourds dans les leachates montrent que les anomalies sont principalement portées par une ou plusieurs phases porteuses réfractaires et très enrichies en isotopes produits par le processus β .

2.2 Nature des grains présolaires

Les phases porteuses des anomalies mesurées dans les leachates n'ont pas la composition des matériaux du système solaire et sont donc considérées comme exotiques et présolaires. Les grains présolaires sont ainsi identifiés par leur composition isotopique radicalement différente des matériaux du système solaire. Des protocoles de séparation des grains réfractaires ont été développés afin de les isoler (Amari et al., 1994 ; Huss et Lewis, 1995). Les grains présolaires sont de très petite taille, en général inférieure au micromètre. Avec les développements de l'analyse in situ par sonde ionique de très haute résolution spatiale, les grains présolaires peuvent aujourd'hui être étudiés directement dans la matrice des chondrites, ce qui permet de trouver des phases présolaires moins résistantes aux traitements chimiques utilisés pour les séparations.

Plusieurs types de grains présolaires ont été identifiés et sont donc principalement réfractaires. On compte ainsi des nano-diamants, des carbures de silicium (SiC), du graphite, des oxydes, des nitrures de silicium (Si₃N₄) ainsi que des métaux réfractaires (Figure 2. 6). Des silicates ont été découverts relativement récemment par Nguyen et Zinner (2004). Grâce aux analyses d'isotopes stables légers (C, O, N, Si principalement) et aux modélisations astrophysiques de nucléosynthèse, plusieurs sources de certains grains ont été identifiées. La plupart des grains proviennent soit de supernovæ, soit des étoiles AGB et RGB (Red Giant Branch) (e.g. Davis, 2011 ; Zinner, 2014).

Les recherches de grains présolaires se font principalement sur des chondrites carbonées car elles sont très peu métamorphisées. Un grand nombre de grains présolaires sont ainsi identifiés dans les chondrites de type CI et CM. Des études étendues aux chondrites ordinaires et à enstatite ont permis l'identification de concentrations moins importantes dans ces groupes. Huss (1997) proposent que la distribution des grains présolaires soit corrélée au type pétrologique et à la proportion de matrice.

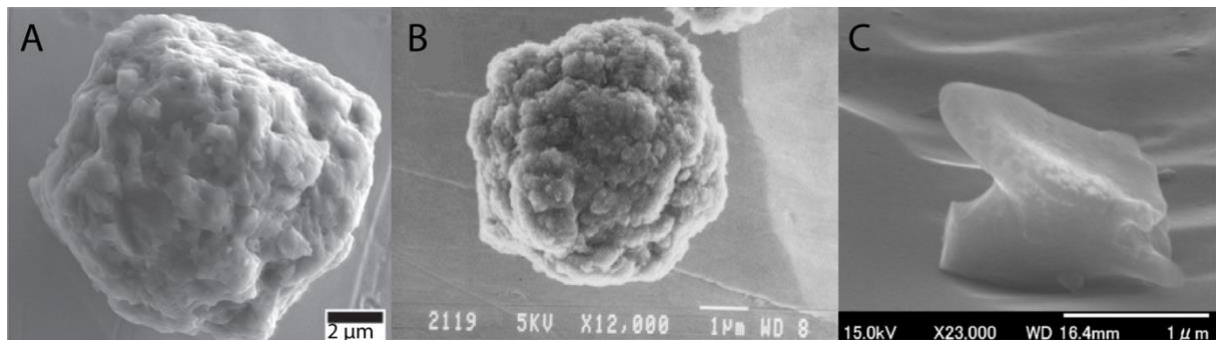


Figure 2. 6 : Images en électrons secondaires au microscope électronique à balayage de grains présolaires. A) carbure de silicium de Murchison (CM2) ; B) graphite « en chou-fleur » de Murchison ; C) alumine de Bishunpur (LL3.15). Figures issues de Heck et al. (2020), Amari et al. (2014) et Takigawa et al. (2014), respectivement.

2.3 Composition isotopique des grains présolaires en Cr et REE

Les analyses des éléments traces dans les grains présolaires sont compliquées de par leurs tailles et leurs abondances élémentaires. Les analyses de SiC et de graphite ont montré que des éléments traces peuvent être relativement concentrés dans les grains présolaires. Le barium est par exemple relativement concentré dans les SiC jusqu'à quelques centaines de ppm (Zinner et al., 1991 ; Ávila et al., 2013). Typiquement, les grains individuels de SiC ont des concentrations en Nd entre 0.16 et 3.69 ppm tandis que les séparats de SiC contiennent entre 15 et 39 ppm de Nd et 1.29 et 1.84 ppm de Sm (Amari et al., 1995 ; Zinner et al., 1991). Concernant les terres rares, les grains de SiC sont la principale phase présolaire hôte. Les éléments sidérophiles comme le Mo et le W sont principalement contenus dans le graphite, les SiC et des phases métalliques réfractaires (Amari et al., 1995 ; Liu et al., 2019 ; Stephan et al., 2019 ; Budde et al., 2016a,b). Quant aux phases hôtes du Cr, elles sont toujours peu connues mais s'apparentent à des spinelles chromifères (Dauphas et al., 2010 ; Qin et al., 2011 ; Nittler et al., 2018). Les grains présolaires sont relativement peu abondants dans les chondrites mais peuvent néanmoins affecter significativement la composition isotopique de l'ensemble.

La composition isotopique des grains présolaires peut être déterminée de différentes façons, soit avec des méthodes ponctuelles, notamment la sonde ionique pour les éléments majeurs et mineurs, soit par mesure avec des spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS) ou source plasma (MC-ICP-MS) pour les éléments traces. La composition en éléments majeurs et mineurs n'est pas le cœur de ce travail et n'est donc pas décrite ici. Les développements de l'analyse ponctuelle par spectromètre de masse à temps de vol à ionisation par résonance laser (RIMS) à Chicago avec les instruments CHARISMA et plus récemment CHILI permettent l'analyse ponctuelle de haute résolution de grains présolaires individuels (Savina et al., 2003 ; Stephan et al., 2016). Les compositions isotopiques du Sr, Zr, Mo et Ba ont notamment été acquises avec ces instruments. En dehors de ces éléments, les analyses sur les éléments lourds sont uniquement faites sur des séparats et non des grains individuels.

Les premières analyses sont celles de Lugmair et al. (1983) sur des résidus d'attaque de la météorite Allende (CV3) qui sont tout d'abord interprétées par ces auteurs différemment avec la désintégration du ^{146}Sm en ^{142}Nd , mais renormalisées par Clayton (1983) qui montre qu'elles correspondent à des excès en processus s . Les analyses de la composition isotopique en REE sur des séparats de SiC sont entreprises par Zinner et al. (1991) avec SIMS et Hoppe et Ott (1997) avec TIMS, qui démontrent ainsi que les SiC sont une phase porteuse du processus s pour les REE et que ces derniers se sont formés dans des étoiles de type AGB. Plus récemment, Yin et al. (2006) ont analysé une suspension de diamants et de SiC de Murchison avec un ICP-MS et obtiennent des résultats similaires aux précédents. Il est à noter que les modèles astrophysiques de nucléosynthèse ne sont pas en accord avec les analyses isotopiques pour le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ qui est de ~ 0.9 d'après les modèles de Bisterzo et al. (2014) tandis qu'il est de 0.8 d'après les données de Zinner et al. (1991), Hoppe et Ott (1997) et Yin et al. (2006). Ce décalage a des implications car les compositions

isotopiques en Nd sont généralement normalisées au rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Les analyses de la composition isotopique en Sm sont déterminées par les mêmes études et sont en accord. Cependant, les séparats de SiC sont analysés sans dissolution ni séparation des éléments préalable et souffrent d'interférences isobariques d'autres terres rares et qui empêchent notamment la détermination précise de la composition isotopique du processus s en Sm à cause du Nd. Il est à noter qu'à ce jour, aucun grain présolaire portant une composition de processus r ou p n'a été identifié, ce qui conforte l'idée que les tendances observées dans les leachates sont le reflet de la dissolution des grains présolaires riches en isotopes produits par le processus s .

La mesure de la composition isotopique en Cr des grains présolaires est récente et obtenue grâce aux sondes ioniques NanoSIMS de haute résolution spatiale. Dauphas et al. (2010) et Qin et al. (2011) analysent des résidus d'attaque de la météorite Orgueil (CI) et trouvent des grains avec de très fortes anomalies en ^{54}Cr , jusqu'à 1500 ‰ de déviation par rapport à la valeur terrestre. Ces grains correspondent à des spinelles de l'ordre de la centaine de nanomètres de large. Nittler et al. (2018) montrent que la taille des nanospinelles est corrélée avec l'intensité des anomalies en $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ et que ces grains proviendraient de supernovæ de type SNIa ou ECSN (electron capture supernova). De même, ces analyses sont à mettre en perspective avec les leachates dans les chondrites carbonées présentant de très fort enrichissement en ^{54}Cr dans les étapes de dissolution en acide chlorhydrique (HCl) qui peut dissoudre en partie les spinelles.

3. Structure et évolution du système solaire vues par les anomalies nucléosynthétiques

Malgré la présence de grains présolaires aux compositions isotopiques extrêmes, les météorites ont des compositions isotopiques relativement similaires. Cependant, des petites variations existent entre les groupes et nous renseignent sur les processus et les réservoirs présents dans le disque protoplanétaire.

3.1 Hétérogénéités dans le disque protoplanétaire

Les analyses d'ensemble, en roche totale, des météorites permettent de fournir des informations sur leurs zones d'accrétion et donc du système solaire, en s'affranchissant des variations internes très importantes pour les chondrites non équilibrées. Des variations de composition isotopiques ont ainsi été découvertes entre les différents groupes de chondrites avec Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Ba, Nd, Sm, W (Figure 2. 7). Chaque élément livre des informations différentes grâce à son comportement, ses phases porteuses des anomalies isotopiques et sa température de condensation.

Certains éléments ne montrent aucune anomalie en roche totale, il s'agit des éléments légers et modérément volatils Zn, Se, Cd et Te ainsi que des éléments très lourds comme le Os (Zn : Moynier et al., 2009 ; Se : Labidi et al., 2018 ; Cd : Wombacher et al., 2008 ; Toth et al., 2020 ; Te : Fehr et al., 2005, 2006 ; Fukami et al., 2018 ; Hf : Sprung et al., 2010 ; Peters et al., 2017 ; Os : Brandon et al., 2005 ; Yokoyama et al., 2007,

2010, 2011 ; Van Acken et al., 2011 ; Walker et al., 2012 ; Wittig et al., 2013 ; Goderis et al., 2017). Concernant les éléments modérément volatils, aucune anomalie n'a été détectée dans les leachates, reflétant l'homogénéité des compositions isotopiques de ces éléments modérément volatils dans le disque protoplanétaire. À l'inverse, les leachates de chondrites analysés en Os montrent de très fortes variations (Yokoyama et al., 2007, 2010, 2011). Il est possible également que les mesures ne sont pas encore assez précises aujourd'hui pour résoudre les anomalies isotopiques entre les différents groupes de météorites, comme pour Mo et Zr par exemple pour lesquels des anomalies sont désormais résolues (Becker et Walker, 2003 ; Dauphas et al., 2002 ; Schönbachler et al., 2003 ; Akram et al., 2015).

Pour la plupart des éléments lourds, au-delà du pic du Fe, les anomalies nucléosynthétiques entre les météorites se dispersent sur une droite de mélange de processus *s*. Cette tendance est similaire à celle observée dans les leachates mais d'amplitude bien plus faible. Plusieurs processus peuvent expliquer la présence d'anomalies entre les différents groupes de météorites. Certaines études évoquent l'apport hétérogène de matériaux aux compositions différentes provenant du nuage nébulaire. Cette hypothèse est notamment discutée par Jacquet et al. (2019) qui propose que les hétérogénéités observées dans le disque protoplanétaire soient liées à une contribution variable dans le temps et du nuage nébulaire hétérogène en composition variable dans le temps et radialement dans le disque. Trinquier et al. (2007), Qin et al. (2011), Van Kooten et al. (2016) et Olsen et al. (2016) expliquent également certaines anomalies observées en Cr et Mg dans des chondrites carbonées comme un apport tardif de grains présolaires riches en ^{54}Cr ou de matériel pauvre en ^{26}Al provenant du nuage nébulaire. L'apport externe de matériaux au disque est cependant en contradiction avec la diversité des éléments pour lesquels des anomalies ont été identifiées, ce qui requiert notamment un apport concomitant de différentes phases présolaires, qui nécessite des sources multiples. D'autres auteurs avancent l'hypothèse d'un tri des matériaux dans le disque protoplanétaire en fonction de leur taille ou de leur nature à cause des forces de traînée dans le disque en se basant sur le Ni et le Cr (Regelous et al., 2008 ; Dauphas et al., 2010 ; Steele et al., 2012). Akram et al. (2015) montre cependant que cette hypothèse ne permet pas d'expliquer les corrélations observées entre différentes anomalies pour des éléments aux comportements et phases hôtes différentes comme Ti et Zr.

Le modèle du traitement thermique (thermal processing) des grains dans le disque protoplanétaire permet de réconcilier en partie les observations. Il s'agit de la destruction sélective de matériaux dans le disque protoplanétaire à cause du gradient en température dans ce dernier. Un des principaux arguments en faveur de ce processus est l'existence des anomalies nucléosynthétiques uniquement pour des éléments relativement réfractaires, avec une température de condensation au-delà de 1200 K. Les corrélations observées entre les anomalies de différents éléments sont cependant les arguments les plus forts pour ce processus. En effet, les phases retenant les anomalies nucléosynthétiques des éléments réfractaires sont généralement elles aussi réfractaires et le traitement thermique va avoir tendance à détruire les autres matériaux ou les phases présolaires peu résistantes et produire des anomalies couplées entre les éléments réfractaires (Trinquier et al., 2009 ; Burkhardt et al., 2012 ; Paton et al., 2013 ; Akram et al., 2015 ; Schiller

et al., 2015 ; Van Kooten et al., 2016). Worsham et al. (2019) montrent que l'intensité des anomalies en Mo, Ru et W est variable suivant les environnements de formation et les phases hôtes. Ces auteurs trouvent des corrélations entre les anomalies en Mo et Ru dans les météorites de fer du système solaire interne et aucune variation des anomalies en Ru dans le système solaire externe et l'inverse pour les anomalies en Mo et W. Plus récemment, Ek et al. (2020) ont combiné les modèles de nucléosynthèse dans les étoiles de type AGB et les anomalies isotopiques en Pd et montrent que l'intensité des anomalies est plus faible qu'attendue. Ils démontrent que les phénomènes de condensation et évaporation dans les enveloppes gazeuses des étoiles peuvent expliquer ces anomalies. Leur modèle implique ainsi des grains présolaires hérités sur lesquels la poussière du milieu interstellaire se dépose et que le traitement thermique dans le disque les a partiellement détruits suivant la distance héliocentrique, produisant les anomalies nucléosynthétiques d'intensités variables suivant la nature des éléments.

Le traitement thermique est remis en cause par certains auteurs, car il devrait produire une homogénéisation des anomalies nucléosynthétiques très rapide (Jacquet et al., 2019). De plus, les vapeurs dues à l'évaporation partielle doivent être éliminées rapidement pour empêcher les échanges entre les solides et la phase gazeuse.

3.2 Dichotomie entre les météorites carbonées et non-carbonées

Les classifications des météorites se basent de plus en plus sur la composition isotopique qui se révèle être très efficace pour distinguer les groupes de météorites. La composition isotopique en oxygène est ainsi devenue un outil indispensable à la classification des météorites (Clayton et al., 1976 ; Krot et al., 2014). Les différences entre les groupes de météorites reflètent une composition hétérogène du disque protoplanétaire dans les premiers millions d'années du système solaire.

La composition isotopique en oxygène des météorites consiste en deux fractionnements, dépendant de la masse mais également indépendant de la masse, noté $\Delta^{17}\text{O}$ qui correspond au décalage de la droite de fractionnement dépendant de la masse entre les rapports $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Ce dernier type de fractionnement ne correspond pas à des anomalies nucléosynthétiques, mais à d'autres processus ayant lieu dans la nébuleuse solaire. La combinaison des isotopes de l'oxygène et des anomalies nucléosynthétiques du Cr et Ti ont mené à la découverte d'une distinction entre deux groupes de météorites (Leya et al., 2008 ; Trinquier et al., 2007, 2009 ; Warren, 2011) :

- Le groupe « carboné » qui contient les chondrites carbonées ainsi que des achondrites non groupées
- Le groupe « non-carboné » qui contient toutes les autres météorites, c'est-à-dire, les chondrites ordinaires, à enstatite, R et K, ainsi que tous les groupes d'achondrites et nombre d'achondrites non groupées.

Les variations observées concomitamment entre les anomalies nucléosynthétiques en Cr et Ti et le $\Delta^{17}\text{O}$ montrent qu'elles résultent d'hétérogénéités couplées entre ces éléments et non pas de fractionnements indépendants de la masse ayant lieu dans la nébuleuse solaire (Trinquier et al., 2007 ; Figure 2. 8).

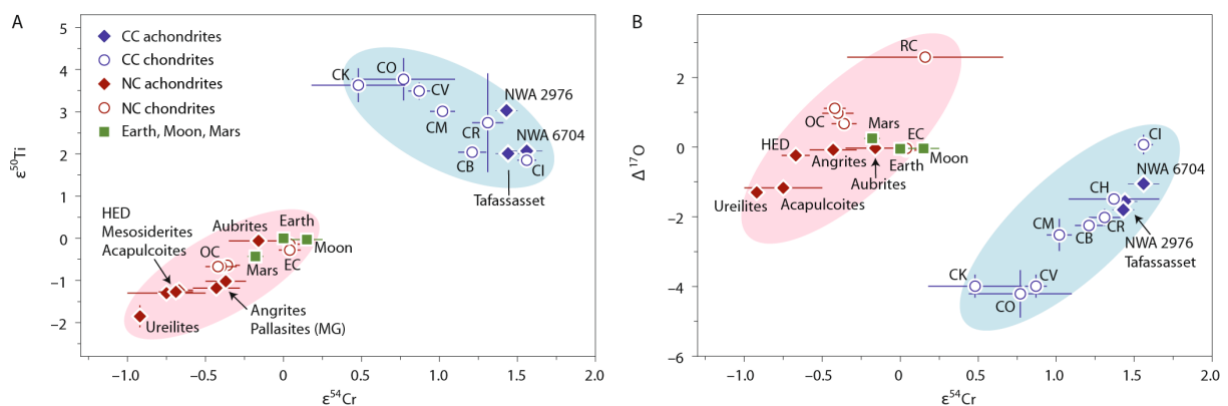


Figure 2. 8 : Diagrammes comparant les compositions isotopiques en Ti, Cr et O des météorites. Deux champs sont distinguables dans ces deux espaces avec le réservoir carboné représenté en bleu et le réservoir non carboné en rouge. Figure issue de Kruijer et al. (2020).

Cette dichotomie entre les météorites carbonées et non-carbonées a été depuis identifiée dans de nombreuses systématiques (e.g., Mo, Ni, Ru, W). Cependant toutes les systématiques isotopiques ne permettent pas de l'identifier. Il semblerait que la dichotomie soit liée à un excès en processus r et un déficit en processus p couplés pour les éléments lourds et un excès dans des isotopes soit riches en neutrons comme

^{48}Ca , ^{50}Ti et ^{54}Cr , soit pauvres en neutrons comme ^{58}Ni (e.g. Burkhardt et al., 2019 ; Kruijer et al., 2020). Ces anomalies ne sont donc pas le résultat d'un seul grain présolaire mais bien de deux réservoirs distincts. Kruijer et al. (2017) datent la formation de la dichotomie entre ~ 1 Ma et 3 à 4 Ma en se basant sur les âges modèles d'accrétion des météorites de fer (Hf-W) et l'âge des chondres (Al-Mg) et proposent que Jupiter soit la barrière entre ces deux réservoirs. La migration tardive de Jupiter lors du Grand Tack les aurait mélangé tardivement et apporté des matériaux riches en volatils aux planètes internes en formation. Il est également possible que la barrière ne soit pas Jupiter mais un « pressure bump », c'est-à-dire une zone de haute pression dans le disque (Brasser et Mojzsis, 2020).

L'origine de cette dichotomie est encore débattue et pourrait découler de la retombée hétérogène de matériel du nuage nébulaire ou d'un traitement thermique des matériaux dans le disque protoplanétaire (Burkhardt et al., 2019). Certains auteurs expliquent la composition isotopique des météorites par la présence d'un composant à la composition proche des CAI mélangé à du matériel ayant la composition du réservoir non-carboné (Trinquier et al., 2007 ; Yokoyama et al., 2015 ; Yokoyama et al., 2019 ; Burkhardt et al., 2019 ; Scott et al., 2018). En effet, les CAI présentent un déficit important en isotopes produits par le processus p et un excès ou un déficit pour les isotopes produits par le processus r , suivant les éléments (Brennecke et al., 2013 ; Bouvier et Boyet, 2016 ; Burkhardt et al., 2016). D'autres proposent des modèles plus complexes en impliquant ou non les CAI (Van Kooten et al., 2016 ; Nanne et al., 2019 ; Jacquet et al., 2019 ; Ek et al., 2020). Indifféremment de l'origine de cette dichotomie, les compositions isotopiques montrent une distinction fondamentale entre deux types de matériaux incluant autant des météorites différenciées que des chondrites, pouvant être reliée à une origine interne et externe dans le système solaire (Warren, 2011 ; Kruijer et al., 2017).

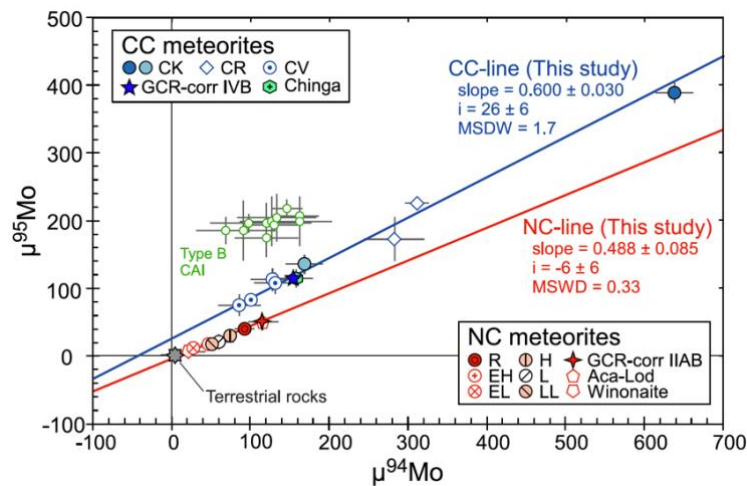


Figure 2. 9 : Dichotomie entre les météorites carbonées et non carbonées vue par le Mo dans les chondrites et les achondrites. Deux évolutions sont identifiées dans le diagramme triple isotope $\mu^{94}\text{Mo}$ - $\mu^{95}\text{Mo}$ avec des représentants des deux groupes. Les CAI de type B sont également représentés sur ce diagramme. Le décalage des météorites carbonées par rapport aux météorites non-carbonées se traduit par un rapport $\mu^{95}\text{Mo}$ plus élevé. Les météorites carbonées ont une très large gamme de rapports isotopiques comparées aux météorites non-carbonées. Figure issue de Yokoyama et al. (2019).

4. Contraintes sur les briques élémentaires de la Terre

La Terre fait partie des quatre planètes telluriques du système solaire et a la particularité d'avoir de l'eau liquide à sa surface, nécessaire à l'apparition de la vie. L'accrétion des planètes se fait de manière progressive à partir de matériaux principalement dans la zone orbitale (Brasser et al., 2013 ; Mah et Brasser, 2021). La Terre a fini son accrétion relativement tardivement en comparaison avec les autres planètes et notamment Mars qui s'est accrétée dans les 10 premiers millions d'années du système solaire (Dauphas et Pourmand, 2011 ; Tang et Dauphas, 2014 ; Kruijer et al., 2017, 2020). L'impact géant ayant entraîné la formation de la Lune est le dernier grand événement d'accrétion de la Terre, c'est-à-dire environ 30 à 250 Ma après les CAI (Carlson et al., 2014). Le sort des volatils dans le processus d'accrétion est difficile à évaluer mais certains auteurs proposent que la Terre s'est accrétée sèche et que les volatils ont été apportés dans un second temps (Albarède, 2009). La question de l'origine des volatils et de l'eau sur Terre est donc essentielle à son évolution et peut être résolue à partir de l'étude des vestiges du disque protoplanétaire : les météorites. En particulier, les anomalies nucléosynthétiques permettent d'établir un lien génétique entre les différents composants et de retracer l'accrétion de la Terre à partir de ses briques élémentaires. Chaque élément apporte une information différente suivant son comportement chimique. La composition isotopique de la Terre analysée correspond donc à la composition de la Terre silicatée qui comprend la croûte et le manteau en supposant que ces derniers sont homogènes en composition. Ainsi, les éléments lithophiles renseignent sur la composition de la Terre pour les premières étapes de l'accrétion tandis que les éléments sidérophiles analysés dans le manteau vont eux renseigner des étapes plus tardives, après la ségrégation du noyau (Dauphas, 2017 ; Figure 2. 10).

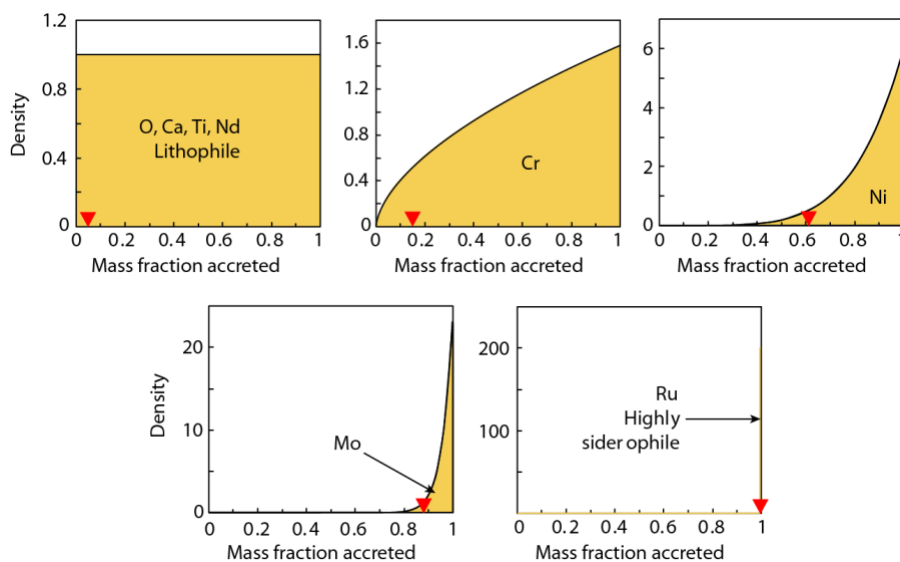


Figure 2. 10 : Probabilité de l'accrétion des éléments dans le manteau terrestre estimée à partir de coefficients de partage métal-silicate. Le triangle rouge correspond à la masse de la Terre accrétée lorsque 95 % de l'élément est présent dans le manteau. Figure issue de Dauphas (2017).

De manière générale, la Terre est appauvrie en volatils par rapport aux chondrites CI qui représentent la composition du système solaire initial (Wasson et Kalleyman, 1988 ; Braukmüller et al., 2019). Du point de vue des isotopes de O, les chondrites à enstatite sont les météorites avec la composition la plus proche de la Terre (Clayton et Mayeda, 1984 ; Greenwood et al., 2018). C'est assez tardivement que la notion d'une Terre principalement constituée de matériaux similaires aux chondrites à enstatite s'est imposée malgré les similitudes d'un point de vue des isotopes stables (Javoy, 1995 ; Javoy et al., 2010 ; Boyet et al., 2018). Plusieurs auteurs ont ainsi essayé de modéliser la composition de la Terre à partir des compositions isotopiques des météorites. Dauphas (2017) prend en compte le comportement des éléments et intègre dans le temps les proportions des différentes météorites pour produire la composition terrestre. Ainsi il obtient que la première moitié de la masse accrétée comprenait environ 50 % de chondrites à enstatite tandis que le reste était composé de matériaux avec une composition isotopique similaire aux chondrites à enstatite. D'autres études incluent les achondrites comme potentiels briques élémentaires. Ainsi Fitoussi et al. (2016) proposent que la Terre et Mars auraient principalement accrété des chondrites ordinaires et des angrites et une proportion mineure (<15%) de chondrites à enstatite. Liebske et Khan (2019) proposent eux aussi un modèle incluant des planétésimaux différenciés (eucrites et angrites) et le degré d'oxydation comme paramètre au côté des compositions isotopiques et arrivent à une composition principalement de type chondrite à enstatite.

Cependant, il apparaît que les chondrites à enstatite n'ont pas strictement la même composition que la Terre, suivant les échantillons et les éléments analysés (Zhang et al., 2012 ; Burkhardt et al., 2016 ; Render et al., 2017 ; Boyet et al., 2018). Néanmoins, les chondrites à enstatite et la Terre peuvent être considérés comme un end-member, c'est-à-dire un composant extrême, dans le réservoir non carboné. Ce composant est caractérisé par un excès en processus s pour les éléments lourds par rapport aux autres météorites.

Burkhardt et al. (2016) et Mezger et al. (2020) proposent que la Terre se soit accrétée de matériel différent des météorites, avec une composition isotopique enrichie en processus s . En outre, il est difficile de réconcilier les informations de tous les éléments avec un modèle de chondrite à enstatite sans contribution des chondrites carbonées (Schiller et al., 2018, 2020 ; Budde et al., 2019). L'apport de chondrites carbonées permet notamment d'expliquer les abondances en éléments volatils de la Terre (Braukmüller et al., 2019), bien que les chondrites à enstatite ne soient pas si appauvries en éléments volatils et qu'une origine interne des volatils soit envisageable au vu des isotopes de H (Piani et al., 2020). Récemment, des analyses de la composition isotopique en Ru de roches archéennes ont permises de déterminer la composition de la Terre silicatée avant l'accrétion tardive, qui ne correspond à aucune météorite analysée à ce jour (Fischer-Gödde et al., 2020). La proportion de chondrites carbonées ayant participé à l'accrétion de la Terre est cependant débattue avec des estimations de 0.2 % à 40% (Schiller et al., 2018 ; Fischer-Gödde et al., 2020).

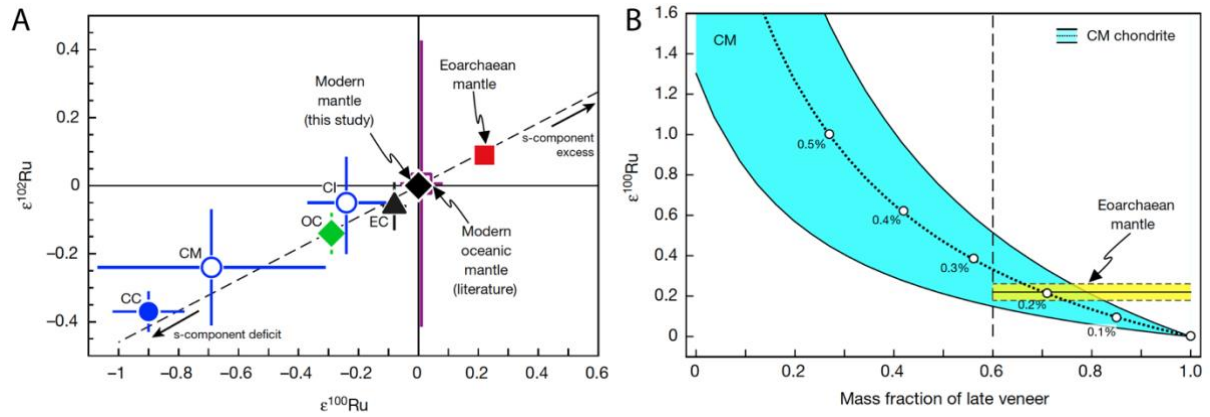


Figure 2. 11 : Composition isotopique en Ru des chondrites et du manteau Éoarchéen. A) Diagramme triple isotope $\epsilon^{100}\text{Ru}$ - $\epsilon^{102}\text{Ru}$ comparant les chondrites ainsi que le manteau actuel et Éoarchéen. B) Proportion de chondrites CM à l'accrétion tardive modélisée pour expliquer le décalage entre le manteau actuel et ancien. Figures issues de Fischer-Gödde et al. (2020).

5. Origine nucléosynthétique ou radiogénique du ^{142}Nd terrestre ?

L'origine de la composition isotopique en ^{142}Nd de la Terre est une question fondamentale au regard des implications sur la différenciation, la structure et l'évolution de la Terre (Boyet et Carlson, 2005, 2006 ; Hyung et Jacobsen, 2020). De nouvelles méthodes ont été développées afin de mesurer de manière plus fiable les rapports isotopiques en utilisant des méthodes multi-statiques et dynamiques (Burkhardt et al., 2016 ; Fukai et al., 2017 ; Garçon et al., 2018). Depuis les résultats de Boyet et Carlson (2005) montrant un décalage du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre les chondrites et la Terre, plusieurs études ont identifié que des anomalies nucléosynthétiques existaient pour le Nd (Andreasen et Sharma, 2006 ; Carlson et al., 2007 ; Gannoun et al., 2011 ; Bouvier et Boyet, 2016 ; Burkhardt et al., 2016 ; Fukai et al., 2017, 2019 ; Boyet et al., 2018 ; Saji et al., 2020). Les chondrites présentent toutes un déficit sur le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et des excès pour les autres rapports d'isotopes stables en comparaison à la valeur terrestre (Figure 2. 12). Les anomalies nucléosynthétiques sur les rapports isotopiques stables suivent une tendance de mélange entre la valeur terrestre et un pôle pur de processus s représenté par les modèles astrophysiques ou les SiC présolaires. Les corrections de la désintégration sur le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ semblent placer les chondrites et la Terre sur cette tendance (Burkhardt et al., 2016 ; Fukai et al., 2017, 2019 ; Boyet et al., 2018).

Cependant la contribution du processus p sur le ^{142}Nd est toujours approximative, tout d'abord d'un point de vue des modèles astrophysiques (Arlandini et al., 1999 ; Rauscher et al., 2013 ; Bisterzo et al., 2014) mais également de cosmochimie avec les analyses isotopiques en Nd et Sm sur les chondrites. L'analyse des isotopes du Sm peut permettre de mieux contraindre la proportion du processus p pour les REE à l'aide du ^{144}Sm produit uniquement par ce biais. Gannoun et al. (2011) propose une contribution de 20 % de processus p sur la base des analyses isotopiques de Sm et Nd, tandis que Qin et al. (2011) et Saji et al. (2020) estiment la contribution à environ 10% du ^{142}Nd . Ces interprétations souffrent néanmoins des mesures imprécises des isotopes du Sm et notamment du ^{144}Sm qui est l'isotope de plus faible abondance (3.1% du Sm total).

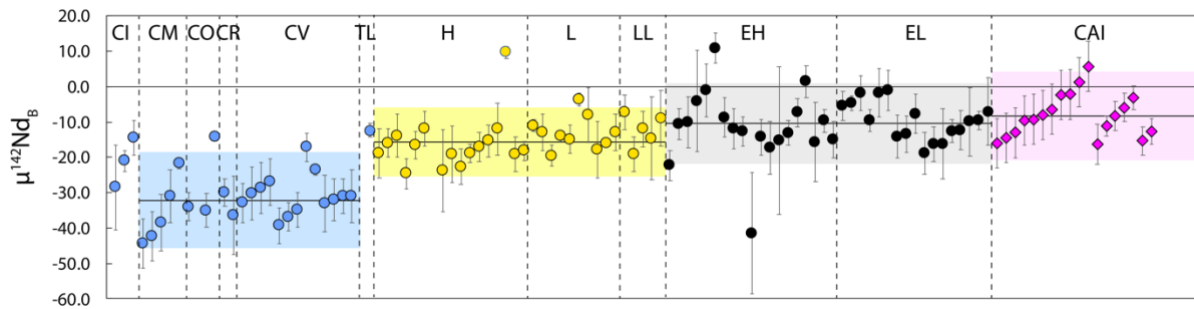


Figure 2. 12 : Composition isotopique des chondrites et des CAI pour le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ exprimé en déviation par rapport au standard terrestre en parties par millions (μ). Le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est corrigé de la désintégration du ^{146}Sm en ^{142}Nd en utilisant le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Figure construite avec les données de Boyet et Carlson (2005), Carlson et al. (2007), Gannoun et al. (2011), Bouvier et Boyet (2016), Burkhardt et al. (2016), Fukai et al. (2017, 2019), Boyet et al. (2018), Saji et al. (2020). Les moyennes des chondrites carbonées sont calculées sans les CI et Tagish Lake qui ont des compositions différentes (Fukai et al., 2017, 2019 ; Saji et al., 2020), ainsi que NWA 2090 de Fukai et al. (2017) et Grosnaja de Carlson et al. (2007) qui semblent avoir été perturbées. De même, Adrian (Fukai et al., 2017) et Horace (Saji et al., 2020) ne sont pas incluses pour les chondrites ordinaires et Abee (Boyet et Carlson, 2005) et Kota-Kota (Gannoun et al., 2011) pour les chondrites à enstatite.

L'effet des CAI sur la composition des chondrites carbonées est notable et nécessite d'être prise en compte pour l'interprétation des anomalies nucléosynthétiques dans ces météorites. Les CAI ont une composition en Nd et Sm caractérisée par des déficits en isotopes produits par les processus r et p (Brennecka et al., 2013) mais il est à noter que toutes les CAI n'ont pas la même composition et que certaines ont une composition proche de celle de la Terre (Bouvier et Boyet, 2016). Certains auteurs entreprennent de corriger la contribution des CAI des chondrites carbonées à l'aide des compositions modales des CAI dans ces dernières (Burkhardt et al., 2016 ; Fukai et al., 2017, 2019). L'utilisation de ces corrections doit néanmoins se faire avec précautions car les CAI ne sont pas distribuées de manière homogène à l'échelle des fragments dissouts pour l'analyse isotopique du Nd et du Sm, ce qui peut conduire à des erreurs significatives. De la même façon, les contributions en processus p déterminées avec le rapport $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ en utilisant les chondrites carbonées reflètent également l'abondance des CAI dans les différents groupes de chondrites carbonées.

Néanmoins, les études de Burkhardt et al. (2016) et Fukai et al. (2017) ont montré que les chondrites définissaient une tendance coïncidant avec la droite de mélange du processus s , une fois les chondrites carbonées corrigées de la contribution des CAI (Figure 2. 13). En outre, les isochrones internes de CAI ayant une composition isotopique en Nd terrestre montrent que la Terre, les chondrites à enstatite et les CAI ont évolué à partir d'un réservoir commun, ne nécessitant pas de réservoir caché et de fractionnement Sm/Nd de la Terre silicatée (Bouvier et Boyet, 2016 ; Figure 2. 13). L'analyse des chondrites à enstatite de type EL3 avec une composition indistinguable de celle de la Terre corrobore ces interprétations (Boyet et al., 2018).

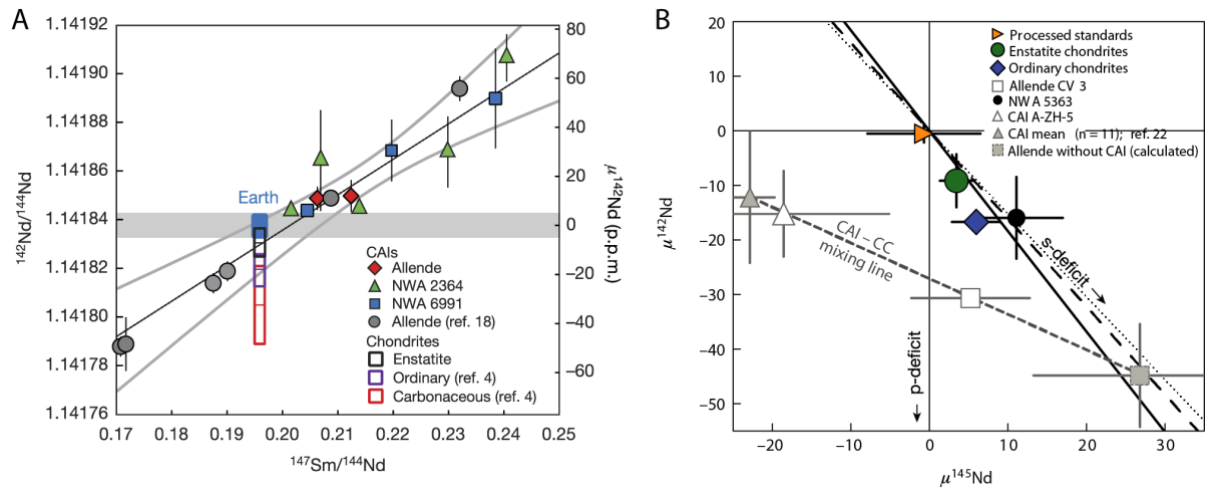


Figure 2. 13 : A) Isochrone des minéraux séparés de CAI de trois chondrites CV. Cette droite isochrone passe par la composition des roches terrestres et des chondrites à enstatite, impliquant une abondance initiale identique du ^{142}Nd dans ces objets. B) Diagramme $\mu^{142}\text{Nd}$ - $\mu^{145}\text{Nd}$ dans lequel sont représentés les moyennes de chondrites à enstatite et ordinaires, des CAI et de la composition corrigée ou non des CAI de la chondrite CV3 Allende. Figures issues de Bouvier et Boyet (2016) et Burkhardt et al. (2016).

6. Objectifs et études composant cette thèse

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans la recherche sur l'origine des anomalies isotopiques en ^{142}Nd dans les corps planétaires, par le biais de l'étude de la composition isotopique des objets du système solaire interne.

Le débat sur l'origine des excès en ^{142}Nd de la Terre reste ouvert, notamment quant à la nature des briques élémentaires. Les chondrites à enstatite sont des candidats potentiels, mais leur composition isotopique a récemment été identifiée comme différente de celle de la Terre pour Ti, Mo et Ru notamment (Zhang et al., 2012 ; Render et al., 2017 ; Fischer-Gödde et Kleine, 2017). Cependant, les chondrites de type EL3, très rares, ont des compositions isotopiques identiques à la Terre en ce qui concerne Nd et Ru. Ces échantillons n'ont pas été analysés pour de nombreux éléments et pourraient donc représenter les briques élémentaires de la Terre (Boyet et al., 2018, Annexe 1). Un des objectifs des travaux de cette thèse est de préciser les relations entre les chondrites EL et EH et d'étudier l'origine des différences de composition isotopique.

Le second objectif de cette thèse est de préciser la distribution des anomalies nucléosynthétiques en Nd des composants du système solaire interne. De nombreuses études se basent sur toutes les chondrites, y compris les chondrites carbonées pour déduire des tendances dans les anomalies nucléosynthétiques à travers le système solaire. Néanmoins, les chondrites carbonées ont des compositions différentes notamment de par l'abondance des inclusions riches en Ca et Al. Certains auteurs ont entrepris de corriger de la contribution des CAI (e.g. Burkhardt et al., 2016 ; Fukai et Yokoyama, 2017, 2019) mais il apparaît que ces dernières ont des compositions variables (Bouvier et Boyet, 2016 ; Brennecka et al., 2020).

Chapitre 2 : Anomalies nucléosynthétiques

Afin d'étudier ces questions, j'ai tout d'abord entrepris de caractériser l'origine des anomalies nucléosynthétiques dans les chondrites non-carbonées. Les principales interrogations concernent la contribution du processus p pour le ^{142}Nd , ainsi que l'identification des pôles produisant la composition d'ensemble des chondrites à enstatite EH et EL ainsi que les chondrites ordinaires. Ces deux objectifs sont détaillés dans le **chapitre 4** en ayant recours au lessivage des échantillons par solutions acides.

Dans la continuité de cette étude, la composition isotopique en Cr a été étudiée dans les composants des chondrites non-carbonées pour approfondir la discussion sur les processus à l'origine des anomalies nucléosynthétiques dans le disque protoplanétaire. Les résultats sur les compositions isotopiques du Cr des leachates des chondrites non-carbonées sont exposés dans le **chapitre 5**.

Comme exposé dans les Chapitres 1 et 2, les briques élémentaires des planètes sont généralement étudiées avec les chondrites bien que les achondrites se soient formées avant et que leurs corps parents aient pu être incorporés dans les planètes. Des études récentes sur les achondrites montrent qu'elles ont des compositions très variables et qu'elles permettent de mieux définir la composition isotopique des réservoirs du système solaire (e.g. Budde et al., 2019). Quelle est leur composition isotopique en Nd et quelle est la distribution et l'évolution des anomalies nucléosynthétiques dans le disque protoplanétaires précoce ? Le **chapitre 6** détaille les travaux sur cette question sous la forme d'un article soumis à Earth and Planetary Science Letters.

Les planétésimaux précoces échantillonnés par les météorites ont pour la plupart une croûte peu évoluée du type basaltique. Les achondrites non-groupées découvertes ces dernières années ouvrent des perspectives quant à la nature des croûtes des premiers planétésimaux et donc aux processus de différenciation de ces derniers. Au cours de cette thèse j'ai étudié un échantillon très particulier, l'achondrite Northwest Africa (NWA) 8486, appariée avec NWA 7325, dont la composition chimique pointe vers une origine dans le système solaire très interne. Les résultats de cette étude pétro-géochimique sont reportées dans le **chapitre 7** sous la forme d'un article publié dans Geochemical Perspectives Letters.

Chapitre 3 : Méthodes

1. Préparation et dissolution des échantillons

1.1 Préparation des échantillons

Les différentes études qui forment cette thèse ont nécessité différentes préparations sur les échantillons :

- 1) La séparation physique des composants a été utilisée pour l'étude sur l'achondrite NWA 8486, ainsi que pour l'étude sur l'hétérogénéité des chondrites ;
- 2) La séparation chimique par lessivage progressif de poudres d'échantillons est le cœur de l'étude sur l'hétérogénéité des chondrites ;
- 3) Enfin, le broyage des échantillons pour l'obtention d'une poudre de roche totale a été utilisé pour tous les travaux de cette thèse.

Les méthodes de séparation physique et chimique des composants des météorites sont reportées spécifiquement dans les articles correspondants et ne sont pas détaillées ici. Brièvement, la séparation physique des minéraux et des composants des chondrites combine la séparation magnétique, densimétrique et optique, réalisées dans une salle blanche à University of Western Ontario (Western). La séparation magnétique se fait à l'aide d'un aimant ou d'un séparateur magnétique Frantz. Les minéraux des achondrites sont séparés par densité à l'aide de liqueurs denses et d'acétone grâce à des kits de séparation Savillex en PFA. Enfin, toutes les fractions sont vérifiées et triées au microscope binoculaire.

Les échantillons de météorites se présentent sous la forme de fragments de quelques grammes. Ces fragments sont tout d'abord rincés à l'eau pure ou à l'éthanol pour les chondrites à enstatite. Après séchage, les fragments sont broyés en utilisant un mortier et pilon en agate. Ce broyage se fait progressivement pour obtenir une poudre la plus fine possible. Le mortier et le pilon sont rincés à l'éthanol puis à l'eau pure et lavés avec de l'acide nitrique 10 % pendant quelques heures, entre chaque échantillon.

1.2 Dissolution des échantillons

La mise en solution des échantillons est critique pour l'analyse des météorites. En effet, des grains présolaires ont été identifiés dans les chondrites et ont des compositions extrêmement différentes de la roche totale. Ces minéraux sont généralement réfractaires et particulièrement difficiles à mettre en solution, comme le SiC et les spinelles, ainsi la solution obtenue est faussée par cette dissolution partielle. Concernant les chondrites carbonées, la matière organique n'est que partiellement soluble dans les acides minéraux et la partie insoluble reste dans le bécher et donne à la solution une consistance de gel. Les chondrites à enstatite contiennent une quantité importante de graphite qui est insoluble par les méthodes utilisées. La méthode de

dissolution des échantillons varie suivant les études et sont détaillées pour chacune dans les chapitres respectifs.

En ce qui concerne les compositions isotopiques de Nd, les dissolutions en bombe et sur plaque chauffante à 110°C donnent exactement la même composition (Gannoun et al., 2011). Cela est corroboré avec les mesures récentes de Bouvier et Boyet (2016), Burkhardt et al. (2016), Fukai et Yokoyama (2017, 2019) pour lesquelles la composition d'Allende est la même (dans l'erreur) et serait plus influencée par la composition très hétérogène en CAI que par la dissolution incomplète. En effet ces études utilisent des méthodes de dissolution différentes, en utilisant des bombes qui permettent une dissolution à haute pression et haute température avec un mélange de HF-HNO₃ à 50 bars et 155°C pour Bouvier et Boyet (2016) ou un mélange de HF, HNO₃ et H₂SO₄ à 250°C pour Fukai et Yokoyama (2017, 2019). La plupart des échantillons analysés dans ce travail ont été dissout en bombes Parr en PTFE suivant la méthode décrite dans Bouvier et Boyet (2016).

1.3 Réactifs

La dissolution et la séparation des éléments est faite dans une salle blanche, soit au Laboratoire Magmas et Volcans soit à University of Western Ontario. Toutes les dilutions sont effectuées avec de l'eau purifiée par le système Millipore (University of Western Ontario) ou Aqua Service (Laboratoire Magmas et Volcans) avec une résistivité de 18.2 MΩ·cm. Elle sera par la suite désignée sous le terme « eau pure ».

Les réactifs utilisés sont achetés en différentes qualités et certains sont purifiés. Pour les études de cette thèse, la plupart des échantillons sont très appauvris et précieux, HF (pour la dissolution), H₂O₂ et HClO₄ sont achetés à une qualité « pour analyse des métaux ultra-traces ». Les autres acides courants, HNO₃, HCl et HF (utilisé pour la chromatographie) sont des acides de qualité « analytique » et purifiés dans des distillateurs en PFA Savillex DST-1000 et DST-4000 dédiés à un acide. Le NaBrO₃ (99.95%) est utilisé pour la séparation du Ce (voir section suivante).

Les contenants utilisés pour les échantillons sous forme liquide sont tous en téflon PFA (Savillex) ou PTFE (bombes Parr). Certaines colonnes chromatographiques sont en quartz ou en polypropylène, résistants aux acides utilisés.

2. Séparation chimique des éléments

L'analyse de haute précision de rapports isotopiques requiert une séparation très précise des éléments d'intérêt. La présence d'autres éléments peut induire des interférences isobariques qui brouillent le signal sur une masse de l'élément d'intérêt. D'autres interférences peuvent être liées à la formation de complexes, d'oxydes ou d'ions doublement chargés. La présence d'éléments ne produisant pas ce genre d'interférences peut également être problématique pour le comportement de l'élément d'intérêt dans la solution ou dans le

dépôt suivant le mode d'introduction. C'est le cas notamment du Ti pour l'analyse du Hf (Münker et al., 2001) et des éléments majeurs et des composants organiques pour l'analyse du Cr (Trinquier et al., 2008). La séparation des éléments est donc une étape primordiale pour une analyse de qualité. Traditionnellement les méthodes de séparation se font en plusieurs étapes en commençant par de la chromatographie échangeuse d'ions pour isoler les éléments traces des éléments majeurs. Dans un second temps des résines spécifiques peuvent être utilisées pour la purification des éléments. Ces deux méthodes fonctionnent très différemment malgré un usage similaire. Une méthode de séparation a été développée afin de séparer les Terres Rares (REE), Mo, Ba et les éléments fortement chargés (HFSE) à partir d'une même attaque.

2.1 Généralités

2.1.1 Historique de la chromatographie

La course à la découverte des éléments chimiques à partir des années 1750 a été permise par des méthodes chimiques d'isolation de ceux-ci à partir de minéraux riches en éléments généralement présents à l'état de trace dans les roches. De nombreux savants se sont attelés à découvrir des procédés pour isoler des éléments aux caractéristiques physico-chimiques très similaires, comme les terres rares. La séparation des lanthanides (et des actinides), notamment, est compliquée par leur charge et rayon ionique très similaires. Avant le développement de la chromatographie par échange ionique, la séparation des REE se faisait par cristallisation et précipitation fractionnées à l'aide d'agents complexant variés (Powell, 1979).

La chromatographie à échange ionique s'est développée de façon exponentielle avec les besoins de séparation des éléments trans-uraniens pour l'industrie nucléaire militaire puis civile. Elle repose sur des principes d'adsorption de certains éléments sous forme ionique sur une molécule support. Cet échange se fait sous la forme d'ions que se détachent et sont remplacés par un élément présent dans une phase mobile en contact avec le support. Ce principe a pour la première fois été identifié dans les travaux des britanniques Thompson (1850) et Huxtable (non publié). H. S. Thompson, un notable de Moat Hall, York, expérimente la rétention de l'ammoniac, issu de purin, dans les sols pour la fertilisation. Il mélange du sulfate d'ammonium avec un sol dans un percolateur et du sesquicarbonate d'ammonium dans un autre. Après ajout d'eau, il récupère le liquide écoulé et l'analyse. Ce dernier contient très peu d'ammoniac. Il réitère ces expériences dans différentes configurations, avec différents sols et obtient le même résultat. Il note également que le sel, NaCl, est très peu adsorbé par le sol. J. T. Way, après avoir eu connaissance des expériences de Thompson entreprend de comprendre ces observations (Way, 1850). Il teste de nombreuses substances et note que l'odeur de l'ammoniac s'estompe après incorporation dans le sol. Il note également que de certains ions issus des substances chimiques qu'il ajoute au sol sont retenus dans celui-ci alors que d'autres ne le sont pas. Il émet l'hypothèse que cette adsorption est due aux argiles. Ils venaient d'identifier pour la première fois les propriétés d'échange d'ions dans un matériau.

La théorie de la chromatographie à échange d'ions n'a été développée qu'un siècle plus tard avec les travaux de Mayer et Tompkins (1947). Ces auteurs théorisent la séparation sur colonnes utilisant des résines échangeuses d'ions en se basant sur les travaux de Martin and Synge (1941). Ils appliquent avec succès leur théorie à la séparation de Pr, Ce et Eu. L'utilisation de ces méthodes de séparation a permis de grandes avancées en géochimie, notamment pour les mesures isotopiques. L'analyse précise des compositions isotopiques de certains éléments pour la datation ou des compositions élémentaires à l'aide de la dilution isotopique dans les échantillons géologiques requiert une séparation précise des éléments pour s'affranchir des interférences isobariques, entre autres.

2.1.2 Chromatographie échangeuse d'ions

Les résines cationiques et anioniques sont très utilisées en géochimie pour la séparation des éléments majeurs et traces. L'étude théorique de la chromatographie échangeuse d'ions est toujours un champ d'étude dynamique en chimie organique et inorganique. Cette technique de séparation implique deux phases, une phase stationnaire, la résine, et une phase mobile, la solution utilisée pour éluer les éléments. La résine est composée d'un polymère sur lequel des groupes fonctionnels sont fixés. Les résines les plus utilisées en géochimie, AG1 et AG50W, sont composées d'un copolymère de styrène et divinylbenzène. La proportion de divinylbenzène augmente le taux de pontage entre les chaînes de styrènes. Ce taux de pontage a un effet sur la capacité de la résine, ainsi que sur l'écoulement de la phase mobile. Les résines utilisées dans cette thèse ont un taux de pontage de 8 %.

Les groupes fonctionnels attachés au polymère interagissent avec la phase mobile et vont pouvoir capter des ions présents dans celle-ci. Les résines dites cationiques de type AG50W sont composées du groupe fonctionnel d'acide sulfonique alors que les résines dites anioniques de type AG1 sont composées du groupe ammonium quaternaire. Les ions hydrogène de l'acide sulfonique peuvent être échangés avec d'autres cations de la phase mobile. Dans les résines anioniques, les ions hydroxydes de l'ammonium quaternaire peuvent se libérer du groupe pour laisser la place à des anions. Les résines commerciales de qualité analytique sont vendues avec une certaine granulométrie. Les résines utilisées dans cette étude sont de 200 à 400 mesh, ce qui permet un temps d'écoulement optimal pour l'adsorption des ions. Le comportement des éléments dans la résine est donc lié à de nombreux paramètres intrinsèques à la résine, en particulier la nature du groupe fonctionnel. La nature de la phase mobile va cependant être prépondérante dans l'adsorption d'ions par la résine. Les coefficients de partage entre les éléments sous forme ionique et le groupe fonctionnel de la résine ont été déterminés dans de nombreuses études pour plusieurs phases mobiles, en particulier les acides minéraux utilisés en géochimie.

Les résines AG1 et AG50W sont généralement utilisées en géochimie pour isoler des éléments traces de la matrice à l'aide de l'acide chlorhydrique comme phase mobile. Les ions majeurs, principalement divalents sont élués avant les ions trivalents traces comme les terres rares dans des acides minéraux faiblement

concentrés sur une résine cationique AG50W (Edge et Ahrens, 1962 ; Fritz et Garralda, 1963 ; Strelow, 1966 ; Strelow et Jackson, 1974). Ces résines peuvent aussi être utilisées pour purifier des fractions monoélémentaires. Par exemple, la séparation du Sm et du Nd pour l'étude de la désintégration éteinte du ^{146}Sm en ^{142}Nd doit être extrêmement propre. Le cérium et le samarium interfèrent sur les masses 142 (Ce), 144, 148 et 150 (Sm) du Nd et doivent ainsi être absents pour une mesure précise des variations de l'ordre de quelques parties par millions sur le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Des premières études sur les systèmes Sm-Nd (Notsu et al., 1973 ; Notsu et Mabuchi, 1975 ; Lugmair et al., 1975a,b ; DePaolo and Wasserburg, 1976) jusque dans les années 2000, la majorité des équipes travaillant sur le ^{142}Nd recourraient à la séparation par échange de cations avec la résine AG-50W sous forme NH_4^+ en utilisant l'acide 2-méthylactique (2MLA ou alpha hydroxyisobutyrique) qui assure une très bonne séparation du Ce, Nd et Sm (Wolfsberg, 1962 ; Massart et Hoste, 1963 ; Eugster et al., 1970). Le principal inconvénient de cette méthode est une dépendance très forte de la calibration avec de faibles variations de pH du 2MLA ainsi que la purification de cet acide et la mise sous pression de la colonne pour l'éluion. Ainsi, d'autres méthodes ont été développées pour la séparation des REE, principalement avec les résines spécifiques.

2.1.3 Les résines spécifiques appliquées aux REE

Les résines spécifiques sont composées d'un polymère résistant aux acides concentrés sur lequel sont fixés des composants organiques sous forme liquide. Le principe est une séparation liquide-liquide entre la partie active de la résine (liquide) et la phase mobile, c'est-à-dire l'acide percolant à travers la résine. Ces résines ont tout d'abord été développées pour des applications dans le domaine de la chimie liée aux activités nucléaires, par exemple, la résine TRU-spec (trans-uranic-elements specific) permet une séparation efficace de l'uranium et du Th. Les terres-rares (REE) sont également intéressantes dans ce domaine car ce sont des éléments lourds dont certains sont produits par irradiation et fission dans les réacteurs nucléaires. Ils permettent de retracer l'origine et l'activité nucléaire dans certains matériaux.

La séparation des REE par la méthode d'extraction liquide-liquide date des années 1950. Peppard et al. (1957) utilisent l'acide di-2-éthylhexyl orthophosphorique (HDEHP, Figure 3. 1) en association avec l'acide chlorhydrique (HCl) comme phase mobile et déterminent les coefficients de partage entre les deux phases pour différentes concentrations de HCl. Cette étude a été reprise par la suite en utilisant des supports inertes pour permettre la séparation par la méthode de chromatographie, notamment par Pierce et Peck (1962a,b), Winchester (1963) et Cerrai et Testa (1963). Richard et al. (1976) adaptent cette méthode pour la séparation du Nd et du Sm pour des applications géo- ou cosmochimiques utilisant le HDEHP sur des supports de type téflon ou PCTFE, une alternative à l'utilisation des résines cationiques et du 2MLA.

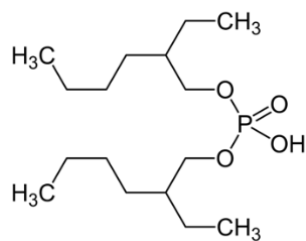


Figure 3. 1 : Représentation de la formule structurale de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique ou HDEHP utilisé dans les résines Ln-Spec.

L'utilisation de ces méthodes de séparation s'est surtout développée à partir des années 1990 avec la production industrielle de ces résines spécifiques qui permet une meilleure facilité d'utilisation. La reproductibilité de ces résines spécifiques est néanmoins assez variable en fonction des lots (Pin and Rodriguez, 2014). L'utilisation de la résine Ln-Spec pour la séparation des REE s'est développée en partie grâce au travail de Pin et Zalduegui (1997) sur l'utilisation de tandem de colonnes avec des résines spécifiques (TRU- et LN-spec) en s'affranchissant des résines échangeuses d'ion. Ces méthodes sont très efficaces mais sont toujours délaissées du fait des blancs assez importants ainsi que la présence de composés organiques dans les résidus qui compliquent la reprise des échantillons et le dépôt sur filament pour l'analyse au spectromètre de masse à thermo-ionisation. Plus spécifiquement, le comportement des éléments est influencé très fortement par la composition de la matrice. Sur la résine TODGA par exemple, Horwitz et al. (2008) ont montré que la présence de certains éléments, notamment le Fe, modifie le coefficient de partage de certains actinides et lanthanides comme Eu de plusieurs ordres de grandeur (Figure 3. 2). De plus, la présence de Fe^{3+} perturbe significativement l'élution des REE avec la résine Ln-Spec et peut mener à la saturation de la résine.

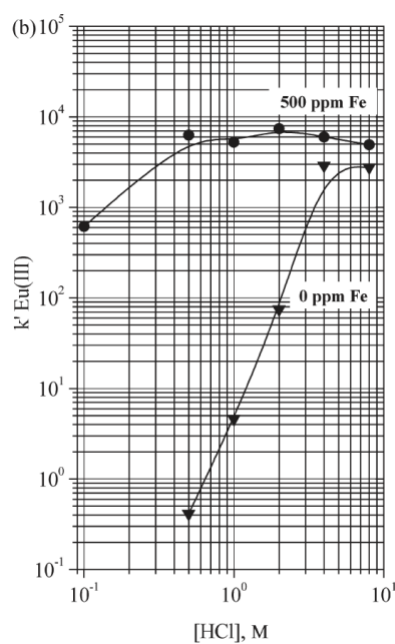


Figure 3. 2 : Coefficient de partage de l'Eu (III) entre la résine spécifique TODGA et la phase mobile en fonction de la molarité de la phase mobile (HCl) avec 500 ppm de $FeCl_3$ ou sans. À faible molarité, la présence de Fe^{3+} conduit à une augmentation du coefficient de partage de l'Eu avec TODGA de plus de 3 ordres de grandeur. Figure issue de Horwitz et al. (2008).

Afin de séparer au mieux le Ce du Nd, une méthode a été développée avec le HDEHP en se basant sur l'oxydation du Ce sous forme ionique 4+. La séparation du Ce grâce à sa propriété de changement de valence est utilisée par Rehkämper et al. (1996) qui oxydent le Ce à l'aide de bromate de sodium dilué dans de l'acide nitrique 10 M et mélangent cette solution avec de l'acide di-2-ethylhexyl orthophosphorique (HDEHP) dilué dans de l'heptane. Après centrifugation, la phase aqueuse contient les REE³⁺, la phase organique contient elle le Ce⁴⁺. Le Ce⁴⁺ est réduit à l'aide d'acide nitrique 10 M et 3% de H₂O₂. Tazoe et al. (2007) adaptent cette méthode sous la forme de chromatographie sur colonne avec la résine LN-SPEC qui combine le HDEHP et un support inerte résistant à des acides concentrés. Cette méthode utilise un agent oxydant (KBrO₃) couplé à de l'acide nitrique concentré (10 M) pour maintenir le Ce en état de valence 4+ ce qui a pour effet d'augmenter de façon très importante son coefficient de partage avec le HDEHP comme dans la méthode de Rehkämper et al. (1996). Une méthode similaire est utilisée dans cette thèse avec un bromate de sodium au lieu du bromate de potassium (Garçon et al., 2018).

2.2 Protocoles de séparation

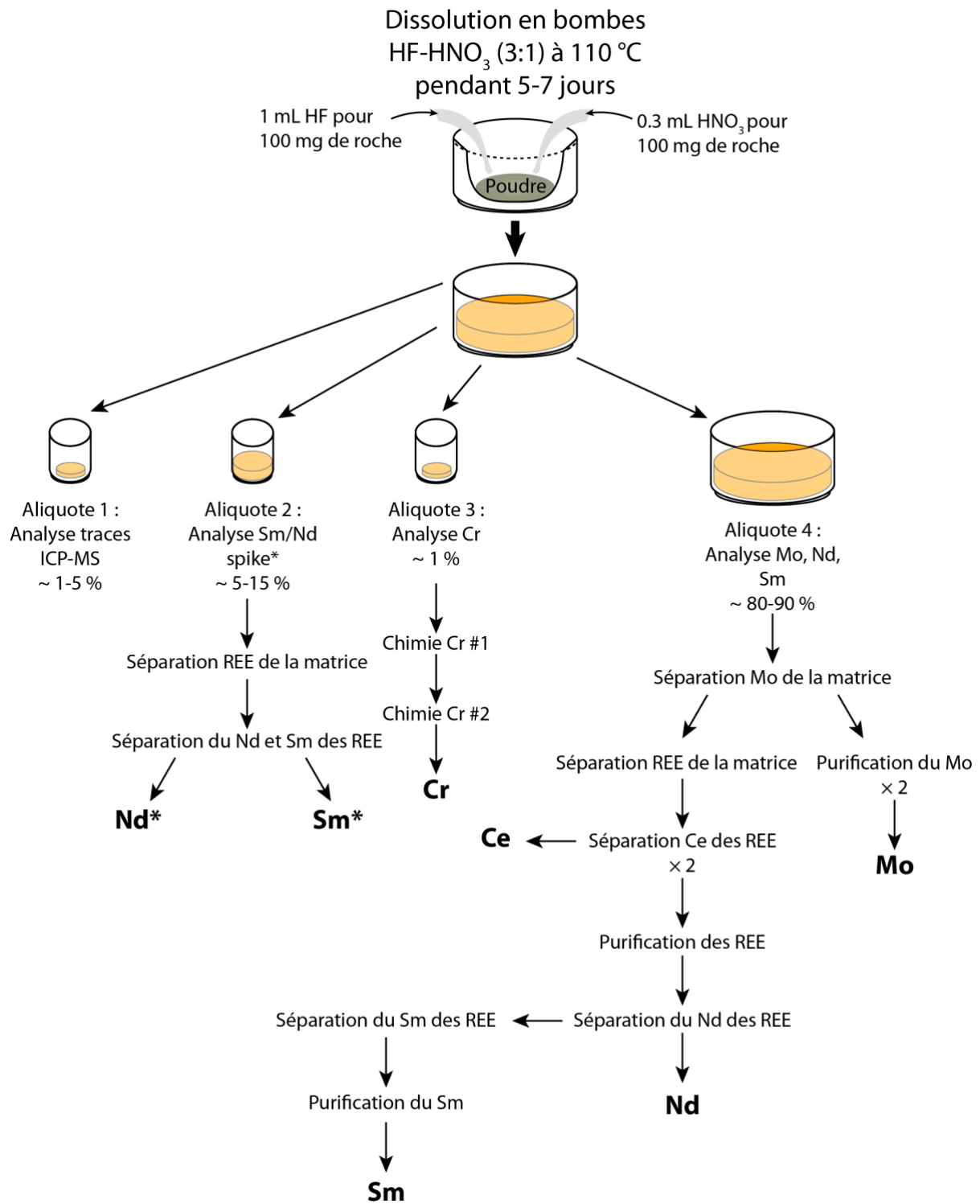


Figure 3. 3 : Schéma représentant les étapes possibles de séparation chimique pour un échantillon. Pour chaque étude, les étapes sont choisies.

2.2.1 Séparation du Fe et du Mo de la matrice

Afin de limiter le nombre de colonnes cationiques ayant une capacité limitée, nous avons adapté le protocole de Poole et al. (2017) pour séparer le Fe et le Mo en l'intégrant dans un protocole pouvant séparer les REE. Vingt millilitres de résine anionique AG1-X8 Biorad sont disposés dans une colonne de 20 ml Biorad. Le réservoir de la colonne est très limité, environ 10 mL, c'est pourquoi on fixe un réservoir supplémentaire de 250 mL sur les colonnes.

L'échantillon est centrifugé pour limiter l'introduction de particules non dissoutes dans la colonne. Des particules de graphite sont généralement retrouvées sur le haut du lit de résine à la suite de la séparation. Environ 1 à 2 mL de résine sont donc systématiquement retirés avant le lavage de la colonne.

- La première étape consiste à charger l'échantillon dans de l'HCl 6 M avec de l'HF 0.05M pour maintenir les HFSE en solution. L'élution se fait progressivement sans réservoir supplémentaire afin que les éléments remobilisés restent dans un volume restreint de la colonne et ne contaminent pas le réservoir supplémentaire. Le fer est très facilement remis en solution lors du chargement et la première élution par exemple. La première fraction chargée est récupérée car il contient la majeure partie de la matrice, les REE et les HFSE.

- Le fer est élué à l'aide d'HF. Plusieurs tests ont montré que le coefficient de partage du fer avec la résine anionique est beaucoup plus faible en HF relativement concentré (1 M) qu'en utilisant l'HCl ou HNO₃ dilués (0.5 M et 0.05 M, respectivement). Malgré les problèmes liés à la manipulation d'HF, l'utilisation de cet acide permet de limiter le volume nécessaire à l'élution du fer et ainsi le temps de l'élution. Cette étape permet également l'élimination du Ru ne s'étant pas évaporé lors de la dissolution et du traitement du résidu.

- Le molybdène est enfin décroché de la résine avec de l'HNO₃ 3 M.

À ce stade seul le molybdène a été isolé de la matrice, il faut donc séparer les éléments majeurs à l'aide d'une autre procédure de séparation après évaporation et reprise à chaud.

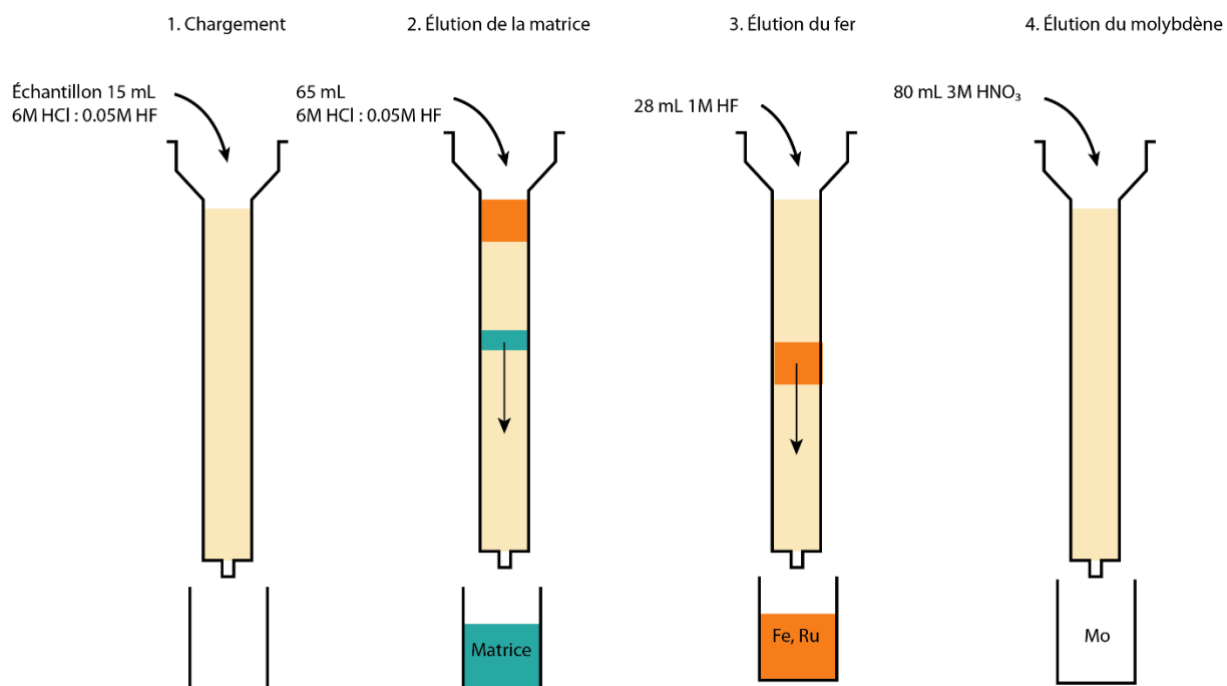


Figure 3. 4 : Schéma de la procédure de séparation du Fe et du Mo de la matrice de l'échantillon en utilisant 20 mL de résine AG1-X8.

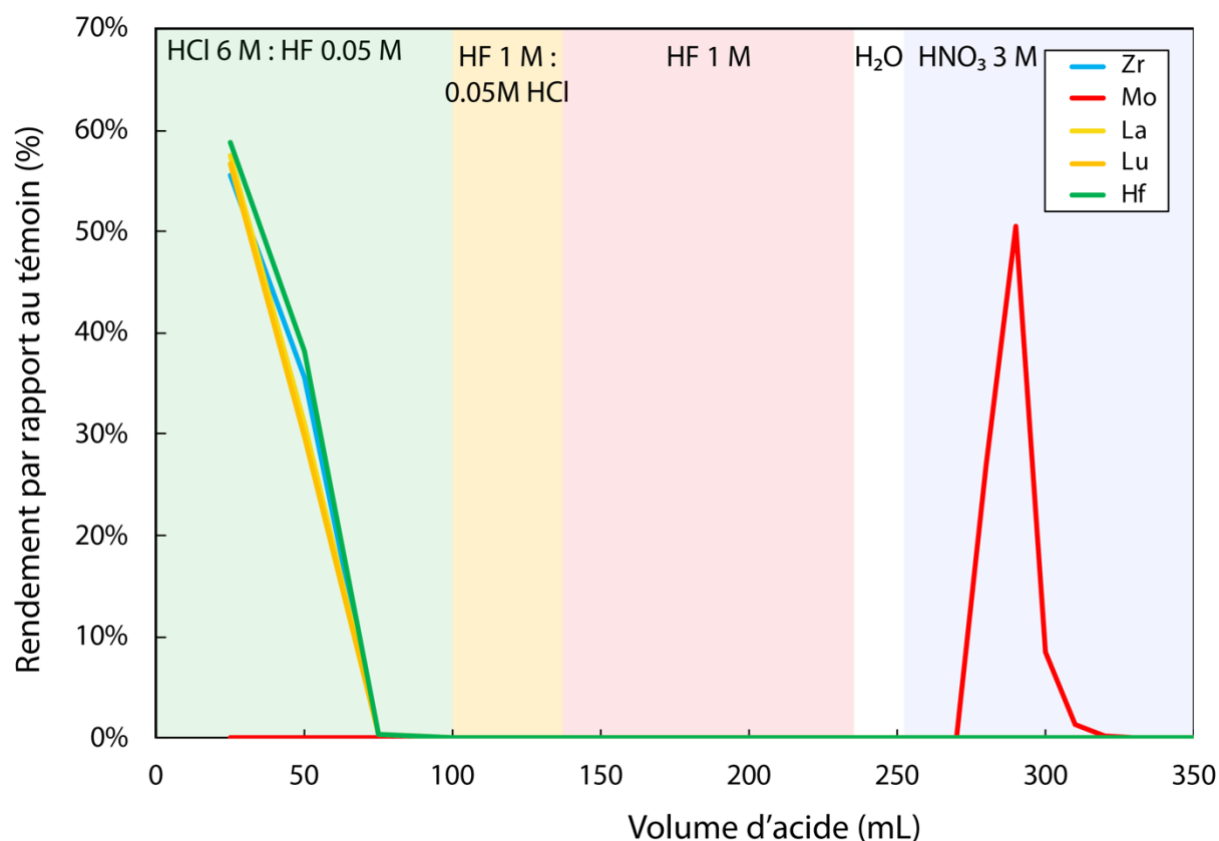


Figure 3. 5 : Courbes d'éluion d'un test de calibration ayant permis d'établir le protocole de séparation final du Fe et Mo de la matrice à l'aide de 20 mL de résine AG1-X8. Le rendement est calculé par rapport à un témoin de la solution chargée, il s'agit du basalte F120 (Fangataufa). Les étapes 2 et 3 ont été utilisées dans l'hypothèse de séparer le Ru suivant le protocole de Poole et al. (2017). Cependant le Ru est partiellement volatilisé lors des étapes de dissolution et de traitement du résidu, après vérification avec la météorite Allende, l'étape en mélange HF-HCl a été retirée et remplacée par 30 mL de HF 1 M. La totalité des REE et des HFSE est éluée dans la première étape.

2.2.2 Séparation des REE de la matrice

Une seconde séparation utilisant la chromatographie échangeuse d'ions permet de séparer les HFSE, Ba et REE de la matrice. Pour ce faire, 20 mL de résine cationique AG50W-X8 sont placés dans une colonne Biorad de 20 mL. L'utilisation du réservoir amovible se fait après l'éluion des HFSE pour les mêmes raisons explicitées plus haut pour la première séparation. La matrice de l'échantillon sans Fe est reprise dans 5 à 10 mL de 1 M HCl : 0.1 M HF entre 90 et 110°C pendant 12h au minimum.

Le conditionnement est assez critique pour la séparation des REE pour les colonnes cationiques. Si la colonne est mal conditionnée, entre 1 et 5 % des REE sont perdus à l'étape d'éluion des majeurs avec un conditionnement de 5 volumes résine (VR). Ainsi, 150 mL (7.5 VR) d'HCl 1 M sont utilisés pour conditionner.

- L'échantillon est chargé millilitre par millilitre comme pour la colonne précédente. Les HFSE ne se fixent pas sur la résine et sont récupérés dès le chargement.
- Les majeurs sont élués avec de l'HCl 2 M. Les protocoles généralement utilisés au LMV et à UWO (Bouvier and Boyet, 2016 par exemple) favorisent HCl 2.5 M pour l'éluion des majeurs. Cependant avec 20 mL de résine et sur ces colonnes assez larges, les HREE sont éluées trop tôt, avec la matrice. L'acide chlorhydrique à 2 M est donc préféré.
- Une étape en acide nitrique 2 M permet d'éluier le Ba.
- Les REE sont finalement récupérées à la fin de cette séparation à l'aide d'HCl concentré (6 M, non titré).

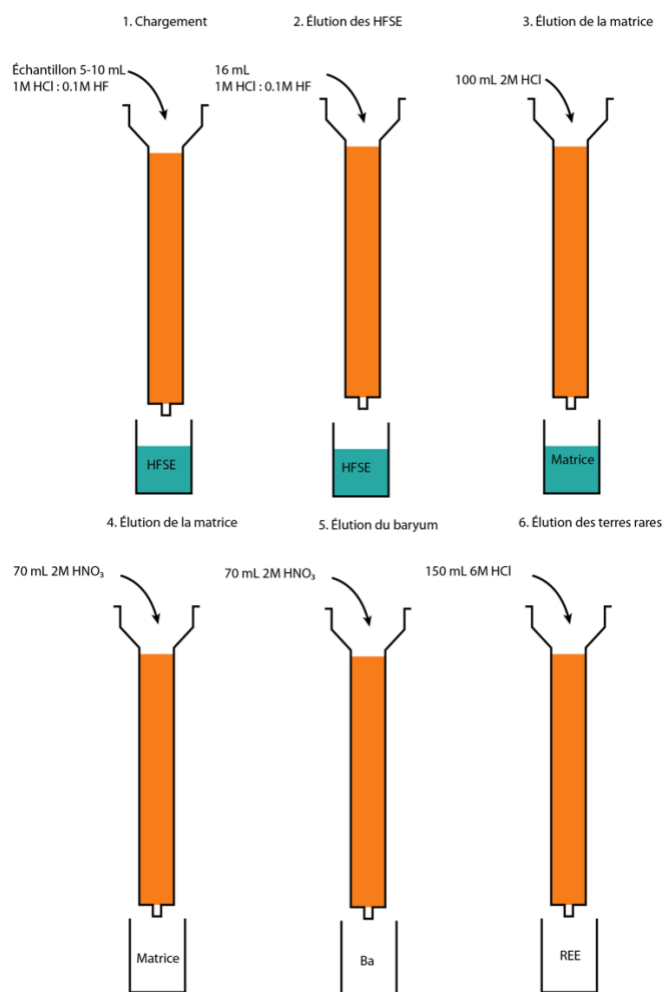


Figure 3. 6 : Schéma de la séparation des REE de la matrice de l'échantillon en utilisant 20 mL de résine cationique AG-50W-X8.

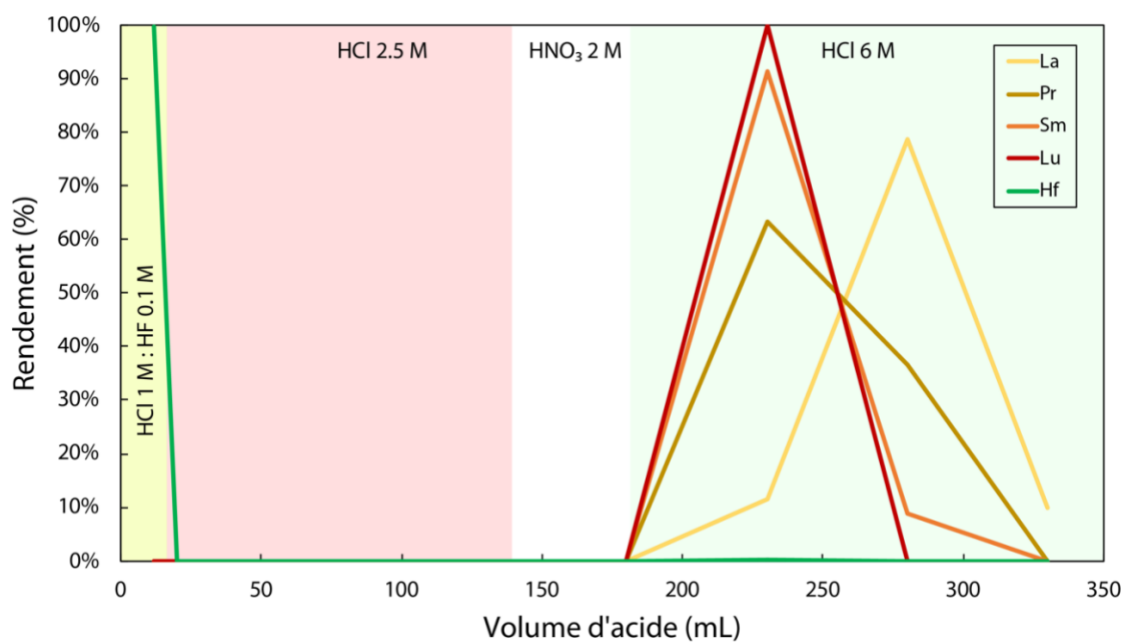


Figure 3. 7 : Courbes d'éluion de la séparation des REE de la matrice à l'aide de 20 mL de résine AG-50W-X8. Le rendement par rapport à un témoin de la solution chargée. Le basalte F120 (Fangataufa) a été utilisé pour la calibration de cette colonne. Le Ba n'est pas représenté ici, mais il a été montré sur d'autres tests qu'il est élué en quasi-totalité dans l'étape de HNO₃ 2 M.

2.2.3 Séparation du Cr

La séparation du Cr se fait sur une aliquote d'environ 1 % de la solution totale. La méthode est adaptée de Trinquier et al. (2008) et Bonnand et al. (2011). Cette séparation se fait uniquement avec la résine cationique AG50W-X8 (200-400 mesh) sur des colonnes Biorad de 10 mL. Elle se déroule en deux étapes. La première consiste à retirer la majeure partie des éléments majeurs alors que la seconde vise à purifier le Cr d'éléments mineurs pouvant interférer lors de la mesure (Ti et V principalement). Pour la première séparation, 2 mL de résine sont placés dans la colonne contre un seul pour la seconde colonne. Cette méthode ne permet pas un rendement optimal, car une partie du Cr est perdue lors de la première colonne pour une bonne séparation du Fe, cependant elle est reproductible et utilisable pour des matrices différentes. Afin d'être dans les mêmes conditions pour chaque échantillon, la même masse de Cr est chargée dans les colonnes (1.5 µg), à l'exception de quelques échantillons très pauvres (0.3-1.2 µg).

Pour la première séparation, une aliquote de l'échantillon correspondant à 1.5 µg de Cr est évaporée dans un Savillex pour une reprise dans 0.667 mL d'acide chlorhydrique 6 M. Les béchers sont placés à 145°C sur plaque pendant une nuit. 3.333 mL d'eau pure sont ensuite ajoutés pour diluer la solution à 1 M HCl. Cette solution est ensuite centrifugée et le surnageant est chargé sur la colonne millilitre par millilitre. Le chrome est élué en deux pics sur cette colonne, attribués à la formation de complexes avec le Cl (Trinquier et al., 2008 ; Bonnand et al., 2011).

Pour la seconde séparation, le résidu évaporé issu de la première colonne est repris dans 134 µL d'HNO₃ 14 M à 110°C sur plaque chauffante pendant 2 heures. Cette solution est diluée avec 3.866 mL d'eau pure pour obtenir une solution de chargement à 0.5 M HNO₃.

À ce stade, le chrome est purifié des éléments majeurs et est prêt à être analysé moyennant un traitement du résidu en H₂O₂ 30 % et HNO₃ concentré pour attaquer les molécules organiques issues de la résine.

Les rendements de la procédure de séparation du Cr sont compris entre 64 % et 100 % (moyenne de 85%). Ce rendement non optimal est lié à première colonne pour laquelle le Cr est élué en deux pics représentant des espèces différentes de chlorures (Trinquier et al., 2008). La fraction de Cr récupérée ne correspond pas à l'intégralité des deux pics pour éliminer les éléments majeurs. La seconde colonne a un rendement autour de 100%. Les blancs de procédure sont de 0.10 à 0.61 ng, négligeables au regard de la masse de Cr analysée.

2.2.4 Séparation du Ce⁴⁺ des REE

La méthode utilisée pour la séparation du Ce de la fraction de REE isolée de la matrice à l'aide de la résine AG50W-X8 est celle de Garçon et al. (2018). Dans une colonne Biorad de 2 mL, 0.5 mL de résine LN-spec de granulométrie 50-100 µm sont versés. La résine est préalablement lavée sur une colonne avec de grands volumes d'HCl 6 M, puis ce lavage est réitéré lorsqu'elle est placée dans la colonne Biorad. Le résidu de

REE est repris en HNO_3 10 M avec 20 mM de NaBrO_3 . L'élution des REE se fait avec cet acide qui conserve la valence 4+ du Ce. Le Ce est ensuite réduit sur la colonne avec une solution de HCl 6 M : 20 mM H_2O_2 . Cette procédure est répétée deux fois pour retirer le maximum de Ce de la fraction de Nd.

2.2.5 Purification de la fraction REE après séparation du Ce^{4+}

Suite à la séparation du Ce à l'aide de NaBrO_3 , le résidu solide est conséquent et il est nécessaire de séparer le Na présent avec une colonne Biorad 10 mL avec 1 mL de résine cationique AG50W-X8 suivant un protocole similaire celui de la séparation de l'aliquote principale de l'échantillon (Bonnand et al., 2019).

2.2.6 Séparation du Nd et Sm

La séparation des REE se fait sur les résines LN-spec de différentes granulométries. D'une manière générale, l'élution se fait grâce aux coefficients de partage différents des REE avec la résine dans l'acide chlorhydrique de différentes molarités. Les coefficients de partage des REE avec une même molarité d'acide correspondent au numéro atomique des REE. L'extractant utilisé, le HDEHP, est soluble dans l'eau pure, il est donc impératif de toujours utiliser des solutions acidifiées, même à très faibles molarités, notamment pour le lavage et le stockage. La mention de H_2O dans les protocoles des séparations correspondent ainsi à une solution d'eau pure très légèrement acidifiée.

a) Séparation du Nd des REE

Les granulométries fines (20-50 μm) permettent des séparations très précises mais le temps d'élution peut être très long. Pour isoler le Nd des autres REE, cette granulométrie fine est utilisée. 400 milligrammes de résine sèche sont repris dans de l'acide chlorhydrique et ensuite versés dans une colonne en quartz. La résine est lavée avec un grand volume de HCl 6 M, puis conditionnée en HCl 0.2 M. Les REE légères (La, Pr) sont éluées en premier avec cet acide. Ensuite, la molarité de l'acide est augmentée pour éluer le Nd. Enfin Sm et une partie des REE lourdes sont élués en HCl 6 M.

Les rendements sur l'intégralité de la procédure de séparation du Nd sont de 93 % à 100 %. Les blancs sont compris entre 6 et 71 pg de Nd, ce qui correspond à une fraction négligeable des échantillons. Même pour les échantillons les plus pauvres (< 20 ng), la contribution du blanc est négligeable au regard de l'erreur sur la mesure de ces échantillons.

b) Séparation du Sm

La séparation du Sm est compliquée par la présence de l'interférence isobarique du ^{144}Nd sur le ^{144}Sm qui ne représente que 3 % de l'abondance totale du Sm. Deux séparations ont été utilisées utilisant la chromatographie échangeuse d'ion et l'extraction liquide-liquide.

Dans un premier temps, pour éviter le problème de la queue de pic très longue du Nd propre aux séparations sur LN-SPEC, la résine AG50W-X8 en combinaison avec le 2MLA a été utilisée. L'élution des REE se fait du Lu au La, ce qui permet de ne pas être affecté par une queue de pic de Nd. L'acide 2-méthylactique utilisé a été purifié sur colonne et dilué à 0.27 M avec un pH de 4.65. Plusieurs tests ont été réalisés en utilisant le noir ériochrome pour identifier les pics. La calibration retenue se fait avec 0.5 mL de résine dans une colonne Biorad 2 mL et une élution en 2MLA 0.2 M diluée à partir de la solution à 0.27 M. La reprise se fait en HCl 0.2 M afin de bien reprendre le résidu sans modifier significativement le pH de la résine. Malgré une très bonne séparation du Nd et du Sm, cette méthode s'est montrée aléatoire et défectueuse pour les petites quantités d'échantillon. En effet des problèmes liés à la reprise avant chimie puis avant le dépôt sur filament pour analyse ont été identifiés, avec des rendements très variables de 6 % à 82 % (moyenne de 60%).

Ainsi, une autre méthode a été développée afin de pouvoir analyser de faibles quantités de Sm, en se basant sur la résine LN-SPEC. Cette séparation se fait en deux étapes et est relativement longue mais permet une bonne séparation du Nd. La première étape est la séparation du Sm des autres REE, la seconde la purification de la fraction de Sm. La première séparation se fait avec la résine LN-SPEC de granulométrie 50-100 μm placée dans une colonne en quartz. Utilisant différentes molarités de HCl le Sm est isolé des LREE d'une part et des HREE d'autre part. La purification du Sm se fait sur les colonnes utilisées pour la séparation du Nd. La reprise se fait en HCl 0.2 M, dans un plus grand volume que pour la séparation en 2MLA. Ensuite les LREE et le Nd restant est élué dans un grand volume de HCl 0.2 M. Enfin le Sm est élué en HCl 0.5 M (Figure 3. 8A). La première étape est nécessaire car la purification avec la résine LN-SPEC 20-50 μm ne permet pas une séparation parfaite. Même avec des volumes très importants de HCl 0.2 M (jusqu'à 40 mL), il reste une quantité non négligeable de Nd dans la fraction Sm (Figure 3. 8B).

Les rendements sur l'intégralité de la procédure de séparation du Sm sont de 91 % à 100 %. Le blanc de procédure pour le Sm est de 1 pg. Aucune correction de blanc n'est ainsi effectuée. De plus, le Sm est analysé sur des échantillons contenant très peu de Sm, avec des erreurs relativement importantes sur la mesure bien supérieures à la contribution du blanc.

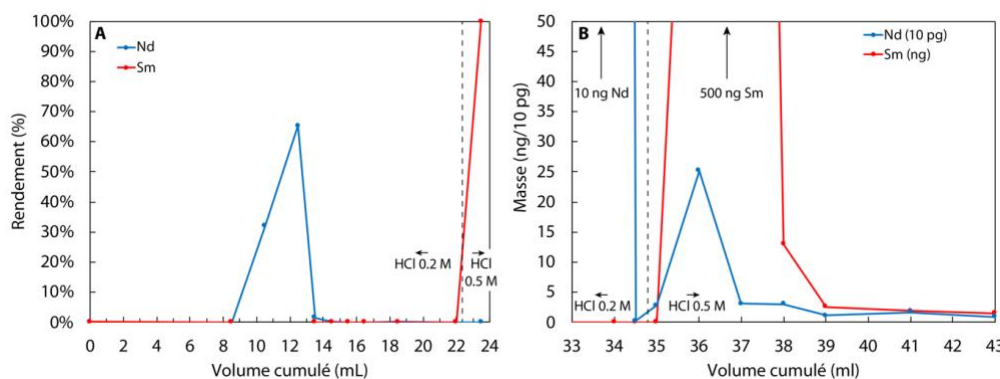


Figure 3. 8 : Calibration de la colonne de purification du Sm avec résine LN-SPEC 20-50 μm . A : Courbe d'élution du Nd et Sm exprimé en rendement par rapport au témoin avant chimie. B : Calibration fine pour déterminer la présence de Nd dans la fraction de Sm, faite au MC-ICP-MS Neptune Plus pour une meilleure sensibilité dans la queue de pic du Nd. L'échelle est différente pour Nd et Sm, Nd est représenté en dizaines de pg alors que Sm est représenté en ng.

1. Séparation du Mo de la matrice (20 mL AG1-X8, 200-400 mesh, Biorad Polyprep 20 mL)

Étape	Éluent	Volume (mL)
Conditionnement	6 M HCl : 0.05 M HF	100
Chargement	6 M HCl : 0.05 M HF	15
Élution majeurs, REE, Hf	6 M HCl : 0.05 M HF	65
Rinçage Fe	1 M HF	28
Élution Mo	3 M HNO ₃	80
Lavage	6 M HCl	120
Lavage	3 M HNO ₃	50
Lavage	1 M HF	50

2.a Séparation des REE de la matrice (20 mL AG50W-X8, 200-400 mesh, Biorad Polyprep 20 mL)

Étape	Éluent	Volume (mL)
Conditionnement	1 M HCl	150
Chargement et élution HFSE	1 M HCl : 0.1 M HF	5
Rinçage et élution HFSE	1 M HCl : 0.1 M HF	1
Élution HFSE	1 M HCl : 0.1 M HF	15
Rinçage matrice	2 M HCl	100
Rinçage matrice et Ba	2 M HNO ₃	140
Élution REE	6 M HCl	150
Remobilisation	H ₂ O	10
Lavage	2 M HF	60
Lavage	6 M HCl	120
Remobilisation	H ₂ O	100

2.b Séparation des REE de la matrice (7 mL AG50W-X8, 200-400 mesh, Savillex)

Étape	Éluent	Volume (mL)
Conditionnement	1 M HCl	30
Chargement et élution HFSE	1 M HCl : 0.1 M HF	3
Rinçage et élution HFSE	1 M HCl : 0.1 M HF	1
Élution HFSE	1 M HCl : 0.1 M HF	6
Rinçage matrice	2 M HCl	40
Rinçage matrice et Ba	2 M HNO ₃	20
Élution REE	6 M HCl	30
Remobilisation	H ₂ O	10
Lavage	2 M HF	1 res
Lavage	6 M HCl	2 res
Remobilisation	H ₂ O	10

3. Séparation du Ce⁴⁺ des REE (0.5 mL LN-SPEC, 50-100 µm, Biorad Polyprep 2 mL) × 2

Étape	Éluent	Volume (mL)
Conditionnement	10 M HNO ₃	6
Chargement et élution REE ³⁺	10 M HNO ₃ : 20 mM NaBrO ₃	0.5
Élution REE ³⁺	10 M HNO ₃ : 20 mM NaBrO ₃	0.5 + 5
Élution Ce	6 M HCl : 20 mM H ₂ O ₂	5
Lavage	6 M HCl	2 + 5 + 5
Lavage	10 M HNO ₃	4
Lavage	H ₂ O	4

4. Purification des REE (1 mL AG50W-X8, 200-400 mesh, Biorad Polyprep 10 mL)

Étape	Éluent	Volume (mL)
Conditionnement	2.5 M HCl	4
Chargement	2.5 M HCl	0.3
Rinçage	2.5 M HCl	0.2 + 1 + 4
Élution des REE	6 M HCl	7
Lavage	6 M HCl	10
Remobilisation	H ₂ O	5

5. Séparation du Nd des REE (400 mg LN-SPEC, 20-50 µm, quartz)

Étape	Éluent	Volume (mL)
Conditionnement	0.2 M HCl	10
Chargement	0.2 M HCl	0.2
Rinçage La, Pr	0.2 M HCl	0.2 + 0.3 + 8.9
Élution Nd	0.25 M HCl	3.3
Élution Sm et HREE	6 M HCl	4
Lavage	6 M HCl	3/4 res
Lavage	H ₂ O	10

6. Séparation du Sm des REE (300 mg LN-SPEC, 50-100 µm, quartz)

Étape	Éluent	Volume (mL)
Conditionnement	0.25 M HCl	3
Chargement	0.25 M HCl	0.25
Rinçage	0.25 M HCl	0.25 + 2
Rinçage LREE	0.2 M HCl	5
Rinçage LREE	0.4 M HCl	1
Élution Sm	0.4 M HCl	3
Élution Sm	0.35 M HCl	1.5
Rinçage HREE	6 M HCl	7
Lavage	6 M HCl	9
Lavage	H ₂ O	3

5. Purification du Sm (400 mg LN-SPEC, 20-50 µm, quartz). Chargement la veille et rinçage des LREE dans la nuit.

Étape	Éluent	Volume (mL)
Conditionnement	0.2 M HCl	4
Chargement	0.2 M HCl	0.2
Rinçage	0.2 M HCl	0.3
Rinçage LREE	0.2 M HCl	30
Élution Sm	0.5 M HCl	5
Lavage	6 M HCl	3/4 res
Lavage	H ₂ O	10

3. Analyse par spectrométrie de masse

La caractérisation géochimique des échantillons dans cette étude se base sur différentes techniques de spectrométrie de masse. En effet, la spectrométrie de masse permet l'analyse de petites quantités d'une large gamme d'éléments (quelques picogrammes à microgrammes) contrairement à d'autres techniques comme la spectroscopie et l'activation neutronique.

3.1 Développement de l'analyse géochimique par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a révolutionné de nombreux domaines scientifiques, notamment la géologie, en permettant la quantification précise de la composition de matériaux. Les premiers développements de la spectrométrie de masse sont liés à la découverte des isotopes stables par J. J. Thomson et F. W. Aston en étudiant les ions positifs soumis à un champ électromagnétique. Ils inventent le spectrographe de masse utilisant un champ magnétique qui permet de séparer les masses et ainsi observer différents isotopes du Ne sur plaque photographique. Cet instrument est ensuite développé par Aston, A. J. Dempster et d'autres qui mettent au point les premiers spectromètres de masse avec un système de détection électronique (avec un électromètre). La géométrie des instruments évolue beaucoup, certains adoptent un aimant de 90° alors que d'autres, comme Dempster (1918), optent pour un aimant de 180°. En 1934, J. Mattauch et R. Herzog développent la double focalisation, de l'énergie et de la direction du faisceau, en associant un secteur électrostatique et un aimant. Les spectromètres de masse sont alors des instruments très imposants, coûteux et énergivores. Le spectromètre de A. O. Nier à Harvard, qui lui a permis de déterminer le rapport ²³⁸U/²³⁵U naturel, était composé d'un aimant de 2 tonnes alimenté par un générateur de 5 kW (Nier, 1989).

La mise au point d'un nouveau spectromètre de masse par A. O. Nier en 1940 est la pierre angulaire de la spectrométrie de masse moderne (De Laeter, 2001). Cet instrument est beaucoup plus simple et bien moins coûteux que les instruments précédents en utilisant un secteur aimanté avec un angle de 60°. C'est avec cet instrument que Nier a isolé 1.5 ng de ²³⁵U qui ont permis de prouver que cet isotope est le principal

responsable des produits de fission de U. Après de nombreux instruments construits pour le Projet Manhattan, Nier (1947) détaille un nouveau spectromètre de masse qui sera la base des instruments modernes (Figure 3. 9).

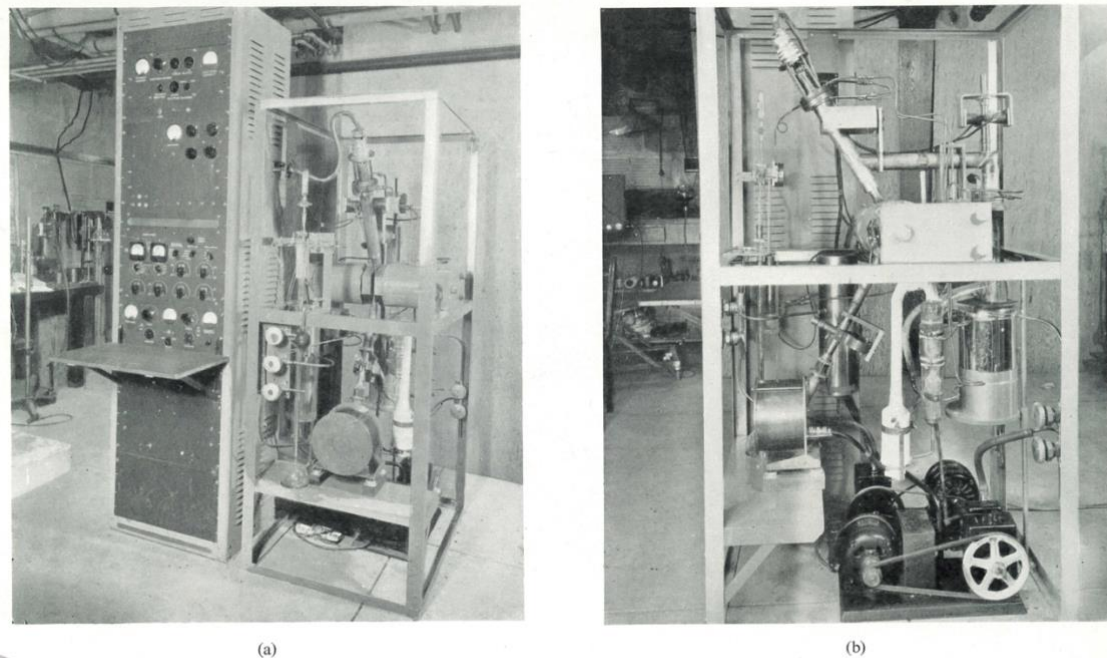


Fig. 4.5. NIER'S 60-degree mass spectrometer (1947). (a) The entire mass spectrometer. The electronic units, mounted in a standard relay rack cabinet at left are, from top to bottom: emission regulator, dual amplifiers, balancing panel, high-voltage supply, magnet supply. Courtesy, Professor ALFRED O. C. NIER. (b) Side view of the vacuum frame (see Fig. 4.4). Courtesy, Professor ALFRED O. C. NIER.

Figure 3. 9 : Le spectromètre de masse de Nier (1947). Ce spectromètre est placé sur un axe vertical contrairement aux spectromètres modernes qui sont sur un axe horizontal. La source est placée en haut de l'instrument et le système de détection se trouve dans la partie inférieure. Le contrôle électronique de l'instrument se fait sur l'armoire métallique à gauche de l'instrument. Sur la vue latérale, on peut observer les systèmes de pompage, à droite de l'aimant, une pompe à diffusion de mercure. Figures issues de Rankama (1954).

Les spectromètres de masse se sont diversifiés pour des applications géologiques variées, principalement sur l'étude des isotopes stables et radiogéniques comme le Sr et le Pb. Le spectromètre de masse à thermo-ionisation est alors l'instrument privilégié pour l'analyse isotopique des éléments lourds. L'ionisation se fait à partir d'une source solide sur un filament de métal réfractaire dans lequel on fait passer un courant électrique. Cependant, ce sont des analyses fastidieuses car il faut ajuster individuellement les pics et la lecture des données se fait à l'aide d'enregistreurs graphiques. Avant les années 1970, la plupart de ces instruments sont fabriqués par les laboratoires.

La géochimie et la cosmochimie se sont considérablement développées à la suite de la conception d'un spectromètre de masse automatisé par l'équipe de G. J. Wasserburg du California Institute of Technology. Le champ magnétique de l'instrument est programmable ce qui permet d'automatiser l'analyse des différentes masses de l'élément analysé. De plus, l'acquisition des données se fait à l'aide d'un voltmètre numérique et les données sont ensuite transmises à un ordinateur qui les traite (Wasserburg et al., 1969). L'analyse des roches lunaires rapportées la même année par les astronautes de la mission Apollo 11 a permis

notamment de proposer un âge pour la formation de la Lune. Les premiers spectromètres de masse à thermo-ionisation commerciaux se sont développés à partir de cet instrument et voient le jour au début des années 1970 avec les spectromètres Thomson-C.S.F. utilisés à l'Institut de Physique du Globe de Paris mais surtout le VG Micromass 30 produit par Vacuum Generators Micromass Ltd. (Sharma, 2019). Avec les avancées technologiques sur les pompes à vide et l'électronique, les spectromètres de masses deviennent des instruments de plus en plus complexes avec l'intégration de plusieurs collecteurs dans le système de détection.

La mise au point des sources à plasma à couplage inductif sur des spectromètres de masse révolutionne la géochimie isotopique et offre la possibilité d'analyser à très haute précision la composition isotopique de la plupart des éléments de la classification périodique. Cependant, les spectromètres de masse à thermo-ionisation permettent des analyses plus précises pour certains éléments, ainsi ces deux instruments sont complémentaires dans les laboratoires de géochimie isotopique.

3.2 Instruments utilisés dans cette étude

Les applications de la spectrométrie de masse sont très variées et les instruments sont adaptés pour atteindre les exigences propres à chaque type d'analyse. Cette partie est focalisée sur les spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS) et plasma à couplage inductif (ICP-MS) utilisés en géochimie et cosmochimie. Le mode d'introduction de l'échantillon est la principale différence entre le TIMS et l'ICP-MS. La source permet d'ioniser l'échantillon qui est ensuite envoyé dans l'instrument grâce à une différence de potentiel électrique. Cette étape est décisive sur la qualité des analyses.

3.2.1 Spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS)

Le spectromètre de masse à thermo-ionisation se compose en trois principaux organes :

- La source à thermo-ionisation
- Le tube de vol
- La collection des ions
-

Les géométries et les technologies utilisées dans chaque organe varient suivant les instruments. Deux TIMS du fabricant ThermoFischer Scientific ont été utilisés pour ces études : Triton et Triton Plus (surclassé en XT).

Les analyses du Ce (article en annexe), du Nd, du Sm et du Cr ont été faites en utilisant le TIMS. Cet instrument permet des analyses très reproductibles et un bruit de fond et des interférences plus faibles que les ICP-MS. Le gain en précision est significatif malgré des analyses durant plusieurs heures. Des protocoles d'analyse du Nd et du Sm ont été développés au MC-ICP-MS mais n'apportent pas un meilleur compromis entre la précision et la durée de l'analyse.

a) Thermo-ionisation

La thermo-ionisation consiste à déposer un échantillon sous forme solide sur un filament de métal réfractaire et l'ioniser par chauffage à l'aide d'un courant électrique. Il s'agit plus précisément d'une ionisation de surface. La thermo-ionisation est utilisée depuis la fin du XIX^{ème} siècle, et notamment comme source d'ions dans les premiers spectrographes de masse. Par exemple, Dempster (1918) produit des ions positifs et négatifs en déposant différents composants sur une lamelle de Pt comme source de son spectromètre de masse avec un aimant à 180°.

La théorie de la thermo-ionisation est dérivée de l'étude de l'ionisation des éléments dans les étoiles, en particulier par l'astrophysicien Indien Meghnad Saha. L'équation de Saha exprime l'état d'ionisation d'un gaz par rapport à la température et la pression. Cette équation est ensuite modifiée par Langmuir et Kingdon (1925) puis Copley and Phipps (1935) pour exprimer l'efficacité d'ionisation d'un composé en fonction de la température et des caractéristiques physiques de la surface chauffée et l'élément déposé, il s'agit de l'équation de Saha-Langmuir (Dresser, 1968 ; Carlson, 2014) :

$$\frac{N_+}{N_0} = \frac{g_+}{g_0} e^{ec(\Phi-V)/kT}$$

Dans cette équation, N_+ correspond au nombre d'ions positifs produits et N_0 au nombre d'atomes neutres, g_+ et g_0 le poids statistique des ions positifs et des atomes neutres, e à la charge élémentaire (1.6×10^{-19} C ou A.s), Φ à la fonction de travail de la surface (J), V au potentiel de première ionisation de l'élément (J), k à la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J.K⁻¹) et T à la température (K). Cette équation exprime ainsi la probabilité d'un atome de devenir un ion.

Des bandes de quelques millimètres de long et moins d'un millimètre de large, appelées « filaments », sont utilisées pour l'ionisation d'un élément dans le spectromètre de masse. Les filaments sont soudés à deux tiges métalliques d'un « pied de filament » assurant le contact électrique. Le matériau du filament nécessite d'être réfractaire du fait des températures importantes requises pour l'ionisation des filaments pouvant atteindre 2000°C. Le platine, le tungstène, le tantale et le rhénium sont les métaux les plus utilisés. La nature du filament est aussi liée à l'élément à analyser et à son potentiel d'ionisation. L'efficacité d'ionisation peut atteindre 50 % pour le cas des ions Cs⁺ et d'autres éléments alcalins mais elle est généralement de l'ordre de 0.1 à 1% pour les REE (Birck et al., 2001). Suivant l'équation de Saha-Langmuir, la probabilité d'ionisation (n_+/n_0) calculée pour les éléments mesurés par TIMS dans cette thèse montre des comportements très différents (Figure 3. 10).

Dans la pratique, cette formule est difficilement applicable, mais sert néanmoins de guide pour la recherche des conditions analytiques. En effet, le rendement d'ionisation est très sensible et dépend de la qualité du

dépôt, de la nature du filament lui-même, de la qualité de la soudure, ainsi que de la quantité de masse de l'élément déposé, de l'ion produit et ne peut donc pas être prédite précisément avec l'équation de Saha-Langmuir. Plus la masse déposée est faible plus l'ionisation sera efficace (Birck et al., 2001). La couche d'élément déposée est ainsi plus fine sur la surface du filament ce qui favorise le contact et l'ionisation (Carlson, 2014). De plus, certains ions peuvent être produits sous la forme d'oxydes avec la présence d'oxygène dans la source ou dans le dépôt. L'ionisation sous forme d'oxyde est plus efficace pour certains éléments comme le Nd et le Ce (Bonnand et al., 2019 ; Birck et al., 2001). D'autre part, l'utilisation d'un gel de silice comme activateur diminue fortement le potentiel d'ionisation de certains éléments comme le Pb et le Cr. Dans le cas du Cr, on observe une bonne ionisation aux alentours de 1200°C avec cet activateur alors qu'il n'est pas ionisé s'il est simplement déposé sur rhénium (Figure 3. 10).

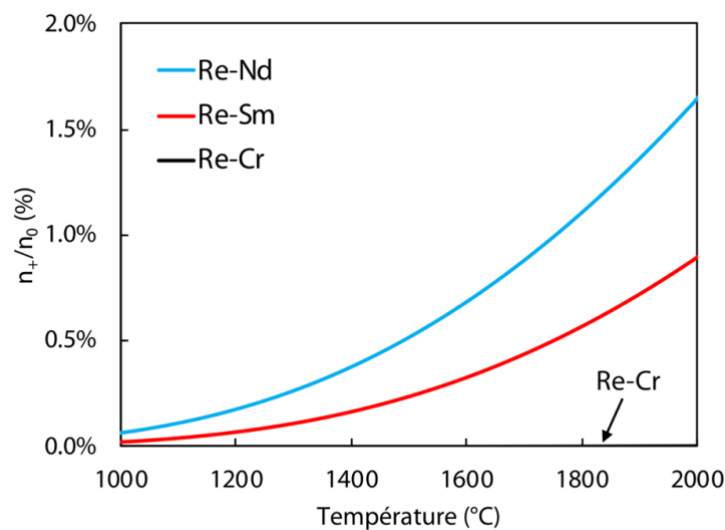


Figure 3. 10 : Probabilité d'ionisation (%) du Nd, Sm et Cr associés à une surface de Re métal suivant la température. L'ionisation devient de plus en plus efficace avec une température croissante car $(\Phi-V)$, la différence de la fonction de travail du Re (4.72 eV) et le potentiel d'ionisation du Nd (5.5 eV), Sm (5.6 eV) et Cr (6.8 eV) est négative. Le potentiel d'ionisation du Cr ne permet pas l'ionisation dans cette configuration. On calcule une ionisation d'environ 1% pour le Nd dans les conditions d'analyse aux alentours de 1750-1800 °C.

Inghram et Chupka (1953) mettent au point l'utilisation de trois filaments pour améliorer le rendement d'ionisation. Deux filaments sur lesquels l'échantillon est déposé sont placés face à face (filaments évaporateurs) alors qu'un autre filament sans échantillon (filament ionisateur) est placé perpendiculairement aux précédents. Ainsi, les filaments évaporateurs sont chauffés à une certaine température à laquelle l'élément déposé s'évapore partiellement. Le nuage atomique ainsi créé est alors ionisé au contact du filament ionisateur chauffé à plus haute température. La technique du triple filament n'est plus utilisée aujourd'hui, celle du double filament basée sur le même principe lui est préférée.

D'autres types de source existent et permettent un degré d'ionisation supérieur à ceux obtenus avec des filaments classiques. Une technique consiste à plier le filament dans la longueur et à déposer l'échantillon au centre. L'évaporation et l'ionisation seront plus importantes car cette géométrie augmente la probabilité de

contact des espèces évaporées avec le filament. Dans la même optique, les cavités sources sont des cylindres qui se placent autour d'un cône sur lequel est déposé l'échantillon. La cavité est chauffée par bombardement d'électrons produits par un filament de métal réfractaire. L'efficacité d'ionisation est décuplée car les atomes évaporés sont piégés dans la cavité et non aspirés par les pompes ou piégés sur le piège cryogénique comme avec l'utilisation des filaments plats (Maden et al., 2018). Reimink et al. (2020) montrent qu'il est possible de produire des faisceaux d'ions de Nd très intenses (> 50 V) pendant plusieurs heures. Les sources de type cavités sont peu utilisées en sciences de la Terre car elles nécessitent des développements conséquents mais sont prometteuses pour l'analyse de très petites quantités (Maden et al., 2018 ; Trinquier et al., 2019).

Une fois les ions produits, ils doivent être transmis dans le tube de vol. Pour cela, ils sont d'abord accélérés grâce à une différence de potentiel de plusieurs kilovolts. C'est ce que l'on appelle la source des ions. Elle consiste en une succession de lentilles séparées par des isolants en céramique. Les premières lentilles et le filament évaporateur sont placées sous tension (+7 à +10 kV) alors que les dernières sont placées à la terre. Cette différence de potentiel attire les ions positifs dans la source et forme un faisceau focalisé qui est échantillonné par une fente avant son entrée dans le tube de vol.

Les ions de masse m (kg) et de charge q (C) sont accélérés à la vitesse v lorsqu'ils sont soumis à une différence de potentiel V (V) suivant la relation suivante :

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV \quad \text{Équation 1}$$

Afin d'avoir une transmission idéale des ions, sans collision avec les particules de l'air environnant, le bloc source est placé sous vide grâce à un système de pompage contenant plusieurs pompes. Le vide requis pour une analyse est inférieur à 1×10^{-5} Pa, idéalement autour de 3×10^{-6} Pa. Un piège cryogénique rempli de diazote liquide permet de fixer les impuretés restantes dans le bloc source ainsi que les gaz s'évaporant lors du chauffage des filaments. Le bloc source est isolé du tube de vol par une valve.

b) Trajectoire des ions

Les ions produits dans la source sont transmis dans le tube de vol avec un vide de l'ordre de 10^{-6} Pa. Leur trajectoire est alors modifiée par des champs magnétique et électrique pour arriver dans le bloc de collection. La géométrie et les composants dépendent des instruments et de l'utilisation. Les TIMS contiennent seulement un secteur magnétique.

Les ions sont séparés suivant leur rapport masse/charge à l'aide d'un champ magnétique produit par un aimant. Les ions accélérés par le champ électrostatique possèdent une énergie cinétique et une trajectoire rectiligne. Ils pénètrent dans le champ magnétique perpendiculairement à celui-ci. La trajectoire d'un ion de charge q (C) et de vitesse v (m/s) est courbée sous l'effet de la force F (N) induite par le champ magnétique

B (T) de l'aimant et produit en réaction une force centrifuge (mv^2/R , R (m) est le rayon de courbure de l'aimant et m (kg) la masse de l'ion).

$$F = qvB = \frac{mv^2}{R} \quad \text{Équation 2}$$

En combinant les équations 1 et 2, on obtient :

$$2V = R^2 B^2 \frac{q}{m}$$

Ou,

$$\frac{m}{q} = \frac{R^2 B^2}{2V}$$

Ainsi, la trajectoire d'un ion de rapport masse/charge donné sera déterminée par le champ magnétique de l'aimant, son rayon de courbure ainsi que la différence de potentiel. Afin de recueillir les ions des différents isotopes d'un élément, l'opérateur peut modifier ces paramètres. Les spectromètres de masse modernes jouent principalement sur le champ magnétique de l'aimant. Les aimants sont laminés pour minimiser l'hystérésis (ou la rémanence du champ magnétique) et refroidis par un circuit d'eau pour être le plus stable possible.

Le Triton et le Triton Plus possèdent un aimant à 90° avec une géométrie particulière incluant deux quadripôles, avant et après l'aimant, pour optimiser la dispersion du faisceau d'ions ; ce système est appelé « zoom optics ». L'utilisation des zoom optics est nécessaire pour toutes les méthodes dynamiques afin que les ions de différentes masses soient bien collectés simultanément dans les différents détecteurs lors des modifications successives du champ magnétique

c) Collection

Le bloc de collection comporte des détecteurs et des amplificateurs de signaux. Ces signaux seront ensuite traités par un ordinateur. Il existe 4 types principaux de détecteurs utilisés dans les TIMS :

- Les cages de Faraday
- Les multiplicateurs d'électrons
- Les compteurs Daly
- Les capteurs CCD

Les multiplicateurs d'électrons, les compteurs Daly et les capteurs CCD sont utilisés pour des signaux de faible intensité grâce à un bruit de fond très faible. Ces détecteurs ne sont pas utilisés dans le cadre des analyses par TIMS de cette thèse et ne sont pas détaillés ici. Le multiplicateur d'électrons est évoqué dans la partie sur l'ICP-MS à quadripôle. Les cages de Faraday sont les détecteurs les plus utilisés dans les TIMS grâce à leur grande stabilité et leur très grande précision ainsi que leur rendement de comptage de près de 100% (De Laeter, 2001 ; Carlson, 2014). Il s'agit de réceptacles rectangulaires faits de graphite poreux

connectés aux amplificateurs de signal. Les ions sortent du tube de vol en passant par une fente et sont réceptionnées dans les cages de Faraday. Afin d'éviter la réflexion des ions, des repousseurs (électrode) sont placés à l'entrée des cages. Lorsqu'un ion entre en contact avec le graphite, il se neutralise et produit un courant électrique. Les cages de Faraday nécessitent d'être remplacées régulièrement car une couche isolante se forme avec la collection des ions. Cela a un effet relativement important pour les mesures en mode statique comme le montre Garçon et al. (2018) pour l'analyse du Nd (Figure 3. 11). En revanche cette différence s'atténue en utilisant le mode dynamique.

Les cages de Faraday sont mobiles sur la plupart des instruments modernes. Dans le cas du Triton et du Triton Plus, les cages L1, L3, H1 et H3 sont motorisées. Les autres cages sont déplacées soit par collision avec les cages motorisées soit avec des « clamps » d'une taille donnée. La cage centrale est fixe et le faisceau d'ion y arrivant peut être dévié pour être collecté dans un multiplicateur d'ion à l'aide ou non d'un quadripôle (RPQ) permettant d'améliorer la sensibilité en abondance.

Le traitement et l'amplification du signal se font à l'aide d'amplificateurs dans un bloc séparé. Les amplificateurs sont des cartes de circuits imprimés complexes contenant des transistors, des capacités et d'autres composants. Le composant essentiel des amplificateurs est la résistance (R , en ohms) qui amplifie la tension (U , en volts) du courant d'intensité I (en ampères) suivant la loi d'Ohm (Ohm, 1827).

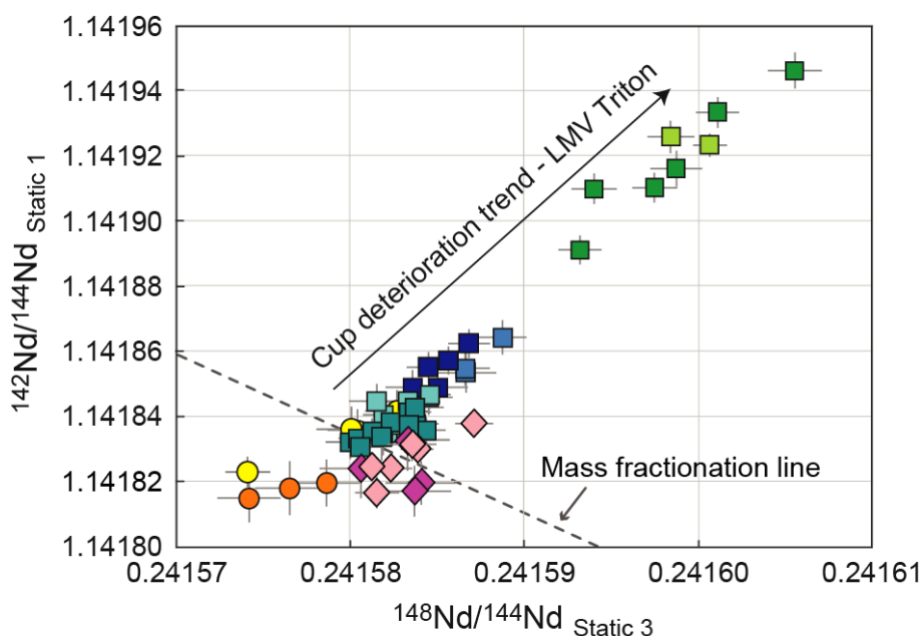


Figure 3. 11 : Effet de la détérioration des cages de Faraday sur les rapports isotopiques mesurés en mode statique (sur les mêmes cages de Faraday). Les rapports isotopiques sont modifiés par le dépôt d'une couche isolante à la surface du graphite des cages et modifie leur efficacité. Figure issue de Garçon et al. (2018).

L'intensité des signaux produits dans les cages est généralement comprise entre 10^{-11} et 10^{-12} A. Les résistances de $10^{11} \Omega$ sont les plus courantes et permettent de traiter la plupart des signaux de façon optimale. Récemment, des résistances de 10^{12} et $10^{13} \Omega$ ont été développées par la société ThermoFischer Scientific pour permettre la mesure de signaux de très faible intensité avec un faible bruit de fond. L'inconvénient de ces amplificateurs et leur un temps de réponse important comparés aux multiplicateurs d'électrons ainsi que la décroissance du signal dans le détecteur plus lente et des gains plus importants que sur les amplificateurs $10^{11} \Omega$ (Creech et al., 2020). Grâce à des cartes de calibration spécifiques et un traitement du signal adapté, il est possible de corriger ces effets (Craig et al., 2017).

3.2.2 Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Le spectromètre de masse à source plasma est un instrument relativement récent développé initialement par A. L. Gray puis par Houk et al. et exposé dans un article fondateur en 1980. Le but de l'instrument développé par Houk et al. (1980) est la mesure des compositions élémentaires en éléments traces. L'introduction de la source à plasma est une petite révolution qui permet d'ioniser pratiquement tous les éléments du tableau périodique pour les analyser. Depuis, l'ICP-MS est devenu un spectromètre de masse essentiel dans un laboratoire de géochimie et les déclinaisons sont très variées, de l'ICP-MS à quadripôle pour l'analyse des compositions en éléments traces à la mesure de ultra-haute précision de rapports isotopiques avec ICP-MS multicollecteur (MC-ICP-MS). Les ICP-MS sont similaires aux TIMS mais contiennent différents composants qui leur confèrent leur versatilité et permettent d'analyser une large gamme d'éléments. Ainsi un quadripôle est utilisé pour scanner un grand nombre de masses en un temps court pour l'analyse de la composition en éléments traces d'une solution. Pour des analyses plus précises et notamment de composition isotopique, un électroaimant est utilisé en combinaison d'un analyseur électrostatique, on parle alors d'ICP-MS haute résolution (HR).

a) Introduction de l'échantillon et plasma à couplage inductif

Les spectromètres de masse à plasma à couplage inductif diffèrent des TIMS principalement par le mode d'introduction et l'ionisation des échantillons. L'introduction de l'échantillon se fait en plusieurs étapes. (1) transport de la solution échantillon ; (2) nébulisation de l'échantillon en gouttelettes de quelques micromètres de diamètre ; (3) ionisation des gouttelettes dans une torche à plasma en quartz ; (4) échantillonnage du faisceau d'ions par des cônes.

Les échantillons sont préparés sous forme liquide, généralement de l'acide nitrique dilué avec des traces d'acide fluorhydrique, mais peut varier suivant les éléments analysés. Une aiguille du passeur d'échantillon aspire la solution à l'aide d'une pompe péristaltique. Après aspiration, l'aiguille est rincée à l'eau pure et les tuyaux sont nettoyés par aspiration successive d'une solution plus concentrée que celle qui est utilisée comme reprise, puis la solution de reprise. La solution aspirée arrive dans un nébuliseur qui produit un aérosol à l'aide d'un flux d'argon. Le flux varie suivant les nébuliseurs. Pour les analyses classiques en

sciences de la Terre, le flux est généralement compris entre 50 et 200 $\mu\text{L}/\text{min}$. L'aérosol produit n'est cependant pas homogène et les gouttelettes les plus fines ($\sim < 12 \mu\text{m}$) sont sélectionnées grâce à différents mécanismes (Olesik, 2014). La plus simple est l'utilisation de chambres de nébulisation qui permet d'évacuer les gouttes les plus grosses et de n'envoyer que les plus fines dans le flux d'argon vers la torche. Les analyses isotopiques d'échantillons faiblement concentrés par ICP-MS multi-collecteur nécessitent l'utilisation d'un désolvateur qui limite la formation d'oxydes et augmente la sensibilité. Le Neptune Plus du LMV est équipé d'un désolvateur Aridus dans lequel le nébuliseur injecte un aérosol dans une chambre cyclonique à 110°C sous un flux d'argon, puis dans une membrane en fluoropolymère à 140°C avec un flux d'argon et de diazote.

La torche à plasma est constituée de deux cylindres de quartz concentriques autour desquels est placée une bobine. La bobine produit des oscillations du champ magnétique, qui couplées avec une étincelle à haute-tension et haute fréquence fait entrer en collision des électrons avec les atomes d'Ar pour produire une température aux alentours de 8000 K (Olesik, 2014). L'échantillon ainsi introduit dans le plasma d'Ar est presque complètement ionisé. À la sortie du plasma se trouve l'interface avec le tube de vol (Figure 3. 12). Cette interface est constituée d'un cône d'échantillonnage puis d'un cône écreteur suivi d'un ensemble de lentilles portées à des différences de potentiel pour guider le faisceau d'ions. Le vide à l'interface est de quelques centaines de Pa.

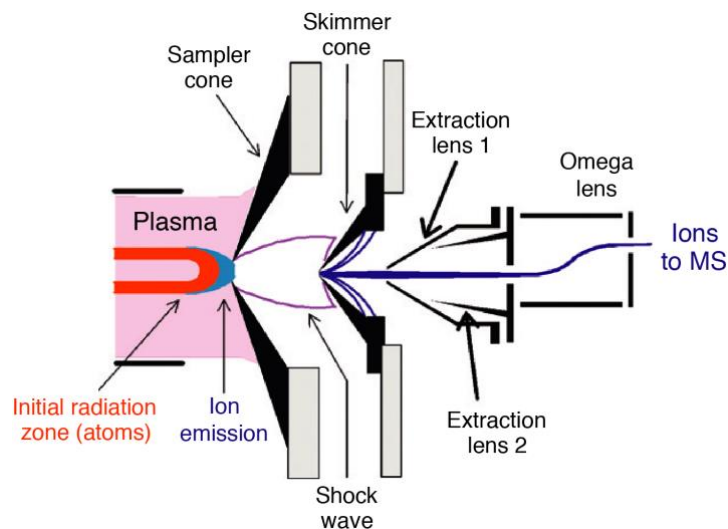


Figure 3. 12 : Schéma de l'introduction de l'interface d'ICP-MS quadripôle Agilent 7700, similaire au modèle 7500 utilisé au LMV. Le plasma ionise l'échantillon qui passe dans l'instrument au niveau du cône d'échantillonnage. La succession de lentilles d'extraction échantillonne et focalise le faisceau d'ions. La pression entre les deux cônes est de quelques centaines de Pa. Le vide est ensuite de l'ordre de 10^{-5} Pa. Figure issue de Olesik (2014).

Les spectromètres de masses adossés à la source à plasma sont similaires aux TIMS concernant le tube de vol et les collecteurs. Cependant certains composants, comme le secteur électrostatique, sont utilisés pour mieux traiter le faisceau d'ion caractéristique produit par le plasma. Les parties suivantes détaillent brièvement les instruments utilisés pendant cette thèse, à savoir un ICP-MS à quadripôle pour l'analyse de la composition en éléments traces des solutions, ICP-MS à secteur magnétique à mono-collecteur pour

L'analyse de la composition en éléments traces couplé à un système d'ablation laser et un ICP-MS à multi-collecteur pour l'analyse de la composition isotopique du Mo, Sm, Nd, Lu et Hf.

b) ICP-MS à quadripôle (Q-ICP-MS)

L'analyse de la concentration en éléments à l'état de traces dans une solution ne nécessite pas la stabilité et la précision des composants des TIMS décrits précédemment. Un autre type de séparation des masses peut ainsi être utilisé, il s'agit du quadripôle. Le quadripôle est composé de quatre électrodes cylindriques. Celles-ci sont mises sous tension de telle façon que les électrodes opposées soient du même signe. L'alternance de courant alternatif et continu dans les électrodes produit des oscillations du champ électrique qui permet de sélectionner les ions suivant leur rapport masse/charge. Ces instruments ont l'avantage de la rapidité de balayage des rapports masse/charge qui permet ainsi d'analyser consécutivement un grand nombre d'éléments dans une même solution relativement diluée. Les Q-ICP-MS sont également moins onéreux que les ICP-MS de haute résolution et à multicollecteurs.

Le Q-ICP-MS Agilent 7500 au Laboratoire Magmas et Volcans contient une cellule de collision (ou de réaction) avec un octopôle remplie d'He qui permet de réduire les ions polyatomiques comme les oxydes et les composés d'argon. Lorsque le faisceau d'ions traverse la cellule de collision, il interagit avec l'hélium par collision. Ce mode diminue l'intensité du signal mais réduit très significativement les interférences pour les éléments de transition. La cellule de réaction est placée en amont de l'analyseur de masse quadripolaire.

La détection des ions est faite à l'aide d'un multiplicateur d'électrons, composé d'une succession de dynodes. La collision d'un ion avec la première dynode produit des électrons secondaires qui à leur tour produiront des électrons en cascade au contact des autres dynodes. À l'extrémité, le courant électrique généré est amplifié et mesuré.

Un Q-ICP-MS a également été utilisé pour l'analyse des compositions en éléments traces à University of Western Ontario, il s'agit d'un iCAP ThermoFischer Scientific. Un standard interne d'In est ajouté avec l'échantillon. Cet instrument est très similaire à l'Agilent 7500 malgré une géométrie différente, avec notamment un système d'optique ionique déviant le faisceau à 90°. La cellule de collision est remplie d'He élimine les interférences des ions polyatomiques en les déviant à l'aide d'un quadripôle. La séparation des ions avec leur rapport masse/charge se fait avec un autre quadripôle et les ions sont détectés avec un multiplicateur d'électrons, de la même façon que le Agilent 7500. Le traitement des données avec le iCAP est automatisé et la calibration externe et interne se font avec le logiciel associé.

c) ICP-MS mono-collecteur à secteur magnétique

La mesure des concentrations en éléments traces peut se faire à l'aide d'un ICP-MS à secteur magnétique qui permet une meilleure séparation des ions de différent rapport masse/charge. Ces instruments permettent une meilleure résolution en masse que les Q-ICP-MS ainsi que la mesure de la composition isotopique précise de nombreux éléments comme le Pb (datation U-Pb). Lors de cette thèse, un ICP-MS à secteur magnétique Thermo Element couplé à l'ablation laser a permis l'analyse in situ de minéraux. En effet, un plus petit nombre d'éléments sont choisis que pour les analyses en solution et cet instrument permet d'obtenir une meilleure précision pour les éléments faiblement concentrés. Cet instrument contient également un secteur électrostatique qui fonctionne sur le même principe que le secteur magnétique bien que la force appliquée soit différente. En effet le secteur électrique produit une force centripète égale à $F = qE$ avec E (N/C) le champ électrique. La combinaison d'un secteur électrique et d'un aimant permet de focaliser le faisceau d'ion en direction et en énergie (Jakubowski et al., 2011). Les ions à la sortie du plasma ont une gamme d'énergie plus importante que les ions produits par thermo-ionisation. L'analyseur électrostatique permet de réduire cette dispersion et de focaliser l'énergie du faisceau d'ions pour une séparation des ions selon leur rapport m/q dans le secteur magnétique. Le système de détection de l'Element est un multiplicateur d'électrons.

d) ICP-MS multi-collecteur

Le MC-ICP-MS Neptune Plus utilisé pour l'analyse du Nd, Sm, Lu et Hf par dilution isotopique dans cette thèse est un spectromètre de masse à source plasma permettant la mesure de très haute précision des compositions isotopiques de nombreux éléments. L'analyse par dilution isotopique ne nécessite pas la précision des TIMS pour la mesure du rapport chimique Sm/Nd ou Lu/Hf. En revanche, le MC-ICP-MS apporte des analyses très précises obtenues en multicollecion et bien plus rapides que les mesures par TIMS. De plus, l'analyse de Hf est très difficile sur TIMS du fait de son potentiel d'ionisation très important.

L'introduction des échantillons se fait soit avec une chambre de nébulisation classique en quartz pour les solutions de concentration supérieure à 100 ppb soit avec un désolvateur Aridus pour les concentrations les plus faibles. La deuxième option a été favorisée pour toutes les analyses menées sur cet instrument.

L'interface entre le plasma et le tube de vol est optimisée pour augmenter la sensibilité. Une pompe de très haut volume produit un vide aux alentours de 10^{-5} Pa. Un cône d'échantillonnage Jet (Jet sample cone) couplé à un cône écrêteur X (X-skimmer cone) améliorent significativement la sensibilité grâce à une géométrie particulière. Cette succession de cônes génère cependant des composés d'argon et des oxydes et peut se révéler problématique pour l'analyse de certains éléments comme le Nd et le Mo (Newman et al., 2012 ; Willbold et al., 2016).

La géométrie Nier-Johnson du Neptune Plus se base sur l'utilisation d'un secteur électrostatique placé avant le secteur magnétique, dans des sens opposés (Jakubowski et al., 2011). Cet arrangement permet une double focalisation du signal. Après le secteur électrostatique, le MC-ICP-MS est essentiellement le même instrument que le TIMS, décrit précédemment.

3.2.3 Calcul d'un rapport isotopique et corrections

Afin de calculer les rapports isotopiques, plusieurs corrections instrumentales sont nécessaires. La première est le gain électrique des amplificateurs. Il s'agit de la différence entre le courant arrivant dans le circuit électrique et celui mesuré à la sortie de l'amplificateur. Les gains sont mesurés chaque jour par l'injection d'un courant étalon dans les amplificateurs. La rotation de l'affectation des amplificateurs à un détecteur par le biais d'une matrice de relais ainsi que l'acquisition en mode dynamique permettent de limiter l'effet des gains sur les instruments ThermoFischer Scientific Triton et Triton Plus. La seconde correction est celle du bruit de fond. En effet, les détecteurs ont un bruit de fond qu'il convient de corriger. Pour ce faire le faisceau est dévié sur l'axe X par les lentilles de la source et le bruit de fond mesuré pendant un certain temps, généralement 30 à 60 secondes pour les amplificateurs $10^{11} \Omega$ ou 20 minutes avec l'utilisation des amplificateurs $10^{13} \Omega$. L'intensité du bruit de fond de chaque cage est soustraite à l'intensité du signal de l'échantillon.

Les interférences isobariques influencent certaines masses et sont corrigées avec la mesure d'un autre isotope de l'élément à l'origine de l'interférence. Par exemple, la contribution de ^{142}Ce (11.11 % du Ce) sur la masse 142 pour l'analyse du Nd est corrigée à l'aide du signal mesuré sur la masse 140 (88.45 % du Ce). Les interférences isobariques sont limitées avec les analyses TIMS grâce aux différences de températures d'évaporation et aux différents potentiels d'ionisation propres à chaque élément ainsi qu'une séparation chimique détaillée précédemment.

La présente étude se focalise sur les rapports isotopiques stables indépendants de la masse, c'est-à-dire normalisés à un rapport isotopique fixe. La thermo-ionisation induit un fractionnement isotopique significatif produit par l'évaporation préférentielle des isotopes les plus légers par rapport aux isotopes lourds. Le fractionnement instrumental dans les ICP-MS est plus stable au cours d'une analyse comparé au TIMS car l'échantillon est directement ionisé. Il existe plusieurs lois empiriques permettant de corriger le fractionnement instrumental, parmi lesquelles la loi de Rayleigh, la loi de puissance et la loi exponentielle. Cette dernière est la plus utilisée et semble estimer le mieux le fractionnement de masse (Carlson, 2014).

Le rapport des isotopes i et j d'un élément X normalisé (ou corrigé du fractionnement de masse) est donc calculé de la façon suivante :

$$\left(\frac{X^i}{X^j}\right)_n = \left(\frac{X^i}{X^j}\right)_m \times \left(\frac{M^i}{M^j}\right)^\beta$$

Où X^{ij} sont les intensités mesurées corrigées du bruit de fond et des gains, n signifie normalisé et m mesuré, M^{ij} sont les masses des isotopes et β le facteur de fractionnement.

Le facteur de fractionnement β « bêta » correspond à la variation relative au rapport de normalisation des isotopes k et j « vrai » (v) normalisé aux écarts de masses.

$$\beta = \ln \left(\frac{\left(\frac{X^k}{X^j}\right)_v}{\left(\frac{X^k}{X^j}\right)_m} \right) / \ln \left(\frac{M^k}{M^j} \right)$$

De manière générale, les rapports isotopiques sont calculés pour chaque cycle correspondant à une intégration, puis filtrés pour retirer les valeurs aberrantes en comparant les valeurs à l'écart-type et retirant les valeurs à plus de 2 fois ce dernier. Enfin, tous les cycles sont moyennés pour obtenir la composition isotopique de l'échantillon analysé et l'erreur finale sur le rapport calculé est l'erreur standard (2 fois l'écart-type divisé par la racine carrée du nombre de valeurs).

3.3 Protocoles d'analyse

Durant cette thèse, différents protocoles d'analyse ont été développés et utilisés. Les méthodes sont détaillées dans les articles scientifiques composant les chapitres de ce travail. Les protocoles d'analyses ponctuelles de l'étude sur les météorites NWA 8486 et NWA 11119 ne sont pas présentés dans cette partie mais se trouvent dans les suppléments du chapitre 7. Un bref résumé est exposé pour décrire les méthodes utilisées pour l'analyse des éléments traces. Les méthodes sont plus détaillées en ce qui concerne les protocoles des analyses isotopiques des différents éléments étudiés, notamment les développements des analyses du Nd, Sm, et Cr.

3.3.1 Analyse de la composition en éléments traces par ICP-MS

L'analyse élémentaire des solutions se fait avec le Q-ICP-MS Agilent 7500 au Laboratoire Magmas et Volcans mais également avec le Thermo iCAP Qc à University of Western Ontario.

Les données de cette thèse reposent sur deux types d'analyses : quantitatives et semi-quantitatives. Les premières sont réservées pour des mesures des échantillons après la dissolution et les secondes sont utilisées pour les calibrations de colonnes chromatographiques ainsi que la détermination des rendements de

séparation chimique. La différence réside dans les temps de stabilisation du plasma, d'intégration et le nombre d'itérations. La méthode quantitative est brièvement décrite ici.

L'analyse de la teneur en éléments traces de l'échantillon dissous se fait à partir d'une aliquote de la solution mère (Figure 3. 3). L'aliquote évaporée est préalablement reprise avec HNO_3 0.5 M et HF 0.01 M HF. L'acide fluorhydrique est nécessaire pour maintenir en solution les éléments de type HFSE qui ont tendance à précipiter dans l'acide nitrique seul. Les solutions sont pesées à chaque étape de la préparation. Le volume de la reprise est généralement de 3 mL mais est adapté aux échantillons. Ainsi, les leachates sont repris dans 1.5 mL afin d'obtenir une concentration assez élevée pour l'analyse.

Avant chaque analyse, la sensibilité de l'instrument, le taux de double charges, le taux d'oxydes, les formes des pics et le bruit de fond sont vérifiés et les paramètres de focalisation sont optimisés. Le taux d'oxydes et de double charges est en dessous de 2 % pour la plupart des analyses.

La méthode d'analyse quantitative correspond à une moyenne de 5 acquisitions successives dans le même échantillon. Une très large gamme d'éléments est analysée, de Li à U, dont certains en cellule de collision pour réduire les interférences poly-atomiques. Les concentrations sont calibrées de façon externe avec une série de solutions synthétiques de concentrations connues. Les concentrations utilisées pour la calibration sont les suivantes : 0.05 ppb, 0.1 ppb, 0.5 ppb, 1 ppb, 10 ppb. La séquence d'analyse est construite en blocs de 5 échantillons encadrés de solutions de reprises et d'une série de solutions synthétiques.

3.3.2 Analyse de la composition isotopique du Nd par TIMS

Les variations étudiées dans la composition isotopique en Nd des matériaux planétaires sont de l'ordre de quelques parties par million, ce qui nécessite une analyse extrêmement précise. Plusieurs études se sont attelées à diminuer les erreurs analytiques ces dernières années. Les méthodes dynamiques diminuent l'effet du rendement des cages et des gains en utilisant différentes cages successivement pour les mêmes rapports isotopiques. Les méthodes utilisées dans cette thèse bénéficient de développements de Marion Garçon au LMV avec l'analyse dynamique en quatre lignes du Nd. Cette méthode est présentée dans Garçon et al. (2018). L'inconvénient de cette méthode est la quantité importante de Nd qu'elle nécessite, à savoir ~700-1000 ng, à nuancer avec les travaux qui sont exposés dans cette partie. Deux méthodes ont été utilisées, une méthode statique pour l'analyse de petits échantillons typiquement en dessous de 250 ng de Nd et la méthode de Garçon et al. (2018) pour les échantillons plus concentrés. Tous les rapports sont corrigés du fractionnement de masse avec le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ par une loi exponentielle.

Un filament de Re ultra pur (99.998%, zone refined) est utilisé pour l'analyse du Nd. Une très petite goutte d'acide phosphorique H_3PO_4 0.5 M (~0.3 μL) est déposée au préalable sur le filament et évaporée à 0.8 A.

L'échantillon repris en HCl 2 M est ensuite déposé en gouttes successives. Enfin, le filament est chauffé jusqu'à devenir rouge de façon très brève pour « flasher » le dépôt.

a) Analyse en mode statique des petites quantités

Le mode statique consiste à analyser les isotopes du Nd simultanément grâce aux 9 détecteurs du Triton Plus sans faire varier le champ magnétique. La configuration des cages de Faraday utilisée est la suivante :

Tableau 3. 1 : Configuration de cage de la méthode statique Nd centrée sur le ^{145}Nd .

Cages	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Isotopes	^{140}Ce	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Nd	^{150}Nd
Interférences		^{142}Ce		^{144}Sm				^{148}Sm	^{150}Sm

Les amplificateurs sont tous dotés de résistances à $10^{11} \Omega$. Une analyse typique contient 27 blocs de 20 cycles de 8.4 secondes d'intégration avec un temps de repos « idle time » de 3 secondes. Un centrage de pic et une focalisation sont faits tous les 9 blocs. La rotation des amplificateurs sur les neuf cages de Faraday permet de réduire les gains relatifs.

La méthode statique est robuste et précise ; et ce grâce à l'aimant laminé très stable et à la matrice d'affectation des amplificateurs du Triton Plus. Cependant, des études ont montré la dérive des compositions de standards au cours du temps, liée à l'état des cages de Faraday (Garçon et al., 2018 ; Roth et al., 2014). Pour minimiser cette dérive, les échantillons sont normalisés à un jeu de standards mesurés dans la même session. Cette méthode a été utilisée pour les échantillons avec de petites masses de Nd, notamment certains leachates. Des standards JNdi-1 de 20 à 250 ng de Nd ont été analysés avec cette méthode pour évaluer les reproductibilités externes (Figure 3. 14).

Afin de déterminer les limites des mesures de la composition isotopique par cette méthode statique, le bruit de Johnson-Nyquist et les statistiques de comptage sont calculées pour les conditions expérimentales correspondant aux standards mesurés. Le bruit de Johnson-Nyquist, ou bruit thermique, correspond au bruit produit par les charges électriques dans le système électronique à une certaine température. Les statistiques de comptage sont-elles liées au bruit statistique inhérent à la mesure d'un signal. Ces deux sources d'erreurs sont calculées suivant les relations décrites par Dauphas et al. (2014) et reportées dans la Figure 3. 13. Les erreurs mesurées sont sensiblement plus basses que les erreurs théoriques pour tous les rapports isotopiques corrigés du fractionnement de masse sauf le $\mu^{142}\text{Nd}$ et le $\mu^{143}\text{Nd}$ dans une moindre mesure. Le rapport $\mu^{145}\text{Nd}$ semble le plus affecté par une source d'erreur autre que le bruit de Johnson-Nyquist et les statistiques de comptage. La source de ces erreurs peut être due à une mauvaise correction du fractionnement de masse ainsi qu'à l'état des détecteurs. En effet la cage centrale dans laquelle est mesuré le signal de ^{145}Nd , est changée moins régulièrement que les autres cages, ce qui peut expliquer une erreur

plus importante. En ce qui concerne les rapports $\mu^{148}\text{Nd}$ et $\mu^{150}\text{Nd}$, la cause des erreurs plus importantes est peut-être liée à une correction incomplète du fractionnement de masse sur ces rapports ou à l'abondance relativement faible de ces isotopes qui implique une erreur relative plus importante.

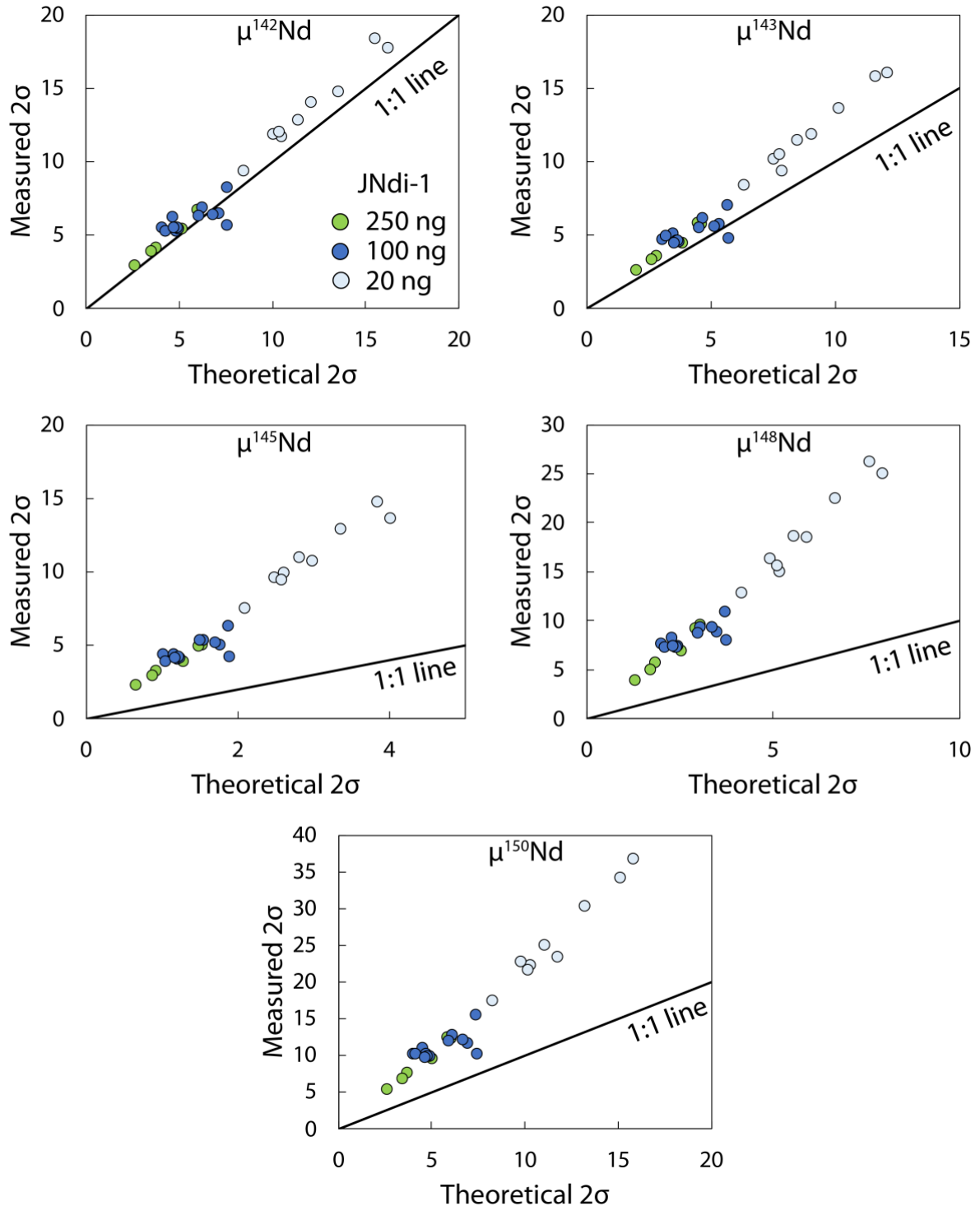


Figure 3. 13 : Erreurs mesurées 2σ (2SE) représentées en fonction des erreurs théoriques sous la forme de 2σ calculées pour les paramètres de chaque analyse individuelle de JNdi-1 (intensité du signal, nombre de cycles, résistance et température des amplificateurs).

b) Analyse en mode multi-dynamique

La méthode multi-dynamique de Garçon et al. (2018) est adoptée pour l'analyse des échantillons assez concentrés en Nd (> 250 ng) car elle permet une mesure précise des rapports isotopiques stables. Cette méthode repose sur une analyse en quatre lignes avec décalage d'une ou deux masses en utilisant la configuration 2 de Garçon et al. (2018). La configuration de cages est la suivante :

Tableau 3. 2 : Configuration de cages #2 de la méthode d'analyse multi-dynamique de Garçon et al. (2018).

Cages	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Ligne 1	^{139}La	^{140}Ce	^{141}Pr	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd
Ligne 3	^{141}Pr	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Nd	^{150}Nd
Ligne 2	^{140}Ce	^{141}Pr	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{149}Sm
Ligne 4	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Nd	^{149}Sm	^{151}Eu

Le calcul des rapports isotopiques se fait avec un script Matlab dont la démarche est décrite en détail dans Garçon et al. (2018). Le principe est de combiner les différentes lignes d'analyse afin de minimiser les gains et le rendement des détecteurs. Par exemple, en calculant le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ avec le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesuré sur la ligne 1 et le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de la ligne 3 pour corriger du fractionnement de masse, les gains et le rendement des cages n'ont presque plus d'influence sur le rapport dynamique. Ainsi, les quatre lignes permettent le calcul de trois rapports dynamiques pour $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, deux rapports dynamiques pour $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et un rapport dynamique pour $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. La dérive des rapports isotopiques entre les différentes lignes est corrigée avec une approximation sur 11 valeurs autour d'un cycle donné. La correction de la dérive permet une mesure plus reproductible (Garçon et al., 2018).

Garçon et al. (2018) recommandent l'analyse de quantités supérieures à 700 ng de Nd pour obtenir un signal stable d'une intensité de 3×10^{-11} A pour ^{142}Nd permettant d'atteindre théoriquement un écart-type de 3 à 5 ppm sur le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Des tests ont été réalisés sur des quantités plus faibles (200 à 600 ng) pour vérifier si cette méthode permettait une meilleure analyse que la méthode statique des rapports isotopiques stables du Nd pour des petites quantités. Les résultats sont présentés dans la Figure 3. 14 et dans l'étude sur les achondrites dans le chapitre 6. Une étude sur le long terme serait nécessaire pour déterminer précisément la reproductibilité sur des quantités inférieures à 100 ng. Cependant il est possible de maintenir un signal de 1 à 3×10^{-11} A sur ^{142}Nd sur plusieurs heures et une nette amélioration de l'écart-type pour les rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en comparaison à la méthode statique. La mesure de $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ reste toujours relativement imprécise comparée à d'autres méthodes comme celle de Fukai et al. (2017) pour laquelle les rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont calculés dynamiquement avec une méthode en deux lignes d'acquisition. Cette méthode n'est cependant pas très reproductible pour les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

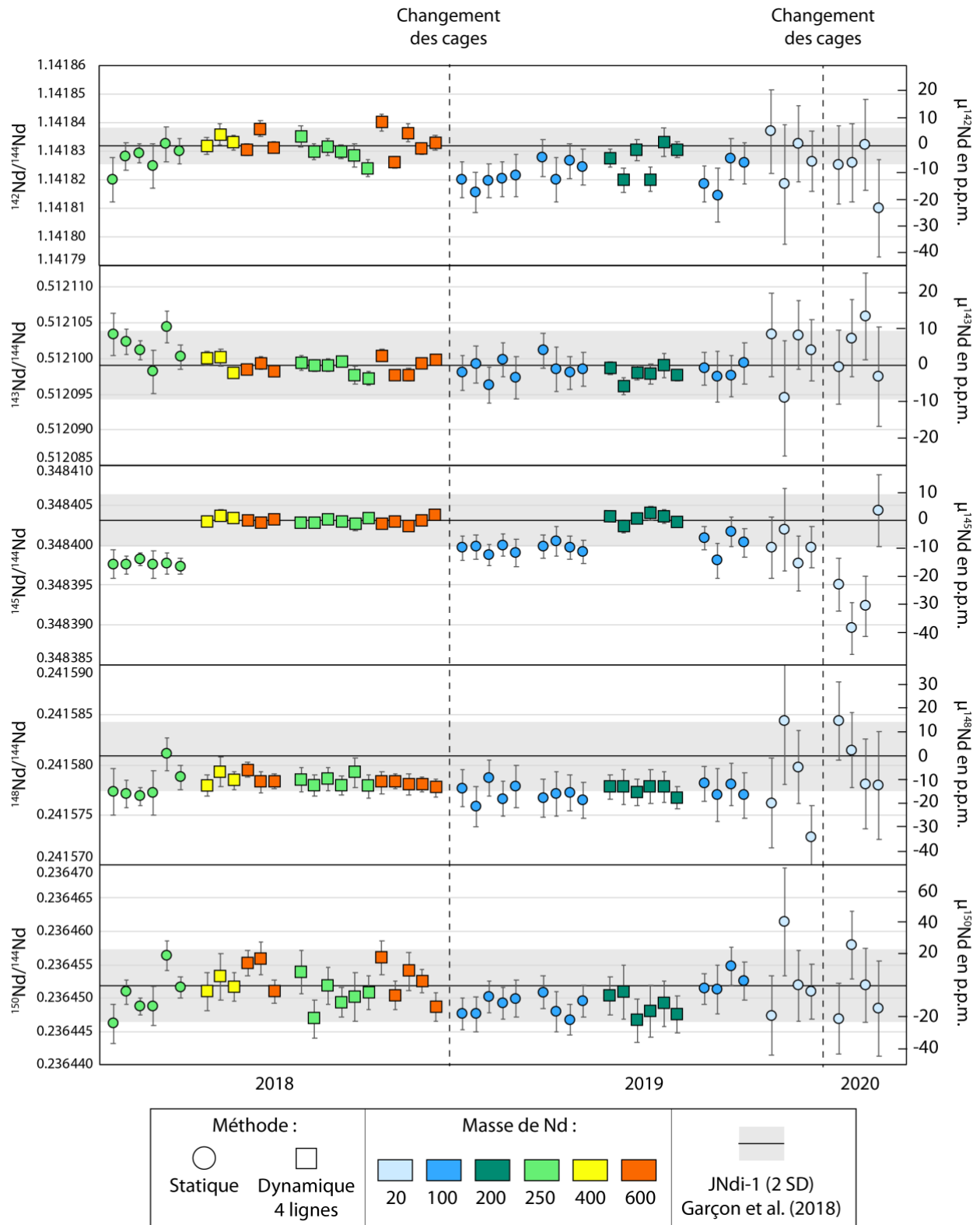


Figure 3. 14 : Compilation des analyses de différentes quantités du standard synthétique JNd-1 avec les méthodes statique et multi-dynamique. La valeur de référence du JNd-1 de Garçon et al. (2018) est indiquée avec la ligne horizontale noire et l'écart-type ($2 \times$) en gris correspondant à 5.6 ppm, 9.2 ppm, 9.6 ppm, 14.1 ppm, 23.2 ppm pour $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, respectivement.

3.3.3 Analyse de la composition isotopique du Sm par TIMS

Les abondances naturelles de Sm sont plus faibles que celles de Nd d'un facteur 3 en moyenne ce qui peut rendre l'analyse plus difficile. De plus, l'ionisation du Sm est plus faible que celle du Nd à cause de son potentiel de première ionisation plus élevé (Figure 3. 10). Les isotopes du Sm ont des abondances relativement similaires entre 7 et 27 % à l'exception de l'isotope de masse 144 dont l'abondance est de 3%. En termes analytiques, l'analyse du ^{144}Sm est difficile car décalée de 3 masses de l'isotope adjacent (^{147}Sm). Cet isotope est ainsi relégué sur la cage L4, la plus externe. La correction de fractionnement de masse se fait avec le rapport $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm} = 0.56081$. Elle est donc moins précise pour le rapport $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ que pour les autres rapports isotopiques. En comparaison, le rapport $^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ est bien mieux mesuré malgré une abondance de 7.4 % du ^{150}Sm .

a) Analyse en mode statique

La composition isotopique du Sm des échantillons de petites quantités est effectuée avec une méthode statique. Les résultats sont reportés dans le chapitre 4. Les isotopes du Sm sont mesurés avec la configuration suivante :

Tableau 3. 3 : Configuration de cage pour la méthode d'analyse statique du Sm.

Cages	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Isotopes	^{144}Sm	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm	^{156}Gd
Interférences	^{144}Nd			^{148}Nd		^{150}Nd	^{152}Gd	^{154}Gd	

Les amplificateurs sont tous dotés de résistances à $10^{11} \Omega$. Une analyse typique contient 27 blocs de 20 cycles de 8.4 secondes d'intégration avec un temps de repos « idle time » de 3 secondes. Un centrage de pic et une focalisation sont faits tous les 9 blocs. La rotation des amplificateurs sur les neuf cages de Faraday permet de réduire les gains relatifs.

Le standard utilisé pour la normalisation en notation μ et pour l'évaluation de la justesse et de la reproductibilité est une solution de Sm à 1000 ppm de Inorganic Ventures. Les standards analysés suivant cette méthode sont comparés dans la section suivante avec l'utilisation des amplificateurs $10^{13} \Omega$.

De la même manière que pour la méthode d'analyse statique du Nd, les erreurs théoriques associées au bruit de Johnson-Nyquist et aux statistiques de comptage sont calculées à l'aide des équations de Dauphas et al. (2014). Ces erreurs théoriques sont reportées avec les erreurs mesurées dans la figure . Les erreurs des rapports isotopiques sont relativement plus importantes que celles mesurées pour $\mu^{148}\text{Sm}$ et $\mu^{149}\text{Sm}$ et dans une moindre mesure $\mu^{144}\text{Sm}$ et $\mu^{150}\text{Sm}$. Les erreurs théoriques pour $\mu^{154}\text{Sm}$ sont très proches des valeurs mesurées. Il est difficile d'expliquer la source de la variation des erreurs mesurées sur les différents rapports,

cela ne semble pas lié à un détecteur en particulier, ni lié aux écarts de masse entre les isotopes utilisés pour la normalisation et ceux d'intérêt. Il est possible que ce soit lié à une correction du fractionnement de masse moins précise pour certains rapports isotopiques.

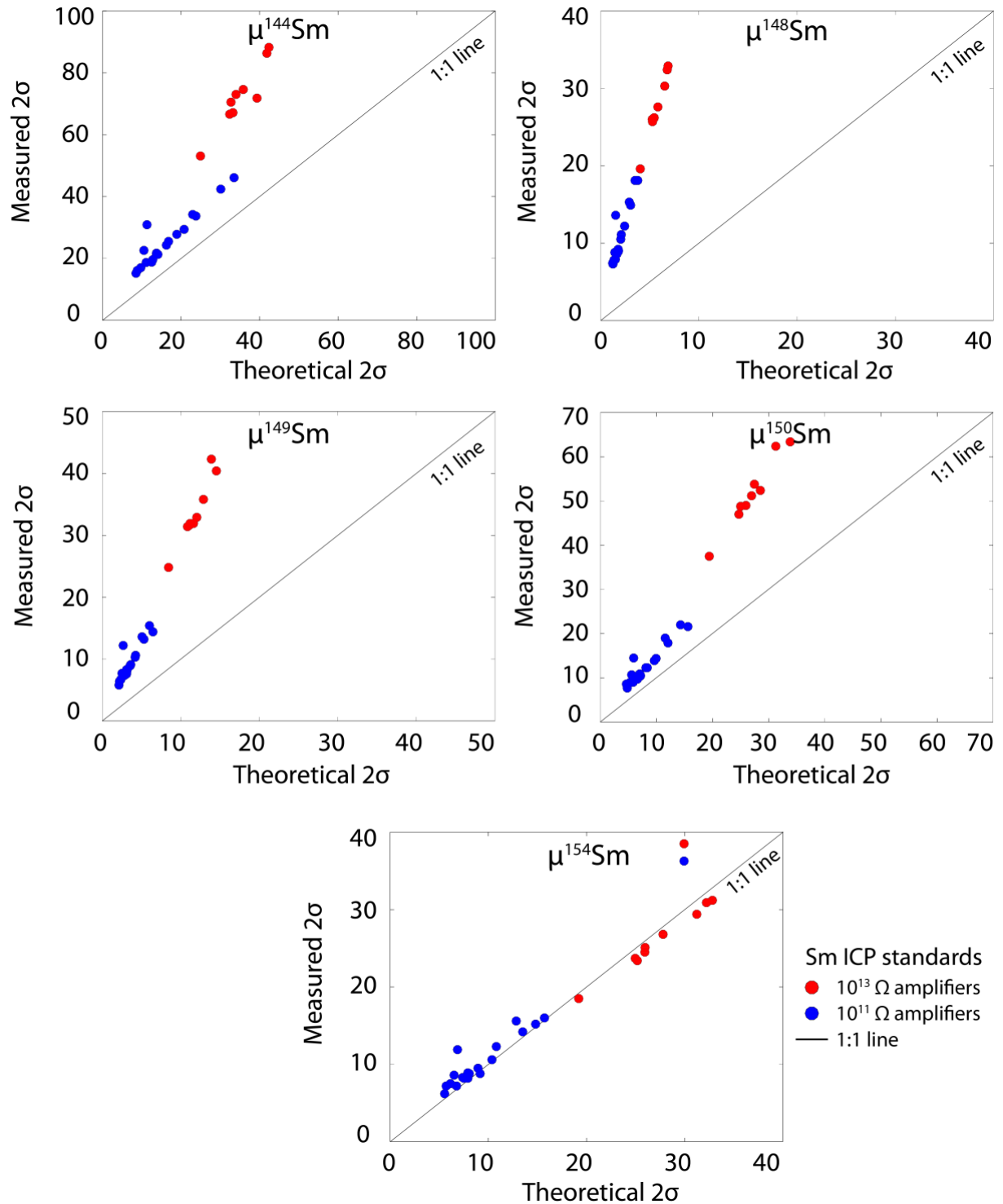


Figure 3. 15 : Erreurs mesurées 2σ (ZSE) représentées en fonction des erreurs théoriques sous la forme de 2σ calculées pour les paramètres de chaque analyse individuelle de standard Sm ICP (intensité du signal, nombre de cycles, résistance et température des amplificateurs). Deux configurations sont représentées, en bleu en utilisant des amplificateurs avec des résistances $10^{11} \Omega$ et en rouge avec des résistances $10^{13} \Omega$.

Tableau 3. 4 : Composition isotopique des standards synthétiques de Sm de 20, 50 et 100 ng. Les erreurs sont reportées sous la forme d'erreurs type absolues (SE) ou relatives (RSE) pour les analyses individuelles ou d'erreurs standard (absolues et relatives) pour les moyennes.

Masse de Sm (ng)	^{149}Sm (V)	$^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	$2 \times \text{SE}$	$2 \times$ RSE	$^{148}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	$2 \times \text{SE}$	$2 \times$ RSE	$^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	$2 \times \text{SE}$	$2 \times$ RSE	$^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	$2 \times \text{SE}$	$2 \times$ RSE	$^{154}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	$2 \times \text{SE}$	$2 \times$ RSE	$^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	cycles
100	0.26	0.114979	0.000003	24.3	0.420442	0.000004	10.5	0.516848	0.000005	8.9	0.275993	0.000003	12.3	0.850789	0.000008	9.5	0.5701	540
100	0.32	0.114977	0.000002	21.3	0.420447	0.000004	9.0	0.516851	0.000004	7.6	0.275996	0.000003	10.4	0.850782	0.000007	8.2	0.5678	540
100	0.32	0.114974	0.000002	21.3	0.420440	0.000004	9.2	0.516845	0.000004	7.9	0.275995	0.000003	10.3	0.850789	0.000008	8.9	0.5706	540
100	0.36	0.114976	0.000002	18.8	0.420444	0.000004	8.6	0.516846	0.000004	7.4	0.275995	0.000003	10.2	0.850780	0.000007	8.3	0.5690	540
100	0.32	0.114977	0.000002	21.7	0.420441	0.000004	8.9	0.516853	0.000004	8.3	0.276000	0.000003	10.3	0.850783	0.000007	8.5	0.5703	540
100	0.31	0.114979	0.000002	21.3	0.420439	0.000004	9.0	0.516848	0.000004	8.2	0.275994	0.000003	10.5	0.850779	0.000008	8.8	0.5652	540
100	0.42	0.114974	0.000002	18.7	0.420443	0.000003	7.9	0.516847	0.000004	7.2	0.275994	0.000002	9.0	0.850782	0.000006	7.2	0.5651	540
100	0.41	0.114979	0.000004	30.9	0.420439	0.000006	13.6	0.516848	0.000006	12.2	0.275992	0.000004	14.5	0.850797	0.000010	11.9	0.5616	540
100	0.45	0.114972	0.000003	22.6	0.420439	0.000004	8.8	0.516844	0.000004	7.7	0.275992	0.000003	10.7	0.850793	0.000007	8.6	0.5659	540
100	0.50	0.114974	0.000002	17.0	0.420440	0.000003	7.8	0.516845	0.000003	6.7	0.275995	0.000002	8.9	0.850793	0.000006	7.5	0.5624	540
100	0.57	0.114976	0.000002	16.1	0.420443	0.000003	7.3	0.516847	0.000003	6.4	0.275994	0.000002	7.7	0.850795	0.000006	7.2	0.5636	540
100	0.60	0.114974	0.000002	15.2	0.420443	0.000003	7.4	0.516843	0.000003	5.8	0.275996	0.000002	8.6	0.850795	0.000005	6.2	0.5643	540
Moyenne 100 ng		0.114976	0.000005	41.3	0.420442	0.000005	12.5	0.516847	0.000006	11.1	0.275995	0.000004	15.8	0.850788	0.000013	15.1	0.5663	
50	0.25	0.114971	0.000003	25.5	0.420444	0.000005	11.1	0.516845	0.000005	9.1	0.275994	0.000003	12.3	0.850790	0.000007	8.8	0.5652	540
50	0.30	0.114982	0.000004	33.7	0.420436	0.000006	14.9	0.516848	0.000007	13.2	0.275994	0.000005	17.9	0.850813	0.000012	14.2	0.5622	200
50	0.31	0.114974	0.000003	27.8	0.420434	0.000005	12.2	0.516848	0.000005	10.6	0.275993	0.000004	13.9	0.850805	0.000010	12.3	0.5628	300
50	0.35	0.114974	0.000002	19.6	0.420436	0.000004	9.0	0.516845	0.000004	7.6	0.275998	0.000003	9.7	0.850793	0.000007	8.2	0.5638	540
50	0.32	0.114975	0.000002	21.7	0.420445	0.000004	9.0	0.516852	0.000004	7.8	0.275996	0.000003	10.9	0.850790	0.000007	8.7	0.5648	540
Moyenne 50 ng		0.114975	0.000008	72.8	0.420439	0.000010	24.2	0.516848	0.000006	10.7	0.275995	0.000004	13.0	0.850798	0.000020	23.9	0.5637	
20	0.17	0.114980	0.000003	29.4	0.420441	0.000005	12.2	0.516845	0.000005	10.3	0.275994	0.000004	14.4	0.850804	0.000009	10.6	0.5640	680
20	0.28	0.114973	0.000004	34.2	0.420438	0.000006	15.3	0.516840	0.000007	13.6	0.275990	0.000005	19.0	0.850805	0.000013	15.6	0.5642	240
20	0.13	0.114967	0.000005	46.1	0.420433	0.000008	18.1	0.516848	0.000007	14.4	0.275993	0.000006	21.6	0.850791	0.000014	16.0	0.5634	420
20	0.16	0.114973	0.000005	42.4	0.420436	0.000008	18.1	0.516848	0.000008	15.4	0.276004	0.000006	22.0	0.850779	0.000013	15.2	0.5647	360
Moyenne 20 ng		0.114973	0.000010	87.9	0.420437	0.000007	15.7	0.516845	0.000007	14.4	0.275995	0.000012	45.0	0.850794	0.000025	28.8	0.5641	

3.3.4 Analyse en mode statique des petites quantités de Nd et Sm avec les amplificateurs $10^{13} \Omega$

L'analyse de la composition isotopique en multi-collection de très faibles quantités d'échantillons ou la mesure d'isotopes de très faible intensité est rendue possible par les amplificateurs comportant des résistances de $10^{13} \Omega$. Ces amplificateurs permettent de mesurer des signaux avec un faible bruit de fond et sont limités à des signaux d'intensités maximales de 200 mV. L'analyse de petites quantités de Nd avec ces amplificateurs a déjà été démontrée par Koornneef et al. (2015). Nous avons évalué l'apport des amplificateurs $10^{13} \Omega$ pour la mesure d'échantillons de quelques nanogrammes en Nd et Sm.

Les gains sur les amplificateurs $10^{13} \Omega$ sont mesurés avec une carte de calibration permettant d'injecter une intensité de 3.3 pA et dure environ 3 heures. La méthode doit être adaptée car la durée de la mesure de la ligne de base optimale est de 20 minutes. De plus, des temps d'intégrations courts (2 secondes) sont préférés. Ainsi les méthodes se composent généralement d'un grand nombre de cycles (720 à 1440) en quelques blocs (2 à 4) ou un grand nombre de blocs (72) de 40 cycles, sans centrage de pic, focalisation, ou baseline. La seconde option est préférée pour des soucis logiciels. La ligne de base est mesurée lors du chauffage de l'échantillon, avant le début de l'acquisition. Le faisceau est focalisé et les pics sont centrés dans un second temps.

Les amplificateurs $10^{13} \Omega$ souffrent d'un long temps de décroissance du signal électrique (τ). Celui-ci est problématique pour les analyses de petites quantités avec un signal de quelques dizaines de millivolts. Néanmoins, le signal électrique décroît exponentiellement avec le temps et peut-être corrigé (Craig et al., 2017). Cette correction est faite automatiquement par le logiciel d'acquisition.

a) Analyse du Nd avec amplificateurs $10^{13} \Omega$

Concernant le Nd, la configuration statique est utilisée avec des amplificateurs $10^{13} \Omega$ sur les cages L3, L2, L1 et H1, correspondant aux isotopes ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd et ^{146}Nd . Des amplificateurs $10^{12} \Omega$ sont affectés aux cages H3 et H4 pour la mesure des isotopes ^{148}Nd et ^{150}Nd . Le reste des cages est relié à des amplificateurs $10^{11} \Omega$.

Des essais ont ainsi été menés sur des standards synthétiques JNdi-1 de 5 à 20 ng et comparés à des mesures de 20 ng avec des amplificateurs $10^{11} \Omega$ (Figure 3. 16 et Tableau 3. 5). Les rapports et la reproductibilité sur les standards ne semblent pas être significativement affectés par la correction de τ . Les valeurs des rapports sont légèrement décalées entre les deux jeux de données sur les amplificateurs différents, en particulier sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Ce décalage pourrait correspondre à un changement des cages, les mesures dans les deux modes ayant été faites à un an d'intervalle. Une possible corrélation est observée entre les rapports corrigés du fractionnement de masse $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Figure 3. 17). Cette dérive peut être interprétée comme du mélange de domaines sur le filament, lié à différents aspects du chargement (Roth et al., 2014 ; Garçon et al., 2018). Fukai et Yokoyama (2019) avancent que ce fractionnement

secondaire est lié à l'acide phosphorique utilisé comme activateur pour le Nd. En effet cet acide s'accumulerait sur les lentilles et fentes de la source, créant ainsi un contact qui affecterait la stabilité du signal.

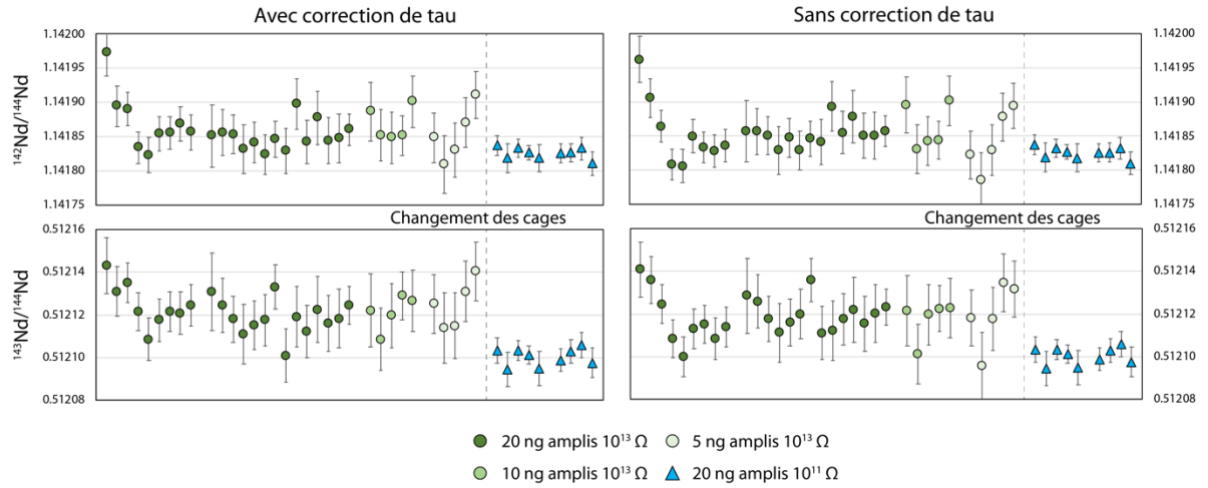


Figure 3. 16 : Comparaison de la mesure en petites quantités avec les amplificateurs $10^{13} \Omega$ et $10^{11} \Omega$. Les rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont reportés avec et sans correction de tau. Les mesures en $10^{11} \Omega$ ont eu lieu après un changement des cages de Faraday.

Tableau 3. 5 : Résultats des essais sur les amplificateurs $10^{13} \Omega$ en Nd, avec correction de tau. Les moyennes des intensités, des rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ainsi que $2 \times$ l'écart type (en relatif en ppm entre parenthèses) sont reportés ici.

Masse de Nd	20 ng	10 ng	5 ng	20 ng - $10^{11} \Omega$
n	23	5	5	9
$I^{142}\text{Nd}$ (mV)	80	50	48	740
$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	1.14185 ± 4 (37)	1.14187 ± 5 (43)	1.14185 ± 8 (69)	1.14183 ± 2 (15)
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.51212 ± 2 (36)	0.51212 ± 2 (31)	0.51213 ± 2 (44)	0.512100 ± 8 (16)

Les erreurs internes ($2 \times$ erreur type) pour des mesures avec les amplificateurs $10^{13} \Omega$ sont plus de deux fois plus importantes qu'avec les amplificateurs $10^{11} \Omega$. Ces dernières sont mesurées sur des signaux plus importants et des temps plus courts. Les amplificateurs $10^{13} \Omega$ saturent avec un courant de $2 \times 10^{-12} \text{A}$ ce qui limite l'intensité du faisceau d'ion.

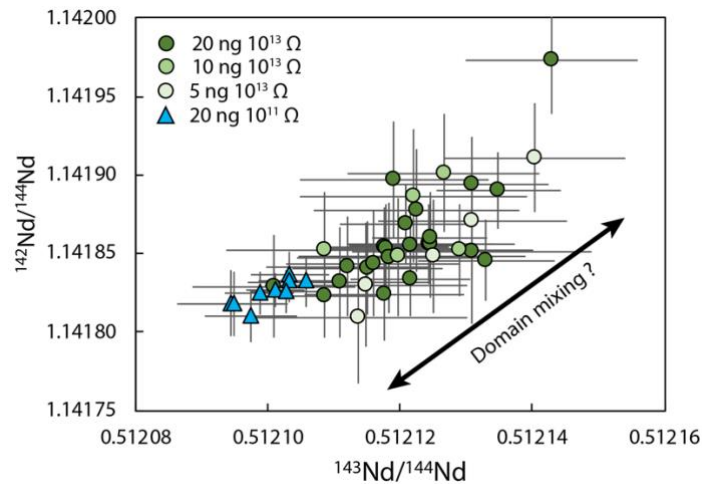


Figure 3. 17 : Effet de « domain mixing » sur les rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du standard JNdi-1. Les rapports isotopiques sont corrigés du tau ainsi que du fractionnement de masse.

En conclusion, la comparaison des amplificateurs $10^{13} \Omega$ et $10^{11} \Omega$ montre que pour des échantillons de l'ordre de quelques nanogrammes, l'apport des amplificateurs $10^{13} \Omega$ est limité. En effet, le gain en précision avec le faible bruit de fond sur ces amplificateurs est limité par la limite de saturation car un signal de 0.5 à 1 V peut être maintenu pour une heure ou plus avec de telles quantités. L'utilisation des amplificateurs $10^{13} \Omega$ en Nd doit être privilégiée pour des variations importantes des rapports isotopiques sur des quantités de Nd inférieures au nanogramme.

b) Analyse du Sm avec amplificateurs $10^{13} \Omega$

Les échantillons de très petites quantités, < à 5 ng ont été analysés avec les amplificateurs $10^{13} \Omega$ avec la même configuration de cage pour l'analyse exposée précédemment. Sept amplificateurs de $10^{13} \Omega$ sont disponibles pour le Triton Plus du LMV, deux amplificateurs de $10^{12} \Omega$ sont donc utilisés pour la mesure du signal en ^{149}Sm et ^{150}Sm (Tableau 3. 6). Ces deux isotopes sont choisis car ils sont caractérisés par de fortes variations liées à la capture neutronique. Cette dernière brouille la signature nucléosynthétique mais n'est pas assez importante pour affecter les autres isotopes du Sm et donc les corrections. L'information portée par ces isotopes n'est donc pas celle recherchée pour cette étude.

La méthode d'analyse est la même qu'en Nd, avec une baseline de 20 minutes précédant l'analyse, une calibration des gains effectuée toutes les 24 heures. L'analyse est constituée de nombreux blocs de 20 cycles avec des intégrations de 2 secondes et 3 secondes de temps de repos de l'aimant.

Tableau 3. 6 : Configuration de cage et affectation des amplificateurs pour l'analyse de petites quantités de Sm.

Cages	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Isotopes	^{144}Sm	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm	^{156}Gd
Amplificateurs	$10^{13} \Omega$	$10^{13} \Omega$	$10^{13} \Omega$	$10^{13} \Omega$	$10^{12} \Omega$	$10^{12} \Omega$	$10^{13} \Omega$	$10^{13} \Omega$	$10^{13} \Omega$

L'analyse de standards de 3 et 5 ng a été effectuée avec cette méthode. L'intensité moyenne du signal en ^{149}Sm se situe entre 21 et 44 mV sur les standards. Les erreurs-types et les écart-types pour les standards analysés avec les amplificateurs $10^{13} \Omega$ sont plus importants qu'avec les amplificateurs $10^{11} \Omega$ en général (Figure 3. 18). Cependant, en prenant en compte que les quantités de Sm analysées en $10^{13} \Omega$ sont sensiblement plus faibles que celles mesurées avec les amplificateurs $10^{11} \Omega$ et que les erreurs ont tendance à s'accroître exponentiellement plus les signaux mesurés sont faibles, les amplificateurs $10^{13} \Omega$ semblent intéressants. Le gain de précision avec ces amplificateurs est notable en particulier sur le rapport $^{148}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$. Les leachates des chondrites à enstatite (voir chapitre 4) ont été presque en totalité mesurés avec cette méthode du fait de leur masse très faible entre 1 et 5 ng. Les erreurs théoriques calculées pour les standards mesurés avec cette méthode sont similaires à celles pour la méthode utilisant les amplificateurs $10^{11} \Omega$, sauf pour le $\mu^{144}\text{Sm}$ pour lequel les erreurs semblent significativement plus importantes (Figure 3. 15). L'origine de ces variations est probablement liée au rapport signal sur bruit défavorable pour le ^{144}Sm .

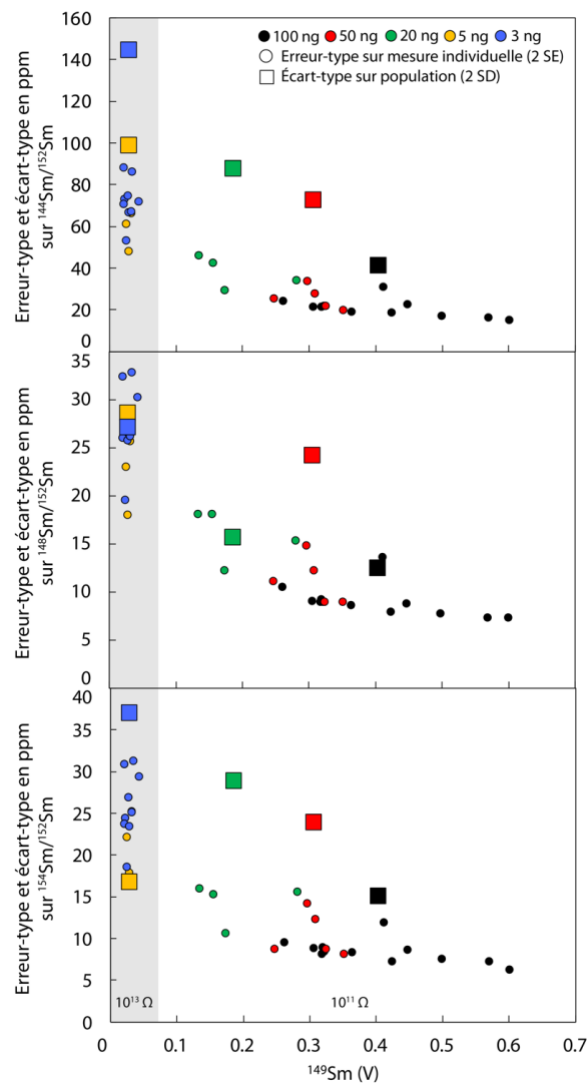


Figure 3. 18 : Erreur-type ($2 \times \text{SE}$) et écart-type ($2 \times \text{SD}$) des analyses répétées de standard synthétique Sm en différentes quantités pour les rapports $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$, $^{148}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ et $^{154}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$. Les cercles pleins sont les erreurs-types sur des mesures individuelles et les carrés les écart-types correspondant à chaque gamme de masses de Sm déposées.

3.3.5 Analyse de la composition isotopique du Cr par TIMS

Le chrome a été analysé uniquement pour les leachates de chondrites (chapitre 5). Une méthode a été développée pour obtenir des analyses précises notamment sur le rapport $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$. Le chrome est un élément de transition qui comporte ainsi des interférences isobariques avec éléments majeurs. La séparation chimique doit donc être optimale pour l'analyse de haute précision. De manière générale, le chargement et le chauffage suivent les méthodes établies par Bonnand et al. (2016) et Trinquier et al. (2008).

Le chrome a un potentiel de première ionisation très élevé comparé à la fonction de travail du filament en Rhénium (Re), ce qui rend son ionisation très difficile. L'utilisation d'un activateur est donc nécessaire pour des mesures précises. La méthode utilisée est issue des études de Birck et Allègre (1984, 1985, 1988) et est décrite plus précisément par Trinquier et al. (2008). Le mélange de poudre de silice et d'acide borique permet la formation d'un verre à haute température avec un filament simple en Re produisant une émission de signal de chrome intense et stable.

Après séparation sur colonnes, les échantillons de Cr sont repris en HNO_3 2 M pour l'analyse des rendements, puis évaporés. Afin de détruire la matière organique, issue de la résine, qui empêche une bonne émission du Cr au TIMS, les échantillons sont repris dans un mélange de 50 μL de HNO_3 14 M et 50 μL de H_2O_2 30 % puis évaporés à 60 °C pendant une nuit. L'échantillon est chargé en HCl 6 M, puis l'activateur est déposé sur le dépôt et séché à basse température. Le dépôt est finalement « flashé » pendant une seconde. Le chauffage de l'échantillon se fait de manière progressive à des vitesses de chauffage plus faibles que Trinquier et al. (2008) afin de maintenir un signal stable autour de 10 V sur la masse ^{52}Cr en moyenne. Le faisceau d'ion est focalisé et une série de centrages de pic est effectuée pour la méthode multi-statique. L'acquisition des données est ensuite lancée, avec une mesure des lignes de base de 60 secondes entre tous les blocs et des centrages de pic accompagnés d'une focalisation tous les neuf blocs.

Une méthode multi-statique a été développée afin d'obtenir des analyses plus reproductibles qu'une méthode statique. Elle consiste en trois lignes avec des temps d'intégration de 8.389 s et des temps de repos de l'aimant de 3 s. L'analyse se compose généralement de 27 blocs de 20 cycles, soit 540 cycles au total. La configuration de cages est la suivante :

Tableau 3. 7 : Configuration de la méthode multi-statique du Cr.

Cages	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Ligne 1		^{49}Ti	^{50}Cr	^{51}V	^{52}Cr	^{53}Cr	^{54}Cr	^{55}Mn	
Ligne 2	^{49}Ti	^{50}Cr	^{51}V	^{52}Cr	^{53}Cr	^{54}Cr	^{55}Mn	^{56}Fe	
Ligne 3			^{49}Ti	^{50}Cr	^{51}V	^{52}Cr	^{53}Cr	^{54}Cr	^{55}Mn

Le principe est similaire à la méthode de Trinquier et al. (2008), avec le calcul des rapports normalisés indépendamment pour chaque ligne, puis la moyenne des trois rapports obtenus pour chaque cycle est calculée. Les rapports isotopiques sont normalisés à la valeur $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr} = 0.051859$ (Shields et al., 1966). On obtient ainsi 540 rapports pour lesquels la moyenne est calculée et correspond à la composition isotopique de l'échantillon. Un calcul de manière dynamique est possible pour les deux rapports mais Qin et al. (2010) ont montré qu'elle est moins reproductible que la méthode multi-statique. Les corrections d'interférences ne sont pas nécessaires pour Ti et V mais sont significatives pour le Fe. La contribution en Fe est variable et semble provenir du Parafilm utilisé pour faire des barrières au dépôt sur le filament. Le rapport $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ est ainsi corrigé de l'abondance du ^{54}Fe avec le signal mesuré pour ^{56}Fe (H3) sur la ligne 2 et extrapolé pour les lignes 1 et 3. Les corrections sur ce rapport sont de l'ordre de quelques parties par million car le rapport $^{56}\text{Fe}/^{52}\text{Cr}$ d'une analyse est généralement de l'ordre de 10^{-6} pour une analyse et ne génère pas d'erreur significative même pour des rapports autour de 10^{-4} (Trinquier et al., 2008).

Les analyses de la composition isotopique du Cr sont compliquées par la présence d'un fractionnement indépendant de la masse non corrigé qui affecte significativement la reproductibilité. Ainsi, pour un standard NBS 979 mesuré avec une intensité moyenne de 10 V sur le ^{52}Cr , l'erreur standard (2 SE) est d'environ 2.5 ppm pour le rapport $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ et 5.0 ppm pour le rapport $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$, tandis que la reproductibilité est de 6.1 ppm et 12.8 ppm respectivement ($n = 17$). Cette tendance a été interprétée comme un fractionnement du Cr entre les deux espèces de chlorures dans la première étape de séparation sur résine cationique (Trinquier et al., 2008) ou comme un fractionnement du Cr entre les espèces ioniques Cr^+ et CrO^+ lors de l'évaporation sur le filament au TIMS (Bourdon et Fitoussi, 2020). Plusieurs aliquotes du standard NBS 979 ont été passées par la procédure de séparation chimique et se placent sur la tendance générale définie par l'effet de décalage du champ nucléaire ou « nuclear field shift effect » (comme les études de Trinquier et al., 2009 et Bourdon et Fitoussi, 2020) mais à des valeurs plus élevées que les standards sans chimie (Figure 3. 19). Ce « nuclear field shift effect » est lié à la distribution des nucléons dans le noyau et leur interaction avec les électrons qui produit des variations dans le rayon du noyau. Ces dernières produisent un fractionnement indépendant de la masse (Fujii et al., 2006). Ce type de fractionnement a été observé dans certaines méthodes de séparation chimiques (Saji et al., 2016 ; Garçon et al., 2018) ainsi que dans des objets naturels, les inclusions de type FUN (Fractionated and Unknown Nuclear effects ; Fujii et al., 2006). Il est ainsi possible que les deux processus invoqués précédemment aient lieu pour expliquer le fractionnement indépendant de la masse observé.

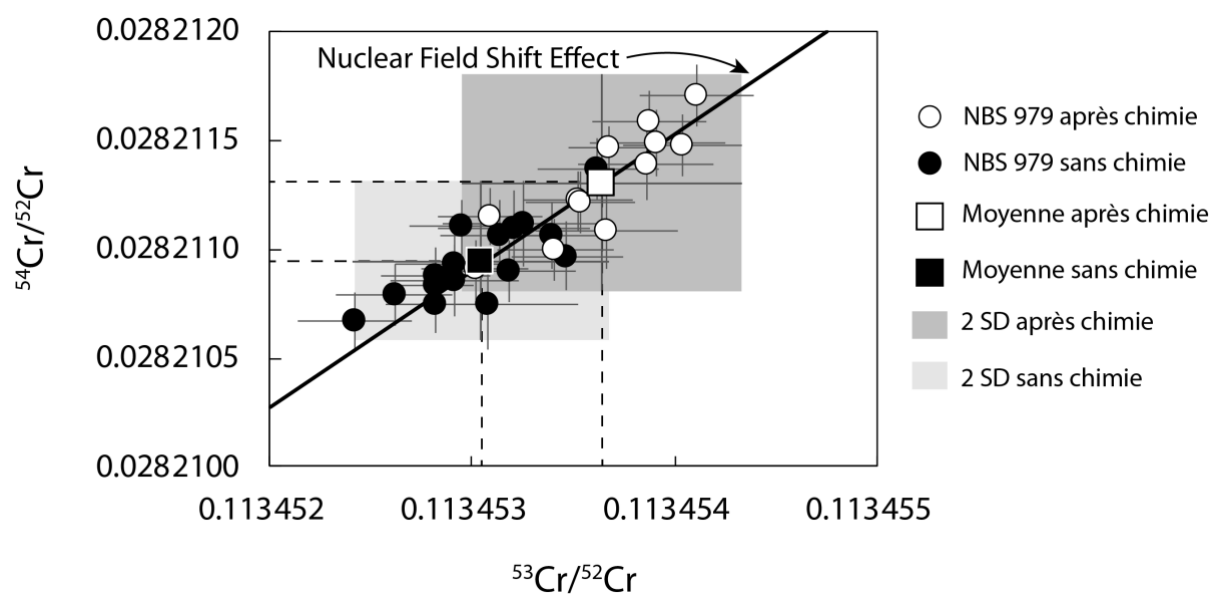


Figure 3. 19 : Diagramme $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ - $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ pour la composition des standards synthétiques NBS 979 ayant subi la procédure de séparation chimique ($n = 12$) ou non ($n = 17$). Ces standards ont été analysés au cours de la même session et dans des conditions similaires. Chaque point correspond à une unique mesure sur un seul filament, avec les erreurs internes (2 SE) représentés pour les mesures individuelles. Les moyennes sont représentées avec des carrés et les carrés en nuances de gris correspondent à la reproductibilité pour les deux types de standards. L'effet du « nuclear field shift » est calculé suivant l'équation de Fujii et al. (2006) avec les masses des isotopes de Wang et al. (2017) et des rayons de charge du noyau de Fricke et Heilig (2004).

Tableau 3. 8 : Composition isotopique en Cr des standards NBS 979. Une série de 12 standards a subi la procédure de séparation chimique, tandis que 17 standards ont été analysés sans purification préalable. Les erreurs sont reportées sous la forme d'erreurs type absolues (SE) ou relatives (RSE) pour les analyses individuelles ou d'erreurs standard (absolues et relatives) pour les moyennes.

Après chimie	Barillet	I ⁵² Cr (V)	⁵³ Cr/ ⁵² Cr	2 × SE	2 × RSE	⁵⁴ Cr/ ⁵² Cr	2 × SE	2 × RSE	⁵⁰ Cr/ ⁵² Cr	n	Masse Cr (ng)
NBS 979 chimie #1	B20200831	10.6	0.1134541	0.0000003	2.5	0.0282117	0.0000001	5.0	0.05225	540	1000
NBS 979 chimie #2	B20200831	11.0	0.1134537	0.0000002	1.7	0.0282115	0.0000001	3.5	0.05224	1080	1000
NBS 979 chimie #3	B20200831	9.7	0.1134539	0.0000003	2.9	0.0282114	0.0000002	5.8	0.05222	440	1000
NBS 979 chimie #4	B20200831	11.5	0.1134534	0.0000003	2.5	0.0282110	0.0000001	5.0	0.05230	540	1000
NBS 979 chimie #5	B20200904	11.4	0.1134535	0.0000003	2.4	0.0282112	0.0000001	4.7	0.05227	540	1000
NBS 979 chimie #6	B20200904	9.3	0.1134537	0.0000004	3.1	0.0282111	0.0000002	6.3	0.05230	360	1000
NBS 979 chimie #7	B20200904	9.2	0.1134539	0.0000003	2.9	0.0282115	0.0000002	5.5	0.05226	460	1000
NBS 979 chimie #8	B20200904	10.9	0.1134539	0.0000003	2.5	0.0282116	0.0000001	5.0	0.05229	540	1000
NBS 979 chimie #9	B20200917	12.4	0.1134531	0.0000003	2.3	0.0282111	0.0000001	4.7	0.05231	540	600
NBS 979 chimie #10	B20200917	11.8	0.1134530	0.0000003	2.3	0.0282109	0.0000001	4.8	0.05229	540	600
NBS 979 chimie #11	B20200917	10.5	0.1134535	0.0000003	2.4	0.0282112	0.0000001	5.0	0.05227	540	600
NBS 979 chimie #12	B20200917	10.3	0.1134540	0.0000003	2.6	0.0282115	0.0000001	5.2	0.05224	540	600
Moyenne			0.1134536	0.0000007	6.1	0.0282113	0.0000005	17.6			
Sans chimie	Barillet	I ⁵² Cr (V)	⁵³ Cr/ ⁵² Cr	2 × SE	2 × RSE	⁵⁴ Cr/ ⁵² Cr	2 × SE	2 × RSE	⁵⁰ Cr/ ⁵² Cr	n	Masse Cr (ng)
NBS 979 #1	B20200812	9.7	0.1134529	0.0000003	2.8	0.0282109	0.0000002	5.9	0.05218	540	1000
NBS 979 #2	B20200812	10.8	0.1134536	0.0000003	2.6	0.0282114	0.0000001	5.1	0.05220	540	1000
NBS 979 #3	B20200812	11.2	0.1134524	0.0000003	2.5	0.0282107	0.0000001	4.9	0.05227	540	1000
NBS 979 #4	B20200812	9.8	0.1134534	0.0000003	2.5	0.0282111	0.0000002	5.4	0.05229	540	1000
NBS 979 #5	B20200812	12.5	0.1134530	0.0000003	2.3	0.0282111	0.0000001	4.5	0.05227	540	1000
NBS 979 #6	B20200826	10.3	0.1134532	0.0000004	3.3	0.0282111	0.0000002	6.1	0.05221	440	400
NBS 979 #7	B20200826	10.6	0.1134532	0.0000003	2.9	0.0282109	0.0000001	5.0	0.05230	540	400
NBS 979 #8	B20200826	9.7	0.1134529	0.0000003	2.6	0.0282109	0.0000001	5.2	0.05222	540	400
NBS 979 #9	B20200831	9.6	0.1134535	0.0000003	2.5	0.0282110	0.0000002	5.5	0.05232	540	1000
NBS 979 #11	B20200909	10.6	0.1134526	0.0000003	2.5	0.0282108	0.0000001	5.0	0.05231	540	1000
NBS 979 #12	B20200917	9.9	0.1134531	0.0000003	2.6	0.0282111	0.0000002	5.5	0.05221	540	1000
NBS 979 #13	B20200922	8.6	0.1134531	0.0000004	3.9	0.0282107	0.0000002	7.6	0.05217	300	1000
NBS 979 #14	B20200922	9.8	0.1134533	0.0000004	3.5	0.0282111	0.0000002	7.0	0.05221	300	1000
NBS 979 #15	B20200925	12.0	0.1134528	0.0000002	1.7	0.0282108	0.0000001	3.3	0.05231	1080	1000
NBS 979 #16	B20201002	12.1	0.1134528	0.0000003	2.2	0.0282107	0.0000001	4.7	0.05236	540	1000
NBS 979 #17	B20201002	11.7	0.1134528	0.0000003	2.4	0.0282109	0.0000001	4.9	0.05232	540	1000
Moyenne			0.1134530	0.0000006	5.6	0.0282109	0.0000004	12.8			

3.3.6 Analyse par dilution isotopique des systèmes Sm-Nd par MC-ICP-MS

Les rapports Sm/Nd ont été déterminés précisément pour certaines études à l'aide de la technique de la dilution isotopique. Cette technique consiste à ajouter un traceur isotopique sur un isotope moins concentré d'un des éléments d'intérêt. Sachant les masses précises du traceur ajouté et de l'échantillon, la composition isotopique exacte du traceur ainsi que la composition isotopique du mélange échantillon-traceur, on peut calculer la concentration de l'élément. Cette technique est sensiblement plus précise que les mesures de concentrations avec calibration externe à l'ICP-MS présentées dans la partie 3.3.1.

Le traceur utilisé est une solution mixte de ^{149}Sm - ^{150}Nd pesée précisément et ajoutée dans l'échantillon dissout. La solution est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes puis au moins 12 heures à 110°C pour homogénéisation. L'échantillon est ensuite séché puis repris en solution pour la purification et analyse des solutions mono-élémentaires au MC-ICP-MS. Les méthodes sont détaillées dans Bouvier et al. (2008), Bouvier et Boyet (2016) et Boyet et al. (2018).

Les échantillons de REE, de 3 à 57 ng, sont repris avec une solution de HNO_3 0.05 M. Le désolvateur est systématiquement utilisé pour améliorer la sensibilité et le taux d'oxydes, avec un flux d'Ar et N_2 . Les analyses se caractérisent par un bloc de 30 à 60 cycles de 8 secondes d'intégration. Les échantillons très peu concentrés sont analysés manuellement en 30 cycles, avec une dilution optimisée pour maximiser l'intensité du signal.

Pour les analyses de Nd, le standard JNdi-1 est mesuré tous les trois échantillons. De plus, la distance de la torche doit être ajustée en utilisant le cône écreteur « X » pour avoir l'intensité désirée. Cette géométrie des cônes affecte les rapports isotopiques du Nd qui sont sensiblement différents des mesures sur TIMS par exemple. Les échantillons sont ainsi normalisés à la valeur du JNdi-1 de Garçon et al. (2018) mesurés par TIMS. Les rapports isotopiques sont corrigés du fractionnement de masse par une loi exponentielle avec le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$.

Concernant le Sm, les mesures se font en 30 cycles car la précision nécessaire pour la dilution isotopique n'est pas la même que celle nécessaire pour l'analyse précise du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Le Sm est corrigé du fractionnement de masse avec le rapport $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm} = 0.56081$.

Chapitre 4 : Composition hétérogène des matériaux du disque protoplanétaire

1. Résumé de l'étude

Les anomalies nucléosynthétiques de différentes intensités mesurées dans les chondrites sont nécessairement liées à l'existence de phases de compositions isotopiques différentes et originellement externes au système solaire. La technique du lessivage à l'acide (ou *step leaching*) a été choisie afin d'étudier plus en détail cette hétérogénéité. Cette étude a pour origine l'observation d'une différence dans les anomalies nucléosynthétiques en $\mu^{142}\text{Nd}$ entre les chondrites EL3 et les autres chondrites à enstatite. Notamment, un fragment rare de type EL3 numéroté MS-177 de la chute de l'oreilite polymictite Almahata Sitta (Bischoff et al., 2010 ; Weyrauch et al., 2018) a été analysé pendant mon stage de recherche de Master 2 (vendeur privé M. Siegfried Haberer). Les résultats sont publiés dans Boyet et al. (2018, Annexe 1). Les EL3 ont une composition isotopique en $\mu^{142}\text{Nd}$ terrestre tandis que les EH3 sont beaucoup plus variables et tendent à avoir des déficits en $\mu^{142}\text{Nd}$ par rapport à la Terre (Boyet et al., 2018). De plus, ces deux types de chondrites sont composées d'objets relativement différents dont les origines sont débattues. Certains auteurs prônent une origine des composants par condensation tandis que d'autres insistent sur les processus de fusion et d'échange entre les phases liquides et gazeuses. Pour ce projet, j'ai dissous par étape (*step leaching*) une poudre de MS-177 afin de pouvoir dater cet échantillon et étudier sa composition nucléosynthétique. Cependant, la datation s'est révélée infructueuse. De plus, les très faibles quantités de Nd n'ont pas permis d'aliquoter toutes les leachates pour l'étude des anomalies nucléosynthétiques du Nd au TIMS.

L'étude des *leaching* des chondrites à enstatite présentée dans ce chapitre s'est déroulée dans la continuité de mon projet de M2 et de l'étude publiée par Boyet et Gannoun (2013). L'objectif est de comparer les compositions des chondrites EH3 et EL3 ainsi qu'une chondrite ordinaire et d'évaluer la variabilité des compositions dans le réservoir non-carboné qui pourrait expliquer les variations entre les groupes de chondrites. De plus, j'ai séparé différentes fractions de la chondrite EH3 Sahara 97158 et des chondrites de la chondrite ordinaire NWA 8007 afin de préciser la localisation des phases porteuses des anomalies. L'isolation de la matrice n'a pas été concluante. Un autre objectif de cette étude est d'analyser la composition isotopique en Sm des leachates de chondrites à enstatite et notamment du rapport $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ indiquant la contribution en processus *p*. Pour cela, des développements ont été effectués pour analyser la composition isotopique en Nd et Sm de petites quantités (< 10 ng) avec les amplificateurs de $10^{13} \Omega$ installés sur le TIMS Triton Plus du LMV (voir chapitre 3).

Chapitre 4 : Composition hétérogène des matériaux du disque protoplanétaire

Les compositions isotopiques en Nd et Sm des leachates sont en accord avec les études précédentes de Qin et al. (2011) et Boyet et Gannoun (2013) avec cependant une amplitude des anomalies plus faible. Les leachates s'alignent sur des droites de mélange de processus s et r en Nd et du Sm. Les leachates obtenus avec des acides concentrés présentent des anomalies déviant de l'ordre de la centaine de parties par million de la valeur terrestre, tandis que le premier leachate est lui de plus faible amplitude mais avec des anomalies positives pour les isotopes stables et négatives pour le $\mu^{142}\text{Nd}$. Un modèle de bilan de masse est effectué entre un pôle de processus s calculé à partir des grains présolaire SiC et un autre pôle complémentaire pour déterminer si la seule présence de SiC est nécessaire pour créer les anomalies présentes dans les leachates. Les résultats du modèle sont cohérents avec les compositions des grains présolaires SiC ainsi que les compositions des leachates. Ainsi, la variabilité observée dans ces derniers est expliquée avec un unique pôle de composition extrême, les grains présolaires SiC, et un autre pôle correspondant au reste des composants de la chondrite, et donc uniquement liée au processus s . Les régressions obtenues à partir des compositions isotopiques des leachates permettent d'estimer que la composition en $\mu^{142}\text{Nd}$ de la Terre correspond bien à des anomalies nucléosynthétiques. De plus, nous estimons une proportion de processus p sur le ^{142}Nd négligeable, cohérente avec les 2 à 4 % proposés par les modèles astrophysiques.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article scientifique.

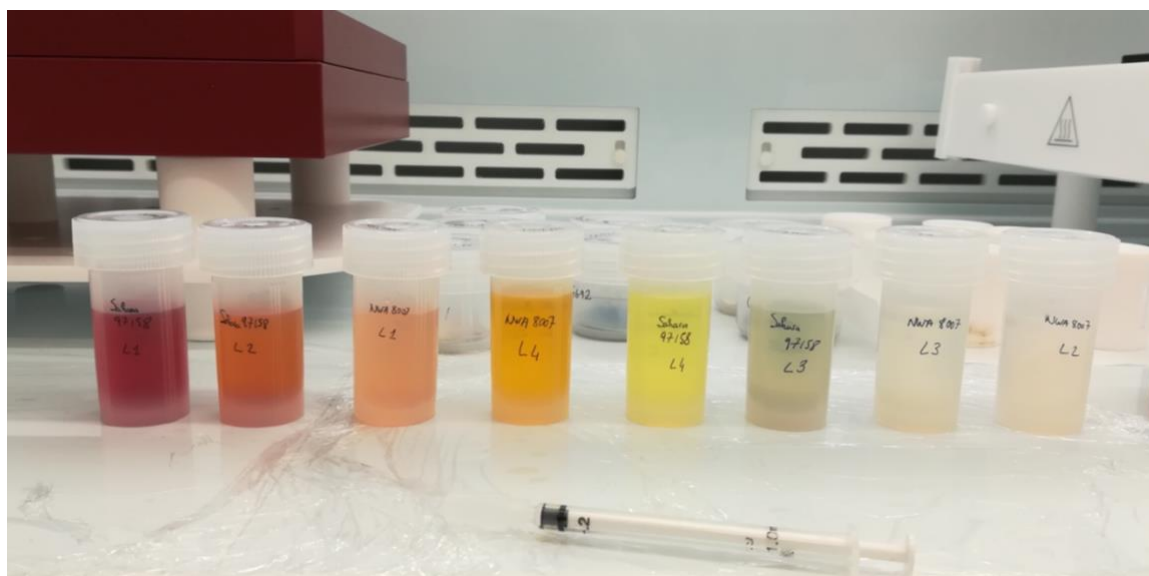


Figure 4. 1 : Étalage de couleurs des solutions acides de leachates de chondrites.

Deciphering Nd and Sm isotope composition in chondrites

Paul Frossard¹, Maud Boyet¹, Audrey Bouvier^{2,3}, Tahar Hammouda¹, Pierre Bonnand¹, Delphine Auclair¹

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France

² Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Germany

³ Department of Earth Sciences, University of Western Ontario, Canada

*Corresponding author: paul.frossard@uca.fr

Manuscript in preparation

1. Introduction

Terrestrial planets formed over more than 4.5 billion years of evolution from accretion of protoplanetary disk materials to giant impacts and late accretion. Their composition reflects their building blocks that formed within the protoplanetary disk. The latter can be probed with meteorites as remnants of these early stages of the solar system. The potential building blocks of terrestrial planets have been investigated through their chemical composition (e.g. Allègre et al., 1995; Lodders et al., 2000; Javoy et al., 2010; Palme and O'Neill, 2014) and their isotope composition (e.g. Clayton and Mayeda, 1996; Dauphas et al., 2014; Carlson et al., 2018). Indeed, small isotope variations related to nucleosynthetic processes (hereafter referred to as nucleosynthetic anomalies) in bulk meteorites have been identified in the past twenty years for heavy elements (see Dauphas and Schauble, 2016 and Qin and Carlson, 2016 for recent reviews). The isotope composition of terrestrial planets corresponds to the average of all materials that has been accreted and some authors have used nucleosynthetic anomalies to guess the most likely building blocks assuming that meteorites represent these materials (e.g. Warren, 2011; Fitoussi and Bourdon, 2016; Dauphas, 2017; Liebske and Khan, 2019). Earth's isotope composition is best explained with a major contribution of enstatite chondrites among building blocks (Javoy et al., 2010; Dauphas, 2017; Greenwood et al., 2018; Boyet et al., 2018; Liebske and Khan, 2019). However, the Earth has an endmember composition for some isotope systematics that contradict the enstatite chondrite Earth model. These systematics (particularly for Ti, Mo and Nd) suggest that Earth is made of material from the inner solar system that is still unsampled by the meteorites found in our collections (Zhang et al., 2012; Burkhardt et al., 2011, 2016; Render et al., 2017; Fischer-Gödde et al., 2020; Mezger et al., 2020).

Neodymium is the centre of some debate on the origin of the difference in the isotope composition between the Earth and chondrites because of the contribution of the decay of the extinct radionuclide ^{146}Sm on ^{142}Nd (half-life ~ 103 My). Boyet and Carlson (2005) first identified this distinct composition and attributed the difference on the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio to an early differentiation on Earth and the existence of a hidden reservoir with subchondritic Sm/Nd. Since 2005, many studies have found that nucleosynthetic anomalies

explained partially or totally the variation on the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio (Andreasen and Sharma, 2006; Carlson et al., 2007; Gannoun et al., 2011; Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016; Fukai et al., 2017, 2019; Boyet et al., 2018; Saji et al., 2020). These nucleosynthetic anomalies are due to variation in three nucleosynthetic processes with regard to Rare earth elements (REE) and elements above the iron peak group. Most of the variation observed in chondrites corresponds essentially to s -process variation in meteorites (Qin and Carlson, 2016). The source of these anomalies lies in chondrites themselves in minute grains of exotic nature that formed before the solar system, did not experience intense recycling and kept their distinct composition. These presolar grains are sub-micrometer-sized grains, usually identified with their very different isotope composition with percent variation from the solar composition. Most of them are identified as diamond, graphite, silicates, oxides and carbides (e.g. Lewis et al., 1987; Lodders and Amari, 2005; Nguyen et al., 2004; Zinner et al., 2014). Their compositions are highly variable and are related to their stellar formation environments. Silicon carbides (SiC) are the most characterised grains and are thought to form in Asymptotic Giant Branch stars because of their strong s -process signature (Zinner, 2014). SiC contain significant amounts of trace elements and their isotope composition has been determined for a number of elements including Nd and Sm in bulk SiC separates (Zinner et al., 1991; Hoppe and Ott, 1997; Yin et al., 2006), but not on single grains. Such analyses are challenging and even with very large isotope variations, analytical errors are significant.

An alternative to characterise anomalous endmembers is the sequential dissolution. This technique is used to separate different components of a ground meteorite with their ability to dissolve in acids with increasing strength. This method is particularly useful for unequilibrated chondrites (type 1 to 3) that are composed of various mineral phases too small in size to be mechanically separated. This method has been used for the study of many elements since the pioneering study of Rotaru et al. (1992) on Cr isotopes. For most elements, residues display very large isotopic anomalies, consistent with the refractory nature of stellar condensates. The leachates and residue isotopic compositions have been generally interpreted as a mixing of different end-members, principally s -process but also r -process and p -process enriched components (e.g. Dauphas et al., 2002; Schönbachler et al., 2005; Reisberg et al., 2009; Qin et al., 2011; Qin and Carlson, 2016). Qin et al. (2011) characterised Cr, Sr, Ba, Nd, Sm, and Hf isotope composition in leachates of Murchison (CM2) and QUE 97008 (L3.05) chondrites and evidenced the predominant role of s -process signature for Nd and Sm systematics. Indeed, the leachate Nd and Sm isotope compositions display anomalies up to hundreds of parts per million (compared to the terrestrial composition) in the residual fractions dissolved with concentrated HF and HNO₃ under high pressure and temperature in Parr bombs. Boyet and Gannoun (2013) expanded Qin et al.'s work by measuring the Nd isotope composition of leachates on EH enstatite chondrites that display even higher anomalies in residues. Comparison of Nd and Sm isotope composition of leachates suggests a 7-9 % contribution of p -process for ^{142}Nd (Qin et al., 2011). Despite similar trends in leachates from carbonaceous, ordinary and enstatite chondrites, Boyet and Gannoun (2013) reported slightly different slopes in ^{142}Nd - ^{148}Nd diagrams for enstatite and carbonaceous chondrites leachates. They showed that the different chondritic reservoirs contain SiC with different compositions, as evidenced by in-situ Mo isotopic compositions for instance (Stephan et al., 2019).

In this study, we present new high precision Nd and Sm isotope composition on leaching experiments on Sahara 97158 (EH3) and PCA 91020 (EL3) chondrites as well as NWA 8007 (L3.2) ordinary chondrite. Furthermore, magnetic separation was carried out on Sahara 97158 in order to tentatively discriminate chondrules and non-magnetic components from metal-sulphide nodules and magnetic components. Additionally, a large chondrule and pooled chondrules were separated from NWA 8007. The aim of the present study is to characterise the EL3 chondrite components and seek the source of the different nucleosynthetic anomalies between EH (and EL5-6) and EL3 identified by Boyet et al. (2018). Separates from the EH3 chondrites may also provide information on the location of the anomalous carriers. The comprehensive set of leachates from non-carbonaceous chondrites and carbonaceous chondrites is investigated in details to (1) identify the different anomalous components in chondrites and nucleosynthetic processes associated; (2) define precise regression lines corresponding to the mixing of different nucleosynthetic components and (3) refine the nucleosynthetic contribution on $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and especially the *p*-process contribution, taking into account the CAI contribution in carbonaceous chondrites.

2. Methods

Two enstatite and one ordinary chondrites were selected for the study: EH3 Sahara 97158 and EL3 PCA 91020 as unequilibrated samples of the two enstatite chondrite (EC) groups. NWA 8007 (L3.2) was selected due to its low petrologic type of 3.2, based on chromium content in olivine, and the presence of large chondrules (Ruzicka et al., 2015; Grossman and Brearley, 2005).

2.1 Sample preparation and separation

Sample separation was carried out under clean lab conditions at University of Western Ontario. Chondrules from NWA 8007 were extracted from the slab by gently crushing the meteorite slab in an agate mortar and subsequent handpicking under microscope. Many small chondrules were grouped to obtain a fraction totalling 231 mg. This fraction contains whole chondrules, fragments of chondrules, and some matrix attached to the chondrules that could not be removed. One individual chondrule, identified as C8 and weighing 244 mg, from which matrix was removed with dental tools was analysed individually.

Components from the EH3 chondrite Sahara 97158 were also separated after gentle crushing. Due to the stiff nature of enstatite chondrites, the small chondrule size in EH3 and limited REE content, it was not possible to isolate chondrules for REE isotope analyses. Instead, a magnetic separation was performed using a hand magnet. Four fractions were isolated: non-magnetic (NM), strongly magnetic (Mag) and two mildly magnetic fractions (MM #1 and MM #2). Fragments or whole chondrules that could be isolated under the microscope were included in the non-magnetic fraction. Similarly, metal-sulphide nodules have been added to the magnetic fraction. All non-metallic separates were powdered before acid digestion.

NWA 8007 chondrules and Sahara 97158 fractions were dissolved in a mixture of concentrated HF and HNO₃ (3:1) on a hot plate at 110°C for 5 to 7 days, followed by a step in HClO₄ at 135°C to 180°C. The samples were dried down and taken up in HCl two times. Chondrules fractions from NWA 8007 was

dissolved with a similar procedure in a mixture of HF-HNO₃ in Parr bomb vessels at 155°C for 5 days (see Bouvier and Boyet, 2016 for details).

2.2 Leaching procedure

In addition to the separation of some meteorite constituents, a leaching procedure was performed on powder aliquots of 1.2, 1.5 and 1.5 g of Sahara 97158, PCA 91020 and NWA 8007, respectively. Fifteen millilitres of various acid solutions were poured onto powders in 60 mL Savillex PTFE beakers to maximise the reaction with a large surface in contact of the hotplate and also to prevent clogging of the powder. The leaching procedure was adapted from that of Boyet and Gannoun (2013). Indeed, the rare-earth elements (REE) are not distributed in the same mineral phases in enstatite and ordinary chondrites. Oldhamite for example concentrates 50 to 80% of the rare-earth elements in EC and is very easily dissolved whereas silicates in ordinary chondrites dominate the REE budget and require more steps using concentrated acids (Boyet and Gannoun, 2013; Qin et al., 2011). The leaching procedure is reported in the Table 1. Sahara 97158 and NWA 8007 were sequentially leached in the same manner in six steps, the last being in a mixture of concentrated HF and HNO₃ in Parr bombs. The EL3 chondrite PCA 91020 was processed with a slight modification to the protocol to further isolate the most refractory grains. The sixth step was performed on a hot plate at 120°C and a final dissolution of the residue was performed in a Parr bomb. Furthermore, residues isolated after dissolution in HF-HNO₃ at 110°C for 5 to 7 days on Sahara 97158 (R2) and Allende (R) were also dissolved in Parr bomb to compare with the leaching data.

Table 1: Sequential dissolution procedure used in this study.

Step #	1	2	3	4	5	6 ^a	7 ^c
Reagent	Acetic acid	HNO ₃	HNO ₃	HCl	HCl-HNO ₃	HF-HNO ₃	HF-HNO ₃
Molarity	0.5 M	0.5 M	4 M	6 M	6 M – 15 M (2 :1)	28 M – 15 M (2 :1)	28 M – 15 M (2 :1)
Temperature	Ambient	Ambient	40°C	60°C	120°C	150°C ^b /120°C ^c	150°C
Duration	24 h	24 h	72 h	48 h	48 h	96 h ^b / 48 h ^c	96 h
Digestion vessel	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Savillex	Parr bomb ^b / Savillex ^c	Parr bomb

^a The procedure differs between Sahara 97158, NWA 8007 and PCA 91020 for step 6.

^b Procedure for Sahara 97158 and NWA 8007.

^c Procedure for PCA 91020.

Two aliquots of 1 to 2 % were dedicated to trace elements and Cr isotope analyses, the remainder was used for REE isotope analysis. Trace elements concentrations were obtained using an Agilent 7500 Q-ICP-MS at Laboratoire Magmas et Volcans. Aliquots were evaporated to dryness and uptaken in 1.5 mL of a 0.5 M HNO₃-0.1 M HF solution. Concentrations were calibrated using external multielement synthetic standards of 0.05 ppb, 0.1 ppb, 0.5 ppb, 1 ppb, 10 ppb concentrations. Boyet and Gannoun (2013) already reported trace element composition of EC leachates with a similar procedure and with larger aliquots. Expecting very low amounts of REE, very small aliquots were used for trace elements determination to optimise the Nd

and Sm isotope analyses. Trace element contents of the leachates are therefore qualitative and not of high precision, even if the precision determined with BCR-2 standard is around 5 % for REE.

2.3 REE separation

The chromatographic method used for this study involves ion exchange resin chromatography using AG1-X8 and AG50W-X8 resins to separate the matrix elements from REE and liquid-liquid chromatographic extraction methods using LN-resin for separating the REE. Iron was separated from the matrix using the AG1-X8 resin (20 mL in a Biorad column) in order to reduce the number of passes in AG50W-X8 resin columns where REE are isolated. In order to remove Fe from the matrix, the sample is loaded in 6 M HCl : 0.05 M HF and matrix is eluted using this acid mixture while Fe sticks to the resin and is discarded using 1 M HF. The separation of REE from the remaining major and trace elements is performed using a well-established method using AG 50W-X8 resin, described in Bouvier and Boyet (2016) adapted to a column with 20 mL of resin. Trivalent rare-earths are then separated from Ce using the oxidation method with NaBrO₃, and further purified using AG50W-X8 resin (Tazoe et al., 2007; Bonnand et al., 2019). The rare-earths are then separated using quartz columns filled with LN-resin in hydrochloric acid (HCl) medium. After separation and evaporation, all purified fractions were taken up 2 to 3 times in a mixture of concentrated HNO₃ and HCl to remove organics before analysis.

2.4 REE isotope analysis

Neodymium and Sm isotopes were measured by thermal ionization mass spectrometry using a Triton Plus instrument in Laboratoire Magmas et Volcans (LMV). The samples were loaded on outgassed zone-refined Re filaments in 2 M HCl with 0.3 µL of 0.5 M H₃PO₄ for Nd and in 2 M HNO₃ for Sm.

The method developed by Garçon et al. (2018) was used to analyse samples with more than 150 ng of Nd, whereas samples with lower Nd content were analysed with a static method described in Boyet et al. (2018). For both methods, a 10¹¹ Ω amplifier was affected to all detectors and the integration time was set to 8.4 seconds. Nd isotope compositions are corrected for instrumental mass fractionation using an exponential law with $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Briefly, concerning the 4-line dynamic method, the axial cup is centred at masses 143, 145 (Main), 144 and 146 successively, using zoom optics for all, except the main line. The ratios calculated for each sample are an average of all dynamic ratios of every cycle. A cycle consists of three dynamic ratios for $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, two for $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, and one for $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Two sets of standards were used from this method and matched the amount of Nd analysed in samples, namely 200 ng and 750 ng. The reproducibility is expressed as 2 times the standard deviation on the individual run of the filaments (one run always corresponds to one filament). Reproducibilities on the ratios are the following: 5.5-9.9 ppm for $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 3.5-4.0 ppm for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 0.4-3.5 ppm for $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 3.7-5.5 ppm for $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and 13.9-19.2 ppm for $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. The details of the standards measured in dynamic mode are reported in Frossard et al. (submitted- Chapter 6).

Static measurements are carried out using a single line centred on ^{145}Nd . Interferences are monitored on mass 140 for Ce and 147 for Sm. Four sets of standards were analysed to cover the wide range of Nd contents in the leachates, namely 20 ng, 100 ng and 200 ng. Two sets of 20 ng standards were used because detectors were replaced between the two sessions. The reproducibilities of 100 and 200 ng range from 4.8-10 ppm for $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 6.4-9.1 ppm for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 2.1-5.5 ppm for $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 12-15 ppm for $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and 16-26 ppm for $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, whereas for 20 ng loads it ranges from 19-23 ppm for $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 18-19 ppm for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 16-35 ppm for $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 31-36 ppm for $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and 41-56 ppm for $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. The lower precision of standards with 20 ng loads is related to the low intensity of the signal of 7×10^{-12} A on ^{142}Nd for a small duration corresponding to 320 to 900 cycles (average of 510).

Samarium was analysed in static mode all the samples, following the method detailed by Bouvier and Boyet (2016). Due to bad chemical separation yields in a first set of samples including NWA 8007 leachates (excluding L5) and the first leachates of both Sahara 97158 and PCA 91020 could not be analysed. All the samples but leachates 6 of the three meteorites were analysed using ThermoScientific 10^{13} Ω resistors because of very low Sm content (< 10 ng). The method is similar to that of Bouvier and Boyet (2016) but all detectors were affected a 10^{13} Ω amplifier except those counting ^{149}Sm and ^{150}Sm to which 10^{12} Ω amplifiers were affected. Interferences are monitored on mass 146 for Nd and mass 156 for Gd (with 10^{13} Ω amplifier). Cycles correspond to 2 seconds of integration. Reproducibilities are calculated as 2 times the standard deviation on individual Sm measurements and correspond to 88-145 ppm for $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$, 16-27 ppm for $^{148}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$, 14-128 ppm for $^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$, 45-140 ppm for $^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ and 29-37 ppm for $^{154}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ for 20 ng loads with 10^{11} Ω resistors or 3 ng loads with 10^{11} Ω resistors respectively. Sm isotope compositions are corrected for instrumental mass fractionation using an exponential law with $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm} = 0.56081$.

Procedural blanks were measured to amount to 6 to 71 pg of Nd and 1 pg of Sm. Blank contributions are therefore negligible with respect to the errors associated with measurements, and sample compositions were not corrected for the blank contribution.

The Nd and Sm isotope compositions of the samples are expressed as deviation in parts per million from the JNdi-1 standard or Sm ICP standard measured in the same session and in similar loading and running conditions using the following equation : $\mu^i X = \left(\frac{{}^i X / {}^j X_{\text{sample}}}{{}^i X / {}^j X_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^6$, where i and j are isotopes of the element X .

Chapitre 4 : Composition hétérogène des matériaux du disque protoplanétaire

Table 2: Nd isotope composition of JNdi-1 synthetic standard, normalised to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Sessions correspond to static and dynamic measurements with various amount of Nd.

	^{142}Nd (V)	$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
#1	2.9	1.141816	0.000006	4.9	0.512097	0.000002	4.3	0.348400	0.000001	3.9	0.241577	0.000002	6.9	0.236447	0.000002	9.0	0.7218
#2	3.7	1.141815	0.000006	5.7	0.512099	0.000002	4.8	0.348400	0.000001	4.1	0.241575	0.000002	7.5	0.236446	0.000002	10.2	0.7225
#3	2.6	1.141820	0.000006	4.9	0.512096	0.000002	4.5	0.348399	0.000001	3.6	0.241578	0.000002	6.7	0.236449	0.000002	9.4	0.7223
#4	2.3	1.141821	0.000006	5.4	0.512100	0.000002	4.7	0.348400	0.000001	4.2	0.241576	0.000002	7.3	0.236448	0.000002	10.3	0.7216
#5	2.2	1.141826	0.000009	7.8	0.512099	0.000004	6.9	0.348400	0.000002	6.1	0.241575	0.000003	10.5	0.236448	0.000003	13.6	0.7215
#6	1.9	1.141830	0.000008	7.2	0.512099	0.000003	5.8	0.348401	0.000002	5.1	0.241575	0.000002	9.7	0.236449	0.000003	12.1	0.7223
#7	2.0	1.141817	0.000008	7.3	0.512098	0.000003	6.5	0.348400	0.000002	5.7	0.241576	0.000002	9.6	0.236447	0.000003	13.5	0.7222
#8	1.8	1.141826	0.000006	5.6	0.512098	0.000002	4.7	0.348400	0.000001	4.3	0.241575	0.000002	7.7	0.236446	0.000002	10.4	0.7221
#9	1.8	1.141823	0.000006	5.5	0.512098	0.000002	4.7	0.348399	0.000002	4.3	0.241575	0.000002	7.5	0.236449	0.000002	10.1	0.7217
#10	1.9	1.141818	0.000006	5.3	0.512099	0.000002	4.4	0.348401	0.000001	4.1	0.241577	0.000002	7.2	0.236451	0.000002	9.6	0.7222
#11	1.5	1.141817	0.000010	8.4	0.512099	0.000004	7.3	0.348398	0.000002	6.5	0.241574	0.000003	10.8	0.236449	0.000004	15.7	0.7223
#12	1.3	1.141827	0.000008	6.8	0.512097	0.000003	5.8	0.348401	0.000002	5.7	0.241577	0.000002	9.1	0.236453	0.000003	12.5	0.7227
#13	1.4	1.141833	0.000009	7.6	0.512103	0.000003	6.5	0.348401	0.000002	6.1	0.241573	0.000002	11.1	0.236450	0.000003	14.4	0.7220
JNdi-1 100 ng Static		1.141822	0.000011	10.0	0.512099	0.000003	6.4	0.348400	0.000002	5.5	0.241576	0.000003	11.6	0.236449	0.000004	15.9	0.7221
#1	0.7	1.141843	0.000015	13.0	0.512104	0.000006	11.8	0.348400	0.000004	11.4	0.241571	0.000004	18.3	0.236440	0.000006	24.5	0.7227
#2	0.5	1.141817	0.000022	18.9	0.512095	0.000008	16.6	0.348404	0.000005	15.0	0.241578	0.000006	25.4	0.236456	0.000008	33.8	0.7226
#3	0.9	1.141831	0.000014	11.8	0.512104	0.000005	9.5	0.348397	0.000004	10.3	0.241576	0.000004	15.0	0.236449	0.000005	22.9	0.7229
#4	1.0	1.141827	0.000013	11.2	0.512102	0.000005	10.2	0.348399	0.000003	8.8	0.241569	0.000004	14.6	0.236449	0.000005	20.2	0.7224
JNdi-1 20 ng Static #1		1.141829	0.000021	18.7	0.512101	0.000009	18.2	0.348400	0.000006	16.2	0.241573	0.000009	35.9	0.236449	0.000013	56.3	0.722659
#1	0.5	1.141825	0.000014	11.9	0.512099	0.000005	10.2	0.348395	0.000003	9.6	0.241584	0.000004	16.4	0.236447	0.000005	22.7	0.7219
#2	1.0	1.141826	0.000014	12.0	0.512103	0.000005	10.4	0.348390	0.000003	9.4	0.241581	0.000004	15.5	0.236458	0.000005	21.6	0.7234
#3	0.9	1.141842	0.000014	12.5	0.512108	0.000005	10.4	0.348395	0.000003	9.8	0.241576	0.000004	16.3	0.236451	0.000005	21.1	0.7231
#4	0.3	1.141810	0.000017	14.8	0.512097	0.000007	13.6	0.348404	0.000004	12.9	0.241578	0.000005	22.5	0.236448	0.000007	30.2	0.7215
JNdi-1 20 ng Static #2		1.141826	0.000026	22.5	0.512102	0.000010	19.0	0.348396	0.000012	35.1	0.241580	0.000008	31.4	0.236451	0.000010	41.1	0.722466
#1	1.8	1.141828	0.000003	2.8	0.512099	0.000001	1.9	0.348404	0.000001	1.8	0.241578	0.000001	5.1	0.236450	0.000003	12.1	0.7214
#2	2.0	1.141820	0.000004	3.7	0.512096	0.000001	2.3	0.348402	0.000001	2.2	0.241578	0.000002	7.0	0.236451	0.000004	17.1	0.7217
#3	1.9	1.141830	0.000004	3.1	0.512098	0.000001	2.0	0.348403	0.000001	1.9	0.241577	0.000001	5.6	0.236447	0.000003	13.9	0.7218
#4	1.8	1.141820	0.000004	3.8	0.512098	0.000001	2.7	0.348404	0.000001	2.6	0.241578	0.000002	7.0	0.236448	0.000004	16.6	0.7216
#5	2.5	1.141833	0.000005	4.5	0.512099	0.000002	3.2	0.348404	0.000001	2.4	0.241578	0.000002	6.4	0.236449	0.000003	14.3	0.7218
#6	2.2	1.141831	0.000003	2.5	0.512098	0.000001	1.6	0.348403	0.000001	1.7	0.241577	0.000001	4.7	0.236448	0.000003	11.7	0.7213
JNdi-1 200 ng Dynamic		1.141827	0.000011	9.9	0.512098	0.000002	4.0	0.348403	0.000001	3.5	0.241578	0.000001	3.7	0.236449	0.000003	13.9	0.7216
#1	4.3	1.141823	0.000002	1.9	0.512097	0.000001	1.3	0.348403	0.000000	1.2	0.241578	0.000001	3.5	0.236450	0.000002	8.1	0.7218
#2	6.6	1.141829	0.000002	1.6	0.512099	0.000001	1.0	0.348403	0.000000	0.9	0.241579	0.000001	2.5	0.236450	0.000002	6.9	0.7227
#3	4.8	1.141830	0.000002	1.8	0.512099	0.000001	1.2	0.348403	0.000000	1.2	0.241577	0.000001	3.6	0.236448	0.000002	8.6	0.7212
#4	4.6	1.141832	0.000002	1.8	0.512099	0.000001	1.1	0.348403	0.000000	1.1	0.241578	0.000001	3.1	0.236450	0.000002	7.7	0.7221
#5	2.4	1.141830	0.000003	2.4	0.512098	0.000001	1.6	0.348403	0.000000	1.4	0.241578	0.000001	4.4	0.236454	0.000003	10.9	0.7223
JNdi-1 750 ng Dynamic		1.141829	0.000006	5.5	0.512098	0.000002	3.5	0.348403	0.000000	0.4	0.241578	0.000001	5.5	0.236450	0.000005	19.2	0.7220
JNdi-1 200 ng Static		1.141829	0.000006	4.8	0.512101	0.000005	9.1	0.348398	0.000001	2.1	0.241578	0.000004	14.7	0.236451	0.000006	26.1	0.7222

Chapitre 4 : Composition hétérogène des matériaux du disque protoplanétaire

Table 3: Sm isotope composition of Sm ICP synthetic standards for 20 ng and 3 ng loads. Ratios are normalised to $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm} = 0.56081$.

Mass (ng)	^{149}Sm (V)	$^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{148}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{154}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	2 SE	2 RSE (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	cycles
#1	0.17	0.114980	0.000003	29.4	0.420441	0.000005	12.2	0.516845	0.000005	10.3	0.275994	0.000004	14.4	0.850804	0.000009	10.6	0.5640	680
#2	0.28	0.114973	0.000004	34.2	0.420438	0.000006	15.3	0.516840	0.000007	13.6	0.275990	0.000005	19.0	0.850805	0.000013	15.6	0.5642	240
#3	0.13	0.114967	0.000005	46.1	0.420433	0.000008	18.1	0.516848	0.000007	14.4	0.275993	0.000006	21.6	0.850791	0.000014	16.0	0.5634	420
#4	0.16	0.114973	0.000005	42.4	0.420436	0.000008	18.1	0.516848	0.000008	15.4	0.276004	0.000006	22.0	0.850779	0.000013	15.2	0.5647	360
Mean Sm ICP 20 ng		0.114973	0.000010	87.9	0.420437	0.000007	15.7	0.516845	0.000007	14.4	0.275995	0.000012	45.0	0.850794	0.000025	28.8	0.5641	
#1	0.021	0.114988	0.000010	88.2	0.420434	0.000014	32.4	0.516831	0.000021	40.4	0.275993	0.000018	63.4	0.850714	0.000026	30.9	0.5647	1700
#2	0.025	0.114960	0.000006	53.1	0.420441	0.000008	19.6	0.516809	0.000013	24.8	0.275959	0.000010	37.5	0.850730	0.000016	18.5	0.5649	4000
#3	0.022	0.114972	0.000008	73.0	0.420440	0.000011	26.2	0.516833	0.000016	31.9	0.275996	0.000014	51.2	0.850719	0.000021	24.5	0.5655	2500
#4	0.034	0.114973	0.000010	86.3	0.420442	0.000014	32.9	0.516873	0.000022	42.3	0.276022	0.000017	62.4	0.850706	0.000027	31.2	0.5653	1000
#5	0.044	0.114983	0.000008	71.8	0.420438	0.000013	30.3	0.516857	0.000018	35.8	0.275994	0.000014	52.4	0.850725	0.000025	29.4	0.5634	850
#6	0.022	0.114977	0.000008	70.5	0.420450	0.000011	26.0	0.516851	0.000017	31.9	0.276002	0.000014	49.0	0.850712	0.000020	23.7	0.5653	2700
#7	0.028	0.114982	0.000009	74.6	0.420448	0.000012	27.6	0.516884	0.000017	32.9	0.275991	0.000015	53.8	0.850735	0.000023	26.8	0.5653	1700
#8	0.029	0.114978	0.000008	66.6	0.420435	0.000011	25.7	0.516833	0.000016	31.4	0.275981	0.000013	47.0	0.850746	0.000020	23.4	0.5639	2000
#9	0.032	0.114969	0.000008	67.1	0.420435	0.000011	26.2	0.516775	0.000016	31.6	0.275963	0.000013	48.8	0.850752	0.000021	25.1	0.5624	1700
Mean Sm ICP 3 ng		0.114976	0.000017	144.6	0.420440	0.000011	27.1	0.516838	0.000066	128.1	0.275989	0.000039	140.3	0.850726	0.000031	37.0	0.5645	

3. Results

3.1 Trace elements distribution in leachates and separates

Trace element contents of the leachates and separates are reported in Table 4. The leaching procedure prevents to obtain a precise weighing of the remaining powder at each step. Consequently, absolute masses of elements instead of concentrations for leachates in each dissolved fraction are reported. EH3 and EL3 leachates display similar REE contents, that are also in agreement with previous studies (Boyet and Gannoun, 2013; Barrat et al., 2014). The first leachate steps (L1) of the two EC contain between 69 and 75 % of the REE, the rest is distributed among other leachates with leachates 6 and 7 containing 9 to 14 %. This distribution contrasts with results obtained for the ordinary chondrite NWA 8007, for which the different leachate fractions contain between 10 to 28 % of the REE, except the first leachate that only contains 3 %.

Table 4: REE content in leachates (in ng in the dissolved fraction) and concentrations in mineral separates from Sahara 97158 and chondrules from NWA 8007 (in ppb) indicated in italics. NM: non-magnetic; Mag: magnetic; MM: mildly magnetic. Σ REE corresponds to the budget of REE in each leachate, relative to the total.

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE (%)
Sahara 97158 (EH3)	NM	265	686	102	514	160	55	236	41	293	62	197	27	162	28	
	Mag	192	466	65	307	98	41	121	21	150	31	95	13	104	13	
	MM #1	185	476	73	366	121	44	162	28	205	43	135	19	124	19	
	MM #2	186	490	75	389	123	47	180	32	219	45	144	19	120	18	
	L1	179.8	473.7	71.4	376.4	133.7	40.9	165.8	28.3	196.8	40.0	119.9	17.5	139.8	16.5	69 %
	L2	13.4	27.5	3.9	18.7	3.6	2.8	7.5	1.2	10.4	1.8	7.2	1.0	7.2	1.2	4 %
	L3	31.9	81.2	11.5	55.5	14.6	11.8	22.5	4.4	27.7	5.9	19.2	2.8	14.1	3.3	11 %
	L4	3.7	11.2	1.8	7.6	1.2	1.2	4.7	0.8	6.1	1.1	3.6	0.6	2.4	0.6	2 %
	L5	10.1	27.4	4.3	26.2	5.4	2.1	16.4	3.3	24.6	4.7	18.7	2.9	11.9	3.6	6 %
	L6	19.7	50.4	7.8	45.5	12.3	5.6	23.2	4.5	35.9	7.4	23.9	3.1	16.3	4.0	9 %
PCA 91020 (EL3)	L1	265.1	703.0	106.4	558.2	196.6	52.0	244.2	41.9	291.8	60.2	185.3	25.6	206.2	24.4	75 %
	L2	10.2	24.4	3.4	15.4	4.4	2.8	5.5	1.1	8.0	1.8	5.3	0.8	5.5	0.7	2 %
	L3	11.0	26.2	3.7	18.7	3.5	4.3	7.0	1.2	8.3	1.8	5.4	0.7	3.6	0.8	2 %
	L4	8.8	19.9	3.0	15.8	3.4	2.2	6.6	1.3	9.0	2.0	6.3	0.9	3.9	1.0	2 %
	L5	13.7	32.1	4.9	27.0	5.7	3.6	12.8	2.4	18.3	4.1	12.3	1.9	7.9	2.2	4 %
	L6	36.0	80.8	12.5	72.3	17.3	15.0	37.6	6.7	49.0	10.7	34.1	4.8	21.3	5.5	10 %
	L7	9.5	26.6	3.6	19.2	5.1	4.1	13.2	2.9	21.2	5.0	17.7	3.2	14.8	4.2	4 %
	Chon.	313	843	121	620	210	78	286	53	372	80	246	36	244	37	
C8	782	2392	261	1256	384	142	494	90	604	128	380	55	361	58		
NWA 8007 (L3.2)	L1	14.8	36.2	5.6	28.3	8.4	4.1	12.5	1.9	12.9	2.9	8.7	1.3	8.1	1.4	3 %
	L2	48.0	123.7	17.5	84.9	23.4	11.0	29.1	4.7	34.8	7.4	25.0	3.4	25.0	3.6	10 %
	L3	130.1	291.5	39.1	171.7	45.5	21.4	56.9	9.9	67.0	14.6	46.3	7.1	46.4	7.5	21 %
	L4	66.2	179.0	27.3	137.9	40.0	26.8	57.6	9.4	66.6	13.4	43.1	6.0	41.9	6.5	16 %
	L5	71.7	225.0	39.7	238.8	89.1	19.6	130.8	23.9	170.3	35.2	107.5	15.6	104.3	14.3	28 %
	L6	82.5	219.9	32.8	175.7	58.1	20.5	82.6	14.5	106.8	22.0	71.7	9.7	67.4	10.1	25 %

Significant enrichments or depletions are observed in Sm, Eu and Yb in leachates (Figure 1). In general, as noted by Boyet and Gannoun (2013), the first leachate of EC contains mostly oldhamite (CaS) and some other sulfides such as niningerite and alabandite (MgS and MnS). Then troilite and metal are dissolved in both ordinary and enstatite chondrites. Silicates are partially dissolved in concentrated HNO₃ and HCl solutions. The positive Eu anomalies in leachates 3 and 4 suggest the presence of plagioclase or troilite, the

latter display positive Eu anomalies (Ingrao et al., 2019). Similarly, the last leachates display a depletion in LREE and Eu that correspond to pyroxene composition. For example, the CI-normalized REE pattern NWA 8007 L5 is typical of clinopyroxenes.

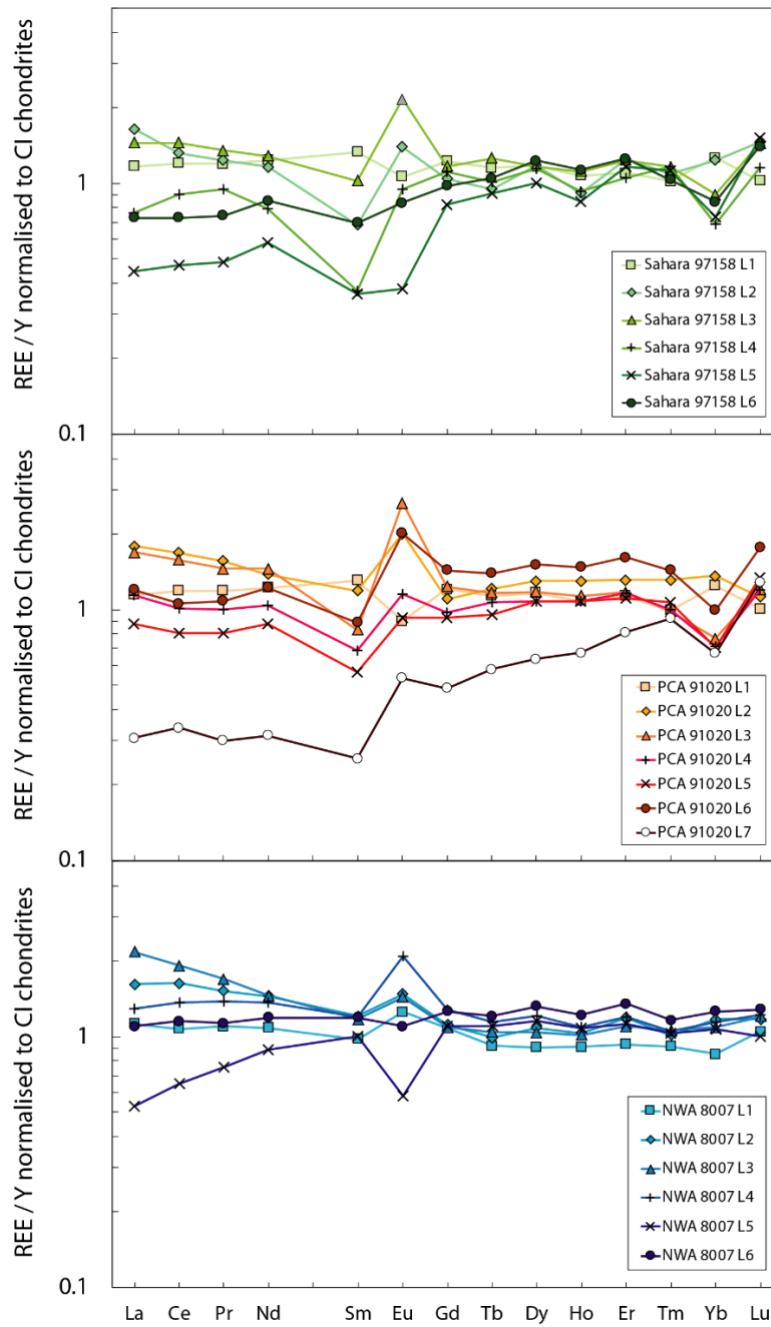


Figure 1: REE patterns of leachates of Sahara 97158, PCA 91020 and NWA 8007, normalised to Y and CI chondrites (Barrat et al., 2012).

3.2 Nd isotope compositions

The Nd isotope compositions of the samples are reported in Table 5. The objective of this study is to establish the respective nucleosynthetic processes contribution on the Nd isotope composition of non-carbonaceous chondrites. The $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio is corrected for the contribution of the decay of ^{146}Sm into ^{142}Nd , using $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio to calculate the Sm/Nd ratio back in time (see method B in Boyet et al. (2018)). The corrected $\mu^{142}\text{Nd}_B$ reported in this work has been further corrected to include the s -process contribution on $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and will be detailed in the discussion.

Leachates and mineral separates display a large range of Nd isotope compositions and ordinary and enstatite chondrite leachate compositions are strikingly different in magnitude. The OC leachates deviate only by 40 ppm from the terrestrial reference, whereas EC last leaching steps deviate up to 374 ± 17 ppm from the reference for the ratio $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Sahara 97158 L6). The two enstatite chondrites appear to have very similar leachate compositions despite their distinct subgroups of classification. In details, OC leachates are not well resolved from the JNdi-1 standard but a trend may be observed from the mildest to the most aggressive leachates, in terms of Nd isotope anomalies. Leachates 1-5 display mostly positive anomalies on stable isotopes of Nd, generally decreasing in intensity with increasing acid strength (Figure 2). In contrast, negative and resolved anomalies are observed for the last leachate (L6).

Concerning enstatite chondrites, resolved anomalies are chiefly observed in the first and the last leachates, leachates 2 to 5 are mostly terrestrial in composition. However, anomalies in the last leachates are very large for all Nd isotope ratios. Similar patterns were already observed on EH3 chondrites by Boyet and Gannoun (2013) with even larger anomalies in the residues. In the same regard, anomalies in the last leachates of the EH3 Sahara 97158 display larger anomalies than the EL3 PCA 91020. PCA 91020 underwent a different procedure to further dissolve residual materials, with two aggressive steps in mixtures of HNO_3 and HF first on a hot plate and then in Parr bombs. Nevertheless, this final step yielded rather similar anomalies to the previous step. There is a systematic evolution of the anomalies from the first to the last leachates. Residues left after a week-long digestion at 110°C on a hot plate of Sahara 97158 and Allende do not display nucleosynthetic anomalies despite low Nd contents. Therefore, this method of digestion is sufficient for whole-rock analysis of primitive meteorites as the insoluble residue does not affect the bulk composition of the meteorite as reported with replicates of the same samples with different dissolution techniques by Boyet and Carlson (2005), Gannoun et al. (2011) and Burkhardt et al. (2016).

In contrast, the mineral separates from Sahara 97158 have undistinguishable compositions that are similar to the bulk composition reported in Boyet and Gannoun (2013). The non-magnetic fraction that includes predominantly chondrules displays a slight negative $\mu^{142}\text{Nd}$ anomaly when corrected from the radiogenic ingrowth. Similarly mixed chondrules and C8 chondrule from NWA 8007 are hardly distinguishable from the terrestrial standard, only small anomalies are observed for $\mu^{142}\text{Nd}$ (-16 ± 4.3 and -6.3 ± 3.0) and $\mu^{145}\text{Nd}$ (5.7 ± 3.2 and 5.7 ± 2.3). These anomalies are comparable to bulk ordinary chondrite Nd isotope composition that are slightly positive for stable isotope ratios and negative for $\mu^{142}\text{Nd}$.

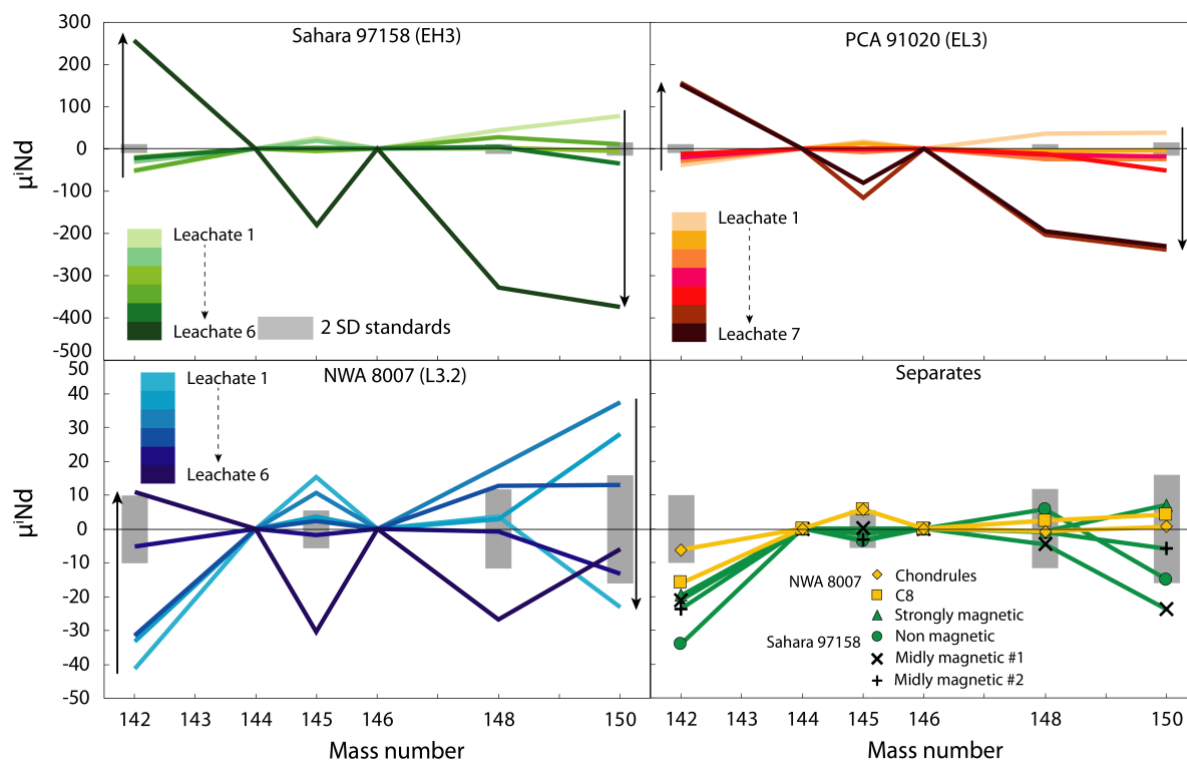


Figure 2: Nd isotope composition patterns of leachates and separates from Sahara 97158 and NWA 8007. Grey bars represent 2 standard deviations on 100 ng loads of JNdi-1 standard.

Chapitre 4 : Composition hétérogène des matériaux du disque protoplanétaire

Table 5: Nd isotope composition of samples measured using different methods according to their respective Nd amounts in each fraction. NM: non-magnetic; Mag: magnetic; MM: mildly magnetic; R: residue.

Samples	Standard associated	$\epsilon^{142}\text{Nd}$ (V)	n	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{142}\text{Ce}/^{142}\text{Nd}$ (ppm)	$^{150}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$ (ppm)	$\mu^{142}\text{Nd}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{143}\text{Nd}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{145}\text{Nd}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{148}\text{Nd}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{150}\text{Nd}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{142}\text{Nd}$ B	$\mu^{142}\text{Nd}$ B s-process
BCR-2	200 ng Dynamic	1.6	480	0.7229	0.3	8.4	7.3	3.5	1022.3	2.4	1.9	2.3	-1.6	5.9	-3.1	15.1		
BCR-2	100 ng Static	2.3	1380	0.7222	0.6	5.4	3.3	3.8	1023.6	3.3	3.1	2.9	2.1	5.2	-3.9	7.3		
BCR-2	100 ng Static	3.2	1060	0.7227	0.9	4.2	7.6	3.9	1027.3	3.3	1.0	2.9	8.1	5.4	7.3	7.3		
BCR-2	20 ng Static #2	1.1	600	0.7227	0.5	7.4	17.1	8.8	1021.4	7.5	-0.3	7.2	-11.6	12.0	-19.2	16.6		
Sahara 97158 NM	100 ng Static	1.3	420	0.7223	1.0	16.3	-33.7	10.2	492.9	8.6	-3.6	7.8	5.8	12.6	-15.1	17.2	-31.3	-34.0
Sahara 97158 Mag	100 ng Static	1.9	420	0.7221	0.5	7.5	-16.0	8.0	996.0	6.5	-1.4	6.0	-0.8	10.2	7.0	14.3	-17.1	-19.6
Sahara 97158 IM+	100 ng Static	1.4	280	0.7226	0.7	7.8	-8.6	12.1	1051.2	9.6	0.1	8.3	-4.6	16.0	-23.8	22.9	-18.6	-21.1
Sahara 97158 IM-	100 ng Static	2.6	1620	0.7216	0.4	13.1	-14.7	3.3	893.0	2.9	-3.2	2.6	-1.0	4.5	-5.9	6.0	-21.0	-23.7
Sahara 97158 L1	200 ng Dynamic	1.8	300	0.7225	0.4	9.9	-33.5	4.0	1918.6	2.6	25.9	2.7	44.0	7.6	78.0	20.4	-59.5	-59.7
Sahara 97158 L2	20 ng Static #1	0.9	400	0.7217	6.7	12.3	-93.0	11.3	-967.6	9.3	20.0	9.2	0.5	15.7	-2.8	20.4	-35.0	-35.3
Sahara 97158 L3	100 ng Static	1.0	380	0.7226	2.3	12.4	-118.6	11.9	-2522.1	9.7	-6.0	8.8	2.9	16.1	-5.5	21.6	-29.2	-31.3
Sahara 97158 L4	20 ng Static #1	0.5	300	0.7212	6.6	17.6	-91.9	18.5	-623.7	16.8	2.8	15.9	26.4	28.7	10.5	35.8	-53.8	-56.3
Sahara 97158 L5	20 ng Static #1	1.2	520	0.7217	5.8	9.1	-53.0	8.6	-302.5	7.3	0.2	6.9	5.4	12.1	-34.3	15.8	-25.6	-28.2
Sahara 97158 L6	100 ng Static	1.3	440	0.7224	2.6	12.4	232.5	9.9	73.4	8.3	-181.2	7.3	-328.2	12.7	-374.0	17.4	252.2	234.2
Sahara 97158 R2	20 ng Static #2	0.2	660	0.7224	14.2	368.4	7.9	21.2	978.7	19.7	-12.1	19.5	23.6	32.9	-32.5	42.4	-5.7	-7.8
PCA 91020 L1	750 ng Dynamic	5.5	540	0.7216	0.0	0.3	-16.1	1.6	1954.2	1.1	17.7	1.0	35.2	2.9	37.3	7.4	-41.6	-42.6
PCA 91020 L2	20 ng Static #1	0.6	320	0.7221	2.3	19.2	-53.9	15.5	-531.4	14.6	13.1	16.6	-6.1	26.8	-3.5	33.3	-19.0	-20.4
PCA 91020 L3	20 ng Static #1	0.8	420	0.7216	2.2	18.3	-136.6	12.4	-3266.7	10.3	-7.4	10.2	-23.9	17.3	-24.8	24.7	-31.6	-35.0
PCA 91020 L4	20 ng Static #1	1.0	240	0.7217	2.5	12.1	-57.1	14.0	-759.8	12.5	-1.0	11.3	-14.3	21.3	-18.2	28.1	-23.9	-26.7
PCA 91020 L5	20 ng Static #1	0.9	540	0.7214	2.2	17.8	-87.8	11.3	-1867.7	9.1	-0.1	8.9	-13.0	15.5	-51.4	19.7	-14.6	-17.2
PCA 91020 L6	100 ng Static	2.2	900	0.7215	0.5	6.7	75.3	4.9	-2238.0	4.1	-115.6	3.7	-203.5	6.5	-239.2	8.7	151.0	138.8
PCA 91020 L7	20 ng Static #2	0.5	700	0.7219	1.1	6.3	77.3	12.4	-1933.1	11.3	-81.4	10.3	-194.4	16.8	-230.4	22.4	146.8	136.9
NWA 8007 L1	20 ng Static #1	0.7	440	0.7209	1.7	15.5	-102.2	12.7	-1573.3	10.7	15.5	10.1	3.8	18.0	-23.0	23.5	-44.6	-46.1
NWA 8007 L2	100 ng Static	0.9	540	0.7219	1.2	13.1	-78.9	10.0	-680.8	8.5	3.7	7.7	2.9	13.5	28.2	18.6	-41.3	-42.8
NWA 8007 L3	100 ng Static	1.7	900	0.7219	0.5	8.5	-89.2	5.5	-1140.4	4.6	10.7	4.4	18.6	8.0	37.6	10.7	-39.8	-40.6
NWA 8007 L4	100 ng Static	1.4	540	0.7215	2.0	9.2	-98.4	8.5	-1374.8	7.5	2.5	6.5	12.7	11.4	13.0	15.3	-39.2	-41.3
NWA 8007 L5	200 ng Dynamic	2.4	320				70.7	3.4	4073.4	2.3	-1.8	2.3	-0.6	5.9	-13.3	13.9	-9.5	-12.3
NWA 8007 L6	100 ng Static	1.8	1800	0.7225	1.1	7.1	36.9	3.8	2162.8	3.4	-30.3	3.1	-26.7	5.3	-5.9	7.2	3.7	-0.9
NWA 8007 Chondrules	200 ng Static	2.74	900	0.7217	1.8	7.5	-10.0	4.3	1101.9	3.7	5.7	3.2	2.3	5.8	4.1	8.1	-13.9	-16.0
NWA 8007 C8	200 ng Static	3.1	1800	0.7214	0.6	6.5	-1.9	3.0	1035.7	2.6	5.7	2.3	-0.8	4.2	0.7	5.5	-4.2	-6.3
Allende R	20 ng Static #2	0.8	580	0.7219	0.5	9.8	-22.3	10.5	886.3	9.0	3.5	8.6	-3.0	14.2	-34.8	19.4	-23.7	-25.9

Chapitre 4 : Composition hétérogène des matériaux du disque protoplanétaire

Table 6: Sm isotope composition of samples measured using different methods according to their respective Sm amounts in each fraction.

Sample	Standard associated	$I^{149}\text{Sm}$ (V)	n	$^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	$^{144}\text{Nd}/^{144}\text{Sm}$ (ppm)	$^{154}\text{Gd}/^{154}\text{Sm}$ (ppm)	$\mu^{144}\text{Sm}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{148}\text{Sm}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{149}\text{Sm}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{150}\text{Sm}$	2 RSE (ppm)	$\mu^{154}\text{Sm}$	2 RSE (ppm)
BCR-2	100 ng	0.45	360	0.564849	116	1	-32	20	-10	9	-2	8	4	11	-7	9
Sahara 97158 L2	3 ng	0.05	1750	0.564597	526	5	42	137	16	32	108	115	123	139	27	33
Sahara 97158 L3	20 ng	0.23	80	0.561752	1469	1	24	88	35	32	-41	26	38	45	3	29
Sahara 97158 L4	3 ng	0.03	600	0.562474	3222	28	58	154	8	58	-19	123	95	142	52	48
Sahara 97158 L5	3 ng	0.04	2190	0.564803	1646	10	38	137	-18	32	-61	115	28	139	0	33
Sahara 97158 L6	20 ng	0.18	220	0.564111	1503	2	24	88	180	20	-67	19	224	45	-29	29
Sahara 97158 R2	3 ng	0.03	900	0.562989	1741	16	17	137	19	32	-58	115	54	139	30	33
PCA 91020 L2	3 ng	0.05	1500	0.563748	1045	76	-5	137	-32	32	-63	115	16	139	24	33
PCA 91020 L3	3 ng	0.03	530	0.564037	9224	5	-49	137	99	44	47	115	96	139	46	44
PCA 91020 L4	3 ng	0.02	1900	0.566352	2713	87	68	137	52	34	17	115	63	139	-95	34
PCA 91020 L5	3 ng	0.03	900	0.563122	1440	210	35	137	39	38	29	115	81	139	5	43
PCA 91020 L6	20 ng	0.27	180	0.563682	237	0	-64	88	111	17	-33	14	138	45	-30	29
PCA 91020 L7	3 ng	0.03	2200	0.564683	1387	8	-77	137	75	32	-67	115	40	139	-13	33
NWA 8007 R	20 ng	0.33	200	0.564282	143	0	30	88	28	16	-20	14	25	45	2	29
Allende R	20 ng	0.10	260	0.564286	457	4	-39	79	27	28	-42	25	57	33	-31	24

3.3 Sm isotope compositions

The variations in the Sm isotope compositions of EC leachates are quite small compared to the Sm isotope compositions of leachates from Murchison. However, very low amounts were analysed in this study impeding the high resolution measurements of the leachate fractions from enstatite chondrites. For instance, anomalies on $\mu^{144}\text{Sm}$ and $\mu^{154}\text{Sm}$ are not resolvable. Nevertheless, anomalies can be readily identified on $\mu^{148}\text{Sm}$ in final steps of the leaching procedure with $\mu^{148}\text{Sm}$ of 180 ± 20 and 111 ± 17 for Sahara 97158 L6 and PCA 91020 L6, respectively. Most of the other leachates are within error of the terrestrial standard composition. The trend in nucleosynthetic anomalies for Sm isotopes is similar to that observed for Nd isotopes.

Neutron capture effects are identified by deficits on $\mu^{149}\text{Sm}$ and excesses on $\mu^{150}\text{Sm}$ resulting from the neutron capture on ^{149}Sm . However, the magnitude of the anomalies on other ratios is not likely to be significantly affected by neutron capture with regard to the analytical errors. Therefore, we chose to affect $10^{12} \Omega$ amplifiers on detectors measuring ^{149}Sm and ^{150}Sm , because seven $10^{13} \Omega$ are available on our instrument. Nonetheless, variations on $\mu^{149}\text{Sm}$ and $\mu^{150}\text{Sm}$ are relatively small and appear to be the greatest for the last leaching steps that display the strongest nucleosynthetic anomalies. These ratios are therefore disregarded in the rest of this study.

4. Discussion

4.1 Rare-Earth Elements in enstatite chondrite leachates

Rare-Earth Elements are principally contained in the first leachates (L1) of enstatite chondrites (~ 70-80%) that correspond in part to the budget of REE in oldhamite (CaS) (Gannoun et al., 2011). The origin of oldhamite in enstatite chondrites is debated but significant evidence suggests that CaS in EH3 formed through condensation of a solar gas under reduced conditions (e.g. Herndon and Suess, 1976; Larimer and Bartholomay, 1979; Larimer and Ganapathy, 1987; Lodders and Fegley, 1993; Gannoun et al., 2011; Ingrao et al., 2019), in particular concerning anomalies in Eu and Yb, that have lower temperatures of condensation. Also, these two elements and Sm may be present in a reduced 2+ state as identified by XANES measurements (Ingrao et al., 2019), that would be preferentially incorporated in the lattice of CaS. Leachates are interesting in this regard, because of their ability to dissolve soluble phases, albeit indiscriminately, whereas in situ measurements are only available on large oldhamite grains (Barrat et al., 2014). Our data agree with results from Boyet and Gannoun (2013) and Barrat et al. (2014) that yield negative Eu and positive Yb anomalies in L1 of both EH3 and EL3 chondrites. These results are significantly different from in situ analyses in CaS of EH3 (Gannoun et al., 2011) that display positive anomalies for both Eu and Yb. However, L1 REE patterns are similar to those measured in EL3 CaS, except for Yb (El Goresy et al., 2017). Whereas it is difficult to identify the source of this discrepancy, leachates show that compositions obtained in situ on rather large CaS grains in EH3 may not be representative of the bulk of the sulphide compositions. Moreover, negative Sm anomalies are also identified in leachates (L2-L6), similarly to the

leachates obtained by Boyet and Gannoun (2013) and 6 M HCl leachates and residues obtained by Barrat et al. (2014). These anomalies corroborate the identification of a negative Sm anomaly in plagioclase from the meteorite Abee (EH4) by Hsu (1998) and sulphide-melt partitioning experiments by Ingrao et al. (2019) suggesting the presence of reduced Sm^{2+} .

Furthermore, when comparing with the mineral separates, it appears that the strongly magnetic fraction that includes metal-sulphide nodules exhibits both Eu and Yb positive anomalies and a similar shape in the REE pattern, reminiscent of CaS composition analysed by Gannoun et al. (2011) (Figure 3). In contrast, the non-magnetic fraction displays negative Eu and Yb anomalies. One could therefore hypothesise that sulphides with different REE compositions are hosted in EH3 chondrites. The negative Eu anomalies observed in the leachates may originate from the non-magnetic, possibly chondrule- or matrix-hosted sulphides whereas positive Yb anomalies show the contribution of the large CaS grains in metal-sulphide nodules. Nevertheless, EL3 and EH3 have very similar REE content in leachates, thus, their difference may originate from minute oldhamite grains in the matrix. This interpretation raises questions on the REE enrichment of such hypothetical grains and is, however, in disagreement with mass balance calculations of Gannoun et al. (2011). The discrepancy between leachates and in situ measurements in CaS remains enigmatic.

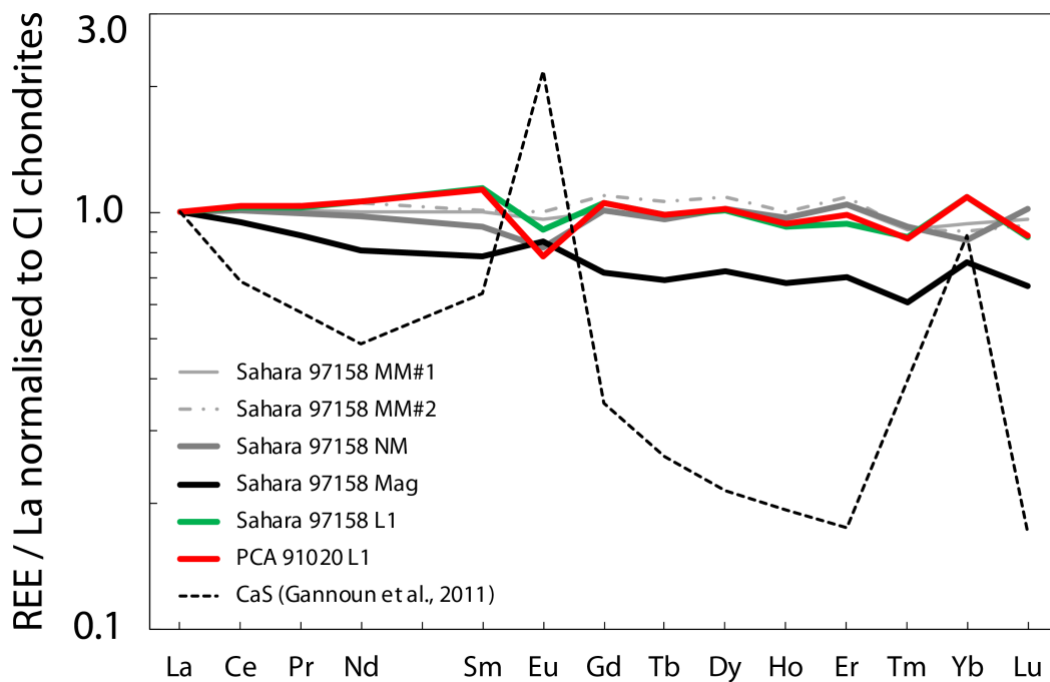


Figure 3: REE patterns of the first leachates (L1, 0.5 M acetic acid) of Sahara 97158 (EH3) and PCA 91020 (EL3), separates from Sahara 97158 and mean oldhamite composition of Sahara 97072 (EH3, paired with Sahara 97158) of type C-D from Gannoun et al. (2011), normalised to La and CI chondrites.

4.2 Nucleosynthetic contributors to the Nd and Sm isotope composition

Nucleosynthetic anomalies have been studied extensively for a large number of elements with acid leaching procedure in chondrites. Qin et al. (2011) and Boyet et Gannoun (2013) are the only study on Nd and Sm isotopes. These authors showed that carbonaceous, ordinary and enstatite chondrites have similar trends that follow nucleosynthetic processes mixing lines. However, several questions remain concerning the endmembers or nucleosynthetic components.

First, Nd and Sm isotope compositions of the leachates of the two enstatite chondrites reveal that they both display large anomalies. These results highlight the primitive nature of the EL3 chondrite PCA 91020 despite a highly shocked texture (S5; Rubin et al., 1997; Izawa et al., 2011; Zhang et al., 2018). In contrast, leachates in the ordinary chondrite NWA 8007 display very little variation in comparison to leachates from QUE 97008 from Qin et al. (2011). NWA 8007 is characterised by a petrological type 3.2 based on Cr_2O_3 content in olivine (Ruzicka et al., 2015), whereas QUE 97008 is of type 3.05 according to the same classification scheme (Qin et al., 2011). The lack of nucleosynthetic anomalies may also be related to the relatively important Nd content in almost all leachates, and most notably the last that is susceptible to host the most anomalous compositions. This effect of dilution of the anomalies might have played a significant role for the leachates of NWA 8007.

On order to better constrain the nucleosynthetic processes trend in meteorites we report data obtained on leachates from this study and data from the literature. All these data define precise regression lines (Figure 4) that can be compared to mixing lines for presolar SiC (Hoppe and Ott, 1997) and *s*- and *r*-processes compositions (Bisterzo et al., 2014) that are calculated with the terrestrial composition as endmember. Concerning $\mu^{145}\text{Nd}$ and $\mu^{148}\text{Nd}$, the leachates are very close to mixing lines between the terrestrial composition and theoretical *s*-/*r*-processes (Bisterzo et al., 2014) and presolar SiC (Hoppe and Ott, 1997). Combining $\mu^{150}\text{Nd}$ with either $\mu^{145}\text{Nd}$ or $\mu^{148}\text{Nd}$ shows a discrepancy between models and the meteorite leachates data. Leachates from Boyet and Gannoun (2013) are not included in the regression calculation because of the spread in the $\mu^{150}\text{Nd}$ composition stemming from the challenging analyses on very low content of Nd in enstatite chondrites leachates. In these configurations, the meteorite data agree well with the presolar SiC mixing line and show that the composition of the *s*-process endmembers calculated with astrophysical models is not fully representative of the solar system composition. This is possibly related to the offset on the $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ used for normalisation as Yin et al. (2006) argued. The astrophysical models likely overestimate the *s*-process contribution of ^{146}Nd . The variability observed in the stable mass-independent Nd isotope composition of leachates is thus entirely explained by nucleosynthetic anomalies. The regression lines intercepts are identical with the terrestrial composition which is evidence that the variation between chondrites and the Earth's Nd stable mass-independent isotope composition is of nucleosynthetic origin (Figure 4).

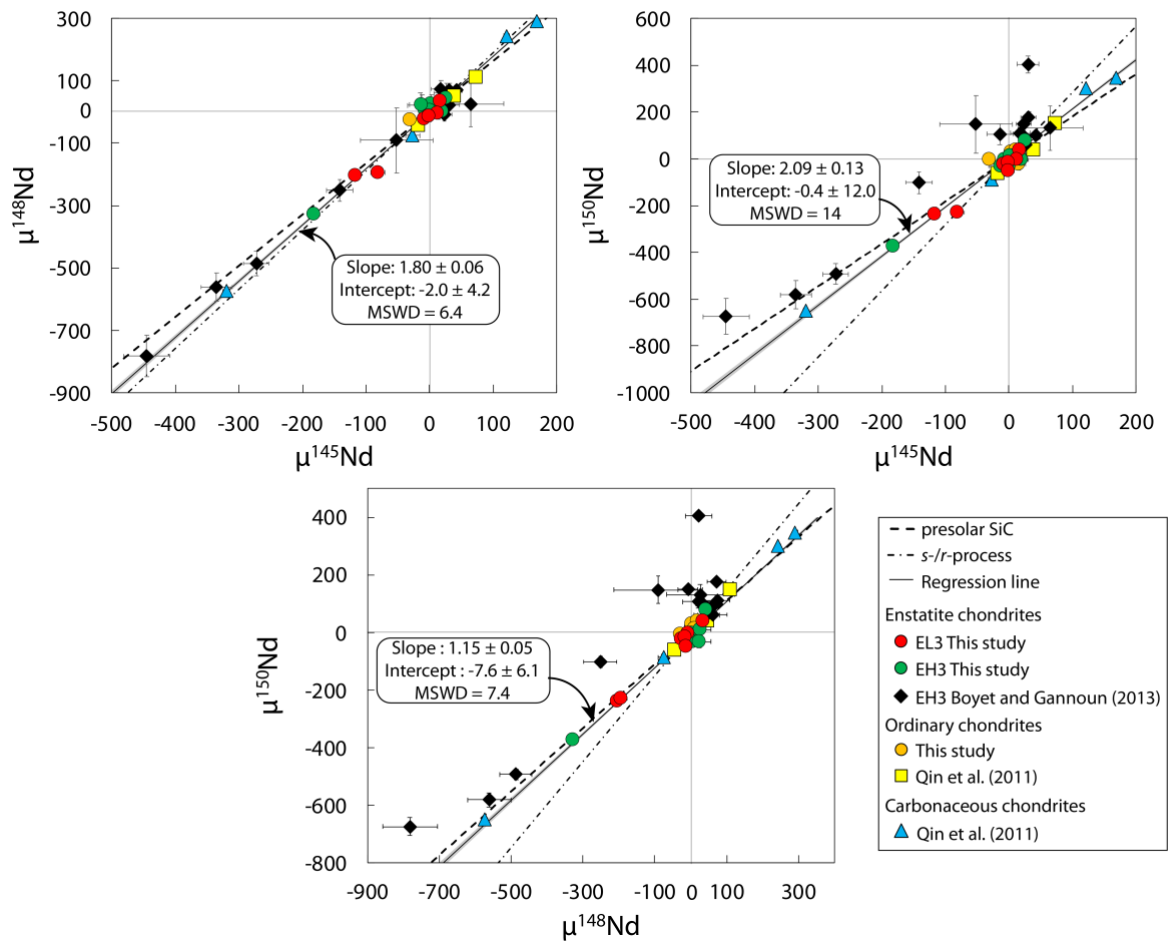


Figure 4: Nd isotope compositions of the leachates in $\mu^{145}\text{Nd}$ - $\mu^{148}\text{Nd}$, $\mu^{145}\text{Nd}$ - $\mu^{150}\text{Nd}$ and $\mu^{148}\text{Nd}$ - $\mu^{150}\text{Nd}$ diagrams. Literature data are included with EH3 leachates from Boyet and Gannoun (2013) and ordinary and carbonaceous chondrites leachates from Qin et al. (2011). Mixing lines for presolar SiC (Hoppe and Ott, 1997), s - and r -process compositions (Bisterzo et al., 2014) are calculated with the terrestrial composition as endmember. Nucleosynthetic s - and r -process mixing lines are undistinguishable on these diagrams. The regression line is calculated with IsoplotR model 1 (maximum likelihood) (Vermeesch, 2018). Errors are 95% conf. intervals with overdispersion.

The Sm isotope composition of the leachates also follows the nucleosynthetic processes mixing lines especially the s -process. Ca, Al-rich inclusions (CAI) can affect the composition of carbonaceous chondrites because of their large deficits in $\mu^{144}\text{Sm}$ (up to -300 ppm). The small amounts of CAI in non-carbonaceous chondrites (generally < 0.1 %; Hezel et al., 2008) do not seem to affect the composition of the leachates. However, the large deficit measured in $\mu^{144}\text{Sm}$ in the residue of the carbonaceous chondrite Murchison (Qin et al., 2011) is probably the result of CAI incorporation. This data appears to significantly deviate from the theoretical s -process mixing line as shown in Figure 5. Additionally, despite small variations, leachates do not show a contribution of an r -process endmember in the $\mu^{148}\text{Sm}$ - $\mu^{144}\text{Sm}$ diagram (Figure 5).

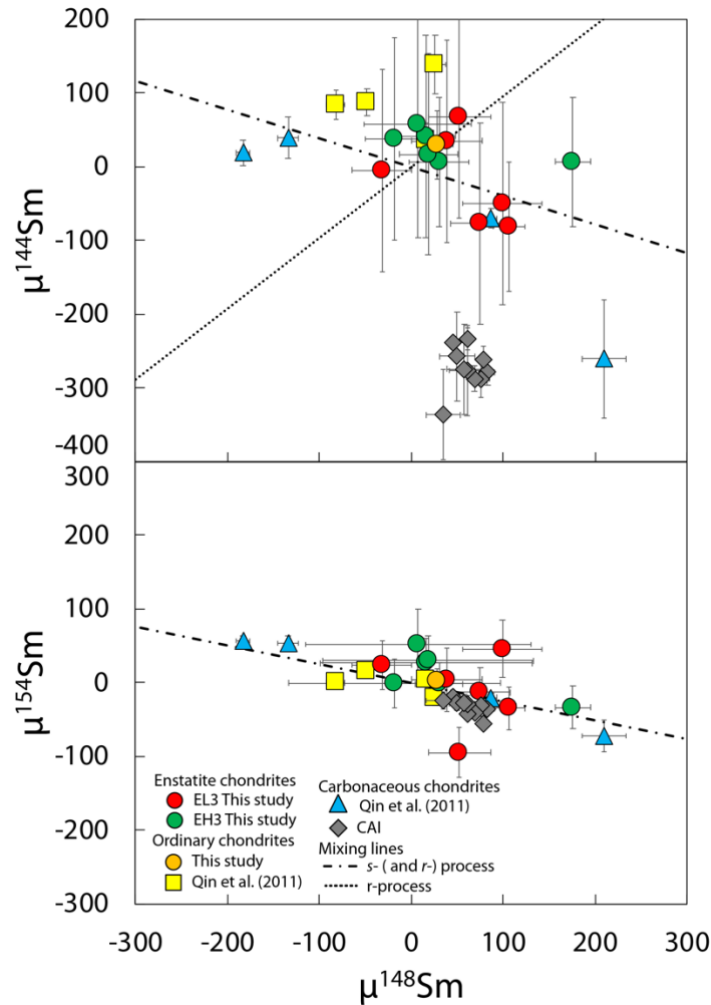


Figure 5: Sm isotope composition of the leachates in $\mu^{148}\text{Sm}-\mu^{144}\text{Sm}$ and $\mu^{148}\text{Sm}-\mu^{154}\text{Sm}$ diagrams. Literature data is included with ordinary and carbonaceous chondrites leachates from Qin et al. (2011), and Ca, Al-rich inclusions from Bowier and Boyet (2016), Burkhardt et al. (2016) and Shollenberger et al. (2018). Mixing lines for s - and r -process compositions (Bisterzo et al., 2014) are calculated with terrestrial compositions as endmember. Nucleosynthetic s - and r -processes mixing lines are undistinguishable on the $\mu^{148}\text{Sm}-\mu^{154}\text{Sm}$ diagram.

Many endmembers may be invoked to produce the variability in the Nd isotope composition of the leachates. However, the comparison of leachates and presolar grains studies hints at few endmembers for Nd and Sm isotope compositions. First and foremost, presolar SiC appears to be the major presolar carrier of Nd with an anomalous composition. Presolar silicates have also been identified in all chondrite groups including enstatite chondrites and are generally ferromagnesian silicates similar to olivine or pyroxene (Nguyen et al., 2004; Ebata et al., 2006; Bose et al., 2010). Even though REE contents have not been determined in such grains, they most likely are not the main source of anomalous Nd in comparison to SiC that hosts between 0.8 to 39 ppm (Amari et al., 1995; Zinner et al., 1991). In the light of the leachate compositions, and more specifically the first leachates that display positive anomalies on $\mu^{145,148,150}\text{Nd}$ which are opposite to the presolar SiC composition, at least another endmember can be identified. They display anomalies lower in intensity that could be interpreted as either s -process depletion or r -process excess. In other words, these endmembers correspond either to the bulk chondrite material without anomalous SiC

carriers or the existence of a distinct r-process rich component in addition to SiC and to the bulk chondrite components as suggested by Schönbächler et al. (2005) and Akram et al. (2015) for Zr. In order to investigate this matter, a mass balance calculation was performed in the same fashion as Akram et al. (2015). In a mass balance model, two endmembers are defined as presolar SiC and matter without SiC (w/o SiC) and constitute together the whole rock chondrite (WR). The concentration of the SiC endmember ($[\text{Nd}]_{\text{SiC}}$) is assumed to be 1.53 ± 0.05 ppm as calculated by Huss and Lewis (1995) with Ne isotope composition of Qingzhen, which is relatively close to that of Indarch (1.25 ± 0.03 ppm) which is more equilibrated. The isotope composition of s-process SiC ($\mu^i\text{Nd}_{\text{SiC}}$) used in the calculations are from Hoppe and Ott (1997). Whole-rocks compositions are distinguished in EH and EL (or EL3) groups. The EH chondrites Nd isotope composition is the average of data from Gannoun et al. (2011), Bouvier and Boyet (2016), Saji et al. (2020) and Fukai and Yokoyama (2019) but $\mu^{145}\text{Nd}$ from the latter are not considered because of the large errors compared to the other studies. The unequilibrated EL chondrites display distinct $\mu^{142}\text{Nd}$ anomalies and are therefore considered separately to other EL chondrites (Boyet et al., 2018). The average composition of EL3 chondrites is calculated with data from Gannoun et al. (2011), Bouvier and Boyet (2016) and Boyet et al. (2018), excluding the $\mu^{150}\text{Nd}$ of the two EL3 measured by Bouvier and Boyet (2016), that display very large excesses that appear anomalous. The Nd composition of EH, EL3 and SiC used in the mass balance calculations are reported in Table 7. Neodymium content in EH and EL groups ($[\text{Nd}]_{\text{WR}}$) are sourced from the compilation of Faure et al. (2020).

Table 7: Nd isotope composition of the bulk EH and EL3 chondrites and SiC (Hoppe and Ott, 1997), corrected for mass fractionation to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Chondrites compositions are obtained using $\mu^i\text{Nd}$ compositions reported in the different studies to JNdi-1 standard and ratios are calculated using Garçon et al. (2018) composition of JNdi-1.

	EH	EL3	SiC
$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	1.141821	1.141827	2.24
2 SD	0.000018	0.000007	0.14
2 SE	0.000004	0.000003	
$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.348404	0.348403	0.156
2 SD	0.000003	0.000003	0.010
2 SE	0.000001	0.000001	
$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.241582	0.241580	0.023
2 SD	0.000005	0.000006	0.010
2 SE	0.000001	0.000003	
$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.236455	0.236451	
2 SD	0.000010	0.000005	
2 SE	0.000002	0.000003	

The Nd isotope composition of the endmember without SiC is calculated for variable Nd contents in SiC using the following equation:

$$\mu \text{ } ^{142}\text{Nd}_{\text{w/o SiC}} = \frac{\mu \text{ } ^{142}\text{Nd}_{\text{WR}} \times [\text{Nd}]_{\text{WR}} - X_{\text{SiC}} \times \mu \text{ } ^{142}\text{Nd}_{\text{SiC}} \times [\text{Nd}]_{\text{SiC}}}{[\text{Nd}]_{\text{WR}} - X_{\text{SiC}} \times [\text{Nd}]_{\text{SiC}}}$$

with parameters defined in the previous paragraph.

Results of this calculation for all Nd isotope ratios are reported in Figure 6. Leachates obtained with very mild acids (0.5 M acetic acid at room temperature for 24 hours) most likely did not dissolve any SiC material and represent the composition of the endmember without SiC calculated, if there is only two components with distinct compositions in chondrites. The Nd compositions of the leachates are plotted on the mixing line and show that there is little variation in the Nd content in SiC inferred, ranging from about 5 to 30 ppm. For comparison, Amari et al. (1995) measured 0.5 to 10 ppm Nd in single SiC grains whereas Zinner et al. (1991) reported 25 to 39 ppm Nd in SiC separates, which are very close to the concentrations inferred from the mass balance model.

The variations in the Nd content in SiC inferred from the first leachates composition and the calculated mixing line may reflect heterogeneous SiC abundance in the processed fragments and errors on the measurements. In order to assess the effect of the concentration of SiC in the samples, the latter was calculated in function of the Nd content in SiC with the same mass balance model but fixing the Nd isotope composition of the endmember without SiC as the first leachate compositions. The results are presented in Figure 7, and show that for very low Nd content in SiC, the abundance of SiC needed to explain the first leachate Nd isotope composition is very high (> 5 ppm SiC for 2-5 ppm Nd). Considering the range of Nd concentrations measured in SiC, the abundance of SiC in the fragments are broadly similar to the 1.53 ppm calculated by Huss and Lewis (1995). The same calculations were undertaken for ordinary chondrites and carbonaceous chondrites and give similar results, in agreement with the SiC abundance in these meteorite groups.

In conclusion, the Nd isotope composition of the first leachates reflect the composition of the chondrite material devoid of presolar SiC. Their compositions are explained only with the presence of SiC in the bulk chondrite and another endmember such as an r -process enriched component is not necessary. Many heavy elements after the Fe peak are essentially affected by SiC in chondrites, most of them are classified as refractory lithophile elements in most environments. Very little studies have identified r -process contributions except for Schönbächler et al. (2005) and Akram et al. (2015) in Zr leachates. Elfers et al. (2020) that show that leachates compositions are due to only two endmembers, including an s -process-rich component (SiC). So far, the SiC endmember has been clearly identified as the main anomalous phase for Sr (Qin et al., 2011; Paton et al., 2013; Yokoyama et al., 2015; Sakuma et al., 2018), Zr (Schönbächler et al., 2005; Akram et al., 2015; Elfers et al., 2020), Ba (Hidaka et al., 2003, 2011; Qin et al., 2011; Sakuma et al., 2018); REE (Qin et al., 2011; Boyet et al., 2013; Shollenberger and Brennecka, 2020; and the present study) as well as Hf (Peters et al., 2017; Elfers et al., 2018, 2020).

The abundance of refractory lithophile elements in SiC allows for a significant contribution of this component into the nucleosynthetic anomalies of these elements. The distribution of SiC in the protoplanetary disk is therefore a key parameter in explaining the anomalies in bulk chondrites. Many authors have invoked a heterogeneous distribution of *s*-process carriers, with a progressive depletion with increasing heliocentric distance (e.g. Burkhardt et al., 2011, 2016; Bouvier and Boyet, 2016; Render et al., 2017; Fukai et Yokoyama, 2019). This enrichment has been interpreted as a result of different processes such as thermal processing of the presolar carriers, physical sorting of grains or an heterogeneous distribution of the carriers related to a late infall of material (e.g. Schönbächler et al., 2005; Burkhardt et al., 2011; Regelous et al., 2008; Dauphas et al., 2010; Nanne et al., 2019). Some authors have also proposed that instead of the thermal destruction of presolar grains, that are usually refractory, thermal processing would preferentially destroy a *s*-process depleted component that is mainly composed of interstellar medium dust, resulting in an enrichment in *s*-process rich carriers towards the star (Ek et al., 2020; Yokoyama et al., 2019).

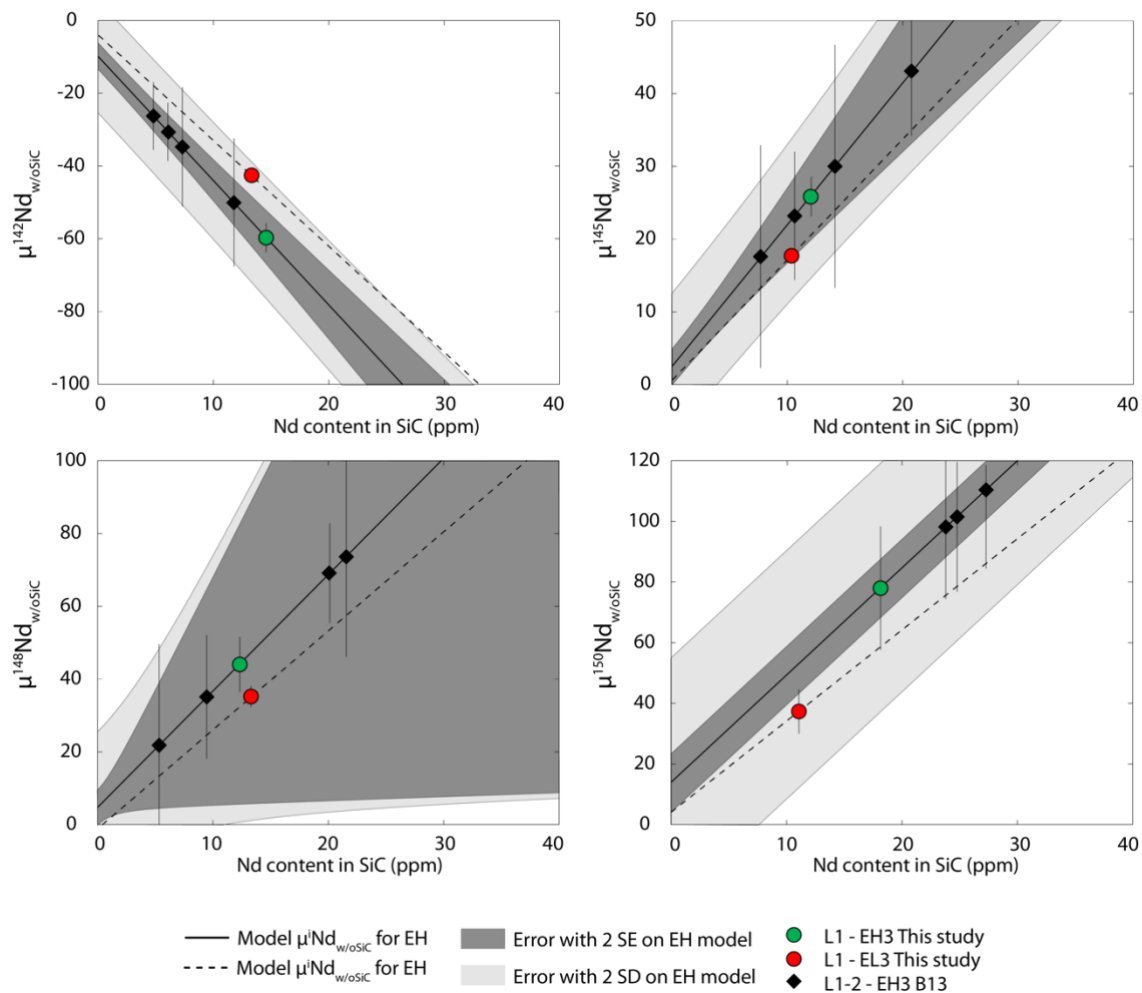


Figure 6: Nd isotope composition of the endmember without SiC (*w/o* SiC) with the Nd content in SiC. The solid line corresponds to the $\mu^i\text{Nd}$ calculated for EH chondrites and the dashed line to EL3 chondrites. The grey areas represent the propagated error on the model $\mu^i\text{Nd}_{w/o\text{SiC}}$ calculated with 2 standard errors or 2 standard deviations for EH chondrites. B13= Boyet and Gannoun (2013).

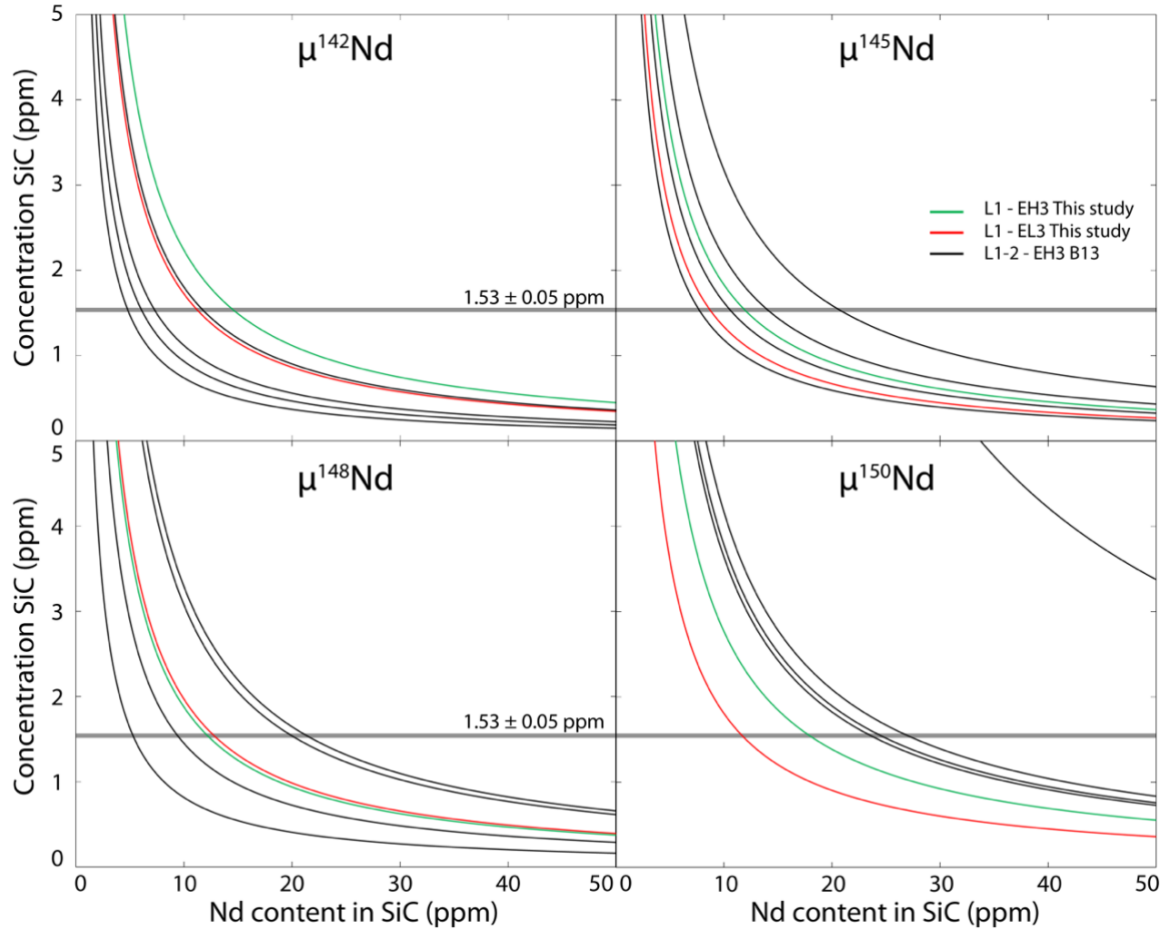


Figure 7: Abundance of SiC in parts per million with Nd content in SiC for various leachates compositions. The first leachates of enstatite chondrites are used as the endmember without SiC, each line corresponds to the abundance of SiC and the Nd content in SiC to account for the Nd composition of the first leachate and the bulk composition. The abundance of SiC calculated in Qingzhen (EH3) is 1.53 ± 0.05 ppm. B13= Boyet and Gannoun (2013).

4.3 Radiogenic contribution for ^{142}Nd

The nucleosynthetic signature on $\mu^{142}\text{Nd}$ is complicated by the radiogenic ingrowth due to the decay of ^{146}Sm . In order to study the nucleosynthetic composition of ^{142}Nd , it is necessary to correct the radiogenic contribution. Boyet et al. (2018) discussed the correction in details using either the measured Sm/Nd ratio or the calculated Sm/Nd ratio with $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ integrated in time (hereafter designated as method B) and advocate for the use of the latter in order to avoid potential reequilibration. The use of the measured $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ to correct the radiogenic contribution on $\mu^{142}\text{Nd}$ is flawed with respect to leachates because of the nature of the dissolution that may fractionate REE (Qin et al., 2011; Boyet and Gannoun, 2013). Method B is well suited for whole-rock compositions but it is necessary to include the s-process contribution on the initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ to accurately correct the radiogenic ingrowth on $\mu^{142}\text{Nd}$. In this study, we use the half-life of ^{146}Sm of 103 Ma as the more recent half-life of 68 Ma determined by Kinoshita et al. (2012) does not match the meteoritic and lunar data (Boyet et al., 2010; Marks et al., 2014), and the initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}_0$ of the solar system ($= 0.00828 \pm 0.00044$) defined from CAIs by Marks et al. (2014).

The initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}$ ($= 0.506686 \pm 70$) of Bouvier et al. (2008) is therefore modified to account for the s -process enrichment or depletion obtained with $\mu^{145}\text{Nd}$, using the Nd s -process composition of Bisterzo et al. (2014). Using the mixing equations of Dauphas et al. (2004), a coefficient of 0.728 between $\mu^{145}\text{Nd}$ and $\mu^{143}\text{Nd}$ is calculated using the Nd s -process composition of Bisterzo et al. (2014). An initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{ini.+s}}$ is then determined using the $\mu^{145}\text{Nd}$ of leachates.

$$\mu^{143}\text{Nd}_{\text{ini.+s}} = 0.728 \times \mu^{145}\text{Nd}_{\text{sample}}$$

The theoretical $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{\text{theo.}}$ is calculated using the initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{ini.+s}}$ adjusted for nucleosynthetic anomalies.

$$\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}_{\text{theo.}}} = \frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{sample}} - ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{ini.+s}}}{e^{\lambda t} - 1}$$

Finally, the corrected $(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{B+s}}$ is determined using method B of Boyet et al. (2018), with $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}$ ($= 0.1960 \pm 4$) of Bouvier et al. (2008), $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}_0$ of Marks et al. (2014) and $^{144}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ ($= 0.2053$) from natural isotope abundances of Meija et al. (2016).

$$\begin{aligned} \frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{\text{B+s}}} &= \frac{^{142}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{\text{sample}}} - \left(\frac{^{146}\text{Sm}}{^{144}\text{Sm}_0} \times \frac{^{144}\text{Sm}}{^{147}\text{Sm}} \times \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}_{\text{theo.}}} \right) \\ &\quad + \left(\frac{^{146}\text{Sm}}{^{144}\text{Sm}_0} \times \frac{^{144}\text{Sm}}{^{147}\text{Sm}} \times \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}} \right) \end{aligned}$$

The use of $\mu^{148}\text{Nd}$ to define the s -process deficit or excess does not significantly affect the results of the correction and $\mu^{145}\text{Nd}$ was chosen because of the higher precision reported by most studies for this ratio. This correction is necessary in the view of the very large anomalies in the last leachates of enstatite and carbonaceous chondrites and allows for a refined estimation of the $\mu^{142}\text{Nd}$ of the Earth without chondrites. The difference between the corrected $\mu^{142}\text{Nd}$ using method B and the s -process integrated method B is within error for most leachates but reaches 11 ppm for the last leachates of ALHA77295 from Boyet and Gannoun (2013).

The initial $\mu^{142}\text{Nd}$ of the Earth may therefore be estimated with the leachates' Nd isotope composition. In $\mu^i\text{Nd}-\mu^{142}\text{Nd}_{\text{B+s}}$ diagrams (i for stable isotopes), the intercept of the regression line using IsoplotR model 1 (Vermeesch, 2018) corresponds to the $\mu^{142}\text{Nd}$ of the Earth (Figure 10). Intercepts defined with $\mu^{145}\text{Nd}$, $\mu^{148}\text{Nd}$ and $\mu^{150}\text{Nd}$ are all within error of the terrestrial composition with errors (95 % conf. with overdispersion, Vermeesch, 2018) ranging from 3.9 to 7.4 ppm. Slopes and intercepts determined with $\mu^{148}\text{Nd}$ and $\mu^{150}\text{Nd}$ are different from those calculated by Burkhardt et al. (2016). These variations are due to the s -process integrated correction on $\mu^{142}\text{Nd}$ and to the more extensive dataset we use. Furthermore, we do not use the $\mu^{150}\text{Nd}$ data of leachates from Boyet and Gannoun (2013) that display larger anomalies than expected.

Overall, considering the intercepts on $\mu^i\text{Nd}-\mu^{142}\text{Nd}$ diagrams the s -process heterogeneity accounts for most of the variation between chondrites and the Earth. However, one cannot rule out an offset for $\mu^{142}\text{Nd}$ within

the 3.9 ppm errors on the most constrained intercept that would possibly due to the radioactive decay of ^{146}Sm into ^{142}Nd or a small p -process contribution.

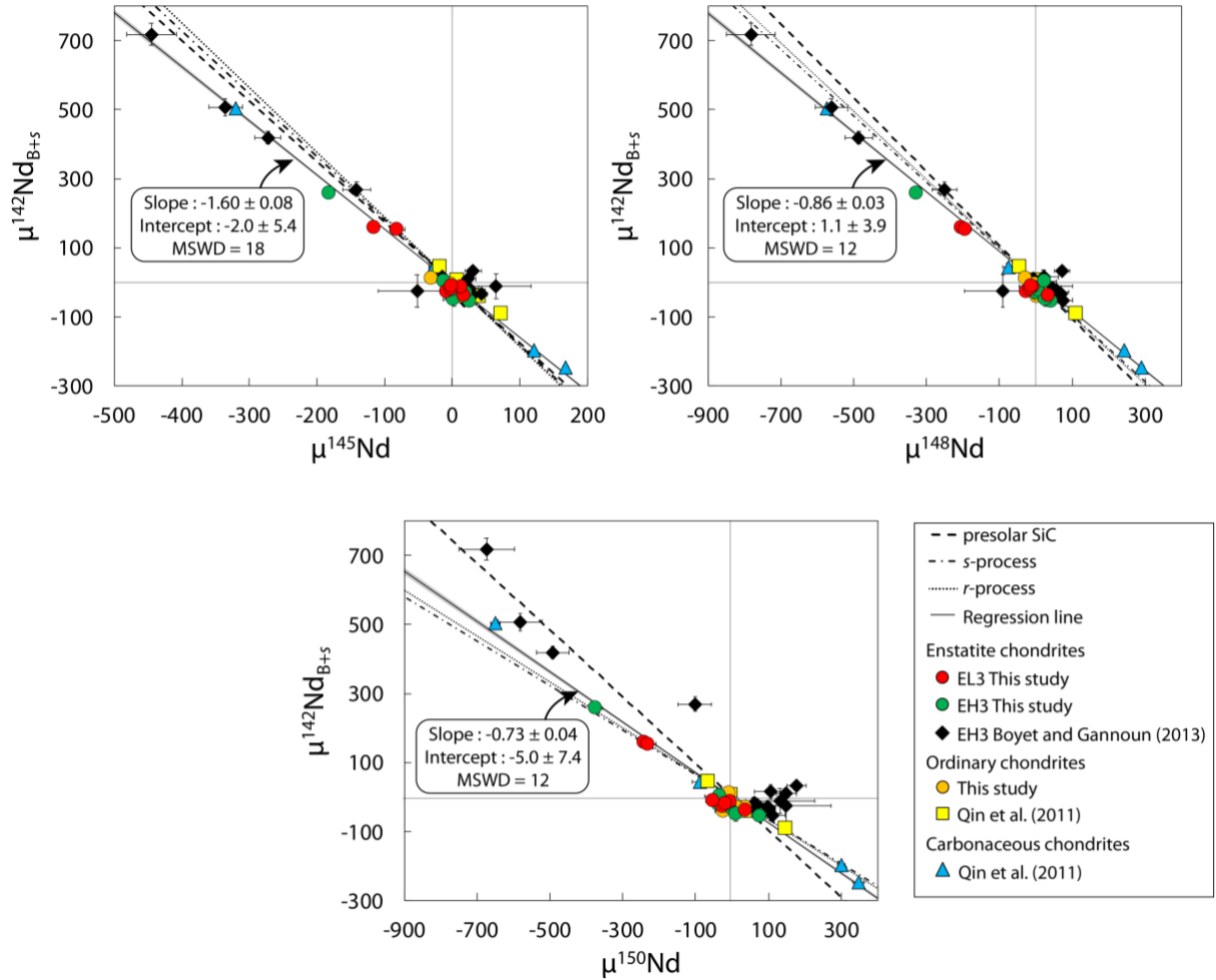


Figure 8: $\mu^{142}\text{Nd}_{B+s}$ of the leachates, corrected for radiogenic ingrowth and nucleosynthetic contribution on $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ used in the correction. The regression line is calculated with model 1 of IsoplotR. All leachates are corrected using a s -process integrated method B, see text for details. Errors are 95% conf. intervals with overdispersion. Mixing lines for presolar SiC (Hoppe and Ott, 1997), s - and r -processes compositions (Bisterzo et al., 2014) are calculated with the terrestrial composition as endmember.

4.4 p -process contribution

Proton-rich isotopes can be partly of totally produced by p -process during nucleosynthesis. Concerning Nd, the contribution of p -process on ^{142}Nd is debated. Astrophysical estimations vary from 2 to 4 % (Arlandini et al., 1999 ; Bisterzo et al., 2014) whereas some authors proposed 7 to 20 % p -process ^{142}Nd based on meteoritic data (Gannoun et al., 2011; Qin et al., 2011; Saji et al., 2020).

The Sm isotope composition can shed light on the p -process contribution in chondrites as ^{144}Sm is a pure p -process nuclide. Recently, Saji et al. (2020) proposed that a p -process carrier was present and enriched in non-carbonaceous chondrites. This assumption can be verified using leachates' Sm isotope composition. Enstatite chondrite leachates analysed in this study contained between 1 and 15 ng of Sm and in consequence large errors are associated with the data, yet, large p -process deficit or excess should be

identifiable. In the $\mu^{144}\text{Sm} - \mu^{142}\text{Nd}$ space (Figure 9A), leachates are broadly dispersed on the *s*-process mixing line. In the first order, no large *p*-process signature in the leachates is observed, ruling out the existence of a *p*-process carrier, especially in non-carbonaceous chondrites. Leachates from the ordinary chondrite QUE 97008 from Qin et al. (2011) exhibit positive $\mu^{144}\text{Sm}$ anomalies, that were interpreted as a *p*-process contribution. The possible *p*-process-rich component present in L3 of QUE 97008 ($\mu^{144}\text{Sm} = 139 \pm 40$) is not identified in enstatite chondrites leachates and remains enigmatic. Carbonaceous chondrites leachates from Qin et al. (2011) deviate more significantly from the *s*-process trend (Figure 9). The negative anomalies in the carbonaceous chondrite Murchison leachates can be attributed to the incorporation of CAI in the meteorite. Indeed, carbonaceous chondrites contain variable amounts of CAI, from 0.1 % in CR to up to 3 % in CV chondrites (Hezel et al., 2008), that display very negative $\mu^{144}\text{Sm}$ of -272 on average (data from Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016; Shollenberger et al., 2018). Nevertheless, a *p*-process-rich component is not identified and is therefore unlikely to be present in chondrites.

Although no *p*-process carrier is identified in leachates, a small contribution is possible within the 4-7 ppm uncertainty on intercepts (Figure 8). Depending on the *p*-process contribution on ^{142}Nd , a 4 to 7 ppm contribution of *p*-process on $\mu^{142}\text{Nd}$ would result in various $\mu^{144}\text{Sm}$ anomalies. Considering the best defined regression and intercept corresponding to the $\mu^{148}\text{Nd}-\mu^{142}\text{Nd}_{\text{B+s}}$ space, the expected $\mu^{144}\text{Sm}$ ranges from 39 to 230 ppm for respectively 10 % and 2 % *p*-process on ^{142}Nd , respectively. This offset is not observed, when taking in account bulk chondrite groups compositions (Figure 9B). Contribution of 7 to 20 % of *p*-process on ^{142}Nd proposed by some authors (Gannoun et al., 2011; Qin et al., 2011; Saji et al., 2020) stems from the combined use of carbonaceous and non-carbonaceous chondrites in the regressions and is at odds with the astrophysical models. However, as explained before, carbonaceous chondrites contain CAI, that are significantly depleted in *p*-process compared to bulk chondrites, with deviations on $\mu^{144}\text{Sm}$ from -233 ± 38 to -336 ± 61 compared to the Earth and ordinary and enstatite chondrites (Brennecka et al., 2013; Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016; Shollenberger et al., 2018). Consequently, incorporation of CAI in carbonaceous deeply affects their $\mu^{144}\text{Sm}$ and $\mu^{142}\text{Nd}$ composition. CAI formed from material very distinct isotopic composition that is not reflective of the distribution of the nucleosynthetic processes in the bulk solar system materials, especially concerning *p*-process (e.g. Brennecka et al., 2013; MacPherson, 2014). Therefore, CAI and carbonaceous chondrites cannot be used to define the *p*-process contribution on terrestrial ^{142}Nd . The correction of the CAI contribution in carbonaceous chondrites yields a very small contribution of *p*-process in these meteorites for Nd and Sm (Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016, Figure 9). With these considerations, the meteoritic data agrees with the astrophysical models that give a small contribution of 2 to 4% *p*-process on $\mu^{142}\text{Nd}$.

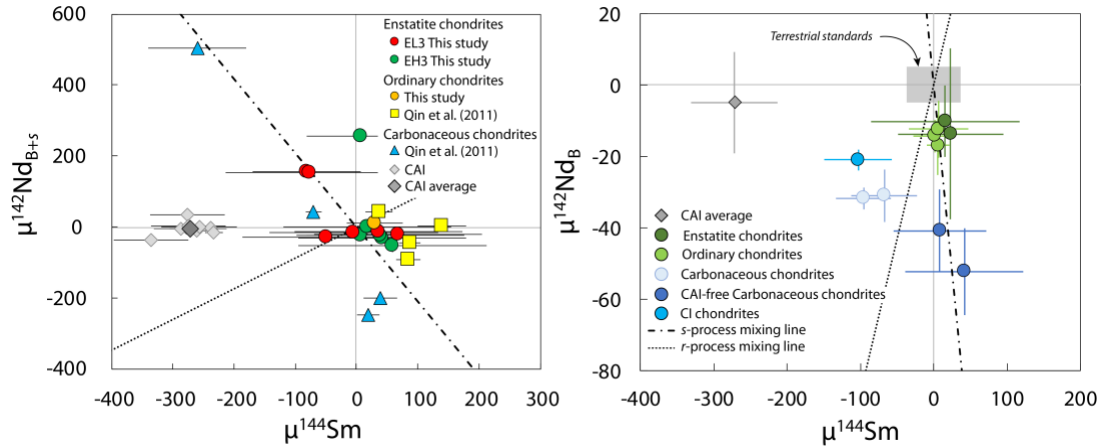


Figure 9: $\mu^{144}\text{Sm}$ - $\mu^{142}\text{Nd}$ diagrams showing leachates trend and whole-rock chondrites compositions with CAI correction for carbonaceous chondrites. CAI corrections are made using equations of Burkhardt et al. (2016), using the compilation of Nd and Sm concentrations in chondrites from Faure et al. (2020) and in CAI from Burkhardt et al. (2016), CAI abundances from Hezel et al., (2008). Nd isotope compositions of CAI are from Brennecka et al. (2013), Bouvier and Boyet (2016), Burkhardt et al. (2016) and Sm isotope compositions are from Bouvier and Boyet (2016), Burkhardt et al. (2016) and Shollenberger et al. (2018). Nd isotope composition of chondrite groups are from the compilation used by Frossard et al. (submitted) and Sm isotope composition of chondrite groups are sourced from Andreasen and Sharma (2006), Carlson et al. (2007), Gannoun et al. (2011), Bouvier and Boyet (2016) and Burkhardt et al. (2016).

5. Conclusions

We report trace elements and high precision Nd and Sm isotope compositions of leachates and separates from EH3, EL3 and L3 chondrites on very low analyte contents. This new data, together with leachates on other chondrites from the literature, detail the Nd and Sm nucleosynthetic composition of chondrites' components. We draw the following conclusions:

- EH3 and EL3 chondrite leachates have very similar trace elements and Nd and Sm isotope compositions. These results suggest that they formed in a similar environment and reservoir but do not provide constraints on their distinct bulk $\mu^{142}\text{Nd}$ composition (Boyet et al., 2018).
- Components in the protoplanetary disk, as sampled by chondrites, follow an s -/ r -process mixing line for Nd and Sm isotope systematics, except for $\mu^{144}\text{Sm}$ that is affected by CAI incorporation in carbonaceous chondrites. A mass balance calculation highlights the predominant role of SiC in the heterogeneity in Nd isotope composition of leachates and the absence of other anomalous endmembers.
- Radiogenic contribution on $\mu^{142}\text{Nd}$ composition of leachates is corrected with the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, corrected for nucleosynthetic anomalies to accurately define the leachates nucleosynthetic $\mu^{142}\text{Nd}$ composition.
- Earth's $\mu^{142}\text{Nd}$ is inferred from intercepts on regression lines on leachates with $\mu^{145,148,150}\text{Nd}$ and correspond to the measured terrestrial composition within 4 to 7 ppm.
- $\mu^{144}\text{Sm}$ composition of leachates allows to rule out the presence of a p -process rich component in non-carbonaceous and CM chondrites, excluding the CAI contribution. Furthermore, the p -process contribution on ^{142}Nd is negligible and agrees with astrophysical estimations of 2 to 4 %.
- Similarly to other studies, we confirm the nucleosynthetic origin of Earth's $\mu^{142}\text{Nd}$ composition and rule out the need for a hidden reservoir.

References

- Akram W., Schönbächler M., Bisterzo S. and Gallino R. (2015) Zirconium isotope evidence for the heterogeneous distribution of s-process materials in the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 165, 484–500.
- Allègre C. J., Poirier J.-P., Humler E. and Hofmann A. W. (1995) The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 134, 515–526.
- Amari S., Hoppe P., Zinner E. and Lewis R. S. (1995) Trace-element concentrations in single circumstellar silicon carbide grains from the Murchison meteorite. *Meteoritics* 30, 679–693.
- Andreasen R. and Sharma M. (2006) Solar nebula heterogeneity in p-process samarium and neodymium isotopes. *Science* 314, 806–809.
- Arlandini C., Kappeler F., Wisshak K., Gallino R., Lugaro M., Busso M. and Straniero O. (1999) Neutron Capture in Low-Mass Asymptotic Giant Branch Stars: Cross Sections and Abundance Signatures. *The Astrophysical Journal* 525, 886–900.
- Barrat J. A., Zanda B., Jambon A. and Bollinger C. (2014) The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 128, 71–94.
- Barrat J. A., Zanda B., Moynier F., Bollinger C., Liorzou C. and Bayon G. (2012) Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 79–92.
- Bisterzo S., Travaglio C., Gallino R., Wiescher M. and Käppeler F. (2014) Galactic chemical evolution and solar s-process abundances: Dependence on the ^{13}C -pocket structure. *The Astrophysical Journal* 787, 10.
- Bonnand P., Israel C., Boyet M., Doucelance R. and Auclair D. (2019) Radiogenic and stable Ce isotope measurements by thermal ionisation mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 34, 504–516.
- Bose M., Zhao X., Floss C., Stadermann F. J. and Lin Y. (2010) Stardust material in the paired enstatite meteorites: SAH 97096 and SAH 97159. In *Proc. Symp. Nuclei Cosmos XI*.
- Bouvier A. and Boyet M. (2016) Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ^{142}Nd abundance. *Nature* 537, 399–402.
- Bouvier A., Vervoort J. D. and 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 and Planetary Science Letters* 273, 48–57.
- Boyet M., Bouvier A., Frossard P., Hammouda T., Garçon M. and Gannoun A. (2018) Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics. *Earth and Planetary Science Letters* 488, 68–78.
- 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., Carlson R. W. and Horan M. (2010) Old Sm–Nd ages for cumulate eucrites and redetermination of the solar system initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ ratio. *Earth and Planetary Science Letters* 291, 172–181.
- Boyet M. and Gannoun A. (2013) Nucleosynthetic Nd isotope anomalies in primitive enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121, 652–666.
- Brenneka G. A., Borg L. E. and Wadhwa M. (2013) Evidence for supernova injection into the solar nebula and the decoupling of r-process nucleosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 17241–17246.
- Burkhardt C., Borg L., Brenneka G., Shollenberger Q., Dauphas N. and Kleine T. (2016) A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ^{142}Nd composition. *Nature* 537, 394–398.
- Burkhardt C., Kleine T., Oberli F., Pack A., Bourdon B. and Wieler R. (2011) Molybdenum isotope anomalies in meteorites: Constraints on solar nebula evolution and origin of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 390–400.
- Carlson R. W., Boyet M. and Horan M. (2007) Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early earth differentiation. *Science* 316, 1175–1178.
- Carlson R. W., Brasser R., Yin Q.-Z., Fischer-Gödde M. and Qin L. (2018) Feedstocks of the Terrestrial Planets. *Space Sci Rev* 214, 121.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1996) Oxygen isotope studies of achondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1999–2017.
- Dauphas N. (2017) The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* 541, 521–524.

Dauphas N., Chen J. H., Zhang J., Papanastassiou D. A., Davis A. M. and Travaglio C. (2014) Calcium-48 isotopic anomalies in bulk chondrites and achondrites: Evidence for a uniform isotopic reservoir in the inner protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters* 407, 96–108.

Dauphas N., Davis A. M., Marty B. and Reisberg L. (2004) The cosmic molybdenum–ruthenium isotope correlation. *Earth and Planetary Science Letters* 226, 465–475.

Dauphas N., Marty B. and Reisberg L. (2002) Molybdenum Nucleosynthetic Dichotomy Revealed in Primitive Meteorites. *The Astrophysical Journal* 569, L139–L142.

Dauphas N., Remusat L., Chen J. H., Roskosz M., Papanastassiou D. A., Stodolna J., Guan Y., Ma C. and Eiler J. M. (2010) Neutron-rich chromium isotope anomalies in Supernova nanoparticles. *The Astrophysical Journal* 720, 1577–1591.

Dauphas N. and Schauble E. A. (2016) Mass fractionation laws, mass-independent effects, and isotopic anomalies. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 44, 709–783.

Ebata S., Nagashima K., Itoh S., Kobayashi S., Sakamoto N., Fagan T. and Yurimoto H. (2006) Presolar silicate grains in enstatite chondrites. 37th Lunar and Planetary Science Conference, 1619.

Ek M., Hunt A. C., Lugaro M. and Schönbächler M. (2020) The origin of s-process isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Nature Astronomy* 4, 273–281.

El Goresy A., Lin Y., Miyahara M., Gannoun A., Boyet M., Ohtani E., Gillet P., Trierloff M., Simionovici A. and Feng L. (2017) Origin of EL3 chondrites: Evidence for variable C/O ratios during their course of formation—A state of the art scrutiny. *Meteoritics & Planetary Science*.

Elfers B.-M., Sprung P., Messling N. and Münker C. (2020) The combined Zr and Hf isotope inventory of bulk rock and sequentially leached chondrite samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 270, 475–491.

Elfers B.-M., Sprung P., Pfeifer M., Wombacher F., Peters S. T. M. and Münker C. (2018) Variable distribution of s-process Hf and W isotope carriers in chondritic meteorites – Evidence from ^{174}Hf and ^{180}W . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239, 346–362.

Faure P., Boyet M., Bouhifd M. A., Manthilake G., Hammouda T. and Devidal J.-L. (2020) Determination of the refractory enrichment factor of the bulk silicate Earth from metal-silicate experiments on rare Earth elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 116644.

Fischer-Gödde M., Elfers B.-M., Münker C., Szilas K., Maier W. D., Messling N., Morishita T., Van Kranendonk M. and Smithies H. (2020) Ruthenium isotope vestige of Earth's pre-late-veener mantle preserved in Archaean rocks. *Nature* 579, 240–244.

Fitoussi C., Bourdon B. and Wang X. (2016) The building blocks of Earth and Mars: A close genetic link. *Earth and Planetary Science Letters* 434, 151–160.

Fukai R. and Yokoyama T. (2017) Neodymium isotope heterogeneity of ordinary and carbonaceous chondrites and the origin of non-chondritic ^{142}Nd compositions in the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 474, 206–214.

Fukai R. and Yokoyama T. (2019) Nucleosynthetic Sr–Nd Isotope Correlations in Chondrites: Evidence for Nebular Thermal Processing and Dust Transportation in the Early Solar System. *The Astrophysical Journal* 879, 79.

Gannoun A., Boyet M., El Goresy A. and Devouard B. (2011a) REE and actinide microdistribution in Sahara 97072 and ALHA77295 EH3 chondrites: A combined cosmochemical and petrologic investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 3269–3289.

Gannoun A., Boyet M., Rizo H. and El Goresy A. (2011b) ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, 7693–7697.

Garçon M., Boyet M., Carlson R. W., Horan M. F., Auclair D. and Mock T. D. (2018) Factors influencing the precision and accuracy of Nd isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology* 476, 493–514.

Greenwood R. C., Barrat J.-A., Miller M. F., Anand M., Dauphas N., Franchi I. A., Sillard P. and Starkey N. A. (2018) Oxygen isotopic evidence for accretion of Earth's water before a high-energy Moon-forming giant impact. *Science advances* 4, eaao5928.

Grossman J. N. and Brearley A. J. (2005) The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 40, 87–122.

Herndon J. and Suess H. (1976) Can enstatite meteorites form from a nebula of solar composition? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 395–399.

- Hezel D. C., Russell S. S., Ross A. J. and Kearsley A. T. (2008) Modal abundances of CAIs: Implications for bulk chondrite element abundances and fractionations. *Meteoritics & Planetary Science* 43, 1879–1894.
- Hidaka H., Ohta Y. and Yoneda S. (2003) Nucleosynthetic components of the early solar system inferred from Ba isotopic compositions in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 214, 455–466.
- Hidaka H. and Yoneda S. (2011) Diverse nucleosynthetic components in barium isotopes of carbonaceous chondrites: Incomplete mixing of s- and r-process isotopes and extinct ^{135}Cs in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 3687–3697.
- Hoppe P., Ott U., Bernatowicz T. J. and Zinner E. (1997) Mainstream silicon carbide grains from meteorites. *AIP Conference Proceedings* 402, 27–58.
- Hsu W. (1998) Geochemical and petrographic studies of oldhamite, diopside, and roedderite in enstatite meteorites. *Meteoritics & Planetary Science* 33, 291–301.
- Huss G. R. and Lewis R. S. (1995) Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 115–160.
- Ingrao N., Hammouda T., Boyet M., Gaborieau M., Moine B., Vlastélic I., Bouhifd M. A., Devidal J.-L., Mathon O. and Testemale D. (2019) Rare earth element partitioning between sulphides and melt: Evidence for Yb^{2+} and Sm^{2+} in EH chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 265, 182–197.
- Izawa M. R., Flemming R. L., Banerjee N. R. and McCausland P. J. (2011) Micro-X-ray diffraction assessment of shock stage in enstatite chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 46, 638–651.
- Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andraut D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P. and Davaille A. (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 259–268.
- Larimer J. W. and Bartholomay M. (1979) The role of carbon and oxygen in cosmic gases: Some applications to the chemistry and mineralogy of enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1455–1466.
- Larimer J. W. and Ganapathy R. (1987) The trace element chemistry of CaS in enstatite chondrites and some implications regarding its origin. *Earth and planetary science letters* 84, 123–134.
- Lewis R. S., Ming T., Wacker J. F., Anders E. and Steelt E. (1987) Interstellar diamonds in meteorites. *Nature* 326, 160–162.
- Liebske C. and Khan A. (2019) On the principal building blocks of Mars and Earth. *Icarus* 322, 121–134.
- Lodders K. (2000) An Oxygen Isotope Mixing Model for the Accretion and Composition of Rocky Planets. In *From Dust to Terrestrial Planets* (eds. W. Benz, R. Kallenbach, and G. W. Lugmair). Springer Netherlands, Dordrecht. pp. 341–354.
- Lodders K. and Fegley B. (1993) Lanthanide and actinide chemistry at high C/O ratios in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters* 117, 125–145.
- MacPherson G. J. (2014) 1.3 - Calcium–Aluminum-Rich Inclusions in Chondritic Meteorites. In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier, Oxford. pp. 139–179.
- Marks N., Borg L., Hutcheon I., Jacobsen B. and Clayton R. (2014) Samarium–neodymium chronology and rubidium–strontium systematics of an Allende calcium–aluminum-rich inclusion with implications for ^{146}Sm half-life. *Earth and Planetary Science Letters* 405, 15–24.
- Mezger K., Schönbachler M. and Bouvier A. (2020) Accretion of the Earth—Missing Components? *Space Science Reviews* 216, 27.
- Nanne J. A. M., Nimmo F., Cuzzi J. N. and Kleine T. (2019) Origin of the non-carbonaceous–carbonaceous meteorite dichotomy. *Earth and Planetary Science Letters* 511, 44–54.
- Nguyen A. N., Zinner E. (2004) Discovery of Ancient Silicate Stardust in a Meteorite. *Science* 303, 1496–1499.
- Palme H. and O'Neill H. (2004) C. 2014. Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on Geochemistry*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 1–39.
- Paton C., Schiller M. and Bizzarro M. (2013) Identification of an ^{84}Sr -depleted carrier in primitive meteorites and implications for thermal processing in the solar protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal* 763, L40.
- Peters S. T., Münker C., Pfeifer M., Elfers B.-M. and Sprung P. (2017) Distribution of p-process ^{174}Hf in early solar system materials and the origin of nucleosynthetic Hf and W isotope anomalies in Ca–Al rich inclusions. *Earth and Planetary Science Letters* 459, 70–79.
- Qin L. and Carlson R. W. (2016) Nucleosynthetic isotope anomalies and their cosmochemical significance. *Geochemical Journal* 50, 43–65.
- Qin L., Carlson R. W. and Alexander C. M. (2011) Correlated nucleosynthetic isotopic variability in Cr, Sr, Ba, Sm, Nd and Hf in Murchison and QUE 97008. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 7806–7828.

- Regelous M., Elliott T. and Coath C. D. (2008) Nickel isotope heterogeneity in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters* 272, 330–338.
- Reisberg L., Dauphas N., Luguet A., Pearson D. G., Gallino R. and Zimmermann C. (2009) Nucleosynthetic osmium isotope anomalies in acid leachates of the Murchison meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* 277, 334–344.
- Render J., Fischer-Gödde M., Burkhardt C. and Kleine T. (2017) The cosmic molybdenum-neodymium isotope correlation and the building material of the Earth. *Geochemical Perspectives Letters* 3, 170–178.
- Rotaru M., Birck J. L. and Allègre C. J. (1992) Clues to early solar system history from chromium isotopes in carbonaceous chondrites. *Nature* 358, 465–470.
- Rubin A. E., Scott E. R. and Keil K. (1997) Shock metamorphism of enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 847–858.
- Ruzicka A., Grossman J., Bouvier A., Herd C. D. and Agee C. B. (2015) The meteoritical bulletin, No. 102. *Meteoritics & Planetary Science* 50, 1662–1662.
- Saji N. S., Wielandt D., Holst J. C. and Bizzarro M. (2020) Solar system Nd isotope heterogeneity: Insights into nucleosynthetic components and protoplanetary disk evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 281, 135–148.
- Sakuma K., Hidaka H. and Yoneda S. (2018) Isotopic and Chemical Evidence for Primitive Aqueous Alteration in the Tagish Lake Meteorite. *The Astrophysical Journal* 853, 92.
- Schönbächler M., Rehkämper M., Fehr M. A., Halliday A. N., Hattendorf B. and Günther D. (2005) Nucleosynthetic zirconium isotope anomalies in acid leachates of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5113–5122.
- Shollenberger Q. R., Borg L. E., Render J., Ebert S., Bischoff A., Russell S. S. and Brennecka G. A. (2018) Isotopic coherence of refractory inclusions from CV and CK meteorites: Evidence from multiple isotope systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 228, 62–80.
- Shollenberger Q. R. and Brennecka G. A. (2020) Dy, Er, and Yb isotope compositions of meteorites and their components: Constraints on presolar carriers of the rare earth elements. *Earth and Planetary Science Letters* 529, 115866.
- Stephan T., Trappitsch R., Hoppe P., Davis A. M., Pellin M. J. and Pardo O. S. (2019) Molybdenum Isotopes in Presolar Silicon Carbide Grains: Details of s -process Nucleosynthesis in Parent Stars and Implications for r - and p -processes. *The Astrophysical Journal* 877, 101.
- Tazoe H., Obata H. and Gamo T. (2007) Determination of cerium isotope ratios in geochemical samples using oxidative extraction technique with chelating resin. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22, 616–622.
- Vermeesch P. (2018) IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers* 9, 1479–1493.
- Warren P. H. (2011) Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 311, 93–100.
- Yin Q.-Z., Lee C.-T. A. and Ott U. (2006) Signatures of the s-process in presolar silicon carbide grains: Barium through hafnium. *The Astrophysical Journal* 647, 676.
- Yokoyama T., Fukami Y., Okui W., Ito N. and Yamazaki H. (2015) Nucleosynthetic strontium isotope anomalies in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 416, 46–55.
- Yokoyama T., Nagai Y., Fukai R. and Hirata T. (2019) Origin and Evolution of Distinct Molybdenum Isotopic Variabilities within Carbonaceous and Noncarbonaceous Reservoirs. *The Astrophysical Journal* 883, 62.
- Zhang B., Shieh S. R., Withers A. C. and Bouvier A. (2018) Raman spectroscopy of shocked enstatite-rich meteorites. *Meteoritics & Planetary Science* 53, 2067–2077.
- Zhang J., Dauphas N., Davis A. M., Leya I. and Fedkin A. (2012) The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geoscience* 5, 251–255.
- Zinner E. (2014) 1.4 - Presolar Grains. In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier, Oxford. pp. 181–213.
- Zinner E., Amari S. and Lewis R. S. (1991) S-process Ba, Nd, and SM in presolar SiC from the Murchison meteorite. *The Astrophysical Journal* 382, L47.

2. Perspectives

La composition isotopique en Nd et Sm des leachates permet de préciser les composants anormaux dans les chondrites ainsi que la contribution des différents processus nucléosynthétiques dans la variabilité des compositions des chondrites en roche totale. Les variations sur le processus p semblent restreintes aux CAI, et sont corrigées par bilan de masse. Il est à noter que les CAI n'ont pas une composition homogène en Nd avec des compositions terrestres pour certaines (Bouvier et Boyet, 2016), mais également en Mo pour lequel les différents groupes de CAI ont des compositions extrêmement variables (Brennecka et al., 2020). Cette composition hétérogène des CAI peut donc affecter sensiblement la composition des chondrites carbonées en roche totale. Cependant les corrections de la contribution des CAI dans les chondrites carbonées restent dans l'erreur et tous les sous-groupes se retrouvent sur les droites de mélange du processus s et de la composition terrestre pour les isotopes du Nd et du Sm. Seules les chondrites CI et Tagish Lake dévient de la tendance générale avec une composition terrestre en $\mu^{145,148,150}\text{Nd}$ et des anomalies négatives en $\mu^{142}\text{Nd}$. Ces échantillons contiennent très peu de CAI (<0.01 %, Hezel et al., 2008), la correction n'affecte donc pas la composition en $\mu^{142}\text{Nd}$, ni en $\mu^{144}\text{Sm}$. Ce déficit en processus p associé n'est observé que pour ces deux éléments, tandis que Sr, Zr, Mo et Ba n'indiquent aucune signature isotopique associée au processus p dans les chondrites CI et Tagish (Carlson et al., 2007; Akram et al., 2013, 2015; Burkhardt et al., 2011; Yokoyama et al., 2015; Sakuma et al., 2018; Fukai and Yokoyama, 2019; Saji et al., 2020). L'origine de cette composition singulière des CI en Sm et Nd requiert une étude à part entière. Une étude de lessivage d'une chondrite CI serait particulièrement adaptée pour mettre en évidence une phase appauvrie en processus p . De plus, pour préciser la contribution du processus p , des analyses de haute précision du rapport $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ dans les chondrites seraient nécessaires.

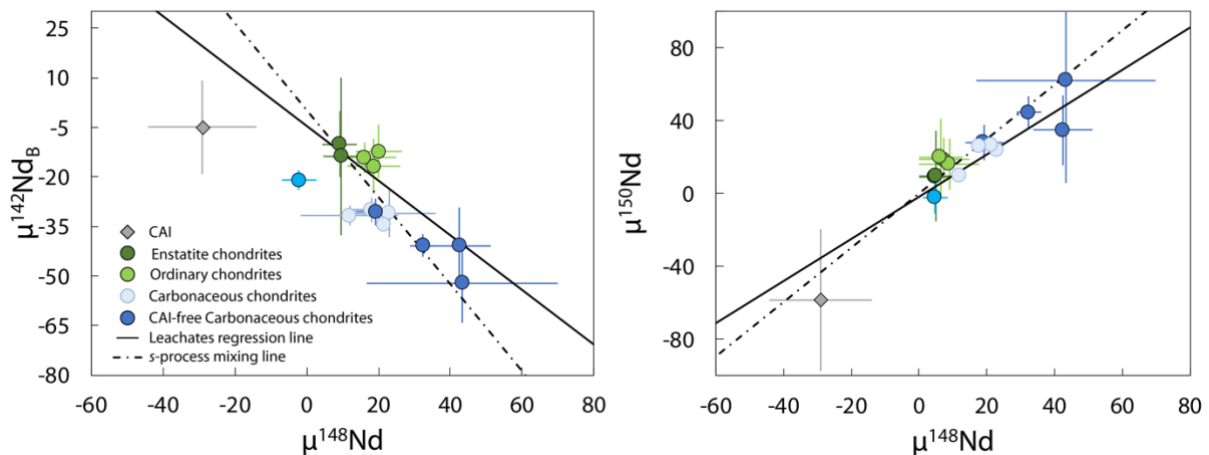


Figure 10: Composition isotopique en Nd des différents groupes de chondrites, avec ou sans correction de la contribution des CAI, représentée dans des diagrammes $\mu^{148}\text{Nd}-\mu^{142}\text{Nd}$ et $\mu^{148}\text{Nd}$ et $\mu^{150}\text{Nd}$. Les chondrites CI sont décalées de la droite de mélange de processus s et de la régression sur les leachates dans l'espace $\mu^{148}\text{Nd}-\mu^{142}\text{Nd}$, indiquant un déficit en processus p .

La composition des grains présolaires SiC en Nd et Sm est assez mal contrainte car mesurée sans séparation préalable des éléments (Zinner et al., 1991 ; Hoppe et Ott, 1997 ; Yin et al., 2006). Bien que les variations des rapports isotopiques soient très importantes par rapport aux erreurs, l'analyse du Sm est par exemple

très affectée par les interférences isobariques avec le Nd et le Gd. Ainsi, il conviendrait d'analyser de nouveau des grains présolaires avec des techniques permettant de réduire les interférences comme l'instrument RIMS CHARISMA ou CHILL, ou alors par TIMS après séparation totale des éléments d'intérêt. On pourrait aussi imaginer un protocole pour isoler quelques milligrammes de résidu riche en SiC puis une dissolution avec l'utilisation d'un fondant comme LiBO₂ purifié afin de limiter les blancs (Pourmand et al., 2012), ou alors une méthode d'ablation laser (avec un filtre en téflon pour récupérer les aérosols) ou de fusion avec laser au CO₂ (Birmingham et al., 2016) afin d'altérer la structure du SiC et de pouvoir le dissoudre par une méthode humide avec des acides oxydants comme HNO₃ ou HClO₄. Une méthode de micro-chimie devrait ensuite être développée pour séparer des quantités de REE très faibles et de maîtriser le blanc. Enfin, l'utilisation d'une méthode d'analyse statique au TIMS avec des amplificateurs 10¹³ Ω est envisageable sur des quantités de Nd et Sm en dessous du nanogramme (e.g. Koorneef et al., 2015 ; Vollstaedt et al., 2018, Chapitre 3).

Chapitre 5 :

Hétérogénéités nucléosynthétiques en Cr dans les chondrites non-carbonées

1. Introduction

Le chrome est un élément de transition faisant partie du groupe des éléments du pic du Fe en termes de nucléosynthèse (voir chapitre 2). Ainsi, la nucléosynthèse du Cr est d'une autre nature que celles du Nd et Sm présentées dans le chapitre précédent. La production des isotopes du Cr correspond à des environnements stellaires associés notamment aux explosions de supernovæ et de naines blanches (e.g. Zinner, 2014).

Les compositions isotopiques en Cr des météorites se partagent en deux groupes en fonction de leur composition en $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ (ou $\epsilon^{54}\text{Cr}$ si exprimé en parties par 10 000 par rapport à la valeur du standard terrestre) et définissent une dichotomie entre les météorites du groupe « carboné » et du groupe « non-carboné » (Trinquier et al., 2007). Afin de déterminer plus précisément les composants qui contribuent à ces compositions isotopiques en roche totale, la méthode de lessivage apparaît encore comme très pertinente et a été utilisée par de nombreuses études pour caractériser les chondrites carbonées (Rotaru et al., 1992 ; Podosek et al., 1997 ; Trinquier et al., 2007, 2008 ; Dauphas et al., 2010 ; Qin et al., 2011 ; Wang et al., 2011 ; Petit et al., 2011 ; Schiller et al., 2014 ; Yamakawa et Yin, 2014).

À ce jour, seules deux études ont analysé des chondrites ordinaires (Qin et al., 2011 ; Wang et al., 2011) et les chondrites à enstatite restent très peu étudiées à l'exception de leachates analysés par Qin et al. (2010). Les leachates des chondrites carbonées de type CI montrent de très grandes variations en $\epsilon^{54}\text{Cr}$, avec notamment de très fort excès pour les étapes avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à des anomalies de 211 ϵ (Podosek et al., 1997). Ces anomalies sont moindres dans les autres sous-groupes de chondrites carbonées et ne semblent pas être distribuées de la même façon (Rotaru et al., 1992 ; Trinquier et al., 2007). Concernant les chondrites ordinaires, les anomalies sont plus faibles (de l'ordre de quelques ϵ) que dans les chondrites carbonées mais leur distribution et les composants ne sont pas clairement identifiés.

Afin d'expliquer les compositions des leachates, certains auteurs invoquent plusieurs phases aux compositions anormales tandis que d'autres proposent que les anomalies sont principalement dues à une phase particulière (e.g. Rotaru et al., 1992 ; Podosek et al., 1997). La nature des phases présolaires portant les excès en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ ne sont pas encore précisément identifiées. Les travaux de Dauphas et al. (2010) et Qin et al. (2011) ont néanmoins déterminé par Nano-SIMS la composition isotopique de certains de ces grains qui sont vraisemblablement des spinelles riches en Cr. Nittler et al. (2018) ont ensuite reporté avec plus de

précision la composition de ces phases et ont identifié des excès de ^{54}Cr corrélés avec des excès en ^{50}Ti pour certains de ces grains.

La dichotomie entre les météorites carbonées et non-carbonées est observée entre les compositions isotopiques en Cr, Ti et O ainsi que de nombreux autres éléments. La présence de cette dichotomie nécessite des matériaux aux compositions anormales pour plusieurs éléments inclus dans différentes proportions dans les météorites. Ainsi, les compositions isotopiques en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ et $\epsilon^{50}\text{Ti}$ des météorites non-carbonées sont caractérisées par une corrélation tandis que les météorites carbonées présentent une anti- corrélation (Trinquier et al., 2007). La présence de spinelles riches en ^{54}Cr dans les chondrites carbonées est attestée mais la nature des phases présolaires influençant le réservoir non-carboné n'est pas identifiée. Les leachates préparés avec les chondrites à enstatite Sahara 97158 PCA 91020 et la chondrite ordinaire NWA 8007 (voir chapitre précédent) ont ainsi été aliquotés (~1-2 % de la solution totale) pour pouvoir analyser la composition isotopique en Cr et préciser les composants présents dans les chondrites non-carbonées.

La composition isotopique du Cr est également affectée par le système de radioactivité éteinte ^{53}Mn - ^{53}Cr . Il s'agit d'un chronomètre pour les événements précoces du système solaire avec une demi-vie de 3.7 Ma. La datation précise avec ce chronomètre est difficile dans les chondrites du fait du comportement modérément volatil de Mn et Cr ($T_{50}(\text{Mn}) = 1123 \text{ K}$; $T_{50}(\text{Cr}) = 1291 \text{ K}$; Wood et al., 2019). De plus, elle nécessite que le système solaire soit homogène en composition pour les rapports $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ et $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$, une hypothèse débattue (e.g. Birck et al., 1999 ; Lugmair et Shukolyukov, 1998 ; Shukolyukov et Lugmair, 2000, 2004, 2006 ; Trinquier et al., 2007, 2008 ; Yamakawa et al., 2010). L'abondance initiale du radionucléide ^{53}Mn a été déterminée par plusieurs études pour lesquelles les valeurs varient significativement (e.g. Lugmair et Shukolyukov, 1999 ; Moynier et al., 2007 ; Trinquier et al., 2008 ; Nyquist et al., 2009 ; Göpel et al., 2015). Les chondrites à enstatite sont des cibles particulièrement intéressantes car elles ne sont pas datées précisément du fait de la rareté de minéraux riches en isotopes parents radiogéniques (e.g., phase enrichie en Al nécessaire pour la datation Al-Mg). Shukolyukov et Lugmair (2004) et plus récemment Zhu et al. (2020) ont entrepris de contraindre la formation des chondrites à enstatite avec le système Mn-Cr. Les données de leachates permettraient de comparer avec ces études et de dater pour la première fois les chondrites EL3.

2. Méthodes

La procédure de leaching utilisée est décrite en détail dans le chapitre 4. L'aliquote pour l'analyse du Cr a été prélevée à partir de la solution mère avant quelconque séparation. La composition en éléments majeurs et mineurs des aliquotes a été déterminée avec l'ICP-MS. Cet instrument est principalement utilisé pour l'étude des éléments traces et n'est pas optimisé pour l'analyse des éléments majeurs à cause notamment des bruits de fond très hauts. Seules les masses de Cr présentes dans l'aliquote et le rapport Mn/Cr sont reportés ici. Les rapports $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ sont déterminés avec des standards synthétiques de concentration 1 ppb et 10

ppb avec un rapport Mn/Cr unique (~ 1.2). La reproductibilité sur 4 mesures de standard est de 1.4 % (écart-type relatif, RSD) mais ne correspond pas à la reproductibilité pour les échantillons mesurés. Il aurait fallu mesurer des solutions synthétiques avec des rapports Mn/Cr variables couvrant la gamme des échantillons. L'erreur sur les rapports Mn/Cr peut être estimée à minimum 10 % en comparant à d'autres études ayant utilisé un protocole similaire (e.g. Zhu et al., 2020).

Les méthodes de purification du Cr en vue de l'analyse de la composition isotopique sont décrites en détail dans le chapitre 3 et ne sont pas reprises ici. Pour chaque échantillon, l'équivalent de 1.5 μg de Cr (ou la totalité si moins de 1.5 μg) est chargé dans la colonne. Certains leachates ont subi une seconde purification à cause de la présence d'éléments de la matrice après la première procédure. Ces fractions ont été purifiées avec la première étape de séparation (2 mL AG50W-X8), pour laquelle les 5 premiers mL de l'étape suivant l'éluion du Cr ont été conservés. Cette dernière partie de l'échantillon a été ensuite repassée dans la colonne pour optimiser le rendement. Enfin les fractions ont été recombinaées et purifiées avec la seconde étape de la chimie. La même procédure a été faite avec des standards synthétiques NBS 979 afin de vérifier l'impact sur le fractionnement de la composition isotopique en Cr de cette procédure. Aucune différence n'est observée entre les standards ayant subi la procédure de séparation classique et ceux ayant subi la procédure étendue, montrant la viabilité de cette dernière.

Pour tous les échantillons, l'équivalent de 1 μg a été déposé sur le filament et analysé en une seule fois avec la méthode multidynamique décrite dans le chapitre 3. Les compositions des échantillons sont exprimées en notation ϵ , calculées de la façon suivante :

$$\epsilon^{i\text{Cr}} = \left(\frac{{}^i\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}_{\text{mesuré}} / \frac{{}^i\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}_{\text{NBS 979*}} - 1 \right) \times 10\,000$$

Dans cette expression, ${}^i\text{Cr}$ correspond à ${}^{53}\text{Cr}$ ou ${}^{54}\text{Cr}$. La valeur utilisée pour la normalisation est celle du standard NBS 979 ayant subi la même séparation chimique que les échantillons. La reproductibilité sur les standards passés en chimie est de 6 ppm et 18 ppm pour $\epsilon^{53}\text{Cr}$ et $\epsilon^{54}\text{Cr}$, respectivement (Tableau 3.8).

Afin de valider les données par des standards, nous avons analysé deux dissolutions différentes d'une chondrite à enstatite (Indarch) et une chondrite ordinaire (Barratta), ainsi que la péridotite JP-1 (Tableau 5.1). Les poudres de ces échantillons ont été analysées par Bonnand et al. (2016) avec une méthode statique sur TIMS et le standard JP-1 a été mesuré dans plusieurs études (e.g. Yamakawa et Yin, 2014 ; Hibiya et al., 2019).

3. Résultats

Les compositions isotopiques du Cr des échantillons sont reportées dans le Tableau 5. 1. Les deux dissolutions des chondrites Indarch et Barratta donnent des résultats très similaires avec les analyses de Bonnard et al. (2016). En effet, la composition isotopique de Indarch est de 0.19 ± 0.02 et 0.23 ± 0.02 pour $\epsilon^{53}\text{Cr}$ et -0.01 ± 0.05 et 0 ± 0.05 pour $\epsilon^{54}\text{Cr}$, tandis que Barratta donne 0.22 ± 0.02 et 0.20 ± 0.04 pour $\epsilon^{53}\text{Cr}$ et -0.34 ± 0.05 et -0.41 ± 0.07 pour $\epsilon^{54}\text{Cr}$. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature sur les chondrites à enstatite et ordinaire (e.g. Trinquier et al., 2007 ; Qin et al., 2010 ; Mougél et al., 2018).

Les leachates des chondrites à enstatite sont caractérisés par de grandes variations en $\epsilon^{53}\text{Cr}$ de 0.11 ± 0.02 à 1.66 ± 0.05 , plus ou moins corrélées avec le rapport $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$. Les variations sont plus importantes pour la chondrite EH3 Sahara 97158 que pour la chondrite EL3 PCA 91020. En revanche, très peu de variations sont mesurées dans la composition en $\epsilon^{54}\text{Cr}$, allant de -0.20 ± 0.05 à 0.52 ± 0.09 . Les leachates des chondrites EH3 et EL3 ont des compositions relativement proches pour chaque étape concernant $\epsilon^{54}\text{Cr}$. Néanmoins, il existe des variations résolues dans le détail. Ainsi, le premier leachate obtenu en acide acétique 0.5 M a la même composition pour EH3 et EL3, mais les leachates L2 et L3, sont systématiquement inférieurs dans la chondrite EL3 (PCA 91020). De même, le dernier leachate (L6) de la chondrite EL3 a un $\epsilon^{54}\text{Cr}$ de 0.48 ± 0.05 , tandis que le dernier leachate de Sahara 97158 a une composition terrestre dans l'erreur.

Les fractions séparées de Sahara 97158 ont une composition identique dans l'erreur aux chondrites à enstatite en roche totale, à l'exception de la fraction non-magnétique avec $\epsilon^{53}\text{Cr}$ de 0.12 ± 0.03 , sûrement dû à un rapport $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ plus faible (0.65).

La composition isotopique en Cr de la chondrite ordinaire NWA 8007 contraste fortement avec les chondrites à enstatite. La composition en $\epsilon^{53}\text{Cr}$ correspond à une gamme plus limitée que pour les chondrites à enstatite. Les leachates présentent de très forts déficits en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ allant jusqu'à -6.68 ± 0.05 , et des excès bien résolus pour les leachates L5 et L6 de 0.84 ± 0.07 et 0.56 ± 0.05 , respectivement. Les leachates L1 et L2 ont une composition en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ autour de -1.5, tandis que les plus forts déficits sont mesurés pour L3 et L4.

Chapitre 5 : Hétérogénéités nucléosynthétiques en Cr dans les chondrites non-carbonées

Tableau 5. 1 : Composition isotopique en Cr des leachates, séparats de Sahara 97158 ainsi que deux météorites (Indarch et Barratta) et une péridotite (JP-1) en roche totale. Les erreurs sur les mesures individuelles sont exprimées en 2 fois l'erreur-type (2 SE) tandis que la reproductibilité est exprimée avec 2 fois l'écart-type (2 SD) sur la mesure répétée de standards synthétiques NBS 979. Les compositions isotopiques des échantillons sont exprimées par rapport aux NBS 979 passés en chimie. Les masses de Cr (en µg) indiquées pour les fractions sont celles présentes dans l'aliquote (même proportion pour chaque leachate).

Sample	Cr (µg)	⁵⁵ Mn/ ⁵² Cr ^a	⁵² Cr (×10 ⁻¹¹ A)	⁵⁰ Cr/ ⁵² Cr	ε ⁵³ Cr	2 SE (ε)	ε ⁵⁴ Cr	2 SE (ε)	cycles
NWA 8007 L1	0.3	3.14	4.3	0.05169	1.11	0.17	-1.57	0.31	30
NWA 8007 L2	1.3	5.50	12.7	0.05223	1.24	0.02	-1.45	0.05	540
NWA 8007 L3	3.7	3.81	12.3	0.05220	1.19	0.02	-5.92	0.04	540
NWA 8007 L4	2.1	1.37	11.3	0.05223	0.93	0.02	-6.68	0.05	540
NWA 8007 L5	18.1	0.60	11.6	0.05214	0.27	0.04	0.84	0.07	240
NWA 8007 L6	40.3	0.44	11.3	0.05220	0.20	0.03	0.56	0.05	480
Sahara 97158 L1	2.4	19.71	7.9	0.05231	1.66	0.05	0.51	0.10	200
Sahara 97158 L2	1.6	11.27	12.3	0.05237	0.44	0.02	0.38	0.05	540
Sahara 97158 L3	34.8	0.07	9.3	0.05227	0.26	0.03	0.26	0.05	500
Sahara 97158 L4	0.9	0.30	9.8	0.05233	0.15	0.03	0.08	0.05	540
Sahara 97158 L5	4.9	0.67	11.6	0.05230	0.11	0.02	0.10	0.05	540
Sahara 97158 L6	7.9	0.65	10.8	0.05227	0.17	0.02	0.19	0.05	540
PCA 91020 L1	0.6	34.52	8.6	0.05206	0.61	0.05	0.52	0.09	160
PCA 91020 L2	7.8	1.67	11.7	0.05214	0.20	0.02	0.06	0.05	540
PCA 91020 L3	45.8	0.12	10.7	0.05236	0.10	0.02	-0.20	0.05	540
PCA 91020 L4	0.9	0.29	4.9	0.05219	0.16	0.08	0.11	0.18	80
PCA 91020 L5	1.2	0.80	9.8	0.05227	0.13	0.02	0.05	0.05	540
PCA 91020 L6	7.0	0.59	10.2	0.05213	0.28	0.03	0.48	0.05	540
Sahara 97158 NM	3.9	0.65	9.6	0.05231	0.12	0.03	-0.02	0.06	420
Sahara 97158 Mag	7.4	0.72	10.1	0.05225	0.21	0.02	0.11	0.05	540
Indarch #1			11.0	0.05230	0.19	0.02	-0.01	0.05	540
Indarch #2			9.7	0.05228	0.23	0.03	0.00	0.05	540
Barratta #1			11.8	0.05230	0.22	0.02	-0.34	0.05	540
Barratta #2			8.8	0.05224	0.20	0.04	-0.41	0.07	440
JP-1			13.0	0.05224	0.07	0.02	0.08	0.04	540
Standards					⁵³ Cr/ ⁵² Cr	2 SD (ppm)	⁵⁴ Cr/ ⁵² Cr	2 SD (ppm)	n ^b
NBS 979 chimie					0.1134536	6.1	0.0282113	17.6	12
NBS 979					0.1134530	5.6	0.0282109	12.8	16

^a Les rapports ⁵⁵Mn/⁵²Cr sont déterminés avec l'ICP-MS, avec une erreur estimée autour de 10 %.

^b n correspond au nombres d'analyses (une analyse par filament).

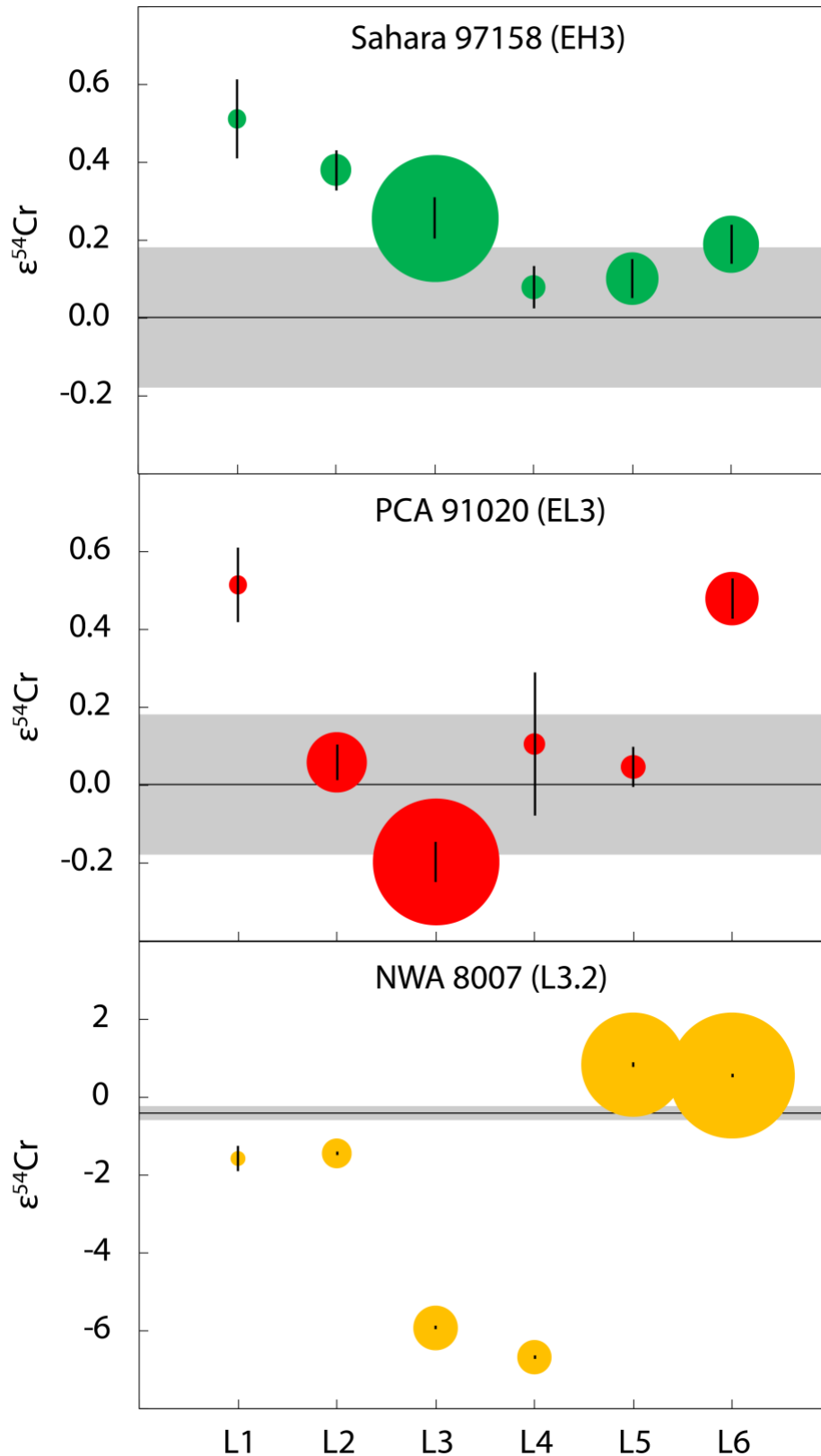


Figure 5. 1 : Composition en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ (en parties par 10 000) des leachates de Sahara 97158 (EH3), PCA 91020 (EL3) et NWA 8007 (L3.2). La taille des points représente le budget en Cr de la fraction sur le total des leachates. La zone grise reportée correspond à la reproductibilité (2 SD) calculée sur les standards ayant subi la procédure de séparation chimique. Le trait noir correspond à la composition en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ des chondrites à enstatite ou des chondrites ordinaires pour comparaison (valeurs de Trinquier et al., 2007).

4. Discussion

4.1 Évaluation des artéfacts analytiques et de l'effet du rayonnement cosmique

Les compositions isotopiques en Cr mesurées dans les leachates sont relativement variables, allant de -6.68 ± 0.05 à 0.84 ± 0.07 $\epsilon^{54}\text{Cr}$, en comparaison des météorites mesurées en roche totale. Cependant, les variations sont plus faibles que celles observées dans les chondrites carbonées pouvant aller de -18 à $+211$ $\epsilon^{54}\text{Cr}$ (Rotaru et al., 1992 ; Podosek et al., 1997 ; Trinquier et al., 2007 ; Dauphas et al., 2010 ; Petitat et al., 2011 ; Wang et al., 2011 ; Qin et al., 2011 ; Yamakawa et Yin, 2014). Aucune tendance ne peut être clairement identifiée dans un diagramme $\epsilon^{53}\text{Cr}$ - $\epsilon^{54}\text{Cr}$ entre les leachates des chondrites ordinaires et à enstatite (Figure 5. 2). Les leachates de NWA 8007 semblent différents de ceux mesurés par les études de Wang et al. (2011) et Qin et al. (2011) avec des compositions plus radiogéniques en $\epsilon^{53}\text{Cr}$.

En dehors de la désintégration du ^{53}Mn en ^{53}Cr , plusieurs processus peuvent expliquer les compositions isotopiques en Cr des échantillons. Tout d'abord, des artéfacts analytiques sont possibles comme le montre le décalage entre les valeurs du standard NBS 979 analysé avec ou sans passer par la procédure de séparation chimique. Il y a aussi les fractionnements liés à l'évaporation sur le filament lors de l'analyse (Trinquier et al., 2008 ; Qin et al., 2010 ; Van Kooten et al., 2016 ; Bourdon et Fitoussi, 2020 ; chapitre 3). Ces fractionnements sont indépendants de la masse et correspondent au Nuclear Field Shift Effect (effet de décalage du champ nucléaire, NFSE). Les modèles de NFSE représentés dans la Figure 5. 2 sont calculés avec l'équation de Fujii et al. (2006) à partir de la composition des standards ($\epsilon^{53,54}\text{Cr} = 0$) ou à partir d'une composition similaire aux EC ($\epsilon^{53}\text{Cr} = 0.2$; $\epsilon^{54}\text{Cr} = 0$). Les compositions isotopiques des leachates ne semblent cependant pas correspondre à ces modèles de NFSE.

Il convient également de vérifier l'impact du rayonnement cosmique (Galactic Cosmic Ray, ou GCR) sur les compositions isotopiques de Cr. Les compositions isotopiques en Sm et particulièrement les rapports $^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ et $^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ sont des dosimètres particulièrement sensibles au rayonnement cosmique avec des sections efficaces importantes qui peuvent être utilisés pour corriger du GCR (e.g. Rankenburg et al., 2006 ; Mougél et al., 2018). Les faibles variations de ces rapports dans les leachates, ainsi que dans les chondrites en général montrent que cet effet reste mineur, ce qui est corroboré par l'absence de correspondance entre les compositions isotopiques en Cr des leachates et la tendance du GCR (Figure 5. 2). Ainsi, les compositions isotopiques de Cr des leachates reflètent la contribution radiogénique en ^{53}Cr et les anomalies nucléosynthétiques.

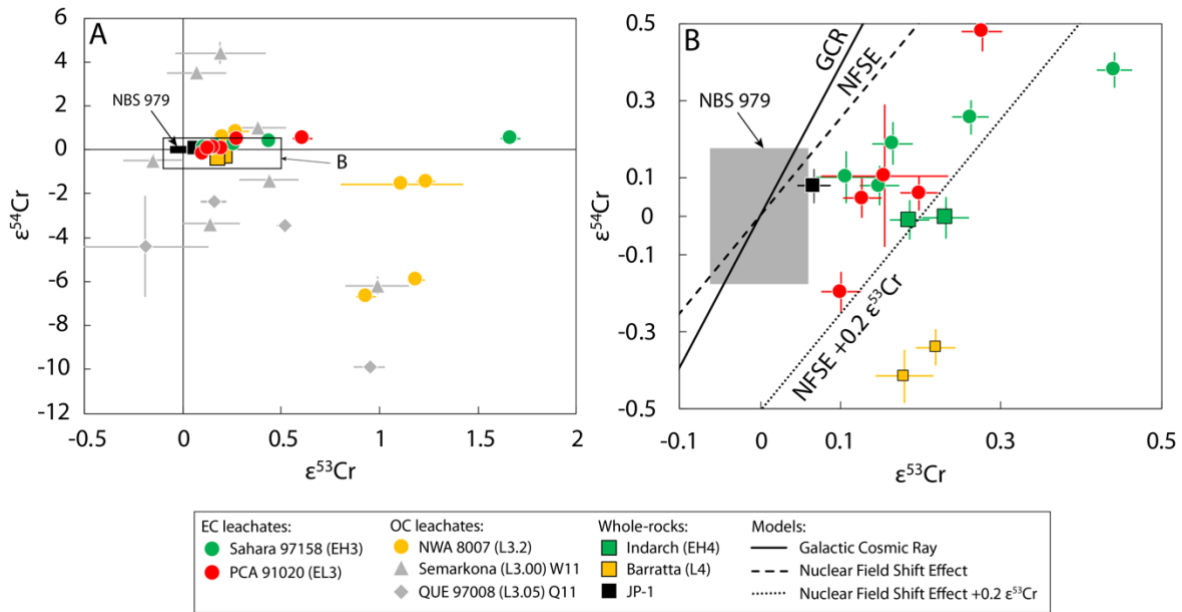


Figure 5.2 : Diagrammes $\epsilon^{53}\text{Cr}$ - $\epsilon^{54}\text{Cr}$ représentant les compositions des leachates des chondrites à enstatite et ordinaires de cette étude et de la littérature (Semarkona : Wang et al., 2011 ; QUE 97008 : Qin et al., 2011). Le panneau B est un zoom sur centré sur les standards et les leachates des chondrites à enstatite. Les modèles de Nuclear Field Shift Effect sont calculés suivant les équations de Fujii et al. (2006) avec les masses des isotopes de Wang et al. (2012) et des rayons de charge du noyau de Fricke et Kellig (2004). Une droite a été calculée avec un $\epsilon^{53}\text{Cr}$ de 0.2 correspondant aux chondrites à enstatite pour comparaison. L'effet du rayonnement cosmique (Galactic Cosmic Ray) est déterminé avec la relation entre $\epsilon^{53}\text{Cr}$ et $\epsilon^{54}\text{Cr}$ établie par Liu et al. (2019). La zone grise sur la figure B correspond à la reproductibilité (2 SD) sur les standards NBS 979 ayant subi la procédure de séparation chimique.

4.2 Contraintes temporelles avec les leachates de chondrites non-équilibrées ?

Les variabilités dans les compositions en $\epsilon^{53}\text{Cr}$ des leachates montrent que les chondrites à enstatite et ordinaire étudiées se sont formées pendant la demi-vie du ^{53}Mn , c'est-à-dire dans les 20 premiers millions d'années du système solaire.

Dans le cas des données présentées, les corrélations entre $\epsilon^{53}\text{Cr}$ et $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ ne sont pas bien définies et il convient d'évaluer l'origine de cette variation avant de tirer d'éventuelles informations temporelles (Figure 5.3). La datation des chondrites avec les leachates est compliquée par différents processus : 1) les éléments Mn et Cr peuvent être lessivés préférentiellement lors des différentes étapes de lessivage, 2) la présence d'anomalies nucléosynthétiques, et 3) les mélanges possibles entre différents composants (Göpel et al., 2015). La droite de régression déterminée avec les leachates de la chondrite ordinaire NWA 8007 a un rapport initial $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ plus faible que les isochrones produites avec des chondrites de Chainpur (LL3.4) de Yin et al. (2007). Cependant il ne s'agit pas d'une isochrone au vu de la dispersion des données. Concernant les chondrites à enstatite, la dispersion est significative et la pente de la droite est contrôlée par le premier leachate (L1) ayant un rapport $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ de 20 ± 2 pour EH3 et 35 ± 4 pour EL3 (Figure 5.2.A). Les droites de régression pour les leachates des chondrites à enstatite contrastent fortement avec les isochrones déterminées par les études de Shukolyukov et Lugmair (2004) et Zhu et al. (2020), et ne correspondent pas à des isochrones.

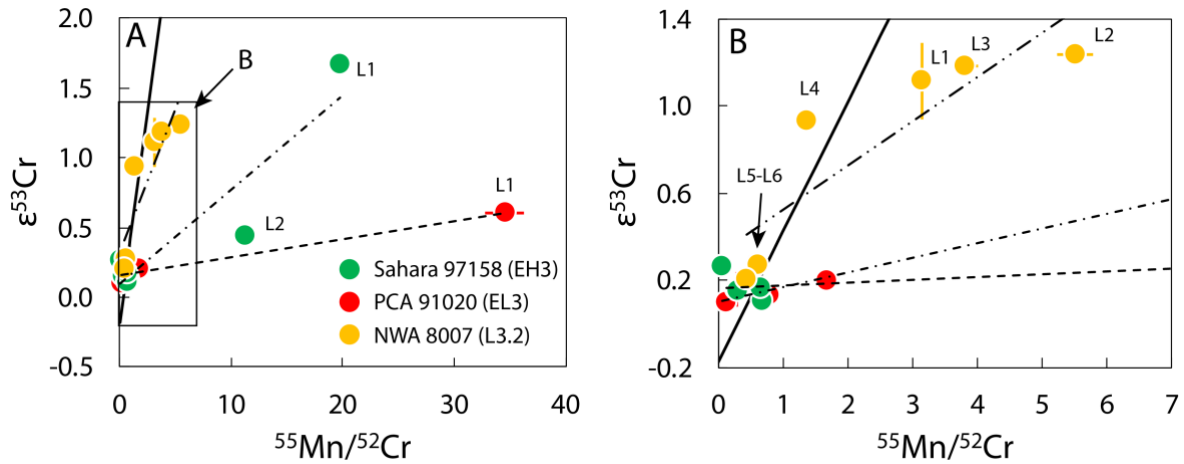


Figure 5. 3 : Diagrammes isochrones $\epsilon^{53}\text{Cr}-^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$. Le panneau B correspond à un zoom avec une gamme de rapports $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ plus restreinte. Les regressions linéaires ont été déterminées par la méthode des moindres carrés avec Excel, la dispersion des données ne nécessitant pas de régression calculée de manière plus précise. Les erreurs sur le rapport $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ ne sont pas indiquées mais sont estimées de l'ordre de 10%. L'isochrone du système solaire représentée ici est calculée avec $^{55}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = 6.8 \times 10^{-6}$ et $\epsilon^{53}\text{Cr}_{\text{initial}} = -0.17$ (Göpel et al., 2015).

La dispersion des leachates est peut-être due à la faible précision du rapport Mn/Cr couplée au lessivage préférentiel du Mn et du Cr. Néanmoins, cet effet de fractionnement était considéré mineur par Göpel et al. (2015) pour les leachates de Paris (CM2). Il est possible que des composants différents soient mélangés et influent sur $\epsilon^{53}\text{Cr}$. À partir des études sur les leachates de chondrites carbonées, des composants présentant des excès ou des déficits en $\epsilon^{53}\text{Cr}$ ont été identifiés (Trinquier et al., 2008 ; Yamakawa et Yin, 2014 ; Göpel et al., 2015). Les composants aux compositions anormales en $\epsilon^{53}\text{Cr}$ proposés par Yamakawa et Yin (2014) et Göpel et al. (2015) ont généralement des anomalies en $\epsilon^{54}\text{Cr}$. Il est ainsi envisageable que ces composants jouent un rôle dans la dispersion des leachates concernant NWA 8007 qui présente de très fortes variations en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ (Yamakawa et Yin, 2014). Cependant, la relative homogénéité des compositions en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ des leachates des EC indique l'improbabilité d'une variation nucléosynthétique pour $\epsilon^{53}\text{Cr}$. L'altération terrestre a également pu affecter les leachates, mais elle devrait être circonscrite aux étapes avec des acides relativement dilués (L1 ou L2) au vu de la nature des produits de l'altération (Göpel et al., 2015).

Au vu de la dispersion des données et de l'impossibilité de filtrer de manière objective les leachates, une information temporelle significative ne peut être déterminée à partir des compositions isotopiques des leachates des chondrites ordinaires ou à enstatite reportées ici.

4.3 Hétérogénéités dans les chondrites ordinaires

Les expériences de leaching sur les chondrites ordinaires par Wang et al. (2011), Qin et al. (2011) et cette étude semblent ne pas correspondre à première vue (Figure 5.4). Les procédures de leaching diffèrent significativement, ainsi les étapes ne correspondent pas aux mêmes phases dissoutes. Néanmoins, les procédures sont complémentaires dans le sens où la comparaison entre elles est une source d'information.

Par exemple, les deux premières étapes de leaching de cette étude sont moins agressives que celles des autres études. L1 et L2 montrent ainsi l'existence d'un composant avec $\epsilon^{54}\text{Cr} \sim 1.5$, qui est mélangé avec d'autres composants pour QUE 97008 et Semarkona. Les composants aux valeurs négatives de $\epsilon^{54}\text{Cr} \sim -6$ mesurées dans L3 et L4 semblent correspondre aux premières étapes de leaching des autres chondrites. La procédure de Wang et al. (2011) apporte cependant plus d'information sur la composition des phases réfractaires. En effet, 87 % du Cr est contenu dans les deux dernières étapes de leaching pour NWA 8007 (L5 et L6). Wang et al. (2011) montrent l'existence d'anomalies positives dans les leachates en HCl. La dernière étape de leaching en HF-HNO₃ pour QUE 97008 est peu précise (-4.4 ± 2.3) et Qin et al. (2011) calculent une valeur théorique de $+0.77 \epsilon^{54}\text{Cr}$ en prenant en compte la composition en roche totale. Les compositions des leachates L5 et L6 de NWA 8007 sont en accord avec les dernières étapes de leaching de Qin et al. (2011) et Wang et al. (2011). Il apparaît que les leachates obtenus avec les acides les plus concentrés, qui permettent de dissoudre les silicates, les oxydes et les phases les plus réfractaires, ont une composition relativement proche de la composition terrestre, en comparaison avec les autres leachates.

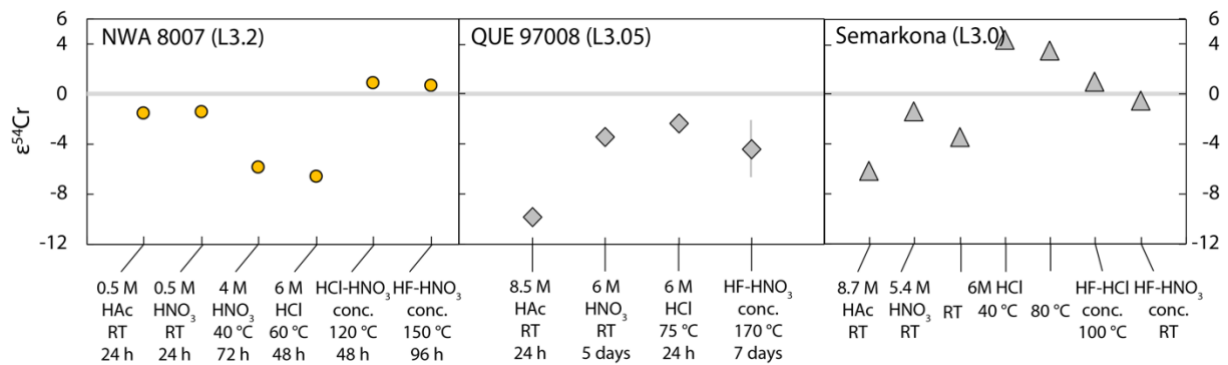


Figure 5.4 : Composition isotopique en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ des leachates des chondrites ordinaires mesurés sur NWA 8007 (cette étude), QUE 97008 (Qin et al., 2011) et Semarkona (Wang et al., 2011). Les procédures de leaching sont indiquées en abscisse avec un ordre croissant d'agressivité des acides. La durée de chaque étape n'est pas mentionnée dans l'étude de Wang et al. (2011).

Les phases hôtes des anomalies nucléosynthétiques sont difficiles à déterminer à partir des compositions des leachates. Cependant, les anomalies positives en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ mesurées dans les leachates en HCl 6 M (40 °C et 80 °C) des chondrites ordinaires sont similaires aux anomalies analysées dans les leachates en HCl 6 M des chondrites carbonées. Ces anomalies semblent liées à des spinelles chromifères présolaires très riches en ^{54}Cr (Podosek et al., 1997 ; Dauphas et al., 2010 ; Qin et al., 2011 ; Wang et al., 2011 ; Nittler et al., 2018). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'intensité plus faible des anomalies dans les chondrites ordinaires. Tout d'abord, les chondrites ordinaires ont subi un métamorphisme thermique plus important que les chondrites carbonées. Par exemple, Trinquier et al. (2007) un effet du métamorphisme en comparant les compositions en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ des chondrites carbonées de type 1-2 (CI, CM, CR) et 3 (CV et CO). Les grains présolaires portant les anomalies pourraient ainsi avoir été partiellement détruits ou altérés en d'autres phases. Les effets de dilution peuvent aussi contribuer à la faible intensité des anomalies. En effet, les phases dissoutes à chaque étape de leaching sont très différentes dans les types de chondrites et contiennent des abondances en Cr variables. Considérant que la majorité des minéraux des chondrites sont

caractérisés par une composition relativement homogène en comparaison aux leachates, la quantité de Cr « normal » dissout dans chaque fraction va « diluer » les anomalies isotopiques portées par les phases aux compositions anormales.

Les compositions des leachates ne peuvent cependant pas être expliquées par un unique pôle, car nous devrions observer une intensité croissante des anomalies en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ avec des acides de plus en plus agressifs jusqu'à ce que les grains de chromites présolaires soient dissous puis des anomalies décroissantes, ou alors deux plateaux de composition similaires et un pic en $\epsilon^{54}\text{Cr}$. La procédure utilisée sur NWA 8007 permet d'affirmer qu'au moins deux pôles aux compositions anormales existent. En effet, la succession des anomalies négatives autour de $-1.5 \epsilon^{54}\text{Cr}$ (L1 et L2) et de $-6 \epsilon^{54}\text{Cr}$ (L3 et L4), puis des anomalies positives de $+0.5$ à $+0.8 \epsilon^{54}\text{Cr}$ (L5 et L6) ne peuvent pas être expliquées avec un seul pôle (ou grain présolaire) riche en ^{54}Cr . Les compositions de L5 et L6 sont certainement issues d'un mélange entre un pôle riche en ^{54}Cr identifié par les leachates de Wang et al. (2011), correspondant éventuellement aux chromites présolaires, et un pôle de composition négative en $\epsilon^{54}\text{Cr}$, assez proche de la composition en roche totale des OC. La composition du pôle complémentaire aux spinelles chromifères présolaires ne peut pas être très négative comme L3 et L4 de NWA 8007, car ces derniers correspondent à une fraction de 10 % du Cr de la roche totale. Ce pôle correspond peut-être à la matière dont est principalement constituée la chondrite ordinaire. Les analyses de chondres par Schneider et al. (2020) montrent aussi que les chondres ont une composition en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ proche de la roche totale.

Un autre pôle est donc nécessaire pour expliquer les valeurs négatives de L3 et L4 de NWA 8007 et les premiers leachates de QUE 97008 et Semarkona. La nature du composant est inconnue, mais pourrait correspondre au pôle HIGH53 défini par Göpel et al. (2015) dans les chondrites carbonées, dont la composition en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ ($= -151 \epsilon$) est supposée être similaire aux inclusions FUN mesurées par Papanastassiou et Brigham, (1989). Ce pôle a également été identifié par Yamakawa et al. (2014) et Kadlag et al. (2019) dans les chondrites carbonées. Il est à noter que ces compositions négatives ne sont pas contenues dans des phases réfractaires, mais plutôt dans des phases relativement solubles au vu des procédures de leaching. Enfin, les compositions de L1 et L2 de NWA 8007 peuvent sûrement être expliquées par un mélange entre le pôle négatif en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ et le composant principal de la chondrite ordinaire proche de la composition de la roche totale. Ces hypothèses sur les pôles de mélanges ne sont que des conjectures étant donné que les compositions isotopiques des pôles et leurs concentrations en Cr sont inconnues. Il s'agit ainsi d'un nombre minimal de composants aux compositions différentes.

4.4 Causes des faibles variations en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ dans les chondrites à enstatite

Le contraste entre la composition en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ des leachates des chondrites à enstatite et ordinaire est saisissant (Figure 5. 1). Il est d'autant plus surprenant en comparant ces données avec les anomalies nucléosynthétiques en Nd et Sm mesurées dans les mêmes leachates (Chapitre 4). La différence d'intensité

des anomalies nucléosynthétiques en Nd et Cr dans NWA 8007 indique que le Nd anormal des grains présolaires SiC contenus dans cette météorite a probablement été dilué dans le Nd normal comme le suggèrent aussi la distribution des REE dans les leachates. Concernant les EC, le budget en Cr des leachates semble assez variable pour que des anomalies puissent être mesurées sans être diluées. La Figure 5. 5 montre que l'abondance en Cr dans les leachates des EH et EL ne semble pas liée aux anomalies $\epsilon^{54}\text{Cr}$, comme nous l'observons dans les chondrites carbonées ou ordinaires par exemple, en considérant les très faibles variations en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ des EC. Les résultats présentés dans cette étude sont en accord avec les résidus des chondrites à enstatite de l'étude de Qin et al. (2010) qui ne possèdent soit aucune anomalie en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ pour deux EH3, soit $0.68 \pm 0.25 \epsilon^{54}\text{Cr}$ pour PCA 91020 (EL3).

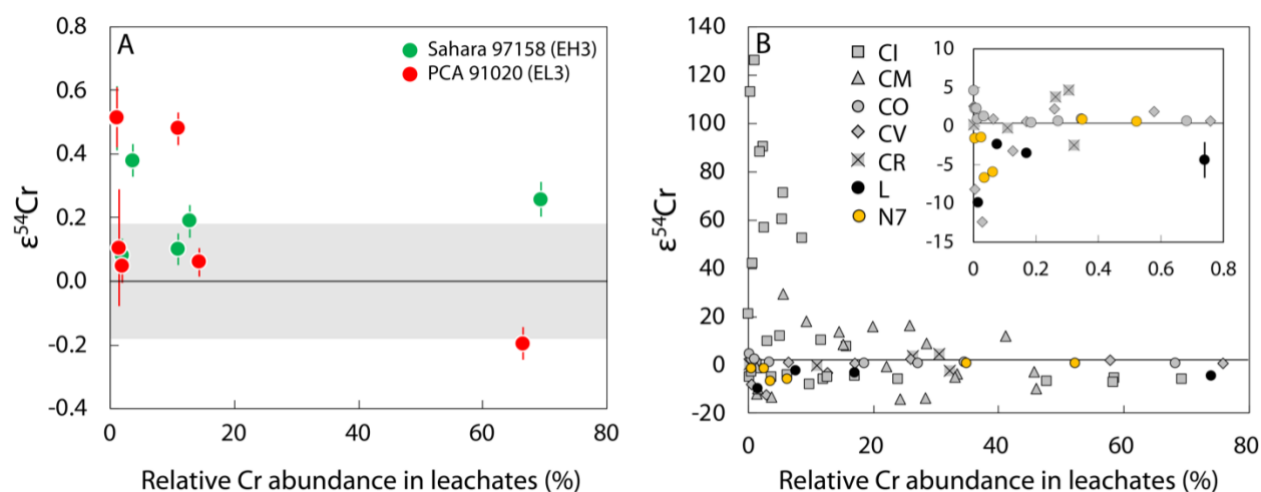


Figure 5. 5 : Composition isotopique en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ en fonction de l'abondance relative en Cr de chaque leachate (%) pour les chondrites à enstatite (panneau A) et les chondrites ordinaires et carbonées (panneau B). La zone grise correspond à l'erreur sur les standards NBS 979 ayant subi la procédure de séparation chimique (18 ppm, 2 SD). Les chondrites carbonées sont représentées en symboles gris (Podosek et al., 1997 ; Trinquier et al., 2008 ; Qin et al., 2011 ; Yamakawa et al., 2014), tandis que les chondrites ordinaires sont en noir (QUE 97008, Qin et al., 2011) et en jaune pour NWA 8007 (N7 sur le graphique). Les chondrites CI et CM ne sont pas représentées dans l'encadré de la figure B.

Plus particulièrement, les leachates 1 et 6 des chondrites à enstatite ont des anomalies positives en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ d'environ +0.5. La différence entre les L2 et L3 des EL3 et EH3 peut être expliquée par leurs minéralogies et composants différents. En effet, les troilites (FeS) de PCA 91020 sont plus riches en Cr que celles de Sahara 97158 (Weyrauch et al., 2018), ce qui est reflété dans le leachate 2. Ainsi, une composition anormale mélangée aux troilites donnera une anomalie plus faible dans PCA 91020 que dans Sahara 97158. De plus, les sulfures des EH3 sont principalement contenus dans des nodules de métal, particulièrement résistants au broyage. Il est donc possible qu'ils agissent comme une sorte de blindage au lessivage, protégeant certains minéraux en leur sein. Cela est également corroboré par l'abondance plus importante des REE dans le L1 de EL3, et qu'une proportion plus forte de REE soit dissoute dans le L3 des EH3, correspondant à HNO_3 4 M, dans lequel le métal est dissout. Enfin, la procédure de leaching pour L6 est moins agressive pour EL3 que EH3, permettant de dissoudre moins de phases très réfractaires. De la même manière que pour les chondrites ordinaires, il est difficile d'identifier des pôles. Les compositions des leachates n'indiquent aucune

présence d'un pôle appauvri en ^{54}Cr comme dans les chondrites ordinaires et carbonées. La très faible intensité des anomalies dans les EC suggère ainsi que les phases présolaires riches en ^{54}Cr ont été partiellement, voir totalement détruites et équilibrées avec certaines phases.

Le degré de métamorphisme dans les chondrites étudiées est généralement similaire, toutes étant de type 3. La caractérisation du métamorphisme dans les chondrites les plus primitives se fait avec de nombreuses techniques (voir Huss et al., 2006). Parmi elles, deux semblent particulièrement appropriées pour les chondrites de type 3 : (1) l'abondance en Cr_2O_3 dans les olivines (Grossman et Brearley, 2005) et (2) l'analyse Raman de la matière organique et de son amorphisation (e.g. Quirico et al., 2003 ; Bonal et al., 2007, 2016 ; Busemann et al., 2007). Il semblerait que le métamorphisme n'ait pas d'impact sensible sur les compositions des leachates entre Semarkona (3.00 ; Grossman et Brealey, 2005 ; Bonal et al., 2016 ; Marrocchi et al., 2020), QUE 97008 (3.05 ; Buseman et al., 2007) et NWA 8007 (3.2 ; Ruzicka et al., 2015 ; Grossman et Brearley, 2005). Concernant les chondrites à enstatite, le métamorphisme est moins bien défini mais Sahara 97158 est classifiée comme 3.1-3.4 par Quirico et al. (2011). En termes de températures du pic de métamorphisme, les chondrites ordinaires étudiées pour les leachates (3.0-3.2) ont subi des températures entre 260 °C à 400 °C environ (Huss et al., 2006 ; Busemann et al., 2007), tandis que les chondrites à enstatite ont certainement subi des températures plus importantes de 525 °C à 640 °C pour les types 3 à 4 (Huss and Lewis, 1994). Ainsi, il est possible que les phases présolaires aient été équilibrées et métamorphosées dans les chondrites à enstatite.

Afin d'expliquer les compositions isotopiques en Cr, Nd et Sm des leachates des chondrites, il est également nécessaire de prendre en compte les caractéristiques de leurs environnements de formation. Les chondrites à enstatite se sont formées dans un environnement très réduit de -3 à -10 unités log en dessous du tampon fer-wüstite (ΔIW) et une fugacité en S élevée (Keil, 1968 ; Larimer et Buseck, 1974 ; Brett et Sato, 1984 ; Lehner et al., 2013 ; Piani et al., 2016). Les chondrites ordinaires, quant à elles, se sont formées à des fugacités en oxygène (f_{O_2}) plus élevées, autour de $\Delta\text{IW} -1$ (Williams, 1971 ; Brett et Sato, 1984). Le pôle enrichi en ^{54}Cr dans les chondrites ordinaires peut correspondre aux oxydes présolaires riches en ^{54}Cr observés dans les chondrites carbonées (Dauphas et al., 2010 ; Qin et al., 2011 ; Nittler et al., 2018). Les chondrites ordinaires et à enstatite ont des compositions isotopiques relativement proches en roche totale, donc leur réservoir de formation était similaire (réservoir « non-carboné » ; Trinquier et al., 2007 ; Qin et al., 2010). Ainsi, si un grain présolaire est présent dans un groupe il est probable qu'il le soit également dans les matériaux à l'origine de l'autre groupe.

De plus, concernant les REE, le SiC présolaire est présent dans tous les types de chondrites. Certaines études suggèrent que les chondrites des EC se sont formés à partir de précurseurs plus oxydés que les conditions de f_{O_2} citées précédemment, avec notamment la présence de Ti^{4+} dans les forstérites des EC de type 3 (Simon et al., 2016). Il est donc possible que des minéraux relativement oxydés aient été présents dans le disque protoplanétaire et que la composition du gaz ait changé pour atteindre des fugacités plus riches en S et plus faibles en O (Piani et al., 2016). Le Cr dans les EC est contenu dans le métal, les enstatites et les sulfures,

mais pas sous la forme d'oxydes (e.g. Keil et al., 1968 ; Kong et al., 1997 ; Gannoun et al., 2011 ; Weisberg et Kimura, 2012 ; Jacquet et al., 2015 ; Weyrauch et al., 2018).

De par leur nature oxydée, les grains riches en ^{54}Cr sont moins stables dans les conditions de formation des chondrites à enstatite. Ils auraient alors été rapidement déstabilisés et le Cr redistribué dans les phases en équilibre. Les grains présolaires SiC sont quant à eux moins stables dans les conditions oxydées de l'altération hydrothermale enregistrées dans les chondrites carbonées que dans les conditions des chondrites à enstatite (Huss, 1997). Les compositions isotopiques en Cr des leachates des EC sont un argument de plus en faveur de la formation des EC dans un environnement particulièrement réduit et riche en soufre, mais dont la composition initiale était relativement similaire aux chondrites ordinaires. Ces données soulignent également l'importance des interactions entre le gaz et les solides dans le disque protoplanétaire sur l'enregistrement des hétérogénéités isotopiques dans les chondrites.

5. Conclusion

Les compositions isotopiques en Cr des expériences de leaching sur les chondrites non-carbonées (chondrites à enstatite et ordinaires) fournissent contrastant avec les compositions isotopiques en REE. Les leachates de la chondrite ordinaire NWA 8007 montrent des variations importantes pour $\epsilon^{53}\text{Cr}$ et $\epsilon^{54}\text{Cr}$, tandis que les anomalies nucléosynthétiques en Nd ne sont pas résolues. En revanche les leachates des chondrites à enstatite EH et EL présentent des variations principalement pour $\epsilon^{53}\text{Cr}$ mais relativement mineures en amplitude, qui tranchent avec les anomalies nucléosynthétiques de plusieurs centaines de parties par million mesurées pour le Nd.

La désintégration du ^{55}Mn en ^{53}Cr est une des source de variation en $\epsilon^{53}\text{Cr}$. Néanmoins, aucune information temporelle ne peut être tirée des leachates.

La composition en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ des leachates reflète des anomalies nucléosynthétiques et des mélanges isotopiques. En couplant les compositions isotopiques des leachates de NWA 8007 avec des leachates de chondrites ordinaires de la littérature, il est possible d'identifier au moins deux pôles aux compositions anormales (haut et bas $\epsilon^{54}\text{Cr}$) correspondant probablement à des grains présolaires. Les compositions élevées en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ sont cohérentes avec les leachates des chondrites carbonées et les spinelles chromifères présolaires très riches en ^{54}Cr .

Les chondrites à enstatite montrent très peu de variations en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ ce qui montre une homogénéisation partielle des grains présolaires dans ces météorites. Ce contraste entre les compositions des chondrites ordinaires et à enstatite est lié aux conditions du métamorphisme thermique sur leurs corps parents ou à des processus nébulaires dans les conditions plus réduites pour les chondrites à enstatite qui sont incompatibles avec la formation de spinelles chromifères.

6. Perspectives

Les résultats présentés dans cette étude sur la composition isotopique en Cr des leachates et la comparaison avec les compositions en Nd et Sm apportent de nombreuses perspectives. Tout d'abord, la présence d'un pôle appauvri en $\epsilon^{54}\text{Cr}$, n'étant pas seulement le complémentaire d'un grain présolaire enrichi en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ interroge sur sa nature. Concernant le pôle négatif en $\epsilon^{54}\text{Cr}$, la présence d'un grain présolaire est hypothétique. L'homogénéité relative des chondres des chondrites ordinaires (avec un $\epsilon^{54}\text{Cr}$ similaire à la roche totale) est un argument en faveur de l'influence d'un grain présolaire. La nature de cet hypothétique phase est inconnue et difficile à contraindre. Elle serait relativement soluble et pourrait être associée au métal, ce qui a été suggéré par Podosek et al. (1997). Des analyses complémentaires seraient nécessaires afin d'isoler cette phase et de l'étudier plus en détail.

La datation avec la systématique ^{53}Mn - ^{53}Cr a un potentiel important pour les chondrites à enstatite dans lesquelles les fractionnements Mn/Cr sont importants comme le montre les premiers leachates. La méthode du step-leaching par Shukolyukov et Lugmair (2004) et les mesures in situ avec la SIMS par Guan et al. (2007) n'ont pas permis d'obtenir des âges très précis. Zhu et al. (2020) produisent une isochrone avec des analyses de Cr sur des chondres de Sahara 97096 et proposent un âge de formation des chondres des chondrites à enstatite de 1.6 ± 0.7 Ma après la formation des CAI. Il serait néanmoins intéressant d'approfondir ces études par des datations de plusieurs chondrites à enstatite et de contraindre leur âge de formation et la durée du métamorphisme sur les corps parents. L'apport des techniques d'analyses de micro-quantités comme les amplificateurs $10^{13} \Omega$ et les méthodes de micro-drilling/milling permettraient de telles analyses (e.g. Van Kooten et al., 2016 ; Lambart et al., 2019 ; Zhu et al., 2020).

En dehors des datations, les analyses des composants des chondrites non-carbonées non-équilibrées permettraient de mieux comprendre les différences entre leurs environnements de formation. En particulier, le cas des chondrites à enstatite est très intéressant de par les conditions réduites et riches en soufre. Sikdar et Rai (2020) ont montré les effets de fractionnement entre les métaux et les silicates avec les isotopes stables du Mg et du Si. Afin d'étudier l'impact du gaz riche en S, et la formation des sulfures dans ces objets, les éléments modérément volatils et chalcophiles sont des cibles prometteuses. Leur distribution dans les minéraux et leur composition isotopique dans les chondres pourraient apporter des contraintes sur les échanges entre le gaz et les sulfures des chondrites à enstatite, s'il est possible de discriminer les processus nébulaires et liés au corps parents (e.g. Moynier et al., 2007 ; Wombacher et al., 2008 ; Schönbächler et al., 2008 ; Pringle et al., 2017 ; Creech et Moynier, 2019 ; Van Kooten et Moynier, 2019 ; Hellmann et al., 2020). Ces études pourraient également bénéficier des techniques d'analyse sur petites quantités mentionnés ci-dessus (amplificateurs $10^{13} \Omega$, micro-drilling/milling).

Chapitre 6 :

Évolution de la composition du disque protoplanétaire interne

1. Résumé de l'étude

Les planétésimaux accrétés dans les premiers millions d'années du système solaire renseignent sur leur environnement de formation. L'âge de formation relativement tardif des chondres permet de douter de la pertinence des chondrites pour l'étude du système solaire primitif, en dehors des composants du disque protoplanétaire comme indiqué dans les chapitres 4 et 5. Les achondrites sont des échantillons des enveloppes silicatées des planétésimaux.

Nous avons entrepris d'analyser la composition isotopique du Nd des achondrites car les données sont relativement rares et peu précises sur les isotopes stables. Seules les études de Burkhardt et al. (2016) et Saji et al. (2020) reportent des données précises sur les isotopes stables pour une achondrite non groupée (NWA 5363) et une angrite (Sahara 99555). Les données sur les météorites martiennes et les roches lunaires sont relativement nombreuses mais relativement peu précises sur les isotopes stables du Nd. Nous avons analysé la composition en Nd de huit achondrites non-carbonées, deux achondrites carbonées et une météorite martienne, recouvrant ainsi une gamme de corps parents plus large.

Les compositions isotopiques en Nd de ces achondrites sont relativement homogènes et différentes des chondrites non-carbonées. Cela est contradictoire car elles devraient avoir été formées dans le même réservoir. Les achondrites non carbonées se caractérisent par un déficit en processus s par rapport à la Terre et aux chondrites non-carbonées. Certains auteurs ont proposé que les anomalies nucléosynthétiques seraient distribuées de manière héliocentrique. En supposant une relation entre la distance héliocentrique et le degré d'oxydation des objets dans le système solaire, nous montrons que les anomalies nucléosynthétiques en Nd des achondrites ne sont pas corrélées aux rapports Fe/Si, contrairement aux chondrites.

Deux processus peuvent produire une différence entre les anomalies nucléosynthétiques des planétésimaux précoces et les chondrites, soit l'ajout de matière de composition différente dans le disque, soit le traitement thermique des matériaux. Le premier processus est possible mais ne permet pas d'expliquer les compositions isotopiques de certains éléments réfractaires lithophiles comme le Zr (Akram et al., 2015). Le traitement thermique des matériaux aura un impact sur les grains les moins réfractaires. La perte de matériau associée à ce processus est estimée à l'ordre du pourcent pour expliquer l'écart entre les compositions isotopiques en Nd des achondrites et de la Terre. Un événement important dans le système est nécessaire pour que cette quantité de matière soit détruite dans le disque. Le changement de composition du système solaire interne semble coïncider avec l'événement de formation des chondres entre 2 et 4 Ma après les CAI. Un tel événement aurait été possible de marquer durablement la composition du système solaire.

Frossard, P., Guo, Z., Spencer, M., Boyet, M., Bouvier, A. (2021) Evidence from achondrites for a temporal change in Nd nucleosynthetic anomalies within the first 1.5 million years of the inner solar system formation. *Earth and Planetary Science Letters* 566, 116968.

<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.116968>

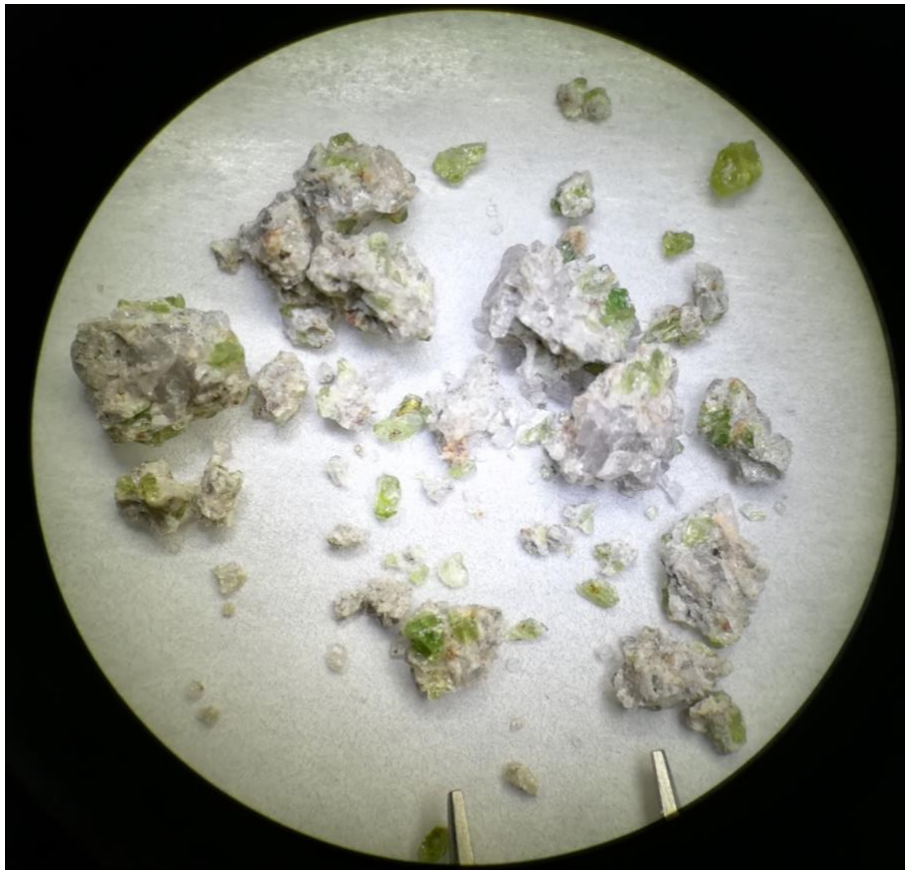


Figure 6. 1 : Photographie de fragments de l'achondrite non groupée NWA 11119 sous microscope avec une pince pour échelle (écartement d'environ 8 mm). Les clinopyroxènes riches en Cr sont visibles en vert, les cristaux de feldspath plagioclase, de tridymite et de cristobalite sont gris ou transparents suivant l'éclairage et difficile à distinguer sur cette photographie. La matrice vitreuse est blanche et entoure les phénocristaux.



Evidence from achondrites for a temporal change in Nd nucleosynthetic anomalies within the first 1.5 million years of the inner solar system formation



Paul Frossard^{a,*}, Zhiguo Guo^b, Mary Spencer^b, Maud Boyet^a, Audrey Bouvier^{c,b}

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b Department of Earth Sciences, University of Western Ontario, N6A 5B7 London, Ontario, Canada

^c Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2020

Received in revised form 15 April 2021

Accepted 19 April 2021

Available online xxxx

Editor: R. Dasgupta

Keywords:

Nd nucleosynthetic anomalies

achondrites

planetesimals

chondrule formation

thermal processing

ABSTRACT

Heterogeneity in isotopic compositions within the protoplanetary disc has been demonstrated for a number of elements measured in extra-terrestrial materials, mostly based on chondrite meteorite analyses. However, precise ^{182}Hf - ^{182}W and ^{26}Al - ^{26}Mg ages of iron meteorites, achondrites, and chondrules show that chondrites accreted later than achondrites and therefore do not strictly represent the early (<2 Ma) solar system composition. Here we present the Nd mass-independent stable isotopic compositions of a suite of diverse achondrites to better constrain the Nd isotope evolution of the early solar system. Carbonaceous (C) achondrites are indistinguishable from their chondritic counterpart. However, early formed planetesimals as sampled by silicate-rich non-carbonaceous (NC) achondrite meteorites have higher $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios ($3.9 < \mu^{145}\text{Nd} < 11.0$ and $9.1 < \mu^{148}\text{Nd} < 17.9$ in part per million deviation, or $\mu^i\text{Nd}$) compared to NC chondrites ($2.7 < \mu^{145}\text{Nd} < 3.3$ and $2.2 < \mu^{148}\text{Nd} < 8.1$). Moreover, the three terrestrial planets for which we have samples available (Earth, Mars, and the Moon) as well as the silicate inclusions from the non-magmatic IIE iron meteorite Miles present a systematic deficit in $\mu^{145}\text{Nd}$ and $\mu^{148}\text{Nd}$ compared to early-formed NC achondrites. Unlike chondrites, the Nd anomalies in achondrites are not correlated to the heliocentric distance of accretion of their respective parent bodies as inferred from redox conditions. Chronological constraints on planetesimal accretion suggest that Nd (and other elements such as Mo and Zr) nucleosynthetic compositions of the inner part of the protoplanetary disc significantly changed around 1.5 Ma after Solar System formation due to thermal processing of dust in the protoplanetary disc. This relatively late event coincides with the beginning of chondrule formation or at least their preservation. Terrestrial planets formed subsequently by a complex accretion regime during several million years. Therefore, two scenarios are envisioned considering the reported Nd isotope composition of early planetesimals: 1) Terrestrial planets accreted mostly chondritic material similar in composition to enstatite chondrites, or 2) early planetesimals constitute substantial parts of terrestrial planets building blocks mixed with highly thermally processed material enriched in s-process, still unsampled by meteorites.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The location and timing of planetesimal formation within the protoplanetary disc are two critical parameters that influenced the formation of the terrestrial planets (Earth, Mars, Venus, and Mercury) and the precursor of the Moon. Recent studies have found evidence for the coexistence of two isotopically distinct reservoirs:

the non-carbonaceous (NC), and carbonaceous reservoirs (C) (Trinquier et al., 2007; Leya et al., 2008; Kruijjer et al., 2017). Molybdenum and Hf-W systematics bear evidence for an early formation of non-carbonaceous and carbonaceous reservoirs before the accretion of differentiated (iron and achondrite meteorites) and undifferentiated (chondrites) planetesimals (Kruijjer et al., 2017). The formation of Jupiter was proposed to have taken place within 1 million years after CAIs to explain the separation of these two isotopically distinct reservoirs (Kruijjer et al., 2017). The parent bodies of the carbonaceous chondrites and achondrites may have formed within a distinct reservoir further out in the disc before

* Corresponding author.

E-mail address: paul.frossard@uca.fr (P. Frossard).

being transferred with the NC parent bodies to form together the asteroid belt (Kruijer et al., 2020b). Based on mass-independent isotopic anomalies of refractory (e.g., ^{50}Ti , ^{48}Ca) and non-refractory (e.g., ^{54}Cr , ^{58}Ni) elements, Earth appears systematically as an end-member for the Solar System inner nebular reservoir; the so-called NC reservoir (Mezger et al., 2020).

The formation timescales of differentiated planetesimals are constrained by the ^{182}Hf - ^{182}W and ^{26}Al - ^{26}Mg radiometric ages and isotopic evolution models of achondrite meteorites (Sugiura and Fujiya, 2014). Achondrites can be samples of planetary cores (irons) and mantle and crust silicate layers (primitive achondrites and basaltic achondrites). We use the term achondrites hereafter to encompass silicate-rich meteorites from planetesimals. The crystallisation ages and geochemical compositions of achondrite meteorites together provide minimum ages for differentiation as well as model ages for the accretion of their respective parent bodies after CAIs. The parent bodies of most achondrites formed within the first 2 Ma after CAIs (based on ^{182}Hf - ^{182}W , ^{26}Al - ^{26}Mg model ages; e.g., Kruijer et al., 2017; Sugiura and Fujiya, 2014). In contrast, most chondrules from ordinary (LL, L) and carbonaceous chondrites (CV, CO, CM, CR), the main constituents of chondrites, formed from around 1.5 to 5 Ma after CAI based on ^{26}Al - ^{26}Mg systematics (e.g., Pape et al., 2019). Consequently, the parent bodies of these chondrites must have accreted even later. Chondrites are generally used to define the building blocks of the Earth. However, achondrites formed earlier, owing to the higher abundance of ^{26}Al at the time of formation of their parent body and may also contribute significantly to Earth's building blocks. Several studies have hinted at a possible temporal evolution of the inner protoplanetary disc composition and explained the latter by the incorporation of material of presolar (Sugiura and Fujiya, 2014) or CI chondrite nature (Schiller et al., 2018) into the accreting planetesimals.

The comparison of different systematics is complicated by the various carriers and behaviour of the elements. Therefore, cosmochemical interpretation of the protoplanetary disc evolution requires different processes to account for the variability of all systematics rather than a single process. Neodymium is interesting in this respect as it has six isotopes that are produced during stellar nucleosynthesis by *s*-, *r*- and *p*-processes in different proportions (Figure S1). Two isotopes, ^{142}Nd and ^{143}Nd , are produced in part by the radioactive decay of extinct ^{146}Sm and live ^{147}Sm for which the radiogenic contribution can blur the nucleosynthetic anomalies. Most notably, the difference between the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of chondrites and the Earth was originally attributed to an early differentiation event on Earth (Boyet and Carlson, 2005) before several studies show that nucleosynthetic anomalies are likely responsible for this offset (Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016). Nd nucleosynthetic anomalies, similarly to most heavy elements, are increasing from enstatite chondrites, through ordinary chondrites and finally carbonaceous chondrites. The distribution of Nd nucleosynthetic anomalies has been related to the heliocentric distance to account for the covariation of Nd and Mo in chondrites with Earth as an end-member, enriched in *s*-process as observed for many elements (Render et al., 2017). This led to the hypothesis that Earth formed from materials that are not present in our meteorite collections, although the closest match for the isotopic compositions of many elements are the enstatite chondrites (e.g. Akram et al., 2015; Burkhardt et al., 2016; Dauphas, 2017; Boyet et al., 2018). So far, very little high precision data is available on achondrites from the early planetesimals that probe the solar system composition before chondrule formation and terrestrial planets accretion.

In this study, we provide new Nd mass-independent isotope composition of achondrites from various groups from the NC and C reservoirs to assess the distribution of Nd nucleosynthetic anomalies within the protoplanetary disc over the first few million years

of its existence. The $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ are not discussed because of the uncertainties on corrections to make from radiogenic contributions owing to complex Sm/Nd fractionation histories for achondrites.

2. Methods

2.1. Samples

Fragments of one to three grams of 11 primitive and differentiated achondrite meteorites were obtained from national and private collections (see details in Supplementary Information). Achondrites from the newly defined non-carbonaceous and carbonaceous groups were selected for this study. Non-carbonaceous achondrites include two eucrites Tihert and NWA 11001, ureilite Catalina 037; aubrite Khor Temiki; enstatite achondrite Itqiy (EH7); two ungrouped achondrites NWA 12338 (eucrite-like) and NWA 11119, as well as an individual silicate inclusion extracted from the IIE iron Miles. Two different fractions were analysed for NWA 11119, a whole-rock powder and a mixed fraction of mineral separates (pyroxene, plagioclase and silica). The two ungrouped carbonaceous achondrites analysed in this study are NWA 6704 and Tafassasset. In addition, the martian polymict breccia NWA 7034 was analysed.

2.2. Preparation and chemical procedure

Sample preparation, dissolution, and first stages of chemistry were carried out in cleanroom conditions in the GEOMETRIC laboratory at University of Western Ontario. The Sm and Nd final purification procedures were carried out at Laboratoire Magmas et Volcans (LMV). All chemicals were distilled in Savillex Teflon stills (HNO_3 and HCl) or purchased (HF , H_2O_2 , HClO_4) at ppt levels or better for trace metals. Water was deionized using filtration systems to reach 18.2 M Ω .cm resistivity.

All meteorite fragments were first cleaned with acetone and leached with mild acids where surficial carbonates (caliche) were still observed. A large individual silicate inclusion (~130 mg) in Miles was isolated from the metal using aqua regia on a hot plate (80 °C) for 48 h. Sample powders were dissolved in high pressure Teflon vessels (Parr bombs) following methods described in Bouvier et al. (2008).

An aliquot of about 1-5% was used for trace element analysis, a 10% aliquot for isotope dilution, and the remainder was used for unspiked Nd and Sm isotopic analyses (see section 2 of the Supplementary Information).

Two methods of REE separation were used for unspiked samples of this study: (1) cation exchange separation with 2-methylactic acid (2MLA) for Itqiy, Tihert (1), NWA 7034 and Khor Temiki (see Bouvier and Boyet, 2016 for details); and (2) Ln-Spec-based method for the other samples. This last method is fully described by Garçon et al. (2018) and uses NaBrO_3 to oxidise and remove Ce. Samples were processed twice on that column and a final purification step of Nd is made on a fine-grained 20-50 μm Ln-Spec resin. Samarium was separated from the other REE using 2 mL Biorad Polyprep[®] columns filled with the cation resin AG 50W-X8 in 2-methylactic acid medium.

2.3. Nd isotopic compositions

Thermo Scientific[™] Triton and Triton Plus thermal ionisation mass spectrometer (TIMS) were used at LMV for the Nd and Sm isotopic analyses of unspiked samples.

For Nd, samples from 150 ng to 1000 ng were loaded in 2 M HCl on outgassed zone-refined Re filament using H_3PO_4 . The analysis was made in different modes according to the amount of Nd available. Standard isotopic measurements for each method

are given in Table S2 and data with analytical methods used for each sample are reported in Table 1. All Nd compositions were normalised to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ using an exponential law to correct mass fractionation.

Samples with low Nd content (<200 ng) were run in static mode on Faraday cup detectors which were less than 6 months old. Other samples were analysed dynamically using either the 2-lines dynamic method described in Bouvier and Boyet (2016) or the 4-lines dynamic method developed by Garçon et al. (2018) when a larger mass of Nd was available, typically above ~ 250 ng.

The 4-line dynamic method developed by Garçon et al. (2018) provides better precision on Nd stable isotope ratios and long-term reproducibility. This method requires large amounts of samples, typically 500–700 ng Nd, but a reasonable precision can be achieved with 250 ng Nd as demonstrated here with NWA 11119 and Miles samples. Intensities measured for the samples ranged from 0.6 to 8×10^{-11} A for ^{142}Nd in the samples. The ratios were calculated for each sample as an average of all dynamic ratios of every cycle.

All ratios are corrected for mass fractionation using the exponential law and $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Errors reported for individual measurements correspond to $2 \times$ standard error (SE). The external reproducibility is assessed using the JNdi-1 standard reference for each session because of the long-term drift observed in static methods of measurement (Garçon et al., 2018) and is reported as $2 \times$ standard deviation (SD). The reproducibility ranges from 4–13 ppm for $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 2–9 ppm for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 1–13 ppm for $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 4–15 ppm for $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and 11–34 ppm for $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ for all series irrespective of the load and method used. All μ values are calculated with the standard measured in the same session with a similar load to avoid drifting related to the cup ageing, following this equation:

$$\mu^i X = \left(\frac{{}^i X / {}^n X_{\text{sample}}}{{}^i X / {}^n X_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^6$$

where ${}^i X / {}^n X$ stands for the isotope ratio for an element X with isotopes i and n for the normalising isotope.

3. Mass-independent stable Nd isotope composition of achondrites and planetary bodies

The Nd isotope compositions of the samples measured in this study are reported in Table 1. Several isotopic ratios are not discussed in the main text (see section 6 of the Supplementary Information): 1) $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ due to their radiogenic nature and 2) $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ because the current level of precision of about 20 ppm (2 SD) is too low to distinguish achondrites. Only $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are considered thereafter. The Nd isotope composition of the samples is presented for each group below. A summary of the Nd isotope composition of achondrites and chondrites groups as well as planetary bodies including results from the literature is reported in Tables 2, S3 and S6. Achondrites and planetary samples Nd mass-independent stable isotope compositions are compared with chondrites and CAI in Fig. 1.

3.1. Eucrites

Eucrite samples analysed in this study consist of Tihert and NWA 11001. In addition, five eucrites analysed by Render and Brenneka (2021) are included in the eucrite mean composition. Data from Boyet and Carlson (2005), the only other study that reports stable Nd isotope composition for eucrites, is not included here because precision on stable isotopes is significantly lower

than our current dataset. Incorporating that data gives a very similar average value but with larger errors. Average compositions of Tihert and NWA 11001 are determined from the individual measurements reported in this study. The mean Nd isotope composition of eucrite is calculated from the seven meteorites reported so far and yield a $\mu^{145}\text{Nd} = 7.1 \pm 0.9$ and $\mu^{148}\text{Nd} = 12.6 \pm 1.6$ (2 SE, $n = 7$).

3.2. Ungrouped achondrites

Four ungrouped meteorites from the NC (NWA 11119, NWA 12338) and C (NWA 6704, Tafassasset) groups were analysed for this study. All achondrites display well-resolved $\mu^{145}\text{Nd}$ and $\mu^{148}\text{Nd}$ anomalies. Ungrouped achondrites are considered individually as they sample different parent bodies. NWA 12338 has the lowest $\mu^{145}\text{Nd}$ and $\mu^{148}\text{Nd}$, which agree very well with those of eucrites and Bunburra Rockhole reported by Render and Brenneka (2021). Carbonaceous achondrites along with NWA 11119 have the most positive $\mu^{148}\text{Nd}$, similar to the value of NC NWA 5363 ungrouped achondrite (paired with NWA 5400) reported by Burkhardt et al. (2016).

3.3. Enstatite achondrite, ureilite, iron silicate inclusion, and angrite meteorites

The enstatite achondrites denomination covers aubrites and ungrouped achondrites chiefly composed of enstatite. Khor Temiki aubrite ($\mu^{145}\text{Nd} = 5.8 \pm 7.3$ and $\mu^{148}\text{Nd} = 11.0 \pm 11.8$, 2 SD) and Itqiy (average: $\mu^{145}\text{Nd} = 3.2 \pm 16.8$; $\mu^{148}\text{Nd} = 1.8 \pm 16.7$, 2 SD) Nd isotope compositions are measured with larger errors due to much lower Nd content in these samples but are undistinguishable from the terrestrial standard composition.

Catalina 037 is a pigeonite and augite-bearing ureilite. It had just enough Nd (in over 3 g dissolved) to be analysed in static mode yielding $\mu^{145}\text{Nd} = 3.9 \pm 2.2$ and $\mu^{148}\text{Nd} = 12.6 \pm 3.9$ (2 SD).

Miles is a IIE non-magmatic iron meteorite with silicate inclusions composed of plagioclase, augite and orthopyroxene. The individual silicate inclusion analysed in this study has a composition indistinguishable within errors from the standard with $\mu^{145}\text{Nd} = 4.4 \pm 2.3$ and $\mu^{148}\text{Nd} = 2.3 \pm 6.8$ (2 SD).

Neodymium isotope compositions of angrites have been reported by Saji et al. (2020) and Render and Brenneka (2021). The average composition of angrites, excluding NWA 4801 (see Render and Brenneka, 2021), is $\mu^{145}\text{Nd} = 7.3 \pm 1.6$ and $\mu^{148}\text{Nd} = 13.9 \pm 3.8$ (2 SE, $n = 5$).

3.4. Martian meteorites and the Moon

The martian polymict breccia NWA 7034 ($n = 3$) was analysed with a 2-line dynamic method in this study and yields a composition indistinguishable from the standard within errors for $\mu^{145}\text{Nd}$ and $\mu^{148}\text{Nd}$. Several literature studies have reported Nd isotope compositions for martian meteorites with various levels of precision as most studies focused on ^{142}Nd (Table S4). The weighted mean composition of Mars obtained is $\mu^{145}\text{Nd} = 3.3 \pm 1.5$ and $\mu^{148}\text{Nd} = 4.3 \pm 2.1$ (2 SE, $n = 51$ and 39 respectively).

Lunar samples were not analysed in this study but literature data is relatively abundant (Table S5). As lunar samples are more commonly affected by neutron capture effects, only samples with $\varepsilon^{149}\text{Sm} < 6$ were included in this compilation and all corresponding Nd compositions were corrected for neutron capture effects. We find a weighted mean composition for the Moon of $\mu^{145}\text{Nd} = 0.4 \pm 2.3$ and $\mu^{148}\text{Nd} = -1.3 \pm 2.5$ (2 SE, $n = 42$).

Table 1

Neodymium isotope compositions of the samples and rock standards, and details for the acquisition method used for each. Elemental concentrations for Nd and Sm are also reported in parts per million (ppm) from isotope dilution calculations. Errors are 2 standard errors or 2 standard deviations for averages and are reported in ppm. Numbers in brackets correspond to dissolutions of different fragments of the same sample, whereas letters correspond to different runs of the same filament. $\mu^{142}\text{Nd}_B$ corresponds to the $\mu^{142}\text{Nd}$ corrected from the radiogenic contribution using Method B with $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios as described in Boyet et al. (2018).

	Classification	Serie	Method	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	^{142}Nd (V)	$\mu^{142}\text{Nd}$	\pm	$\mu^{142}\text{Nd}_B$	$\mu^{143}\text{Nd}$	\pm	$\mu^{145}\text{Nd}$	\pm	$\mu^{148}\text{Nd}$	\pm	$\mu^{150}\text{Nd}$	\pm	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{142}\text{Ce}/^{142}\text{Nd}$ (ppm)	$^{144}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (ppm)	Cycles
<i>Ungrouted achondrites</i>																						
NWA 6704	Achon-ung	4	Dyn 4L	0.30	0.10	0.1995	4.45	-12.0	1.9	-24.1	1515	1	8.9	1.7	18.3	1.2	34.4	8.6	0.7218	0.3	0.1	540
Tafassasset	Achon-ung	4	Dyn 4L	0.28	0.09	0.2027	3.39	-28.0	2.4	-33.2	1241	1	10.6	2.1	17.1	1.4	12.8	11.9	0.7223	0.1	0.1	420
NWA 11119 WR	Achon-ung	3	Dyn 4L	1.19	0.51	0.2606	0.6	90.1	4.7	-5.8	4848	3	6.0	2.9	15.9	8.3	32.3	22.5	0.7211	304.5	0.0	220
NWA 11119 MS1	Achon-ung	3	Dyn 4L	1.51	0.64	0.2577	0.8	78.0	2.0	-15.4	4751	1	7.9	1.3	12.7	3.7	25.1	9.5	0.7220	0.0	0.0	250
NWA 11119 ave.										-10.6			6.9	2.8	14.3	4.5	28.7	10.2				
NWA 12338 (1)a	Achon-ung	4	Dyn 4L	2.23	0.73	0.1972	5.57	-9.0	1.1	-9.4	1050	1	7.7	1.0	9.6	0.8	16.2	5.6	0.7219	1.2	9.3	1080
NWA 12338 (1)b	Achon-ung	4	Dyn 4L	2.23	0.73	0.1972	5.89	-9.6	1.7	-10.0	1051	1	6.4	1.5	14.6	1.2	23.6	7.7	0.7238	0.0	0.0	510
NWA 12338 ave.										-9.7			7.0	1.7	12.1	7.0	19.9	10.3				
<i>Eucrites</i>																						
Tirihert (1)	Eucrite	2	Dyn 2L	2.77	0.91	0.1984	1.3	-19.8	3.9	-13.1	720	1	3.0	3.6	15.8	6.0	18.4	10.8	0.7222	27.9	0.1	440
Tirihert (2)	Eucrite	4	Dyn 4L	-	-	-	5.14	-11.0	1.3	-11.8	1123	4	8.4	1.2	9.3	0.8	8.2	5.7	0.7206	0.1	0.1	1080
Tirihert ave.									1.9	-12.5			5.7	7.7	12.5	9.1	13.3	14.4				
NWA 11001 (1)a	Eucrite	4	Dyn 4L	2.64	1.01	0.2313	7.5	42.4	1.4	-10.5	3120	1	7.3	1.3	13.7	0.9	25.5	6.4	0.7214	0.0	0.0	540
NWA 11001 (1)b	Eucrite	4	Dyn 4L	2.64	1.01	0.2313	7.38	46.2	1.3	-6.8	3122	1	5.2	1.3	12.8	0.9	33.0	6.4	0.7235	0.0	0.0	540
NWA 11001 (2)	Eucrite	4	Dyn 4L	2.67	1.08	0.2452	4.86	59.4	2.1	-13.5	3904	1	7.0	1.8	9.1	1.3	13.9	9.1	0.7219	0.1	0.2	540
NWA 11001 (3)	Eucrite	4	Dyn 4L	-	-	-	2.84	73.5	2.4	-26.4	4968	1	5.9	2.1	17.3	1.5	16.7	11.7	0.7211	0.7	0.2	540
NWA 11001 ave.									17.1	-14.3			6.3	2.0	13.2	6.8	22.3	17.4				
<i>Mars</i>																						
NWA 7034 (1)	Martian	1	Stat	20.30	5.61	0.1668		-41.9	5.9	3.9	-717	6	-1.3	5.2	0.2	0.0	0.2	0.0		21.8	12.3	
NWA 7034 (2)	polymict	2	Dyn 2L	20.30	5.61	0.1668	2.3	-43.6	5.2	2.3	-724	5	-3.3	4.8	3.4	7.8	-12.4	9.7	0.7233	3141.7	0.1	240
NWA7034 R	breccia	2	Dyn 2L	8.96	2.74	0.1852	1.3	-35.9	4.9	-34.2	973	5	-0.2	4.4	10.5	7.5	-3.4	10.5	0.7227	2404.8	0.2	300
<i>Enstatite achondrites</i>																						
Khor Temiki	Aubrite	2	Dyn 2L	0.43	0.16	0.2206	1.0	17.6	8.6	-19.1	2549	8	7.1	7.3	11.3	11.8	54.7	18.5	0.7235	164.8	0.0	200
Itqiy (1)	EH7	2	Dyn 2L	0.07	0.06	0.5010	0.6	312.5	11.0	-21.2	14285	10	-2.7	9.0	2.8	16.7	34.3	23.7	0.7235	113.1	0.3	180
Itqiy (2)	EH7	2	Stat	0.09	0.07	0.4438	0.7	435.9	11.0	-11.7	18807	10	9.2	8.0	0.8	15.7	-18.8	20.5	0.7223	235.3	0.2	200
Itqiy ave.										-16.5			3.2	16.8	1.8	2.8	7.7	75.0				
Catalina 037	Ureilite	4	Stat	0.06	0.02	0.2468	7.5	72.9	3.0	-12.1	4412	2	3.9	2.2	12.6	3.9	29.9	5.3	0.7226	0.6	0.1	820
Miles (sil. inclusion)	IIE	3	Dyn 4L	1.71	0.71	-	2.4	52.6	4.9	-22.7	4028	4	4.4	2.3	2.3	6.8	13.1	17.0	0.7220	84.6	198.7	250
<i>Rock standards</i>																						
BCR-2	Earth	2	Dyn 2L	28.19	6.45	0.1383	1.7	3.7	3.2		1014	3	-2.6	2.9	9.1	5.0	11.9	7.0	0.7227	128.3	0.2	440
BCR-2	Earth	3	Dyn 4L				5.5	2.3	3.6		1019	5	-0.5	2.5	-4.0	5.6	-14.4	9.4	0.7213	0.0	0.0	540
BHVO-2	Earth	3	Dyn 4L				4.2	5.9	3.6		1706	5	1.5	2.5	4.7	5.6	10.9	9.4	0.7216	0.1	0.0	540
Average								4.0	3.6				-0.5	4.2	3.3	13.3	2.8	29.7				

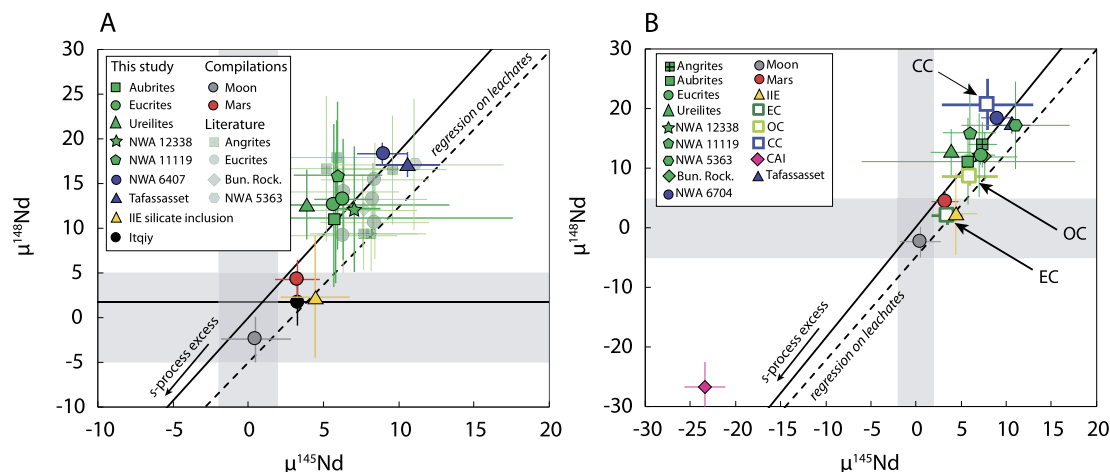


Fig. 1. A) $\mu^{145}\text{Nd} - \mu^{148}\text{Nd}$ compositions of NC achondrite meteorites measured in this study (green) and literature (light green) and planetary bodies. Non-carbonaceous achondrites are represented in green symbols while carbonaceous achondrites are in blue symbols. (Bun. Rock.=Bunburra Rockhole) B) $\mu^{145}\text{Nd} - \mu^{148}\text{Nd}$ compositions of achondrites groups and planetary bodies compared with mean chondrite groups (EC=enstatite, OC=ordinary and CC=carbonaceous) compositions and CAI. Data sources are available in the Supplementary Information and Table S3, S4, S5 and S6. The grey areas represent the external uncertainty of JNdi-1 standards using the 4 lines-dynamic method (Table S2). The *s*-process composition is from Bisterzo et al. (2014). The leachates regression is calculated using data from Qin et al. (2011a) and Boyet and Gannou (2013). See text for more details. (For interpretation of the colours in the figure(s), the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2

Nd isotope composition of achondrite and chondrite groups as well the Moon and Mars. References can be found in the section 7 of the Supplementary Information. Errors are 2 SE or 2 SD for $n < 4$ and are reported in ppm.

Meteorite group	$\mu^{142}\text{Nd}_B$	\pm	$\mu^{145}\text{Nd}$	\pm	$\mu^{148}\text{Nd}$	\pm	n
<i>Ung. CC achondrites</i>							
NWA 6704	-24.1	1.9	8.9	1.7	18.3	1.2	1
Tafassasset	-33.2	2.4	10.6	2.1	17.1	1.4	1
<i>NC achondrites</i>							
NWA 11119	-10.6	13.7	6.9	6.0	14.3	7.3	1
NWA 12338	-9.7	0.9	7.0	2.9	12.1	8.3	1
Bunburra Rockhole	-6.3	4.4	7.6	3.6	11.9	5.7	1
NWA 5363	-16.0	5.9	11.0	6.0	17.1	7.3	1
Angrites	-13.8	3.2	7.3	1.6	13.9	3.8	5
Ureilites	-12.1	3.0	3.9	2.2	12.6	3.9	1
Eucrites	-14.8	2.3	7.1	0.9	12.6	1.6	7
Aubrites	-19.1	8.6	7.1	7.3	11.3	11.8	1
IIE (silicate inclusion)	-22.7	4.9	4.4	2.3	2.3	6.8	1
Mars			3.3	1.5	4.3	2.1	51/32 ^a
Moon			0.4	2.3	-1.3	2.5	42
Enstatite chondrites	-11.4	2.7	3.3	1.7	2.2	1.4	21
Ordinary chondrites	-13.0	3.0	2.7	3.1	8.1	1.6	14
Carbonaceous chondrites ^b	-28.9	6.1	8.0	5.1	20.3	4.3	7
CAI	-7.5	3.3	-23.4	2.3	-26.8	4.3	15

^a Not all publications on martian meteorites report all isotope ratios. We included 51 measurements for $\mu^{145}\text{Nd}$ and 32 for $\mu^{148}\text{Nd}$.

^b The mean composition of carbonaceous chondrites used here does not include the highly variable CV chondrites because of the varying content in CAI that greatly affects their Nd isotope composition as well as CI chondrites and Tagish Lake that have a distinct composition from other CC groups.

4. Discussion

4.1. Gap in the Nd isotope composition between NC achondrites and chondrites

The C-NC isotope dichotomy divides both chondrites and achondrites into two distinct groups that coexisted separately in the protoplanetary disc (Trinquier et al., 2007; Leya et al., 2008). Compared to other heavy elements such as Mo, Nd isotope ratios normalised to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ lack resolution on *p*- and *r*-nucleosynthetic processes to identify this dichotomy which consists primarily in an excess of *r*-process and depletion in *p*-process or variable *s*-process compositions (Stephan et al., 2019; Bouvier and Boyet, 2016; Kruijjer et al., 2020b). Indeed, excess or depletion in *r*-process coincides with the *s*-process mixing line and large anomalies in the *p*-process are only identified with $\mu^{142}\text{Nd}$.

The mass-independent Nd isotope composition of achondrites and planetary bodies (Earth, Mars, and Moon) distinguishes two groups that reveal a new dichotomy related to the time of accretion. On the one hand, differentiated NC and C achondrites originating from early-formed planetesimals display significant anomalies from the terrestrial JNdi-1 standard on the $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio with +12 to +18 ppm excesses. On the other hand, planetary samples originating from the Moon and Mars have Nd isotope compositions indistinguishable from the terrestrial composition. A silicate inclusion from Miles (IIE iron) appears as an outlier among planetesimal achondrites as it displays composition similar to planetary samples. The two carbonaceous achondrites (NWA 6704 and Tafassasset) studied are related to CR chondrites (Gardner-Vandy et al., 2012; Sanborn et al., 2019) and all share the same Nd isotope composition. Interpretation of the CC achondrites composition rel-

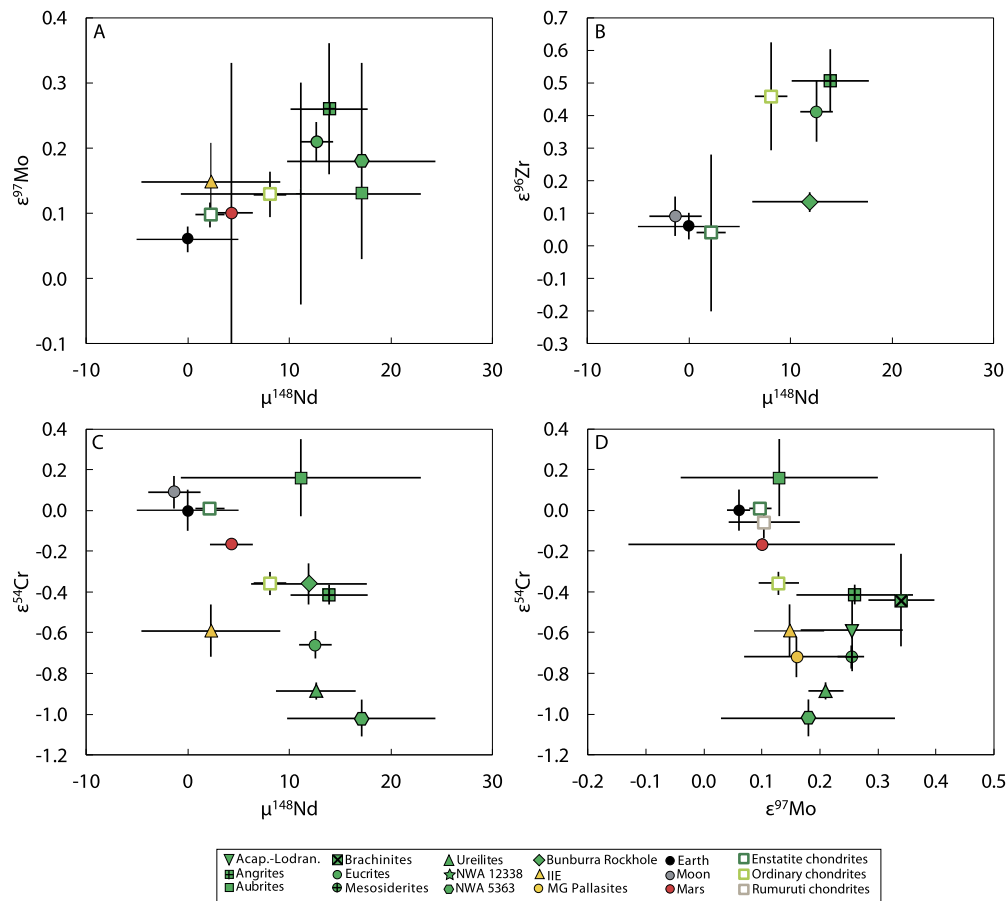


Fig. 2. Non-carbonaceous achondrites and chondrites groups average compositions for $\mu^{148}\text{Nd}$, $\varepsilon^{97}\text{Mo}$, $\varepsilon^{96}\text{Zr}$ and $\varepsilon^{54}\text{Cr}$. Data sources for Mo, Zr and Cr isotope compositions are reported in Table S7, S8 and S9. A broad correlation is observed for all systems from an end-member represented by the Earth-Moon system to early planetesimal achondrites. Chromium isotope composition reflects different nucleosynthetic processes and the trend has another significance in $\mu^{148}\text{Nd}$ - $\varepsilon^{54}\text{Cr}$ and $\varepsilon^{97}\text{Mo}$ - $\varepsilon^{54}\text{Cr}$ diagrams.

ative to CC chondrites therefore requires additional measurements of such meteorites.

NC achondrites display stronger anomalies in comparison to their chondritic counterparts (ordinary and enstatite chondrites). These achondrites are intermediate in composition between ordinary and carbonaceous chondrites. This observation is corroborated by a recent study on eucrites and angrites (Render and Brenneka, 2021). The difference between NC achondrites and chondrites is also observed for other elements such as Zr, Mo and Cr (Fig. 2). The distinction between achondrites and ordinary chondrites is not clear with $\varepsilon^{96}\text{Zr}$ when including compositions from different studies, but Render and Brenneka (2021) suggest that ordinary chondrites display resolved anomalies from angrites. However, concerning Mo and Cr, achondrites are clearly resolved from ordinary and enstatite chondrites.

Chromium isotope composition reflects many nucleosynthetic processes and the anomalies cannot be strictly compared to those of heavy elements. The Nd and Cr isotope compositions of achondrites are not well correlated (Fig. 2). In fact, the spread in $\varepsilon^{54}\text{Cr}$ of planetesimal achondrites is not observed in $\mu^{148}\text{Nd}$, which is rather homogeneous. Nd and Cr are hosted in different carriers, SiC and oxides, respectively, and are not produced in the same stellar environment. Chromium-54 is predominantly produced in type Ia or II supernova (Dauphas et al., 2010; Qin et al., 2011b) and Nd s -process in asymptotic giant branch (AGB) stars (Hoppe and Ott, 1997). About 40% of Nd nuclides are produced by r -process but are not hosted in a presolar carrier (Qin et al., 2011a; Boyet and Gannoun, 2013; Bisterzo et al., 2014). Thus, it is difficult to interpret this general trend as a true correlation.

A correlation between Nd, Zr and Mo nucleosynthetic anomalies has been suggested by Render et al. (2017) and Render and Brenneka (2021). Even if the carriers of the anomalies for these elements are different, the observed trends appear to reflect s -process variations. The advantage of Mo lies in its moderately siderophile nature that allows for the comparison of iron meteorites with stony achondrites. Most iron and stony NC achondrites display more positive Mo isotopes anomalies compared to ordinary chondrites. The IAB-MG, -sLL, -SLM, IIICD and IIE irons, aubrites and some ungrouped achondrites are exceptions and display lower or similar Mo anomalies than ordinary chondrites (Budde et al., 2019; Hilton and Walker, 2020). The distinction between achondrites and chondrites is therefore not restricted to Nd and is a significant feature that is observed particularly for heavy elements. This feature may transcribe: (1) a spatial heterogeneity, or (2) a temporal variation in the protoplanetary disc, or both.

4.2. Variation of the Nd nucleosynthetic anomalies within the inner regions of the protoplanetary disc

4.2.1. Oxygen fugacity gradient within the protoplanetary disc as a proxy for heliocentric distance

Previous studies have proposed that the Nd isotope composition of chondrites is related to the heliocentric distance of accretion of their respective parent bodies (Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016; Render et al., 2017; Render and Brenneka, 2021). Defining the location of formation of a meteorite parent body is challenging and some authors have proposed that the volatile elements content and oxygen fugacity in meteorites could pro-

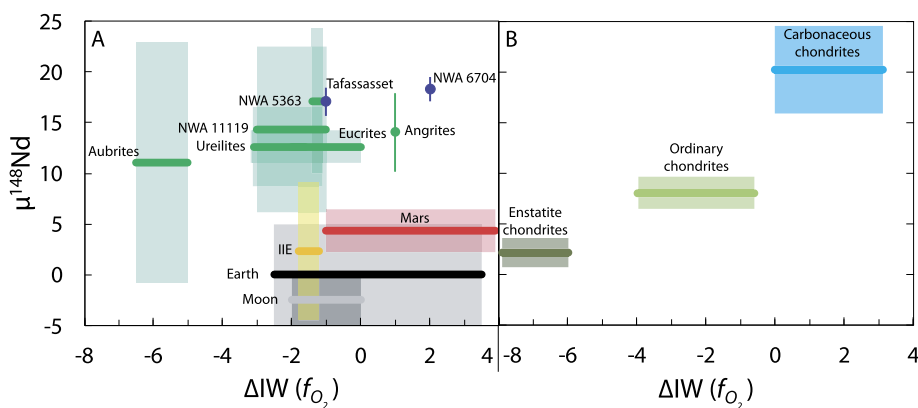


Fig. 3. $\mu^{148}\text{Nd}$ (in ppm) shown against a proxy of the heliocentric distance using the redox conditions expressed relative to the IW (Fe-FeO) equilibrium, in (A) achondrites and (B) chondrites. The sources for achondrites and chondrites data are the same as those in Fig. 1. Oxygen fugacities are all from Righter et al. (2016), except for ungrouped achondrites that are from Srinivasan et al. (2018) for NWA 11119, Burkhardt et al. (2017) for NWA 5363, Gardner-Vandy et al. (2012) for Tafassasset and Hibiya et al. (2019) for NWA 6704.

vide clues in this regard (e.g. Grossman et al., 2008; Morbidelli et al., 2012). Concerning chondrites, this distinction seems plausible as the gradient in the Nd isotope composition matches a general trend of volatile depletion and oxidation in chondrites from enstatite to carbonaceous chondrites. Enstatite chondrites are extremely reduced, possibly even more reduced than the solar nebula conditions (Grossman et al., 2008). Ordinary chondrites display a range of oxidation from H to LL subgroups and carbonaceous chondrites are generally more oxidized with barely no metal in aqueously altered groups. The distribution of asteroids in the main belt highlights the original zonation in the Solar System with the prevalence in the inner parts of the asteroid belt of E- and S-type asteroids, possible parent bodies of enstatite and ordinary chondrites respectively, whereas C-type (carbonaceous) asteroid populate the outer parts (DeMeo and Carry, 2014). Consequently, the oxygen fugacity is considered as a proxy of the heliocentric distance of accretion of the parent body of a given meteorite group.

However, the heliocentric distance of achondrite parent bodies when they formed is much more difficult to assess due to the loss of volatile elements during degassing of the magma ocean and the oxygen fugacity variation during the differentiation events on planetesimals. Render and Brennecka (2021) recently suggested that the correlation between Nd and Zr nucleosynthetic anomalies and water content of chondrites implies that nucleosynthetic anomalies are a proxy for the heliocentric distance of accretion. Our dataset that includes various types of achondrites suggests otherwise. In the search for a proxy of the heliocentric distance, the oxygen fugacity could provide significant information. Despite its variation during magmatic processes, the oxygen fugacity gives a broad estimation of the nebular reservoirs of achondrites.

The oxidation degree, or oxygen fugacity (f_{O_2}), of the meteorites can be quantified with various methods including XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) studies and thermodynamical calculations based on the chemical composition of various phases. The oxygen fugacity is expressed relative to the Iron-Wüstite buffer (ΔIW) in the following sections. Crustal rocks generally display higher f_{O_2} than their primary melt, as exemplified on Earth with the primitive mantle of about $\Delta\text{IW} -2$ and andesites up to $\Delta\text{IW} +6$ (Righter et al., 2016). Therefore, the oxygen fugacity of achondrites reported here corresponds to the higher end of the f_{O_2} conditions of their respective parent bodies.

The distribution of Nd nucleosynthetic anomalies relative to f_{O_2} differs when considering achondrites and chondrites (Fig. 3). The $\mu^{148}\text{Nd}$ of chondrite groups increase with heliocentric distance, whereas the planetesimal-derived achondrites, excluding Miles, display a similar $\mu^{148}\text{Nd}$ while spanning over a large range

of f_{O_2} ($-6.5 < \Delta\text{IW} < 1$). Mars, the Earth and the Moon formed in f_{O_2} conditions similar to that of achondrites but display much lower $\mu^{148}\text{Nd}$ anomalies. This observation conflicts with the interpretation of a heliocentric distribution of the nucleosynthetic anomalies of many elements in achondrites and chondrites alike. In addition, the comparison of Nd and Mo nucleosynthetic anomalies of parent bodies with their formation locations within the solar system inferred by the model of Desch et al. (2018) yields a similar interpretation (Fig. 4).

Spatial distribution has also been invoked to explain the distribution of the nucleosynthetic anomalies in meteorites (e.g. Burkhardt et al., 2016; Fischer-Gödde and Kleine, 2017; Render et al., 2017; Ek et al., 2020; Render and Brennecka, 2021). This interpretation is based on three types of chondrites (enstatite, ordinary and carbonaceous) and the correlation between nucleosynthetic anomalies and H_2O content, the latter inferred to increase with heliocentric distance due to the thermal gradient in the protoplanetary disc. Most chondrites formed coevally and their heterogeneous nucleosynthetic composition needs to be spatially-distributed. When Rumuruti chondrites are considered, this relationship breaks down for Cr and Mo for instance. Indeed, these chondrites are relatively oxidised and contain more water than other non-carbonaceous chondrites (Krot et al., 2014), whereas their nucleosynthetic composition is close to enstatite chondrites for Cr (Fig. 2). Nucleosynthetic anomalies for Mo are variable and are either lower or higher in magnitude than ordinary chondrites considering Budde et al. (2019) or Yokoyama et al. (2019) data, respectively. As demonstrated above, achondrite nucleosynthetic anomalies are not distributed following the heliocentric distance (Figs. 3 and 4).

4.2.2. Temporal distribution of the Nd nucleosynthetic anomalies

Increasingly precise Hf-W and Al-Mg short-lived radiometric ages show that accretion ages of iron meteorites are older than chondrules, which start to form around 2 Ma after CAI based on Al-Mg systematics (e.g. Kruijer et al., 2017; Pape et al., 2019). Older ages of chondrules obtained by Pb-Pb (Bollard et al., 2017) or Mn-Cr chronometry (Zhu et al., 2019) may be caused by several processes. For instance, precursor compositions not fully resetting during chondrule melting events, as suggested by the abundance of volatile elements in chondrules (Mahan et al., 2018); and Th/U ratio variability in chondrules (Blichert-Toft et al., 2020) may result in erroneous ages. The Al-Mg systematics are not exempt from debate, as the homogeneity of the initial abundance of ^{26}Al is still contested but involve refractory elements and agree with the Hf-W system chronology (Nagashima et al., 2018).

The accretion ages of differentiated achondrites are more difficult to constrain owing to thermal and geochemical models. Sugiura and Fujiya (2014) suggested that most achondrite parent bodies accreted before chondrules and have similar or younger accretion ages to that of iron meteorite parent bodies. NWA 5363/5400 formed around 2.2 ± 0.8 Ma after CAI based on I-Xe age and Hf-W modelling (Burkhardt et al., 2017) and NWA 11119 accretion age has not been reported in the literature. However, the rock crystallised at 4564.8 ± 0.3 Ma, thus within 2–3 Ma of CAIs according to Al-Mg dating (Srinivasan et al., 2018), and therefore its parent body must have accreted in the period deduced for other basaltic achondrites (e.g., angrites, eucrites, ureilites, ungrouped such as NWA 6704 or Tafassasset). Thus, the parent bodies of achondrites accreted before chondrules even formed or were at least preserved and accreted to form the chondrites.

In contrast, planetary bodies accreted over a longer period of time, spanning several millions of years after chondrule formation. Some achondrites also formed later, notably the IAB and IIE parent bodies according to the Hf-W systematics. The Hf-W ages of the IAB and IIE irons are possibly reset due to impact melting and re-equilibration, nevertheless, the oldest model ages agree with a rather late accretion around 1.5 Ma, thus significantly later than other iron groups (Hunt et al., 2018; Hilton and Walker, 2020; Kruijjer and Kleine, 2019). Despite the rather unprecise accretion ages, Nd and Mo nucleosynthetic anomalies in achondrites and chondrites of the non-carbonaceous group appear to roughly decrease with the age of accretion of the parent bodies, particularly around 1.5 Ma (Fig. 4). This trend is not observed in carbonaceous achondrites that are thought to originate from CR-related reservoirs (Gardner-Vandy et al., 2012; Sanborn et al., 2019) and display the same Nd isotope composition with CR chondrites. Three groups can be distinguished in non-carbonaceous meteorites based on chronological constraints: 1) early planetesimal achondrites; 2) chondrites; 3) late planetesimal achondrites and planetary bodies.

Several studies have suggested a temporal distribution of the nucleosynthetic anomalies (e.g. Sugiura and Fujiya, 2014 and Schiller et al., 2018). Using the Cr isotope systematics, Sugiura and Fujiya (2014) evidenced a correlation between time of accretion and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ anomalies. Hilton and Walker (2020) also identified a correlation between $\mu^{182}\text{W}$ and $\mu^{97}\text{Mo}$ indicating a possible temporal evolution of the Mo nucleosynthetic anomalies of non-carbonaceous iron meteorites. Our Nd data corroborate these findings and highlight the gap between the nucleosynthetic signatures of achondrites, chondrites, and planetary bodies.

We argue that the temporal distribution of Nd and Mo nucleosynthetic anomalies are likely, but nevertheless do not rule out a spatial heterogeneity of the anomalies. The range of nucleosynthetic anomalies observed in early planetesimal achondrites cannot be related to a temporal evolution and may reflect spatial heterogeneities in different parts of the inner solar system in which radial mixing is significant as exemplified in accretion models (e.g. Raymond and Morbidelli, 2020). Nonetheless, the large change in Nd and Mo nucleosynthetic composition between early planetesimals and planetary bodies appears temporally related and occurred relatively late. This is also demonstrated with the lower intensity of the anomalies of the two late-formed iron meteorite groups: the IIE that display comparable Nd and Mo nucleosynthetic anomalies with OC, and the IAB that are undistinguishable from Earth's Mo composition (Fig. 4).

4.3. Thermal processing event coinciding with chondrule formation

4.3.1. Processes to produce heterogeneous isotopic reservoirs

The variation observed in Nd and Mo isotope compositions from achondrites to chondrites and later formed planetary bodies can be explained by two main processes: (1) addition of composi-

tionally different matter, and (2) thermal processing. For instance, both processes have been invoked to explain the NC-CC dichotomy (e.g., Trinquier et al., 2009; Nanne et al., 2019). In the light of the new Nd stable isotopic data acquired on achondrites, we propose a new model. This model may also apply to other elements for which the carriers of the anomalies are similar such as Zr and Ba, or different such as Mo.

Following the collapse of the solar nebula, the protoplanetary disc accreted progressively and grew by viscous spreading. While expanding, the protoplanetary disc was continuously fed by the infalling nebular cloud (Boss and Goswami, 2006). Timescales of infall depend on the initial temperature of the molecular cloud and are generally short, around 100–500 ka (Yang and Ciesla, 2012). Infall of material into the protoplanetary disc is therefore unlikely to have produced the difference between the Nd isotope compositions of achondrites and chondrites which appeared relatively late, 1.5 Ma after CAIs. Infall of anomalous material creating the variation in nucleosynthetic anomalies in meteorites is principally proposed for light elements such as Cr and Ni for which the anomalies originate from supernovæ products (e.g. Dauphas et al., 2010; Qin et al., 2011b; Nanne et al., 2019). Altogether, the infall scenario does not explain the anomalies in heavier elements produced by *s*-, *r*- and *p*-processes (e.g. Akram et al., 2015; Worsham et al., 2019; Yokoyama et al., 2019; Ek et al., 2020).

Astronomical observations and astrophysical models show that protoplanetary discs are thermally zoned from the inside out and cool in a few million years (Boss, 1998). Thermal processing of material in the protoplanetary disc is likely to have occurred in the hot and early inner solar system. Several lines of evidence support the importance of thermal processing to produce variable nucleosynthetic anomalies in meteorites in particular for heavy elements regarding the refractory nature of anomaly carriers (e.g. Worsham et al., 2019; Ek et al., 2020).

4.3.2. Thermal processing as the main process to produce the temporal dichotomy

Thermal processing involves a selective destruction of phases in a reservoir containing compositionally different materials. Leaching experiments evidenced that anomalous Nd is solely hosted in presolar SiC, similarly to other elements such as Ba (Boyett and Gannoun, 2013; Qin et al., 2011a) and highlighted the absence of pure *r*- and *p*-process Nd anomaly carriers observed in chondrites. It is very unlikely that such carriers were partially destroyed during thermal processing in the protoplanetary disc. Heavy elements anomalies measured in NC meteorites correspond to a binary mixing between *s*-process (sometimes multiple) refractory carriers and another component devoid of extremely anomalous material. The latter is considered to be composed of dust in the protoplanetary disc and representative of the original composition of the protoplanetary disc material excluding *s*-process carriers, hereafter referred to as “solar reservoir,” equivalent to the ISM dust defined by Ek et al. (2020). The temporal variation of Nd isotope compositions between achondrites and planetary materials suggests that the solar reservoir material that was destroyed was somewhat homogeneous in composition. In general, anomalous isotope compositions are hosted in minute grains of refractory nature, carbides, refractory metals, and oxides as evidenced by leaching experiments and presolar grains studies (e.g. Zinner, 2014). Because presolar grains are mostly refractory (Zinner, 2014), thermal processing is more prone to affect the solar reservoir dust rather than highly anomalous presolar grains. The nature of dust in the protoplanetary disc is diverse. However, matrix mineralogy in primitive chondrites as well as astronomical observations of the interstellar medium and protoplanetary discs reveal the predominance of amorphous silicates that would be easily altered during thermal processing (Le Guillou et al., 2015; Scott and Krot, 2005; Tielens et al., 2005).

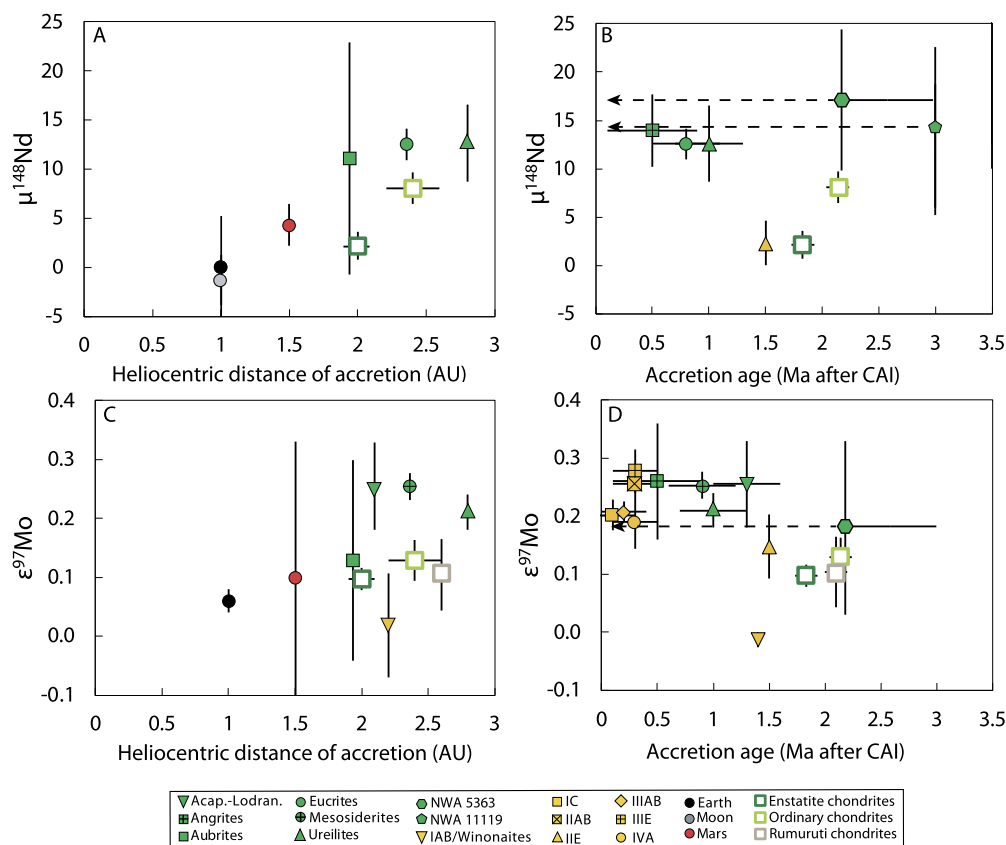


Fig. 4. Distribution of $\mu^{148}\text{Nd}$ (A) and $\epsilon^{97}\text{Mo}$ (C) with the putative heliocentric distance of accretion estimated by Desch et al. (2018) and actual position of planetary bodies, and with the estimated age of accretion determined by Sugiura and Fujiya (2014) for achondrites and chondrites, Spitzer et al. (2020) (Table S8) and references therein for iron meteorites. All meteorite groups are not plotted for all graphs, as heliocentric distances and ages of accretion are not estimated for all. The age of accretion reported for NWA 5363 represents a maximum, whereas the age of crystallisation is reported for NWA 1119, both are likely older (Burkhardt et al., 2017; Srinivasan et al., 2018). Sugiura and Fujiya (2014) report an age of 1.8 ± 0.1 Ma based on thermal evolution models for EL6 chondrites, but there is no precise age for enstatite chondrite accretion or chondrule formation.

As bulk meteorite composition is influenced by a binary mixing, one can estimate the solar reservoir composition with a mass balance using CI chondrites, considering that they contain an unaltered presolar SiC content (Huss, 1997). Depending on the SiC content and Nd concentrations in SiC, the solar reservoir $\mu^{148}\text{Nd}$ ranges from +113 to +2171 ppm (see section 8 of the Supplementary Information). Then, considering two stages in the protoplanetary disc evolution, the early achondrite and terrestrial planet formation stages, the same binary mixing can be formulated. Considering that SiC grains are not affected by this thermal processing event, the only variable is the amount of presolar SiC in the two stages as the destruction of solar reservoir material results in an increase of the SiC content in the bulk material (Yokoyama et al., 2019; Ek et al., 2020). The mass of Nd of the solar reservoir lost between the two stages to account for the composition of achondrites and planetary bodies is derived from the SiC content calculated from the two mixing stages. Because SiC are particularly rich in Ba, we apply the same mixing equations to $\mu^{135}\text{Ba}$ in order to compare with $\mu^{148}\text{Nd}$. The achondrite Ba composition obtained from Juvinas eucrite (Andreassen and Sharma, 2007) is not resolved from the terrestrial standard ($\mu^{135}\text{Ba} = 5 \pm 4$). Nevertheless, calculations were carried out to see if the results were consistent or totally nonsensical owing to the high Ba concentrations in SiC. The results using $\mu^{148}\text{Nd}$ and $\mu^{135}\text{Ba}$ in function of the concentration of SiC are reported in Fig. 5 and are very similar. Neodymium and Ba content in SiC significantly influence the lost fraction of the solar reservoir. According to the presolar SiC contents in Orgueil reported by Huss and Lewis (1995), and considering Nd and Ba contents in SiC of 10 ppm to 39 ppm and 50

ppm to 400 ppm respectively, the fraction of the solar reservoir lost with thermal processing ranges from 0.2 to 2.3% to account for the difference between achondrites and Earth's Nd and Ba isotope compositions. Ek et al. (2020) proposed an estimated 0.37% of the fraction of the ISM dust destroyed, based on the 0.02% *s*-process enrichment of the Earth relative to carbonaceous chondrites. Our approach is different than Ek et al. (2020) as we consider only the inner solar system materials. Nevertheless, the two interpretations are not mutually exclusive. The difference between inner (NC) and outer (C) meteorites may reflect thermal processing in the early phases of the solar system evolution. Different dynamical scenarios have been proposed to explain the separation of planetary formation reservoirs with different compositions (e.g. Kruijer et al., 2017; Yokoyama et al., 2019; Ek et al., 2020).

The effect of thermal processing on Mo isotope compositions is more difficult to constrain as *s*-process Mo is hosted in various presolar grains in addition to SiC, for which the abundance is not known. Interestingly, in contrast to the relative homogeneity of Nd isotope compositions, the early planetesimals display variable Mo isotope compositions (e.g. Yokoyama et al., 2019; Spitzer et al., 2020). This heterogeneity can be interpreted as sampling a temporally and spatially heterogeneous early protoplanetary disc. Yokoyama et al. (2019) suggest that the mixing trend identified in NC meteorites is due to two endmembers produced by thermal processing under different conditions, while Spitzer et al. (2020) invoke the incorporation of an "inclusion-like" reservoir enriched in *s*-process to the NC reservoir. The two models are possible and not mutually exclusive, but a thermal processing origin appears more likely (Yokoyama et al., 2019). In conclusion, the temporal

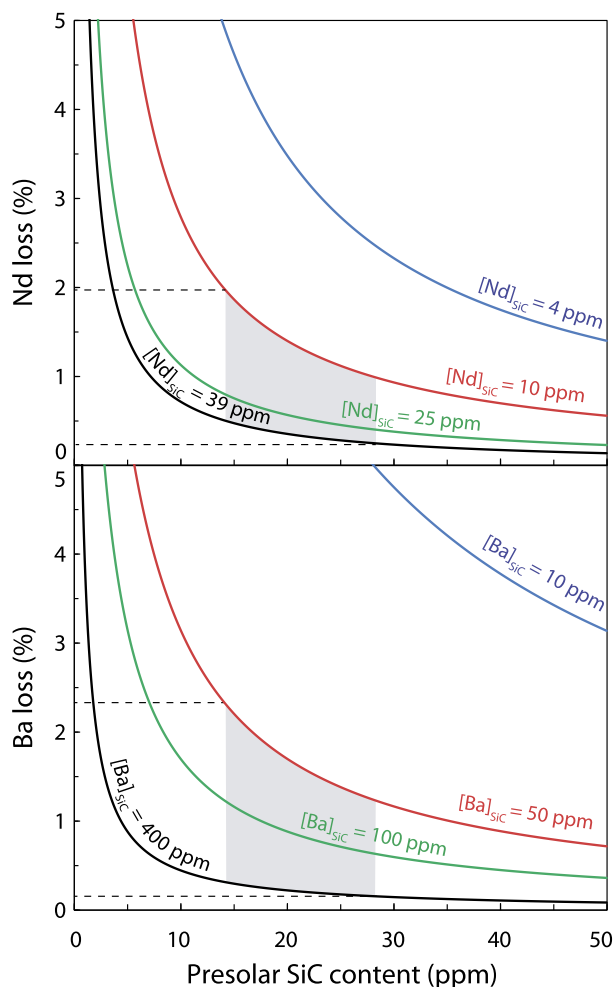


Fig. 5. Nd and Ba fractions of the solar reservoir (in %) that is lost to account for the difference in $\mu^{148}\text{Nd}$ and $\mu^{135}\text{Ba}$ between achondrites and the Earth as a function of the presolar SiC content in the bulk initial solar reservoir (in ppm). Achondrite compositions used here are the mean achondrite composition for Nd and Juvinas eucrite measurement for Ba with $\mu^{135}\text{Ba} = 5 \pm 4$. (Andreasen and Sharma, 2007). The various concentrations correspond to maximum concentrations measured in presolar SiC (black curve), intermediate (green and red) and minimum concentrations (blue) inferred from individual grains and bulk SiC separates (see Supplementary Information). Minimum Nd and Ba concentrations are unlikely to represent the bulk presolar SiC composition. The grey area corresponds to the likely range for Nd and Ba loss and presolar SiC content inferred from Ne isotope composition in Orgueil (Huss and Lewis, 1995). The most accepted content of presolar SiC is 14.2 ± 0.8 ppm.

distribution of Nd, Zr, Ba and Mo isotope compositions is associated with a significant thermal processing event that destroyed up to 2% of the material in the inner protoplanetary disc, based on refractory lithophile elements systematics.

4.4. Major change in the inner solar system reservoir Nd isotope composition around 1.5 Ma

The shift in Nd isotope composition explained by thermal processing appears to have occurred around 1.5 Ma. The lack of trend between ages of accretion and nucleosynthetic anomalies suggests that thermal processing was not protracted (Fig. 4). This event may coincide with the main recorded period of chondrule formation starting at ~ 1.6 Ma after CAI formation, and lasted about 2 million years (Pape et al., 2019). Chondrules were ubiquitous within an inner portion of the protoplanetary disc as evidenced by their presence in different chondrite groups and with different chemical and isotopic compositions. They formed from diverse precursors during

brief heating events in the protoplanetary disc while it was still rich in gas (Galy et al., 2000). Chondrule formation involved temperatures up to 1850°C and cooling rates from 100 to $1000^\circ\text{C}/\text{h}$ (Hewins et al., 2005). Chondrule formation mechanisms are still debated (Russell et al., 2018 for a recent review) but their formation conditions were likely to result in the destruction of ISM dust in the surrounding medium. Escape of the gas from the system is needed to explain the loss of Nd which is possible by the decoupling of gas and dust in the protoplanetary disc. Whereas it is possible that chondrules formed before the chondrule-forming event recorded in chondrites, it is likely that their ubiquity in chondrites reflects a large-scale transformation in the protoplanetary disc. The change in nucleosynthetic anomalies in Nd and other systematics of the NC reservoir is coincidental to chondrule formation recorded in chondrites (Fig. 6). Although it may not be strictly related to the thermal processing event, their contemporaneity is striking. Moreover, the similar Nd nucleosynthetic composition of CC achondrites (Tafassasset and NWA 6704) and chondrites could arise from the lower chondrule formation efficiency in the carbonaceous reservoir suggested by the lower chondrule to matrix ratio in these meteorites (Krot et al., 2014).

4.5. Implications for terrestrial planets building blocks

Planets accreted over a long time period and likely incorporated large planetesimals during the process as well as chondrites (Raymond and Morbidelli, 2020 for a review). In the light of the reported Nd isotope composition of achondrites, the building blocks of terrestrial planets are reassessed qualitatively for refractory elements.

Earth's composition is an endmember for many isotopic systematics (Mezger et al., 2020). Mars' Nd isotope composition is identical to Earth's within errors, but is distinguishable for other elements such as O, Cr or Ti (Dauphas, 2017). Terrestrial planets accreted differently. For instance, Mars formed more rapidly than the Earth, as inferred from its size and formation age (Dauphas and Pourmand, 2011; Kruijer et al., 2020a). Mars may have thus incorporated different or less chondrite-like material than Earth and/or its building blocks may have been less affected by thermal processing, such as early planetesimals.

Earth's building blocks have been deduced from the isotope composition of chondrites and generally agree with a major contribution of enstatite chondrites (Dauphas, 2017). The Nd isotope composition of the Earth has been matched by only one meteorite sub-type so far: the EL3 enstatite chondrites (Boyet et al., 2018). Schiller et al. (2020) propose that a large proportion of Earth's building blocks ($\sim 40\%$) is made of CI-like material, arguing that the $\mu^{48}\text{Ca}$ and $\mu^{54}\text{Fe}$ composition of meteorites are best explained by mixing of an inner solar system component and a CI-like component. Despite having no nucleosynthetic anomalies compared to Earth's composition on the stable isotopes of Nd, CI chondrites display a deficit between -12 to -21 ppm in $\mu^{142}\text{Nd}$. If this signature reflects a p -process deficit, it should be recorded in the terrestrial $\mu^{144}\text{Sm}$ (pure p -process isotope), which is not the case (Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016). Concerning refractory lithophile elements, Earth's building blocks are therefore potentially chiefly related to enstatite chondrites and most likely to EL3 chondrites (Boyet et al., 2018).

The incorporation of early planetesimals in Earth's building blocks is another possibility. This scenario has been suggested by Morbidelli et al. (2020) to explain Earth's Al/Si and Mg/Si ratios. More thermally processed material is, however, necessary to balance Earth's composition considering a significant contribution of early planetesimals with elevated $\mu^{145,148}\text{Nd}$ in Earth's building blocks. Burkhardt et al. (2016) proposed the existence of such an endmember, distinct from any kind of meteoritic material in

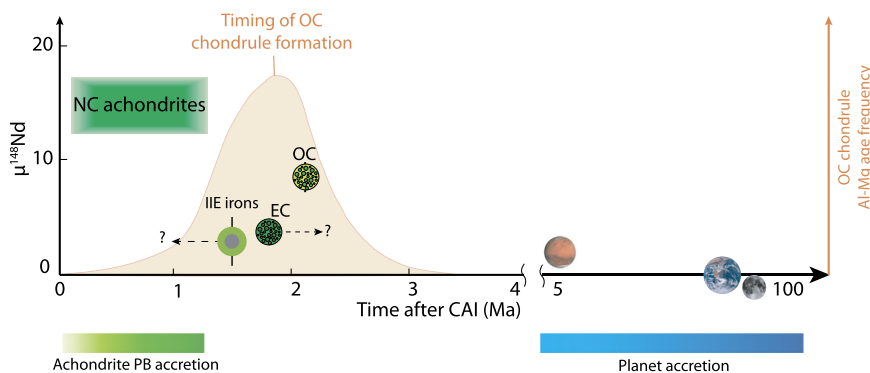


Fig. 6. Sketch of the temporal evolution of the $\mu^{148}\text{Nd}$ composition of the planetesimals and planets and the ordinary chondrite (OC) chondrule Al-Mg age frequency (from Gregory et al., 2020). PB=parent body. During the first million year or so after CAI formation, the $\mu^{148}\text{Nd}$ of the planetesimals is relatively homogeneous and starts to decrease around 1.5 Ma as evidenced by the silicate inclusion of a IIE iron meteorite composition. This change in the isotope composition of inner solar system materials coincides with the chondrule formation recorded in OC chondrites (light orange). As discussed in the text, chondrule formation for EC is poorly constrained and might have happened later than for OC. Planets formed later and accreted various material including chondrites. Mars accreted before 10 Ma after CAI (e.g. Dauphas and Pourmand, 2011; Kruijer et al., 2020a) while Earth's accretion continued until the Moon-forming impact dated between 30–250 Ma after CAI (Carlson et al., 2014).

our collections. Recently reported isotope composition of highly siderophile Ru of ancient terrestrial rocks formed before 3.8 Ga indicate that early Earth composition was distinct from all known meteorites analysed so far (Fischer-Gödde et al., 2020). Assuming a similar distribution of the Nd and Ru anomalies, these results favour the second scenario, namely that Earth's composition is an endmember different from any chondritic (or known) material. Nucleosynthetic anomalies are however significantly related to the behaviour of the carriers of the anomalies in different environments (e.g. Worsham et al., 2019). In this scenario, Earth would have accreted a large proportion of early planetesimals mixed with material more thermally processed than chondrites and more enriched in s-process.

5. Conclusions

Various carbonaceous and non-carbonaceous achondrites samples were analysed for mass-independent Nd isotope composition. Tafassasset and NWA 6704 carbonaceous achondrites have a similar Nd composition to the CR chondrites group from which they are possibly spatially related. The NC achondrites including aubrites, eucrites, ureilites, ungrouped meteorites, as well as angrites from this study and the literature display anomalies $\mu^{145}\text{Nd}$ and $\mu^{148}\text{Nd}$ between +3.9 and +11.0 ppm and +9.1 and +17.9 ppm respectively. The NC achondrites are distinct from NC chondrites and lie between ordinary and carbonaceous chondrite compositions. Planetary bodies (Earth, Mars and the Moon) as well as IIE irons display smaller anomalies $\mu^{145}\text{Nd}$ and $\mu^{148}\text{Nd}$ between +0.4 and +4.4 ppm and −1.8 and 4.3 ppm respectively, undistinguishable within errors.

The redox conditions of achondrites used as a proxy for the heliocentric distance show that NC achondrites sample parent bodies formed in different location of the solar system have a similar Nd isotope composition. This suggests that the difference in composition observed between NC achondrites and chondrites is not related to the heliocentric distance. Early planetesimals achondrites accreted earlier than chondrites, most likely before 1.5 Ma as inferred from the IIE irons accretion age. Altogether, this suggests a time-related origin of the Nd nucleosynthetic anomalies distribution in the inner solar system. This trend is also identified in other isotopic systematics such as those of Mo and Zr.

Thermal processing is the more likely process to produce the variations in Nd isotope composition within 1.5 Myr after the formation of CAI. The dust in the protoplanetary disc is more prone to be destroyed than the carriers of s-process isotopes such highly refractory SiC. Moreover, mass balance calculations show that up to

2% of the Nd mass needs to be destroyed between the accretion of the early achondrite parent bodies and terrestrial planets. The timing of this event coincides with chondrule formation. Achondrite compositions show that a thermal processing event within 1.5 Myr was a landmark of the inner solar system evolution and influenced the terrestrial planet composition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank Laurence Garvie (ASU), Carl Agee (UNM), Caroline Smith (NMNH), Mary-Alix Kaczmarek (GET), Eric Christensen (LPL), Adam Aaronson, and Sean Tutorow for the generous sample donations which made this study possible. We also would like to thank Delphine Auclair (LMV) and Mouhcine Gannoun (LMV) for their assistance with TIMS and MC-ICP-MS, respectively, and Chantal Bosq (LMV) for clean lab facility management. We also thank Rajdeep Dasgupta for editorial handling and thorough reviews by Maria Schönbächler and Mario Fischer-Gödde are greatly appreciated and helped improving the clarity of the paper. This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Grant Agreement No. 682778). AB thanks support from the Canada Foundation for Innovation (Grant Agreement No. 33353), Government of Ontario (ER15-11-077), NSERC Discovery Grant (06310-2014) and Canada Research Chairs programs (950-229061). This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 480.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.116968>.

References

- Akram, W., Schönbächler, M., Bisterzo, S., Gallino, R., 2015. Zirconium isotope evidence for the heterogeneous distribution of s-process materials in the solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 165, 484–500.
- Andreasen, R., Sharma, M., 2007. Mixing and homogenization in the early solar system: clues from Sr, Ba, Nd, and Sm isotopes in meteorites. *Astrophys. J.* 665, 874–883. <https://doi.org/10.1086/518819>.

- Bisterzo, S., Travaglio, C., Gallino, R., Wiescher, M., Käppeler, F., 2014. Galactic chemical evolution and solar s-process abundances: dependence on the ^{13}C -pocket structure. *Astrophys. J.* 787, 10.
- Blichert-Toft, J., Göpel, C., Chaussidon, M., Albarède, F., 2020. Th/U variability in Alende chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 280, 378–394. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.006>.
- Bollard, J., Connelly, J.N., Whitehouse, M.J., Pringle, E.A., Bonal, L., Jørgensen, J.K., Nordlund, Å., Moynier, F., Bizzarro, M., 2017. Early formation of planetary building blocks inferred from Pb isotopic ages of chondrules. *Sci. Adv.* 3, e1700407. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700407>.
- Boss, A.P., 1998. Temperatures in protoplanetary disks. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 26, 53–80. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.26.1.53>.
- Boss, A.P., Goswami, J.N., 2006. Presolar cloud collapse and the formation and early evolution of the solar nebula. In: *Meteorites and the Early Solar System II*, pp. 171–186.
- 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.
- Bouvier, A., Boyet, M., 2016. Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ^{142}Nd abundance. *Nature* 537, 399–402.
- Boyet, M., Bouvier, A., Frossard, P., Hammouda, T., Garçon, M., Gannoun, A., 2018. Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: the debate over the ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 488, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.004>.
- 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., Gannoun, A., 2013. Nucleosynthetic Nd isotope anomalies in primitive enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 121, 652–666. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.036>.
- Budde, G., Burkhardt, C., Kleine, T., 2019. Molybdenum isotopic evidence for the late accretion of outer Solar System material to Earth. *Nat. Astron.* 3, 736–741. <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0779-y>.
- Burkhardt, C., Borg, L., Brennecka, G., Shollenberger, Q., Dauphas, N., Kleine, T., 2016. A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ^{142}Nd composition. *Nature* 537, 394–398.
- Burkhardt, C., Dauphas, N., Tang, H., Fischer-Gödde, M., Qin, L., Chen, J.H., Rout, S.S., Pack, A., Heck, P.R., Papanastassiou, D.A., 2017. In search of the Earth-forming reservoir: mineralogical, chemical, and isotopic characterizations of the ungrouped achondrite NWA 5363/NWA 5400 and selected chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 52, 807–826.
- Carlson, R.W., Borg, L.E., Gaffney, A.M., Boyet, M., 2014. Rb-Sr, Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics of the lunar Mg-suite: the age of the lunar crust and its relation to the time of Moon formation. *Philos. Trans. R. Soc. A, Math. Phys. Eng. Sci.* 372 (2024), 20130246.
- Dauphas, N., 2017. The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* 541, 521–524.
- Dauphas, N., Pourmand, A., 2011. Hf-W-Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. *Nature* 473, 489–492.
- Dauphas, N., Remusat, L., Chen, J.H., Roskosz, M., Papanastassiou, D.A., Stodolna, J., Guan, Y., Ma, C., Eiler, J.M., 2010. Neutron-rich chromium isotope anomalies in supernova nanoparticles. *Astrophys. J.* 720, 1577–1591. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/720/2/1577>.
- Desch, S.J., Kalyaan, A., Alexander, C.M.O'D., 2018. The effect of Jupiter's formation on the distribution of refractory elements and inclusions in meteorites. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 238, 11.
- DeMeo, F.E., Carry, B., 2014. Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature* 505, 629–634. <https://doi.org/10.1038/nature12908>.
- Ek, M., Hunt, A.C., Lugaro, M., Schönbachler, M., 2020. The origin of s-process isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Nat. Astron.* 4, 273–281.
- Fischer-Gödde, M., Kleine, T., 2017. Ruthenium isotopic evidence for an inner Solar System origin of the late veneer. *Nature* 541, 525–527.
- Fischer-Gödde, M., Elfers, B.-M., Münker, C., Szilas, K., Maier, W.D., Messling, N., Morishita, T., Van Kranendonk, M., Smithies, H., 2020. Ruthenium isotope vestige of Earth's pre-late-veener mantle preserved in Archaean rocks. *Nature* 579, 240–244. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2069-3>.
- Galy, A., Young, E.D., Ash, R.D., O'Nions, R.K., 2000. The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula. *Science* 290, 1751–1753.
- Garçon, M., Boyet, M., Carlson, R.W., Horan, M.F., Auclair, D., Mock, T.D., 2018. Factors influencing the precision and accuracy of Nd isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* 476, 493–514. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.003>.
- Gardner-Vandy, K.G., Laretta, D.S., Greenwood, R.C., McCoy, T.J., Killgore, M., Franchi, I.A., 2012. The Tafassasset primitive achondrite: insights into initial stages of planetary differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 85, 142–159.
- Gregory, T., Luu, T.H., Coath, C.D., Russell, S.S., Elliott, T., 2020. Primordial formation of major silicates in a protoplanetary disc with homogeneous $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$. *Sci. Adv.* 6, eaay9626.
- Grossman, L., Beckett, J.R., Fedkin, A.V., Simon, S.B., Ciesla, F.J., 2008. Redox Conditions in the Solar Nebula: Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 68, pp. 93–140.
- Hewins, R., Connolly, H., Lofgren Jr, G., Libourel, G., 2005. Experimental constraints on chondrule formation. In: *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, p. 286.
- Hibiya, Y., Archer, G.J., Tanaka, R., Sanborn, M.E., Sato, Y., Iizuka, T., Nakamura, T., 2019. The origin of the unique achondrite Northwest Africa 6704: constraints from petrology, chemistry and Re–Os, O and Ti isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 245, 597–627.
- Hilton, C.D., Walker, R.J., 2020. New implications for the origin of the IAB main group iron meteorites and the isotopic evolution of the noncarbonaceous (NC) reservoir. *Earth Planet. Sci. Lett.* 540, 116248. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116248>.
- Hoppe, P., Ott, U., 1997. Mainstream Silicon Carbide Grains from Meteorites. *AIP Conference Proceedings*, vol. 402, pp. 27–58.
- Hunt, A.C., Cook, D.L., Lichtenberg, T., Reger, P.M., Ek, M., Golabek, G.J., Schönbachler, M., 2018. Late metal–silicate separation on the IAB parent asteroid: constraints from combined W and Pt isotopes and thermal modelling. *Earth Planet. Sci. Lett.* 482, 490–500.
- Huss, G.R., 1997. The survival of presolar grains in solar system bodies. In: *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*. Presented at the Astrophysical Implications of the Laboratory Study Of Presolar Materials. Asce, St. Louis, Missouri (USA), pp. 721–748.
- Huss, G.R., Lewis, R.S., 1995. Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 115–160.
- Krot, A.N., Keil, K., Scott, E.R.D., Goodrich, C.A., Weisberg, M.K., 2014. 1.1 - classification of meteorites and their genetic relationships. In: Holland, Heinrich D., Turekian, Karl K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, second edition. Elsevier, pp. 1–63.
- Kruijer, T.S., Borg, L.E., Wimpenny, J., Sio, C.K., 2020a. Onset of magma ocean solidification on Mars inferred from Mn–Cr chronometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 542, 116315. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116315>.
- Kruijer, T.S., Burkhardt, C., Budde, G., Kleine, T., 2017. Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 114, 6712–6716. <https://doi.org/10.1073/pnas.1704461114>.
- Kruijer, T.S., Kleine, T., 2019. Age and origin of IIE iron meteorites inferred from Hf–W chronology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 262, 92–103. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.039>.
- Kruijer, T.S., Kleine, T., Borg, L.E., 2020b. The great isotopic dichotomy of the early Solar System. *Nat. Astron.* 4, 32–40. <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0959-9>.
- Leya, I., Schönbachler, M., Wiechert, U., Krähnenbühl, U., Halliday, A.N., 2008. Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 266, 233–244.
- Le Guillou, C., Changelà, H.G., Brearley, A.J., 2015. Widespread oxidized and hydrated amorphous silicates in CR chondrites matrices: implications for alteration conditions and H_2 degassing of asteroids. *Earth Planet. Sci. Lett.* 420, 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.031>.
- Mahan, B., Moynier, F., Siebert, J., Gueguen, B., Agranier, A., Pringle, E.A., Bollard, J., Connelly, J.N., Bizzarro, M., 2018. Volatile element evolution of chondrules through time. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 115, 8547–8552. <https://doi.org/10.1073/pnas.1807263115>.
- Mezger, K., Schönbachler, M., Bouvier, A., 2020. Accretion of the Earth—missing components? *Space Sci. Rev.* 216, 27. <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00649-y>.
- Morbiddelli, A., Lunine, J.I., O'Brien, D.P., Raymond, S.N., Walsh, K.J., 2012. Building terrestrial planets. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40, 251–275.
- Morbiddelli, A., Libourel, G., Palme, H., Jacobson, S.A., Rubie, D.C., 2020. Subsolar Al/Si and Mg/Si ratios of non-carbonaceous chondrites reveal planetesimal formation during early condensation in the protoplanetary disk. *Earth Planet. Sci. Lett.* 538, 116220. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116220>.
- Nagashima, K., Kita, N.T., Luu, T.-H., 2018. ^{26}Al – ^{26}Mg systematics of chondrules. In: Russell, S.S., Connolly Jr, H.C., Krot, A.N. (Eds.), *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes*. Cambridge University Press (Cambridge Planetary Science), Cambridge, pp. 247–275.
- Nanne, J.A.M., Nimmo, F., Cuzzi, J.N., Kleine, T., 2019. Origin of the non-carbonaceous–carbonaceous meteorite dichotomy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 511, 44–54.
- Pape, J., Mezger, K., Bouvier, A.-S., Baumgartner, L.P., 2019. Time and duration of chondrule formation: constraints from ^{26}Al – ^{26}Mg ages of individual chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 244, 416–436. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.10.017>.
- Qin, L., Carlson, R.W., Alexander, C.M., 2011a. Correlated nucleosynthetic isotopic variability in Cr, Sr, Ba, Sm, Nd and Hf in Murchison and QUE 97008. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7806–7828.
- Qin, L., Nittler, L.R., Alexander, C.M.O., Wang, J., Stadermann, F.J., Carlson, R.W., 2011b. Extreme ^{54}Cr -rich nano-oxides in the CI chondrite Orgueil – implication for a late supernova injection into the solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 629–644. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.017>.
- Raymond, S.N., Morbidelli, A., 2020. Planet formation: key mechanisms and global models. In: Mancini Biazzo, Bozza Sozzetti (Eds.), *Lecture Notes of the 3rd Advanced School on Exoplanetary Science*. arXiv:2002.05756.
- Render, J., Fischer-Gödde, M., Burkhardt, C., Kleine, T., 2017. The cosmic molybdenum–neodymium isotope correlation and the building material of the Earth. *Geochem. Perspect. Lett.* 3, 170–178.

- Render, J., Brennecka, G.A., 2021. Isotopic signatures as tools to reconstruct the primordial architecture of the Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* 555, 116705.
- Righter, K., Sutton, S.R., Danielson, L., Pando, K., Newville, M., 2016. Redox variations in the inner solar system with new constraints from vanadium XANES in spinels. *Am. Mineral.* 101, 1928–1942.
- Russell, S.S., Connolly Jr, H.C., Krot, A.N. (Eds.), 2018. *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes*. Cambridge University Press, p. 467.
- Sanborn, M.E., Wimpenny, J., Williams, C.D., Yamakawa, A., Amelin, Y., Irving, A.J., Yin, Q.Z., 2019. Carbonaceous achondrites Northwest Africa 6704/6693: milestones for early Solar System chronology and genealogy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 245, 577–596.
- Schiller, M., Bizzarro, M., Fernandes, V.A., 2018. Isotopic evolution of the protoplanetary disk and the building blocks of Earth and the Moon. *Nature* 555, 507–510. <https://doi.org/10.1038/nature25990>.
- Schiller, M., Bizzarro, M., Siebert, J., 2020. Iron isotope evidence for very rapid accretion and differentiation of the proto-Earth. *Sci. Adv.* 6, eaay7604. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay7604>.
- Scott, E.R.D., Krot, A.N., 2005. Thermal processing of silicate dust in the solar nebula: clues from primitive chondrite matrices. *Astrophys. J.* 623, 571–578. <https://doi.org/10.1086/428606>.
- Srinivasan, P., Dunlap, D.R., Agee, C.B., Wadhwa, M., Coleff, D., Ziegler, K., Zeigler, R., McCubbin, F.M., 2018. Silica-rich volcanism in the early solar system dated at 4.565 Ga. *Nat. Commun.* 9, 3036.
- Spitzer, F., Burkhardt, C., Budde, G., Kruijer, T.S., Morbidelli, A., Kleine, T., 2020. Isotopic evolution of the inner solar system inferred from molybdenum isotopes in meteorites. *Astrophys. J.* 898, L2.
- Stephan, T., Trappitsch, R., Hoppe, P., Davis, A.M., Pellin, M.J., Pardo, O.S., 2019. Molybdenum isotopes in presolar silicon carbide grains: details of s-process nucleosynthesis in parent stars and implications for r- and p-processes. *Astrophys. J.* 877, 101.
- Sugiura, N., Fujiya, W., 2014. Correlated accretion ages and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ of meteorite parent bodies and the evolution of the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* 49, 772–787. <https://doi.org/10.1111/maps.12292>.
- Tielens, A., Waters, L., Bernatowicz, T., 2005. Origin and evolution of dust in circumstellar and interstellar environments. In: *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, p. 605.
- Trinquier, A., Birck, J.-L., Allègre, C.J., 2007. Widespread ^{54}Cr heterogeneity in the inner solar system. *Astrophys. J.* 655, 1179–1185. <https://doi.org/10.1086/510360>.
- Trinquier, A., Elliott, T., Ulfbeck, D., Coath, C., Krot, A.N., Bizzarro, M., 2009. Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the Solar protoplanetary disk. *Science* 324, 374–376.
- Worsham, E.A., Burkhardt, C., Budde, G., Fischer-Gödde, M., Kruijer, T.S., Kleine, T., 2019. Distinct evolution of the carbonaceous and non-carbonaceous reservoirs: insights from Ru, Mo, and W isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 521, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.06.001>.
- Yang, L., Ciesla, F.J., 2012. The effects of disk building on the distributions of refractory materials in the solar nebula: refractory objects transport in the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* 47, 99–119. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01315.x>.
- Yokoyama, T., Nagai, Y., Fukai, R., Hirata, T., 2019. Origin and evolution of distinct molybdenum isotopic variabilities within carbonaceous and noncarbonaceous reservoirs. *Astrophys. J.* 883, 62.
- Zhu, K., Liu, J., Moynier, F., Qin, L., Alexander, C.M.O., He, Y., 2019. Chromium isotopic evidence for an early formation of chondrules from the Ornans CO chondrite. *Astrophys. J.* 873, 82. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aaf79>.
- Zinner, E., 2014. Presolar Grains. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, 2nd edition. Elsevier, pp. 181–213.

Supplementary information

Evidence from achondrites for a temporal change in Nd nucleosynthetic anomalies within the first 1.5 million years of the inner solar system formation

Paul Frossard^{1*}, Zhiguo Guo², Mary Spencer², Maud Boyet¹, Audrey Bouvier^{3,2}

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France

² Department of Earth Sciences, University of Western Ontario, N6A 5B7 London, Ontario, Canada

³ Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth, Germany

*Corresponding author: paul.frossard@uca.fr

Table of contents

1. Sample information 3
2. Nd and Sm isotope dilution analyses 3
3. Sm isotope analyses 3
4. Neutron capture effects 4
5. Nd nucleosynthetic anomalies 5
6. Initial $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ composition of the achondrites 5
7. References used for Nd isotope composition of achondrites and planetary bodies in Table 2
7
8. Mixing equations used to estimate the lost fraction of the solar reservoir 8

List of supplementary figures

Figure S1: Nd nucleosynthetic anomalies

Figure S2: Comparison of decay-corrected and theoretical $\mu^{142}\text{Nd}$

List of supplementary tables

Included in this document

Table S1: Sm isotope composition of achondrites

Table S2: Nd and Sm isotope composition of the standards

Included in a spreadsheet

Table S3: Nd isotope composition of achondrites

Table S4: Nd isotope composition of martian meteorites

Table S5: Nd isotope composition of lunar samples

Table S6: Nd isotope composition of chondrites

Table S7: Zr isotope composition of meteorite groups

Table S8: Mo isotope composition of meteorite groups

Table S9: Cr isotope composition of meteorite groups

1. Sample information

Sample sources: Khor Temiki (sample off BM.1934,778 from the National Museum Natural History, London), Tihert (sample 1880_1 from the Center for Meteorite Studies, Arizona State University), NWA 11119 and NWA 7034 (Institute of Meteoritics, University of New Mexico) were loaned for this research study. Ureilite Catalina 037 (Eric Christensen), eucrite Tihert (Adam Aaronson), and NWA 11001 and NWA 12338 (Sean Tutorow) were kindly donated for research analyses. Meteorite slices of NWA 6704 (Greg Hupé), Tafassasset (Mary-Alix Kaczmarek), and Itqiy and Miles (Luc Labenne) were purchased from private dealers.

2. Nd and Sm isotope dilution analyses

For isotopic dilution, enriched mixed ^{149}Sm - ^{150}Nd spikes were added and homogenised overnight with the sample solutions prior to evaporation. Rare-Earth Elements (REE) were separated from the matrix using cation resin AG 50W-X8 200-400 mesh on separate columns dedicated for spiked and non-spiked samples respectively (see further details in Bouvier and Boyet, 2016). The Nd and Sm cuts from spiked samples were further separated on Ln-Spec 50-100 μm Eichrom® resin.

Spiked Nd and Sm fractions were analysed using a Thermo Scientific™ Neptune Plus multi-collector ICP-MS at LMV. Samples were uptaken in 0.05 M HNO_3 solution which was introduced using a desolvator CETAC Aridus system with Ar and N_2 gases added to control the oxide production in the plasma (see Bouvier and Boyet, 2016; Boyet et al., 2018 for more details). Neodymium and Sm samples were analysed in one block of 60 or 30 cycles respectively, each with an integration time of 8 seconds. All Nd compositions were normalised to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$ using an exponential law to correct mass fractionation. JNdi-1 standards were analysed every 3 samples.

For Sm, there is no standard normalisation required for isotopic dilutions. Nevertheless, a Sm standard was analyzed at the beginning of the session to control the instrumental mass bias.

A USGS BCR-2 basalt rock standard was analysed to assess the external reproducibility and accuracy of our measurements and isotope dilution deconvolution, and yielded a composition within 0.2% of reported values (Boyet et al., 2018).

3. Sm isotope analyses

Samarium was separated from the other REE the cation resin AG 50W-X8 in 2-methylactic acid medium.

Samples were loaded in 2 M HNO_3 on outgassed zone-refined Re filaments and were analysed following the method described in Bouvier and Boyet (2016). The axial cup is centred on mass 149, while Nd and Gd interferences were monitored on masses 146 (L3) and 155 or 156 (H4), respectively. The external

reproducibility was evaluated using an Inorganic Ventures 1000 ppm ICP-MS Sm solution, which is 20-37 p.p.m. on $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$, 10-18 p.p.m. on $^{148}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$, 4-11 p.p.m. on $^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$, 10-27 p.p.m. on $^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$, and 10-25 p.p.m. on $^{154}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ ratios. All Sm isotope compositions are normalised to $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm} = 0.56081$ to correct mass fractionation.

4. Neutron capture effects

Mass-independent stable isotopic variations of planetary materials provide a record of the distribution of nucleosynthetic anomalies but also other nuclear processes such as neutron capture effects. Neutrons produced by interaction of matter with high energy galactic cosmic rays are captured by isotopes according to their cross-section. Neodymium isotopes are generally not well affected by neutron capture compared to other elements. Nevertheless, high fluxes of neutrons over a long period of time can modify the Nd isotope compositions of meteorites and Apollo lunar samples (e.g. Rankenburg et al., 2006). Samarium isotopes can be used as a dosimeter to correct for neutron capture effects on Nd as ^{149}Sm has the largest cross section among the rare earth elements. The deficit in $^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ has to be larger than 6ϵ ($\epsilon = 100$ ppm) to produce deviations larger than the analytical uncertainty on $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 3 ppm, the most affected ratio among Nd mass-independent stable isotopic ratios (see Borg et al., 2019, Figure 5). Nd isotope compositions are not corrected for neutron capture effects as $\epsilon^{149}\text{Sm}$ are lower than -2.3 in samples from this study (Table S10). Samarium isotopes were not measured for the silicate inclusion of Miles. A $\epsilon^{149}\text{Sm}$ of $-0.44 \pm 0.06 \epsilon$ has been previously measured by Schulz et al. (2012) on Miles silicate inclusions and therefore negligible neutron capture effects on $^{142,145,148,150}\text{Nd}$ isotopes are expected. From the measured Nd isotope composition of Miles, we do not detect any neutron capture effects.

5. Nd nucleosynthetic anomalies

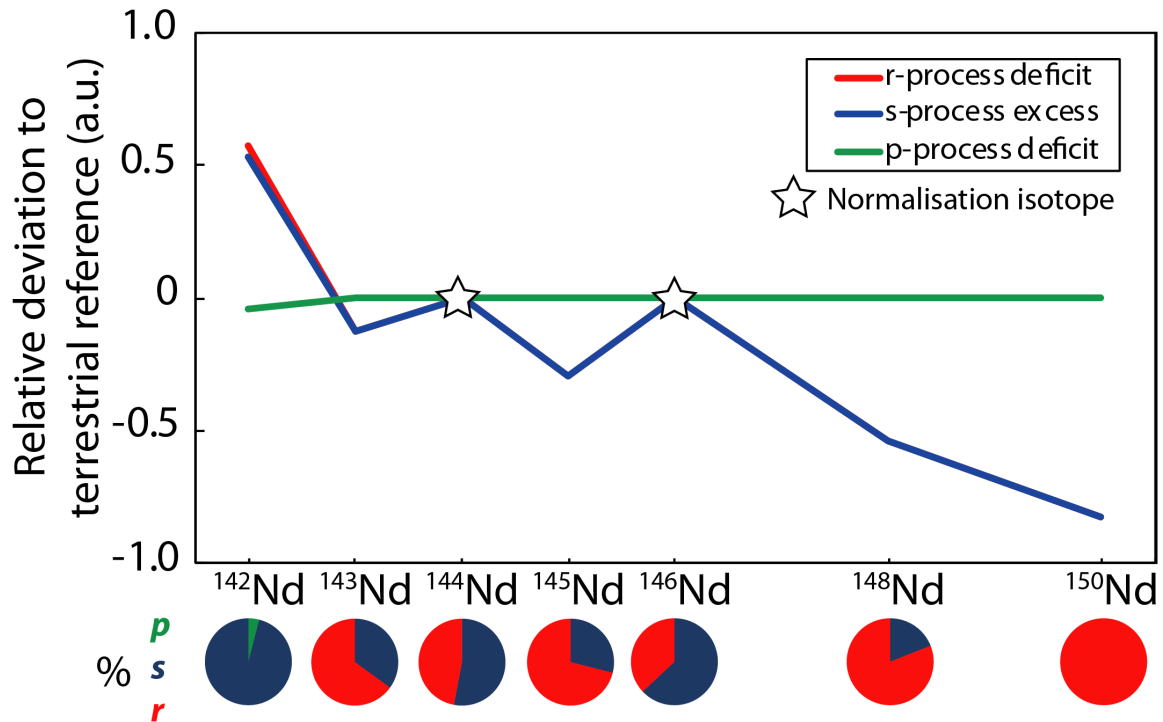


Figure S1: Theoretical deviations calculated relative to the terrestrial reference for excesses or deficits of nucleosynthetic processes with ratios normalised to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.7219. Relative contributions of nucleosynthetic processes for each isotope are represented in sectors. Nucleosynthetic processes contributions are from Bisterzo et al. (2014).

6. Initial $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ composition of the achondrites

Due to the decay of ^{146}Sm ($t_{1/2} = 103$ Ma) into ^{142}Nd , the ^{142}Nd isotope composition of achondrites records differentiation events on planetesimals and reflects the Sm/Nd ratio of their source. Therefore, the measured $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio has to be corrected for the decay of ^{146}Sm . Concerning chondrites, two methods, hereafter A and B, have been used (see Boyet et al., 2018). Method A uses the precisely measured $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the samples to obtain the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ at the time of the Sm/Nd fractionation, considered as the formation of the solar system for chondrites, 4568 Ga ago (Bouvier and Wadhwa, 2010) and recalculate the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ at present time using the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ of the chondritic uniform reservoir (CHUR) of Bouvier et al. (2008). The method B uses the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of the sample to recalculate the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the sample that may be affected by terrestrial contamination, weathering or other recent perturbations that affect less significantly $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios. Then the same procedure is used to calculate the corrected the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ at present time. For differentiated meteorites, the time of Sm/Nd fractionation is inferred from ^{147}Sm - ^{143}Nd systematics internal isochrons on samples or relying on other chronometers. We used both methods to correct the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of achondrites samples and used Sm-Nd ages whenever available or Al-Mg and Pb-Pb ages instead. We note that other chronometers may be sensitive to different equilibration temperatures and therefore may not correspond well with the Sm/Nd fractionation event.

Many achondrites may have experienced a complex magmatic and metamorphic history, for example with several stages of Sm/Nd fractionation. This may be the case for complex crustal formation or impact processes on some parent bodies. The timing and extent of Sm/Nd fractionation at each stage cannot be accurately constrained and therefore leading to an erroneous corrected $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. One way of assessing the accuracy of the corrected $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ is the petrological study of the samples and trace element geochemistry of the minerals to assess whether they are at equilibrium with the adjacent minerals. Most meteorites included in this study were extensively studied (e.g. Tafassasset and NWA 6704 and pairs) and for most of them the systems seem undisturbed and reflect simple, one-stage evolution. Another way is to compare the corrected $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ with a theoretical $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ according to nucleosynthetic processes.

^{142}Nd -Neodymium is the only Nd isotope that was produced in part by the *p*-process. The proportion of the *p*-process contribution to ^{142}Nd is debated but ranges from 2 to 8 % in astrophysical calculations (Arlandini et al., 1999; Bisterzo et al., 2014) whereas some sample-based isotopic studies hypothesised contribution up to 20 % (Andreasen and Sharma, 2006; Gannoun et al., 2011). Such a large contribution of the *p*-process is however unlikely and may rather reflect *s*-process heterogeneity among chondrites as for other Nd isotopes (Bouvier and Boyet, 2016; Boyet et al., 2018; Burkhardt et al., 2016). One can calculate a theoretical $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ using $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ or $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios. The *s*-process mixing line can be defined using astrophysical models for nucleosynthesis, measuring the composition of the presolar SiC grains which are the main carrier of the *s*-process Nd in chondrites, and unequilibrated chondrite leachate regressions, but there is some discrepancy between these three estimates. Nucleosynthetic processes contribution for each isotopes are variable in astrophysical models and deviate from the measurements, notably on ^{146}Nd used for internal normalisation (Yin et al., 2006). Neodymium isotopes measurements on SiC are very difficult to perform and are obtained without elemental separation other than in the mass spectrometer, leading to large errors. The caveat with the leachate method is that it does not discriminate minerals individually and contains very little information on the nature of the anomalous carrier. However, leachates are obtained in the same conditions as the samples and are likely to represent the general trend on which the meteorite samples are scattered. Based on the leachate data on chondrites (Boyet and Gannoun, 2013; Qin et al., 2011) the $\mu^{142}\text{Nd}$ can be approximated to $-1.60 \times \mu^{145}\text{Nd}$ and $-0.915 \times \mu^{148}\text{Nd}$. The use of $\mu^{148}\text{Nd}$ is preferred because of the small range of variation in the $\mu^{145}\text{Nd}$ compared to the uncertainties associated.

Theoretical and corrected $\mu^{142}\text{Nd}$ using method B are compared in Figure S2. Most samples plot near the 1:1 line, but three samples are clearly offset. Miles silicate inclusion, martian meteorites and carbonaceous achondrites NWA 6704 and Tafassasset have initial $\mu^{142}\text{Nd}_B$ significantly different from $\mu^{142}\text{Nd}$ inferred from their $\mu^{148}\text{Nd}$ composition. Itqiy displays large errors but is not offset despite a high $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio, that reflects its high content in enstatite, and an extremely radiogenic composition in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ($143 < \epsilon^{143}\text{Nd} < 188$) and $\mu^{142}\text{Nd}$ ($313 < \mu^{142}\text{Nd} < 436$). The age of the Sm/Nd fractionation is not well defined with only an I-Xe age of -2.6 ± 2.6 Ma relative to the Shallowater aubrite standard

(Busfield et al., 2008; Gilmour and Crowther, 2017). An early event of differentiation and subsequent evolution could produce such a radiogenic composition with this Sm/Nd.

The deviation of the $\mu^{142}\text{Nd}_B$ from pure s-process nucleosynthetic anomalies in carbonaceous achondrites may be related to either a multi-stage evolution or p-process contribution. The former is unlikely as these rocks have been interpreted as melting products of a chondritic source (e.g. Gardner-Vandy et al., 2012; Hibiya et al., 2019). The contribution of the p-process will drag $\mu^{142}\text{Nd}$ down to more negative values, as observed in carbonaceous chondrites that contain p-depleted CAI (Bouvier and Boyet, 2016). This suggests that the reservoir from which carbonaceous achondrites formed was depleted in p-process and possibly contained CAI in order to produce this nucleosynthetic composition.

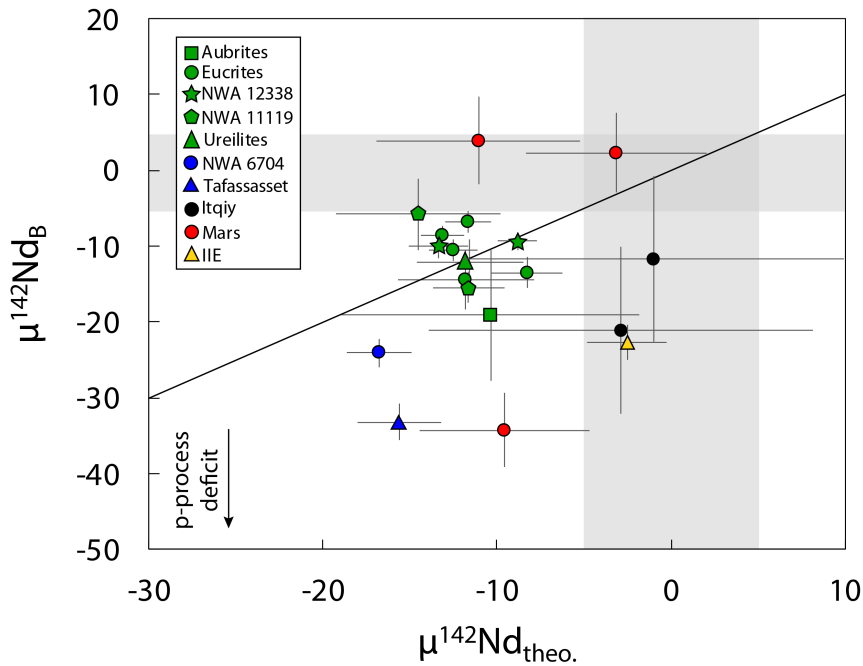


Figure S2: Comparison of theoretical $\mu^{142}\text{Nd}$ ($\mu^{142}\text{Nd}_{\text{theo.}}$) according to nucleosynthetic s-process, calculated using acid leachates regression (see text) and the corrected $\mu^{142}\text{Nd}$ calculated with method B ($\mu^{142}\text{Nd}_B$) of Boyet et al. (2018) using $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio. The grey areas represent the typical uncertainties on the standard measurements using the 4-lines dynamic method of Garçon et al. (2018).

7. References used for Nd isotope composition of achondrites and planetary bodies in Table 2

Angrites: Saji et al. (2020), Render and Brennecka (2021).

Eucrites: This study, Render and Brennecka (2021).

Bunburra Rockhole: Render and Brennecka (2021).

NWA 5363: Burkhardt et al. (2016).

Mars: Armytage et al. (2018), Borg et al. (2016), Caro et al., (2008), Debaille et al. (2007) and Kruijer et al. (2017) and Saji et al. (2020).

Moon: Boyet and Carlson (2007), Brandon et al. (2009), McLeod et al. (2014), Boyet et al. (2015) and Borg et al. (2019).

Enstatite chondrites: Burkhardt et al. (2016) and Saji et al. (2020).

Ordinary chondrites: Burkhardt et al. (2016), Fukai and Yokoyama (2017) and Saji et al. (2020).

Carbonaceous chondrites: Burkhardt et al. (2016), Fukai and Yokoyama (2017, 2019) and Saji et al. (2020).

CAI: Brennecka et al. (2013), Bouvier and Boyet (2016) and Burkhardt et al. (2016). Only “non-terrestrial” CAI were included, Bouvier and Boyet (2016) reported CAI (Allende 322 and 323, NWA 6991 B4) with a Nd nucleosynthetic composition similar to terrestrial standards.

Concerning chondrites, Adrian (H4) and NWA 2090 (CO3) are discarded because they appear highly fractionated and deviate from chondrites from their respective groups; see Fukai and Yokoyama (2017) for discussion. The mean composition of carbonaceous chondrites does not include CV chondrites because of the varying content in CAI that greatly affects their Nd isotope composition as well as CI chondrites and Tagish Lake that have a distinct composition from other CC groups.

Data for chondrites from the literature includes only those obtained using dynamic mass spectrometric measurements for the stable isotopes of Nd.

8. Mixing equations used to estimate the lost fraction of the solar reservoir

The original composition of the solar reservoir can be estimated by mass balance (Eq. 1) using CI chondrites. We consider that CI chondrites contain an unaltered presolar SiC content (Huss, 1997).

$$\mu^{148}Nd_{CI} = \frac{X_{SiC} \times [Nd]_{SiC} \times \mu^{148}Nd_{SiC} + (1 - X_{SiC}) \times [Nd]_{\odot} \times \mu^{148}Nd_{\odot}}{X_{SiC} \times [Nd]_{SiC} + (1 - X_{SiC}) \times [Nd]_{\odot}}$$

In this equation, X_{SiC} corresponds to the concentration of SiC in CI chondrites, which is equal to 14.2 ± 0.8 ppm or 28.5 ± 3.3 ppm using two methods of calculation (Huss and Lewis, 1995). $[Nd]_{SiC}$ corresponds to the Nd content in presolar SiC that ranges from 0.5 to 11 ppm (average of 4 ppm) on large individual SiC grains (Amari et al., 1995) to 25 to 39 ppm in bulk SiC separates (Zinner et al., 1991). $[Nd]_{\odot}$ is the Nd content in the solar reservoir as defined in the main text and calculated with mass balance using CI chondrites Nd concentration, 0.464 ppm (Barrat et al., 2012). Similarly $\mu^{148}Nd_{CI}$, $\mu^{148}Nd_{SiC}$ and $\mu^{148}Nd_{\odot}$ correspond to the Nd isotope composition of CI chondrites (Fukai and Yokoyama, 2019), SiC (Hoppe and Ott, 1997) and the solar reservoir, respectively.

The isotope composition of the solar reservoir is derived from Eq. 1.

$$\mu^{148}\text{Nd}_{\odot} = \frac{X_{\text{SiC}} \times [\text{Nd}]_{\text{SiC}} \times (\mu^{148}\text{Nd}_{\text{CI}} - \mu^{148}\text{Nd}_{\text{SiC}}) + [\text{Nd}]_{\odot} (\mu^{148}\text{Nd}_{\text{CI}} - X_{\text{SiC}})}{[\text{Nd}]_{\odot} - X_{\text{SiC}}}$$

In the light of the temporal shift reported here, and considering thermal processing of the solar r/p -process enriched reservoir, we can calculate how much of the later has to be destroyed to explain the composition of the terrestrial planets.

One can describe this system with two equations:

$$\mu^{148}\text{Nd}_{\text{Ach}} = \frac{X_{\text{SiCAch}} \times [\text{Nd}]_{\text{SiC}} \times \mu^{148}\text{Nd}_{\text{SiC}} + (1 - X_{\text{SiCAch}}) \times [\text{Nd}]_{\odot} \times \mu^{148}\text{Nd}_{\odot}}{X_{\text{SiCAch}} \times [\text{Nd}]_{\text{SiC}} + (1 - X_{\text{SiCAch}}) \times [\text{Nd}]_{\odot}}$$

$$\mu^{148}\text{Nd}_{\text{Earth}} = \frac{X_{\text{SiCEarth}} \times [\text{Nd}]_{\text{SiC}} \times \mu^{148}\text{Nd}_{\text{SiC}} + (1 - X_{\text{SiCEarth}}) \times [\text{Nd}]_{\odot} \times \mu^{148}\text{Nd}_{\odot}}{X_{\text{SiCEarth}} \times [\text{Nd}]_{\text{SiC}} + (1 - X_{\text{SiCEarth}}) \times [\text{Nd}]_{\odot}}$$

With X_{SiCAch} and X_{SiCEarth} corresponding to the concentration of SiC in the achondrite and Earth accreted material. This proportion differs because of the thermal processing of the solar reservoir. They correspond to the mass of the SiC endmember M_{SiC} , that remains unchanged, over the total mass, M_{totAch} and M_{totEarth} , which decreases with increasing thermal processing in the disk.

$$X_{\text{SiCAch}} = \frac{M_{\text{SiC}}}{M_{\text{totAch}}} \text{ and } X_{\text{SiCEarth}} = \frac{M_{\text{SiC}}}{M_{\text{totEarth}}}$$

Hence,

$$1 - \frac{X_{\text{SiCAch}}}{X_{\text{SiCEarth}}} = \frac{M_{\text{totAch}} - M_{\text{totEarth}}}{M_{\text{totAch}}} = L$$

L is the mass fraction of Nd in the solar reservoir that is lost during thermal processing between the early planetesimal stage to planets accretion.

The same equations can be used for Ba. $[\text{Ba}]_{\text{CI}}$ is 2.46 ppm (Barrat et al., 2012). Ba content in SiC is highly variable. Amari et al. (1995) report bulk separates of SiC Ba concentrations of 442-129 ppm (average of 215 ppm) and individual SiC concentrations of 0.6-509 ppm (average of 49 ppm), whereas Ávila et al. (2013) report 380 ppm on a bulk separate and 1.7-10.4 ppm (average of 5.9 ppm) in individual SiC grains. Barium isotope compositions are based on Orgueil for CI chondrites from Carlson et al. (2007), on Juvinas for achondrites from Andreasen and Sharma (2007) and on the mean of a single SiC composition from Liu et al. (2014).

- Amari, S., Hoppe, P., Zinner, E., Lewis, R.S., 1995. Trace-element concentrations in single circumstellar silicon carbide grains from the Murchison meteorite. *Meteoritics* 30, 679–693. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1995.tb01165.x>
- Andreasen, R., Sharma, M., 2007. Mixing and Homogenization in the Early Solar System: Clues from Sr, Ba, Nd, and Sm Isotopes in Meteorites. *ApJ* 665, 874–883. <https://doi.org/10.1086/518819>
- Andreasen, R., Sharma, M., 2006. Solar nebula heterogeneity in p-process samarium and neodymium isotopes. *Science* 314, 806–809.
- Arlandini, C., Käppeler, F., Wisshak, K., Gallino, R., Lugaro, M., Busso, M., Straniero, O., 1999. Neutron capture in low-mass asymptotic giant branch stars: cross sections and abundance signatures. *The Astrophysical Journal* 525, 886.
- Armytage, R.M.G., Debaille, V., Brandon, A.D., Agee, C.B., 2018. A complex history of silicate differentiation of Mars from Nd and Hf isotopes in crustal breccia NWA 7034. *Earth and Planetary Science Letters* 502, 274–283. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.08.013>
- Ávila, J.N., Ireland, T.R., Gyngard, F., Zinner, E., Mallmann, G., Lugaro, M., Holden, P., Amari, S., 2013. Ba isotopic compositions in stardust SiC grains from the Murchison meteorite: Insights into the stellar origins of large SiC grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 120, 628–647. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.039>
- Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., Bayon, G., 2012. Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.011>
- Bisterzo, S., Travaglio, C., Gallino, R., Wiescher, M., Käppeler, F., 2014. Galactic chemical evolution and solar s-process abundances: Dependence on the ^{13}C -pocket structure. *The Astrophysical Journal* 787, 10.
- Borg, L.E., Brennecka, G.A., Symes, S.J.K., 2016. Accretion timescale and impact history of Mars deduced from the isotopic systematics of martian meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 175, 150–167. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.002>
- Borg, L.E., Connelly, J.N., Boyet, M., Carlson, R.W., 2011. Chronological evidence that the Moon is either young or did not have a global magma ocean. *Nature* 477, 70–72. <https://doi.org/10.1038/nature10328>
- Borg, L.E., Gaffney, A.M., Kruijjer, T.S., Marks, N.A., Sio, C.K., Wimpenny, J., 2019. Isotopic evidence for a young lunar magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 523, 115706. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.07.008>
- Bouvier, A., Boyet, M., 2016. Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ^{142}Nd abundance. *Nature* 537, 399–402.
- 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 and Planetary Science Letters* 273, 48–57.

- Bouvier, A., Wadhwa, M., 2010. The age of the Solar System redefined by the oldest Pb-Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature geoscience* 3, 637.
- Boyet, M., Bouvier, A., Frossard, P., Hammouda, T., Garçon, M., Gannoun, A., 2018. Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics. *Earth and Planetary Science Letters* 488, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.004>
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2007. A highly depleted moon or a non-magma ocean origin for the lunar crust? *Earth and Planetary Science Letters* 262, 505–516. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.08.009>
- Boyet, M., Gannoun, A., 2013. Nucleosynthetic Nd isotope anomalies in primitive enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121, 652–666.
- Brandon, A.D., Lapen, T.J., Debaille, V., Beard, B.L., Rankenburg, K., Neal, C., 2009. Re-evaluating $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in lunar mare basalts with implications for the early evolution and bulk Sm/Nd of the Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6421–6445. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.015>
- Burkhardt, C., Borg, L., Brennecke, G., Shollenberger, Q., Dauphas, N., Kleine, T., 2016. A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ^{142}Nd composition. *Nature* 537, 394–398.
- Burkhardt, C., Dauphas, N., Tang, H., Fischer-Gödde, M., Qin, L., Chen, J.H., Rout, S.S., Pack, A., Heck, P.R., Papanastassiou, D.A., 2017. In search of the Earth-forming reservoir: Mineralogical, chemical, and isotopic characterizations of the ungrouped achondrite NWA 5363/NWA 5400 and selected chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 52, 807–826.
- Busfield, A., Turner, G., Gilmour, J., 2008. Testing an integrated chronology: I-Xe analysis of enstatite meteorites and a eucrite. *Meteoritics & Planetary Science* 43, 883–897.
- Carlson, R.W., Boyet, M., Horan, M., 2007. Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early earth differentiation. *Science* 316, 1175–1178.
- Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitté, G., 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* 452, 336–339. <https://doi.org/10.1038/nature06760>
- Debaille, V., Brandon, A.D., Yin, Q.Z., Jacobsen, B., 2007. Coupled ^{142}Nd – ^{143}Nd evidence for a protracted magma ocean in Mars. *Nature* 450, 525–528. <https://doi.org/10.1038/nature06317>
- Fukai, R., Yokoyama, T., 2019. Nucleosynthetic Sr–Nd Isotope Correlations in Chondrites: Evidence for Nebular Thermal Processing and Dust Transportation in the Early Solar System. *ApJ* 879, 79. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ab0e0d>
- Fukai, R., Yokoyama, T., 2017. Neodymium isotope heterogeneity of ordinary and carbonaceous chondrites and the origin of non-chondritic ^{142}Nd compositions in the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 474, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.06.036>
- 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. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, 7693–7697.

- Gardner-Vandy, K.G., Lauretta, D.S., Greenwood, R.C., McCoy, T.J., Killgore, M., Franchi, I.A., 2012. The Tafassasset primitive achondrite: Insights into initial stages of planetary differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 85, 142–159.
- Gilmour, J., Crowther, S., 2017. The I-Xe chronometer and its constraints on the accretion and evolution of planetesimals. *Geochemical Journal* 51, 69–80.
- Hibiya, Y., Archer, G.J., Tanaka, R., Sanborn, M.E., Sato, Y., Iizuka, T., Ozawa, K., Walker, R.J., Yamaguchi, A., Yin, Q.-Z., 2019. The origin of the unique achondrite Northwest Africa 6704: Constraints from petrology, chemistry and Re–Os, O and Ti isotope systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 245, 597–627.
- Hoppe, P., Ott, U., 1997. Mainstream silicon carbide grains from meteorites. *AIP Conference Proceedings* 402, 27–58. <https://doi.org/10.1063/1.53314>
- Huss, G.R., 1997. The survival of presolar grains in solar system bodies. in: *AIP Conference Proceedings* 402, 721–748. <https://doi.org/10.1063/1.53338>
- Huss, G.R., Lewis, R.S., 1995. Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 115–160.
- Kruijer, T.S., Kleine, T., Borg, L.E., Brennecka, G.A., Irving, A.J., Bischoff, A., Agee, C.B., 2017. The early differentiation of Mars inferred from Hf–W chronometry. *Earth and Planetary Science Letters* 474, 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.06.047>
- Liu, N., Savina, M.R., Davis, A.M., Gallino, R., Straniero, O., Gyngard, F., Pellin, M.J., Willingham, D.G., Dauphas, N., Pignatari, M., Bisterzo, S., Cristallo, S., Herwig, F., 2014. Ba isotopic composition of mainstream silicon carbides from Murchison: constraints for *s*-process nucleosynthesis in Asymptotic Giant Branch stars. *ApJ* 786, 66. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/786/1/66>
- McLeod, C.L., Brandon, A.D., Armytage, R.M.G., 2014. Constraints on the formation age and evolution of the Moon from ^{142}Nd – ^{143}Nd systematics of Apollo 12 basalts. *Earth and Planetary Science Letters* 396, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.007>
- Qin, L., Carlson, R.W., Alexander, C.M., 2011. Correlated nucleosynthetic isotopic variability in Cr, Sr, Ba, Sm, Nd and Hf in Murchison and QUE 97008. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 7806–7828.
- Rankenburg, K., Brandon, A., Neal, C., 2006. Neodymium isotope evidence for a chondritic composition of the Moon. *Science* 312, 1369–1372.
- Saji, N.S., Wielandt, D., Holst, J.C., Bizzarro, M., 2020. Solar system Nd isotope heterogeneity: Insights into nucleosynthetic components and protoplanetary disk evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 281, 135–148. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.006>

- Schulz, T., Upadhyay, D., Münker, C., Mezger, K., 2012. Formation and exposure history of non-magmatic iron meteorites and winonaites: Clues from Sm and W isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 85, 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.02.012>
- Yin, Q.-Z., Lee, C.-T.A., Ott, U., 2006. Signatures of the s-process in presolar silicon carbide grains: Barium through hafnium. *The Astrophysical Journal* 647, 676.
- Zinner, E., Amari, S., Lewis, R.S., 1991. S-process Ba, Nd, and Sm in presolar SiC from the Murchison meteorite. *ApJ* 382, L47. <https://doi.org/10.1086/186210>

Table S1: Sm isotope compositions of the achondrite samples and rock standards.

	Classification	Serie	$I^{147}\text{Sm}$ (V)	$\mu^{144}\text{Sm}$	2 SD	$\mu^{148}\text{Sm}$	2 SD	$\mu^{149}\text{Sm}$	2 SD	$\mu^{150}\text{Sm}$	2 SD	$\mu^{154}\text{Sm}$	2 SD	$^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	$^{146}\text{Nd}/^{152}\text{Sm}$	$^{155}\text{Gd}/^{152}\text{Sm}$	cycles
<i>Ungrouped achondrites</i>																	
NWA 6704	Achon-ung	2	0.34	-81.6	55.8	60.1	20.9	-66.0	16.6	391.6	23.4	-18.5	18.5		0.00506	0.00010	300
Tafassasset	Achon-ung	2	0.08	-114.8	189.2	-12.4	59.2	-223.2	53.4	356.2	87.3	-49.3	52.7		0.00037	0.00056	360
NWA 11119	Achon-ung	3	0.19	0	72	-11	25	-150	21	254	27	-90	24	0.5621	0.00027	0.00013	160
NWA 11119 MS1		3	0.8	219	89	17	31	-128	34	269	35	-64	33	0.5617	0.00229	0.00042	100
NWA 12338 (1)a		3	0.83	32	15	0	7	-26	6	50	7	-21	7	0.5629	0.00089	0.00000	340
<i>Eucrites</i>																	
0																	
Tirhert (1)	Eucrite	1	1.97	26.3	14.5	-4.2	5.3	2.7	4.7	-6.2	6.6	-6.4	5.2	0.5639	0.00034	0.00002	500
NWA 11001 (1)a	Eucrite	2	1.54	26.9	13.8	0.9	6.8	-53.8	5.9	101.7	7.2	-14.1	6.6		0.00028	0.00003	540
NWA 11001 (1)b	Eucrite	2	0.96	6.8	10.6	-2.1	7.8	-54.2	6.4	106.1	8.8	12.8	8.2		0.00017	0.00000	540
NWA 11001 (2)	Eucrite	2	0.62	12.9	27.9	5.4	12.9	-23.8	11.0	69.3	15.0	-6.2	12.7		0.00052	0.00004	360
<i>Enstatite achondrites</i>																	
0																	
Khor Temiki	Aubrite	1	0.47	808.9	1436.6	195.5	186.0	-194.0	166.5	447.7	95.0	-272.3	122.2	0.5627	0.00644	0.00161	320
Itqiy (1)	EH7	1	0.57	-55.9	62.3	16.3	14.2	-28.4	12.1	83.0	17.1	-14.8	12.5	0.5632	0.00108	0.00001	300
Itqiy (2)	EH7	1	0.76	-58.0	42.6	34.9	13.1	-25.8	10.3	112.1	15.0	13.3	10.5	0.5633	0.00631	0.00001	240
<i>Standards</i>																	
Sm ICP	n = 8	1		0.114976±4	31.2	0.420428±6	14.8	0.516847±2	4.1	0.275980±3	9.7	0.850792±9	10.4	0.5640			
Sm ICP	n = 5	2		0.114976±2	19.9	0.420443±4	10.3	0.516853±5	9.6	0.275995±7	27.1	0.850798±22	25.4				
Sm ICP	n = 12	3		0.114976±5	41.3	0.420442±5	12.5	0.516847±6	11.1	0.275995±4	15.8	0.850788±13	15.1	0.5663			

Table S2: Compilation for Nd and Sm standard measurements. Errors are 2 standard deviations (2SD). Each serie is associated to samples reported in Table 1 with different methods of analysis.

Neodymium	Number of analyses	$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	\pm	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	\pm	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	\pm	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	\pm	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	\pm
<i>Serie 1</i>												
JNdi-1 - Static	n=8	1.141837 \pm 5	4.3	0.512110 \pm 3	6.1	0.348403 \pm 2	5.4	0.7227	0.241584 \pm 2	9.5	0.236455 \pm 4	15.6
<i>Serie 2</i>												
JNdi-1 – Dyn 2L	n=11	1.141835 \pm 7	5.9	0.512121 \pm 1	1.8	0.348410 \pm 1	2.3		0.241570 \pm 1	4.3	0.236462 \pm 5	21.0
JNdi-1 - Static	n=2	1.141834 \pm 11	9.9	0.512102 \pm 3	5.1	0.348406 \pm 5	13.2	0.7212	0.241595 \pm 2	6.4	0.236476 \pm 8	33.6
<i>Serie 3</i>												
JNdi-1 – Dyn 4L	n=6	1.141829 \pm 6	4.9	0.512098 \pm 2	3.9	0.348403 \pm 1	1.8	0.7226	0.241578 \pm 1	4.8	0.236450 \pm 4	16.0
<i>Serie 4</i>												
JNdi-1 - Static	n=5	1.141807 \pm 14	12.6	0.512095 \pm 5	9.4	0.348400 \pm 3	8.7	0.7222	0.241578 \pm 4	15.2	0.236451 \pm 5	19.1
JNdi-1 – Dyn 4L	n=7	1.141828 \pm 5	4.6	0.512098 \pm 2	3.6	0.3484028 \pm 0.3	0.7	0.7224	0.241578 \pm 1	5.1	0.236450 \pm 4	15.9
Samarium		$^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	\pm	$^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	$^{148}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	\pm	$^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	\pm	$^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	\pm	$^{154}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$	\pm
<i>Serie 1</i>												
Sm ICP	n=7	0.114978 \pm 4	37.5	0.5647	0.420433 \pm 8	17.9	0.516847 \pm 6	10.9	0.275988 \pm 7	26.9	0.850797 \pm 11	13.5
<i>Serie 2</i>												
Sm ICP	n=8	0.114976 \pm 4	31.2	-	0.420428 \pm 6	14.8	0.516847 \pm 2	4.1	0.275980 \pm 3	9.7	0.850792 \pm 9	10.4
<i>Serie 3</i>												
Sm ICP	n=5	0.114976 \pm 2	19.9	-	0.420443 \pm 4	10.3	0.516853 \pm 5	9.6	0.275995 \pm 7	27.1	0.850798 \pm 22	25.4

2. Perspectives

L'évolution temporelle de la composition du disque protoplanétaire a été attribuée à différents processus. Cette étude est la première à proposer un lien entre les compositions isotopiques et l'événement de formation des chondres. Le traitement thermique est invoqué pour produire des anomalies car il semble être le processus le plus probable pour les éléments lourds lithophiles et réfractaires dont la principale phase porteuse est le grain présolaire SiC, très réfractaire. Cependant pour des éléments plus légers et dont les grains présolaires sont différents, le traitement thermique pourrait ne pas avoir le même effet que pour les compositions isotopiques en Nd. Comme il a été montré dans le chapitre 5, la composition isotopique en Cr des leachates des chondrites est très différente de celle du Nd et du Sm. Il est donc difficile de comparer certains éléments aux comportements très différents.

La composition relativement homogène des achondrites peut interroger, et il serait intéressant d'augmenter la base de données avec des achondrites primitives notamment. Les acapulcoïtes-lodranites contiennent des chondres reliques et pourrait être des échantillons relativement tardifs, à l'instar des météorites de fer IIE, ou pourrait établir un lien entre les chondrites et les achondrites avec ces météorites. Les brachinites et les winonaites, ainsi que les IAB seraient des cibles intéressantes afin de mieux contraindre l'évolution temporelle et spatiale des anomalies nucléosynthétiques du Nd.

La composition des chondres devrait avoir enregistré les variations de compositions entre les différents événements de formation des chondres. Les analyses récentes en Cr et Ti sur les chondres des chondrites ordinaires et à enstatite tend à montrer une certaine homogénéité en composition de ces derniers (Gerber et al., 2017 ; Zhu et al., 2020 ; Schneider et al., 2020 ; Williams et al., 2020). Cependant comme énoncé ci-dessus, le comportement du Cr dans les processus nébulaires et planétaires est très différent des terres rares. Des analyses de haute précision sur ces objets seraient nécessaires pour observer une évolution de la composition du disque entre 2 et 4 Ma. Les chondres sont cependant des objets trop petits pour être analysés individuellement avec des méthodes classiques de mesures du Nd. L'utilisation des amplificateurs $10^{13} \Omega$ ne permettrait pas d'analyser précisément les chondres au niveau de précision requis, c'est-à-dire une reproductibilité entre 3 et 8 ppm pour les rapports $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. L'analyse en oxyde de Nd ou par source de type cavité pourrait par exemple remédier à ce problème et produire des faisceaux d'intensité assez importante pour obtenir ces précisions (Maden et al., 2018 ; Reimink et al., 2020).

La teneur en éléments volatils des chondres pourrait apporter des informations quant à la nature du gaz interagissant avec le chondre liquide dans le disque. Mahan et al. (2018) proposent ainsi un enrichissement progressif en éléments volatils dans les chondres. Les âges utilisés par ces auteurs sont cependant affectés par des processus de volatilité (systèmes U-Pb). Des analyses de la composition en isotopes stables d'éléments modérément volatils dans des chondres couplées au système Al-Mg, peu affectés par les processus de volatilité, seraient ainsi nécessaires pour apporter de meilleures contraintes.

Chapitre 7 :

Nature des enveloppes externes des planétésimaux précoces

1. Résumé de l'étude

Les planétésimaux d'une taille supérieure à 20 km de diamètre, formés au cours des premiers millions d'années du système solaire, se sont certainement différenciés avec un stade d'océan magmatique du fait de la chaleur produite par les impacts et la désintégration radioactive du ^{26}Al (Ricard et al., 2017). Ils sont aussi de tailles variables, estimés entre 20 et 200 km (Chabot et Haack, 2006). La nature des enveloppes externes de ces planétésimaux reste énigmatique car les échantillons sont rares. Les achondrites dont les corps parents se sont accrétées dans les premiers millions d'années semblent principalement basaltiques comme en attestent les eucrites et les angrites. Les achondrites non-groupées découvertes ces vingt dernières années permettent d'élargir notre conception des croûtes primitives des planétésimaux avec des compositions variées, mais restent extrêmement rares.

Ce chapitre est composé d'un article publié dans *Geochemical Perspectives Letters* (2019) traitant de l'achondrite non-groupée NWA 8486, appariée avec l'achondrite NWA 7325. Cette achondrite est unique en son genre de par sa minéralogie qui est très calcique et magnésienne et pauvre en alcalins. Il s'agit d'un gabbro composé de plagioclase, de clinopyroxène et d'olivine, ainsi que des grains de métal et de sulfures. Basé sur la composition réduite des minéraux silicatés, Irving et al. (2013) ont proposé que cette météorite pourrait provenir de Mercure. Cette hypothèse est néanmoins aujourd'hui rejetée sur l'argument chronologique (Koefoed et al., 2016). Cet échantillon représente cependant une roche d'un corps parent réduit et probablement originaire du système solaire interne. Nous nous sommes focalisés sur la composition chimique des minéraux de cette roche en éléments majeurs et traces. Deux approches ont été utilisées, celle de l'analyse *in situ* avec la microsonde électronique et le spectromètre de masse couplé à un système d'ablation laser (LA-ICP-MS) et celle de l'analyse en roche totale et minéraux séparés dissouts par voie humide.

En dehors des caractéristiques de cette roche détaillées dans les études précédentes de Barrat et al. (2015), Weber et al. (2016) et Goodrich et al. (2017), nous avons trouvé de très forts enrichissements en Eu et Sr dans les feldspaths plagioclases et les clinopyroxènes de NWA 8486. Ces compositions sont uniques dans la littérature sur les achondrites en dehors de quelques clastes dans les mésosidérites (Mittlefehldt et al., 1992 ; Barrat et al., 2015). Les enrichissements en Eu et Sr dans la roche totale et les plagioclases est même plus importante que dans les anorthosites, composées essentiellement de plagioclases. Nous avons entrepris de calculer les liquides parents à l'équilibre avec les minéraux et d'identifier une source possible à une telle roche. La seule composition permettant de reproduire les données est celle d'une anorthosite.

Le corps parent de la météorite NWA 8486 comportait donc des roches anorthositiques à sa surface. Ces dernières sont cependant des roches relativement rares et totalement absentes dans les météorites, en dehors des roches lunaires. Les anorthosites lunaires sont liées à la cristallisation fractionnée de l'océan magmatique lunaire. Cependant le corps parent de NWA 8486 s'est formé relativement tôt, ce qui implique une formation rapide d'une telle croûte anorthositique, mais cela est possible comme le montrent les calculs de remontée d'un cristal dans un océan magmatique. Ces résultats posent de nombreuses questions quant à la nature des croûtes des premiers planétésimaux et notamment l'absence de croûtes anorthositiques dans les météorites et les astéroïdes.

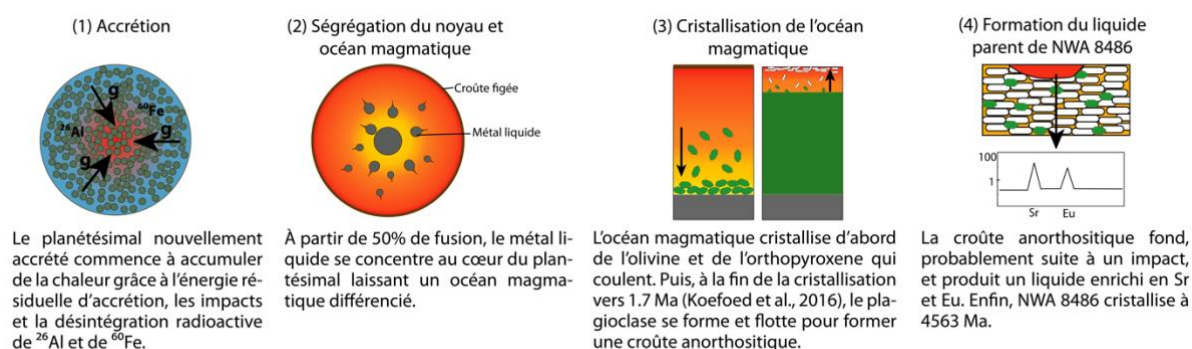
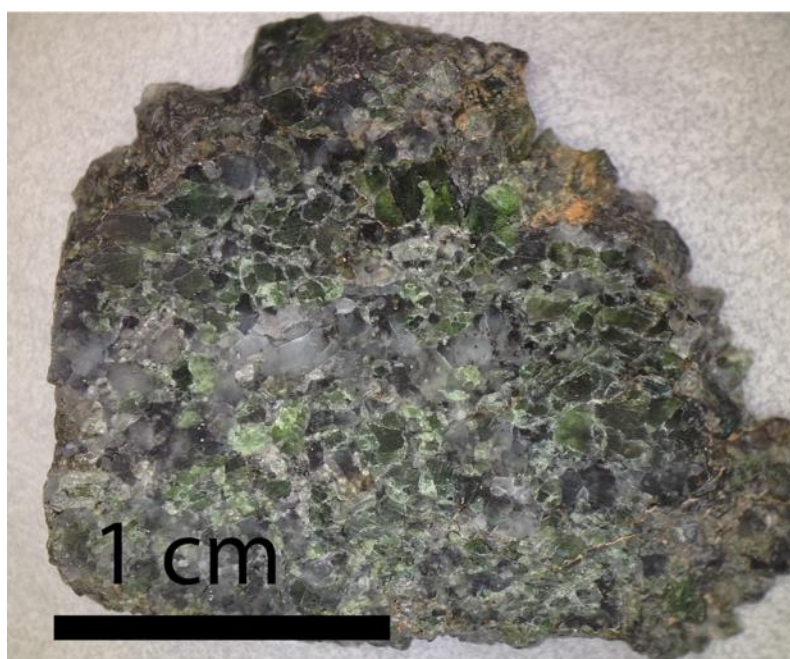


Figure 11 : Photographie de l'échantillon de l'achondrite non-groupée NWA 8486 et schéma représentant le scénario de formation du corps parent de cette météorite déduit dans cette étude.

Frossard, P., Boyet, M., Bouvier, A., Hammouda, T., Monteux, J. (2019) Evidence for anorthositic crust formed on an inner solar system planetesimal. *Geochemical Perspectives Letters* 11, 28-32.

<http://doi.org/10.7185/geochemlet.1921>

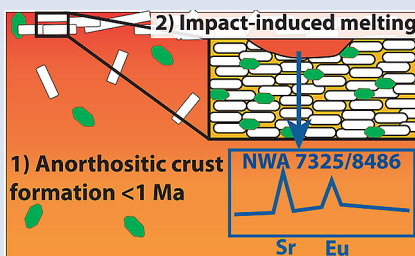
Evidence for anorthositic crust formed on an inner solar system planetesimal

P. Frossard^{1*}, M. Boyet¹, A. Bouvier^{2,3}, T. Hammouda¹, J. Monteux¹



doi: 10.7185/geochemlet.1921

Abstract



During the first million years of solar system history, planetesimals experienced extensive melting powered by the radioactive decay of ^{26}Al (Lee *et al.*, 1977). To date, the only known anorthositic crust on a solar system body is that of the Moon, formed by plagioclase flotation on top of the magma ocean (Wood *et al.*, 1970). Here we show evidence from the ungrouped achondrite meteorite Northwest Africa (NWA) 8486 that an anorthositic crust formed on a planetesimal very early in solar system history (<1.7 Ma). NWA 8486 displays the highest anomalies in Eu and Sr found in achondrites so far and, for the first time, this characteristic is also identified in clinopyroxene. Elemental modelling, together with calculated timescales for crystal settling, show that only

the melting of an anorthosite can produce NWA 8486 within the first 5 million years of solar system history. Our results indicate that such a differentiation scenario was achievable over short timescales within the inner solar system, and must have contributed to the making and elemental budget of the terrestrial planets.

Received 18 March 2019 | Accepted 14 August 2019 | Published 7 October 2019

Introduction

Over 80 ungrouped achondrites have been found in the past 20 years, enriching our collections with new types of meteoritic samples. Northwest Africa (NWA) 8486 is one of several paired stones, along with the ungrouped achondrites NWA 7325 and 8014, that have been found in the Sahara desert (Ruzicka *et al.*, 2017). They are plagioclase-rich cumulative gabbros that experienced remelting and fast cooling (Yang *et al.*, 2019), with a very peculiar calcic and magnesian mineralogy. NWA 8486 formed under reduced conditions, with an oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) of 3.2 log units below the iron-wüstite (IW) buffer (Sutton *et al.*, 2017), and therefore likely originates from the inner solar system. Based on Cr, Ti and O isotopic compositions, NWA 7325/8486 have affinities with both acapulcoite-lodranite and ureilite groups (Barrat *et al.*, 2015; Weber *et al.*, 2016; Goodrich *et al.*, 2017). The Pb-Pb isochron age of 4563.4 ± 2.6 Ma, Al-Mg age of 4563.09 ± 0.26 Ma and initial Mg isotopic composition for NWA 7325 indicate that the parent material of this meteorite had to be formed within 1-2 Myr after Solar System formation (Koefoed *et al.*, 2016).

Eu and Sr Anomalies in NWA 7325/8486

We investigated major and trace element composition of NWA 8486 through *in situ* and in solution analyses. The mineral compositions of NWA 8486 are consistent with those of NWA

7325 (Barrat *et al.*, 2015; Weber *et al.*, 2016; Goodrich *et al.*, 2017), with $\text{An}_{88.7 \pm 3.0}\text{Ab}_{11.2 \pm 3.0}$ plagioclase, $\text{Wo}_{45.4 \pm 0.5}\text{En}_{53.4 \pm 0.5}\text{Fs}_{1.2 \pm 0.1}$ clinopyroxene and $\text{Fo}_{97.1 \pm 0.3}$ olivine. The modal compositions reported for different fragments of NWA 7325 vary (Barrat *et al.*, 2015; Weber *et al.*, 2016; Goodrich *et al.*, 2017), illustrating the heterogeneous distribution of the minerals at the centimetre scale. The fragment of NWA 8486 studied here contains the highest pyroxene modal content at 52 %, the lowest plagioclase content at 44 %, with the remaining 4 % consisting of olivine, sulphides and metal. The range reported for NWA 7325 is 30-44 % for pyroxene, 54-60 % for plagioclase and 2-15 % for olivine (Barrat *et al.*, 2015; Weber *et al.*, 2016; Goodrich *et al.*, 2017).

We report trace element abundances in mineral (plagioclase, pyroxene and olivine) and a whole rock powder of NWA 8486. Minerals were analysed either *in situ* or in solution after mechanical separation (Supplementary Information). The whole rock composition slightly differs from that of NWA 7325 from Barrat *et al.* (2015) as a consequence of different modal compositions (Fig. 1). Incompatible and moderately volatile elements are depleted in this meteorite, below $0.5 \times \text{CI}$ chondrites for the whole rock with the exceptions of Eu and Sr. Positive Eu and Sr anomalies (Eu/Eu^* and Sr/Sr^*) are present in each mineral phase with different magnitudes, from 1.8 to 6.5 in pyroxene and 450 to 1039 in plagioclase (Supplementary Information). Their amplitude in the whole rock is much higher than that measured in lunar anorthosites (Fig. 1).

1. Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France
2. Department of Earth Sciences, Centre for Planetary Science and Exploration, University of Western Ontario, Ontario, Canada
3. Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Germany
* Corresponding author (email: paul.frossard@uca.fr)



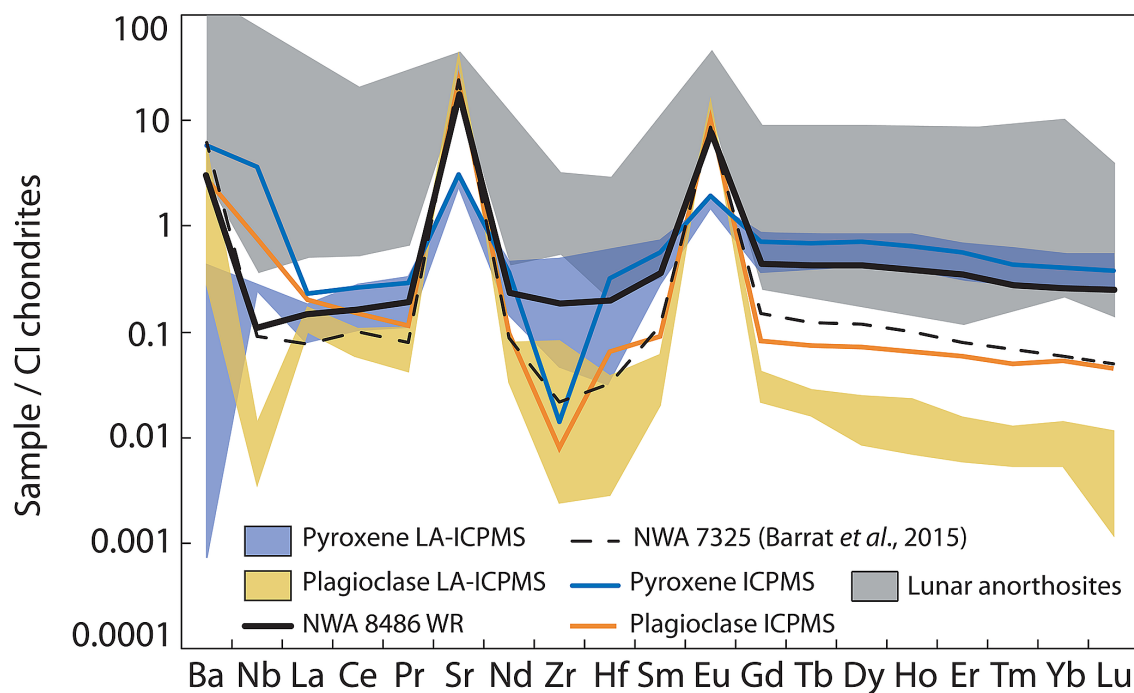


Figure 1 Trace element composition of NWA 8486 normalised to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989). All fractions exhibit Eu and Sr positive anomalies. NWA 7325 has a lower content for most incompatible elements compared to NWA 8486 owing to its modal enrichment in plagioclase. Lunar anorthosites are reported for comparison (data from Haskin *et al.*, 1973 and Norman *et al.*, 2003).

Europium changes valence in a continuum from a 3+ state to a 2+ state around the IW buffer (where $\text{Eu}^{3+}/\Sigma\text{Eu} = 0.5$) and in these conditions plagioclase preferentially incorporates Eu^{2+} in its lattice, resulting in an enrichment in Eu over the other trivalent rare earth elements (REE^{3+}). The similar plagioclase/melt partition coefficients of Sr^{2+} and Eu^{2+} arise from very close ionic radii. NWA 7325/8486 formed within an $f\text{O}_2$ of $\text{IW}-3.2 \pm 0.2$, which is more reduced than for lunar rocks that formed in a range of IW-2 to IW (Wadhwa, 2008; Sutton *et al.*, 2017). Despite their higher $f\text{O}_2$, lunar anorthosite plagioclases show similar Eu anomalies to reduced meteorites (Fig. S-4). Thus, even considering variations due to parental melt composition, there should be little difference between NWA 8486 and lunar anorthosite plagioclase compositions if they were formed under similar conditions. Although positive Eu and Sr anomalies are common in plagioclase, the present data are the first report of positive Eu and Sr anomalies in clinopyroxene in an achondritic meteorite. Europium partitioning in clinopyroxene changes depending on the composition of the system with Eu^{2+} being either similarly or less compatible than Eu^{3+} (Karner *et al.*, 2010). Therefore, the peculiar trace element inventory of NWA 8486 cannot be solely attributed to redox conditions.

Anorthosites as Source Rocks of NWA 7325/8486

NWA 8486 stands out as a unique meteorite when compared to the composition of other achondrites and lunar anorthosites. Pyroxene, plagioclase and whole rock data from all known types of achondrites define separate fields in an Eu_N/Sm_N versus Sr_N/Nd_N diagram (with $_N$ indicating concentrations normalised to corresponding CI chondrite abundances) (Fig. 2). The composition for NWA 8486 is shifted towards both higher Eu_N/Sm_N and Sr_N/Nd_N ratios compared to other planetary compositions. The rare felsic (Si-rich, evolved) achondrites GRA 06128/9 and Almahata Sitta (ALM-A clast) do not appear any different from other achondrites in terms of Eu and Sr

enrichments. Early occurrences of such felsic rocks have been related to partial melting of chondritic material instead of the multi-stage processes involved to form felsic crust on Earth (Day *et al.*, 2009; Bischoff *et al.*, 2014). Therefore, the particular composition of NWA 7325/8486 must be related to the melting of a specific source which was already enriched in Eu (relative to other REEs) and Sr. Barrat *et al.* (2015) suggested that impact melting of a gabbroic crust might produce such anomalies. In view of a homogeneous distribution of ^{26}Al in the solar system, Barrat *et al.* (2015) and Koefoed *et al.* (2016) calculated that the differentiation event for NWA 7325's parent body was ~1-2 Myr after formation of the solar system, while its crystallisation (from Pb-Pb chronometry) occurred within about 3 Myr after that. Considering the diopside-anorthite binary system at 1 atm (Osborn, 1942), the source of NWA 7325/8486 parent melt needs to be already enriched in plagioclase to reach the high plagioclase modal compositions for the meteorite, at least 48 % plagioclase to match NWA 8486. The modal composition of NWA 8486 lies on the eutectic point of the diagram. Thus, basaltic sources with low plagioclase content can produce eutectic compositions, but higher anorthite modes cannot be reached. We performed melting models of varied compositions and compared the compositions of these liquids with those in equilibrium with NWA 8486 minerals (Supplementary Information). The enrichment in Eu and the general depletion of incompatible elements are not reproduced with cumulate eucrite (Moore County) compositions (Fig. 3). The only possibility found to produce a parental magma enriched in both Eu and Sr is melting of a plagioclase-, Mg- and Ca-rich rock. Low degree melting (below 5 %) of an anorthosite (98 % anorthite) produces liquids corresponding to NWA 7325/8486 modes, but does not yield both high enough Eu anomalies and REE depletion. However, a higher pyroxene content can produce a larger amount of melt of eutectic composition. NWA 8486 features can be reproduced by 20-50 % melting of a pyroxene-rich anorthosite (Apollo noritic anorthosite 62236 with 20 % pyroxene) (Fig. 3). Anorthosites are therefore the most likely source for the parental magma of the NWA 7325/8486 suite.



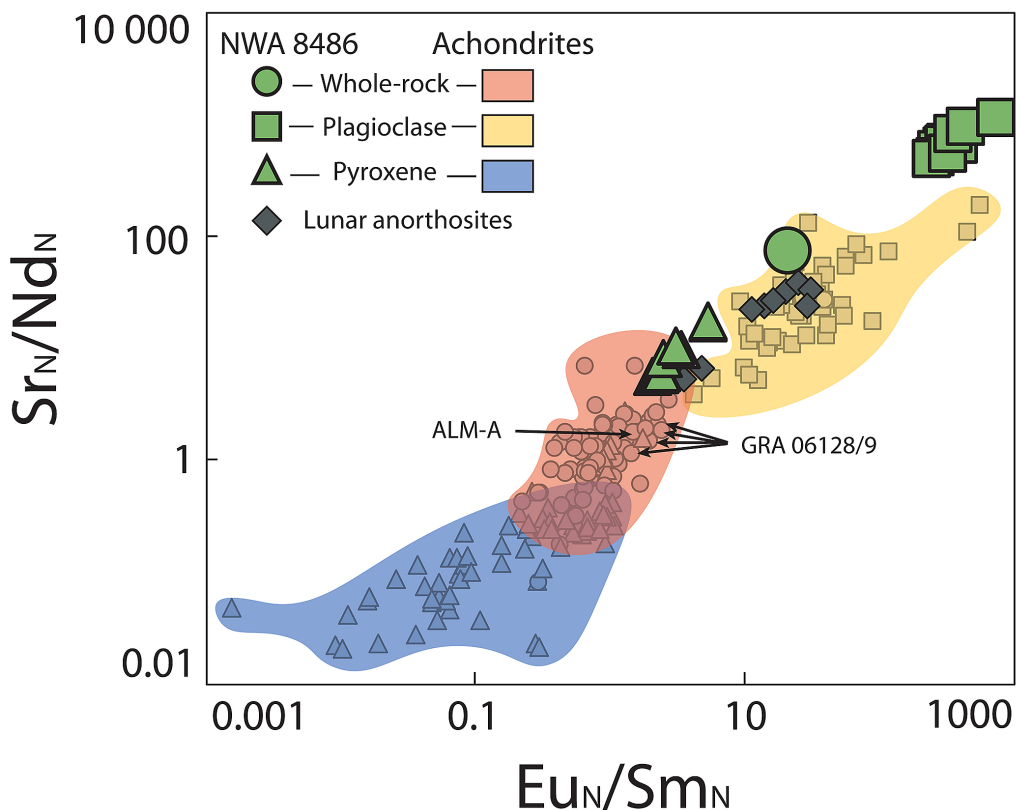


Figure 2 Eu/Sm and Sr/Nd ratios of achondrites and NWA 8486 normalised to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989). Overlap between the different fields is due to whole rocks mainly composed of pyroxene or plagioclase (e.g., aubrites, ureilites, lunar anorthosites). For each field group, NWA 8486 exhibits higher Eu_N/Sm_N and Sr_N/Nd_N . Only lunar anorthosites are similar to NWA 8486 whole rock, but they contain much more plagioclase than NWA 8486. See Supplementary Information for data sources.

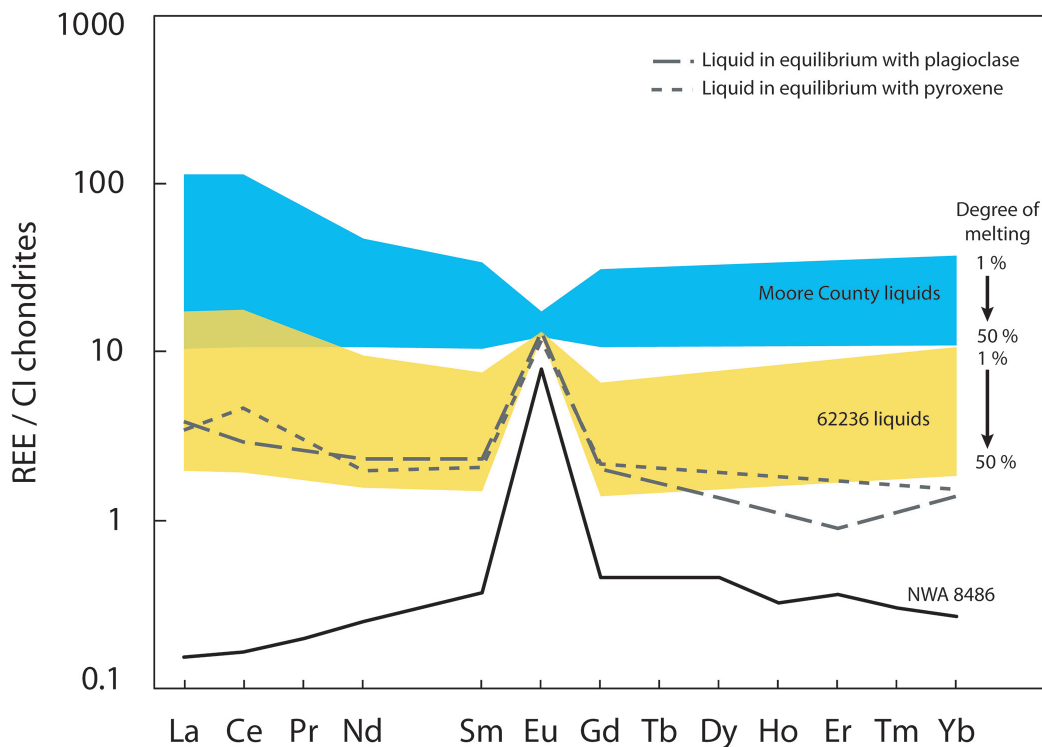


Figure 3 REE composition of liquids in equilibrium with NWA 8486 minerals (in grey dashed lines) compared to liquids modelled with compositions of the cumulate eucrite Moore County and the pyroxene-rich lunar anorthosite Apollo 62236, normalised to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989). A non-modal melting is considered, in agreement with petrological constraints, of eutectic proportions of 42 % plagioclase and 58 % pyroxene (Osborn, 1942). The range of composition of the liquids from 1 % to 50 % degree of melting is represented for each source composition. NWA 8486 whole rock composition is shown (black line) for comparison. See Supplementary Information for details on the model.

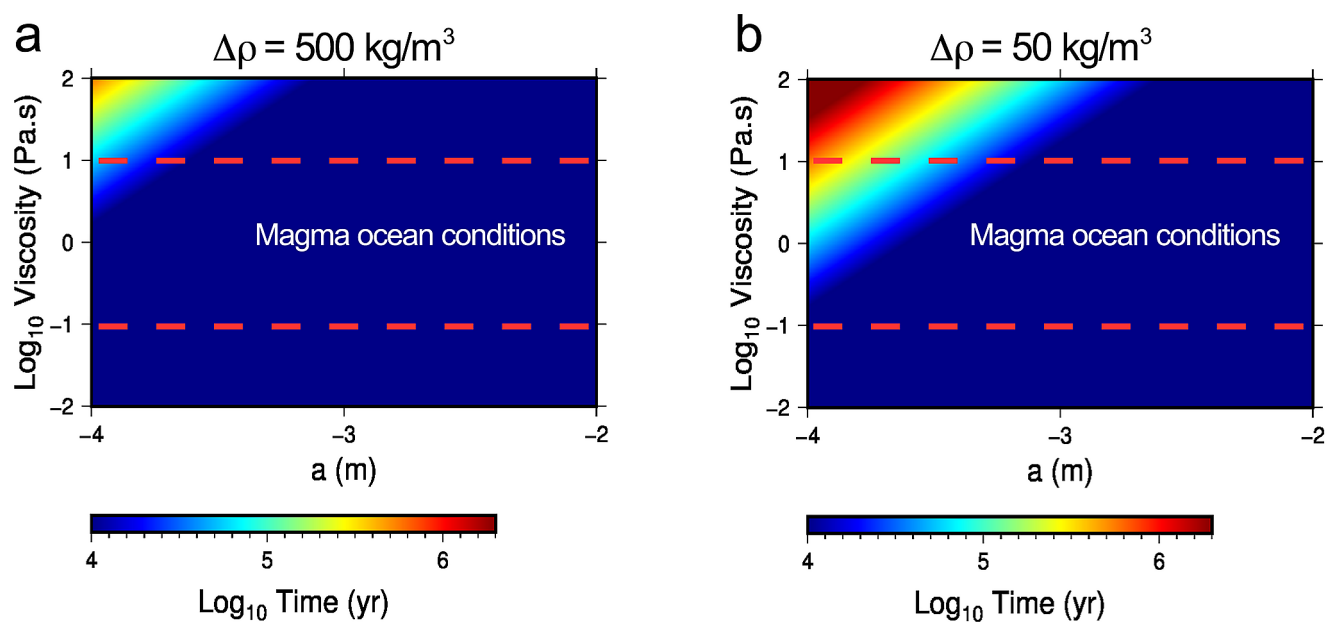


Figure 4 Time for plagioclase crystal ascent during the late stage of a magma ocean. This time is calculated for a range of viscosities (0.1 to 10 Pa.s), crystal diameters (a ; 100 μm to 1 cm) and density contrasts ($\Delta\rho$; 50 to 500 kg/m^3) between the crystal and the liquid phase. The time for a crystal to reach the surface of the magma ocean is represented with a colour scale ranging between 10 kyr (blue) and 2 Myr (red). Both panels show that the time of ascent of the crystal is a few tens of thousands of years in magma ocean conditions, except for small crystals around 100 μm and high viscosities of >10 Pa.s for which time of ascent is longer.

Timescales of Anorthosite Formation on Early Solar System Planetesimals

Anorthosites are associated with large magma systems that experience fractional crystallisation, in which plagioclase floats at the surface. Lunar anorthosites are derived from a magma ocean (MO) that formed subsequently to the Moon-forming impact event, but their petrogenesis model is still debated. Specific conditions are required for anorthositic crust formation (Albarède and Blichert-Toft, 2007). The body needs to be rather dry, as plagioclase formation is delayed in presence of water and would appear late in the crystallisation sequence (Elkins-Tanton, 2008). The size of the planetary body is also important as plagioclase is stable up to 1 GPa, which corresponds to a depth of 75 km for a Mars-like body or 200 km for a Moon-like body (Albarède and Blichert-Toft, 2007). Studies on Mercury's MO have shown that in very reduced conditions anorthite is denser than the melt and then may not float (Brown and Elkins-Tanton, 2009; Vander Kaaden and McCubbin, 2015). Crystal settling that enables anorthositic crust formation may be hindered by highly turbulent convection on small parent bodies with low gravity. Nonetheless, some authors have suggested that crystal settling can occur in such environments (Taylor *et al.*, 1993; Elkins-Tanton, 2012).

Geochemical modelling indicates that the NWA 7325/8486 source was most likely an anorthosite. Although Mercury may not be an analogue to NWA 7325/8486 parent body, it may represent an end member in terms of density and composition of the MO. Calculations have been carried out to constrain the timescales of formation of an anorthositic crust in a MO. The plagioclase formation occurs generally when the MO is crystallised by 70–80 vol. % (Supplementary Information). Assuming that the remaining molten material (≈ 20 vol. %) forms a buoyant layer over the solidified mantle and that 15 vol. % of the inner body is made of a metallic core, we can estimate the depth of the molten layer relative to the radius of the body (Supplementary Information). Considering that the rising velocity for plagioclase crystals in a MO

scales with a Stokes' Law settling velocity (Martin and Nokes, 1989), the time for a plagioclase crystal to reach the surface in a shallow MO can be assessed. The calculation yields that for the MO viscosity range (10^{-1} – 10^1 Pa.s, Dygert *et al.*, 2017) and density contrasts between crystal and magma (50–500 kg/m^3 , Brown and Elkins-Tanton, 2009; Dygert *et al.*, 2017), a crystal of at least 100 μm in diameter will reach the surface of the MO in a few tens of thousands of years (Fig. 4). The time of ascent of plagioclase is much smaller than the age of the first differentiation on NWA 7325/8486 estimated at 1.7 Ma using the ^{26}Al – ^{26}Mg systematics (Koefoed *et al.*, 2016). Therefore, we believe that NWA 7325/8486 is the first evidence of the formation and re-processing of an anorthositic crust on a planetesimal very early in the solar system.

If anorthosite could form quickly on planetesimals and magma oceans were common in the first few million years of the solar system, where are the anorthosites in the meteorite record? The reason for the absence of anorthositic crusts on achondrite parent bodies probably lies in their thermal and chemical evolution. The conditions necessary for magma oceans to form with anorthositic crusts may have been limited by the time and place of accretion (Greenwood *et al.*, 2012). Inner solar system planetesimals that accreted early were enriched in ^{26}Al and were thus more likely to have experienced magma ocean conditions (Grimm and McSween Jr, 1993). Iron meteorites are evidence of these processes. Their parent bodies were rather small (20 to 200 km; Chabot and Haack, 2006) and possibly formed within the terrestrial accretion zone below 1 AU before being scattered into the main asteroid belt. Silicate layers from these bodies have a low probability of survival in the chaotic early inner solar system (Bottke *et al.*, 2006, O'Neill and Palme, 2008). It is likely, then, that anorthositic crusts were formed in the inner solar system but rarely preserved. Material from these planetesimal silicate layers could have been subsequently added to the accreting terrestrial planets, providing a non-chondritic source for refractory lithophile elements.

Acknowledgements

We thank Dr. L. Garvie (Center for Meteorite Studies, Arizona State University) for the loan of NWA 8486, J.-L. Devidal for assistance with electron microprobe and LA-ICP-MS analyses, and J.-M. Hénot for assistance with SEM analyses. We also thank T. Withers for comments and J.-A. Barrat for enriching discussions on geochemical modelling. Helen Williams is acknowledged for editorial handling and Addi Bischoff and Stephen Elardo for constructive and thorough reviews that greatly improved the manuscript. This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Grant Agreement No 682778 – ISOREE to MB), and NSERC Discovery Grant, Canada Research Chair, and the Canada Foundation for Innovation JELF programs (to AB). This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 369.

Editor: Helen Williams

Additional Information

Supplementary Information accompanies this letter at <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1921>.



This work is distributed under the Creative Commons Attribution Non-Commercial No-Derivatives

4.0 License, which permits unrestricted distribution provided the original author and source are credited. The material may not be adapted (remixed, transformed or built upon) or used for commercial purposes without written permission from the author. Additional information is available at <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/copyright-and-permissions>.

Cite this letter as: Frossard, P., Boyet, M., Bouvier, A., Hammouda, T., Monteux, J. (2019) Evidence for anorthositic crust formed on an inner solar system planetesimal. *Geochem. Persp. Let.* 11, 28–32.

References

- ALBARÈDE, F., Blichert-Toft, J. (2007) The split fate of the early Earth, Mars, Venus, and Moon. *Comptes Rendus Geosciences* 339, 917–927.
- ANDERS, E., GREVESSE, N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197–214.
- BARRAT, J.-A., GREENWOOD, R.C., VERCHOVSKY, A.B., Gillet, P., Bollinger, C., Langlade, J.A., Liorzou, C., Franchi, I.A. (2015) Crustal differentiation in the early solar system: Clues from the unique achondrite Northwest Africa 7325 (NWA 7325). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 168, 280–292.
- BISCHOFF, A., HORSTMANN, M., BARRAT, J.-A., CHAUSSIDON, M., Pack, A., Herwartz, D., Ward, D., Vollmer, C., Decker, S. (2014) Trachyandesitic volcanism in the early solar system. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 12689–12692.
- BOTTKE, W.F., NESVORNÝ, D., GRIMM, R.E., MORBIDELLI, A., O'BRIEN, D.P. (2006) Iron meteorites as remnants of planetesimals formed in the terrestrial planet region. *Nature* 439, 821–824.
- BROWN, S.M., ELKINS-TANTON, L.T. (2009) Compositions of Mercury's earliest crust from magma ocean models. *Earth and Planetary Science Letters* 286, 446–455.
- CHABOT, N., HAACK, H. (2006) Evolution of Asteroidal Cores. In: Lauretta, D.S., McSween Jr., H.Y. (Eds.) *Meteoritics and the Early Solar System II*. The University of Arizona Press, Tucson, 747–771.
- DAY, J.M., ASH, R.D., LIU, Y., BELLUCCI, J.J., RUMBLE III, D., McDONOUGH, W.F., WALKER, R.J., TAYLOR, L.A. (2009) Early formation of evolved asteroidal crust. *Nature* 457, 179–182.
- DYGERT, N., LIN, J., MARSHALL, E.W., KONO, Y., GARDNER, J.E. (2017) A low viscosity lunar magma ocean forms a stratified anorthitic flotation crust with mafic poor and rich units. *Geophysical Research Letters* 44, 11,282–11,291.
- ELKINS-TANTON, L.T. (2008) Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for Earth and Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 181–191.
- ELKINS-TANTON, L.T. (2012) Magma oceans in the inner solar system. *Annual Review of Earth and Planetary Science* 40, 113–139.
- GOODRICH, C.A., KITA, N.T., YIN, Q.-Z., SANBORN, M.E., WILLIAMS, C.D., NAKASHIMA, D., LANE, M.D., BOYLE, S. (2017) Petrogenesis and Provenance of Ungrouped Achondrite Northwest Africa 7325 from Petrology, Trace Elements, Oxygen, Chromium and Titanium Isotopes, and Mid-IR Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 203, 381–403.
- GREENWOOD, R., FRANCHI, I., GIBSON, J., BENEDIX, G. (2012) Oxygen isotope variation in primitive achondrites: The influence of primordial, asteroidal and terrestrial processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 94, 146–163.
- GRIMM, R.E., MCSWEEN JR, H.Y. (1993) Heliocentric zoning of the asteroid belt by aluminum-26 heating. *Science* 653–655.
- HASKIN, L. A., HELMKE P. A., BLANCHARD D. P., JACOBS J. W., TELANDER K. (1973) Major and trace elements abundances in samples from lunar highlands. *Proceedings of the Lunar Science Conference* 4, 1275–1296.
- KARNER, J.M., PAPIKE, J.J., SUTTON, S.R., BURGER, P.V., SHEARER, C.K., LE, L., NEWVILLE, M., CHOI, Y. (2010) Partitioning of Eu between augite and a highly spiked martian basalt composition as a function of oxygen fugacity (IW-1 to QFM): Determination of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratios by XANES. *American Mineralogist* 95, 410–413.
- KOEFOD, P., AMELIN, Y., YIN, Q.-Z., WIMPENNY, J., SANBORN, M.E., IZUKA, T., IRVING, A.J. (2016) U–Pb and Al–Mg systematics of the ungrouped achondrite Northwest Africa 7325. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 183, 31–45.
- LEE, T., PAPANASTASSIOU, D., WASSERBURG, G. (1977) Aluminum-26 in the early solar system-Fossil or fuel. *Astrophysical Journal* 211, L107–L110.
- MARTIN, D., NOKES, R. (1989) A fluid-dynamical study of crystal settling in convecting magmas. *Journal of Petrology* 30, 1471–1500.
- NORMAN, M.D., BORG, L.E., NYQUIST, L.E., BOGARD, D.D. (2003) Chronology, geochemistry, and petrology of a ferroan noritic anorthositic clast from Descartes breccia 67215: Clues to the age, origin, structure, and impact history of the lunar crust. *Meteoritics and Planetary Science* 38, 645–661.
- O'NEILL, H.S.C., PALME, H. (2008) Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366, 4205–4238.
- OSBORN, E.F. (1942) The system CaSiO_3 -diopside-anorthite. *American Journal of Science* 240, 751–788.
- RUZICKA, A., GROSSMAN, J., BOUVIER, A., AGEE, C.B. (2017) The Meteoritical Bulletin, No. 103. *Meteoritics and Planetary Science* 52, 1014.
- SUTTON, S.R., GOODRICH, C.A., WIRICK, S. (2017) Titanium, Vanadium and Chromium Valences in Silicates of Ungrouped Achondrite (NWA) 7325 and Ureilite Y-791538 Record Highly-Reduced Origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 204, 313–330.
- TAYLOR, G.J., KEIL, K., MCCOY, T., HAACK, H., SCOTT, E.R. (1993) Asteroid differentiation: Pyroclastic volcanism to magma oceans. *Meteoritics* 28, 34–52.
- VANDER KAADEN, K.E., MCCUBBIN, F.M. (2015) Exotic crust formation on Mercury: Consequences of a shallow, FeO-poor mantle. *Journal of Geophysical Research: Planets* 120, 195–209.
- WADHWA, M. (2008) Redox conditions on small bodies, the Moon and Mars. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 68, 493–510.
- WEBER, I., MORLOK, A., BISCHOFF, A., HIESINGER, H., WARD, D., JOY, K., CROWTHER, S., JASTRZEBSKI, N., GILMOUR, J., CLAY, P. (2016) Cosmochemical and spectroscopic properties of Northwest Africa 7325—A consortium study. *Meteoritics and Planetary Science* 51, 3–30.
- WOOD, J.A., DICKEY JR, J., MARVIN, U.B., POWELL, B. (1970) Lunar anorthosites and a geophysical model of the moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplements* 1, 965–988.
- YANG, J., ZHANG, C., MIYAHARA, M., TANG, X., GU, L., LIN, Y. (2019) Evidence for early impact on hot differentiated planetesimal from Al-rich micro-inclusions in ungrouped achondrite Northwest Africa 7325. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 258, 310–335.



■ Evidence for anorthositic crust formed on an inner solar system planetesimal

P. Frossard, M. Boyet, A. Bouvier, T. Hammouda, J. Monteux

■ Supplementary Information

The Supplementary Information includes:

- 1. Methods
- 2. *In Situ* Mineral Composition
- 3. Whole-Rock and Mineral Separates Composition
- 4. Trace Element Modelling
- 5. Timescales of Plagioclase Crystals Settling
- Tables S-1 to S-11
- Figures S-1 to S-8
- Supplementary Information References

1. Methods

1.1. Scanning Electron Microprobe and Electron Microprobe Analyses

A 2.19 g chip without fusion crust and a polished mount of NWA 8486 (ASU number 1856_A_1) were obtained from the Center for Meteorite Studies at Arizona State University, USA. The one-inch epoxy polished mount was analysed with a scanning electron microprobe 5910LV JEOL at Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) (Fig. S-1). *In-situ* geochemical analyses were carried out using an electron microprobe Cameca SX100 at LMV. Major element data and compositions were obtained on olivine (16 individual analyses), clinopyroxene (21), plagioclase (21), sulphides (26) and metal (7) (Table S-1).

1.2. Laser Ablation Inductively Coupled Spectrometry

Minerals were ablated using a 193 nm (ArF) excimer laser produced by a Resonetics M-50E system coupled with a Thermo Element magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) under Ar flux. Measurements were carried out in sequences for each mineral phase. In each sequence, calibration was obtained using the NIST 612 synthetic glass standard. The quality of our measurements was assessed using a glass produced by fusion of a BCR-2 rock standard (BCR-2G). The elements analysed are Li, Mg, Si, Ca, Ti, V, Fe, Zr, Nb, REE, Hf and Ta. Electron microprobe data were used to calibrate internally the measurements for NWA 8486. Thus, plagioclase and pyroxene data were calibrated using CaO and olivine with SiO₂ abundances. The size and frequency of the



laser beam were 107 μm and 10 Hz for plagioclase and clinopyroxene, and 133 μm and 10 Hz for olivine, respectively. A second session of measurements was carried out on plagioclase and pyroxene adding Sr and Ba using the same analytical set up.

BCR-2 standard compositions were also measured as unknown samples, with a variation from reference values of 5 to 15 % for Ti, V, Sr, Zr, Nb, Ba, Rare Earth Elements (REE), and Ta. The deviation from the reported concentration for Hf was 10 to 20 % higher (see Table S-11).

1.3. Mineral Separation

The NWA 8486 chip was a thick slab without fusion crust weighing 2.19 g. The sample presented some weathering caliche at the grain boundaries several millimetres into the sample slab. NWA 8486 was therefore very slightly crushed using an agate mortar and pestle into large chunks and washed using distilled water within a Teflon beaker placed within an ultrasonic bath. The less altered material (from inspection under a binocular microscope) at the centre of the slab, weighing 1.34 g, was kept to produce a powdered whole-rock fraction and the rest processed for mineral separation. The whole-rock fraction of NWA 8486 was leached in weak hydrochloric acid (HCl) 0.4 M. The acid wash was kept for analysis.

Separation of the mineral phases was carried out in several steps in a cleanroom environment at University of Western Ontario (Western). First, crushed fragments were leached to remove caliche with nitric acid (HNO_3) 0.3 M and placed in an ultrasonic bath for 15 minutes and then 1 M HNO_3 for 90 minutes until no carbonate could be observed under the binocular microscope. Second, the fractions were separated using heavy liquids and hand-picking. The fraction for mineral separation was slightly crushed to avoid dust production and sample loss, and then sieved to retain only monocrystalline fragments between 425 μm and 100 μm in size. Clinopyroxene and plagioclase were separated using heavy liquids, namely methylene iodide (3.34 g/cm^3) and bromoform (2.9 g/cm^3) using an acid-washed Savillex Teflon filtering kit. New methylene iodide (Geoliquids) and distilled acetone were mixed to obtain a density of 3.09 g/cm^3 to efficiently separate mineral phases. Mineral fractions were further sorted by hand picking using stainless steel tweezers to obtain 314 mg of clinopyroxene and 231 mg of plagioclase. Another fraction, that consisted of composite grains with both plagioclase and clinopyroxene was dissolved and called hereafter 'Mix'. Grains were not ground to avoid further loss of sample mass during that process.

1.4. Digestion and Solution Analysis

The whole-rock powder was dissolved and analysed following the procedure detailed in Bouvier and Boyet (2016). Briefly here, NWA 8486 was dissolved on a hot plate for 48 hours beforehand, with a mixture of concentrated HF and HNO_3 (10:1). The samples were then transferred and fully dissolved using steel-jacketed Parr vessels with HF- HNO_3 (10:1) at 150 $^\circ\text{C}$ for 6 days. Fluorides were broken down using concentrated HClO_4 at 180 $^\circ\text{C}$ and then another step in HCl at 150 $^\circ\text{C}$ for 2 days to ensure complete dissolution. Mineral separates were not processed in bombs but in PFA Savillex beakers in the same manner on hot plates at 120 $^\circ\text{C}$. An aliquot of about 1-5 % was used for trace elements analysis and the remainder was used for other work.

Trace element compositions were obtained using a Thermo iCAP quadrupole ICP-MS in collision cell mode with He flux at Western. Samples were analysed in 0.3 M HNO_3 . The internal calibration was produced using certified standard solutions of various concentrations. An In internal standard was used during acquisition. The BCR-2 rock standard was analysed as unknown to control the precision and accuracy of our analyses. BCR-2 composition in Ba, Cs and REE deviate by no more than 5 % from the reference values, 10 % for transition metals, W, Th and U (Table S-3).

2. In-situ Mineral Composition

2.1. Major Elements

The mineral compositions obtained for NWA 8486 are consistent with data published by Barrat *et al.* (2015), Goodrich *et al.* (2017) and Weber *et al.* (2016) for NWA 7325. The mount of NWA 8486 studied here was poorer in olivine compared to that of Barrat *et al.* (2015) and Goodrich *et al.* (2017) but has a similar content to that of Weber *et al.* (2016) (Fig. S-1). The sample is coarse-grained, therefore, a large section or mass is required to representatively characterise it.

We observed a chemical reaction texture of plagioclase and pyroxene (Fig. S-2). The plagioclase possibly melted and dissolved pyroxene at the grain boundary and pyroxene inclusions crystallised with plagioclase subsequently. The same feature has been described and studied in detail by Goodrich *et al.* (2017) and Yang *et al.* (2019).



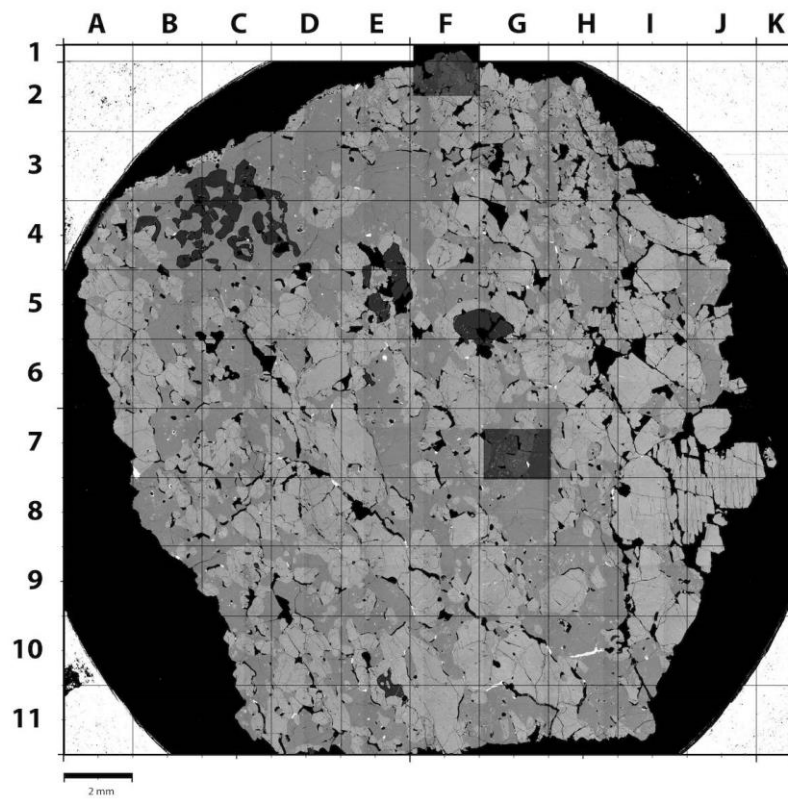


Figure S-1 Back-scattered electron composite image of the one-inch mount of NWA 8486 acquired with a Scanning Electron Microprobe (SEM). Two images were not recorded during analysis and were acquired separately, resulting in a different contrast. One can identify phases in order of brightness: clinopyroxene, plagioclase and olivine.

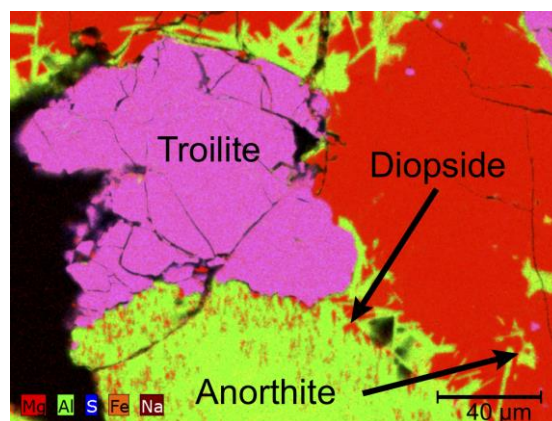


Figure S-2 Mg, Al, S, Fe and Na X-ray map taken using a SEM, showing a sulphide (purple), an anorthite (green) and a diopside grain (red). The contacts between silicate grains are uneven and display a reaction zone. Small specks of pyroxene are present at the boundary of the anorthite grain. Laths of anorthite crystallised at the contact of plagioclase. This texture can be explained as the melting of plagioclase that partially dissolved pyroxene and subsequent crystallisation of anorthite and pyroxene at the boundary.

Table S-1 Major and minor element compositions (in wt. %) of NWA 8486 obtained by *in situ* electron microprobe analysis. Average mineral compositions for each mineral phase (corresponding mineral individual analyses are indicated in bold in parentheses) and corresponding variations (2 SD) are given in parentheses. Mineral compositions are provided as anorthite (An) and albite (Ab) for plagioclase, wollastonite (Wo), enstatite (En) and ferrosilite (Fs) for pyroxene and forsterite (Fo) and fayalite (Fa) for olivine. These compositions are calculated from the molar concentration of each endmember.

	Plagioclase (19)	Pyroxene (21)	Olivine (16)		Sulphide (26)	Metal (7)
SiO ₂	46.5 (1.0)	54.3 (7)	42.0 (3)	Cr	3.6 (1.4)	
TiO ₂		0.08 (4)		Fe	57 (3)	89 (5)
Al ₂ O ₃	34.0 (1.2)	2.6 (4)	0.05 (4)	Mn	0.12 (6)	
Cr ₂ O ₃		1.0 (2)	0.4 (1)	Ni		7 (4)
FeO		0.77 (9)	2.9 (3)	S	37 (2)	
MnO		0.05 (4)	0.09 (3)			
MgO	0.3 (1)	19.1 (4)	54.2 (5)			
CaO	18.1 (9)	22.6 (4)	0.4 (2)			
Na ₂ O	1.3 (3)	0.18 (3)				
Total	100.1 (4)	100.6 (1.1)	100.0 (7)			
An	88.7 (3.0)					
Ab	11.2 (3.0)					
Wo		45.4 (5)				
En		53.5 (5)				
Fs		1.2 (1)				
Fo			97.1 (3)			
Fa			2.9 (3)			

Results for major and minor elements composition of feldspar, pyroxene, olivine and sulphide are given in Table S-1. Plagioclase can contain pyroxene inclusions and therefore spots for the analyses were carefully chosen. Among 21 points analysed for plagioclase, 2 were altered as indicated with more than 1 % MgO compared to the other values around 0.2 %. These spots were thus discarded.

Compositions of the minerals obtained in the present study are consistent with previous studies: olivine Fo_{97.1±0.3}, clinopyroxene Wo_{45.4±0.5}En_{53.4±0.5}Fs_{1.2±0.1}, plagioclase An_{88.7±3.0}Ab_{11.2±3.0}. Variability is observed in plagioclase composition. Goodrich *et al.* (2017) divided plagioclase into two categories, with high An and low An. Our data are generally intermediate between the high An and low An groups of Goodrich *et al.* The data reported here confirms that NWA 8486 is indeed paired with NWA 7325.

2.2. Trace Elements

Data on trace elements acquired *in situ* are reported in Tables S-2, S-6, S-7, S-8, S-9 and S-10 and Figure S-3.

In general, NWA 8486 is extremely depleted in incompatible elements. Olivine has very low concentrations in LREE, close to the detection limit (see Fig. S-3c) and seems to be affected by contamination in Eu and LREE. Clinopyroxene are much more enriched in REE than plagioclase except for Eu. REE compositions in NWA 8486 minerals range from a few ppb to tens of ppb. The plagioclase pattern shows strong positive Eu and Sr anomalies. Eu and Sr anomalies (Eu/Eu* and Sr/Sr*) are calculated with the following equation:

$$Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N^{0.5} \times Gd_N^{0.5}) \quad \text{Eq. S-1}$$

$$Sr/Sr^* = Sr_N / (Pr_N^{0.5} \times Nd_N^{0.5}) \quad \text{Eq. S-2}$$

with Eu* and Sr* the expected concentration of the element determined by interpolation of the neighbouring elements concentrations, all normalised to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989).

Eu anomalies in plagioclase range from 250 to 450. Clinopyroxene exhibits also positive Eu and Sr anomalies. Ba content is variable (from 0.001 to 8 × CI chondrites), especially in clinopyroxene. Ba and Sr are generally associated to terrestrial weathering, but they are not correlated in the minerals analysed here. Barium contents of NWA 8486 are not in the range of that of samples affected by weathering (see Stelzner *et al.*, 1999 and Crozaz *et al.*, 2003). If the Sr anomaly was related to weathering, Ba content should be higher by a factor of 10 to 100.

High Ba concentrations are probably due to contamination from traces of caliche (Crozaz *et al.*, 2003). Eu and Sr anomalies in



clinopyroxene are not artefacts produced by contamination. We selected the cleanest spots for analysis where no plagioclase crystal was observed, which is consistent with the major and minor element compositions that do not indicate contamination or mixing. Furthermore, the same pattern is observed for the 27 (12 for Sr) different pyroxene grains that were analysed. Analyses were replicated on the same spots, and the concentrations were identical (see Fig. S-3b). Mineral trace element composition is quite homogeneous. Scatter appears to be related to the low concentrations, for example for Zr and Hf (Fig. 1). Some plagioclase grains exhibit higher Yb concentrations. This can be caused by an interference with ^{88}Sr - ^{84}Kr complex. Kr is present as an impurity in the Ar carrier gas that sometimes forms complexes with ions from the ablated material. The high concentration of Sr in NWA 8486 could cause interference with elements having very low concentrations, such as Yb.

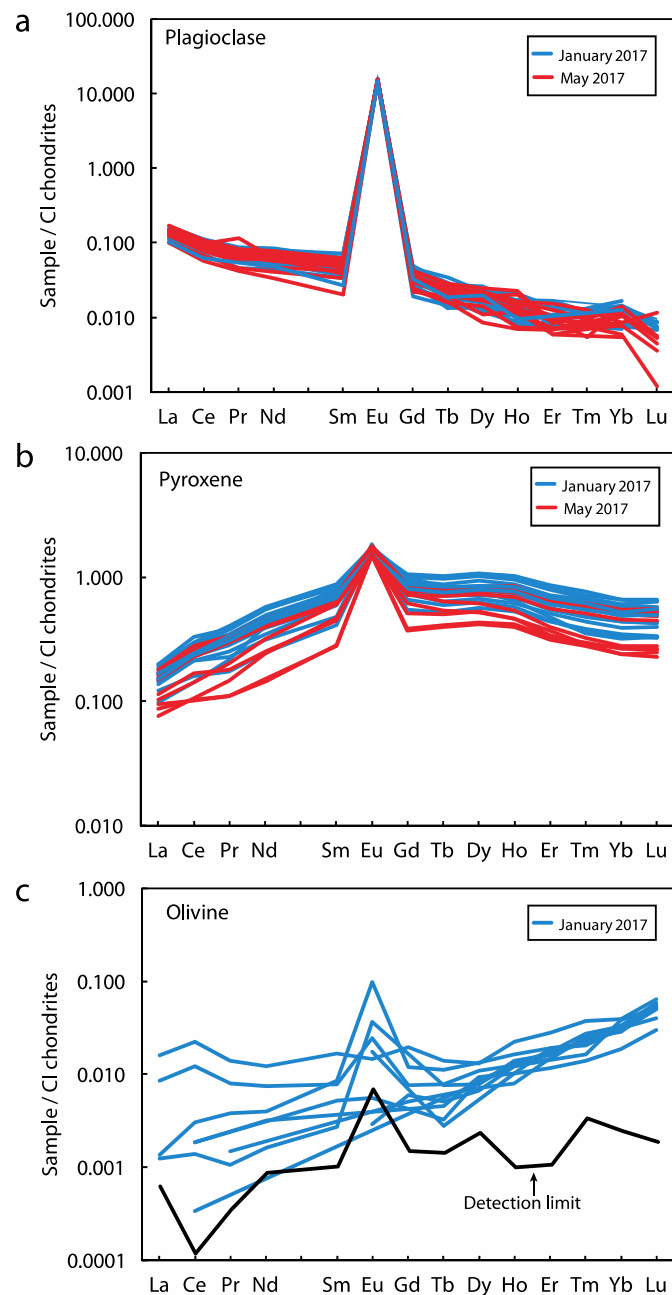


Figure S-3 REE composition normalised to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989) of (a) plagioclase, (b) pyroxene and (c) olivine, acquired *in situ* by LA-ICP-MS. The two sessions of measurements are represented in these graphs, January 2017 in blue and May 2017 in red. Results of the two sessions are in perfect agreement.



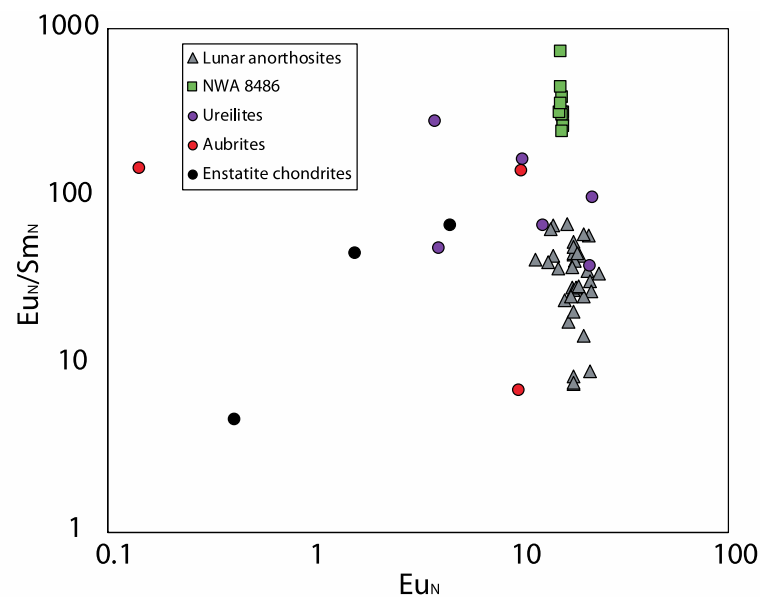


Figure S-4 Eu_N/Sm_N ratios plotted against Eu_N of plagioclases in reduced meteorites compared to NWA 8486, normalized to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989). High Eu_N/Sm_N ratios in enstatite chondrites, aubrites and ureilites are associated to very low concentrations in Sm. Sm measurements are close to detection limits and have thus larger errors. Eu_N/Sm_N ratios of plagioclases in lunar anorthosites are in the range of that of reduced meteorites. Data from Floss *et al.* (1998) and Papike *et al.* (1997) for lunar anorthosites, Guan and Crozaz (2001) for ureilites, Wheelock *et al.* (1994) and Hsu (1998) for aubrites and Hsu (1998) for enstatite chondrites.

3. Whole-Rock and Mineral Separates Composition

Trace elements were determined on mineral separates and whole-rock (Fig. S-5 and Table S-2). Our data on NWA 8486 is in very good agreement with the whole-rock analysis of Barrat *et al.* (2015) on NWA 7325, but is more enriched in incompatible elements. This reflects the modal composition of the split analysed, ours containing more pyroxene over plagioclase, thus likely to be more concentrated in these elements. The small Ce positive anomaly indicative of weathering in NWA 7325 is not observed in NWA 8486 due to the leaching procedure. The mild leaching process effectively removes caliche but does not alter the meteorite minerals.

NWA 8486 separates, namely plagioclase and pyroxene, are very close to the *in situ* data. The plagioclase separate contains more REE than it should, due to the presence of remaining pyroxene crystals missed during the separation process. This is particularly significant for middle-REE that exhibit the same concave pattern as clinopyroxene. Sc exhibits a positive anomaly in all the fractions, and is typically enriched in pyroxene. Whether Sc is enriched in plagioclase is difficult to assess as Sc was not analysed *in situ* and it might be related to pyroxene contamination.

The consistent Ba enrichment compared to the *in situ* compositions, especially pyroxene and whole-rock, is probably due to terrestrial carbonates. However, no Ce anomaly has been observed in the whole-rock and the mineral separates. Despite leaching the sample, terrestrial contamination is difficult to remove entirely. A significant depletion in moderately volatile elements is observed with a few ng/g of Pb, Cs, Rb and Ga.



Table S-2 Trace element concentrations for NWA 8486 in $\mu\text{g/g}$ (or ppm). Data on whole-rock, pyroxene and plagioclase separates were acquired using solution (dissolved whole-rock and mineral separates) or in situ laser (polished minerals) quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (Q-ICP-MS). Trace element concentrations are reported for average composition of minerals analysed in situ with a laser ablation coupled to a mass spectrometer (LA-ICP-MS). Number of individual analysis is indicated in parentheses for each mineral, Sr and Ba were additionally analysed during a separate session with 12 individual measurements. Error on the mean is reported as 2 standard deviations (2 SD).

Concentration (ppm)	In solution (Q-ICP-MS)			In situ (LA-ICP-MS)					
	NWA 8486 whole-rock	NWA 8486 plagioclases	NWA 8486 pyroxenes	NWA 8486 plagioclase (27)	2 SD	NWA 8486 pyroxene (27)	2 SD	NWA 8486 olivine (11)	2 SD
Li				0.344	± 0.159	0.174	± 0.110	0.687	± 0.257
Sc	27.3	3.2	48.0						
Ti	361	104	468	23.4	± 6.9	493	± 204	16.3	± 4.9
V	186	26.1	334	4.45	± 0.52	365	± 86	73.5	± 4.0
Cr	3435	446	5208						
Mn	225	84.7	324						
Co	15.7	11.5	10.5						
Ni	41.2	31.4	22.1						
Cu	6.86	5.50	53.2						
Zn	3.26	2.82	30.7						
Ga	7.30	7.44	2.58						
Rb	0.063	0.101	0.079						
Sr	136	182	24.0	306	± 7	19.8	± 1.8		
Y	0.503	0.086	0.792						
Zr	0.662	0.213	1.04	0.056	± 0.178	1.11	± 1.25	0.032	± 0.014
Nb	0.031	0.029	0.051	0.002	± 0.002	0.086	± 0.022	0.030	± 0.001
Cs	0.003	0.004	0.005						
Ba	7.40	6.77	14.1	2.11	± 7.17	0.199	± 0.695		
La	0.036	0.048	0.056	0.032	± 0.009	0.036	± 0.017		
Ce	0.100	0.091	0.162	0.054	± 0.017	0.143	± 0.075		
Pr	0.018	0.011	0.027	0.006	± 0.003	0.026	± 0.015		
Nd	0.112	0.046	0.175	0.029	± 0.012	0.188	± 0.107		
Sm	0.055	0.014	0.087	0.007	± 0.004	0.097	± 0.048		
Eu	0.446	0.591	0.112	0.885	± 0.050	0.095	± 0.012	0.0003	± 0.0002
Gd	0.090	0.017	0.149	0.007	± 0.003	0.159	± 0.073	0.001	± 0.0003
Tb	0.017	0.003	0.027	0.0009	± 0.0004	0.029	± 0.013	0.0002	± 0.0001
Dy	0.110	0.018	0.180	0.005	± 0.002	0.192	± 0.086	0.002	± 0.001
Ho	0.022	0.004	0.036	0.0008	± 0.0005	0.040	± 0.019	0.0006	± 0.0002
Er	0.057	0.010	0.092	0.002	± 0.001	0.096	± 0.050	0.003	± 0.001
Tm	0.007	0.001	0.011	0.0003	± 0.0001	0.013	± 0.007	0.0006	± 0.0003
Yb	0.043	0.009	0.069	0.002	± 0.001	0.076	± 0.043	0.005	± 0.002
Lu	0.006	0.001	0.009	0.0002	± 0.0001	0.011	± 0.006	0.001	± 0.001
Hf	0.021	0.007	0.034	0.001	± 0.002	0.033	± 0.044	0.0008	± 0.001
Pb	0.014	0.044	1.683						
Th	0.006	0.011	0.019						
U	0.001	0.003	0.003						



Table S-3 Trace element composition of BCR-2 rock standard dissolved in the same procedure as NWA 8486 WR in $\mu\text{g/g}$ (or ppm). The deviation from reference values published by Jochum *et al.* (2016) are reported.

Concentration (ppm)	BCR-2	BCR-2 (Jochum <i>et al.</i> , 2016)	Deviation from reference value
Sc	30.9	33.5	8%
Ti	13061	22650	42%
V	412	418	1%
Cr	20.8	15.9	31%
Mn	1410	1523	7%
Co	36.2	37.3	3%
Ni	13.7	12.6	9%
Cu	20.8	19.7	6%
Zn	128	130	2%
Ga	21.6	22.1	2%
Rb	43.5	46.0	5%
Sr	352	337	4%
Y	33.6	36.1	7%
Zr	193	187	3%
Nb	18.1	12.4	46%
Cs	1.10	1.16	5%
Ba	661	684	3%
La	24.9	25.1	1%
Ce	52.6	53.1	1%
Pr	6.61	6.83	3%
Nd	28.7	28.3	2%
Sm	6.60	6.55	1%
Eu	2.03	1.99	2%
Gd	6.83	6.81	0.3%
Tb	1.09	1.08	1%
Dy	6.57	6.42	2%
Ho	1.34	1.31	2%
Er	3.79	3.67	3%
Tm	0.527	0.534	1%
Yb	3.47	3.39	2%
Lu	0.519	0.505	3%
Hf	5.30	4.97	7%
Pb	4.76	10.59	55%
Th	6.12	5.83	5%
U	1.72	1.68	2%

Data on plagioclase, pyroxene and whole-rock composition for $\text{Eu}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ and $\text{Sr}_\text{N}/\text{Nd}_\text{N}$ reported in Figure 3 of the main text are from the following references:

Mesosiderites: Wadhwa *et al.* (2003), Kong *et al.* (2008) and Barrat *et al.* (2015).

Eucrites: Hsu and Crozaz (1996, 1997), Barrat *et al.* (2000), Floss (2000), Yamaguchi *et al.* (2001).

Angrites: Floss *et al.* (2003).

Acapulcoites-lodranites: Floss (2000), Patzer *et al.* (2004) and Dhaliwal *et al.* (2017).

Brachinites: Swindle *et al.* (1998) and Hyde *et al.* (2014).

Shergottites, nakhlites and chassignites: Lodders (1998) and Ferdous *et al.* (2017).

Lunar anorthosites: Palme *et al.* (1984), Papike *et al.* (1997) and Norman *et al.* (2003).

Ureilites: Barrat *et al.* (2016b).

Aubrites: Barrat *et al.* (2016a).

Ungrouped achondrites: Day *et al.* (2009), Bouvier *et al.* (2011), Gardner-Vandy *et al.* (2012), Bischoff *et al.* (2014), Spivak - Birndorf *et al.* (2015), Burkhardt *et al.* (2017) and Hibiya *et al.* (2019).



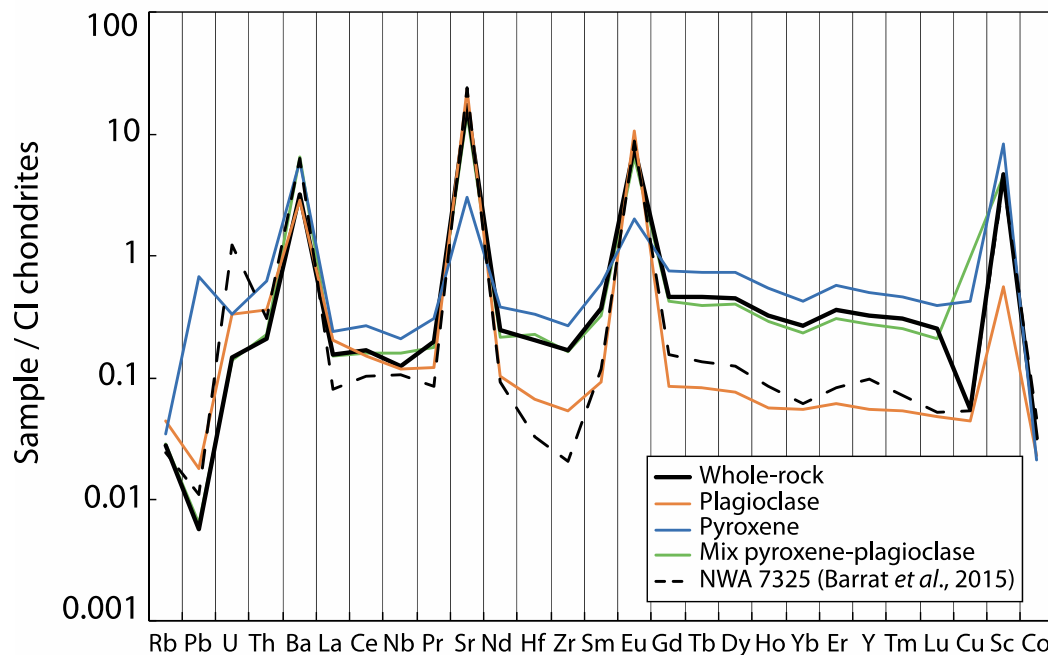


Figure S-5 Trace elements composition of whole-rock and mineral separates (plagioclase, pyroxene and ‘mix’) analysed in solution, normalised to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989). Elements are sorted in order of incompatibility in Earth’s continental crust (Hofmann, 1988). NWA 7325 composition from Barrat *et al.* (2015) is reported for comparison. Most of the elements are depleted compared to CI chondrites. Volatile elements (Rb and Pb) in the condensation sequence are extremely depleted. Four elements present a positive anomaly: Ba, Sr, Eu and Sc.

4. Trace Element Modelling

4.1. Model Framework

To test the plausible source rock of NWA 7325/8486, a model of melting was considered. This model calculates a REE composition of a liquid. This composition is then compared to liquids calculated in equilibrium with NWA 8486 minerals, considering they crystallised from a magma body and formed NWA 7325/8486. Petrological considerations are implemented to represent a realistic melting episode. Thus, we consider the binary eutectic phase diagram of diopside and anorthite at 1 atm (Osborn, 1942), that fits well with the mineralogy of NWA 7325/8486. Olivine is not a significant carrier of REE and will not affect the REE budget of the whole-rock.

Based on our estimates of its modal composition, NWA 8486 lies on the eutectic of this phase diagram. However, this modal composition is different from other estimates for NWA 7325. We determined the modal composition by point counting on a BSE map of the sample (Fig. S-1). The modal composition of NWA 8486 is 52 vol. % pyroxene, 44 vol. % plagioclase, 4 vol. % olivine and minor proportions of sulphides and metal. This sample is composed of millimetre-size grains and the distribution of olivine is not homogenous. The true modal composition of NWA 7325/8486 is therefore difficult to assess precisely due to its heterogeneity.

Estimates of Barrat *et al.* (2015), Weber *et al.* (2016) and Goodrich *et al.* (2017) all lie on the plagioclase side of the eutectic. Hence, it is impossible to produce such rocks from a eucritic composition of 60 vol. % pyroxene and 40 vol. % plagioclase. Addition of forsterite to the system does not change these conclusions. We choose to model the composition of NWA 8486 parental liquid as it leaves the possibility of a eucrite-type gabbro source as suggested by Barrat *et al.* (2015).

The model is calculated in one stage of non-modal melting of a source rock in eutectic proportions. The following equations are derived from Shaw (1970).

The concentration of the element i in the liquid C_i produced is calculated as such:



$$C_l^i = \frac{C_0^i}{(D_0^i + F(1 - D_{eutec}^i))} \quad \text{Eq. S-3}$$

D_0 is calculated using the modal composition of the source rock and D_{eutec} with the eutectic modal composition. F is the melting degree of the system.

The aim is not to precisely match REE compositions of NWA 8486 parental melt with that of the model, but rather to estimate the extent of the Eu enrichment and REE depletion that can be produced with different source types, as discussed below.

4.2. Parameters

Mineral/melt partition coefficients were selected from the literature to represent reduced environments (Table S-4). This consideration is important for the study of the Eu anomaly in plagioclase. Plagioclase/melt partition coefficients are from Papike *et al.* (1996) that used the data of Phinney and Morrison (1990) and Jones (1995) for Eu. These partition coefficients are suitable for lunar conditions. Clinopyroxene/melt partition coefficients are from Schosnig and Hoffer (1998), calculated from experiments in the diopside-anorthite system. These partition coefficients do not match perfectly NWA 7325/8486 conditions. We chose values that are the most suitable for our study, namely low oxygen fugacity and calcic and magnesian systems if possible. Nevertheless, the general behaviour of the elements will not differ significantly to alter Eu enrichment and other REE depletion we seek to reproduce. Europium content is dictated by plagioclase/melt partition coefficient, whereas pyroxene/melt partition coefficients control the other REE. However, the curvature of the REE pattern will not be reproduced.

Table S-4 Melt/mineral partition coefficient (D) for plagioclase and clinopyroxene used in the model. The distribution coefficient D_{eutec} is calculated from the $D_{mineral}$ and modal composition of the eutectic. Data for plagioclase is from Phinney and Morrison (1990) and Jones (1995)* for Eu and from Schosnig and Hoffer (1998) for clinopyroxene.

	$D_{\text{plagioclase}}$	$D_{\text{clinopyroxene}}$	D_{eutec}
La	0.036	0.041	0.04
Ce	0.031	0.045	0.04
Nd	0.026	0.181	0.12
Sm	0.02	0.276	0.17
Eu	1.15*	0.132	0.56
Gd	0.016	0.32	0.19
Yb	0.007	0.265	0.16

A variety of source rocks were tested to cover the possible scenario to NWA 7325/8486 formation (Table S-5). The melting model chosen is based on the anorthite-diopside phase diagram. Source rocks compositions are used as artificial compositions as there is no extraterrestrial rock fitting the constraints of the source rock of NWA 8486. Therefore, the pyroxene contents are considered as clinopyroxene for this model. A cumulate eucrite, Moore County (Barrat *et al.*, 2000) was selected, along with an ungrouped basaltic achondrite NWA 2976 (Bouvier *et al.*, 2011) to represent mafic compositions. These meteorites both exhibit a positive Eu anomaly. We chose two end-members of anorthosites in terms of pyroxene content to investigate the whole range of their composition. We selected 15415 as it is a pristine and pure anorthosite with 98 % plagioclase and 2 % diopside pyroxene (Hubbard *et al.*, 1971). The noritic anorthosite 62236 was chosen to represent a pyroxene-rich (about 20 %) anorthosite (Borg *et al.*, 1999; Norman *et al.*, 2003).



Table S-5 Source compositions considered for the model to reproduce the REE composition of liquids in equilibrium with NWA 8486 minerals. Data is from Barrat *et al.* (2000), Bouvier *et al.* (2011), Hubbard *et al.* (1971) and Norman *et al.* (2003) for Moore County, NWA 2976, Apollo samples 15415 and 62236 respectively.

Source	Moore County	NWA 2976	Apollo 15415	Apollo 62236
Type	Cumulate eucrite	Basaltic achondrite	Lunar anorthosite	Lunar noritic anorthosite
Plagioclase mode (wt. %)	40	43	98	80
Pyroxene mode (wt. %)	60	57	2	20
La	1.28	1.19	0.118	0.188
Ce	3.38	5.43	0.350	0.464
Pr	0.521	0.611		0.060
Nd	2.70	2.38	0.175	0.286
Sm	0.906	0.780	0.046	0.088
Eu	0.527	0.681	0.806	0.685
Gd	1.26	0.916	0.050	0.109
Tb	0.239	0.183		0.020
Dy	1.69	1.22	0.044	0.145
Ho	0.376	0.275		0.034
Er	1.10	0.867	0.019	0.106
Tm		0.118		
Yb	1.04	0.884	0.035	0.117
Lu	0.160	0.117	0.003	0.018

4.3. Models

Liquids in equilibrium with plagioclase and clinopyroxene of NWA 8486 have been calculated using the partition coefficients introduced earlier. Results are in agreement and both calculated liquids have Eu_N/Sm_N ratios of 5.67 and 5.65 for plagioclase and clinopyroxene, respectively. The LREE are slightly enriched in the liquids relative to HREE. Overall, REE have compositions ranging from 1 to $5 \times$ CI chondrites.

Liquids produced by the melting model display a variety of compositions. Distribution coefficients imply that the higher the melting degree the lowest the liquid REE content. Melting in eutectic proportions yields partition coefficient D_{eutec} lower than 1, meaning that REE will preferentially incorporate the liquid rather than the solid. Europium is less incompatible than neighbouring REE ($D_{eutec} = 0.56$), as it is very strongly partitioned in plagioclase ($D_{plagioclase} = 1.15$).

The melting degree up to which liquid can be produced in eutectic proportions varies according to the modal composition of the source rocks (Fig. S-6). Pure anorthosite 15415 allows for very limited melting (3.5 %) at the eutectic, whereas 62236 allows for 34 % melting. NWA 2976 (Floss *et al.*, 2005) and Moore County (Barrat *et al.*, 2000) have a modal composition at the eutectic similarly to NWA 8486. NWA 7325 highest plagioclase mode estimates cannot be obtained with basaltic compositions, only anorthosites can produce such rocks. Considering 15415 as a source, only 5 % melting will match NWA 8486 mode, higher melting degree are unrealistic. Anorthosites with abundant pyroxene can melt to higher degree and remain in eutectic proportions.

Europium enrichment relative the other REE can be achieved only with anorthosite having already high positive Eu anomalies. However, melting degrees higher than 10 % are required. Cumulate eucrites and basaltic achondrites cannot produce this feature. Considering the depletion of REE, basaltic and eucritic compositions also fail to produce NWA 8486. High degree of melting is required to produce very low concentration even with anorthositic compositions. Indeed, REE depletion is just achieved for 20-50 % of melting with 62236 as a source. Higher degree of melting is required to explain NWA 7325 modal compositions of Barrat *et al.* (2015) and Goodrich *et al.* (2017) with 62236, reaching 50 % at maximum. Trace element modelling leads to the same conclusions in terms of the type of source as do petrological considerations within the diopside-anorthite phase diagram.



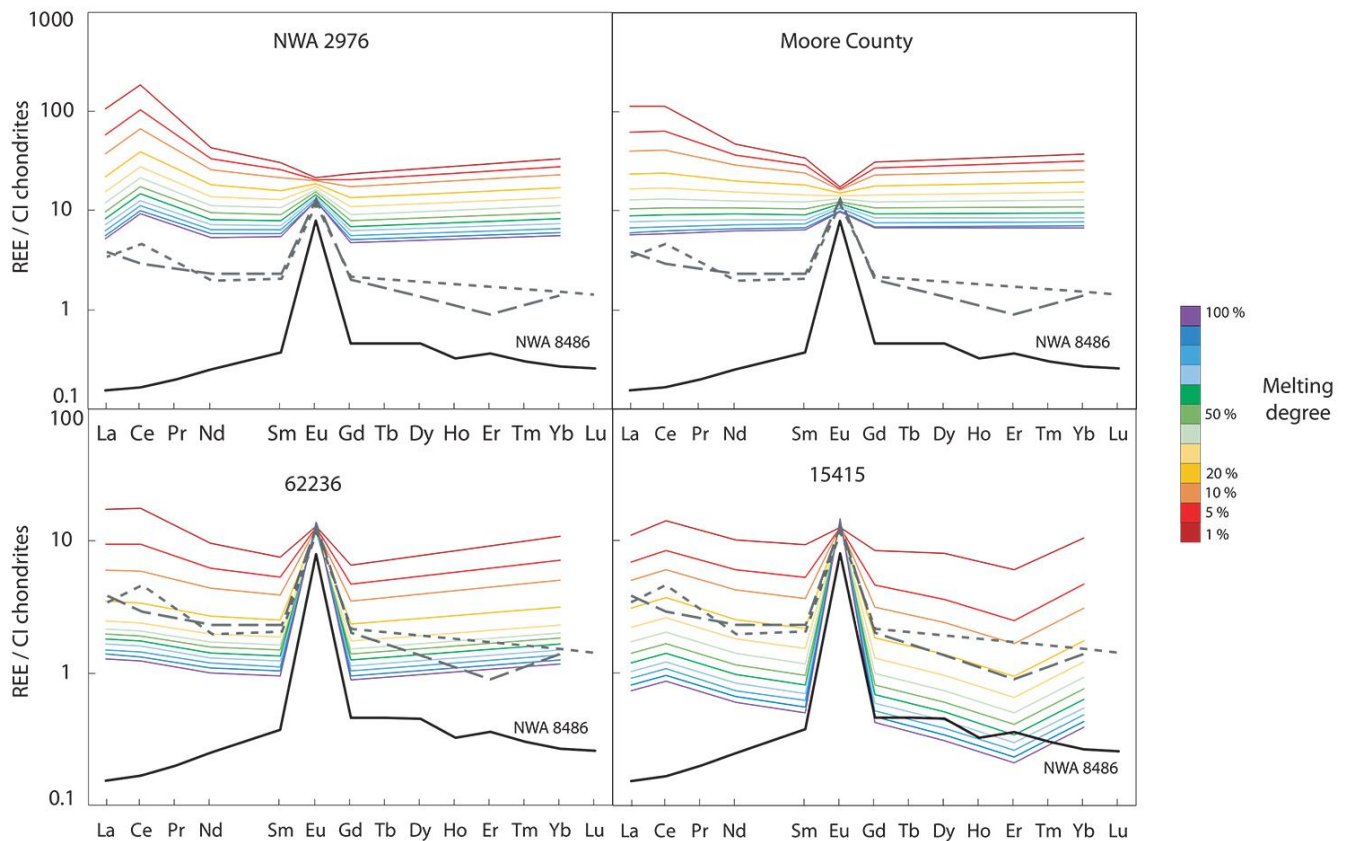


Figure S-6 REE composition of the liquids produced by the melting model for NWA 2976, Moore County, 62236 and 15415 source compositions, normalised to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989). For each source composition, the whole range of liquid REE composition is reported from 1 to 100% melting degree. Liquids calculated in equilibrium with the minerals are reported in grey dashed lines and NWA 8486 in black are plotted for comparison.

Interstitial melts trapped in cumulate rocks can influence significantly the composition of the whole-rock and minerals that recrystallised in equilibrium (Barrat, 2004). NWA 7325/8486 is highly depleted in incompatible elements and therefore limited amounts of interstitial melt would have been trapped as it would infer that the parental liquid was even more depleted in incompatible elements. Based on equations from Barrat (2004), apparent partition coefficients were calculated using plagioclase and clinopyroxene partition coefficients. The modal composition of the crystallising trapped melt is set to 50 % plagioclase and 50 % pyroxene as it is difficult to constrain. Liquids in equilibrium with these apparent partition coefficients and NWA 8486 minerals are reported in Figure S-7. These calculations yield that the higher the fraction of trapped melt, the higher the Eu anomaly. The degree of depletion of REE also increases with the amount of trapped melt. Comparing to the melting models of Moore County and 62236 compositions, anorthosites are the best match. However, large amounts of trapped melt imply high degrees of melting of the source rock. Therefore, trapped melt may have played a small role in NWA 7325/8486 bulk re-equilibrated composition but they most probably were not significant.

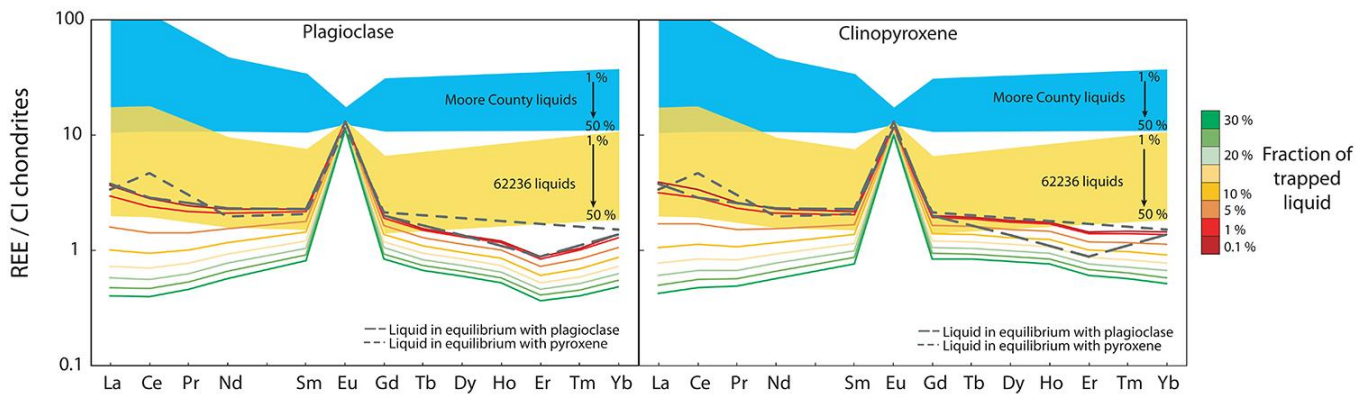


Figure S-7 Trapped melt effect on the parental liquid in equilibrium with NWA 8486 minerals. Apparent partition coefficients are calculated for several fractions of trapped melt and the corresponding liquid in equilibrium with plagioclase and clinopyroxene are reported normalised to C1 chondrites (Anders and Grevesse, 1989). For comparison, liquids in equilibrium with minerals without trapped melt are reported in dashed grey lines and as well as the range of composition of modelled melts from Moore County and 62236 compositions from 1 to 50% melting degree.

5. Timescales of Plagioclase Crystals Settling

5.1. Model and Equations

Settling of crystals in a magma reservoir is possible in specific conditions. The positive contrast of density between the crystals and liquid is essential for crystals to float in a liquid reservoir. We calculated the time for a floating plagioclase crystal to reach the surface of a magma ocean in order to compare with the timescales established for NWA 7325/8486 parent body. Martin and Nokes (1989) conducted a theoretical and experimental study to characterise the settling dynamics of spherical crystals in a turbulently convecting magmatic fluid. They estimated that crystals were settling within a convective magma reservoir following a characteristic Stokes’ Law settling velocity:

$$v_s = \frac{g\Delta\rho a^2}{18\eta} \tag{Eq. S-4}$$

where v_s is the velocity of the crystal in m/s; g is the gravity acceleration at the surface of a body (in m.s^{-2}); $\Delta\rho$ is the difference in density between the crystal and the melt (in kg/m^3); a is the diameter of the crystal (in m) and η is the fluid dynamic viscosity (in Pa.s). Plagioclase in nature are typically in tablet shapes. For simplicity, we consider here the ideal case of a spherical crystal. From this equation, we derive the time for a crystal to cover a distance z_{plg} at the velocity v_s .

Considering

$$g = \frac{4}{3}\pi G\bar{\rho}R_p \tag{Eq. S-5}$$

We obtain

$$t_{plg} = \frac{z_{plg}}{v_s} = \frac{18\eta z_{plg}}{\frac{4}{3}\pi G\bar{\rho}R_p\Delta\rho a^2} \tag{Eq. S-6}$$

where G is the gravitational constant and $\bar{\rho}$ is the mean density of the parent body with radius R_p . Using this derivation, the time t_{plg} can be compared to the chronological constraints on the formation of NWA 7325/8486.

Since we have no constraints on NWA 7325/8486 parent body in terms of size, structure and bulk composition, we consider a simple case of a body of chondritic composition with radius R_p (and volume V_p) differentiated with a metallic core and a silicate mantle (see Figure S-8). We consider that the metallic core represents $X_{core} = 15$ vol. % of the body. Hence:

$$V_{core} = X_{core}V_p \tag{Eq. S-7}$$

We also assume the end member case where the whole mantle is initially molten. Therefore, the volume of the magma ocean considered here is:

$$V_{MO} = (1 - X_{core})V_p \tag{Eq. S-8}$$



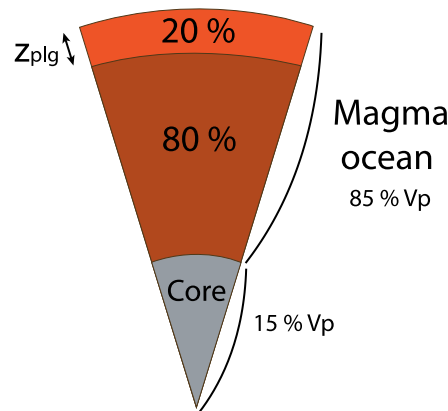


Figure S-8 Schematic representation of the inner structure of the parent body considered in our study.

To form an anorthosite crust, plagioclase has to segregate from the melt and to float toward the surface of the magma ocean. The distance that a plagioclase crystal has to travel to get to the surface is related to its nucleation site depth. The crystallisation sequence of a magma ocean is well documented for the Moon, but applications to asteroids or planetesimals are limited. Numerical modelling and high pressure and temperature studies have investigated the modal and chemical composition of the lunar magma ocean through time.

If we define X_{crist} as the volume fraction of the crystallised material within the initially fully molten magma ocean, olivine generally crystallises first up to $X_{crist} = 20-60\%$ (Snyder *et al.*, 1992; Elardo *et al.*, 2011; Elkins-Tanton *et al.*, 2011; Charlier *et al.*, 2018). Some authors propose that olivine crystallises along with orthopyroxene at first (Lin *et al.*, 2016). Orthopyroxene crystallises in various proportions along with olivine up to $X_{crist} = 70-80\%$. These two steps are generally modelled as equilibrium crystallisation. The limit of equilibrium crystallisation is $X_{crist} = 78\%$ (Elardo *et al.*, 2011). Then, a complex sequence of fractional crystallisation occurs. Clinopyroxene and plagioclase appear in the sequence at about $X_{crist} = 70-80\%$. In the final stages of the ocean, Fe-Ti oxides crystallise from a magma ocean enriched in Fe, Ca and Ti. Mercury has also been investigated and may represent an endmember in terms of Mg content as it is highly reduced and in terms of internal structure with a voluminous core. The magma ocean is therefore depleted in Fe and the crystallisation sequence differs from that of the Moon (Brown and Elkins-Tanton, 2009). The numerical calculations on a modified CB chondrites (rich in metal) initial composition suggest that the sequence is somewhat similar with olivine and orthopyroxene crystallising first. Nevertheless, plagioclase crystallises when $X_{crist} = 70-80\%$ in every model tested by Brown and Elkins-Tanton (2009). In our calculations, we therefore considered $X_{crist} = 80\%$ as the critical value for plagioclase appearance in the crystallisation sequence.

The distance z_{plg} corresponds to the $X_{plg} = 1 - X_{crist} = 20\%$ remaining MO depth at the point of plagioclase appearance. The nucleation site is supposed to be distributed in the whole MO section; hence a crystal should travel the distance z_{plg} to reach the surface at maximum.

Considering that plagioclase crystallization only occurs within a volume fraction X_{plg} of the MO, we get:

$$\frac{4}{3}\pi(R_p - z_{plg})^3 = (1 - X_{plg})V_{MO} + V_{core} \quad \text{Eq. S-9}$$

Using $V_{MO} = (1 - X_{core})V_p$ and $V_{core} = X_{core}V_p$, we obtain:

$$z_{plg} = R_p \left(1 - \sqrt[3]{1 - X_{plg} + X_{plg}X_{core}}\right) \quad \text{Eq. S-10}$$

z_{plg} expresses the distance between the nucleation site and the surface of the parent body.

From the crystal settling velocity v_s , we can now estimate the duration of the crystal settling as

$$t_{plg} = \frac{z_{plg}}{v_s} = \frac{18\eta(1 - \sqrt[3]{1 - X_{plg} + X_{plg}X_{core}})}{\frac{4}{3}\pi G \bar{\rho} \Delta \rho a^2} \quad \text{Eq. S-11}$$



This model is therefore independent of the size of the body due to the hypothesis of a totally molten silicate mantle and the petrological constraint of the appearance of plagioclase in the crystallisation sequence. The diameter of the crystal, the molten material viscosity and the contrast of density $\Delta\rho$ will have the most significant effect on the time of settling t_{plg} .

5.2. Parameters

The contrast of density between crystals and melts varies with the Mg content of the magma and thus the degree of crystallisation of the MO. Dygert *et al.*'s (2017) study on the lunar magma ocean in its final stages during plagioclase crystallisation consider a $\Delta\rho$ of 600 to 200 kg/m³. As NWA 7325/8486 is reduced, we compare the lunar values to the Mercury endmember. Brown and Elkins-Tanton (2009) investigated the possibility of plagioclase floatation in a magma on Mercury and suggest that plagioclase has either a higher density than the liquid or a contrast of density between plagioclase and melt below 50-100 kg/m³. From density experiments in a possible Mercurian melt, Vander Kaaden and McCubbin (2015) conclude that plagioclase cannot float in Mercurian conditions. The liquid they use has the composition of a flood basalt observed on Mercury's surface, rich in SiO₂, which is different than the terminal MO compositions obtained by fractional crystallisation of Mercury's magma ocean (Brown *et al.*, 2009). Therefore, we consider NWA 7325/8486 parent body as an intermediate case of anorthositic crust formation between Mercury and the Moon. To characterise the influence of the density contrast on the settling timescale of plagioclase crystals, we consider positive $\Delta\rho$ values favouring anorthositic crust formation and ranging between 50 and 500 kg/m³.

The viscosity of the magma ocean in its final stages has also been investigated by Dygert *et al.* (2017) on the Moon. This study yields a range of 0.22 to 1.45 Pa.s, based on experiments at 0.1 to 4.4 GPa and 1300 to 1600 °C. We chose to calculate t_{plg} between 10⁻² to 10² Pa.s to cover a large range of viscosities, but MO conditions are most likely between 10⁻¹ and 10¹ Pa.s.

The diameter of plagioclase crystals is critical in terms of the dynamic, namely if the crystal settles or is entrained in the convection. Suckale *et al.* (2012) suggest that crystals can settle if they have a diameter larger than 2 mm on average. The critical diameter of a crystal to be entrained in the convective flow can be calculated. It varies with the contrast of density, gravity, and thermal parameters of the MO. Dygert *et al.* (2017) calculated the critical diameter of a plagioclase crystal throughout the evolution of the final stage of the magma ocean. They suggest that it decreases with the crystallisation of the MO, from 100 μ m at the start to about 2 μ m at the end. Crystals likely form and reach 100 μ m in a MO, therefore, we use the range of 100 μ m to 1 cm in our calculations.

Among the other parameters present in Equation S-11, we have chosen to fix the volume fraction of the core ($V_{core} = 15\% V_p$), the volume fraction of the molten zone where plagioclase crystallisation occurs ($V_{plg} = 20\% V_{MO}$), and the mean density of the parent body ($\bar{\rho} = 3300$ kg/m³). As their variability is less important (cube root) than the variability of η , $\Delta\rho$ and a , their influence on the settling time t_{plg} can be considered here as marginal.

5.3. Results

The results of our calculations in the conditions set in the previous sections are presented in Figure 4. For the range of parameters investigated, the time for a plagioclase crystal to reach the surface of the magma ocean is below 10 000 years. A lower contrast of density $\Delta\rho$ yields a longer time of ascent, but still below tens of thousands of years. At high viscosities (> 10 Pa.s) and for a crystal of about 100 μ m, the time of ascent reaches a few hundred thousand years. As evidenced by Dygert *et al.* (2017), high viscosities are generally associated with a higher critical diameter of crystals. The magma gets more viscous towards the end of the crystallisation or at the surface with lower temperatures. Therefore, high viscosity and low diameter probably do not describe realistic conditions.

These results suggest that plagioclase can segregate from the magma and rise very quickly. The age of the first differentiation on NWA 7325/8486, possibly through magma ocean processes, has been estimated at about 1.7 Ma using the ²⁶Al-²⁶Mg systematics (Koefoed *et al.*, 2016). The time of ascent of plagioclase is much smaller than the age of NWA 7325/8486 source. It is therefore possible for a plagioclase crust to form in a very short period, compatible with the timescales of NWA 7325/8486 formation.



Supplementary Tables S-6 to S-11**Table S-6** Trace elements composition of NWA 8486 plagioclase acquired *in situ* by LA-ICP-MS, in µg/g (or ppm) for the first session in January 2017. Individual measurements and mean minimum detection limit reported here are calculated using the GLITTER software.

Composition (ppm)	Plg 1	Plg 2	Plg 3	Plg 4	Plg 5	Plg 6	Plg 7	Plg 8	Plg 9	Plg 10	Plg 11	Plg 12	Plg 13	Plg 14	Plg 15	Detection limit (ppm)
Li	0.213	0.241	0.255	0.308	0.21	0.237	0.258	0.287	0.305	0.277	0.302	0.291	0.261	0.269	0.286	0.021
Mg	1869	1602	1726	2767	2200	1759	1992	1956	1701	1812	1727	1692	1731	1708	1940	0.04
Si	238527	233799	232555	250117	230554	269968	216723	229797	228916	250400	259096	250584	268248	240905	239944	22
Ca	127503	128575	128289	131862	126073	133006	123072	128217	121428	133435	133435	123143	132291	126431	130647	5.8
Ti	23.3	23.6	23.4	23.8	30.9	28.4	23.9	29.1	19.7	21.9	18.3	19.7	22.9	21.4	26.5	0.16
V	5.18	4.18	4.26	4.8	4.62	4.44	4.1	4.59	4.35	4.85	4.62	4.41	4.59	4.31	4.75	0.0048
Fe	4104	232	328	1622	516	315	291	353	406	305	268	290	261	434	602	0.9
Sr																
Zr	<0.0169	<0.0117	<0.0112	<0.0120	<0.0103	<0.0113	0.0126	<0.0097	<0.0094	<0.0106	0.0105	<0.0081	<0.0105	<0.0091	0.0198	0.011
Nb	0.0047	0.0011	0.0012	0.0037	0.0021	0.0019	0.0015	0.0020	0.0015	0.0019	0.0017	0.0012	0.0019	0.0019	0.0024	0.0002
Ba																
La	0.0247	0.0271	0.0298	0.0289	0.0364	0.0351	0.0292	0.0399	0.0295	0.0360	0.02432	0.0279	0.0351	0.0313	0.0369	0.0004
Ce	0.0380	0.0476	0.0528	0.0507	0.0637	0.0564	0.0497	0.0687	0.0496	0.0505	0.0425	0.0477	0.0600	0.0527	0.0663	0.0005
Pr	0.0051	0.0054	0.007	0.0064	0.0072	0.0062	0.0055	0.0082	0.0059	0.0066	0.0043	0.0057	0.0066	0.0057	0.0075	0.0002
Nd	0.0226	0.0222	0.0281	0.0277	0.0352	0.0300	0.0261	0.0397	0.0247	0.0322	0.0208	0.0254	0.0310	0.0301	0.0374	0.0013
Sm	0.0041	0.0067	0.00816	0.0070	0.0111	0.0082	0.0077	0.0094	0.0065	0.0070	0.0051	0.0056	0.0067	0.0063	0.0109	0.0014
Eu	0.867	0.890	0.882	0.927	0.875	0.924	0.857	0.904	0.83	0.921	0.921	0.837	0.91	0.853	0.895	0.0004
Gd	0.0068	0.0053	0.0079	0.0106	0.0094	0.0058	0.0059	0.0075	0.0039	0.0056	0.0068	0.0054	0.0084	0.0078	0.0095	0.0019
Tb	0.0007	0.0006	0.00101	0.0011	0.0012	0.0009	0.0005	0.0010	0.0006	0.0011	0.0007	0.0007	0.0009	0.0007	0.0014	0.0002
Dy	0.0050	0.0036	0.00439	0.0069	0.0049	0.0050	0.0035	0.0050	0.0032	0.0052	0.0028	0.0030	0.0060	0.0041	0.0056	0.0009
Ho	0.0005	0.0008	0.00094	0.0009	0.0010	0.0004	0.0005	0.0009	0.0007	0.0008	0.0006	0.0005	0.0009	0.0005	0.0012	0.0002
Er	<0.00150	0.0018	<0.00094	0.0029	0.0027	0.0016	0.0018	0.0022	0.0018	0.0017	<0.00088	<0.00077	0.0014	0.0012	0.0023	0.0008
Tm	<0.00022	<0.00021	<0.00021	<0.00023	0.0003	0.0004	<0.00015	0.0003	0.0002	<0.00017	<0.00019	<0.00016	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002
Yb	0.0021	<0.00103	<0.00116	0.0024	0.0022	0.0028	0.0019	0.0025	<0.00118	<0.00108	<0.00122	0.00117	0.0020	0.0018	0.0024	0.0011
Lu	<0.00026	<0.00017	<0.00016	0.0002	0.0002	<0.00017	<0.00010	0.0002	0.0002	<0.00017	0.0002	<0.00018	0.0002	0.0001	<0.00015	0.0002
Hf	<0.00135	<0.00065	<0.00079	0.0014	<0.00081	<0.00069	<0.00057	0.0006	<0.00098	<0.00126	0.0012	<0.00064	<0.00096	0.0006	<0.00060	0.0008
Ta	<0.00046	0.0004	<0.00036	<0.00041	<0.00033	<0.00039	<0.00032	<0.00034	<0.00033	0.0005	<0.00036	<0.00033	<0.00040	0.0005	<0.00036	0.0003



Table S-7 Trace elements composition of NWA 8486 plagioclase acquired *in situ* by LA-ICP-MS, in $\mu\text{g/g}$ (or ppm) for the first session in May 2017. Individual measurements and mean minimum detection limit reported here are calculated using the GLITTER software.

Composition (ppm)	Plg 1	Plg 2	Plg 3	Plg 4	Plg 5	Plg 6	Plg 7	Plg 8	Plg 9	Plg 10	Plg 11	Plg 12	Detection limit (ppm)
Li	0.324	0.333	0.390	0.327	0.320	0.231	0.308	0.296	0.371	0.297	0.383	0.282	0.019
Mg	2679	3316	2721	2755	3851	2563	2886	2868	2987	2535	3322	2421	0.23
Si	225343	230793	226908	228663	230610	224628	229193	228769	230388	229754	227782	226702	37
Ca	129526	129876	129522	129623	129563	128946	129331	128917	129143	128813	127669	127991	5.0
Ti	26.0	27.0	24.9	24.3	23.9	25.2	23.7	23.8	19.7	20.9	17.8	16.8	0.13
V	4.18	4.60	4.25	4.24	4.32	4.12	4.22	4.61	4.60	4.26	4.48	4.22	0.0047
Fe	295	333	262	249	468	582	321	292	317	213	328	349	0.4
Sr	304	309	308	305	306	310	315	304	303	304	306	302	0.0018
Zr	0.302	0.0286	0.0242	0.0394	0.0087	0.0177	0.196	0.0185	<0.0052	<0.0044	0.0214	0.0238	0.004
Nb	0.0020	0.0019	0.0014	0.0013	0.0022	0.0038	0.0012	0.0023	0.0021	0.0010	0.0017	0.0015	0.0001
Ba	1.17	1.15	1.12	1.20	1.05	1.05	1.13	0.977	13.5	1.06	1.22	0.676	0.0028
La	0.0341	0.0353	0.0340	0.0322	0.0301	0.0353	0.0308	0.0406	0.0359	0.0302	0.0245	0.0238	0.0002
Ce	0.0608	0.0587	0.0558	0.0537	0.0496	0.0630	0.0527	0.0667	0.0620	0.0475	0.0420	0.0356	0.0002
Pr	0.0107	0.0068	0.0068	0.0062	0.0058	0.0071	0.0061	0.0076	0.0071	0.0052	0.0043	0.0039	0.0001
Nd	0.0291	0.0319	0.0284	0.0272	0.0275	0.0361	0.0284	0.0372	0.0334	0.0220	0.0192	0.0159	0.0005
Sm	0.0079	0.0088	0.0074	0.0073	0.0075	0.0089	0.0060	0.0094	0.0070	0.0064	0.0052	0.0031	0.0006
Eu	0.899	0.899	0.892	0.886	0.879	0.893	0.887	0.879	0.857	0.875	0.877	0.875	0.0002
Gd	0.0066	0.0078	0.0062	0.0063	0.0072	0.0087	0.0066	0.0086	0.0073	0.0045	0.0051	0.0048	0.0009
Tb	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008	0.0009	0.0011	0.0008	0.0011	0.0010	0.0008	0.0006	0.0006	0.0001
Dy	0.0043	0.0049	0.0053	0.0042	0.0052	0.0063	0.0049	0.0049	0.0057	0.0028	0.0036	0.0022	0.0004
Ho	0.0007	0.0009	0.0008	0.0007	0.0009	0.0013	0.0006	0.0011	0.0009	0.0007	0.0004	0.0004	0.0001
Er	0.0016	0.0017	0.0010	0.0015	0.0021	0.0014	0.0012	0.0015	0.0025	0.0010	0.0012	0.0011	0.0003
Tm	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	<0.00009	0.0001	0.0003	<0.00011	0.0002	0.0003	0.0001
Yb	0.0021	0.0017	0.0013	0.0019	0.0023	0.0018	0.0014	0.0023	0.0014	0.0009	0.0010	0.0013	0.0004
Lu	<0.00009	<0.00013	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	<0.00014	<0.00012	0.0003	<0.00012	0.0000	<0.00006	0.0001
Hf	0.0041	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	<0.00028	0.0023	0.0005	<0.00078	<0.00027	0.0003	<0.00043	0.0003
Ta	<0.00018	0.0002	0.0003	<0.00019	<0.00017	<0.00015	<0.00021	<0.00019	<0.00016	0.0002	<0.00017	<0.00019	0.0002



Table S-8 Trace elements composition of NWA 8486 pyroxene acquired *in situ* by LA-ICP-MS, in $\mu\text{g/g}$ (or ppm) for the first session in January 2017. Individual measurements and mean minimum detection limit reported here are calculated using the GLITTER software.

Composition (ppm)	Px 1	Px 2	Px 3	Px 4	Px 5	Px 6	Px 7	Px 8	Px 9	Px 10	Px 11	Px 12	Px 13	Px 14	Px 15	Detection limit (ppm)
Li	0.0255	0.178	0.0845	0.0976	0.0808	0.155	0.149	0.163	0.158	0.145	0.155	0.113	0.124	0.140	0.125	0.012
Mg	173488	176108	173895	173572	174274	175416	179938	176282	177121	169346	176905	174176	160484	166317	179086	0.13
Si	273695	277227	277985	279341	273388	278118	279849	272467	279708	265840	274699	266150	253712	260323	276909	11
Ca	160808	164167	163452	162523	161451	160593	163881	162523	161237	159593	163166	160736	160093	163023	162237	3.8
Ti	551	533	473	436	441	450	526	767	411	353	507	588	608	527	408	0.12
V	371	352	396	448	400	408	337	288	413	409	409	366	369	391	403	0.0034
Fe	10043	9638	10764	11157	11200	10467	9999	9713	16211	11034	11251	10195	8873	9923	10109	0.9
Sr																
Zr	1.58	1.41	1.39	1.22	1.02	1.08	0.647	0.398	0.529	0.401	1.57	1.90	2.24	2.24	1.16	0.006
Nb	0.0946	0.0919	0.0932	0.0994	0.0990	0.0988	0.0896	0.0866	0.104	0.0979	0.101	0.0924	0.0926	0.0936	0.0913	0.0002
Ba																
La	0.0402	0.0399	0.0399	0.0450	0.0357	0.0372	0.0348	0.0236	0.0329	0.0294	0.0434	0.0478	0.0480	0.0466	0.0355	0.0003
Ce	0.167	0.166	0.164	0.178	0.143	0.153	0.132	0.0883	0.131	0.0985	0.180	0.205	0.177	0.184	0.165	0.0004
Pr	0.0313	0.0313	0.0296	0.0304	0.0264	0.0269	0.0236	0.0202	0.0214	0.016	0.0327	0.036	0.0355	0.0377	0.0293	0.0001
Nd	0.226	0.217	0.218	0.199	0.185	0.191	0.165	0.192	0.149	0.116	0.235	0.263	0.259	0.273	0.201	0.0007
Sm	0.115	0.109	0.107	0.0971	0.0918	0.0943	0.0914	0.127	0.0733	0.0629	0.117	0.126	0.132	0.135	0.0952	0.0008
Eu	0.0964	0.0986	0.0992	0.0965	0.0980	0.0986	0.0966	0.1021	0.109	0.0949	0.103	0.0982	0.0984	0.101	0.0955	0.0003
Gd	0.183	0.174	0.175	0.158	0.155	0.160	0.149	0.207	0.136	0.112	0.192	0.206	0.217	0.213	0.164	0.0013
Tb	0.0326	0.0308	0.0312	0.0286	0.0283	0.0278	0.0254	0.0332	0.0236	0.0207	0.0345	0.0385	0.0405	0.0394	0.0294	0.0001
Dy	0.218	0.212	0.213	0.198	0.184	0.186	0.170	0.196	0.159	0.144	0.238	0.260	0.272	0.269	0.207	0.0005
Ho	0.0474	0.0448	0.0439	0.0415	0.0387	0.0381	0.0346	0.0367	0.0325	0.0298	0.0490	0.0534	0.0579	0.0578	0.0460	0.0001
Er	0.113	0.109	0.111	0.100	0.0908	0.0936	0.0839	0.0783	0.0744	0.0728	0.119	0.131	0.138	0.143	0.115	0.0004
Tm	0.0152	0.0151	0.0145	0.0148	0.0125	0.0126	0.0115	0.0092	0.0096	0.0100	0.0171	0.0178	0.0187	0.0199	0.0162	0.0001
Yb	0.0916	0.0873	0.0884	0.0820	0.0743	0.0742	0.0657	0.0536	0.0566	0.0589	0.101	0.101	0.111	0.110	0.0967	0.0011
Lu	0.0134	0.0127	0.0136	0.0126	0.0107	0.0106	0.0100	0.0082	0.0082	0.0084	0.0143	0.0160	0.0164	0.0160	0.0136	0.0001
Hf	0.0485	0.0378	0.0275	0.0222	0.0228	0.0248	0.0207	0.0455	0.0128	0.0065	0.0426	0.0648	0.0937	0.0562	0.0142	0.0005
Ta	0.0017	0.0016	0.0018	0.0024	0.0018	0.0020	0.0017	0.0011	0.0024	0.0021	0.0024	0.0019	0.0026	0.0022	0.0022	0.0002



Table S-9 Trace elements composition of NWA 8486 pyroxene acquired *in situ* by LA-ICP-MS, in µg/g (or ppm) for the first session in May 2017. Individual measurements and mean minimum detection limit reported here are calculated using the GLITTER software.

Composition (ppm)	Px 1	Px 2	Px 3	Px 4	Px 5	Px 6	Px 7	Px 8	Px 9	Px 10	Px 11	Px 12	Detection limit (ppm)
Li	0.179	0.194	0.186	0.183	0.165	0.223	0.219	0.204	0.204	0.186	0.182	0.189	0.009
Mg	192380	196898	192635	197186	186755	194308	190905	190328	194801	196383	193477	198718	0.12
Si	246037	251974	244952	251080	238451	247761	247242	245347	248767	249257	241246	250137	17
Ca	157912	158597	157849	158659	158042	157895	158775	159032	158232	159003	157278	158516	2.6
Ti	633	533	530	469	526	417	470	326	318	626	365	530	0.08
V	308	343	353	315	349	376	357	382	400	285	349	286	0.0024
Fe	6756	7564	7150	7444	8014	7258	7214	6831	7282	7279	7007	7986	0.3
Sr	19.9	19.5	19.8	19.3	21.4	18.9	21.7	19.9	19.3	19.9	18.6	19.5	0.0008
Zr	1.65	1.37	1.48	1.01	1.76	1.32	1.31	0.187	0.167	0.344	0.409	0.176	0.002
Nb	0.0721	0.0760	0.0760	0.0701	0.0813	0.0758	0.0780	0.0781	0.0818	0.0703	0.0784	0.0702	0.0001
Ba	0.619	0.0035	0.395	0.0057	0.0350	0.0474	1.05	<0.00099	0.0018	0.0027	0.0186	0.0073	0.0009
La	0.0402	0.0368	0.0390	0.0361	0.0410	0.0373	0.0436	0.0227	0.0209	0.0249	0.0275	0.0185	0.0002
Ce	0.152	0.146	0.155	0.142	0.157	0.152	0.173	0.0631	0.0636	0.0878	0.104	<0.005	0.0005
Pr	0.0315	0.0291	0.0305	0.0278	0.0314	0.0287	0.0315	0.0104	0.0103	0.0189	0.0170	0.0139	0.0001
Nd	0.219	0.204	0.210	0.187	0.219	0.199	0.218	0.0722	0.0680	0.1496	0.118	0.115	0.0003
Sm	0.111	0.104	0.105	0.0930	0.110	0.0997	0.107	0.0426	0.0431	0.0934	0.0687	0.0725	0.0003
Eu	0.0876	0.0890	0.0943	0.0862	0.104	0.0867	0.0997	0.0876	0.0889	0.0882	0.0893	0.0873	0.0001
Gd	0.181	0.165	0.165	0.148	0.179	0.158	0.171	0.0787	0.0767	0.152	0.105	0.127	0.0006
Tb	0.0329	0.0300	0.0301	0.0277	0.0326	0.0306	0.0313	0.0163	0.0157	0.0252	0.0198	0.0214	0.0001
Dy	0.216	0.201	0.199	0.185	0.214	0.199	0.206	0.111	0.106	0.158	0.135	0.133	0.0002
Ho	0.0468	0.0429	0.0429	0.0388	0.0476	0.0427	0.0444	0.0234	0.0223	0.0302	0.0260	0.0262	0.0001
Er	0.113	0.100	0.101	0.0922	0.109	0.101	0.103	0.0545	0.0520	0.0652	0.0612	0.0567	0.0002
Tm	0.0161	0.0142	0.0143	0.0133	0.0160	0.0156	0.0152	0.0078	0.0073	0.0085	0.0076	0.0076	0.0000
Yb	0.0869	0.0832	0.0848	0.0768	0.0922	0.0844	0.0864	0.0444	0.0404	0.0471	0.0457	0.0406	0.0004
Lu	0.0138	0.0124	0.0121	0.0113	0.0138	0.0122	0.0130	0.0065	0.0062	0.0069	0.0066	0.0057	0.0001
Hf	0.0633	0.0427	0.0454	0.0187	0.0591	0.0235	0.0338	0.0041	0.0033	0.0265	0.0083	<0.0029	0.0004
Ta	0.0015	0.0017	0.0017	0.0013	0.0018	0.0019	0.0021	0.0019	0.0021	0.0012	0.0017	0.0011	0.0001



Table S-10 Trace elements composition of NWA 8486 olivine acquired *in situ* by LA-ICP-MS, in µg/g (or ppm) for the first session in January 2017. Individual measurements and mean minimum detection limit reported here are calculated using the GLITTER software.

Composition (ppm)	O1 1	O1 2	O1 3	O1 4	O1 5	O1 6	O1 7	O1 8	O1 9	O1 10	Detection limit (ppm)
Li	0.840	0.677	0.554	0.575	0.666	0.665	0.524	0.733	0.569	0.705	0.016
Mg											
Si	197072	197540	196184	196231	197072	197493	196184	196699	196979	195390	16
Ca	2205	2115	2433	2086	2127	2066	2108	2063	2902	2046	4.8
Ti	18.5	17.5	17.8	17.5	17.3	17.1	15.4	15.8	17.0	11.6	0.11
V	70.6	72.1	72.6	73.5	70.9	75.1	74.4	73.6	71.6	76.1	0.0037
Fe	30018	30482	30062	30479	28941	31001	31581	29756	28423	27665	0.4
Sr											
Zr	0.0355	0.0434	0.0354	0.0329	0.0428	0.0235	0.0378	0.0254	0.0052	0.0342	0.003
Nb	0.0290	0.0297	0.0298	0.0293	0.0297	0.0310	0.0308	0.0304	0.0318	0.0300	0.0001
Ba											
La	<0.00016	<0.00017	0.0003	<0.00019	0.0038	<0.00018	0.0021	<0.00014	0.0003	<0.00017	0.0002
Ce	0.0002	0.0012	0.0009	0.0011	0.0140	<0.00036	0.0076	<0.00029	0.0019	<0.00054	0.0003
Pr	<0.00007	<0.00007	0.0001	<0.00011	0.0013	0.0001	0.0007	<0.00008	0.0004	<0.00009	0.0001
Nd	<0.00043	0.0015	0.0008	<0.00065	0.0058	<0.00055	0.0035	<0.00054	0.0019	<0.00054	0.0006
Sm	<0.00050	<0.00045	0.0004	0.0008	0.0025	<0.00055	0.0012	<0.00067	0.0013	<0.00044	0.0005
Eu	<0.00023	<0.00020	0.0022	0.0003	0.0009	<0.00018	0.0014	0.0002	0.0057	0.0010	0.0002
Gd	<0.00122	<0.00092	<0.00102	<0.00132	0.0040	0.0011	0.0016	0.0012	0.0025	<0.00077	0.0010
Tb	0.0002	0.0002	0.0003	0.0001	0.0006	<0.00012	0.0003	0.0002	0.0004	0.0001	0.0001
Dy	0.0020	0.0024	0.0020	0.0022	0.0033	0.0018	0.0028	0.0017	0.0034	0.0014	0.0003
Ho	0.0007	0.0006	0.0008	0.0007	0.0013	0.0005	0.0007	0.0007	0.0009	0.0006	0.0001
Er	0.0029	0.0032	0.0027	0.0024	0.0046	0.0025	0.0027	0.0024	0.0032	0.0019	0.0002
Tm	0.0007	0.0006	0.0006	0.0004	0.0010	0.0006	0.0006	0.0007	0.0005	0.0004	0.0001
Yb	0.0055	0.0057	0.0050	0.0065	0.0066	0.0048	0.0049	0.0056	0.0053	0.0031	0.0005
Lu	0.0015	0.0014	0.0013	0.0013	0.0016	0.0014	0.0013	0.0013	0.0010	0.0007	0.0001
Hf	0.0009	0.0010	<0.00037	<0.00046	0.0010	<0.00030	<0.00030	<0.00029	<0.00057	0.0003	0.0003
Ta	<0.00017	0.0001	<0.00015	<0.00014	<0.00013	<0.00015	<0.00015	<0.00015	0.0003	<0.00015	0.0001



Table S-11 Silicate glass standard BCR-2 trace element compositions analysed by LA-ICP-MS, in µg/g (or ppm). The deviation relative to the preferred values from GEOREM compilation by Jochum in 01/2009 is reported below.

Composition (ppm)	Plagioclase First session			Pyroxene First session			Olivine First session			Second session		GEOREM preferred values (1/2009)
	BCR-1	BCR-2	BCR-3	BCR-1	BCR-2	BCR-3	BCR-1	BCR-2	BCR-3	BCR-2G-1	BCR-2G-2	BCR-2G
Li	8.12	8.19	7.99	8.1	7.83	8.02	8.64	8.82	8.3	8.83	8.84	9
Mg	18434	18513	17927	26619	26939	27398				34760	34701	21470
Si	246666	246157	245005	247859	247075	247701	255035	255035	255035	263713	264248	254287
Ca	50887	50887	50887	50887	50887	50887	52826	52441	50075	54128	54016	50458
Ti	15256	15434	15326	15245	15072	14884	16032	16161	15326	16096	16239	14100
V	404	420	413	414	402	409	427	437	408	442	449	425
Fe	114427	101960	111879	116470	131338	126848	115206	112244	84804	88528	76745	97221
Sr										335	333	342
Zr	168.78	157.4	162.71	162.47	174.63	164.77	174.3	167.32	165.23	161	158	184
Nb	11.89	12.2	12.02	12.09	11.58	12.1	12.63	12.65	12.51	12.8	12.9	12.5
Ba										711	707	683
La	23.7	22.3	23.3	23.0	23.6	23.1	24.2	23.4	23.5	24.1	23.7	24.7
Ce	47.2	48.7	48.9	48.4	45.8	49.5	50.6	50.7	50.8	53.3	53.3	53.3
Pr	5.74	5.71	5.82	5.79	5.57	5.88	5.99	5.91	6.07	6.41	6.36	6.7
Nd	26.2	25.5	26.4	25.9	25.5	26.6	27.2	26.5	27.4	27.5	27.2	28.9
Sm	6.06	5.82	5.96	5.92	5.99	6.01	6.17	6.03	6.13	6.11	6.06	6.59
Eu	1.71	1.68	1.68	1.67	1.65	1.72	1.75	1.75	1.75	1.80	1.80	1.97
Gd	5.83	5.48	5.70	5.63	5.82	5.74	5.87	5.72	5.79	5.82	5.72	6.71
Tb	0.899	0.847	0.88	0.875	0.901	0.896	0.915	0.889	0.897	0.908	0.890	1.02
Dy	5.76	5.38	5.57	5.55	5.80	5.67	5.82	5.60	5.70	5.60	5.52	6.44
Ho	1.20	1.12	1.17	1.16	1.23	1.20	1.22	1.17	1.20	1.20	1.18	1.27
Er	3.23	2.99	3.10	3.06	3.25	3.14	3.25	3.15	3.17	3.06	3.02	3.7
Tm	0.485	0.454	0.474	0.466	0.496	0.476	0.489	0.476	0.483	0.485	0.479	0.51
Yb	3.06	2.90	3.00	2.94	3.06	3.04	3.10	3.03	3.06	3.04	3.00	3.39
Lu	0.473	0.434	0.455	0.447	0.478	0.475	0.476	0.462	0.469	0.480	0.465	0.503
Hf	4.20	3.91	4.05	4.00	4.25	4.09	4.20	4.09	4.10	3.95	3.87	4.84
Ta	0.689	0.664	0.691	0.672	0.671	0.695	0.703	0.691	0.716	0.717	0.711	0.78



Table S-11 (continued)

Deviation from the reference (%)	Plagioclase First session			Pyroxene First session			Olivine First session			Second session	
	BCR-1	BCR-2	BCR-3	BCR-1	BCR-2	BCR-3	BCR-1	BCR-2	BCR-3	BCR-2G-1	BCR-2G-2
Li	9.8%	9.0%	11.2%	10.0%	13.0%	10.9%	4.0%	2.0%	7.8%	1.9%	1.8%
Mg	14.1%	13.8%	16.5%	24.0%	25.5%	27.6%	100.0%	100.0%	100.0%	61.9%	61.6%
Si	3.0%	3.2%	3.7%	2.5%	2.8%	2.6%	0.3%	0.3%	0.3%	3.7%	3.9%
Ca	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	4.7%	3.9%	0.8%	7.3%	7.1%
Ti	8.2%	9.5%	8.7%	8.1%	6.9%	5.6%	13.7%	14.6%	8.7%	14.2%	15.2%
V	4.9%	1.2%	2.9%	2.6%	5.4%	3.8%	0.4%	2.7%	4.1%	4.0%	5.6%
Fe	17.7%	4.9%	15.1%	19.8%	35.1%	30.5%	18.5%	15.5%	12.8%	8.9%	21.1%
Sr										2.0%	2.5%
Zr	8.3%	14.5%	11.6%	11.7%	5.1%	10.5%	5.3%	9.1%	10.2%	12.7%	14.3%
Nb	4.9%	2.4%	3.8%	3.3%	7.4%	3.2%	1.0%	1.2%	0.1%	2.6%	3.5%
Ba										4.1%	3.5%
La	4.1%	9.6%	5.9%	6.8%	4.5%	6.5%	2.1%	5.1%	5.0%	2.3%	4.0%
Ce	11.4%	8.7%	8.3%	9.2%	14.1%	7.1%	5.0%	4.9%	4.6%	0.0%	0.1%
Pr	14.3%	14.8%	13.1%	13.6%	16.9%	12.2%	10.6%	11.8%	9.4%	4.3%	5.1%
Nd	9.2%	11.7%	8.8%	10.3%	11.9%	8.1%	5.9%	8.2%	5.3%	5.0%	5.9%
Sm	8.0%	11.7%	9.6%	10.2%	9.1%	8.8%	6.4%	8.5%	7.0%	7.3%	8.0%
Eu	13.3%	14.6%	14.7%	15.1%	16.1%	12.6%	11.2%	11.3%	11.4%	8.7%	8.9%
Gd	13.1%	18.3%	15.1%	16.1%	13.3%	14.5%	12.5%	14.8%	13.7%	13.3%	14.8%
Tb	11.9%	17.0%	13.7%	14.2%	11.7%	12.2%	10.3%	12.8%	12.1%	11.0%	12.7%
Dy	10.6%	16.5%	13.5%	13.8%	9.9%	12.0%	9.6%	13.0%	11.5%	13.0%	14.3%
Ho	5.4%	12.0%	7.7%	8.7%	3.5%	5.3%	4.3%	7.7%	5.7%	5.5%	7.3%
Er	12.7%	19.2%	16.2%	17.3%	12.2%	15.1%	12.2%	14.9%	14.4%	17.3%	18.4%
Tm	4.9%	11.0%	7.1%	8.6%	2.7%	6.7%	4.1%	6.7%	5.3%	4.9%	6.1%
Yb	9.7%	14.5%	11.5%	13.3%	9.7%	10.3%	8.4%	10.5%	9.7%	10.3%	11.5%
Lu	6.0%	13.7%	9.5%	11.1%	5.0%	5.6%	5.4%	8.2%	6.8%	4.6%	7.6%
Hf	13.2%	19.2%	16.3%	17.4%	12.2%	15.5%	13.2%	15.5%	15.3%	18.4%	20.0%
Ta	11.7%	14.9%	11.4%	13.8%	14.0%	10.9%	9.9%	11.4%	8.2%	8.1%	8.8%



Supplementary Information References

- Anders, E., Grevesse, N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197–214.
- Barrat, J.-A. (2004) Determination of parental magmas of HED cumulates: The effects of interstitial melts. *Meteoritics & Planetary Science* 39, 1767–1779.
- Barrat, J.-A., Blichert-Toft, J., Gillet, P., Keller, F. (2000) The differentiation of eucrites: the role of in situ crystallization. *Meteoritics & Planetary Science* 35, 1087–1100.
- Barrat, J.-A., Greenwood, R.C., Verchovsky, A.B., Gillet, P., Bollinger, C., Langlade, J.A., Liorzou, C., Franchi, I.A. (2015) Crustal differentiation in the early solar system: Clues from the unique achondrite Northwest Africa 7325 (NWA 7325). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 168, 280–292.
- Barrat, J.-A., Greenwood, R., Keil, K., Rouget, M., Boesenberg, J., Zanda, B., Franchi, I. (2016a) The origin of aubrites: Evidence from lithophile trace element abundances and oxygen isotope compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 192, 29–48.
- Barrat, J.-A., Jambon, A., Yamaguchi, A., Bischoff, A., Rouget, M.-L., Liorzou, C. (2016b) Partial melting of a C-rich asteroid: Lithophile trace elements in ureilites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 194, 163–178.
- Bischoff, A., Horstmann, M., Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Pack, A., Herwartz, D., Ward, D., Vollmer, C., Decker, S. (2014) Trachyandesitic volcanism in the early solar system. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 12689–12692.
- Borg, L., Norman, M., Nyquist, L., Bogard, D., Snyder, G., Taylor, L., Lindstrom, M. (1999) Isotopic studies of ferroan anorthosite 62236: a young lunar crustal rock from a light rare-earth-element-depleted source. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2679–2691.
- Bouvier, A., Spivak-Birndorf, L.J., Brennecke, G.A., Wadhwa, M. (2011) New constraints on early Solar System chronology from Al–Mg and U–Pb isotope systematics in the unique basaltic achondrite Northwest Africa 2976. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5310–5323.
- Bouvier, A., Boyet, M. (2016) Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ¹⁴²Nd abundance. *Nature* 537, 399–402.
- Brown, S.M., Elkins-Tanton, L.T. (2009) Compositions of Mercury's earliest crust from magma ocean models. *Earth and Planetary Science Letters* 286, 446–455.
- Burkhardt, C., Dauphas, N., Tang, H., Fischer-Gödde, M., Qin, L., Chen, J.H., Rout, S.S., Pack, A., Heck, P.R., Papanastassiou, D.A. (2017) In search of the Earth-forming reservoir: Mineralogical, chemical, and isotopic characterizations of the ungrouped achondrite NWA 5363/NWA 5400 and selected chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 52, 807–826.
- Charlier, B., Grove, T.L., Namur, O., Holtz, F. (2018) Crystallization of the lunar magma ocean and the primordial mantle-crust differentiation of the Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 234, 50–69.
- Crozaz, G., Floss, C., Wadhwa, M. (2003) Chemical alteration and REE mobilization in meteorites from hot and cold deserts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4727–4741.
- Day, J.M., Ash, R.D., Liu, Y., Bellucci, J.J., Rumble III, D., McDonough, W.F., Walker, R.J., Taylor, L.A. (2009) Early formation of evolved asteroidal crust. *Nature* 457, 179–182.
- Dhaliwal, J.K., Day, J.M., Corder, C.A., Tait, K.T., Marti, K., Assayag, N., Cartigny, P., Rumble III, D., Taylor, L.A. (2017) Early metal-silicate differentiation during planetesimal formation revealed by acapulcoite and lodranite meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 216, 115–140.
- Dygert, N., Lin, J., Marshall, E.W., Kono, Y., Gardner, J.E. (2017) A low viscosity lunar magma ocean forms a stratified anorthitic flotation crust with mafic poor and rich units. *Geophysical Research Letters* 44, 11,282–11,291.
- Elardo, S.M., Draper, D.S., Shearer Jr, C.K. (2011) Lunar Magma Ocean crystallization revisited: Bulk composition, early cumulate mineralogy, and the source regions of the highlands Mg-suite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 3024–3045.
- Elkins-Tanton, L.T., Burgess, S., Yin, Q.-Z. (2011) The lunar magma ocean: Reconciling the solidification process with lunar petrology and geochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 304, 326–336.
- Ferdous, J., Brandon, A., Peslier, A., Pirotte, Z. (2017) Evaluating crustal contributions to enriched shergottites from the petrology, trace elements, and Rb–Sr and Sm–Nd isotope systematics of Northwest Africa 856. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 211, 280–306.
- Floss, C., James, O. B., McGee, J. J., & Crozaz, G. (1998) Lunar ferroan anorthosite petrogenesis: Clues from trace element distributions in FAN subgroups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1255–1283.
- Floss, C. (2000) Complexities on the acapulcoite–lodranite parent body: Evidence from trace element distributions in silicate minerals. *Meteoritics & Planetary Science* 35, 1073–1085.
- Floss, C., Crozaz, G., McKay, G., Mikouchi, T., Killgore, M. (2003) Petrogenesis of angrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4775–4789.
- Floss, C., Taylor, L.A., Promprated, P., Rumble III, D. (2005) Northwest Africa 011: A “eucritic” basalt from a non-eucrite parent body. *Meteoritics & Planetary Science* 40, 343–360.
- Gardner-Vandy, K.G., Lauretta, D.S., Greenwood, R.C., McCoy, T.J., Killgore, M., Franchi, I.A. (2012) The Tafassasset primitive achondrite: Insights into initial stages of planetary differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 85, 142–159.
- Goodrich, C.A., Kita, N.T., Yin, Q.-Z., Sanborn, M.E., Williams, C.D., Nakashima, D., Lane, M.D., Boyle, S. (2017) Petrogenesis and Provenance of Ungrouped Achondrite Northwest Africa 7325 from Petrology, Trace Elements, Oxygen, Chromium and Titanium Isotopes, and Mid-IR Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 203, 381–403.
- Guan, Y., Crozaz, G. (2001) Microdistributions and petrogenetic implications of rare earth elements in polymict ureilites. *Meteoritics & Planetary Science* 36, 1039–1056.
- Hibiya, Y., Archer, G.J., Tanaka, R., Sanborn, M.E., Sato, S., Iizuka, T., Ozawa, K., Walker, R.J., Yamaguchi, A., Yin, Q.-Z., Nakamura, T., Irving, A.J. (2019) The origin of the unique achondrite Northwest Africa 6704: Constraints from petrology, chemistry and Re–Os, O and Ti isotope systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 245, 597–627.
- Hofmann, A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 90, 297–314.
- Hubbard, N., Gast, P., Meyer, C., Nyquist, L., Shih, C., Wiesmann, H. (1971) Chemical composition of lunar anorthosites and their parent liquids. *Earth and Planetary Science Letters* 13, 71–75.
- Hsu, W., Crozaz, G. (1996) Mineral chemistry and the petrogenesis of eucrites: I. Noncumulate eucrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4571–4591.
- Hsu, W., Crozaz, G. (1997) Mineral chemistry and the petrogenesis of eucrites: II. Cumulate eucrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1293–1302.



- Hsu, W. (1998) Geochemical and petrographic studies of oldhamite, diopside, and roedderite in enstatite meteorites. *Meteoritics & Planetary Science* 33, 291–301.
- Hyde, B.C., Day, J.M., Tait, K.T., Ash, R.D., Holdsworth, D.W., Moser, D.E. (2014) Characterization of weathering and heterogeneous mineral phase distribution in brachinite Northwest Africa 4872. *Meteoritics & Planetary Science* 49, 1141–1156.
- Jochum, K. P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S. A., Haug, G. H., Andreae, M.O., Enzweiler, J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 40, 333–350.
- Jones, T.H. (1995) Experimental trace element partitioning. In: Ahrens, T.J. (Ed.) *Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constant, AGU Reference Shelf 3*, 83. American Geophysics Union, Washington DC, 73–104.
- Koefoed, P., Amelin, Y., Yin, Q.-Z., Wimpenny, J., Sanborn, M.E., Iizuka, T., Irving, A.J. (2016) U–Pb and Al–Mg systematics of the ungrouped achondrite Northwest Africa 7325. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 183, 31–45.
- Kong, P., Su, W., Li, X., Spettel, B., Palme, H., Tao, K. (2008) Geochemistry and origin of metal, olivine clasts, and matrix in the Dong Ujimqin Qi mesosiderite. *Meteoritics & Planetary Science* 43, 451–460.
- Lin, Y., Tronche, E.J., Steenstra, E.S., van Westrenen, W. (2016) Evidence for an early wet Moon from experimental crystallization of the lunar magma ocean. *Nature Geoscience* 10, 14–18.
- Martin, D., Nokes, R. (1989) A fluid-dynamical study of crystal settling in convecting magmas. *Journal of Petrology* 30, 1471–1500.
- Lodders, K. (1998) A survey of shergottite, nakhlite and chassigny meteorites whole rock compositions. *Meteoritics & Planetary Science* 33, A183–A190.
- Norman, M.D., Borg, L.E., Nyquist, L.E., Bogard, D.D. (2003) Chronology, geochemistry, and petrology of a ferroan noritic anorthosite clast from Descartes breccia 67215: Clues to the age, origin, structure, and impact history of the lunar crust. *Meteoritics & Planetary Science* 38, 645–661.
- Osborn, E.F. (1942) The system CaSiO₃-diopside-anorthite. *American Journal of Science* 240, 751–788.
- Palme, H., Spettel, B., Wänke, H., Bischoff, A., Stöffler, D. (1984) Early differentiation of the Moon: Evidence from trace elements in plagioclase. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 89, C3–C15.
- Papike, J.J., Fowler, G.W., Shearer, C.K., Layne, G.D. (1996) Ion microprobe investigation of plagioclase and orthopyroxene from lunar Mg-suite norites: Implications for calculating parental melt REE concentrations and for assessing postcrystallization REE redistribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3967–3978.
- Papike, J., Fowler, G., Shearer, C. (1997) Evolution of the lunar crust: SIMS study of plagioclase from ferroan anorthosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2343–2350.
- Patzner, A., Hill, D.H., Boynton, W.V. (2004) Evolution and classification of acapulcoites and lodranites from a chemical point of view. *Meteoritics & Planetary Science* 39, 61–85.
- Phinney, W., Morrison, D. (1990) Partition coefficients for calcic plagioclase: Implications for Archean anorthosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1639–1654.
- Shaw, D.M. (1970) Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 237–243.
- Schosnig, M., Hoffer, E. (1998) Compositional dependence of REE partitioning between diopside and melt at 1 atmosphere. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 133, 205–216.
- Snyder, G.A., Taylor, L.A., Neal, C.R. (1992) A chemical model for generating the sources of mare basalts: Combined equilibrium and fractional crystallization of the lunar magmasphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3809–3823.
- Spivak-Birndorf, L.J. et al. (2015) Geochemistry and chronology of the Bunburra Rockhole ungrouped achondrite. *Meteoritics & Planetary Science* 50, 958–975.
- Stelzner, T.H., Heide, K., Bischoff, A., Weber, D., Scherer, P., Schultz, L., Happel, M., Schrön, W., Neupert, U., Michel, R., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., Bonani, G., Haidas, I., Ivy-Ochs, S., Suter, M. (1999) An interdisciplinary study of weathering effects in ordinary chondrites from the Acfer region, Algeria. *Meteoritics & Planetary Science* 34, 787–794.
- Suckale, J., Elkins-Tanton, L.T., Sethian, J.A. (2012) Crystals stirred up: 2. Numerical insights into the formation of the earliest crust on the Moon. *Journal of Geophysical Research: Planets* 117, E08005.
- Swindle, T., Kring, D., Burkland, M., Hill, D., Boynton, W. (1998) Noble gases, bulk chemistry, and petrography of olivine-rich achondrites Eagles Nest and Lewis Cliff 88763: Comparison to brachinites. *Meteoritics & Planetary Science* 33, 31–48.
- Vander Kaaden, K.E., McCubbin, F.M. (2015) Exotic crust formation on Mercury: Consequences of a shallow, FeO-poor mantle. *Journal of Geophysical Research: Planets* 120, 195–209.
- Wadhwa, M., Shukolyukov, A., Davis, A., Lugmair, G., Mittlefehldt, D. (2003) Differentiation history of the mesosiderite parent body: Constraints from trace elements and manganese-chromium isotope systematics in Vaca Muerta silicate clasts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 5047–5069.
- Weber, I., Morlok, A., Bischoff, A., Hiesinger, H., Ward, D., Joy, K., Crowther, S., Jastrzebski, N., Gilmour, J., Clay, P. (2016) Cosmochemical and spectroscopic properties of Northwest Africa 7325—A consortium study. *Meteoritics & Planetary Science* 51, 3–30.
- Wheelock, M.M., Keil, K., Floss, C., Taylor, G.J., Crozaz, G. (1994) REE geochemistry of oldhamite-dominated clasts from the Norton County aubrite: Igneous origin of oldhamite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 449–458.
- Yamaguchi, A. et al. (2001) Post-crystallization reheating and partial melting of eucrite EET90020 by impact into the hot crust of asteroid 4Vesta~ 4.50 Ga ago. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3577–3599.
- Yang, J., Zhang, C., Miyahara, M., Tang, X., Gu, L., Lin, Y. (2019) Evidence for early impact on hot differentiated planetesimal from Al-rich micro-inclusions in ungrouped achondrite Northwest Africa 7325. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 258, 310–335.



2. Perspectives

Les achondrites des planétésimaux précoces montrent la diversité des roches crustales de ceux-ci. Les croûtes anorthositiques devraient être un élément commun à de nombreux planétésimaux accrétés dans le premier million d'années après les CAI. L'absence de ce type de croûtes dans les collections de météorites pose question et ouvre un débat sur la composition des briques élémentaires des planétésimaux. Comme discuté dans le chapitre 6, les premiers planétésimaux ont une composition relativement homogène en Nd qui tranche avec celle des chondrites non-carbonées. L'incorporation de ces objets dans les planètes a donc non seulement influencé la composition isotopique de ces derniers mais aussi leur composition chimique et notamment en éléments majeurs. Du point de vue des éléments majeurs, la Terre silicatée est enrichie en Al et Mg par rapport aux chondrites non carbonées (les chondrites carbonées sont plus riches en éléments réfractaires ; Figure 12). Les chondrites carbonées ne semblent cependant pas avoir constitué une partie majeure des briques élémentaires de la Terre. Ainsi cet enrichissement de l'enveloppe silicatée de la Terre, mais aussi de Mars et de la Lune doit être expliqué autrement. L'appauvrissement du manteau en Si a ainsi été expliqué par son incorporation dans le noyau sous des conditions réductrices. Morbidelli et al. (2020) interprètent l'appauvrissement des rapports Al/Si et Mg/Si dans les chondrites non-carbonées par rapport aux chondrites CI comme lié à l'histoire du réservoir. La condensation de phases réfractaires et la formation précoce de planétésimaux aurait appauvri le disque protoplanétaire interne et les chondrites s'étant formées plus tard montreraient ce déficit en Al/Si et Mg/Si. Ces auteurs montrent l'importance d'inclure des corps différenciés dans les briques élémentaires. De la même manière, Fitoussi et al. (2016) et Liebske et Khan (2019) utilisent les corps parents des angrites et des eucrites afin de reproduire les compositions de la Terre et de Mars.

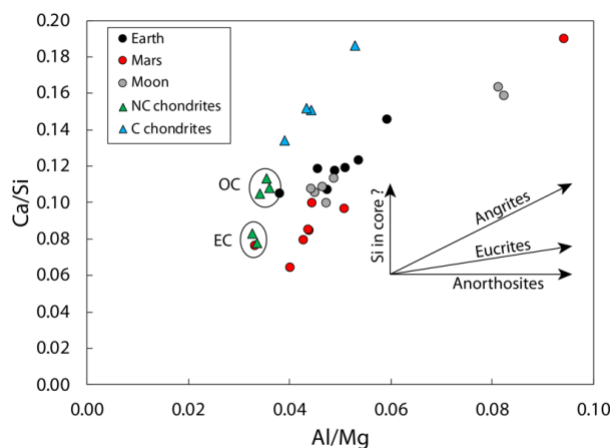


Figure 12 : Diagramme Al/MgCa/Si avec les différentes estimations des enveloppes silicatées de la Terre, Mars et la Lune (Terre : Ringwood et al., 1979 ; Jagoutz et al., 1979 ; Wänke et al., 1984 ; Palme et Nickel, 1985 ; McDonough et Sun, 1995 ; Allègre et al., 1995 ; Palme et O'Neill, 2014 ; Mars : Morgan et Anders, 1979 ; Sanloup et al., 1999 ; Ohtani et Kamaya, 1992 ; Wänke et Dreibus, 1994 ; Lodders et Fegley, 1997 ; Khan et Connolly, 2008 ; Taylor, 2013 ; Yoshizaki et McDonough, 2020 ; Lune : Taylor et Bence, 1975 ; Taylor, 1982 ; Wänke et Dreibus, 1982 ; Jones et Delano, 1989 ; O'Neill, 1991 ; Warren, 2005 ; Longhi et al., 2006 ; Chondrites : Wasson et Kalleyman, 1988).

L'histoire collisionnelle des planétésimaux est tout aussi importante du fait de la résistance plus faible enveloppes silicatées. Bottke et al. (2005) proposent par exemple que les météorites de fer sont des échantillons de corps parents formés dans le système solaire interne. La prépondérance des météorites de fer comme échantillons des planétésimaux précoces est peut-être liée à cette probabilité de destruction plus importantes des roches silicatées. L'érosion collisionnelle a notamment été invoquée par Boujibar et al. (2015) pour expliquer la composition de la Terre à partir d'un modèle de Terre à chondrites à enstatite, comme une alternative au modèle de Javoy et al. (2010). L'incorporation des croûtes différenciées aux briques élémentaires peut aussi produire des enrichissements en Al. On peut ainsi imaginer que les fragments des enveloppes silicatées des planétésimaux précoces ayant subi des collisions étant de plus petite taille que les fragments de noyau métalliques sont ainsi plus facilement accrétés dans le régime de « pebble accretion », et peuvent enrichir les planètes telluriques en éléments réfractaires (Figure 12).

Conclusions et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse s'intéressent aux compositions des matériaux du système solaire interne afin de mieux comprendre leurs variations isotopiques. Ils adressent la question de l'origine et de la distribution des hétérogénéités nucléosynthétiques dans le disque protoplanétaire. En parallèle de ces problématiques, la nature des enveloppes externes des premiers planétésimaux formés dans le disque protoplanétaire a été étudiée. Ces recherches permettent d'approfondir nos connaissances sur les anomalies nucléosynthétiques en Nd et notamment de raffiner la contribution relative des processus nucléosynthétiques sur l'isotope ^{142}Nd , également produit par désintégration radioactive du ^{146}Sm . La composition isotopique en Nd, Sm et Cr de différentes météorites a été analysée afin de répondre à ces problématiques.

Les chondrites sont les météorites les plus communes et n'ont pas subi de différenciation. Ainsi leur composition chimique reste proche de celle du système solaire dans son ensemble. Les plus primitives d'entre elles sont des agrégats de composants présents dans le disque protoplanétaire. Deux chondrites à enstatite de type EH3 et EL3 et une chondrite ordinaire de type L3.2 ont été choisies pour étudier la source des anomalies nucléosynthétiques dans la partie interne du disque protoplanétaire. Pour ce faire, les échantillons ont été dissous de manière séquentielle afin d'isoler chimiquement les composants et analyser leur composition isotopique. Cette étude montre que du point de vue des anomalies nucléosynthétiques en Nd, les chondrites sont constituées de deux composants. Le premier correspond à des carbures de silicium (SiC) présolaires ayant une composition très anormale correspondant au processus nucléosynthétique s (slow neutron capture) illustrant leur origine stellaire (étoiles de type AGB, ou Asymptotic Giant Branch). L'autre composant correspondant à la matière dans le disque protoplanétaire ayant une composition relativement uniforme en Nd, appauvrie en processus s par rapport aux météorites analysées en roche totale.

La présente étude permet de préciser la contribution nucléosynthétique sur le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des chondrites et de la Terre. Pour ce faire, la composition isotopique des leachates est préalablement corrigée de la contribution radiogénique pour étudier la proportion de l'isotope ^{142}Nd produite par le processus nucléosynthétique p (proton capture), mal contrainte à ce jour. Les régressions linéaires à travers les compositions isotopiques en Nd des leachates montrent que la contribution du processus p est négligeable et coïncide avec les estimations des modèles astrophysiques (2 à 4 %). La composition de la Terre pour le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est ainsi due à un excès de processus s par rapport à la plupart des chondrites. En effet, les chondrites à enstatite de type EL3 sont les seuls météorites ayant une composition isotopique en Nd indistinguable de celle de la Terre.

Conclusions et perspectives

L'analyse de la composition isotopique en Cr des leachates permet de mieux caractériser l'origine des compositions isotopiques en roche totale des chondrites pour un élément produit dans des environnements stellaires différents de celui des terres rares (REE). Les leachates de la chondrite ordinaire étudiée, couplés avec des données de la littérature permettent d'identifier deux pôles aux compositions isotopiques en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ différentes. L'un est enrichi en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ et pourrait correspondre à des oxydes présolaires riches en Cr découverts dans les chondrites carbonées, tandis que l'autre est appauvri en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ et serait de nature moins réfractaire. Les leachates des chondrites à enstatite EL3 et EH3 possèdent des compositions en $\epsilon^{54}\text{Cr}$ bien moins variables que les chondrites ordinaires. Les conditions très réduites de formation des chondrites à enstatite ($\Delta\text{IW} < 6$) ont certainement contribué à altérer les phases porteuses des anomalies en $\epsilon^{54}\text{Cr}$, instables dans ces conditions, tout en préservant les grains présolaires SiC, réduits, et porteurs des anomalies nucléosynthétiques en REE. Cette étude met en évidence l'importance de la composition du gaz et des conditions d'oxydoréduction dans le disque protoplanétaire pour la préservation des phases porteuses des anomalies nucléosynthétiques.

De nombreux planétésimaux étaient présents dans le système solaire avant l'accrétion des chondrites comme le montrent les datations des achondrites et des chondres avec les systématiques ^{182}Hf - ^{182}W et ^{26}Al - ^{26}Mg . Les achondrites sont ainsi d'autres cibles intéressantes pour évaluer la distribution de la composition isotopique en Nd des objets du système solaire interne. Les analyses reportées dans cette thèse montrent que plusieurs achondrites ont des compositions isotopiques relativement similaires malgré des environnements de formation très différents. De plus, les planètes et les chondrites du système solaire interne possèdent des anomalies nucléosynthétiques distinctes des achondrites. La distribution héliocentrique des anomalies nucléosynthétiques proposée pour les chondrites n'est pas valable pour les achondrites pour lesquelles aucune corrélation ne peut être établie avec des proxys comme la fugacité en oxygène. Les compositions isotopiques des achondrites et des planètes pourraient refléter une évolution temporelle des anomalies nucléosynthétiques dans le disque d'accrétion. Celle-ci serait causée par un traitement thermique des matériaux du disque protoplanétaire, produisant un enrichissement progressif en SiC réfractaire. Cette étude souligne l'importance de prendre en compte la composition des planétésimaux précoces, étant les premiers corps formés dans le disque protoplanétaire.

La différenciation des enveloppes silicatée et métalliques des planétésimaux est héritée du stade d'océan magmatique. Les corps formés très tôt lorsque ^{26}Al était encore abondant ont, au-delà d'une certaine taille, probablement connu un stade d'océan magmatique partiel ou global qui dans ce cas homogénéiserait leur composition isotopique. Les achondrites dans nos collections sont principalement de composition basaltique et issues de la fusion partielle de précurseurs de composition chondritique. L'achondrite non-groupée NWA 7325 et ses météorites paires (e.g. NWA 8486) présentent une composition chimique très particulière qui a tout d'abord été interprétée par certains auteurs comme un indice d'une différenciation multi-stades sur un planétésimal. L'étude de la composition chimique des minéraux (plagioclase et clinopyroxène) de NWA 8486 révèle des enrichissements en Sr et Eu très importants par rapport aux autres

éléments. Ces compositions peuvent être reproduites par la fusion d'une source contenant environ 80 % de plagioclase. Le mode de formation le plus probable pour une telle roche sur un planétésimal est par flottaison du plagioclase cristallisant dans un océan magmatique pour former une croûte à sa surface. Bien que le stade d'océan magmatique ait été commun dans les planétésimaux précoces, cette roche constitue l'unique indice de l'existence de croûte anorthositique en dehors de la Lune.

Il ressort de ces études que les compositions isotopiques reflètent l'hétérogénéité des composants du disque protoplanétaire et son évolution avec la formation des chondres et l'accrétion des planétésimaux et des planètes. Les études sur les anomalies nucléosynthétiques des météorites ont tendance à se focaliser sur les chondrites qui possèdent des compositions chimiques primitives et souvent comparées aux briques élémentaires des planètes. Les achondrites échantillonnent une diversité de corps bien plus importante que les chondrites et sont certainement plus à même de représenter la distribution spatiale et temporelle des anomalies nucléosynthétiques dans le disque protoplanétaire. Il est nécessaire d'intégrer les achondrites aux modèles du disque protoplanétaire, autant d'un point de vue de composition isotopique que chimique. En effet, la probabilité de l'incorporation de planétésimaux différenciés ou d'une partie de ceux-ci dans les planètes au cours de leur accrétion est élevée et peut affecter significativement leurs compositions élémentaires et isotopiques.

Malgré les avancées récentes sur la composition isotopique en Nd et Sm des chondrites, plusieurs points restent à explorer. En premier lieu, les chondrites à enstatite possèdent des compositions isotopiques variables qu'il serait nécessaire de préciser, notamment le sous-groupe EL (Boyet et al., 2018). De manière générale, les différents sous-groupes des chondrites sont assez mal explorés et nécessitent une meilleure caractérisation de leur composition isotopique en Nd. Les méthodes dynamiques d'analyse du Nd développées récemment permettent d'améliorer la précision et la reproductibilité des mesures (Garçon et al., 2018). Ces mesures seront réalisées prochainement sur un ensemble de chondrites variées pour enrichir la base de données des compositions isotopiques en Nd de haute précision.

La composition isotopique du Sm dans les chondrites est bien moins contrainte que celle du Nd. Comme détaillé dans le chapitre 4, l'étude de la contribution du processus p sur le ^{142}Nd nécessite des mesures de plus haute précision sur le rapport $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ afin de résoudre des éventuelles différences entre les chondrites, notamment les non-carbonées pour lesquelles aucune correction due aux CAI n'est nécessaire. La caractérisation de la composition isotopique en Sm des chondrites carbonées permettrait également de mieux comprendre l'effet des CAI sur les compositions en $^{144}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ des roches totales. La mesure de ce rapport est difficile à cause de la faible abondance de l'isotope ^{144}Sm (3%), mais pourrait être améliorée par l'analyse d'une plus grande quantité de Sm ou l'utilisation de méthodes d'analyse multi-statique ou dynamique.

Conclusions et perspectives

S'agissant des méthodes analytiques, des développements sur les méthodes de séparation chimiques pourraient faciliter l'étude des anomalies isotopiques de plusieurs éléments à partir d'une même aliquote de solution d'un échantillon. L'utilisation de résines spécifiques ouvre notamment des perspectives intéressantes et pourraient réduire le temps des procédures de purification des éléments. Les travaux de Pin et Gannoun (2019) et Pourmand et Dauphas (2010) sont tous particulièrement intéressants concernant les terres rares et d'autres éléments comme le Mo et le Zr. Les développements sur l'analyse de micro-quantités avec les amplificateurs $10^{13} \Omega$ et les sources de type cavité pour TIMS (e.g. Koorneef et al., 2015 ; Trinquier et al., 2019) permettront d'analyser de plus petits échantillons. Avec cela, nous serons capables de préciser notre compréhension des hétérogénéités des compositions isotopiques dans les chondrites et leurs composants et en particulier les CAI. Ces analyses permettraient de mieux appréhender les variations de composition isotopique des chondrites en roche totale et notamment la localisation et la composition des grains présolaires.

Bibliographie

A

Akram, W., Schönbächler, M., Bisterzo, S. et Gallino, R. (2015). Zirconium isotope evidence for the heterogeneous distribution of s-process materials in the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165, 484-500.

Akram, W., Schönbächler, M., Sprung, P. et Vogel, N. (2013). Zirconium-hafnium isotope evidence from meteorites for the decoupled synthesis of light and heavy neutron-rich nuclei. *The Astrophysical Journal*, 777(2), 169.

Albarède, F. (2009). Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature*, 461(7268), 1227-1233.

Allègre, C., Manhès, G. et Lewin, É. (2001). Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters*, 185(1-2), 49-69.

Allègre, Claude J, Poirier, J.-P., Humler, E. et Hofmann, A. W. (1995). The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134(3-4), 515-526.

Allègre, Claude Jean, Manhès, G. et Göpel, C. (1995). The age of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(8), 1445-1456.

Amari, S., Hoppe, P., Zinner, E. et Lewis, R. S. (1995). Trace-element concentrations in single circumstellar silicon carbide grains from the Murchison meteorite. *Meteoritics*, 30(6), 679-693.

Amari, S., Lewis, R. S. et Anders, E. (1994). Interstellar grains in meteorites: I. Isolation of SiC, graphite and diamond; size distributions of SiC and graphite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1), 459-470.

Amelin, Y. (2008a). The U–Pb systematics of angrite Sahara 99555. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19), 4874-4885.

Amelin, Y. (2008b). U–Pb ages of angrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1), 221-232.

Amelin, Y., Kaltenbach, A., Iizuka, T., Stirling, C. H., Ireland, T. R., Petaev, M. et Jacobsen, S. B. (2010). U–Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(3-4), 343-350.

Amelin, Y. et Krot, A. (2007). Pb isotopic age of the Allende chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(7-8), 1321-1335.

Amelin, Y., Krot, A. N., Hutcheon, I. D. et Ulyanov, A. A. (2002). Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science*, 297(5587), 1678-1683.

Andreasen, R. et Sharma, M. (2006). Solar nebula heterogeneity in p-process samarium and neodymium isotopes. *Science*, 314(5800), 806-809.

Arlandini, C., Kappeler, F., Wisshak, K., Gallino, R., Lugaro, M., Busso, M. et Straniero, O. (1999). Neutron Capture in Low-Mass Asymptotic Giant Branch Stars: Cross Sections and Abundance Signatures. *The Astrophysical Journal*, 525(2), 886-900.

Ávila, J. N., Ireland, T. R., Gyngard, F., Zinner, E., Mallmann, G., Lugaro, M., Holden, P. et Amari, S. (2013). Ba isotopic compositions in stardust SiC grains from the Murchison meteorite: Insights into the stellar origins of large SiC grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, 628-647.

B

Baker, J., Bizzarro, M., Wittig, N., Connelly, J. et Haack, H. (2005). Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. *Nature*, 436(7054), 1127-1131.

Barrat, J. A., Greenwood, R. C., Verchovsky, A. B., Gillet, P., Bollinger, C., Langlade, J. A., Liorzou, C. et Franchi, I. A. (2015). Crustal differentiation in the early solar system: Clues from the unique achondrite Northwest Africa 7325 (NWA 7325). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168, 280-292.

Bibliographie

- Beard, A. D., Downes, H. et Chaussidon, M. (2015). Petrology of a nonindigenous microgranitic clast in polymict ureilite EET 87720: Evidence for formation of evolved melt on an unknown parent body. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(9), 1613-1623.
- Becker, H. et Walker, R. J. (2003). Efficient mixing of the solar nebula from uniform Mo isotopic composition of meteorites. *Nature*, 425(6954), 152-155.
- Begemann, F., Ludwig, K., Lugmair, G., Min, K., Nyquist, L., Patchett, P., Renne, P., Shih, C.-Y., Villa, I. M. et Walker, R. (2001). Call for an improved set of decay constants for geochronological use. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1), 111-121.
- Benedix, G. K., Lauretta, D. S. et McCoy, T. J. (2005). Thermodynamic constraints on the formation conditions of winonaites and silicate-bearing IAB irons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(21), 5123-5131.
- Bermingham, K. R., Mezger, K., Scherer, E. E., Horan, M. F., Carlson, R. W., Upadhyay, D., Magna, T. et Pack, A. (2016). Barium isotope abundances in meteorites and their implications for early Solar System evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175, 282-298.
- Birck, J. L. (2001). The Precision and Sensitivity of Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS): An Overview of the Present Status. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(2-3), 253-259.
- Birck, Jean-Louis et Allègre, C. J. (1984). Chromium isotopic anomalies in Allende refractory inclusions. *Geophysical Research Letters*, 11(10), 943-946.
- Birck, Jean-Louis et Allègre, C. J. (1985). Evidence for the presence of ^{53}Mn in the early solar system. *Geophysical Research Letters*, 12(11), 745-748.
- Birck, J.-L. et Allegre, C. J. (1988). Manganese—chromium isotope systematics and the development of the early Solar System. *Nature*, 331(6157), 579-584.
- Birck, J.L., Rotaru, M. et Allegre, C. (1999). ^{53}Mn - ^{53}Cr evolution of the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23-24), 4111-4117.
- Bischoff, A., Horstmann, M., Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Pack, A., Herwartz, D., Ward, D., Vollmer, C. et Decker, S. (2014). Trachyandesitic volcanism in the early solar system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(35), 12689-12692.
- Bischoff, A., Horstmann, M., Pack, A., Laubenstein, M. et Haberer, S. (2010). Asteroid 2008 TC₃—Almahata Sitta: A spectacular breccia containing many different ureilitic and chondritic lithologies. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(10-11), 1638-1656.
- Bisterzo, S., Travaglio, C., Gallino, R., Wiescher, M. et Käppeler, F. (2014). Galactic chemical evolution and solar s-process abundances: Dependence on the ^{13}C -pocket structure. *The Astrophysical Journal*, 787(1), 10.
- Bizzarro, M., Baker, J. A., Haack, H. et Lundgaard, K. L. (2005). Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from ^{26}Al - ^{26}Mg chronometry. *The Astrophysical Journal Letters*, 632(1), L41.
- Blichert-Toft, J., Göpel, C., Chaussidon, M. et Albarède, F. (2020). Th/U variability in Allende chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 378-394.
- Bollard, J., Connelly, J. N., Whitehouse, M. J., Pringle, E. A., Bonal, L., Jørgensen, J. K., Nordlund, Å., Moynier, F. et Bizzarro, M. (2017). Early formation of planetary building blocks inferred from Pb isotopic ages of chondrules. *Science Advances*, 3(8), e1700407.
- Bollard, J., Kawasaki, N., Sakamoto, N., Olsen, M., Itoh, S., Larsen, K., Wielandt, D., Schiller, M., Connelly, J. N. et Yurimoto, H. (2019). Combined U-corrected Pb-Pb dating and ^{26}Al - ^{26}Mg systematics of individual chondrules—Evidence for a reduced initial abundance of ^{26}Al amongst inner Solar System chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 260, 62-83.
- Bonal, L., Bourot-Denise, M., Quirico, E., Montagnac, G. et Lewin, E. (2007). Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(6), 1605-1623.
- Bonal, L., Quirico, E., Flandinet, L. et Montagnac, G. (2016). Thermal history of type 3 chondrites from the Antarctic meteorite collection determined by Raman spectroscopy of their polyaromatic carbonaceous matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189, 312-337.
- Bonin, B. (2012). Extra-terrestrial igneous granites and related rocks: A review of their occurrence and petrogenesis. *Lithos*, 153, 3-24.
- Bonnand, P et Halliday, A. (2018). Oxidized conditions in iron meteorite parent bodies. *Nature Geoscience*, 11(6), 401-404.
- Bonnand, P., Israel, C., Boyet, M., Doucelance, R. et Auclair, D. (2019). Radiogenic and stable Ce isotope measurements by thermal ionisation mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(3), 504-516.

- Bonnand, P., Parkinson, I. J., James, R. H., Karjalainen, A.-M. et Fehr, M. A. (2011). Accurate and precise determination of stable Cr isotope compositions in carbonates by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(3), 528.
- Bonnand, Pierre, Williams, H., Parkinson, I., Wood, B. et Halliday, A. (2016). Stable chromium isotopic composition of meteorites and metal–silicate experiments: Implications for fractionation during core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 435, 14-21.
- Boss, A. P. et Ciesla, F. J. (2014). 2.3 - The Solar Nebula. Dans H. D. Holland et K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (p. 37-53). Elsevier.
- Bottke, W. F., Durda, D., Nesvorný, D., Jedicke, R., Morbidelli, A., Vokrouhlický, D. et Levison, H. (2005). The fossilized size distribution of the main asteroid belt. *Icarus*, 175(1), 111-140.
- Bottke, W. F., Nesvorný, D., Grimm, R. E., Morbidelli, A. et O'Brien, D. P. (2006). Iron meteorites as remnants of planetesimals formed in the terrestrial planet region. *Nature*, 439(7078), 821-824.
- Boujibar, A., Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Bouhifd, M. A. et Monteux, J. (2015). Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion. *Nature communications*, 6, 8295.
- Bourdon, B. et Fitoussi, C. (2020). Isotope fractionation during condensation and evaporation during planet formation processes. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(8), 1408-1423.
- Bouvier, A et Boyet, M. (2016). Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ^{142}Nd abundance. *Nature*, 537(7620), 399-402.
- Bouvier, Audrey, Verwoort, J. D. et 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 and Planetary Science Letters*, 273(1), 48-57.
- Bouvier, Audrey et Wadhwa, M. (2010). The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature geoscience*, 3(9), 637.
- Boyet, M., Bouvier, A., Frossard, P., Hammouda, T., Garçon, M. et Gannoun, A. (2018). Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 488, 68-78.
- Boyet, M. et Carlson, R. W. (2005). ^{142}Nd evidence for early (> 4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science*, 309(5734), 576-581.
- Boyet, M. et Carlson, R. W. (2006). A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1-2), 254-268.
- Boyet, M., Carlson, R. W. et Horan, M. (2010). Old Sm–Nd ages for cumulate eucrites and redetermination of the solar system initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ ratio. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1), 172-181.
- Boyet, M. et Gannoun, A. (2013). Nucleosynthetic Nd isotope anomalies in primitive enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 652-666.
- Brasser, R. et Mojzsis, S. J. (2020). The partitioning of the inner and outer Solar System by a structured protoplanetary disk. *Nature Astronomy*, 4(5), 492-499.
- Braukmüller, N., Wombacher, F., Funk, C. et Münker, C. (2019). Earth's volatile element depletion pattern inherited from a carbonaceous chondrite-like source. *Nature Geoscience*, 12(7), 564-568.
- Brearley, A. J. et Jones, R. H. (1998). Chondritic meteorites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 36(1), 3-01.
- Brennecka, G. A. et Wadhwa, M. (2012). Uranium isotope compositions of the basaltic angrite meteorites and the chronological implications for the early Solar System. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(24), 9299-9303.
- Brennecka, G., Weyer, S., Wadhwa, M., Janney, P., Zipfel, J. et Anbar, A. (2010). $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ variations in meteorites: Extant ^{247}Cm and implications for Pb–Pb dating. *Science*, 327(5964), 449-451.
- Brett, R. et Sato, M. (1984). Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1), 111-120.
- Budde, G., Burkhardt, C., Brennecka, G. A., Fischer-Gödde, M., Kruijer, T. S. et Kleine, T. (2016). Molybdenum isotopic evidence for the origin of chondrules and a distinct genetic heritage of carbonaceous and non-carbonaceous meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 454, 293-303.
- Budde, G., Burkhardt, C. et Kleine, T. (2019). Molybdenum isotopic evidence for the late accretion of outer Solar System material to Earth. *Nature Astronomy*, 3(8), 736-741.

Bibliographie

- Budde, G., Kleine, T., Kruijjer, T. S., Burkhardt, C. et Metzler, K. (2016). Tungsten isotopic constraints on the age and origin of chondrules. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(11), 2886-2891.
- Budde, G., Kruijjer, T. S. et Kleine, T. (2018). Hf-W chronology of CR chondrites: Implications for the timescales of chondrule formation and the distribution of ^{26}Al in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222, 284-304.
- Burbidge, E. M., Burbidge, G. R., Fowler, W. A. et Hoyle, F. (1957). Synthesis of the Elements in Stars. *Reviews of Modern Physics*, 29(4), 547-650.
- Burkhardt, C., Borg, L., Brennecke, G., Shollenberger, Q., Dauphas, N. et Kleine, T. (2016). A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ^{142}Nd composition. *Nature*, 537(7620), 394-398.
- Burkhardt, Christoph, Dauphas, N., Hans, U., Bourdon, B. et Kleine, T. (2019). Elemental and isotopic variability in solar system materials by mixing and processing of primordial disk reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 261, 145-170.
- Burkhardt, Christoph, Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., Zipfel, J., Friedrich, J. M. et Ebel, D. S. (2008). Hf-W mineral isochron for Ca, Al-rich inclusions: age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24), 6177-6197.
- Burkhardt, Christoph, Kleine, T., Dauphas, N. et Wieler, R. (2012a). Nucleosynthetic tungsten anomalies in acid leachates of the Murchison chondrite: implications for hafnium-tungsten chronometry. *The Astrophysical Journal*, 753(1), L6.
- Burkhardt, Christoph, Kleine, T., Dauphas, N. et Wieler, R. (2012b). Origin of isotopic heterogeneity in the solar nebula by thermal processing and mixing of nebular dust. *Earth and Planetary Science Letters*, 357-358, 298-307.
- Burkhardt, Christoph, Kleine, T., Oberli, F., Pack, A., Bourdon, B. et Wieler, R. (2011). Molybdenum isotope anomalies in meteorites: Constraints on solar nebula evolution and origin of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(3-4), 390-400.
- Burkhardt, Christoph et Schönbächler, M. (2015). Intrinsic W nucleosynthetic isotope variations in carbonaceous chondrites: Implications for W nucleosynthesis and nebular vs. parent body processing of presolar materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165, 361-375.
- Busemann, H., Alexander, M. O. et Nittler, L. R. (2007). Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(7-8), 1387-1416.
- Busso, M., Gallino, R. et Wasserburg, G. J. (1999). Nucleosynthesis in Asymptotic Giant Branch Stars: Relevance for Galactic Enrichment and Solar System Formation. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 37(1), 239-309.

C

- Cameron, A. G. W. (1957). Nuclear reactions in stars and nucleogenesis. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 69(408), 201-222.
- Carlson, Richard W, Boyet, M. et Horan, M. (2007). Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early earth differentiation. *Science*, 316(5828), 1175-1178.
- Carlson, R.W. (2014). 15.18 - Thermal Ionization Mass Spectrometry. Dans H. D. Holland et K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (p. 337-354). Elsevier.
- Cartier, C. et Wood, B. J. (2019). The role of reducing conditions in building Mercury. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, 15(1), 39-45.
- Cerrai, E. et Testa, C. (1963). Separation of rare earths by means of small columns of Kel-F supporting di(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 25(8), 1045-1050.
- Chabot, N. et Haack, H. (2006). Evolution of Asteroidal Cores. *Meteorites and the Early Solar System II*, 747-771.
- Chambers, J. E. et Wetherill, G. W. (1998). Making the Terrestrial Planets: N-Body Integrations of Planetary Embryos in Three Dimensions. *Icarus*, 136(2), 304-327.
- Chaussidon, M., Libourel, G. et Krot, A. N. (2008). Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(7), 1924-1938.
- Chaussidon, M., Liu, M., James, B. et Walter, M. (2015). Timing of nebula processes that shaped the precursors of the terrestrial planets. Dans *The Early Earth: Accretion and Differentiation* (p. 1-26). Wiley Online Library.

- Clayton, D. D. (1983). Discovery of s-process Nd in Allende residue. *The Astrophysical Journal*.
- Clayton, R. N., Mayeda, T. K. et Rubin, A. E. (1984). Oxygen isotopic compositions of enstatite chondrites and aubrites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 89(S01), C245-C249.
- Clayton, R. N., Onuma, N. et Mayeda, T. K. (1976). A classification of meteorites based on oxygen isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 30(1), 10-18.
- Collinet, M. et Grove, T. L. (2020a). Formation of primitive achondrites by partial melting of alkali-undepleted planetesimals in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Collinet, M. et Grove, T. L. (2020b). Widespread production of silica- and alkali-rich melts at the onset of planetesimal melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Connelly, J. N., Bizzarro, M., Krot, A. N., Nordlund, A., Wielandt, D. et Ivanova, M. A. (2012). The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science*, 338(6107), 651-655.
- Connelly, J., Schiller, M. et Bizzarro, M. (2019). Pb isotope evidence for rapid accretion and differentiation of planetary embryos. *Earth and Planetary Science Letters*, 525, 115722.
- Connelly, James Norman, Bizzarro, M., Thrane, K. et Baker, J. (2008). The Pb–Pb age of angrite SAH99555 revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19), 4813-4824.
- Connelly, J.N., Bollard, J. et Bizzarro, M. (2017). Pb–Pb chronometry and the early Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 201, 345-363.
- Copley, M. J. et Phipps, T. E. (1935). The Surface Ionization of Potassium on Tungsten. *Physical Review*, 48(12), 960-968.
- Craig, G., Hu, Z., Zhang, A., Lloyd, N. S., Bouman, C. et Schwieters, J. (2017). Thermo Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS with 10^{13} Ω amplifier technology. Thermo Fischer Scientific Technical Note 30396.
- Creech, J. B., Schaefer, B. F. et Turner, S. P. (2020). Application of 10^{13} Ω Amplifiers in Low-Signal Plasma-Source Isotope Ratio Measurements by MC-ICP-MS: A Case Study with Pt Isotopes. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(2), 223-229.
- Creech, J. et Moynier, F. (2019). Tin and zinc stable isotope characterisation of chondrites and implications for early Solar System evolution. *Chemical Geology*, 511, 81-90.

D

- Dauphas, N., Marty, B. et Reisberg, L. (2002). Molybdenum Evidence for Inherited Planetary Scale Isotope Heterogeneity of the Protosolar Nebula. *The Astrophysical Journal*, 565(1), 640-644.
- Dauphas, N., Remusat, L., Chen, J. H., Roskosz, M., Papanastassiou, D. A., Stodolna, J., Guan, Y., Ma, C. et Eiler, J. M. (2010). Neutron-rich chromium isotope anomalies in supernova nanoparticles. *The Astrophysical Journal*, 720(2), 1577-1591.
- Dauphas, Nicolas. (2017). The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature*, 541(7638), 521-524.
- Dauphas, Nicolas, Chen, J. H., Zhang, J., Papanastassiou, D. A., Davis, A. M. et Travaglio, C. (2014). Calcium-48 isotopic anomalies in bulk chondrites and achondrites: Evidence for a uniform isotopic reservoir in the inner protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters*, 407, 96-108.
- Davis, A. M. (2006). Volatile evolution and loss. *Meteorites and the early solar system II*, 1, 295-307.
- Davis, A. M. (2011). Stardust in meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(48), 19142-19146.
- Day, J. M. D., Ash, R. D., Liu, Y., Bellucci, J. J., Iii, D. R., McDonough, W. F., Walker, R. J. et Taylor, L. A. (2009). Early formation of evolved asteroidal crust. *Nature*, 457(7226), 179-182.
- de Laeter, J. R. (2001). *Applications of Inorganic Mass Spectrometry* (John Wiley&Sons Inc.).
- DeMeo, F. E. et Carry, B. (2014). Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature*, 505(7485), 629-634.
- Dempster, A. J. (1918). A new Method of Positive Ray Analysis. *Physical Review*, 11(4), 316-325.
- DePaolo, D. J. et Wasserburg, G. J. (1976). Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters*, 3(5), 249-252.

Dresser, M. J. (1968). The Saha-Langmuir Equation and its Application. *Journal of Applied Physics*, 39(1), 338-339.

E

Edge, R. et Ahrens, L. (1962). The determination of Sc, Y, Nd, Ce and La in silicate rocks by a combined cation exchange-spectrochemical method. *Analytica Chimica Acta*, 26, 355-362.

Ek, M., Hunt, A. C., Lugaro, M. et Schönbachler, M. (2020). The origin of s-process isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Nature Astronomy*, 4(3), 273-281.

El Goresy, A., Lin, Y., Miyahara, M., Gannoun, A., Boyet, M., Ohtani, E., Gillet, P., Tieloff, M., Simionovici, A. et Feng, L. (2017). Origin of EL3 chondrites: Evidence for variable C/O ratios during their course of formation—A state of the art scrutiny. *Meteoritics & Planetary Science*.

Elfers, B.-M., Sprung, P., Messling, N. et Münker, C. (2020). The combined Zr and Hf isotope inventory of bulk rock and sequentially leached chondrite samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270, 475-491.

Elfers, B.-M., Sprung, P., Pfeifer, M., Wombacher, F., Peters, S. T. M. et Münker, C. (2018). Variable distribution of s-process Hf and W isotope carriers in chondritic meteorites – Evidence from ¹⁷⁴Hf and ¹⁸⁰W. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239, 346-362.

Eugster, O., Tera, F., Burnett, D. S. et Wasserburg, G. J. (1970). Isotopic composition of gadolinium and neutron-capture effects in some meteorites. *Journal of Geophysical Research*, 75(14), 2753-2768.

F

Fagan, T. J., Krot, A. N. et Keil, K. (2000). Calcium-aluminum-rich inclusions in enstatite chondrites (I): Mineralogy and textures. *Meteoritics & Planetary Science*, 35(4), 771-781.

Fagan, T. J., McKeegan, K. D., Krot, A. N. et Keil, K. (2001). Calcium-aluminum-rich inclusions in enstatite chondrites (II): Oxygen isotopes. *Meteoritics & Planetary Science*, 36(2), 223-230.

Fehr, M. A., Rehkämper, M., Halliday, A. N., Schönbachler, M., Hattendorf, B. et Günther, D. (2006). Search for nucleosynthetic and radiogenic tellurium isotope anomalies in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13), 3436-3448.

Fehr, M. A., Rehkämper, M., Halliday, A. N., Wiechert, U., Hattendorf, B., Günther, D., Ono, S., Eigenbrode, J. L. et Rumble III, D. (2005). Tellurium isotopic composition of the early solar system—A search for effects resulting from stellar nucleosynthesis, ¹²⁶Sn decay, and mass-independent fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(21), 5099-5112.

Fischer-Gödde, M., Burkhardt, C., Kruijer, T. S. et Kleine, T. (2015). Ru isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168, 151-171.

Fischer-Gödde, M., Elfers, B.-M., Münker, C., Szilas, K., Maier, W. D., Messling, N., Morishita, T., Van Kranendonk, M. et Smithies, H. (2020). Ruthenium isotope vestige of Earth's pre-late-veener mantle preserved in Archaean rocks. *Nature*, 579(7798), 240-244.

Fischer-Gödde, M. et Kleine, T. (2017). Ruthenium isotopic evidence for an inner Solar System origin of the late veneer. *Nature*, 541(7638), 525-527.

Fitoussi, C., Bourdon, B. et Wang, X. (2016). The building blocks of Earth and Mars: A close genetic link. *Earth and Planetary Science Letters*, 434, 151-160.

Fricke, G. et Heilig, K. (2004). Nuclear charge radii.

Fritz, J. S. et Garralda, B. B. (1963). Cation-exchange separation of bivalent metal ions from rare earths. *Talanta*, 10(1), 91-95.

Frossard, P., Boyet, M., Bouvier, A., Hammouda, T. et Monteux, J. (2019). Evidence for anorthositic crust formed on an inner solar system planetesimal. *Geochemical Perspectives Letters*, 11, 28-32.

Fujii, T., Moynier, F. et Albarede, F. (2006). Nuclear field vs. nucleosynthetic effects as cause of isotopic anomalies in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 247(1-2), 1-9.

Fukai, R. et Yokoyama, T. (2017). Neodymium isotope heterogeneity of ordinary and carbonaceous chondrites and the origin of non-chondritic ¹⁴²Nd compositions in the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 474, 206-214.

Fukai, R. et Yokoyama, T. (2019a). Assessment of the secondary instrumental fractionation in TIMS: Implication for high-precision Nd isotope analysis of geological samples. *Geochemical Journal*, 53(5), 333-337.

Fukai, R. et Yokoyama, T. (2019b). Nucleosynthetic Sr–Nd Isotope Correlations in Chondrites: Evidence for Nebular Thermal Processing and Dust Transportation in the Early Solar System. *The Astrophysical Journal*, 879(2), 79.

Fukai, R., Yokoyama, T. et Kagami, S. (2017). Evaluation of the long-term fluctuation in isotope ratios measured by TIMS with the static, dynamic, and multistatic methods: A case study for Nd isotope measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 414, 1-7.

Fukami, Y. et Yokoyama, T. (2017). Tellurium isotope compositions in acid leach fractions of carbonaceous chondrites. *Geochemical Journal*, 51(1), 17-29.

G

Gallino, R., Arlandini, C., Busso, M., Lugaro, M., Travaglio, C., Straniero, O., Chieffi, A. et Limongi, M. (1998). Evolution and nucleosynthesis in low-mass asymptotic giant branch stars. II. Neutron capture and the s-process. *The Astrophysical Journal*, 497(1), 388.

Gannoun, A., Boyet, M., El Goresy, A. et Devouard, B. (2011). REE and actinide microdistribution in Sahara 97072 and ALHA77295 EH3 chondrites: A combined cosmochemical and petrologic investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(11), 3269-3289.

Gannoun, A., Boyet, M., Rizo, H. et El Goresy, A. (2011). ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(19), 7693-7697.

Garçon, M., Boyet, M., Carlson, R. W., Horan, M. F., Auclair, D. et Mock, T. D. (2018). Factors influencing the precision and accuracy of Nd isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 476, 493-514.

Gattacceca, J., Bonal, L., Sonzogni, C. et Longerey, J. (2020). CV chondrites: More than one parent body. *Earth and Planetary Science Letters*, 547, 116467.

Gerber, S., Burkhardt, C., Budde, G., Metzler, K. et Kleine, T. (2017). Mixing and Transport of Dust in the Early Solar Nebula as Inferred from Titanium Isotope Variations among Chondrules. *The Astrophysical Journal*, 841(1),

Girault, F., Perrier, F., Moreira, M., Zanda, B., Rochette, P. et Teitler, Y. (2017). Effective radium-226 concentration in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208, 198-219.

Goderis, S., Brandon, A. D., Mayer, B. et Humayun, M. (2017). Osmium isotopic homogeneity in the CK carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 216, 8-27.

Goldstein, J., Scott, E. et Chabot, N. (2009). Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. *Geochemistry*, 69(4), 293-325.

Gooding, J. L. (1989). Significance of terrestrial weathering effects in Antarctic meteorites. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*, 28, 93-98.

Goodrich, C. A., Kita, N. T., Yin, Q.-Z., Sanborn, M. E., Williams, C. D., Nakashima, D., Lane, M. D. et Boyle, S. (2017). Petrogenesis and Provenance of Ungrouped Achondrite Northwest Africa 7325 from Petrology, Trace Elements, Oxygen, Chromium and Titanium Isotopes, and Mid-IR Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 203, 381-403.

Göpel, C., Birck, J.-L., Galy, A., Barrat, J.-A. et Zanda, B. (2015). Mn–Cr systematics in primitive meteorites: Insights from mineral separation and partial dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156, 1-24.

Greenwood, R. C., Barrat, J.-A., Miller, M. F., Anand, M., Dauphas, N., Franchi, I. A., Sillard, P. et Starkey, N. A. (2018). Oxygen isotopic evidence for accretion of Earth's water before a high-energy Moon-forming giant impact. *Science advances*, 4(3), eaao5928.

Gregory, T., Luu, T.-H., Coath, C. D., Russell, S. S. et Elliott, T. (2020). Primordial formation of major silicates in a protoplanetary disc with homogeneous $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$. *Science Advances*, 6(11), eaay9626.

Grossman, J. N. et Brearley, A. J. (2005). The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(1), 87-122.

Grossman, L., Beckett, J. R., Fedkin, A. V., Simon, S. B. et Ciesla, F. J. (2008). Redox Conditions in the Solar Nebula: Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 68(1), 93-140.

Guan, Y., Huss, G. R. et Leshin, L. A. (2007). 60Fe–60Ni and 53Mn–53Cr isotopic systems in sulfides from unequilibrated enstatite chondrites. *Geochimica et cosmochimica acta*, 71(16), 4082-4091.

Guan, Y., Huss, G. R., MacPherson, G. J. et Wasserburg, G. J. (2000). Calcium-aluminum-rich inclusions from enstatite chondrites: Indigenous or foreign? *Science*, 289(5483), 1330-1333.

Guan, Y., McKeegan, K. D. et MacPherson, G. J. (2000). Oxygen isotopes in calcium–aluminum-rich inclusions from enstatite chondrites: new evidence for a single CAI source in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(3), 271-277.

H

Haba, M. K., Wotzlaw, J.-F., Lai, Y.-J., Yamaguchi, A. et Schönbächler, M. (2019). Mesosiderite formation on asteroid 4 Vesta by a hit-and-run collision. *Nature Geoscience*, 12(7), 510-515.

Halliday, A. N. (2014). 2.8 - The Origin and Earliest History of the Earth. Dans H. D. Holland et K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (p. 149-211). Elsevier.

Heck, P. R., Greer, J., Kööp, L., Trappitsch, R., Gyngard, F., Busemann, H., Maden, C., Ávila, J. N., Davis, A. M. et Wieler, R. (2020). Lifetimes of interstellar dust from cosmic ray exposure ages of presolar silicon carbide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(4), 1884-1889.

Hellmann, J. L., Hopp, T., Burkhardt, C. et Kleine, T. (2020). Origin of volatile element depletion among carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 549, 116508.

Hevey, P. J. et Sanders, I. S. (2006). A model for planetesimal meltdown by ²⁶Al and its implications for meteorite parent bodies. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(1), 95-106.

Hewins, R. H. (1997). Chondrules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 25(1), 61-83.

Hibiya, Y., Iizuka, T., Yamashita, K., Yoneda, S. et Yamakawa, A. (2019). Sequential Chemical Separation of Cr and Ti from a Single Digest for High-Precision Isotope Measurements of Planetary Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(1), 133-145.

Hidaka, H., Ohta, Y. et Yoneda, S. (2003). Nucleosynthetic components of the early solar system inferred from Ba isotopic compositions in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(3-4), 455-466.

Hidaka, H. et Yoneda, S. (2011). Diverse nucleosynthetic components in barium isotopes of carbonaceous chondrites: Incomplete mixing of s- and r-process isotopes and extinct ¹³⁵Cs in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13), 3687-3697.

Homma, K. A., Okuzumi, S., Nakamoto, T. et Ueda, Y. (2019). Rocky Planetesimal Formation Aided by Organics. *The Astrophysical Journal*, 877(2), 128.

Hoppe, P. et Ott, U. (1997). Mainstream silicon carbide grains from meteorites. *AIP Conference Proceedings*, 402(1), 27-58.

Horstmann, M., Humayun, M. et Bischoff, A. (2014). Clues to the origin of metal in Almahata Sitta EL and EH chondrites and implications for primitive E chondrite thermal histories. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140, 720-744.

Horwitz, E. P., McAlister, D. R. et Thakkar, A. H. (2008). Synergistic Enhancement of the Extraction of Trivalent Lanthanides and Actinides by Tetra-(n-Octyl)Diglycolamide from Chloride Media. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26(1), 12-24.

Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L. et Taylor, C. E. (1980). Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical Chemistry*, 52(14), 2283-2289.

Hubbard, A. et Ebel, D. S. (2018). Evaluating Non-Shock, Non-Collisional Models for Chondrule Formation. Dans Alexander N. Krot, H. C. Connolly Jr. et S. S. Russell (dir.), *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes* (p. 400-427). Cambridge University Press.

Huss, G. R. (1997). The survival of presolar grains in solar system bodies. *Astrophysical implications of the laboratory study of presolar materials*, St. Louis, Missouri (USA) (p. 721-748).

Huss, G. R. et Lewis, R. S. (1994). Noble gases in presolar diamonds II: Component abundances reflect thermal processing. *Meteoritics*, 29(6), 811-829.

Huss, G. R. et Lewis, R. S. (1995). Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(1), 115-160.

Huss, G. R., Rubin, A. E. et Grossman, J. N. (2006). Thermal metamorphism in chondrites. *Meteorites and the early solar system II*, 943, 567-586.

Hyung, E. et Jacobsen, S. B. (2020). The $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ variations in mantle-derived rocks provide constraints on the stirring rate of the mantle from the Hadean to the present. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(26), 14738-14744.

I

Ikeda, Y. (1992). An overview of the research consortium, "Antarctic carbonaceous chondrites with CI affinities, Yamato-86720, Yamato-82162, and Belgica-7904". *Antarctic Meteorite Research*, 5, 49.

Inghram, M. G. et Chupka, W. A. (1953). Surface ionization source using multiple filaments. *Review of Scientific Instruments*, 24(7), 518-520.

J

Jacobsen, B., Yin, Q., Moynier, F., Amelin, Y., Krot, A. N., Nagashima, K., Hutcheon, I. D. et Palme, H. (2008). ^{26}Al - ^{26}Mg and ^{207}Pb - ^{206}Pb systematics of Allende CAIs: canonical solar initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratio reinstated. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2), 353-364.

Jacobsen, S. B. et Wasserburg, G. J. (1984). Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(2), 137-150.

Jacquet, E., Alard, O. et Gounelle, M. (2015). The formation conditions of enstatite chondrites: Insights from trace element geochemistry of olivine-bearing chondrules in Sahara 97096 (EH 3). *Meteoritics & Planetary Science*, 50(9), 1624-1642.

Jacquet, E., Pignatale, F. C., Chaussidon, M. et Charnoz, S. (2019). Fingerprints of the Protosolar Cloud Collapse in the Solar System. II. Nucleosynthetic Anomalies in Meteorites. *The Astrophysical Journal*, 884(1), 32.

Jagoutz, E., Palme, H., Baddenhausen, H., Blum, K., Cendales, M., Dreibus, G., Spettel, B., Lorenz, V. et Wänke, H. (1979). The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* (vol. 10, p. 2031-2050).

Jakubowski, N., Prohaska, T., Rottmann, L. et Vanhaecke, F. (2011). Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry: Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(4), 693.

Javoy, M. (1995). The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters*, 22(16), 2219-2222.

Javoy, Marc, Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P. et Davaille, A. (2010). The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3), 259-268.

Johansen, A., Low, M.-M. M., Lacerda, P. et Bizzarro, M. (2015). Growth of asteroids, planetary embryos, and Kuiper belt objects by chondrule accretion. *Science Advances*, 1(3), e1500109.

Johnson, B. C., Ciesla, F. J., Dullemond, C. P. et Melosh, H. J. (2018). Formation of Chondrules by Planetesimal Collisions. Dans Alexander N. Krot, H. C. Connolly Jr. et S. S. Russell (dir.), *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes* (p. 343-360). Cambridge University Press.

Johnson, B. C., Sori, M. M. et Evans, A. J. (2020). Ferrovulcanism on metal worlds and the origin of pallasites. *Nature Astronomy*, 4(1), 41-44.

Johnson, J. A. (2019). Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements. *Science*, 363(6426), 474-478.

Jones, J. H. et Delano, J. W. (1989). A three-component model for the bulk composition of the moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2), 513-527.

K

Kadlag, Y., Becker, H. et Harbott, A. (2019). Cr isotopes in physically separated components of the Allende CV 3 and Murchison CM 2 chondrites: Implications for isotopic heterogeneity in the solar nebula and parent body processes. *Meteoritics & Planetary Science*, 54(9), 2116-2131.

Kama, M., Shorttle, O., Jermyn, A. S., Folsom, C. P., Furuya, K., Bergin, E. A., Walsh, C. et Keller, L. (2019). Abundant refractory sulfur in protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal*, 885(2), 114.

Kawasaki, N., Wada, S., Park, C., Sakamoto, N. et Yurimoto, H. (2020). Variations in initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratios among fine-grained Ca-Al-rich inclusions from reduced CV chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 279, 1-15.

Keil, K. (1968). Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research*, 73(22), 6945-6976.

Keil, K. (1989). Enstatite meteorites and their parent bodies. *Meteoritics*, 24(4), 195-208.

Keil, K. (2012). Angrites, a small but diverse suite of ancient, silica-undersaturated volcanic-plutonic mafic meteorites, and the history of their parent asteroid. *Geochemistry*, 72(3), 191-218.

Khan, A. et Connolly, J. A. D. (2008). Constraining the composition and thermal state of Mars from inversion of geophysical data. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 113(E7).

King, A. J., Bates, H. C., Krietsch, D., Busemann, H., Clay, P. L., Schofield, P. F. et Russell, S. S. (2019). The Yamato-type (CY) carbonaceous chondrite group: Analogues for the surface of asteroid Ryugu? *Geochemistry*, 79(4), 125531.

Kinoshita, N., Paul, M., Kashiv, Y., Collon, P., Deibel, C., DiGiovine, B., Greene, J., Henderson, D., Jiang, C. et Marley, S. (2012). A shorter ^{146}Sm half-life measured and implications for ^{146}Sm - ^{142}Nd chronology in the solar system. *Science*, 335(6076), 1614-1617.

Kita, N. T., Nagahara, H., Togashi, S. et Morishita, Y. (2000). A short duration of chondrule formation in the solar nebula: Evidence from ^{26}Al in Semarkona ferromagnesian chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(22), 3913-3922.

Kita, N. T. et Ushikubo, T. (2012). Evolution of protoplanetary disk inferred from ^{26}Al chronology of individual chondrules: Disk evolution and ^{26}Al chronology of chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(7), 1108-1119.

Kleine, T., Mezger, K., Münker, C., Palme, H. et Bischoff, A. (2004). ^{182}Hf - ^{182}W isotope systematics of chondrites, eucrites, and martian meteorites: Chronology of core formation and early mantle differentiation in Vesta and Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(13), 2935-2946.

Kleine, T., Münker, C., Mezger, K. et Palme, H. (2002). Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature*, 418(6901), 952-955.

Kleine, Thorsten, Mezger, K., Palme, H., Scherer, E. et Münker, C. (2005). Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies: Evidence from ^{182}Hf - ^{182}W in CAIs, metal-rich chondrites, and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24), 5805-5818.

Koefoed, P., Amelin, Y., Yin, Q.-Z., Wimpenny, J., Sanborn, M. E., Iizuka, T. et Irving, A. J. (2016). U-Pb and Al-Mg systematics of the ungrouped achondrite Northwest Africa 7325. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183, 31-45.

Kong, P., Mori, T. et Ebihara, M. (1997). Compositional continuity of enstatite chondrites and implications for heterogeneous accretion of the enstatite chondrite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(22), 4895-4914.

Koornneef, J. M., Nikogosian, I., van Bergen, M. J., Smeets, R., Bouman, C. et Davies, G. R. (2015). TIMS analysis of Sr and Nd isotopes in melt inclusions from Italian potassium-rich lavas using prototype $10^{13}\Omega$ amplifiers. *Chemical Geology*, 397, 14-23.

Krot, Alexander N., Nagashima, K., Libourel, G. et Miller, K. E. (2018). Multiple Mechanisms of Transient Heating Events in the Protoplanetary Disk: Evidence from Precursors of Chondrules and Igneous Ca, Al-Rich Inclusions. Dans Alexander N. Krot, H. C. Connolly Jr. et S. S. Russell (dir.), *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes* (p. 11-56). Cambridge University Press.

Krot, Alexander N., Petaev, M. I., Russell, S. S., Itoh, S., Fagan, T. J., Yurimoto, H., Chizmadia, L., Weisberg, M. K., Komatsu, M., Ulyanov, A. A. et Keil, K. (2004). Amoeboid olivine aggregates and related objects in carbonaceous chondrites: records of nebular and asteroid processes. *Geochemistry*, 64(3), 185-239.

Krot, A.N., Keil, K., Scott, E. R. D., Goodrich, C. A. et Weisberg, M. K. (2014). 1.1 - Classification of Meteorites and Their Genetic Relationships A2 - Holland, Heinrich D. Dans K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry* (Second Edition) (p. 1-63). Elsevier.

Kruijer, T. S., Burkhardt, C., Budde, G. et Kleine, T. (2017). Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201704461.

Kruijer, T. S., Fischer-Gödde, M., Kleine, T., Sprung, P., Leya, I. et Wieler, R. (2013). Neutron capture on Pt isotopes in iron meteorites and the Hf–W chronology of core formation in planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters*, 361, 162-172.

Kruijer, T. S., Kleine, T. et Borg, L. E. (2020). The great isotopic dichotomy of the early Solar System. *Nature Astronomy*, 4(1), 32-40.

Kruijer, T. S., Kleine, T., Fischer-Gödde, M., Burkhardt, C. et Wieler, R. (2014). Nucleosynthetic W isotope anomalies and the Hf–W chronometry of Ca–Al-rich inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 403, 317-327.

Kruijer, T., Touboul, M., Fischer-Gödde, M., Bermingham, K., Walker, R. et Kleine, T. (2014). Protracted core formation and rapid accretion of protoplanets. *Science*, 344(6188), 1150-1154.

L

Labidi, J., König, S., Kurzawa, T., Yierpan, A. et Schoenberg, R. (2018). The selenium isotopic variations in chondrites are mass-dependent; Implications for sulfide formation in the early solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, 481, 212-222.

Lambart, S., Koornneef, J. M., Millet, M.-A., Davies, G. R., Cook, M. et Lissenberg, C. J. (2019). Highly heterogeneous depleted mantle recorded in the lower oceanic crust. *Nature Geoscience*, 12(6), 482-486.

Langmuir, I. et Kingdon, K. (1925). Thermionic effects caused by vapours of alkali metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 107(741), 61-79.

Larimer, J. W. et Bartholomay, M. (1979). The role of carbon and oxygen in cosmic gases: Some applications to the chemistry and mineralogy of enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(9), 1455-1466.

Larimer, J. W. et Buseck, P. R. (1974). Equilibration temperatures in enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(3), 471-477.

Larsen, K. K., Trinquier, A., Paton, C., Schiller, M., Wielandt, D., Ivanova, M. A., Connelly, J. N., Nordlund, Å., Krot, A. N. et Bizzarro, M. (2011). Evidence for magnesium isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal*, 735(2), L37.

Lee, D.-C. et Halliday, A. N. (1996). Hf-W isotopic evidence for rapid accretion and differentiation in the early solar system. *Science*, 274(5294), 1876-1879.

Lee, D.-C. et Halliday, A. N. (1997). Core formation on Mars and differentiated asteroids. *Nature*, 388(6645), 854-857.

Lehner, S., Petaev, M., Zolotov, M. Y. et Buseck, P. (2013). Formation of niningerite by silicate sulfidation in EH3 enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101, 34-56.

Lehner, S. W., Buseck, P. R. et McDONOUGH, W. F. (2010). Origin of kamacite, schreibersite, and perryite in metal-sulfide nodules of the enstatite chondrite Sahara 97072 (EH3). *Meteoritics & Planetary Science*, 45(2), 289-303.

Leya, I., Schönbachler, M., Wiechert, U., Krähenbühl, U. et Halliday, A. N. (2008). Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3-4), 233-244.

Libourel, G. et Portail, M. (2018). Chondrules as direct thermochemical sensors of solar protoplanetary disk gas. *Science advances*, 4(7), eaar3321.

Liebske, C. et Khan, A. (2019). On the principal building blocks of Mars and Earth. *Icarus*, 322, 121-134.

Liu, N., Stephan, T., Cristallo, S., Gallino, R., Boehnke, P., Nittler, L. R., Alexander, C. M. O., Davis, A. M., Trappitsch, R., Pellin, M. J. et Dillmann, I. (2019). Presolar Silicon Carbide Grains of Types Y and Z: Their Molybdenum Isotopic Compositions and Stellar Origins. *The Astrophysical Journal*, 881(1), 28.

Lodders, K. et Fegley, B. (1997). An Oxygen Isotope Model for the Composition of Mars. *Icarus*, 126(2), 373-394.

Lodders, Katharina. (2003). Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2), 1220.

Bibliographie

- Lodders, Katharina et Fegley, B. (1993). Lanthanide and actinide chemistry at high C/O ratios in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(1-2), 125-145.
- Longhi, J. (2006). Petrogenesis of picritic mare magmas: Constraints on the extent of early lunar differentiation. A Special Issue Dedicated to Larry A. Haskin, 70(24), 5919-5934.
- Luck, J.-M., Othman, D. B. et Albarède, F. (2005). Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22), 5351-5363.
- Lugmair, G. et Galer, S. (1992). Age and isotopic relationships among the angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4), 1673-1694.
- Lugmair, G., Galer, S. et Carlson, R. (1991). Isotope systematics of cumulate Eucrite, EET-87520. *Meteoritics*, 26, 368.
- Lugmair, G., Shimamura, T., Lewis, R. et Anders, E. (1983). Samarium-146 in the early solar system: evidence from neodymium in the Allende meteorite. *science*, 222(4627), 1015-1018.
- Lugmair, G. et Shukolyukov, A. (1998). Early solar system timescales according to ⁵³Mn-⁵³Cr systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(16), 2863-2886.
- Lugmair, G. et Shukolyukov, A. (2001). The Leonard Award Address: Presented 2000 August 30, Chicago, Illinois, USA: Early solar system events and timescales. *Meteoritics & Planetary Science*, 36(8), 1017-1026.
- Lugmair, G. W., Scheinin, N. B. et Marti, K. (1975a). Search for extinct ¹⁴⁶Sm, 1. The isotopic abundance of ¹⁴²Nd in the Juvinas meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 27(1), 79-84.
- Lugmair, G. W., Scheinin, N. B. et Marti, K. (1975b). Sm-Nd age and history of Apollo 17 basalt 75075-Evidence for early differentiation of the lunar exterior. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* (vol. 6, p. 1419-1429).

M

- MacPherson, G. J. (2014). 1.3 - Calcium–Aluminum-Rich Inclusions in Chondritic Meteorites. Dans H. D. Holland et K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry* (Second Edition) (p. 139-179). Elsevier.
- Maden, C., Trinquier, A., Fauré, A.-L., Hubert, A., Pointurier, F., Rickli, J. et Bourdon, B. (2018). Design of a prototype thermal ionization cavity source intended for isotope ratio analysis. *International Journal of Mass Spectrometry*, 434, 70-80.
- Mah, J. et Brassier, R. (2021). Isotopically distinct terrestrial planets via local accretion. *Icarus*, 354, 114052.
- Mahan, B., Moynier, F., Siebert, J., Gueguen, B., Agranier, A., Pringle, E. A., Bollard, J., Connelly, J. N. et Bizzarro, M. (2018). Volatile element evolution of chondrules through time. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(34), 8547-8552.
- Marks, N., Borg, L., Hutcheon, I., Jacobsen, B. et Clayton, R. (2014). Samarium–neodymium chronology and rubidium–strontium systematics of an Allende calcium–aluminum-rich inclusion with implications for ¹⁴⁶Sm half-life. *Earth and Planetary Science Letters*, 405, 15-24.
- Marrocchi, Y., Bonal, L., Gattacceca, J., Piani, L., Beck, P., Greenwood, R., Eschrig, J., Basque, A., Nuccio, P. M. et Martin, F. F. (2020). The Piancaldoli meteorite: A forgotten primitive LL3.10 ordinary chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, 55(8).
- Marrocchi, Y., Villeneuve, J., Batanova, V., Piani, L. et Jacquet, E. (2018). Oxygen isotopic diversity of chondrule precursors and the nebular origin of chondrules. *Earth and Planetary Science Letters*, 496, 132-141.
- Marrocchi, Y., Villeneuve, J., Jacquet, E., Piralla, M. et Chaussidon, M. (2019). Rapid condensation of the first Solar System solids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(47), 23461-23466.
- Martin, A. J. et Synge, R. L. (1941). A new form of chromatogram employing two liquid phases: A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins. *Biochemical Journal*, 35(12), 1358-1368.
- Mason, B. H. (1962). The classification of chondritic meteorites. *American Museum novitates*; no. 2085.
- Massart, D. L. et Hoste, J. (1963). La séparation Lu-Yb-Tm sur échangeur de cations par l'α-hiba. *Analytica Chimica Acta*, 28, 378-382.
- Mattauch, J. et Herzog, R. (1934). Über einen neuen Massenspektrographen. *Zeitschrift für Physik*, 89(11-12), 786-795.

- Mayer, S. W. et Tompkins, E. R. (1947). Ion Exchange as a Separations Method. IV. A Theoretical Analysis of the Column Separations Process. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2866-2874.
- McDonough, W. F. et Sun, S.-S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120(3-4), 223-253.
- McKeegan, K. D., Leshin, L. A., Russell, S. S. et MacPherson, G. J. (1998). Oxygen isotopic abundances in calcium-aluminum-rich inclusions from ordinary chondrites: Implications for nebular heterogeneity. *Science*, 280(5362), 414-418.
- McSween, H. Y., Binzel, R. P., De Sanctis, M. C., Ammannito, E., Prettyman, T. H., Beck, A. W., Reddy, V., Le Corre, L., Gaffey, M. J. et McCord, T. B. (2013). Dawn; the Vesta–HED connection; and the geologic context for eucrites, diogenites, and howardites. *Meteoritics & Planetary Science*, 48(11), 2090-2104.
- Meech, K. et Raymond, S. N. (2020). Origin of Earth's Water: Sources and Constraints. *Planetary Astrobiology*, 325.
- Meissner, F., Schmidt-Ott, W.-D. et Ziegeler, L. (1987). Half-life and α -ray energy of ^{146}Sm . *Zeitschrift für Physik A Atomic Nuclei*, 327(2), 171-174.
- Merle, R., Amelin, Y., Yin, Q.-Z., Huyskens, M. H., Sanborn, M. E., Nagashima, K., Yamashita, K., Ireland, T. R., Krot, A. N. et Sieber, M. J. (2020). Exploring the efficiency of stepwise dissolution in removal of stubborn non-radiogenic Pb in chondrule U-Pb dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 277, 1-20.
- Meyer, B. S. (1994). The r-, s-, and p-processes in nucleosynthesis. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 32(1), 153-190.
- Mezger, K., Schönbächler, M. et Bouvier, A. (2020). Accretion of the Earth—Missing Components? *Space Science Reviews*, 216(2), 27.
- Mittlefehldt, David W., McCoy, T. J., Goodrich, C. A. et Kracher, A. (1998). Non-chondritic meteorites from asteroidal bodies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 36(1), 4-01.
- Mittlefehldt, David W., Rubin, A. E. et Davis, A. M. (1992). Mesosiderite clasts with the most extreme positive europium anomalies among solar system rocks. *Science*, 257(5073), 1096-1099.
- Mittlefehldt, D.W. (2014). 1.6 - Achondrites. Dans H. D. Holland et K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (p. 235-266). Elsevier.
- Morbidelli, A., Libourel, G., Palme, H., Jacobson, S. A. et Rubie, D. C. (2020). Subsolar Al/Si and Mg/Si ratios of non-carbonaceous chondrites reveal planetesimal formation during early condensation in the protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters*, 538, 116220.
- Morbidelli, Alessandro, Bottke, W. F., Nesvorný, D. et Levison, H. F. (2009). Asteroids were born big. *Icarus*, 204(2), 558-573.
- Morbidelli, Alessandro et Raymond, S. N. (2016). Challenges in planet formation. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121(10), 1962-1980.
- Morgan, J. W. et Anders, E. (1979). Chemical composition of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(10), 1601-1610.
- Morris, M. A. et Boley, A. C. (2018). Formation of Chondrules by Shock Waves. Dans Alexander N. Krot, H. C. Connolly Jr. et S. S. Russell (dir.), *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes* (p. 375-399). Cambridge University Press.
- Mougel, B., Moynier, F. et Göpel, C. (2018). Chromium isotopic homogeneity between the Moon, the Earth, and enstatite chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 481, 1-8. [10.1016/j.epsl.2017.10.018](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.10.018)
- Moynier, Frédéric, Blichert-Toft, J., Telouk, P., Luck, J.-M. et Albarède, F. (2007). Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in chondrites and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4365-4379.
- Moynier, Frederic, Dauphas, N. et Podosek, F. A. (2009). A search for ^{70}Zn anomalies in meteorites. *The Astrophysical Journal Letters*, 700(2), L92.
- Münker, C., Weyer, S., Scherer, E. et Mezger, K. (2001). Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(12).

N

Newman, K. (2012). Effects of the sampling interface in MC-ICP-MS: Relative elemental sensitivities and non-linear mass dependent fractionation of Nd isotopes. *J. Anal. At. Spectrom.*, 27(1), 63-70.

Nguyen, A. N. et Zinner, E. (2004). Discovery of Ancient Silicate Stardust in a Meteorite. *Science*, 303(5663), 1496-1499.

Nier, A. O. (1940). A Mass Spectrometer for Routine Isotope Abundance Measurements. *Review of Scientific Instruments*, 11(7), 212-216.

Nier, A. O. (1947). A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Review of Scientific Instruments*, 18(6), 398-411.

Nier, A. O. (1989). Some reminiscences of mass spectrometry and the Manhattan Project. *Journal of Chemical Education*, 66(5), 385.

Nittler, L. R., Alexander, C. M. O., Liu, N. et Wang, J. (2018). Extremely ^{54}Cr - and ^{50}Ti -rich Presolar Oxide Grains in a Primitive Meteorite: Formation in Rare Types of Supernovae and Implications for the Astrophysical Context of Solar System Birth. *The Astrophysical Journal*, 856(2), L24.

Notsu, K. et Mabuchi, H. (1975). The samarium-neodymium chronology of chondrites. *Geochemical Journal*, 9(2), 97-106.

Notsu, K., Mabuchi, H., Yoshioka, O., Matsuda, J. et Ozima, M. (1973). Evidence of the extinct nuclide ^{146}Sm in "Juvinas" achondrite. *Earth and Planetary Science Letters*, 19(1), 29-36.

Nyquist, L. E., Bansal, B., Wiesmann, H. et Shih, C.-Y. (1994). Neodymium, strontium and chromium isotopic studies of the LEW86010 and Angra dos Reis meteorites and the chronology of the angrite parent body. *Meteoritics*, 29(6), 872-885.

Nyquist, Laurence E, Kleine, T., Shih, C.-Y. et Reese, Y. D. (2009). The distribution of short-lived radioisotopes in the early solar system and the chronology of asteroid accretion, differentiation, and secondary mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(17), 5115-5136.

Nyquist, L.E, Bogard, D. D., Wiesmann, H., Bansal, B. M., Shih, C.-Y. et Morris, R. M. (1990). Age of a eucrite clast from the Bholghati howardite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(8), 2195-2206.

O

Ohm, G. S. (1827). *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet*. TH Riemann.

Ohtani, E. et Kamaya, N. (1992). The geochemical model of Mars: An estimation from the high pressure experiments. *Geophysical Research Letters*, 19(22), 2239-2242.

Okuzumi, S. (2009). Electric charging of dust aggregates and its effect on dust coagulation in protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal*, 698(2), 1122.

Okuzumi, S., Tanaka, H., Kobayashi, H. et Wada, K. (2012). Rapid coagulation of porous dust aggregates outside the snow line: A pathway to successful icy planetesimal formation. *The Astrophysical Journal*, 752(2), 106.

Olesik, J. W. (2014). 15.17 - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers - Holland, Heinrich D. Dans K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (p. 309-336). Elsevier.

Olsen, M. B., Wielandt, D., Schiller, M., Van Kooten, E. M. M. E. et Bizzarro, M. (2016). Magnesium and ^{54}Cr isotope compositions of carbonaceous chondrite chondrules – Insights into early disk processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 118-138.

P

Palme, H., Lodders, K. et Jones, A. (2014). 2.2 - Solar System Abundances of the Elements - Holland, Heinrich D. Dans K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (p. 15-36). Elsevier.

Palme, H. et Nickel, K. G. (1985). Ca/Al ratio and composition of the Earth's upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(10), 2123-2132.

- Palme, H. et O'Neill, H. (2014). Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. Planets, Asteroids, Comets and The Solar System, Volume 2 of Treatise on Geochemistry . Edited by Andrew M. Davis.
- Papanastassiou, D. et Brigham, C. (1989). The identification of meteorite inclusions with isotope anomalies. *The Astrophysical Journal*, 338, L37-L40.
- Pape, J., Mezger, K., Bouvier, A.-S. et Baumgartner, L. P. (2019). Time and duration of chondrule formation: Constraints from ^{26}Al - ^{26}Mg ages of individual chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, 416-436.
- Paszun, D. et Dominik, C. (2009). Collisional evolution of dust aggregates. From compaction to catastrophic destruction. *Astronomy & Astrophysics*, 507(2), 1023-1040.
- Paton, C., Schiller, M. et Bizzarro, M. (2013). Identification of an ^{84}Sr -depleted carrier in primitive meteorites and implications for thermal processing in the solar protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal*, 763(2), L40.
- Patzert, A., Hill, D. H., Boynton, W. V., Franke, L., Schultz, L., Jull, A. J. T., McHargue, L. R. et Franchi, I. A. (2002). Itqiy: A study of noble gases and oxygen isotopes including its terrestrial age and a comparison with Zaklodzie. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(6), 823-833.
- Peters, S. T., Münker, C., Pfeifer, M., Elfers, B.-M. et Sprung, P. (2017). Distribution of p-process ^{174}Hf in early solar system materials and the origin of nucleosynthetic Hf and W isotope anomalies in Ca–Al rich inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 459, 70-79.
- Petit, M., Birck, J.-L., Luu, T. H. et Gounelle, M. (2011). The chromium isotopic composition of the ungrouped carbonaceous chondrite Tagish Lake. *The Astrophysical Journal*, 736(1), 23.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Libourel, G. et Tissandier, L. (2016). Magmatic sulfides in the porphyritic chondrules of EH enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195, 84-99.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Rigaudier, T., Vacher, L. G., Thomassin, D. et Marty, B. (2020). Earth's water may have been inherited from material similar to enstatite chondrite meteorites. *Science*, 369(6507), 1110-1113.
- Pignatelli, F. C., Jacquet, E., Chaussidon, M. et Charnoz, S. (2019). Fingerprints of the Protosolar Cloud Collapse in the Solar System. I. Distribution of Presolar Short-lived ^{26}Al . *The Astrophysical Journal*, 884(1), 31.
- Pin, C. et Rodriguez, J. (2014). 15.8 - Separation Methods Based on Liquid–Liquid Extraction, Extraction Chromatography, and Other Miscellaneous Solid Phase Extraction Processes. Dans H. D. Holland et K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (p. 147-170). Elsevier.
- Pin, C. et Zalduegui, J. F. S. (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(1-2), 79-89.
- Pin, Christian et Gannoun, A. (2019). Miniaturized, rapid separation of neodymium from ultramafic and chondritic samples prior to high precision measurements of $^{142,143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios by TIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(10), 2136-2146.
- Podosek, F. A., Ott, U., Brannon, J. C., Neal, C. R., Bernatowicz, T. J., Swan, P. et Mahan, S. E. (1997). Thoroughly anomalous chromium in Orgueil. *Meteoritics & Planetary Science*, 32(5), 617-627.
- Poole, G. M., Rehkämper, M., Coles, B. J., Goldberg, T. et Smith, C. L. (2017). Nucleosynthetic molybdenum isotope anomalies in iron meteorites – new evidence for thermal processing of solar nebula material. *Earth and Planetary Science Letters*, 473, 215-226.
- Pourmand, A. et Dauphas, N. (2010). Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry. *Talanta*, 81(3), 741-753.
- Pourmand, A., Dauphas, N. et Ireland, T. J. (2012). A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology*, 291, 38-54.
- Powell, J. E. (1979). Separation chemistry. *Handbook on the Physics and chemistry of rare earths*, 3, 81-109.
- Pringle, E. A., Moynier, F., Beck, P., Paniello, R. et Hezel, D. C. (2017). The origin of volatile element depletion in early solar system material: Clues from Zn isotopes in chondrules. *Earth and Planetary Science Letters*, 468, 62-71.
- Prinzhofer, A., Papanastassiou, D. A. et Wasserburg, G. J. (1992). Samarium-neodymium evolution of meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(2), 797-815.

Q

Qin, L., Nittler, L. R., Alexander, C. M. O., Wang, J., Stadermann, F. J. et Carlson, R. W. (2011). Extreme ^{54}Cr -rich nano-oxides in the CI chondrite Orgueil – Implication for a late supernova injection into the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2), 629-644.

Qin, Liping, Alexander, C. M. O., Carlson, R. W., Horan, M. F. et Yokoyama, T. (2010). Contributors to chromium isotope variation of meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3), 1122-1145.

Qin, Liping, Carlson, R. W. et Alexander, C. M. (2011). Correlated nucleosynthetic isotopic variability in Cr, Sr, Ba, Sm, Nd and Hf in Murchison and QUE 97008. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(24), 7806-7828.

Quirico, E., Bourot-Denise, M., Robin, C., Montagnac, G. et Beck, P. (2011). A reappraisal of the metamorphic history of EH3 and EL3 enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(11), 3088-3102.

Quirico, E., Raynal, P. et Bourot-Denise, M. (2003). Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 38(5), 795-811.

Quitté, G., Birck, J.-L. et Allègre, C. J. (2000). ^{182}Hf - ^{182}W systematics in eucrites: the puzzle of iron segregation in the early solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(1), 83-94.

R

Rankama, K. (1956). *Isotope geology*. Pergamon.

Rankenburg, K., Brandon, A. et Neal, C. (2006). Neodymium isotope evidence for a chondritic composition of the Moon. *Science*, 312(5778), 1369-1372.

Rauscher, T., Dauphas, N., Dillmann, I., Fröhlich, C., Fülöp, Z. et Gyürky, G. (2013). Constraining the astrophysical origin of the p-nuclei through nuclear physics and meteoritic data. *Reports on progress in physics*, 76(6), 066201.

Raymond, S. N. et Izidoro, A. (2017). Origin of water in the inner Solar System: Planetesimals scattered inward during Jupiter and Saturn's rapid gas accretion. *Icarus*, 297, 134-148.

Regelous, M., Elliott, T. et Coath, C. D. (2008). Nickel isotope heterogeneity in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2), 330-338.

Rehkämper, M., Gärtner, M., Galer, S. J. G. et Goldstein, S. L. (1996). Separation of Ce from other rare-earth elements with application to Sm-Nd and La-Ce chronometry. *Chemical Geology*, 129(3-4), 201-208.

Reimink, J. R., Carlson, R. W. et Mock, T. D. (2020). A cavity ion source for high-ionization efficiency neodymium isotope-ratio analyses in the geosciences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10.1039/D0JA00228C.

Reisberg, L., Dauphas, N., Luguet, A., Pearson, D. G., Gallino, R. et Zimmermann, C. (2009). Nucleosynthetic osmium isotope anomalies in acid leachates of the Murchison meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(3-4), 334-344.

Render, J., Fischer-Gödde, M., Burkhardt, C. et Kleine, T. (2017). The cosmic molybdenum-neodymium isotope correlation and the building material of the Earth. *Geochemical Perspectives Letters*, 170-178.

Ricard, Y., Bercovici, D. et Albarède, F. (2017). Thermal evolution of planetesimals during accretion. *Icarus*, 285, 103-117.

Richard, P., Shimizu, N. et Allègre, C. J. (1976). $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(2), 269-278.

Ringwood, A. (1979). *Composition and origin of the Earth. The Earth: its origin, structure and evolution*, 1-54.

Rotaru, M., Birck, J. L. et Allègre, C. J. (1992). Clues to early solar system history from chromium isotopes in carbonaceous chondrites. *Nature*, 358(6386), 465-470.

Roth, A. S. G., Scherer, E. E., Maden, C., Mezger, K. et Bourdon, B. (2014). Revisiting the ^{142}Nd deficits in the 1.48 Ga Khariar alkaline rocks, India. *Chemical Geology*, 386, 238-248.

Rudraswami, N., Goswami, J., Chattopadhyay, B., Sengupta, S. et Thapliyal, A. (2008). ^{26}Al records in chondrules from unequilibrated ordinary chondrites: II. Duration of chondrule formation and parent body thermal metamorphism. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(1-2), 93-102.

Russell, S. S., Srinivasan, G., Huss, G., Wasserburg, G. et MacPherson, G. (1996). Evidence for widespread ^{26}Al in the solar nebula and constraints for nebula time scales. *Science*, 273(5276), 757-762.

Ruzicka, A., Grossman, J., Bouvier, A., Herd, C. D. et Agee, C. B. (2015). The meteoritical bulletin, No. 102. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(9), 1662-1662.

S

Saji, N. S., Wielandt, D., Holst, J. C. et Bizzarro, M. (2020). Solar system Nd isotope heterogeneity: Insights into nucleosynthetic components and protoplanetary disk evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 281, 135-148.

Saji, N. S., Wielandt, D., Paton, C. et Bizzarro, M. (2016). Ultra-high-precision Nd-isotope measurements of geological materials by MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(7), 1490-1504.

Sakuma, K., Hidaka, H. et Yoneda, S. (2018). Isotopic and Chemical Evidence for Primitive Aqueous Alteration in the Tagish Lake Meteorite. *The Astrophysical Journal*, 853(1), 92.

Sanborn, M. E., Carlson, R. W. et Wadhwa, M. (2015). $^{147,146}\text{Sm}$ – $^{143,142}\text{Nd}$, ^{176}Lu – ^{176}Hf , and ^{87}Rb – ^{87}Sr systematics in the angrites: implications for chronology and processes on the angrite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 171, 80-99.

Sanders, I. S. et Scott, E. R. D. (2018). Making Chondrules by Splashing Molten Planetesimals: The Dirty Impact Plume Model. Dans Alexander N. Krot, H. C. Connolly Jr. et S. S. Russell (dir.), *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes* (p. 361-374). Cambridge University Press.

Sanloup, C., Jambon, A. et Gillet, P. (1999). A simple chondritic model of Mars. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 112(1), 43-54.

Savina, M. R., Pellin, M. J., Tripa, C. E., Veryovkin, I. V., Calaway, W. F. et Davis, A. M. (2003). Analyzing individual presolar grains with CHARISMA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(17), 3215-3225.

Schiller, M., Bizzarro, M. et Fernandes, V. A. (2018). Isotopic evolution of the protoplanetary disk and the building blocks of Earth and the Moon. *Nature*, 555(7697), 507-510.

Schiller, M., Bizzarro, M. et Siebert, J. (2020). Iron isotope evidence for very rapid accretion and differentiation of the proto-Earth. *Science Advances*, 6(7), eaay7604.

Schiller, M., Paton, C. et Bizzarro, M. (2015). Evidence for nucleosynthetic enrichment of the protosolar molecular cloud core by multiple supernova events. *Geochimica et cosmochimica acta*, 149, 88-102.

Schiller, M., Van Kooten, E., Holst, J. C., Olsen, M. B. et Bizzarro, M. (2014). Precise measurement of chromium isotopes by MC-ICPMS. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 29(8), 1406-1416.

Schmitz, B., Lindström, M., Asaro, F. et Tassinari, M. (1996). Geochemistry of meteorite-rich marine limestone strata and fossil meteorites from the lower Ordovician at Kinnekulle, Sweden. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1-4), 31-48.

Schneider, D. M., Symes, S., Benoit, P. et Sears, D. (2002). Properties of chondrules in EL3 chondrites, comparison with EH3 chondrites, and the implications for the formation of enstatite chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(10), 1401-1416.

Schneider, J. M., Burkhardt, C., Marrocchi, Y., Brennecke, G. A. et Kleine, T. (2020). Early evolution of the solar accretion disk inferred from Cr-Ti-O isotopes in individual chondrules. *Earth and Planetary Science Letters*, 551, 116585.

Schönbächler, M., Carlson, R. W., Horan, M. F., Mock, T. D. et Hauri, E. H. (2008). Silver isotope variations in chondrites: Volatile depletion and the initial ^{107}Pd abundance of the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(21), 5330-5341.

Schönbächler, Maria, Lee, D.-C., Rehkämper, M., Halliday, A. N., Fehr, M. A., Hattendorf, B. et Günther, D. (2003). Zirconium isotope evidence for incomplete admixing of r -process components in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*, 216(4), 467-481.

Schönbächler, Maria, Rehkämper, M., Fehr, M. A., Halliday, A. N., Hattendorf, B. et Günther, D. (2005). Nucleosynthetic zirconium isotope anomalies in acid leachates of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(21), 5113-5122.

Schrader, D. L., McCoy, T. J. et Gardner-Vandy, K. (2017). Relict chondrules in primitive achondrites: Remnants from their precursor parent bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 205, 295-312.

Bibliographie

- Sharma, M. (2019). Invention of Lunatic I Mass Spectrometer and the Lunatic Industrial Revolution. *LPI*, (2132), 3248.
- Shearer, C., Burger, P., Neal, C., Sharp, Z., Borg, L., Spivak-Birndorf, L., Wadhwa, M., Papike, J., Karner, J. et Gaffney, A. (2008). A unique glimpse into asteroidal melting processes in the early solar system from the Graves Nunatak 06128/06129 achondrites. *American Mineralogist*, 93(11-12), 1937-1940.
- Shields, W. R., Murphy, T. J., Catanzaro, E. J. et Garner, E. L. (1966). Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of chromium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 70(2), 193.
- Shollenberger, Q. R. et Brennecka, G. A. (2020). Dy, Er, and Yb isotope compositions of meteorites and their components: Constraints on presolar carriers of the rare earth elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 529, 115866.
- Shu, F. H. (1977). Self-similar collapse of isothermal spheres and star formation. *The Astrophysical Journal*, 214, 488-497.
- Shukolyukov, A. et Lugmair, G. (2006). Manganese–chromium isotope systematics of carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1-2), 200-213.
- Shukolyukov, A. et Lugmair, G. W. (2004). Manganese-chromium isotope systematics of enstatite meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(13), 2875-2888.
- Shukolyukov, A. et Lugmair, G. W. (2000). The ^{53}Mn - ^{53}Cr isotope systematics of the enstatite achondrites. *LPI*, 1473.
- Sikdar, J. et Rai, V. K. (2020). Si-Mg isotopes in enstatite chondrites and accretion of reduced planetary bodies. *Scientific reports*, 10(1), 1-12.
- Sprung, P., Scherer, E. E., Upadhyay, D., Leya, I. et Mezger, K. (2010). Non-nucleosynthetic heterogeneity in non-radiogenic stable Hf isotopes: Implications for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1-2), 1-11.
- Srinivasan, P., Dunlap, D. R., Agee, C. B., Wadhwa, M., Coleff, D., Ziegler, K., Zeigler, R. et McCubbin, F. M. (2018). Silica-rich volcanism in the early solar system dated at 4.565 Ga. *Nature communications*, 9(1), 3036.
- Steele, R. C. J., Coath, C. D., Regelous, M., Russell, S. et Elliott, T. (2012). Neutron-poor nickel isotope anomalies in meteorites. *The Astrophysical Journal*, 758(1), 59.
- Stephan, T., Trappitsch, R., Davis, A. M., Pellin, M. J., Rost, D., Savina, M. R., Yokochi, R. et Liu, N. (2016). CHILI—the Chicago Instrument for Laser Ionization—a new tool for isotope measurements in cosmochemistry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 407, 1-15.
- Stephan, T., Trappitsch, R., Hoppe, P., Davis, A. M., Pellin, M. J. et Pardo, O. S. (2019). Molybdenum Isotopes in Presolar Silicon Carbide Grains: Details of s-process Nucleosynthesis in Parent Stars and Implications for r- and p-processes. *The Astrophysical Journal*, 877(2), 101.
- Stewart, B. W., Papanastassiou, D. A. et Wasserburg, G. J. (1994). Sm-Nd chronology and petrogenesis of mesosiderites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16), 3487-3509.
- Stöffler, D., Keil, K. et Scott, E. R. D. (1991). Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12), 3845-3867.
- Strelow, F. (1966). Separation of trivalent rare earths plus Sc (III) from Al, Ga, In, Tl, Fe, Ti, U and other elements by cation-exchange chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 34, 387-393.
- Strelow, F. W. E. et Jackson, P. (1974). Determination of trace and ultratrace quantities of rare earth elements by ion exchange chromatography-mass spectrography. *Analytical Chemistry*, 46(11), 1481-1486.
- Sugiura, N. et Fujiya, W. (2014). Correlated accretion ages and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ of meteorite parent bodies and the evolution of the solar nebula. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(5), 772-787.

T

- Takigawa, A., Tachibana, S., Huss, G. R., Nagashima, K., Makide, K., Krot, A. N. et Nagahara, H. (2014). Morphology and crystal structures of solar and presolar Al_2O_3 in unequilibrated ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124, 309-327.
- Tanaka, R. et Nakamura, E. (2017). Silicate–SiO reaction in a protoplanetary disk recorded by oxygen isotopes in chondrules. *Nature Astronomy*, 1(7), 0137.

- Taylor, G. J. (2013). The bulk composition of Mars. *Geochemistry*, 73(4), 401-420.
- Taylor, S. R. et Bence, A. E. (1975). Evolution of the lunar highland crust. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, 1, 1121-1141.
- Taylor, Stuart Ross. (1982). *Planetary science: A lunar perspective* (vol. 3303). Lunar and Planetary Institute Houston.
- Thompson, H. (1850). On the absorbent power of soils. *Journal of the Royal Agricultural Society of England*, 11, 68-74.
- Tielens, A., Waters, L. et Bernatowicz, T. (2005). Origin and evolution of dust in circumstellar and interstellar environments. *Chondrites and the Protoplanetary Disk* (vol. 341, p. 605).
- Tissot, F. L., Dauphas, N. et Grossman, L. (2016). Origin of uranium isotope variations in early solar nebula condensates. *Science Advances*, 2(3), e1501400.
- Tissot, F. L., Dauphas, N. et Grove, T. L. (2017). Distinct $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratios and REE patterns in plutonic and volcanic angrites: Geochronologic implications and evidence for U isotope fractionation during magmatic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213, 593-617.
- Tomkins, A. G., Johnson, T. E. et Mitchell, J. T. (2020). A review of the chondrite–achondrite transition, and a metamorphic facies series for equilibrated primitive stony meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 55(4), 857-885.
- Toth, E. R., Fehr, M. A., Friebel, M. et Schönbachler, M. (2020). Cadmium isotopes in chondrites and acid leachates: Nucleosynthetic homogeneity and a monitor for thermal neutron capture effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 274, 286-301.
- Trinquier, A., Birck, J.-L., Allègre, C. J., Göpel, C. et Ulfbeck, D. (2008). ^{53}Mn – ^{53}Cr systematics of the early Solar System revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(20), 5146-5163.
- Trinquier, Anne, Birck, J. et Allegre, C. J. (2007). Widespread ^{54}Cr Heterogeneity in the Inner Solar System. *The Astrophysical Journal*, 655(2), 1179-1185.
- Trinquier, Anne, Birck, J.-L. et Allègre, C. J. (2008). High-precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(12), 1565.
- Trinquier, Anne, Elliott, T., Ulfbeck, D., Coath, C., Krot, A. N. et Bizzarro, M. (2009). Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science*, 324(5925), 374-376.
- Trinquier, Anne, Maden, C., Fauré, A.-L., Hubert, A., Pointurier, F., Bourdon, B. et Schönbachler, M. (2019). More than Five Percent Ionization Efficiency by Cavity Source Thermal Ionization Mass Spectrometry for Uranium Subnanogram Amounts. *Analytical Chemistry*, 91(9), 6190-6199.
- Tsiganis, K., Gomes, R., Morbidelli, A. et Levison, H. F. (2005). Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System. *Nature*, 435(7041), 459-461.

U

- Urey, H. C. et Craig, H. (1953). The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(1-2), 36-82.

V

- Van Acken, D., Brandon, A. D. et Humayun, M. (2011). High-precision osmium isotopes in enstatite and Rumuruti chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(14), 4020-4036.
- Van Boekel, R., Min, M., Leinert, Ch., Waters, L. B. F. M., Richichi, A., Chesneau, O., Dominik, C., Jaffe, W., Dutrey, A., Graser, U., Henning, Th., de Jong, J., Köhler, R., de Koter, A., Lopez, B., Malbet, F., Morel, S., Paresce, F., Perrin, G., ... Wittkowski, M. (2004). The building blocks of planets within the 'terrestrial' region of protoplanetary disks. *Nature*, 432(7016), 479-482.
- Van Kooten, E. M. M. E., Wielandt, D., Schiller, M., Nagashima, K., Thomen, A., Larsen, K. K., Olsen, M. B., Nordlund, Å., Krot, A. N. et Bizzarro, M. (2016). Isotopic evidence for primordial molecular cloud material in metal-rich carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(8), 2011-2016.

- Van Kooten, E. et Moynier, F. (2019). Zinc isotope analyses of singularly small samples (< 5 ng Zn): investigating chondrule-matrix complementarity in Leoville. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 261, 248-268.
- Van Niekerk, D. et Keil, K. (2011). Metal/sulfide–silicate intergrowth textures in EL3 meteorites: Origin by impact melting on the EL parent body. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(10), 1484-1497.
- Van Schmus, W. et Wood, J. A. (1967). A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(5), 747-765.
- Villa, I., Holden, N. E., Possolo, A., Ickert, R., Hibbert, D. et Renne, P. (2020). IUPAC-IUGS recommendation on the half-lives of ^{147}Sm and ^{146}Sm . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 285, 70-77.
- Villeneuve, J., Chaussidon, M. et Libourel, G. (2009). Homogeneous Distribution of ^{26}Al in the Solar System from the Mg Isotopic Composition of Chondrules. *Science*, 325(5943), 985-988.
- Villeneuve, Johan, Marrocchi, Y. et Jacquet, E. (2020). Silicon isotopic compositions of chondrule silicates in carbonaceous chondrites and the formation of primordial solids in the accretion disk. *Earth and Planetary Science Letters*, 542, 116318.
- Vollstaedt, H., Craig, G., Lloyd, N. et Schwieters, J. (2018). Expanding the analytical range utilizing 1013 Ω amplifier technology: Measurement of 100 pg Nd samples. Thermo Fischer Scientific Technical Note 30493.

W

- Wadhwa, M. (2008). Redox conditions on small bodies, the Moon and Mars. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 68(1), 493-510.
- Wadhwa, M. et Lugmair, G. W. (1996). Age of the eucrite “Caldera” from convergence of long-lived and short-lived chronometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23), 4889-4893.
- Walker, R. J. (2012). Evidence for homogeneous distribution of osmium in the protosolar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*, 351, 36-44.
- Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O’Brien, D. P. et Mandell, A. M. (2011). A low mass for Mars from Jupiter’s early gas-driven migration. *Nature*, 475(7355), 206-209.
- Walte, N. P., Solferino, G. F., Golabek, G. J., Souza, D. S. et Bouvier, A. (2020). Two-stage formation of pallasites and the evolution of their parent bodies revealed by deformation experiments. *Earth and Planetary Science Letters*, 546, 116419.
- Wang, K., Moynier, F., Podosek, F. et Foriel, J. (2011). ^{58}Fe and ^{54}Cr in early solar system materials. *The Astrophysical Journal*, 739(2), L58.
- Wang, M., Audi, G., Kondev, F. G., Huang, W. J., Naimi, S. et Xu, X. (2017). The AME2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references. *Chinese Physics C*, 41(3), 030003.
- Wänke, H. et Dreibus, G. (1982). *Chemical and Isotopic Evidence for the Early History of the Earth-Moon System*. P. Brosche et J. Sündermann (dir.), Berlin, Heidelberg (p. 322-344).
- Wänke, H., Dreibus, G. et Jagoutz, E. (1984). *Mantle Chemistry and Accretion History of the Earth*. A. Kröner, G. N. Hanson et A. M. Goodwin (dir.), Berlin, Heidelberg (p. 1-24).
- Wänke, H., Dreibus, G., Wright, I. P., Cowley, S. W. H., Runcorn, S. K. et Southwood, D. J. (1994). Chemistry and accretion history of Mars. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 349(1690), 285-293.
- Warren, P. H. (2005). “New” lunar meteorites: Implications for composition of the global lunar surface, lunar crust, and the bulk Moon. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(3), 477-506.
- Warren, P. H. (2011). Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 311(1-2), 93-100.
- Wasserburg, G. J., Papanastassiou, D. A., Nienow, E. V. et Bauman, C. A. (1969). A Programmable Magnetic Field Mass Spectrometer with On-Line Data Processing. *Review of Scientific Instruments*, 40(2), 288-295.
- Wasson, J. T. et Kallemeyn, G. W. (1988). Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 325(1587), 535-544.
- Way, J. T. (1850). On the power of soils to absorb manure. *Journal of the Royal Agricultural Society of England*, 11, 313-379.

- Weber, I., Morlok, A., Bischoff, A., Hiesinger, H., Ward, D., Joy, K., Crowther, S., Jastrzebski, N., Gilmour, J. et Clay, P. (2016). Cosmochemical and spectroscopic properties of Northwest Africa 7325—A consortium study. *Meteoritics & Planetary Science*, 51(1), 3-30.
- Weidenschilling, S. (1977). Aerodynamics of solid bodies in the solar nebula. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 180(2), 57-70.
- Weisberg, M. K. et Kimura, M. (2012). The unequilibrated enstatite chondrites. *Geochemistry*, 72(2), 101-115.
- Weisberg, M. K., McCoy, T. J. et Krot, A. N. (2006). Systematics and evaluation of meteorite classification. *Meteorites and the early solar system II*.
- Wetherill, G. W. (1980). Formation of the terrestrial planets. *Annual review of astronomy and astrophysics*, 18(1), 77-113.
- Weyrauch, M., Horstmann, M. et Bischoff, A. (2018). Chemical variations of sulfides and metal in enstatite chondrites—Introduction of a new classification scheme. *Meteoritics & Planetary Science*, 53(3), 394-415.
- Willbold, M., Hibbert, K., Lai, Y.-J., Freymuth, H., Hin, R. C., Coath, C., Vils, F. et Elliott, T. (2016). High-Precision Mass-Dependent Molybdenum Isotope Variations in Magmatic Rocks Determined by Double-Spike MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 389-403.
- Williams, C. D., Sanborn, M. E., Defouilloy, C., Yin, Q.-Z., Kita, N. T., Ebel, D. S., Yamakawa, A. et Yamashita, K. (2020). Chondrules reveal large-scale outward transport of inner Solar System materials in the protoplanetary disk. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(38), 23426-23435.
- Williams, R. J. (1971). Equilibrium temperatures, pressures, and oxygen fugacities of the equilibrated chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35(4), 407-411.
- Wimpenny, J., Sanborn, M. E., Koefoed, P., Cooke, I. R., Stirling, C., Amelin, Y. et Yin, Q.-Z. (2019). Reassessing the origin and chronology of the unique achondrite Asuka 881394: Implications for distribution of ^{26}Al in the early Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, 478-501.
- Winchester, J. W. (1963). Rare earth chromatography using bis-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. *Journal of Chromatography A*, 10, 502-506.
- Wittig, N., Humayun, M., Brandon, A., Huang, S. et Leya, I. (2013). Coupled W–Os–Pt isotope systematics in IVB iron meteorites: In situ neutron dosimetry for W isotope chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 361, 152-161.
- Wlotzka, F. (1993). A weathering scale for the ordinary chondrites. *Meteoritics*, 28.
- Wolfsberg, K. (1962). Determination of Rare Earths in Fission Products by Ion Exchange at Room Temperature. *Analytical Chemistry*, 34(4), 4.
- Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., Bischoff, A. et Münker, C. (2008). Cadmium stable isotope cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 646-667.
- Wood, B. J., Smythe, D. J. et Harrison, T. (2019). The condensation temperatures of the elements: A reappraisal. *American Mineralogist*, 104(6), 844-856.
- Worsham, E. A., Burkhardt, C., Budde, G., Fischer-Gödde, M., Kruijer, T. S. et Kleine, T. (2019). Distinct evolution of the carbonaceous and non-carbonaceous reservoirs: Insights from Ru, Mo, and W isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 521, 103-112.

Y

- Yamakawa, A., Yamashita, K., Makishima, A. et Nakamura, E. (2010). Chromium isotope systematics of achondrites: Chronology and isotopic heterogeneity of the inner solar system bodies. *The Astrophysical Journal*, 720(1), 150.
- Yamakawa, A. et Yin, Q.-Z. (2014). Chromium isotopic systematics of the Sutter's Mill carbonaceous chondrite: Implications for isotopic heterogeneities of the early solar system. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(11), 2118-2127.
- Yamashita, K., Maruyama, S., Yamakawa, A. et Nakamura, E. (2010). ^{53}Mn - ^{53}Cr chronometry of CB chondrite: evidence for uniform distribution of ^{53}Mn in the early solar system. *The Astrophysical Journal*, 723(1), 20.
- Yang, J., Zhang, C., Miyahara, M., Tang, X., Gu, L. et Lin, Y. (2019). Evidence for early impact on a hot differentiated planetesimal from Al-rich micro-inclusions in ungrouped achondrite Northwest Africa 7325. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

- Yin, Q.-Z., Jacobsen, B., Moynier, F. et Hutcheon, I. D. (2007). Toward consistent chronology in the early solar system: High-resolution ^{53}Mn - ^{53}Cr chronometry for chondrules. *The Astrophysical Journal Letters*, 662(1), L43.
- Yin, Q.-Z., Jacobsen, S., Yamashita, K., Blichert-Toft, J., Télouk, P. et Albarede, F. (2002). A short timescale for terrestrial planet formation from Hf–W chronometry of meteorites. *Nature*, 418(6901), 949-952.
- Yin, Q.-Z., Lee, C.-T. A. et Ott, U. (2006). Signatures of the s-process in presolar silicon carbide grains: Barium through hafnium. *The Astrophysical Journal*, 647(1), 676.
- Yokoyama, T., Alexander, C. M. O. et Walker, R. J. (2011). Assessment of nebular versus parent body processes on presolar components present in chondrites: Evidence from osmium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 305(1-2), 115-123.
- Yokoyama, T., Fukami, Y., Okui, W., Ito, N. et Yamazaki, H. (2015). Nucleosynthetic strontium isotope anomalies in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 416, 46-55.
- Yokoyama, T., Nagai, Y., Fukai, R. et Hirata, T. (2019). Origin and Evolution of Distinct Molybdenum Isotopic Variabilities within Carbonaceous and Noncarbonaceous Reservoirs. *The Astrophysical Journal*, 883(1), 62.
- Yokoyama, T., O'D. Alexander, C. M. et Walker, R. J. (2010). Osmium isotope anomalies in chondrites: Results for acid residues and related leachates. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1-4), 48-59.
- Yokoyama, T., Rai, V. K., Alexander, C. M. O., Lewis, R. S., Carlson, R. W., Shirey, S. B., Thiemens, M. H. et Walker, R. J. (2007). Osmium isotope evidence for uniform distribution of s- and r-process components in the early solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, 259(3-4), 567-580.
- Yoshizaki, T. et McDonough, W. F. (2020). The composition of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 273, 137-162.

Z

- Zhang, J., Dauphas, N., Davis, A. M., Leya, I. et Fedkin, A. (2012). The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geoscience*, 5(4), 251-255.
- Zhu, K., Liu, J., Moynier, F., Qin, L., Alexander, C. M. O. et He, Y. (2019). Chromium Isotopic Evidence for an Early Formation of Chondrules from the Ornans CO Chondrite. *The Astrophysical Journal*, 873(1), 82.
- Zhu, K., Moynier, F., Schiller, M. et Bizzarro, M. (2020). Dating and Tracing the Origin of Enstatite Chondrite Chondrules with Cr Isotopes. *The Astrophysical Journal Letters*, 894(2), L26.
- Zhu, K., Moynier, F., Schiller, M., Wielandt, D., Larsen, K. K., van Kooten, E. M. M. E., Barrat, J.-A. et Bizzarro, M. (2020). Chromium Isotopic Constraints on the Origin of the Ureilite Parent Body. *The Astrophysical Journal*, 888(2), 126.
- Zinner, E. (2014). 1.4 - Presolar Grains. Dans H. D. Holland et K. K. Turekian (dir.), *Treatise on Geochemistry* (Second Edition) (p. 181-213). Elsevier.
- Zinner, E., Amari, S. et Lewis, R. S. (1991). S-process Ba, Nd, and SM in presolar SiC from the Murchison meteorite. *The Astrophysical Journal*, 382, L47.

Annexes

Annexe n°1 : Isochrones $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142-143}\text{Nd}$

Les achondrites non groupées NWA 8486 et NWA 11119 sont incluses dans les chapitres 6 et 7 et leur composition en éléments traces et leur composition isotopique en Nd y sont reportées, respectivement. Ces météorites uniques ont été étudiées plus en détail avec la détermination d'isochrones $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$.

Les minéraux de ces achondrites ont ainsi été séparés par gravité et tri minéralogique sous la loupe binoculaire. La procédure ayant permis d'isoler les clinopyroxènes, les plagioclases et une fraction mélangée en plus de la roche totale de NWA 8486 est décrite dans les informations supplémentaires du chapitre 7.

L'achondrite NWA 11119 est composée de pyroxènes, de plagioclases, de silice (tridymite et cristobalite) ainsi que d'une matrice microcristalline. Nous avons obtenu une masse de 1.01 g de l'Institute of Meteoritics de l'University of New Mexico (Carl Agee), dont 0.68 g ont été dédiés à la séparation minéralogique en vue d'une datation avec les systématiques $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$, le reste a été utilisé pour obtenir une mesure en roche totale. Les fragments ont été lessivés avec de l'acétone (20 minutes), 2 % HNO_3 (1 heure) et 1 M HNO_3 (1 heure et demie) dans un bain à ultrasons afin de retirer les carbonates terrestres (caliche). Après un concassage délicat dans un mortier en agate dédié aux météorites, les pyroxènes (d'un vert éclatant, voir Figure 6.1, chapitre 6), les plagioclases ainsi que deux séparats mixtes contenant la silice et la matrice ont été séparés par gravité avec du bromoforme (2.9 g/cm^3) et en utilisant un kit de séparation en téflon Savillex et des filtres en téflon. Les pyroxènes ayant une densité de plus de 2.9 g/cm^3 ont tout d'abord été isolés des autres minéraux. Puis, les plagioclases et la silice ont été séparés en diluant le bromoforme avec de l'acétone (5 : 1) pour obtenir une solution d'une densité de 2.5 g/cm^3 . Les fractions ont été purifiées manuellement sous le microscope et tous les fragments non inclus ont été regroupés et séparés en deux fractions avec le bromoforme, MS1 avec une densité de plus de 2.9 g/cm^3 et MS2 moins dense.

Ces fractions ont été lessivées avec HCl 1 M pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons et 10 minutes supplémentaires en dehors, pour retirer toute contamination de carbonates terrestres. La dissolution a été effectuée avec un mélange de HF et HNO_3 (10 : 1) à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 jours. Les échantillons sont ensuite évaporés et repris avec HClO_4 concentré, évaporés et repris successivement avec de l'eau purifiée et HCl 6 M pour dissoudre les fluorures. Un traceur mixte ^{149}Sm - ^{150}Nd est ajouté à la solution en HCl 6 M dans des proportions adéquates, puis homogénéisé au bain à ultrasons et sur plaque à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures. La procédure de séparation de Nd et Sm est détaillée dans le chapitre 3 et dans les études de Bouvier et Boyet (2016) et Boyet et al. (2018). Les colonnes chromatographiques et les béciers utilisés sont dédiés à l'analyse en dilution isotopique. Brièvement, les terres rares sont isolés de la matrice avec la résine cationique AG50W-X8, puis le Nd et le Sm sont séparés avec la résine spécifique LN-SPEC. Les échantillons purifiés

sont évaporés et repris dans un mélange de HCl et HNO₃ avant une reprise en HNO₃ 0.05 M pour l'analyse au MC-ICP-MS suivant une méthode décrite dans le chapitre 3.

Tableau A1. 1 : Concentrations en Nd et Sm, rapports ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd et composition isotopique en Nd des séparats de NWA 11119 et NWA 8486.

Samples	Nd (ppm)	Sm (ppm)	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	2SE	μ ¹⁴² Nd	2SE (ppm)
NWA 11119 Px	0.64	0.04	0.3298	0.516683	0.000022	169	10
NWA 11119 Plg	0.22	0.01	0.1992	0.512749	0.000010		
NWA 11119 MS1	1.51	0.64	0.2577	0.514561	0.000008	78	2
NWA 11119 MS2	1.18	0.53	0.2729	0.514989	0.000030		
NWA 11119 WR	1.09	0.49	0.2606	0.514581	0.000002	90	5
NWA 8486 Mix	0.10	0.01	0.2840	0.515451	0.000012		
NWA 8486 WR	0.11	0.05	0.2888	0.515451	0.000009	111	19
NWA 8486 Px	0.16	0.08	0.2917	0.515752	0.000008	169	14
NWA 8486 Plg	0.04	0.01	0.1668	0.512683	0.000019		

Les diagrammes isochrones obtenus avec l'analyse de ces échantillons sont reportés dans la Figure A1. 1. Les différentes fractions de NWA 11119 permettent de déterminer une isochrone définissant un âge de 4548 ± 104 Ma et un rapport ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd initial de 0.50674 ± 0.00018 . Cet âge est sensiblement moins précis que les datations Al-Mg et Pb-Pb reportés par Srinivasan et al. (2018), mais est néanmoins en accord avec ces derniers. Les analyses du rapport ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd des minéraux séparés de NWA 11119 ont permis de définir une isochrone définissant un rapport ¹⁴⁶Sm/¹⁴⁴Sm de 0.0067 ± 0.0037 . Les compositions isotopiques en Nd des minéraux séparés de l'achondrites NWA 8486 montrent que cette roche est significativement perturbée avec un âge de 3579 ± 89 . En prenant en compte la dispersion des points, l'erreur sur cet âge augmente significativement (587 Ma).

L'achondrite NWA 8486 est très pauvre en éléments incompatible et notamment les REE, le budget de Nd et Sm est principalement contrôlé par les clinopyroxènes. Le plagioclase contraint cette isochrone avec un rapport ¹⁴⁷Sm/¹⁴³Nd de 0.1668 ± 0.0008 , tandis que les pyroxènes et la roche totale ont un rapport ¹⁴⁷Sm/¹⁴³Nd similaire. Hors, les études pétrologiques de Weber et al. (2016), Goodrich et al. (2017) ainsi que Yang et al. (2019) ont montré que le plagioclase a fondu partiellement. Il est intéressant de noter que l'âge obtenu par l'« errorchron » de NWA 8486 correspond à un âge Ar-Ar obtenu dans un séparat de pyroxènes de NWA 7325, météorite appariée avec NWA 8486. Ces mesures montrent que le système Sm-Nd a été rouvert, relativement tardivement, et que cet événement est certainement associé à la fusion partielle du plagioclase.

En revanche, l'achondrite NWA 11119 semble avoir évolué en système fermé en ce qui concerne le système Sm-Nd. Le rapport ¹⁴⁶Sm/¹⁴⁴Sm couplé à l'âge obtenu avec l'isochrone du système ¹⁴⁷Sm-¹⁴³Nd montre que cette météorite se trouve dans la gamme des eucrites (Boyett et al., 2010). Cependant ce point ne permet pas

de mieux définir l'abondance initiale du ^{146}Sm , ni de faire de conjecture sur la demi-vie du ^{146}Sm (Figure A1. 2), en particulier à cause des erreurs significatives sur le rapport $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$.

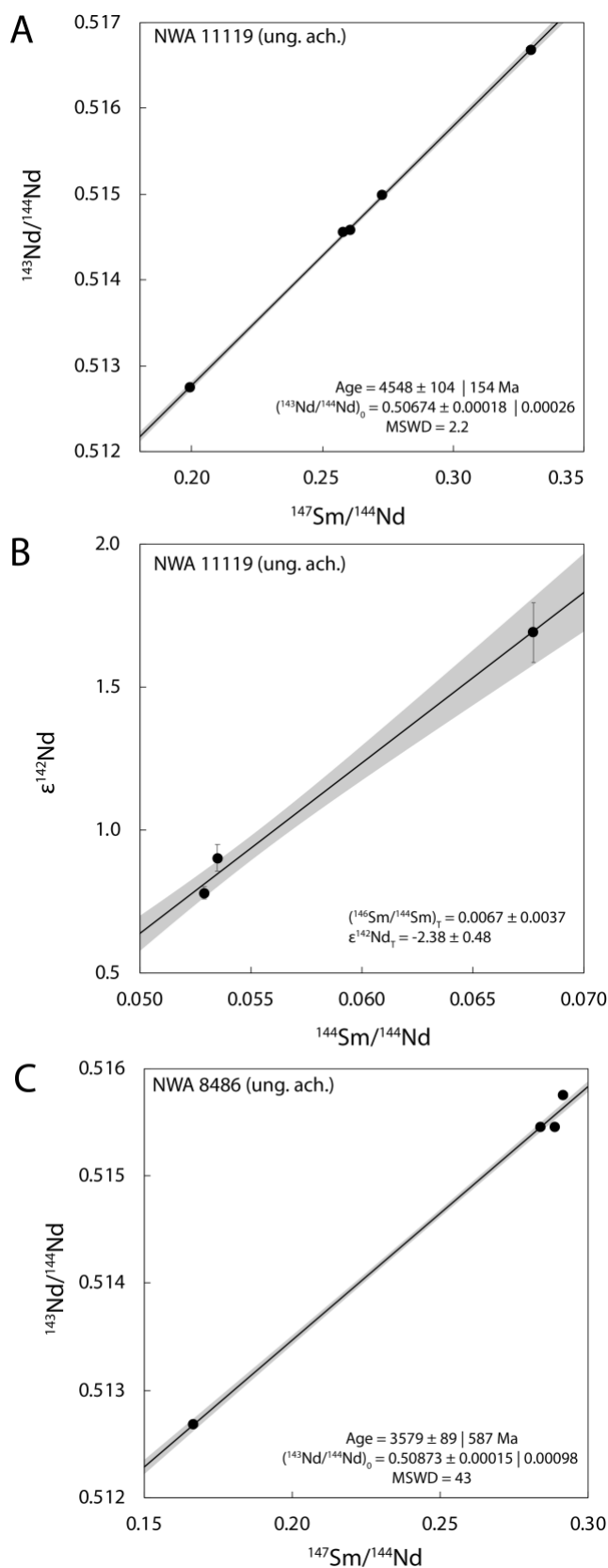


Figure A1. 1 : Diagrammes isochrones des systèmes $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$. A) Isochrone $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ pour NWA 11119. B) Isochrone $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ pour NWA 11119. C) Isochrone $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ pour NWA 8486. Les isochrones pour le système $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ sont

déterminées avec le modèle 1 de IsoplotR, les erreurs correspondent à l'intervalle de confiance de 95 %, sans et avec « sur-dispersion » (overdispersion). L'isochrone ^{146}Sm - ^{142}Nd est déterminée avec le modèle 3 de IsoplotR, les erreurs correspondent à l'intervalle de confiance de 95 %.

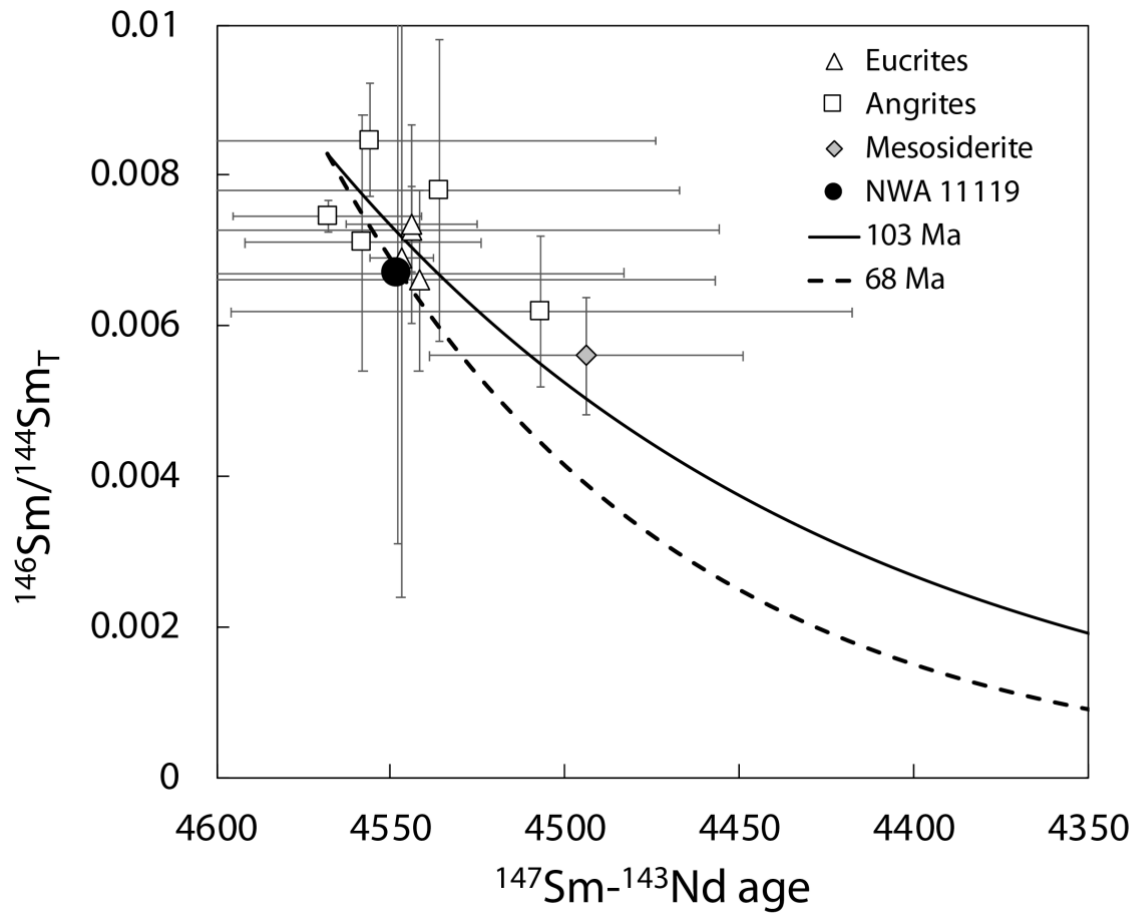


Figure A1. 2 : $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ en fonction de l'âge, tous deux obtenus par méthode isochrone dans différentes météorites. Les données pour les euclites sont celles identifiées par Boyet et al. (2010) comme non-perturbées (Binda, Moore County de Boyet et al., 2010 ; Caldera de Wadhwa et Lugmair, 1996 ; EET87520 de Lugmair et al., 1991). Les angrites sont issues de Sanborn et al. (2015), Lugmair et Galer (1992) et Nyquist et al. (1994), tandis que la mésosidérite reportée correspond aux données de Stewart et al. (1994).

Annexe n°2 :
Enstatite chondrites EL3 as building blocks for
the Earth: The debate over the ^{146}Sm - ^{142}Nd
systematics



Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics

M. Boyet ^{a,*}, A. Bouvier ^b, P. Frossard ^a, T. Hammouda ^a, M. Garçon ^c, A. Gannoun ^a

^a Laboratoire Magmas et Volcans, Université Clermont Auvergne, France

^b Department of Earth Sciences, Centre for Planetary Science and Exploration, University of Western Ontario, London, Canada

^c Department of Earth Sciences, ETH Zurich, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 October 2017

Received in revised form 31 January 2018

Accepted 2 February 2018

Available online xxx

Editor: M. Bickle

Keywords:

^{146}Sm – ^{142}Nd systematics

enstatite chondrites

Earth's evolution

Earth's building blocks

ABSTRACT

The ^{146}Sm – ^{142}Nd extinct decay scheme (^{146}Sm half-life of 103 My) is a powerful tool to trace early Earth silicate differentiation. Differences in ^{142}Nd abundance measured between different chondrite meteorite groups and the modern Earth challenges the interpretation of the ^{142}Nd isotopic variations found in terrestrial samples because the origin of the Earth and the nature of its building blocks is still an ongoing debate. As bulk meteorites, the enstatite chondrites (EC) have isotope signatures that are the closest to the Earth value with an average small deficit of ~ 10 ppm in ^{142}Nd relative to modern terrestrial samples. Here we review all the Nd isotope data measured on EC so far, and present the first measurements on an observed meteorite fall Almahata Sitta containing pristine fragments of an unmetamorphosed enstatite chondrite belonging to the EL3 subgroup. Once $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are normalized to a common chondritic evolution, samples from the EC group (both EL and EH) have a deficit in ^{142}Nd but the dispersion is important ($\mu^{142}\text{Nd} = -10 \pm 12$ (2SD) ppm). This scatter reflects their unique mineralogy associated to their formation in reduced conditions (low $f\text{O}_2$ or high C/O). Rare-earth elements are mainly carried by the sulfide phase oldhamite (CaS) that is more easily altered than silicates by weathering since most of the EC meteorites are desert finds. The EL6 have fractionated rare-earth element patterns with depletion in the most incompatible elements. Deviations in Nd mass independent stable isotope ratios in enstatite chondrites relative to terrestrial standard are not resolved with the level of analytical precision achieved by modern mass spectrometry techniques. Here we show that enstatite chondrites from the EL3 and EL6 subgroups may come from different parent bodies. Samples from the EL3 subgroup have Nd ($\mu^{142}\text{Nd} = -0.8 \pm 7.0$, 2SD) and Ru isotope ratios undistinguishable from that of the Bulk Silicate Earth. EL3 samples have never been analyzed for Mo isotopes. Because these enstatite chondrites are relatively small in size and number, they are usually not available for destructive isotopic measurements. Average values based on the measurement of EL6 samples should not be considered as representative of the whole EL group because of melting and thermal metamorphism events affecting the Sm/Nd ratios and prolonged open-system history. The EL3 chondrites are the best candidates as the Earth's building blocks. These new results remove the need to change the composition of refractory incompatible elements early in Earth's history.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Variations in mass independent stable isotope ratios, also called nucleosynthetic anomalies, of refractory elements have become extremely useful to trace the origin of the different planetary bodies and their relative contribution into the building process of terrestrial planets (e.g., Warren, 2011). Enstatite chondrites appear to be the closest in isotope composition to terrestrial samples and

carbonaceous chondrites the furthest. Enstatite chondrites and the Earth are undistinguishable for many isotope systems, i.e. Cr, Ti, O, Ni (see Dauphas, 2017 for a recent review), meaning that with the current level of precision no resolvable difference is observed between both materials. A small difference in Si isotopes does exist and this has been used against the Enstatite Chondrite Earth model (Fitoussi and Bourdon, 2012) but Si isotopes may have been fractionated during nebular processes and their isotope ratios may not faithfully reflect the initial composition of the starting material (Savage and Moynier, 2013; Zambardi et al., 2013; Dauphas et al., 2015). The only resolvable differences between enstatite chondrites and the Earth were reported for Mo and Ru isotope compositions

* Corresponding author.

E-mail address: maud.boyet@uca.fr (M. Boyet).

(Burkhardt et al., 2011; Fischer-Gödde and Kleine, 2017). The enrichment in *s*-process Mo for the Earth relative to chondrites suggests that the composition of the Earth cannot be reconstructed by any known combination of meteorites because it is itself an end-member in the mixing trend (Burkhardt et al., 2011). The initial composition of the Earth has become an issue for the use and interpretation of the ^{146}Sm – ^{142}Nd short-lived isotopic systematic in meteorites and Earth rocks. An early fractionation of the Sm/Nd ratio during the lifetime of ^{146}Sm ($T_{1/2} = 103$ Ma) would modify the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ signatures by radiogenic production. In 2005, the first high-precision ^{142}Nd measurements in chondrites revealed a difference of about 20 ppm with the modern terrestrial samples (Boyet and Carlson, 2005). Because both Sm and Nd are lithophile elements under terrestrial redox conditions (Bouhifd et al., 2015), a differentiation event of the silicate Earth in the first 30 Ma of Solar System history has been proposed to explain this offset. One type of model considers that the bulk Silicate Earth (BSE) preserves a relative chondritic abundance of refractory lithophile elements. The early-depleted mantle reservoir (high Sm/Nd) served as the source for magmatism since its formation whereas the enriched reservoir remains isolated from mantle convection and is still untapped (Boyet and Carlson, 2005). Other scenarios proposed that the complementary enriched reservoir (low Sm/Nd) has been lost to space by collisional erosion of planetesimals (Caro et al., 2008; O'Neill and Palme, 2008) leaving the Bulk Earth depleted in incompatible elements and with a higher Sm/Nd ratio relative to the well-constrained average composition of whole-rock chondrites from the carbonaceous (CC), ordinary (OC) and enstatite (EC) chondrite groups (Bouvier et al., 2008).

These models have been challenged by the discovery of variations in mass independent stable Sm and Nd isotope ratios in whole-rock chondrites and their components (Andreasen and Sharma, 2006; Carlson et al., 2007; Gannoun et al., 2011a; Brennecka et al., 2013; Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016). The isotope ^{142}Nd is mainly produced by *s*-process but has a small contribution of *p*-process, estimated to be lower than a few percent (Arlandini et al., 1999; Bisterzo et al., 2011). The parent isotope, ^{146}Sm is a pure *p*-process nuclide so any variation in the *p* production would affect the abundance of its daughter isotope ^{142}Nd as well. Although we have undisputable evidences for different contribution of *s*-process isotopes in Solar System materials and measurable variations in the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios, the origin of the terrestrial ^{142}Nd signature compared to the chondrite meteorites is still unclear. The isotope signature of some ocean island basalts is difficult to interpret without an early event that would fractionate the Sm/Nd ratio of the bulk silicate Earth very early on in its history (Jackson et al., 2010). Here we re-evaluate the small isotopic variations measured in enstatite chondrites. Such meteorites were formed under reducing conditions and have a particular mineral assemblage. Importantly for interpreting their Sm–Nd systematics, half of the rare earth element (REE) budget is hosted in oldhamite (CaS), which is easily altered to Ca-sulfate by weathering (Croizat and Lundberg, 1995; Gannoun et al., 2011b).

We have compiled all the Nd isotope data published on EC so far. We also present the first measurements on an observed fall Almahata Sitta containing fragments of the EL3 subgroup, such as the fragment MS-177. The fireball of Almahata Sitta fall was captured on camera in northern Sudan on October 7th 2008. Its trajectory was back-tracked to a small asteroid called 2008 TC₃ (Bischoff et al., 2010). Additionally, REE concentration measurements are presented for samples belonging to the two subgroups of enstatite chondrites (EH and EL). Since the identification of ^{142}Nd variations attributed to nucleosynthetic anomalies requires a comparison at the same Sm/Nd evolution, we present in detail two methods of calculations used for normalization of all chondrites to a common Sm/Nd and the difficulties inherent to the enstatite chondrite

sub-groups. The $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are then compared to the corresponding mass independent stable Nd isotope ratios for each meteorite to establish their significance with respect to the distribution of nucleosynthetic anomalies amongst the chondrite groups. Finally, their potential contributions as Earth's building blocks are discussed.

2. Samples and methods

2.1. Trace element contents in EC

Rare earth element concentrations have been measured for 12 EC from EH (4) and EL (8) sub-groups. The meteorite names and sample subgroups are reported in Table 1. Two techniques of dissolution have been used: 1) samples were digested in PFA Savillex® beakers using a mixture of concentrated HF–HNO₃ acids in 3:1 proportion at 120 °C on hot plate during 48 h; 2) samples were digested in individual Parr® pressure vessels in concentrated HF–HNO₃ (10:1) for 5 days at 155 °C. In both cases, after drying down the samples, perchloric acid was added and evaporated on a hot plate to break down the fluorides. After successive dissolution/evaporation cycles in concentrated HNO₃, samples were taken back into solution in PFA Savillex® beakers or in Parr® pressure vessels in 6 M HCl. All measurements were performed using the Agilent 7500 quadrupole ICP-MS at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) in Clermont-Ferrand, with the exception of Almahata Sitta MS-177 and Hvittis that were measured at the University Western Ontario using a Thermo iCAP Qc quadrupole ICP-MS. Both ICP-MS are equipped with He collision cells. Samples were measured in HNO₃ 0.5 M–HF 0.05 M and HNO₃ 0.3 M–HF 0.01 M in the two laboratories, respectively. Counts per second were calibrated using rock standards BCR-2, BHVO-2 or BIR 1a. The rock standards and a synthetic standard solution (CMS) were routinely analyzed to validate the efficiency of the digestion procedures and the accuracy and precision of the acquired data. Blank and standard solutions were measured every 4 samples. Both the external reproducibility estimated from repeated measurements of the standards and the accuracy checked from certified rock standard analyses are lower than 5%.

2.2. $^{146,147}\text{Sm}$ – $^{142,143}\text{Nd}$ systematics and mass independent stable Nd isotopes

Here we report new results for MS-177 (Table 2). After the Parr bomb digestion of the samples at the University of Western Ontario, following the methods detailed in Bouvier and Boyet (2016), an aliquot of about ~80% was used for isotopic composition, ~10% fraction was spiked with an enriched ^{149}Sm – ^{150}Nd mixed spike to determine precisely the Sm/Nd ratios by isotopic dilution, and another 10% aliquot was used to determine Q-ICPMS REE concentrations. The Sm and Nd of the spiked fractions were purified and separated using a two-stage chemistry procedure (cationic AG50W-X8 and Ln-spec resins). This procedure was also used for a BCR-2 USGS basalt standard (aliquot of 1.1 mg) to ensure accuracy and reproducibility of our spiked and unspiked measurements. Both spiked Sm and Nd isotopic fractions were analyzed using a MC-ICPMS Neptune Plus at LMV.

The separation procedure for the Nd isotopic composition required 3 steps as described in Garçon et al. (2018). The Ce was separated from other trivalent REE using the oxidation of Ce to Ce⁴⁺ on Ln-Spec resin (Tazoe et al., 2007; Li et al., 2015). Then the separation between Nd and Sm was achieved on Ln-Spec resin using 0.20 N to 0.25 N HCl. Total procedural blanks are generally lower than a few tens of pg for Nd. The Nd isotopic compositions were measured as Nd⁺ using the LMV Triton Plus™ Multicollector Thermal Ionization Mass Spectrometer. For MS-177, Nd isotope ratios

Table 1
Rare earth element contents of enstatite chondrites measured by ICP-MS. Two methods of acid digestion were used: (A) in PFA Savillex® beakers on hot plate at atmospheric pressure, (B) into individual pressurized Parr® bombs.

Sample name	ALHA 77295 ^a	Sahara 97072 ^a	Sahara 97096 ^a	Sahara 97158 ^a	Kota Kota	Abee	Indararch	St Mark's	MAC 02837	MAC 02839	MAC 88180	MAC 88180	MS-177	Adirar Bous	Eagle	Hvittis	Hvittis	Hvittis	Hvittis	Khairpur
Type	EH3	EH3	EH3	EH3	EH3	EH4	EH4	EH5	EL3	EL3	EL3	EL3	EL3	EL5	EL6	EL6	EL6	EL6	EL6	EL6
Fall	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Weight (g)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.16	0.05	0.05	0.05	0.05	0.12	0.13	0.08 ^c	0.11	0.05	0.12	0.10	0.10	0.10	0.05
Dissolution ^b	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
La	0.247	0.233	0.237	0.231	0.506	0.274	0.222	0.215	0.247	0.265	0.449	0.432	0.156	0.192	0.189	0.141	0.136	0.181	0.250	0.175
Ce	0.556	0.545	0.590	0.542	1.235	0.721	0.555	0.542	0.616	0.663	1.174	1.113	0.379	0.488	0.509	0.392	0.350	0.487	0.677	0.457
Pr	0.087	0.086	0.093	0.087	0.162	0.110	0.089	0.086	0.097	0.103	0.176	0.169	0.056	0.075	0.084	0.062	0.063	0.077	0.107	0.074
Nd	0.423	0.438	0.455	0.435	0.749	0.557	0.433	0.416	0.480	0.530	0.895	0.847	0.290	0.381	0.442	0.326	0.326	0.401	0.571	0.374
Sm	0.144	0.123	0.146	0.132	0.207	0.183	0.144	0.134	0.158	0.168	0.307	0.278	0.096	0.121	0.136	0.112	0.111	0.137	0.193	0.124
Eu	0.053	0.049	0.054	0.049	0.071	0.059	0.053	0.052	0.058	0.062	0.080	0.076	0.054	0.060	0.047	0.045	0.044	0.048	0.058	0.050
Gd	0.205	0.188	0.209	0.191	0.269	0.256	0.204	0.196	0.226	0.243	0.390	0.374	0.133	0.177	0.212	0.160	0.165	0.196	0.264	0.179
Tb	0.035	0.034	0.037	0.033	0.044	0.045	0.035	0.035	0.038	0.041	0.073	0.069	0.025	0.030	0.036	0.029	0.028	0.035	0.049	0.031
Dy	0.244	0.250	0.257	0.232	0.301	0.317	0.245	0.236	0.268	0.295	0.474	0.449	0.174	0.208	0.254	0.201	0.207	0.243	0.337	0.221
Ho	0.054	0.053	0.057	0.051	0.063	0.069	0.054	0.051	0.059	0.064	0.103	0.097	0.039	0.047	0.058	0.044	0.045	0.052	0.073	0.050
Er	0.161	0.160	0.172	0.156	0.189	0.201	0.160	0.154	0.174	0.194	0.306	0.294	0.120	0.142	0.174	0.139	0.142	0.160	0.218	0.147
Tm	0.023	0.022	0.027	0.023	0.028	0.030	0.025	0.023	0.026	0.029	0.047	0.045	0.018	0.021	0.027	0.022	0.023	0.025	0.032	0.023
Yb	0.155	0.150	0.174	0.144	0.183	0.196	0.162	0.155	0.182	0.194	0.323	0.307	0.117	0.150	0.187	0.152	0.155	0.177	0.202	0.157
Lu	0.024	0.022	0.026	0.024	0.028	0.030	0.025	0.023	0.026	0.028	0.048	0.045	0.021	0.024	0.029	0.023	0.023	0.028	0.033	0.024

^a Results already published in Gannoun et al. (2011b).

^b Dissolution A) in PFA Savillex® beakers on hot plate at atmospheric pressure, B) into individual pressurized Parr® bombs.

^c Mass of the aliquot uptaken for measuring REE that corresponds to 5% of the total dissolution.

Table 2

Measured Nd isotope composition of the JNdi-1 standard and MS-177 (EL3). Errors correspond to the external reproducibility for the JNdi-1 standard runs (2SD) and internal error for MS-177. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio has been measured by isotope dilution. The initial $\epsilon^{143}\text{Nd}$ is calculated at 4.568 Ga using the CHUR parameters defined by Bouvier et al. (2008). The average values measured for the terrestrial standard ($n = 7$) are 1.141850 ± 6 for $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 0.512111 ± 4 for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 0.348403 ± 2 for $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 0.241578 ± 2 for $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, and 0.236446 ± 3 for $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (see details in Table S2).

	JNdi-1	MS-177
^{145}Nd (V)	0.7–1.5	0.64
$\mu^{142}\text{Nd}$	0.0 ± 5.6	-10.9 ± 5.7
$\mu^{143}\text{Nd}$	0.0 ± 7.4	640 ± 4.9
$\mu^{145}\text{Nd}$	0.0 ± 4.4	5.7 ± 4.1
$\mu^{148}\text{Nd}$	0.0 ± 8.2	9.9 ± 7.4
$\mu^{150}\text{Nd}$	0.0 ± 10.9	11.5 ± 11.5
^{142}Ce ppm	0.4	1.2
^{144}Sm ppm	0.4	0.3
n	6	1
$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$		0.1896
$\mu^{142}\text{Nd}$ A		-1.4
$\mu^{142}\text{Nd}$ B		-1.1
$\epsilon^{143}\text{Nd}$, 4.568 Ga		0.06

were obtained in static mode following the method described in Gannoun et al. (2011a). Static measurements were preferred because the amount of Nd was small (~ 300 ng for MS-177) and dynamic routines require large sample size (e.g. 750 ng for the 4-line acquisition scheme developed by Garçon et al., 2018). In addition, we used a mass spectrometer equipped with new Faraday collectors (6 month-old). No sign of deterioration of the Faraday collectors was identified during the measurements. Ce and Sm contributions, monitored at masses 140 and 147 respectively, were lower than 3 ppm on masses 142 and 144 for both standard and sample measurements. Nd isotope ratios were corrected for mass fractionation to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ using the exponential mass-fractionation law. The external reproducibility (2SD) calculated from 6 repeated measurements of the JNdi-1 standard is 5.6 ppm on $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 7.4 ppm on $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 4.4 ppm on $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 8.2 ppm on $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, and 10.9 ppm on $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Table 2).

3. Results

The new REE data are reported in Table 1 and compared to published values from Gannoun et al. (2011b) and Barrat et al. (2014) in Fig. 1. Data from Kallemeyn and Wasson (1986) is not shown in Fig. 1 because they reported the concentrations of only 5 REEs (La, Sm, Eu, Yb, and Lu), which is insufficient to define proper REE patterns. All EH samples have flat REE patterns with concentrations very similar to those reported in CI, except Kota Kota (EH3) that is enriched in LREE (Fig. 1A). This split is the most visibly weathered in color and texture of our collection, and the meteorite was described as a strongly weathered EC by Leitch and Smith (1982). The measured sub-chondritic $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of Kota Kota suggests that this sample has a complex history with several episodes of fractionation of the Sm/Nd ratio (Gannoun et al., 2011b). Two EH samples display unusual REE patterns: Galim (b) and LAP 0225 (Fig. 1A, data from Barrat et al., 2014). They are classified as impact melt (IM) and their REE patterns are in agreement with the petrological description of the samples (Michel-Lévy and Bourot-Denise, 1988; Russel et al., 2004). EL samples present more variable REE distributions. Most of EL3 samples display flat REE patterns with concentrations ranging between 0.6 to 2 times the CI values. MAC 88180 is more enriched in REE ($\times 2$ CI) and has a negative Eu anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{CI}}/(\text{Sm}_{\text{CI}}^{1/2} \times \text{Gd}_{\text{CI}}^{1/2})$) of 0.7 (Fig. 1C). Similar REE patterns have been obtained following the two dissolution techniques. Almahata Sitta MS-177, which is the most depleted EL3 sample, has a positive Eu anomaly of 1.5. The REE pattern for

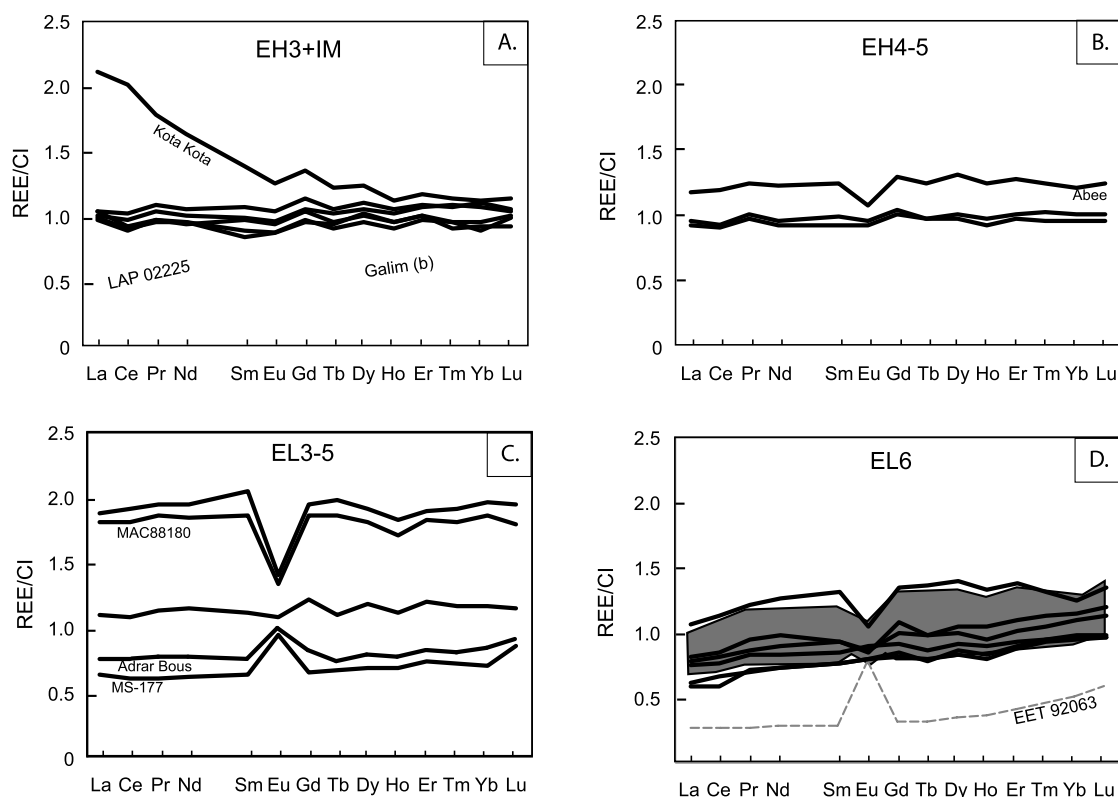


Fig. 1. Rare Earth Element (REE) patterns measured in enstatite chondrites from both EH and EL subgroups normalized to CI chondrites (Anders and Grevesse, 1989). New data are represented in black and grey fields/line are data from Barrat et al. (2014) A) EH3 and impact melts (IM). LAP 02225 is an impact melt (Antarctic meteorite newsletter, Izawa et al., 2010). Galim is an unusual LL/EH polymict breccia with two lithologies: Galim (a) is a heavily-shocked LL6 chondrite and Galim (b) an impact melt breccia. Kota Kota (EH3) displays a strong enrichment in LREE. B) EH4 and EH5. Abee (EH4) is enriched in REE compared to other samples from the EH4 and EH5 groups. C) EL3 and one meteorite from the EL5 subgroup (Adrar Bous). MAC 88180 (two dissolutions) has two patterns that are both strongly enriched. Almahata Sitta MS-177 has the lowest REE contents. D) EL6 meteorites. All EL6 samples present very similar REE patterns, except EET 92063 described as highly weathered and classified in an anomalous EL6 by Barrat et al. (2014).

MS-177 is more similar to Adrar Bous (EL5) with lower REE contents and large positive Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.3$). EET 92063 has a REE pattern with similar characteristics but REE contents are even lower and the Eu positive anomaly is higher (Fig. 1D). This sample is described as highly weathered and classified in an anomalous EL6 group by Barrat et al. (2014). By contrast, all other EL6 samples display negative Eu anomalies and are called “normal EL6” by the same authors. EL6 samples are all depleted in LREE relative to HREE ($(\text{La}/\text{Lu})_N$) up to 0.62. Chemical heterogeneities are observed within the same sample. For example Hvittis has been measured 4 times and Eu/Eu^* varies from 0.8 to 1.0 depending on the split analyzed. Petrological observations show that all these samples are strongly heterogeneous at millimeter to centimeter scale. Rare earth element distribution in the different EC subgroups is presented in Fig. 2. This time, the database for REE in enstatite chondrites from Kallemeyn and Wasson (1986) is included. All subgroups have similar Yb concentrations but different $(\text{La}/\text{Sm})_N$ ratios. Strong depletions in incompatible elements, hence low La/Sm ratios, are measured in EL6 samples and the two samples characterized by an unusual mineralogical assemblage (Galim (b) and LAP 0225). Then EL6 samples are clearly different from other EL samples. We note that the La/Sm ratios in EH are more variable and in average higher than those measured in EL3-5 samples.

Measured Nd isotope ratios for MS-177 are expressed in ppm deviation relative to the reference JNdi-1 standard (μ -value) in Table 2 and all details on measurements (isotope ratios, intensity, interferences, etc.) are available in Supplementary information (Table S2). This sample presents a small deficit of -11 ppm in $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ whereas all stable isotope ratios are identical within

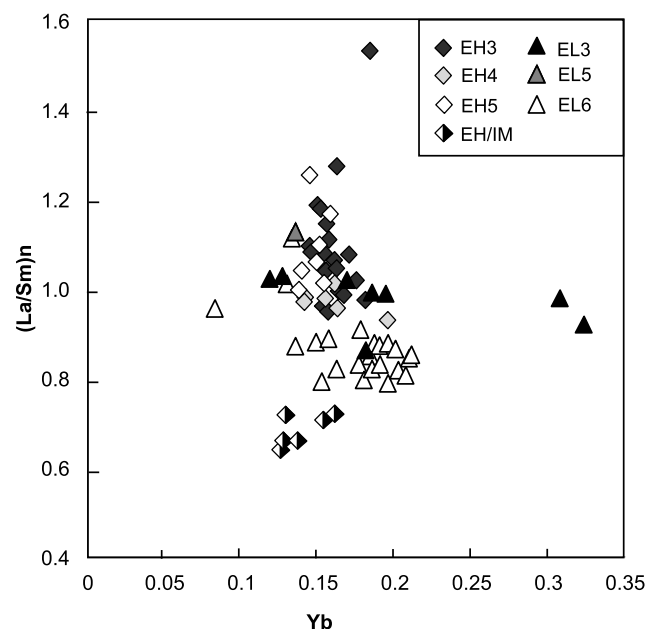


Fig. 2. $(\text{La}/\text{Sm})_N$ normalized to CI chondrites using the values of Anders and Grevesse (1989) compared with Yb contents (in ppm) for EC samples. Data are from this study and literature data from Gannoun et al. (2011b), Barrat et al. (2014) and Kallemeyn and Wasson (1986). IM: impact melt.

errors to the JNdi-1 standard values. The $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios calculated using the isotope dilution method are $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1381$ for the BCR-2 standard and 0.1897 for MS-177. Our repeated spiked

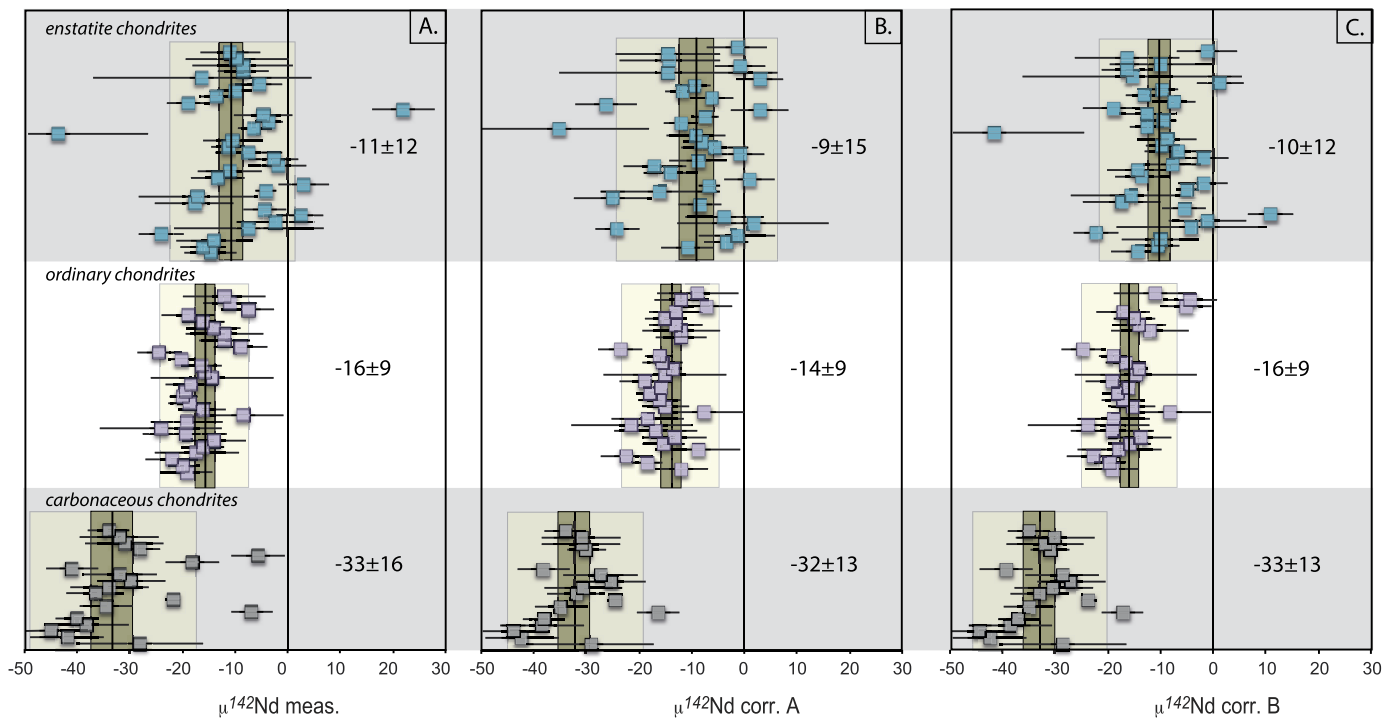


Fig. 3. Compilation of $\mu^{142}\text{Nd}$ values (in ppm) in carbonaceous, ordinary and enstatite chondrites. For each individual data point, errors bars show internal errors (i.e. in-run errors, 2SE) or 2SD when several replicates of the same sample were measured. Vertical pale yellow bands represent the mean of each chondrite groups $\pm 2\text{SD}$ and vertical green bands represent 95% confidence intervals. A) Measured $\mu^{142}\text{Nd}$ expressed in part per million (ppm) deviations relative to the measured standard values. B) $\mu^{142}\text{Nd}$ normalized to the CHUR $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ following the correction Method A. C) $\mu^{142}\text{Nd}$ normalized to the CHUR $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ value following the correction Method B. See Fig. 5 and text for further details. Literature data are from: Boyet and Carlson (2005); Andreasen and Sharma (2006); Carlson et al. (2007); Gannoun et al. (2011a); Bouvier and Boyet (2016); Burkhardt et al. (2016); Fukai and Yokoyama (2017); and this study for Almahata Sitta MS-177. All values are shown but six samples were removed from calculated weighted averages reported in the figure caption for their respective groups because they have either highly fractionated Sm/Nd ratios (Tagish Lake, NWA 2090, Adrian, Kota Kota and Blithfield) or correspond to a single run with a large internal uncertainty meaning that the measurement is not reliable (Abee). Weighted mean values for CC are: $-33 (\pm 16, \pm 4)$ for 2SD and 95% confidence interval, respectively); $-32 (\pm 13; \pm 3)$ in graphs A, B and C. Weighted mean values for OC are: $-16 (\pm 9, \pm 2)$; $-15 (\pm 9; \pm 2)$; $-16 (\pm 9; \pm 2)$ in graphs A, B and C. Weighted mean values for EC are: $-11 (\pm 12, \pm 2)$; $-9 (\pm 15; \pm 3)$; $-10 (\pm 12; \pm 2)$ in graphs A, B and C. Number of measurements is 20 (10 samples) for CC, 28 (24 samples) for OC and 29 (17 samples) for EC. Individual values and calculations (averages, errors) are reported in Table S1. (For interpretation of the colors in the figure(s), the reader is referred to the web version of this article.)

Sm–Nd measurements of BCR-2 standard at LMV give an average of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1381 \pm 0.0003$ (2SD, $n = 4$), thus a precision of 0.2%. This value is within literature values which range from $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1357$ to 0.1396 and identical within errors with the most recent determination by ID TIMS at 0.1379 ± 0.0002 (2SD; Li et al., 2012 and references therein). The initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio for MS-177 calculated at 4.568 Ga is $\varepsilon^{143}\text{Nd} = +0.06 \pm 0.25$ when normalized to the initial for the Solar System composition using the chondrite average (CHUR) $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio values (Bouvier et al., 2008).

4. Discussion

4.1. $^{146,147}\text{Sm}-^{142,143}\text{Nd}$ systematics in enstatite chondrites

The purpose of this paper is to take a more rigorous look at enstatite chondrites and their genetic relationship to the Earth. To compare the compositions of enstatite chondrites to other chondrite groups, we compiled all Nd data published on chondrites from this group so far, as well as new data. This compilation is provided in supplementary materials. Available data comes from 7 different publications: Boyet and Carlson (2005); Rankenburg et al. (2006); Carlson et al. (2007); Gannoun et al. (2011a, 2011b); Bouvier and Boyet (2016); Burkhardt et al. (2016); and Fukai and Yokoyama (2017). For the studies using La Jolla Nd standard for the calculation of deviation in ppm relative to the terrestrial value (μNd), the data were recalculated relative to the JNdi-1 terrestrial standard. The two synthetic standards La Jolla and AMES record

significant mass-dependent variability and then cannot be used as a reference either for the BSE or the modern mantle (O'Neil et al., 2008; Gautam et al., 2017; Saji et al., 2016). All the measurements have been obtained on large-size samples (1–2 g). The Nd isotope compositions obtained for the Allende CV3 chondrite using different methods of digestion (table-top acid-digested, Parr bomb acid-digested and alkali-fused acid-digested samples) are similar (Bouvier and Carlson, 2005; Carlson et al., 2007). The complete digestion of refractory components may be an issue for some elements but not for Nd. Presolar SiC grains are a primary carrier of large Ba isotope anomalies and the destruction of these grains during the digestion is required (Birmingham et al., 2016). When measuring the Nd isotope composition of extra-terrestrial materials, an additional consideration is to take into account the potential neutron capture effects due to the interaction of materials with galactic cosmic rays. However previous studies have measured very small deviations in the ^{149}Sm abundance of chondrites which is one of the Sm isotopes having the largest thermal neutron capture cross section. This suggests that chondrites have not been significantly affected by neutron fluence effects and that the correction on $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios is negligible or within the measurement precision (e.g. Boyet and Carlson, 2005; Bouvier and Boyet, 2016). McCoy-West et al. (2017) have determined the mass-dependent stable Nd isotope composition using a double spike technique. Chondrites and terrestrial samples have identical isotopic compositions with $\delta^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = -0.025 \pm 0.025\text{‰}$ (2SD; $n = 39$) and $\delta^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = -0.022 \pm 0.034\text{‰}$ (2SD; $n = 30$) respectively. These results imply that no bias is produced by the

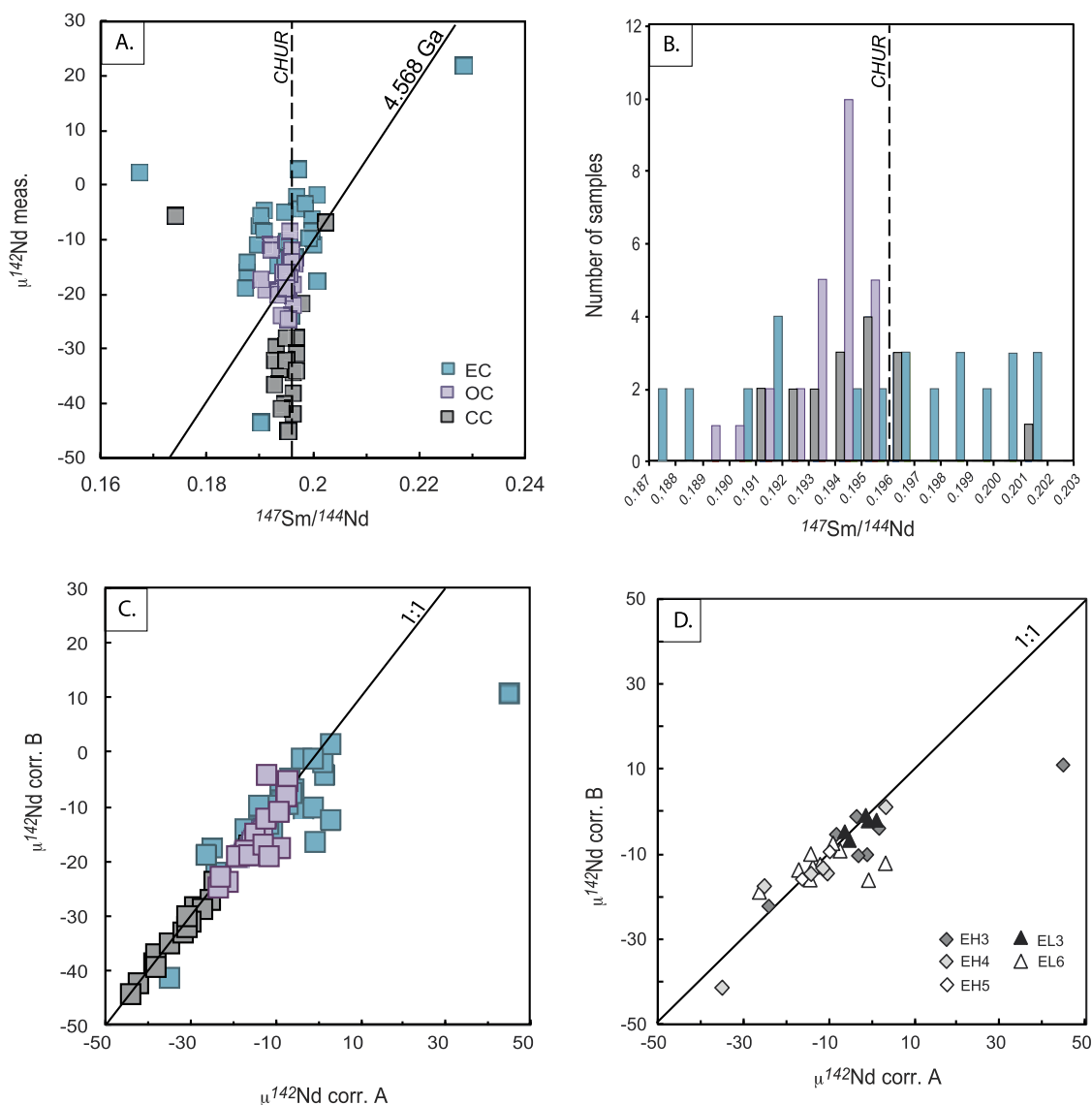


Fig. 4. A. Compilation of measured $\mu^{142}\text{Nd}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ for the different chondrite samples. The line corresponds to a slope for a 4.568 Ga isochron. Here the line is forced through the mean value of the ordinary chondrites group. B. Histogram showing the distribution of measured $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios in the different groups of chondrites. C. Comparison of the $\mu^{142}\text{Nd}$ normalized to the chondritic evolution following the two calculation methods (A vs. B) explained in the main text and shown schematically in Fig. 5. D. Same diagram as C for EC samples only.

correction of instrumental mass fractionation effects when processing the raw data.

The first high-precision ^{142}Nd measurements on chondrites have shown that differences in $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios existed among chondrite groups and that these variations were not correlated with changes of Sm/Nd ratios (Boyet and Carlson, 2005). The new compilation combining all data measured on chondrites since 2005 leads to the same conclusion. The different groups of chondrites have different measured $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ values (Fig. 3A). We note that results obtained from different chondrite fragments which were processed in different labs using different analytical techniques are in good agreement. On average carbonaceous chondrites (CC) have a $\mu^{142}\text{Nd}$ of -31 ± 20 (2SD) ppm, ordinary chondrites (OC) of -16 ± 9 (2SD) ppm and EC of -12 ± 21 (2SD) ppm. Although standard deviations overlap, two sample *t*-tests strongly suggest that the three populations of chondrites are distinct from each other with *p*-values lower than 0.05 (*p*-value CC-OC = 1.5×10^{-8} ; *p*-value CC-EC = 8.9×10^{-10} ; *p*-value OC-EC = 0.004). Five samples have $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios far from the CHUR value of 0.1960 (dashed line in Fig. 4A and 4B; Bouvier et al., 2008): NWA 2090

(CO3) and Tagish Lake (C2-ungrouped, not represented in the figure: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.148$) for CC, Adrian (H4) for OC (not represented in the figure: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.137$), and Kota Kota and Blithfield for EC. Moreover one EC sample displays an extreme $\mu^{142}\text{Nd}$ value and this measurement has a large error bar (Abee: -44 ± 17 (2SE) ppm (Boyet and Carlson, 2005). When all these samples are excluded from the averaging calculation, CC have a $\mu^{142}\text{Nd}$ of -33 ± 16 (2SD) ppm, OC of -16 ± 9 (2SD) ppm and EC of -11 ± 12 (2SD) ppm. All these groups have similar measured Sm/Nd ratios even if a larger range is observed for EC (Fig. 4A, B). When the same samples are selected, the mean $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios of each group is 0.1959 ± 0.0046 (2SD) for CC, 0.1946 ± 0.0033 (2SD) for OC and 0.1950 ± 0.0084 (2SD) for EC. The median values are equal to 0.1953, 0.1951 and 0.1952 for these 3 groups, respectively. CC and OC have normal distributions whereas EC present a larger scatter. These values are slightly lower than the CHUR value of 0.1960 ± 0.0004 (2SD) defined from the average of unequilibrated chondrites (Bouvier et al., 2008) but are similar within uncertainties. Two sample *t*-tests further confirm that the mean $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios of the three populations are undistinguishable

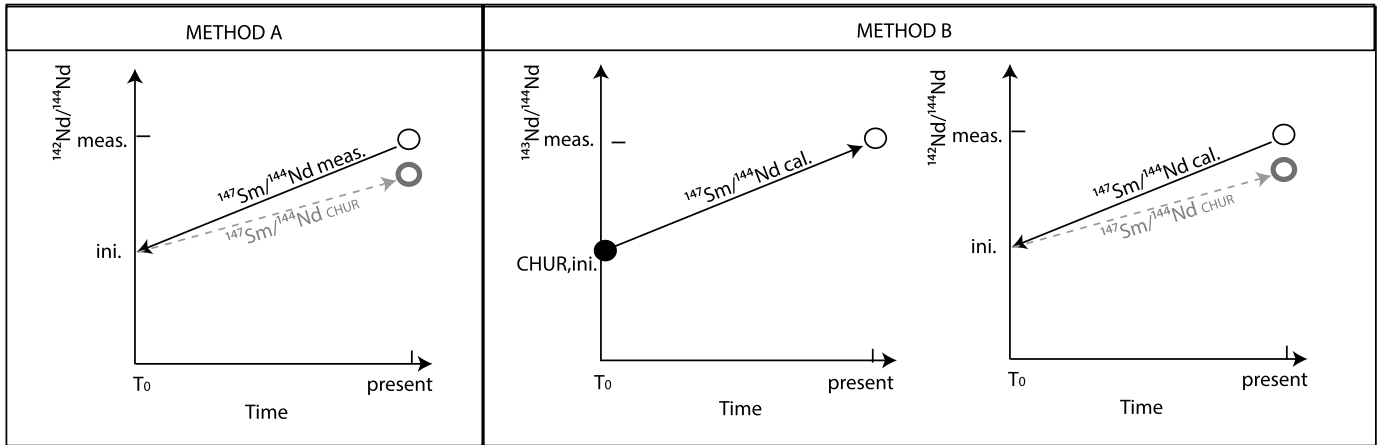


Fig. 5. Schematic illustration of the correction method for the normalization of $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios to a common chondritic evolution. A. Method A using the measured $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the sample. B. Method B using the calculated Sm/Nd ratio from the long-lived ^{147}Sm – ^{143}Nd systematics. T_0 is the age of the Solar System formation, i.e. 4.568 Ga (Bouvier and Wadhwa, 2010). More details can be found in the text. The CHUR parameters are those defined by Bouvier et al. (2008).

from each other since p -values are much higher than 0.05 (p -value CC–OC = 0.9; p -value CC–EC = 0.3; p -value OC–EC = 0.3).

The measured abundance of ^{142}Nd comes from two distinct contributions: its initial abundance and the quantity produced with time by the decay of ^{146}Sm . Since ^{146}Sm was alive only during the first 500 Ma of Solar System history, we can write the following equations:

$$^{142}\text{Nd}_{\text{meas}} = ^{142}\text{Nd}_{T_0} + ^{146}\text{Sm}_{T_0} \quad (1)$$

$$\left(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}\right)_{\text{meas}} = \left(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}\right)_{T_0} + \left(^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}\right)_{T_0} \quad (2)$$

where meas denotes the abundance or isotopic composition measured today in chondrites and T_0 the initial abundance or isotopic composition at the time of formation.

These equations show that any fractionation of the Sm/Nd ratio during the ^{146}Sm lifetime will significantly affect the measured $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios. In order to compare initial $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios between chondrites, the data are thus corrected from the ^{142}Nd radiogenic production since the formation of the Solar System and normalized to a common chondritic evolution following the CHUR parameters defined by Bouvier et al. (2008). Two different methods of calculation can be used assuming a modification of the Sm/Nd ratio either early in the Solar System history or once the ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics is extinct.

Method A. $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ corrected using measured $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios

This correction is illustrated in Fig. 5A. The $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the sample is calculated back in time to the age of the Solar System formation, i.e. 4.568 Ga (Bouvier and Wadhwa, 2010) using the measured $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio. From this initial $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, a modern value is recalculated using the CHUR $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.1960 (Bouvier et al., 2008). Such a correction assumes that the modification of the Sm/Nd ratio occurred at the beginning of Solar System history i.e. when the chondrites form.

Method B. $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ corrected using measured $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios

This correction, illustrated in Fig. 5B, does not consider the measured $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio but instead the integrated $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio calculated from the ^{147}Sm – ^{143}Nd long-lived radiogenic systematics. Since recent changes of Sm/Nd ratios, for example due to weathering, are not recorded in the evolution of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios, the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio is deduced from the measured $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios considering that all samples evolved from the

same initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ value of 0.506686 which corresponds to the composition of the CHUR at 4.568 Ga (Bouvier et al., 2008). Then, the normalized-CHUR $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio is calculated following the steps described in Method A using the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the CHUR from 4.568 Ga to present-day.

To evaluate the influence of the chosen method on the CHUR-normalized $\mu^{142}\text{Nd}$ values, we re-corrected all published $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios with the two methods and compared the results in Fig. 3B and C. Note that the Sm/Nd ratios of OC and CC from Fukai and Yokoyama (2017) were measured by quadrupole ICPMS and are thus reported with a much lower precision (1–1.5%) than that typically obtained (about 0.2%) by isotope dilution with MC-ICPMS measurements of the spiked Sm and Nd isotopic compositions. Such a large uncertainty on Sm/Nd ratios propagates to errors of about 10 ppm on the CHUR-normalized $\mu^{142}\text{Nd}$ values. Fukai and Yokoyama (2017) did not need to determine the precise $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios of their samples because they used the method B to calculate their normalized $\mu^{142}\text{Nd}$ values. However, we encourage future studies to systematically measure both the Nd isotope composition and the corresponding Sm/Nd ratio at high precision using the isotope dilution method.

Weighted averages for CC, OC and EC are -32 ± 13 (2SD), -15 ± 9 (2SD), -8 ± 15 (2SD) for the Method A and -32 ± 13 (2SD), -16 ± 9 (2SD), and -10 ± 12 (2SD) for the method B. Mean values are identical within errors but when looking at the data in further details, significant differences are identified within the EC group. This is illustrated in Fig. 4C where both methods of correction are compared. For CC and OC, all $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios plot along the 1:1 line whereas the EC show a larger scatter. This scatter indicates that changes in the Sm/Nd ratios of EC have occurred at different times, probably early in the Solar System history and recently by weathering. The larger dispersion of the Sm/Nd ratios observed in EC may be explained by their unique mineralogy as they formed under extreme reducing conditions. Larimer and Bartholomay (1979) suggested that EC formed within a region in the solar nebula with a high C/O ratio (>1). Although rare earth elements are mainly carried by silicate minerals in other chondrite groups, about half of the Sm and Nd elemental budget of EC is hosted in oldhamite, which is a Ca-sulfide (CaS). In-situ measurements indicate that CaS are very rich in REE relative to CI chondrites (10 to 100 times the CI values; Crozaz and Lundberg, 1995; Gannoun et al., 2011b). In EH3, the CaS have fractionated REE patterns with an enrichment in LREE relative to HREE ($(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}} = 1\text{--}15$) and positive anomalies in Eu and Yb (Crozaz and Lundberg, 1995; Gannoun et al., 2011b). Although in-situ REE measurements of CaS were conducted only in EH3 samples, the measurements carried

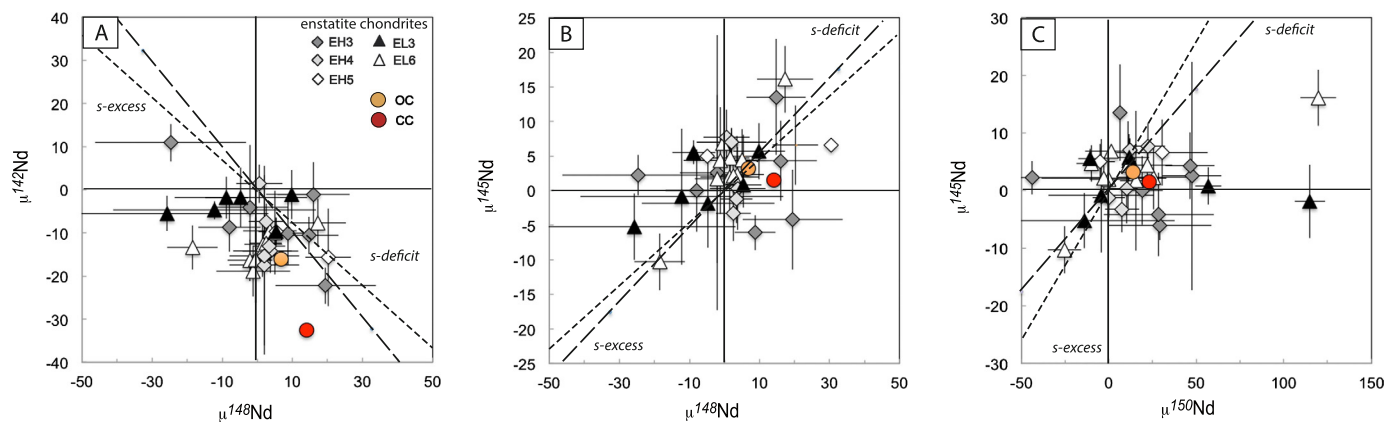


Fig. 6. A. Mass independent stable Nd isotope composition of enstatite chondrites $\mu^{142}\text{Nd}$ corr. B vs. $\mu^{148}\text{Nd}$; B. $\mu^{145}\text{Nd}$ vs. $\mu^{148}\text{Nd}$; C. $\mu^{145}\text{Nd}$ vs. $\mu^{150}\text{Nd}$. Average values $\pm 2\text{SD}$ (all in ppm) for CC are -32 ± 13 ($\mu^{142}\text{Nd}$), 4 ± 19 ($\mu^{145}\text{Nd}$), 16 ± 27 ($\mu^{148}\text{Nd}$) and 17 ± 68 ($\mu^{150}\text{Nd}$). For OC: -15 ± 9 ($\mu^{142}\text{Nd}$), 3 ± 15 ($\mu^{145}\text{Nd}$), 7 ± 15 ($\mu^{148}\text{Nd}$) and 14 ± 54 ($\mu^{150}\text{Nd}$). CC data include 20 measurements on 10 samples. For OC, a total of 29 measurements carried out on 25 different samples are considered. For comparison, the average values obtained from OC data published in Burkhardt et al. (2016) are -18 ± 6 ($\mu^{142}\text{Nd}$), 6 ± 9 ($\mu^{145}\text{Nd}$), 7 ± 8 ($\mu^{148}\text{Nd}$) and 17 ± 13 ($\mu^{150}\text{Nd}$) (all in ppm). Dashed lines (long and short respectively) represent mixing of the *s*-model prediction with the terrestrial composition following: 1) stellar model by Arlandini et al. (1999), and 2) using the composition of SiC as representative of a pure *s*-process component (Hopp and Ott, 1997). External reproducibilities are not provided because this compilation includes data obtained by different authors and using different techniques.

out in other groups of EC and in aubrites (reduced enstatite achondrites) show diverse REE patterns which may be associated with the weathering of CaS (Floss et al., 1990; Floss and Crozaz, 1993; Crozaz and Lundberg, 1995). Petrological observations have shown that CaS are not uniformly distributed in enstatite chondrites from EH and EL subgroups. In EH, CaS is mainly included in metal-sulfide nodules even if it can be present in the matrix or in chondrules dominated by silicate phases (El Goresy et al., 1988; Gannoun et al., 2011a, 2011b; Piani et al., 2016). Our observations of EL3 samples suggest that CaS is mostly found in chondrules where it is intimately intergrown with enstatite and occasionally with diopside (El Goresy et al., 2017). Its occurrence in metal-dominated nodules is less common. Although metal-sulfide nodules are more subject to oxidation/weathering than silicate assemblages, CaS enclosed in metal should be better preserved because metal has no fracture veins like silicates. No clear relationship has been found between REE fractionation and the type of samples (group, fall vs. found, etc.). To minimize the amplitude of the correction on $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios and reduce the errors caused by a potential Sm/Nd fractionation during weathering, we selected a subset of EC samples (11 samples, 16 measurements) with measured $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios very close to the CHUR value i.e. between 0.1926 and 0.1994 ($\pm 1.7\%$). Within this range, the correction reaches a maximum of ± 5 ppm on the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios, i.e. equivalent to the average external reproducibility. Taking only this subset of EC samples yields an average $\mu^{142}\text{Nd}$ of -10 ± 12 (2SD) for the two methods A and B, hence does not change the mean nor improve the standard deviation obtained for the whole EC group.

4.2. Stable Nd isotope signature of EC relative to other groups

Neodymium has 7 isotopes from mass 142 to 150. Nucleosynthetic anomalies, which are mass-independent variations, can be identified by measuring 3 stable isotope ratios: $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Both $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ are modified by radiogenic productions from ^{146}Sm and ^{147}Sm respectively, and $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ is used for internal mass bias correction and normalization to a common ratio value of 0.7219. Except ^{142}Nd which is mainly produced by *s*-process and ^{150}Nd which is a pure *r*-process nuclide, all other isotopes are formed by a combination of *s*- and *r*-processes in different stellar environments (Arlandini et al., 1999; Bisterzo et al., 2011). A change in the

$-s/-r$ proportions thus modifies the Nd isotope patterns. Excess in *s*-process produces excess in ^{142}Nd and deficits in ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{148}Nd and ^{150}Nd with the deficits increasing from mass 143 to mass 150. Measurements obtained on individual EC are presented in Fig. 6. The average values for both CC and OC groups are shown for comparison. For clarity, errors bars (2SD) are not shown in the figure but are instead provided in the figure caption. The large errors calculated for CC reflect the variability of *s*-process nuclides among this group owing to the contribution of CAIs. In a $\mu^{150}\text{Nd}$ vs. $\mu^{148}\text{Nd}$ binary plot, bulk CC and separated CAIs plot on the mixing line calculated from isotope production in stellar models (see Fig. 3 in Bouvier and Boyet, 2016). CAIs can be the carrier of large *s*-process excess signature with deficits in $\mu^{148}\text{Nd}$ and $\mu^{150}\text{Nd}$ of several tens of ppm (Brennecka et al., 2013; Marks et al., 2014; Bouvier and Boyet, 2016).

The compositions of EC are scattered in the 3 binary plots without any clear correlation (Fig. 6). Results of mixing of the *s*-model prediction with the terrestrial composition are indicated by the dashed lines depending on the model used: 1) stellar model by Arlandini et al. (1999) or 2) using the composition of SiC as representative of a pure *s*-process component (Hopp and Ott, 1997). Deficits in ^{142}Nd measured in enstatite chondrites from the EH group and the EL6 subgroup are small and equal to -11 ppm in average. For such small deficit, the expected deviations in 145, 148 and 150-Nd are equal to $+5$, $+11$ and $+17$ ppm, respectively. These variations remain very small in comparison to the measurement precision (external reproducibility) obtained with the last generation of multi-collector thermal ionization mass spectrometers (TIMS). In the recent study of Burkhardt et al. (2016), both $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios were measured using a dynamic procedure leading to better external reproducibilities than static measurements. The relative deterioration of the Faraday collectors and their change of efficiency through time are important sources of imprecision and inaccuracy for the determination of isotope ratios using static multicollection (Makishima and Nakamura, 1991; Thirlwall, 1991). However, even with dynamic procedures on TIMS, the external reproducibilities for $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ reach 11 and 15 ppm on repeated measurements of the BHVO-2 rock standard and JNdi-1 standard, respectively. Better precisions have been recently reported by Saji et al. (2016) using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and a sample-standard bracketing technique. Five measurements of the carbonaceous chondrite Allende (CV3) give an external reproducibility of

1 ppm on the $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio with intensity of 14 V at mass 142. Because enstatite chondrites are about 2 times more depleted in Nd than CV3 carbonaceous chondrites, this technique would require large quantities of EC samples (i.e. 2 g). A new 4-mass-step acquisition scheme developed by Garçon et al. (2018) by thermal ionization mass spectrometry is very promising because this routine is able to return all Nd isotope ratios dynamically and provide a robust evaluation of the data to assess the quality of the data (e.g., mixing effects on the filament, fractionation between acquisition steps).

4.3. The isotope similarity between EL3 samples and the Earth

Amongst all the classified meteorites, enstatite chondrites represent only 2% of the chondrites with 189 and 160 samples for the EH and the EL subgroups, respectively. They have been distinguished on the basis of their Fe/Si bulk ratios as high-Fe (EH) or low-Fe (EL) (Sears et al., 1982; Kallemeyn and Wasson, 1986). The two EC subgroups also differ in their sulfide mineralogy. In addition to troilite (FeS), daubréelite (FeCr_2S_4) and oldhamite, which are common to both EH and EL subgroups, niningerite (MgS) is the diagnostic sulfide of EH, whereas alabandite (MnS) is specific to EL. Most of enstatite chondrites are found objects that may have been affected by weathering during their long residence time at the Earth surface. Fall objects are extremely rare with only 7 samples for EH (2 EH3: Parsa and Qingzhen; 3 EH4: Abee, Adhi Kot, Indarch; 2 EH5: St. Mark's and Saint-Sauveur; Itqiy and Galim (b) are classified as EH but present highly fractionated trace element patterns), whereas 8 fall samples for EL are all from the EL6 group, except small fragments from the newly discovered Alma-hata Sitta meteorite. This meteorite was classified as a polymict ureilite and contains EC fragments of a few grams amongst a variety of lithologies. Fragment MS-177 was originally assigned an equilibration grade as EL3/4 with claimed impact-melt metal pockets (Bischoff et al., 2010). In contrast, El Goresy et al. (2017) argued for an origin by condensation based on the study of textures and sulfide mineral chemistries. REE patterns reported for EL6 samples are fractionated (Fig. 1). Rubin et al. (2009) claims this depletion observed in many EL6 and some more primitive EL as a result of impact processes. EL6 samples would then represent a residuum largely depleted in LREE and Ca. No evidence for claimed impact melting was reported by El Goresy et al. (2017) in any EH or EL investigated. The good agreement observed between $\mu^{142}\text{Nd}$ values corrected using Methods A and B for EL6 samples supports a fractionation event early in the history of the parent body. Ar–Ar isochron ages suggest closure of the K–Ar system at 4.45–4.49 Ga for EL5 and EL6 chondrites (Hopp et al., 2014).

When the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are classified by metamorphic types (Fig. 7), there is no difference for samples from the EH group. In contrast, two different populations are distinguished for the EL samples. EL6 samples have a larger deficit in ^{142}Nd with an average of -12.7 ± 6.0 (2SD) ppm when corrected with method B. EL3 samples have a $\mu^{142}\text{Nd}$ value similar to the terrestrial standard within the error bars: -0.8 ± 7.0 (2SD) ppm. The p -value from two sample t -test yields 0.001, meaning that the EL3 and EL6 populations likely do not share the same ^{142}Nd means when corrected with method B. Samples from EL3 and EL6 subgroups are also statistically different when considering the two-sided Student's t -values 95% confidence intervals: $\mu^{142}\text{Nd}$ EL3 = -0.8 ± 4.4 ppm and $\mu^{142}\text{Nd}$ EL6 = -12.7 ± 2.3 ppm (see Table S1). This difference suggests either that EL3 and EL6 samples come from different parent bodies or that the correction for the ^{142}Nd radiogenic production is not correct for EL6 samples. The correction assumes an evolution over 4.568 Ga while Ar–Ar isochron on EL6 samples (Hopp et al., 2014) suggests a fractionation event 70 Ma after the beginning of the Solar System history. Considering a two-stage

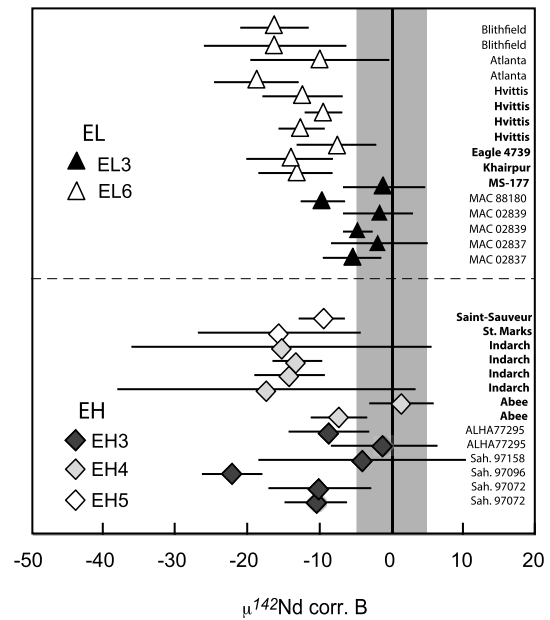


Fig. 7. Corrected $\mu^{142}\text{Nd}$ (normalized to the chondritic evolution using method B) in enstatite chondrites. Samples are ordered by groups. Fall meteorite samples are shown in bold.

evolution (chondritic $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.196 from T_0 to T_1 with $T_0 - T_1 = 70$ Ma, the EL6 average $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.2005 from T_1 to present time shifts the correction by -2 ppm only. This average value $\mu^{142}\text{Nd}$ for EL6 remains statistically different from the EL3 subgroup. Another compelling result for the difference amongst EC compositions comes from the measurement of Ru isotopes (Fischer-Gödde and Kleine, 2017). Although the average of all EH and EL chondrites has a small deficit in $\epsilon^{100}\text{Ru}$ (-0.08 ± 0.04 , 95% confidence interval of the mean), the sample suite includes only one EL3 PCA 91020. This EL3 gave $\epsilon^{100}\text{Ru} = +0.02$ which is outside the 95% confidence interval of the average of the combined EL and EH data and similar to the Earth's composition. A difference between Earth and EC has been reported for Mo isotopes but no EL3 samples have been analyzed in this dataset meaning that the reported average Mo isotopic composition of EC is based on EL6 samples only (Burkhardt et al., 2011; Dauphas et al., 2002; Dauphas, 2017). The Zn isotopic compositions of the two EL3 chondrites measured by Moynier et al. (2011) are also identical to the terrestrial values, whereas the analyzed EL6 chondrites are all enriched in heavy isotopes and highly depleted in Zn. The origin of the volatile element depletion between EL3 and EL6 chondrites can be explained by volatilization, probably during thermal metamorphism. All these measurements suggest that EL samples do not come from a single parent body. Similar conclusions were reached from petrographic and geochemical observations for EH3 samples. Both normal and reverse MgS – FeS zoning profiles in niningerite grains adjacent to troilite reveal an origin on different parental asteroids with different MnS -contents in the niningerites (Lin and El Goresy, 2002; Gannoun et al., 2011b). At least 8 different parent bodies have been recently proposed for the entire EC group based on chemical variations measured in sulfide and metal phases (Weyrauch et al., 2017). However all these samples share very close isotope signatures suggesting they condensed within the same region of the solar nebula. Although our conclusion supports a genetic relationship between EL3 samples and the Earth, this statement is based on the analysis of cosmochemical materials present in our meteorite collection that represent a very small record of materials present in the Solar System. Recent high-precision Mo and Ru isotope measurements have highlighted a terrestrial signature in IAB iron meteorites indicating that their

parent bodies could be the building blocks of the Earth (Worsham et al., 2016, 2017). Unfortunately the lithophile behavior of REE makes it impossible to study these meteorites for ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics.

5. Conclusion

Among all groups of chondrites, EC have measured $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios the closest to the modern terrestrial signature ($\mu^{142}\text{Nd} = -11 \pm 12$ (2SD) ppm). In order to compare initial $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios, data must be corrected from the ^{142}Nd radiogenic production since the formation of the Solar System. Two methods of corrections are compared (*measured* $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs. *integrated* $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios). The two methods yield results that are identical within the errors bars. Enstatite chondrites show a larger scatter of Sm/Nd ratios in comparison to other chondrite groups that can be attributed to early fractionation processes (e.g. samples from the EL6 subgroup) and/or recent changes caused by weathering. In these chondrites, REE are mainly concentrated in the calcium-sulfide phase (oldhamite), which is very sensitive to weathering. For this latter reason we conclude that corrections based on *integrated* $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios are more accurate for enstatite chondrites. The average of these corrected values $\mu^{142}\text{Nd}$ give -10 ± 12 (2SD) ppm. We report no significant variation in the 3 stable Nd isotope ratios ($^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) in EC relative to terrestrial Nd standard.

When the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are ordered by enstatite chondrite sub-groups, there is no difference for samples from the EH sub-group. In contrast, two different populations are distinguished for the EL sub-group. EL6 samples have a larger deficit in ^{142}Nd with an average of -12.7 ± 6.0 (2SD) ppm. EL3 samples have a $\mu^{142}\text{Nd}$ value similar to the terrestrial standard within the error bars: -0.8 ± 7.0 (2SD) ppm. These two populations are statistically different (*p*-values and 95% confidence interval uncertainties). These results are in agreement with those obtained for other elements (e.g. Zn and Ru) and suggest that 1) EL3 and EL6 samples do not come from the same parent body, and 2) EL3 samples are isotopically similar to the Earth. Because these enstatite chondrites are relatively small in size and number, they are usually not available for destructive isotopic measurements. Average values based on both the geochemical and isotopic compositions of EL6 samples should not be considered as representative of the whole EL group. The enstatite chondrite model (Javoy, 1995; Javoy et al., 2010; Kaminski and Javoy, 2013) considers instead that the Earth is built from essentially pure EH material for explaining the Mg/Si ratio of the Earth's upper mantle. A better knowledge on the mineralogy of the lower mantle and the proportion of silicon in the Earth's core could help in resolving this discrepancy.

Acknowledgements

Many thanks to Ahmed El Goresy for giving us this precious EL3 sample MS-177. We thank Christa Göpel and Maria Schönbacher for their invitation to present this study in the 2017 Goldschmidt session entitled "Presolar Grains and Isotopic Heterogeneity in Planetary Materials" and motivated to write this overview on this subject 12 yr after the first high-precision ^{142}Nd measurements on chondrites were published. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under Grant Agreement No. 682778). AB thanks support from the NSERC Discovery Grant and Canada Research Chair programs, and the France–Canada Research Fund. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 286.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.004>.

References

- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1), 197–214.
- Andreasen, R., Sharma, M., 2006. Solar nebula heterogeneity in *p*-process samarium and neodymium isotopes. *Science* 314 (5800), 806–809.
- Arlandini, C., Käppeler, F., Wisshak, K., Gallino, R., Lugaro, M., Busso, M., Straniero, O., 1999. Neutron capture in low-mass asymptotic giant branch stars: cross sections and abundance signatures. *Astrophys. J.* 525 (2), 886–900.
- Barrat, J.A., Zanda, B., Jambon, A., Bollinger, C., 2014. The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 71–94.
- Bermingham, K.R., Mezger, K., Scherer, E.E., Horan, M.F., Carlson, R.W., Upadhyay, D., et al., 2016. Barium isotope abundances in meteorites and their implications for early Solar System evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 282–298.
- Bischoff, A., Horstmann, M., Pack, A., Laubenstein, M., Haberer, S., 2010. Asteroid 2008 TC3–Almahata Sitta: a spectacular breccia containing many different ureilitic and chondritic lithologies. *Meteorit. Planet. Sci.* 45 (10–11), 1638–1656.
- Bisterzo, S., Gallino, R., Staniero, O., Cristallo, S., Käppeler, F., 2011. The *s*-process in lowmetallicity stars - II. Interpretation of high-resolution spectroscopic observations with asymptotic giant branch models. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 418, 284–319.
- Bouhifd, M.A., Boyet, M., Cartier, C., Hammouda, T., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.L., Andraut, D., 2015. Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth: impact of Earth's core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 413, 158–166.
- 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 (1), 48–57.
- Bouvier, A., Boyet, M., 2016. Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ^{142}Nd abundance. *Nature* 537, 399–402.
- Bouvier, A., Wadhwa, M., 2010. The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nat. Geosci.* 3 (9), 637–641.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2005. ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* 309, 576–581.
- Brennecka, G.A., Borg, L.E., Wadhwa, M., 2013. Evidence for supernova injection into the solar nebula and the decoupling of *r*-process nucleosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 110, 17241–17246.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Oberli, F., Pack, A., Bourdon, B., Wieler, R., 2011. Molybdenum isotope anomalies in meteorites: constraints on solar nebula evolution and origin of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 390–400.
- Burkhardt, C., Borg, L.E., Brennecka, G.A., Shollenberger, Q.R., Dauphas, N., Kleine, T., 2016. A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ^{142}Nd composition. *Nature* 537, 394–398.
- Carlson, R.W., Boyet, M., Horan, M., 2007. Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and Early Earth Differentiation. *Science* 316, 1175–1178.
- Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitté, G., 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* 452, 336–339.
- Crozaz, G., Lundberg, L.L., 1995. The origin of oldhamite in unequilibrated enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3817–3831.
- Dauphas, N., 2017. The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* 541, 521–524.
- Dauphas, N., Marty, B., Reisberg, L., 2002. Inference on terrestrial genesis from molybdenum isotope systematics. *Geophys. Res. Lett.* 29 (6), 8.1–8.3.
- Dauphas, N., Poitrasson, F., Burkhardt, C., Kobayashi, H., Kurosawa, K., 2015. Planetary and meteoritic Mg/Si and $\delta^{30}\text{Si}$ variations inherited from solar nebula chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 427, 236–248.
- El Goresy, A.E., Yabuki, H., Ehlers, K., Woolum, D., Pernicka, E., 1988. Qingzhen and Yamato-691: a tentative alphabet for the EH chondrites. In: *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites*, vol. 1, pp. 65–101.
- El Goresy, A., Lin, Y., Miyahara, M., Gannoun, A., Boyet, M., Ohtani, E., Gillet, P., Trierloff, M., Simionovici, A., Feng, L., Lemelle, L., 2017. Origin of EL3 chondrites: evidences for variable C/O ratios during their course of formation—a state of the art scrutiny. *Meteorit. Planet. Sci.* 52, 781–806.
- Fischer-Gödde, M., Kleine, T., 2017. Ruthenium isotopic evidence for an inner Solar System origin of the late veneer. *Nature* 541, 525–527. <https://doi.org/10.1038/nature21045>.
- Fitoussi, C., Bourdon, B., 2012. Silicon isotope evidence against an enstatite chondrite Earth. *Science* 335, 1477–1480.
- Floss, C., Crozaz, G., 1993. Heterogeneous REE patterns in oldhamite from aubrites: their nature and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4039–4057.
- Floss, C., Strait, M.M., Crozaz, G., 1990. Rare earth elements and the petrogenesis of aubrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 3553–3558.

- Fukai, R., Yokoyama, T., 2017. Neodymium isotope heterogeneity of ordinary and carbonaceous chondrites and the origin of non-chondritic ^{142}Nd compositions in the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 474, 206–214.
- Gannoun, A., Boyet, M., Rizo, H., El Goresy, A., 2011a. ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 108, 7693–7697.
- Gannoun, A., Boyet, M., El Goresy, A., Devouard, B., 2011b. REE and actinide microdistribution in Sahara 97072 and ALHA77295 EH3 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3269–3289.
- Gautam, I., Ray, J.S., Bhutani, R., Balakrishnan, S., Dash, J.K., 2017. Role of fractionation correction in accurate determination of $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ by TIMS: a case study of 1.48 Ga alkaline rocks from Khariar, India. *Chem. Geol.* 466, 479–490.
- Garçon, M., Boyet, M., Carlson, R.W., Horan, M.F., Auclair, D., Mock, T.D., 2018. Factors influencing the precision and accuracy of Nd isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* 476, 493–514.
- Hopp, J., Trieloff, M., Ott, U., Korochantseva, E.V., Buykin, A.I., 2014. ^{39}Ar – ^{40}Ar chronology of the enstatite chondrite parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.* 49, 358–372.
- Hoppe, P., Ott, U., 1997. Mainstream silicon carbide grains from meteorites. *AIP Conf. Proc.* 402 (1), 27–58.
- Izawa, M.R.M., King, P.L., Flemming, R.L., Peterson, R.C., McCausland, P.J.A., 2010. Mineralogical and spectroscopic investigation of enstatite chondrites by X-ray diffraction and infrared reflectance spectroscopy. *J. Geophys. Res., Planets* 115, E07008. <https://doi.org/10.1029/2009JE003452>.
- Jackson, M.G., Carlson, R.W., Kurz, M.D., Kempton, P.D., Francis, D., Blusztajn, J., 2010. Evidence for the survival of the oldest terrestrial mantle reservoir. *Nature* 466, 853–858.
- Javoy, M., 1995. The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophys. Res. Lett.* 22 (16), 2219–2222.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Jaupart, C., 2010. The chemical composition of the Earth: enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* 293 (3), 259–268.
- Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., 1986. Compositions of enstatite (EH3, EH4, 5 and EL6) chondrites: implications regarding their formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2153–2164.
- Kaminski, E., Javoy, M., 2013. A two-stage scenario for the formation of the Earth's mantle and core. *Earth Planet. Sci. Lett.* 365, 97–107.
- Larimer, J.W., Bartholomay, M., 1979. The role of carbon and oxygen in cosmic gases: some applications to the chemistry and mineralogy of enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1455–1466.
- Leitch, C.A., Smith, J.V., 1982. Petrography, mineral chemistry and origin of Type I enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (11), 2083–2097.
- Li, C.F., Li, X.H., Li, Q.L., Guo, J.H., Li, X.H., Feng, L.J., Chu, Z.Y., 2012. Simultaneous determination of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios and Sm–Nd contents from the same filament loaded with purified Sm–Nd aliquot from geological samples by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* 84 (14), 6040–6047.
- Li, C.-F., Wang, X.-C., Li, Y.-L., Chu, Z.-Y., Guo, J.-H., Li, X.-H., 2015. Ce–Nd separation by solid-phase micro-extraction and its application to high-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements using TIMS in geological materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 895–902. <https://doi.org/10.1039/C4JA00328D>.
- Lin, Y., El Goresy, A., 2002. A comparative study of opaque phases in Qingzhen (EH3) and MacAlpine Hills 88136 (EL3): representatives of EH and EL parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.* 37 (4), 577–599.
- Makishima, A., Nakamura, E., 1991. Calibration of Faraday cup efficiency in a multi-collector mass spectrometer. *Chem. Geol., Isot. Geosci. Sect.* 94 (2), 105–110.
- Marks, N.E., Borg, L.E., Hutcheon, I.D., Jacobsen, B., Clayton, R.N., 2014. Samarium–neodymium chronology and rubidium–strontium systematics of an Allende calcium–aluminum-rich inclusion with implications for ^{146}Sm half-life. *Earth Planet. Sci. Lett.* 405, 15–24.
- McCoy-West, A.J., Millet, M.A., Burton, K.W., 2017. The neodymium stable isotope composition of the silicate Earth and chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 480, 121–132.
- Michel-Lévy, M.C., Bourot-Denise, M., 1988. A new look at the Galim (a) and Galim (b) meteorites. *Mineral. Mag.* 52, 519–525.
- Moynier, F., Paniello, R.C., Gounelle, M., Albarède, F., Beck, P., Podosek, F., Zanda, B., 2011. Nature of volatile depletion and genetic relationships in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (1), 297–307.
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 evidence for Hadean mafic crust. *Science* 321 (5897), 1828–1831.
- O'Neill, H.S.C., Palme, H., 2008. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A, Math. Phys. Eng. Sci.* 366 (1883), 4205–4238.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Libourel, G., Tissandier, L., 2016. Magmatic sulfides in the porphyritic chondrules of EH enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 195, 84–99.
- Rankenburg, K., Brandon, A.D., Neal, C.R., 2006. Neodymium isotope evidence for a chondritic composition of the Moon. *Science* 312 (5778), 1369–1372.
- Rubin, A.E., Huber, H., Wasson, J.T., 2009. Possible impact-induced refractory-lithophile fractionations in EL chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (5), 1523–1537.
- Russell, S.S., Folco, L., Grady, M.M., Zolensky, M.E., Jones, R., Righter, K., Grossman, J.N., 2004. The meteoritical bulletin, no. 88, 2004 July. *Meteorit. Planet. Sci.* 39 (S8).
- Saji, N.S., Wielandt, D., Paton, C., Bizzarro, M., 2016. Ultra-high-precision Nd-isotope measurements of geological materials by MC-ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (7), 1490–1504.
- Savage, P.S., Moynier, F., 2013. Silicon isotopic variation in enstatite meteorites: clues to their origin and Earth-forming material. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 487–496.
- Sears, D.W., Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., 1982. The compositional classification of chondrites, II: the enstatite chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (4), 597–608.
- Tazoe, H., Obata, H., Gamo, T., 2007. Determination of cerium isotope ratios in geochemical samples using oxidative extraction technique with chelating resin. *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (6), 616–622.
- Thirlwall, M.F., 1991. Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis. *Chem. Geol., Isot. Geosci. Sect.* 94 (2), 85–104.
- Warren, P.H., 2011. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: a subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 311 (1), 93–100.
- Weyrauch, M., Horstmann, M., Bischoff, A., 2017. Chemical variations of sulfides and metal in enstatite chondrites—introduction of a new classification scheme. *Meteorit. Planet. Sci.*, 1–22.
- Worsham, E.A., Walker, R.J., Bermingham, K.R., 2016. High-precision molybdenum isotope analysis by negative thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 407, 51–61.
- Worsham, E.A., Bermingham, K.R., Walker, R.J., 2017. Characterizing cosmochemical materials with genetic affinities to the Earth: genetic and chronological diversity within the IAB iron meteorite complex. *Earth Planet. Sci. Lett.* 467, 157–166.
- Zambardi, T., Poitrasson, F., Corgne, A., Méheut, M., Quitté, G., Anand, M., 2013. Silicon isotope variations in the inner solar system: implications for planetary formation, differentiation and composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 121, 67–83.

Annexe n°3 :
Formation of the Ce-Nd mantle array: Crustal
extraction vs. recycling by subduction



Formation of the Ce-Nd mantle array: Crustal extraction vs. recycling by subduction

C. Israel^{a,*}, M. Boyet^a, R. Doucelance^a, P. Bonnand^a, P. Frossard^a, D. Auclair^a,
A. Bouvier^{b,c}

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b Department of Earth Sciences, University of Western Ontario, Canada

^c Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2019

Received in revised form 15 October 2019

Accepted 30 October 2019

Available online 12 November 2019

Editor: R. Dasgupta

Keywords:

$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$

rare earth elements

chondritic bulk silicate Earth

silicate reservoirs

mantle array

ocean island basalts

ABSTRACT

We present new measurements of $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios in terrestrial and extra-terrestrial samples. The mean value obtained from nine chondrites defines the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio of the chondritic uniform reservoir (CHUR) as 0.02256577 ± 66 (2sd). MORBs and OIBs define the mantle array in the εNd vs. εCe diagram to be $\varepsilon\text{Nd} = -7.3 (\pm 0.5) \times \varepsilon\text{Ce} + 0.4 (\pm 0.3)$. From MORB measurements, we derive the isotopic composition of the depleted MORB mantle (DMM) to be $\varepsilon\text{Ce} = -1.1 \pm 0.6$ (2sd). Both CHUR and a modelled early-depleted mantle reservoir plot on the mantle array. Thus, the precise determination of the mantle array does not further constrain the La/Ce and Sm/Nd ratios of the bulk silicate Earth (BSE; i.e., primitive mantle). The composition of 1.8 Ga upper continental crust obtained from aeolian sediments is $\varepsilon\text{Ce} = 1.8 \pm 0.3$ (2sd; $\varepsilon\text{Nd} = -11.2$), and that of its 2.2 Ga equivalent is $\varepsilon\text{Ce} = 2.3 \pm 0.3$ (2sd; $\varepsilon\text{Nd} = -17$). Binary mixing models between depleted (DMM) and enriched (upper crust or mafic crust composition) components do not reproduce the linear Ce-Nd mantle array but plots close to the island arc basalt data. When the bulk Ce isotopic composition of the continental crust is calculated from the range of accepted Nd isotope values and a mass-balance budget of the BSE, the mixing curves are closer to the mantle array. However the calculated Ce isotopic composition for the bulk crust is always less radiogenic than measurements. Adjusting the Ce-Nd isotopic composition or the Ce/Nd ratio of the end-members to fully linearise the mixing curve leads to unrealistic values never measured in terrestrial samples. We propose a recycling model to reconstruct the mantle array with the participation of both oceanic crust and sediments in the mantle through time. Cerium is a redox sensitive element, making the La-Ce and Sm-Nd systematics an ideal combination to investigate sediment recycling through time. In this recycling model, the most extreme EM-like signatures require the involvement of oceanic sediments that formed under reduced conditions before the Great Oxygenation Event at 2.4 Ga, and which are devoid of Ce elemental anomalies.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Long-lived isotope systematics are remarkable tracers of the long-term evolution of the different terrestrial reservoirs. Radiometric systems based on refractory lithophile elements are the most likely to provide robust information on the bulk silicate Earth (BSE) because they were not lost during Earth's accretion or segregated into the core during its differentiation. Indeed, rare earth elements (REEs) have high condensation temperatures and remain strictly lithophile at the conditions of Earth's core forma-

tion (Bouhifd et al., 2015). The REE concentrations of the primitive mantle (PM) are assumed to be equivalent to those of the BSE, and their ratios should be chondritic if chondrites are the Earth's main building blocks. Boyet and Carlson (2005) identified a systematic offset between the $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of modern terrestrial rocks and chondrites resulting in an active debate on the refractory lithophile element composition of the PM (see Caro et al., 2008; Jackson and Jellinek, 2013; O'Neill and Palme, 2008). ^{142}Nd is a radiogenic isotope partly produced by the decay of ^{146}Sm ($T_{1/2} = 103$ Ma). Variations in the ^{142}Nd abundances exist among Solar System materials and they reflect isotopic heterogeneities within the protoplanetary disk (Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016). Determining terrestrial variations relative to chondrites thus requires precise knowledge of the nature of Earth's build-

* Corresponding author.

E-mail address: claudine.israel@uca.fr (C. Israel).

ing blocks. Isotopic similarities between terrestrial samples and enstatite chondrites (ECs) suggest this group of chondrites to be the main terrestrial component (Dauphas, 2017; Javoy, 1995). The mean EC $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ value is nevertheless lower than that of the BSE without distinguishable variations in their non-radiogenic Nd isotopic compositions from Earth (Burkhardt et al., 2016; Boyet et al., 2018). Variations in $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ values between different EC subgroups show further that the EL3 subgroup matches the terrestrial value (Boyet et al., 2018). These results remove the need of an early fractionation of the Sm/Nd ratio of the Earth if the Earth was purely made of EL3 materials. The EL3 chondrites are nevertheless problematic in regards to the elemental composition (e.g., Mg/Si) of the bulk Earth.

This study presents measurements of two long-lived isotopic systems in which both the parent and daughter elements are REEs. ^{138}La decays into ^{138}Ce by beta emission ($t_{1/2,\beta} = 295.5$ Gyr: Tanimizu, 2000) and into ^{138}Ba by electron capture, whereas ^{147}Sm decays into ^{143}Nd by alpha emission ($t_{1/2,\alpha} = 106$ Gyr: Begemann et al., 2001). Variations of $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios are expected to be small due to the long half-life and low abundance (0.09% of total La) of ^{138}La . The latest generation of thermal ionisation mass spectrometers (TIMS) can achieve long-term analytical errors below 30 ppm on $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ (Bonnand et al., 2019), allowing characterisation of Ce isotopic variations in terrestrial and extraterrestrial materials. Here we present analyses of 11 chondrites (ordinary, enstatite, and carbonaceous) that we use to estimate the Ce isotopic composition of the chondritic uniform reservoir (CHUR). We also redefine the Ce-Nd mantle array based on previous and new measurements including seven mid-ocean ridge basalts (MORBs) and 51 ocean island basalts (OIBs). Lastly, we report the first Ce-Nd isotopic compositions of loess samples as a proxy for the upper continental crust (UCC).

Dickin (1987) first used the Ce-Nd isotopic correlation defined by OIBs to estimate the Ce isotopic composition of the BSE. His regression intercepts the CHUR Nd isotopic composition at a BSE Ce isotopic composition that is 60 ppm less radiogenic than the CHUR value defined by Shimizu et al. (1984). However, new results from chondrites and mantle-derived samples lead to a different observation. The mantle array passes directly through the CHUR composition in the Ce-Nd isotopic diagram (Willig and Stracke, 2019). Our new results first confirm this trend. Moreover we show that a modelled reservoir depleted in incompatible elements (and characterised by a depleted REE pattern; see early-depleted reservoir in Boyet and Carlson, 2005) that would be formed early in the Solar System's history also plots on the mantle array.

The mantle array must reflect the formation of the major silicate reservoirs and their interactions during Earth's history. Important questions have been addressed by coupling Lu-Hf and Sm-Nd isotope systematics; for example, arc lavas do not follow the Hf-Nd mantle array, which reflects the elevated $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ signature measured in most oceanic sediments (Carpentier et al., 2009). Also, the presence of pelagic sediments in the source of the Hawaiian hotspot was first identified from Hf-Nd isotopic measurements (Blichert-Toft et al., 1999). Cerium is a redox sensitive element, making the La-Ce and Sm-Nd systematics an ideal combination to investigate sediment recycling through time. Indeed, most documented modern forearc sediments are depleted in Ce relative to neighbouring elements (Plank, 2014). Before the Great Oxidation Event (GOE), however, all REEs should have behaved similarly and no Ce fractionation is expected to have occurred during that time. Coupling Ce and Nd isotopic measurements will thus provide additional constraints on the nature of sediments recycled into the deep mantle and sampled via hotspot volcanism. Chauvel et al. (2008) explained the Hf-Nd mantle array by the recycling of oceanic crust and sediments into the mantle. Here, we present similar models in Ce-Nd isotope diagrams for the first time.

2. Sample selection

We measured the Ce and Nd isotopic compositions of four ordinary chondrites, six enstatite chondrites, one carbonaceous chondrite, seven MORBs, 51 OIBs, one intraplate continental volcanism occurrence (Ethiopia), and six loess samples. To include all mantle end-members, we selected rocks with extreme Nd-Sr-Pb-He compositions. OIB samples were selected from 13 locations covering the Atlantic (Iceland, São Miguel (Azores archipelago), Cape Verde, Saint Helena, Tristan Da Cunha), Pacific (Hawaii, MacDonald seamount, Rurutu and Tubuai Islands (Austral archipelago), Fangaufa (Tuamotu archipelago), Tahaa Island (Society archipelago)), and Indian Oceans (Heard, Kerguelen, Reunion and Saint-Paul Island (French Southern and Antarctic Lands)). MORB samples are unaltered glasses collected on the Pacific ridge (Bellot et al., 2015) and the Southwest Indian Ridge. The Pacific MORBs have similar REE patterns and do not show the Dupal anomaly (Sr and Pb isotopic anomalies in MORBs and OIBs erupted around 30°S). We used loesses from western Europe (wind-transported periglacial deposits), China and Tajikistan (sediments originating in north-western Mongolia and the Karakum (Turkmenistan) and Kyzylkum deserts (Kazakhstan and Uzbekistan), respectively), and the Sahara Desert (dusts blown to Southern France; Chauvel et al., 2014 and references therein; Supplementary data 1, Figs. S1–4).

3. Analytical procedures

3.1. Dissolution and chromatography protocols

All samples were entirely processed at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Clermont-Ferrand, France), except three chondrites (NWA 8007, NWA 10854, and Adrar Bous) that were dissolved at the University of Western Ontario (UWO). Mantle-derived and loess samples were dissolved using the following protocol. We used 50 to 300 mg of sample depending on the REE concentration and the quantity of powder available. Powders were digested in a 3:1 mixture of HF (65%) and HNO_3 (48%) that was maintained at 75 °C on a hot plate for 48 h. Once dried, the samples were dissolved a second time in 6 M HCl. The dissolution protocol was slightly different for chondrites. Oudiyat Sbaa, Yilmia, Pillistfer, Agen, Sahara 97158, and Saint-Séverin were dissolved in a 10:1 mixture of HF (65%) and HNO_3 (48%) in PFA-Savillex beakers placed on a hot plate at 110 °C for seven days. Fluorides were broken down in a second step using concentrated HClO_4 . Allende, Sahara 97072, Adrar Bous, NWA 8007, and NWA 10854 were dissolved in Parr bombs using the same acid mixtures (48 hours at 180 °C in HF- HNO_3 , or seven days at 150 °C, followed by HClO_4 treatment). Once dried, all chondrite samples were dissolved in 6 M HCl for two to five days on a hot plate at 110 °C.

All sample solutions were then separated into two aliquots for trace element and isotopic dilution (5–10%) and Ce-Nd isotopic analyses (90–95%). Ce and Nd were chemically separated following the procedure reported in detail by Bonnand et al., 2019; modified from Tazoe et al., 2007 and Bellot et al., 2015 and summarised here. REEs (including Ba) were first separated from the matrix using AG50W-X8 resin. An additional step using AG1-X8 resin (200–400 mesh) was performed on the meteorites to remove Fe. Then, Ce was separated from the trivalent REEs using an oxidation technique (NaBrO_3) on Ln-Spec resin, and purified in a final step using AG50W-X8 resin to remove any residual Ba. The remaining REE fraction was processed using Ln-Spec resin (25–50 mesh) and Nd was collected in 0.25 M HCl. Total procedural blanks for Ce and Nd were 0.4 ± 1.7 ng (2sd, $n = 12$) and 0.02 ± 0.05 ng (2sd, $n = 7$), respectively, and were always negligible relative to the quantities collected from the samples.

3.2. Trace element concentrations and Ce and Nd isotopic measurements

We determined trace element abundances for all samples except NWA 8007, NWA 10854, and Adrar Bous by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using the Agilent 7500 quadrupole instrument in normal mode (no collision cell) at LMV. These 3 meteorites were analysed using a Thermo iCAP quadrupole ICP-MS in collision cell mode with He flux at UW0. Concentrations were calculated using an external calibration (CMS reference material standard, Inorganic Ventures). We analysed certified rock standard BHVO-2 (or BCR-2 at UW0) together with our samples to assess the accuracy of our analytical protocol.

We performed Ce isotopic analyses in static mode with double Re filaments on a ThermoScientific™ Triton Plus TIMS at LMV. Ce isotopes were measured as CeO⁺ oxides using the procedure described in Bonnand et al. (2019). A typical run comprised 27 blocks with 20 cycles of 8 s integration time each, and a baseline measurement (deflected ion beams) of 60 s. Matrix rotation of the amplifiers was not active because the 10¹¹, 10¹², and 10¹³Ω resistors were used simultaneously. All corrections (oxygen, mass discrimination using ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce = 0.01688, and tailing effect) were performed offline. All reported uncertainties are 2 standard deviations. During the course of the study, the value of the tailing correction was $\Delta\epsilon_{\text{Ce}} = 0.77 \pm 0.18$ ($n = 151$). Repeated measurements of our Ce_{LMV} synthetic reference material gave ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce = 0.02257063 ± 54 (24 ppm; $n = 31$). ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce ratios measured for rock reference standards BCR-2 and BHVO-2 were equal to 0.02256684 ± 48 (21 ppm; $n = 9$) and 0.02256453 ± 99 (44 ppm; $n = 7$), respectively (see Supplementary data 2 for details on the total reproducibility of measurements). The mean ¹³⁴Ba/¹⁶O signal was 0.000003 ± 0.000010 V ($n = 139$), and the maximum reached 1×10^{-5} V, which has no significant effect on the ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce and ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce ratios. Ce isotopic compositions of loess samples were measured on the same TIMS but using the two-line acquisition method of 360 cycles (Bellot et al., 2015).

We performed Nd isotopic analyses in static mode with double Re filaments using a ThermoScientific™ Triton TIMS at LMV. A typical run comprised 18 blocks of 10 cycles, allowing a full rotation of the amplifier system. Mass discrimination was corrected using ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219. Repeated measurements of the JNdi-1 standard and the two rock reference standards BCR-2 and BHVO-2 gave ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512099 ± 4 (7 ppm; $n = 16$), 0.512623 ± 8 (17 ppm; $n = 3$) and 0.512973 ± 3 (6 ppm; $n = 3$), respectively. The Sm contribution measured at mass 147 was negligible in all analyses.

4. Results

Measured Ce and Nd isotopic compositions are reported in Table 1 and 2, and details for individual runs (number of cycles, mean intensity, tailing value) are given in Supplementary data 2.

4.1. Chondrites

Chondrites define a small range of ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce ratios between 0.02256522 and 0.02256633, excluding the two EL6 samples (Yilmia and Pillistfer) that show lower values (0.02256251 and 0.02256272, respectively). Enstatite, ordinary, and carbonaceous chondrites have indistinguishable average values within errors (Fig. 1A). The two EL6 samples plot on the 4.568 Ga isochron in the ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce vs. La/Ce diagram (Fig. 1B) suggesting that their La/Ce ratios were modified early in the history of the Solar System, in agreement with previous conclusions (Barrat et al., 2014; Boyet et al., 2018). Consequently, we define the Ce isotopic composition of

CHUR as the mean value of the other nine (i.e., unmodified) chondrite samples: ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce_{CHUR} = 0.02256577 ± 66 (29 ppm).

To compare our CHUR value with the most recent estimates of Bellot et al. (2015) and Willig and Stracke (2019), we have normalised these previous data using a common reference material (¹³⁸Ce/¹⁴²Ce_{CeLMV}/¹³⁸Ce/¹⁴²Ce_{CeAMES} = 0.02257053/0.02257426, Bonnand et al., 2019). The normalised CHUR value of Willig and Stracke (2019) is thus ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce = 0.02256644 ± 53 (using ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce = 0.01688), consistent with our estimate within errors. In contrast, the normalised CHUR value of Bellot et al. (2015) is significantly distinct from our value (Fig. 1A). Combining the normalised data of Willig and Stracke (2019) with our measurements to calculate a mean chondritic ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce ratio increases the uncertainty from 29 to 39 ppm because their chondrite measurements were systematically 30 ppm more radiogenic than ours. This deviation exists also for MORB and OIB data and it is highlighted when data are reported in a ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd vs. ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce isotope diagram. Thus, to compare these different datasets, we henceforth strictly use the epsilon notation (Fig. 1B). In the future, to achieve better interlaboratory reliability, chondrites should be measured under similar analytical conditions (see Supplementary Fig. S5).

4.2. Ce-Nd isotopic compositions of terrestrial samples

The Ce and Nd isotopic compositions of terrestrial samples measured in this study are reported in a ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} diagram (Fig. 2) and compared with recent MORB and OIB data from the literature. MORB samples have the least radiogenic Ce ratios and the most radiogenic Nd ratios, with ϵ_{Ce} and ϵ_{Nd} values ranging from -1.19 to -0.71 and from 8.85 to 10.42, respectively. Pacific MORBs have slightly lower Ce isotopic ratios than Indian ones. OIB samples define larger compositional ranges with ϵ_{Ce} and ϵ_{Nd} values ranging from -1.44 to 0.43 and from -2.49 to 10.42, respectively. Enriched mantle (EM1 and EM2)-like OIBs (Heard, Gough, Kerguelen, Tristan Da Cunha, São Miguel, and Tahaa) have the highest Ce isotopic ratios. Samples from Iceland and two samples from Hawaii plot in the MORB field. Other OIBs, including those with HIMU affinity (Saint-Helena), have compositions intermediate between Iceland samples and those with EM affinities, forming a continuum between these two end-members. The seven samples from Ethiopia have subchondritic ϵ_{Ce} values and plot along the OIB trend. The entire range of MORB ϵ_{Ce} values is relatively large (1 unit) compared to OIBs (1.5 units) considering the dispersion of ϵ_{Nd} values (3 units for MORBs and 12 units for OIBs).

Loess samples have ϵ_{Ce} and ϵ_{Nd} values ranging from 1.6 to 2.0 and from -13.52 to -9.73, respectively, with average values of $\epsilon_{\text{Ce}} = 1.8 \pm 0.3$ and $\epsilon_{\text{Nd}} = -11.2 \pm 3.0$. Our samples represent a sub-sampling of those analysed by Chauvel et al. (2014), who determined a mean ϵ_{Nd} value of -10.3 ± 2.3 , consistent with our results.

5. Discussion

5.1. Definition of the Ce-Nd mantle array

Dickin (1987) was the first to present coupled Ce and Nd isotopic measurements of OIB samples and define the Ce-Nd mantle array. Recently, Willig and Stracke (2019) published new high-precision measurements of MORBs and OIBs and refined the ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} correlation. We extended their results by analysing 66 new mantle-derived samples. The regression line calculated from all samples presented in Fig. 2 ($n = 134$) gives the following equation for the mantle array: $\epsilon_{\text{Nd}} = -7.3 (\pm 0.5) \times \epsilon_{\text{Ce}} + 0.4 (\pm 0.3)$, using Isoplot® and considering errors of 0.25 for ϵ_{Ce} and 0.10 for

Table 1
 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios and La/Ce and Sm/Nd ratios of whole-rock OIBs, MORBs and loesses. The Nd isotopic compositions of loess and Kerguelen samples (*) are from Chauvel et al. (2014) and unpublished data from B. Moine, respectively. Epsilon values are normalised according to the CHUR references defined for Ce in this study as $\epsilon\text{Ce} = \left(\frac{^{142}\text{Ce}_{\text{sample}}}{^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \times 10,000$ and for Nd by Bouvier et al. (2008) as $\epsilon\text{Nd} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}_{\text{sample}}}{^{143}\text{Nd}_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \times 10,000$. Errors correspond to internal errors (2se).

Type	Sample	Location	Volcano	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2se	ϵCe	La/Ce	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2se	ϵNd	Sm/Nd
OIB	E38	Ethiopia		0.02256395	20	-0.81	0.305	0.512935	2	5.95	0.220
	E39			0.02256372	14	-0.91	0.318	0.512936	2	5.96	0.218
	E95			0.02256393	21	-0.81	0.318	0.512871	2	4.71	0.273
	E156			0.02256421	16	-0.69	0.375	0.512907	2	5.40	0.190
	E202			0.02256401	20	-0.78	0.310	0.512728	2	1.92	0.257
	E266			0.02256469	16	-0.48	0.399	0.512824	1	3.78	0.199
	E268			0.02256497	16	-0.35	0.459	0.512779	1	2.90	0.209
	E271			0.02256558	18	-0.08	0.478	0.512746	2	2.26	0.205
	RRT0 06	Austral Islands	Rututu	0.02256437	19	-0.62	0.474	0.512877	2	4.81	0.208
	TBA-IH		Tubuai	0.02256375	20	-0.89	0.355	0.512894	2	5.15	0.193
	MCD201		McDonald	0.02256514	27	-0.28	0.145	0.512834	2	3.98	0.280
	13K	Society	Tahaa	0.02256578	14	0.00	0.361	0.512563	2	-1.30	0.261
	F107	Tuamotu		0.02256382	22	-0.86	0.440	0.512929	2	5.83	0.236
	F124			0.02256379	21	-0.87	0.443	0.512902	2	5.30	0.219
	F128		Fangataufa	0.02256456	20	-0.53	0.460	0.512923	1	5.73	0.239
	F129			0.02256415	20	-0.72	0.436	0.512951	2	6.25	0.229
	F176			0.02256400	25	-0.78	0.494	0.512902	2	5.31	0.210
	SP1	St-Paul		0.02256416	16	-0.71	0.445	0.512876	2	4.79	0.251
	1804-1	Hawaii	Loihi	0.02256428	15	-0.66	0.295	0.512934	1	5.94	0.249
	1804-21			0.02256427	20	-0.66	0.308	0.512935	2	5.96	0.240
	1804-19			0.02256435	19	-0.63	0.275	0.512940	1	6.04	0.247
	Haw-2000-04		Mauna Loa	0.02256451	20	-0.55	0.387	0.512913	1	5.52	0.282
	Haw-2000-19			0.02256483	20	-0.41	0.401	0.512838	2	4.06	0.270
	Haw-2000-13		Kohala	0.02256417	22	-0.71	0.417	0.512999	1	7.20	0.214
	Haw-2000-28		Kilauea	0.02256442	20	-0.60	0.407	0.512944	2	6.13	0.285
	Haw-2000-17		Mauna Kea	0.02256430	15	-0.65	0.414	0.513000	1	7.21	0.233
	0608-021	Reunion	Piton de la	0.02256414	19	-0.72	0.436	0.512851	2	4.32	0.236
	80-76		Fournaise	0.02256463	18	-0.50	0.446	0.512841	2	4.11	0.229
	989/036			0.02256450	19	-0.56	0.445	0.512859	2	4.46	0.242
	986/115			0.02256445	20	-0.58	0.440	0.512837	2	4.03	0.230
	070406-1			0.02256457	20	-0.53	0.429	0.512862	2	4.53	0.250
	67a	Cape Verde	Fogo	0.02256517	23	-0.26	0.459	0.512786	1	3.03	0.175
	F10			0.02256524	23	-0.23	0.475	0.512730	3	1.94	0.179
	F16			0.02256473	20	-0.46	0.466	0.512752	2	2.37	0.185
	CY-165			0.02256448	23	-0.57	0.421	0.512901	1	5.30	0.186
	SV-01		Sao Vicente	0.02256415	20	-0.72	0.456	0.512890	1	5.08	0.191
	SV-12			0.02256417	22	-0.71	0.479	0.512889	2	5.05	0.202
	S-06		Sal	0.02256442	20	-0.60	0.469	0.512862	2	4.53	0.214
	SN-09		Sao Nicolau	0.02256356	19	-0.98	0.481	0.512952	2	6.29	0.190
	ST08		Santiago	0.02256495	21	-0.36	0.486	0.512822	1	3.74	0.200
	93(07)77	Iceland	Hofudreidarmúli	0.02256424	22	-0.67	0.336	0.513102	1	9.20	0.188
	93(07)76			0.02256377	24	-0.88	0.359	0.513077	1	8.71	0.381
	93(07)24		Asbyrgi	0.02256408	17	-0.75	0.377	0.513027	2	7.74	0.352
	93(07)23			0.02256371	22	-0.91	0.372	0.513030	2	7.81	0.285
	93(07)56		Langaviti	0.02256340	20	-1.05	0.350	0.513097	1	9.12	0.298
	ACO 95-3	Sao Miguel		0.02256559	17	-0.08	0.479	0.512733	1	2.00	0.190
	BM1962 128 (114)	Tristan Da Cunha		0.02256653	19	0.34	0.448	0.512503	2	-2.47	0.178
	BM1962 128 (112)			0.02256654	18	0.34	0.489	0.512502	1	-2.49	0.178
	BM1965 P5 (8)	St-Helena		0.02256401	21	-0.78	0.741	0.512884	2	4.95	0.201
	BM1965 P5 (12)			0.02256417	18	-0.71	0.433	0.512872	2	4.73	0.208
	65001	Heard		0.02256604	20	0.12	0.456	0.512586	2	-0.87	0.203
	65151			0.02256674	22	0.43	0.468	0.512512	1	-2.31	0.198
	65171			0.02256620	21	0.19	0.545	0.512567	1	-1.23	0.188
	69230			0.02256555	22	-0.09	0.491	0.512691	3	1.19	0.184
	69244			0.02256551	18	-0.11	0.464	0.512697	2	1.30	0.196
	69254			0.02256550	20	-0.12	0.463	0.512711	2	1.57	0.195
	LVF-98-107	Kerguelen		0.02256577	23	0.00					
	MPC-99-103			0.02256611	17	0.15		0.512484*	12*	-2.85	
	RR08-121			0.02256603	17	0.12		0.512579*	2*	-0.99	
MORB	Searise-1 DR05-102	MORB	Pacific Ocean	0.02256309	23	-1.19	0.310	0.513164	2	10.42	0.349
	MD23 Site 4			0.02256380	21	-0.87	0.289	0.513084	1	8.85	0.308
	Clipperton DR01			0.02256355	33	-0.98	0.343	0.513122	2	9.59	0.321
	CY82-0903			0.02256310	20	-1.18	0.391	0.513118	1	9.52	0.278
	MD34-D3		Indian Ocean	0.02256414	27	-0.72	0.297	0.513122	2	9.60	0.393
	MD34-D4			0.02256409	22	-0.74	0.372	0.513133	1	9.81	0.336
	MD34-D6			0.02256416	20	-0.71	0.411	0.513133	1	9.81	0.305
Loess	R11	W Europe	Belgium	0.02257001	59	1.88		0.512035*	9*	-11.61	
	LO94		Svalbard	0.02257026	40	1.99		0.511937*	10*	-13.52	
	XN-4	China	Xining	0.02256952	50	1.66		0.512120*	11*	-9.95	
	Sahara 2900m	Sahara	Alpes, France	0.02256946	41	1.64		0.512011*	7*	-12.07	
	TJK3198	Tajikistan	Chashmanigar	0.02257004	46	1.89		0.512131*	8*	-9.73	
	TJK3165			0.02256955	32	1.68		0.512117*	9*	-10.01	

Table 2

$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ isotopic ratios and La/Ce whole-rock chondrites. Epsilon values are normalised according to the CHUR references defined for Ce in this study as $\varepsilon\text{Ce} = \left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}_{\text{sample}} - 1 \right) \times 10,000$. Errors correspond to internal errors (2se).

Sample	Location	Type	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2se	εCe	La/Ce
Sahara 97072	Sahara	EH3 – Find	0.02256613	21	0.16	0.410
Sahara 97158	Sahara	EH3 – Find	0.02256571	24	−0.02	0.385
Oudiyat Sbaa	W Sahara	EH5 – Fall	0.02256633	26	0.25	0.371
Adrar Bous	Niger	EL5 – Find	0.02256591	21	0.06	0.384
Yilmia	Australia	EL6 – Find	0.02256251	20	−1.44	0.362
Pillistfer	Estonia	EL6 – Fall	0.02256272	20	−1.35	0.354
Agen	France	H5 – Find	0.02256561	21	−0.07	0.393
NWA 8007	Morocco	L3 – Find	0.02256554	20	−0.10	0.389
NWA 10854	NW Africa	L3 – Find	0.02256560	23	−0.07	0.382
Saint-Severin	France	LL6 – Fall	0.02256522	23	−0.24	0.392
Allende	Mexico	CV3 – Fall	0.02256585	32	0.20	0.400

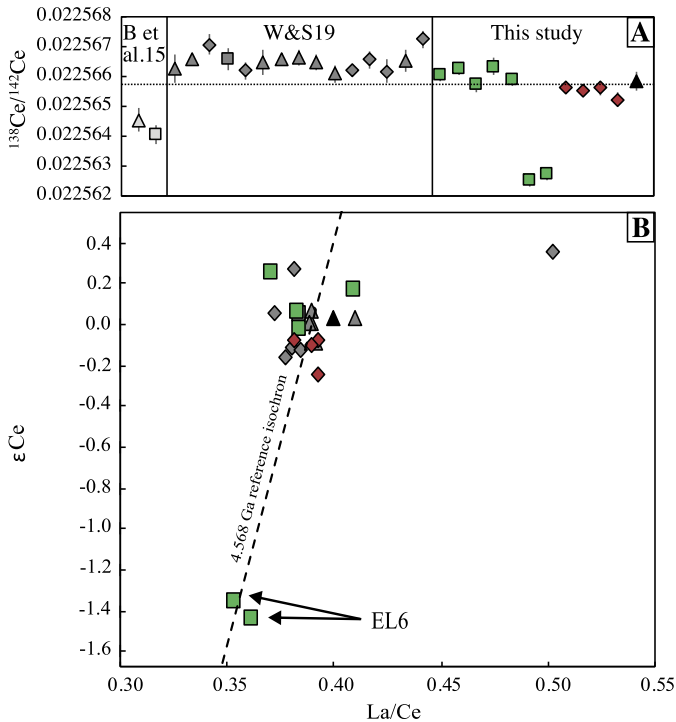


Fig. 1. A) $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured in enstatite (green squares), ordinary (red diamonds), and carbonaceous (black triangles) chondrites. Literature values are from Bellot et al. (2015, 'B et al. 15') and Willig and Stracke (2019, 'W&S19'). Data from the literature are normalised to the Ce_{LMV} reference material from this study: $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CeLMV}}/^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CeAMES}} = 0.02257053/0.02257426$ (Bonnand et al., 2019). B) εCe ratios vs. La/Ce ratios of chondrites from Willig and Stracke (2019) and this study. Data are normalised to the CHUR reference defined in these studies. The dashed line represents the 4.568 Ga CHUR reference isochron. (For interpretation of the colours in the figure(s), the reader is referred to the web version of this article.)

εNd . In agreement with Willig and Stracke (2019), the mantle array intercepts the chondritic composition. However, we will show in the following section that a chondritic intercept for the mantle array does not prove that these mantle-derived samples come from a source with a chondritic light REE (LREE) pattern.

5.2. Chondritic vs. non-chondritic REE composition of the primitive mantle

A non-chondritic REE composition of the primitive mantle was initially proposed to explain the radiogenic εNd values measured in Eoarchean samples (e.g., Chase and Patchett, 1988). High-

precision isotopic measurements of the short-lived ^{146}Sm - ^{142}Nd systematics in both terrestrial samples and chondrites have strongly revived the debate on the nature of the REE composition of the PM (Boyet and Carlson, 2005). Most $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ variations measured in the different chondrite groups are now attributed to initial isotopic heterogeneities of nucleosynthetic origin within the solar nebula during planetary accretion (Bouvier and Boyet, 2016; Burkhardt et al., 2016; Carlson et al., 2007). However, in terms of non-radiogenic Nd isotope compositions, enstatite chondrites are the closest to the Earth and, on average, are depleted in ^{142}Nd by 10 ppm relative to terrestrial samples (Boyet et al., 2018; Dauphas, 2017) with the exception of the EL3 sub-group. Carbonaceous chondrites may have been involved during the last stage of Earth's accretion, and, because they are depleted in ^{142}Nd by 32 ppm relative to terrestrial samples, they may have further contributed to the difference between terrestrial and EC values (Boyet et al., 2018). None of the current meteorite groups available for analysis and mixing models satisfies the isotopic and elemental composition of the Earth, and call for unknown end-members or fractionation processes. Thus, it is still possible that some of the observed differences between terrestrial and chondritic ^{142}Nd abundances were produced by the decay of ^{146}Sm in a superchondritic Sm/Nd reservoir.

To attempt to constrain the REE composition of the PM, we consider a 10 ppm increase in radiogenic ^{142}Nd that corresponds to the difference between modern terrestrial samples and either EC values having a terrestrial mean $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 10 ppm higher than that of the continental crust, or an Earth made with 90% of EL3 chondrites + 10% carbonaceous chondrites (Boyet et al., 2018). This excess ^{142}Nd would have been produced in a high-Sm/Nd reservoir. Assuming this reservoir formed 4.568 Ga ago, this corresponds to a 3.6% increase of the BSE Sm/Nd ratio relative to the chondritic value. Modelled Sm/Nd ratios in early-differentiated reservoirs have been discussed in a large number of publications (e.g., Boyet and Carlson, 2005; Caro et al., 2008) and can go up to 5% higher if this early-differentiated reservoir formed 4.5 Ga ago. Here we use the terms "early depleted reservoir" (EDR) and "early enriched reservoir" (EER) as defined by Boyet and Carlson (2005): the EDR has a chondrite-normalised REE pattern that is depleted in LREEs relative to heavy REEs and thus a superchondritic Sm/Nd ratio, whereas the complementary EER has a subchondritic Sm/Nd ratio. The EER may exist in the lower mantle (Boyet and Carlson, 2005) or may correspond to embryonic crust lost by collisional erosion during Earth's accretion (O'Neill and Palme, 2008).

We calculate the REE composition of the EDR by the method developed by Jackson and Jellinek (2013), which is based on three different isotopic systematics (^{146}Sm - ^{142}Nd , ^{147}Sm - ^{143}Nd , and ^{176}Lu - ^{176}Hf) and invariant elemental ratios (e.g., Sm/Hf). CHUR REE elemental ratios needed for this calculation were obtained from a large and recent database of ordinary, enstatite, and carbonaceous chondrites (Barrat et al., 2012; 2014; Boyet et al., 2018; Braukmüller et al., 2018; Dauphas and Pourmand, 2015; Pourmand et al., 2012). We selected the least thermally metamorphosed fall samples (types 1–4, $n = 42$), and outliers (Orgueil and Kelly) were removed. The mean La/Ce ratio thus calculated for CHUR is 0.387 ± 0.022 ($n = 39$), similar to the value we obtained from our smaller sample set ($\text{La}/\text{Ce}_{\text{CHUR}} = 0.390 \pm 0.022$). The CHUR Sm/Nd ratio determined from the same database of chondrite samples is 0.324 ± 0.014 , consistent with the value proposed by Bouvier et al. (2008). Lastly, we used the Lu/Hf ratio of CHUR (0.236) calculated from the average $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ value determined by Bouvier et al. (2008).

The calculated REE pattern for an EDR is presented in Fig. 3. For a 3.6% increase of the Sm/Nd ratio of the BSE, the modelled EDR has $\varepsilon\text{Ce} = -0.4$ and $\varepsilon\text{Nd} = 4.1$. This reservoir plots very close to the mantle array in the εNd vs. εCe diagram, and shows Ce-Nd

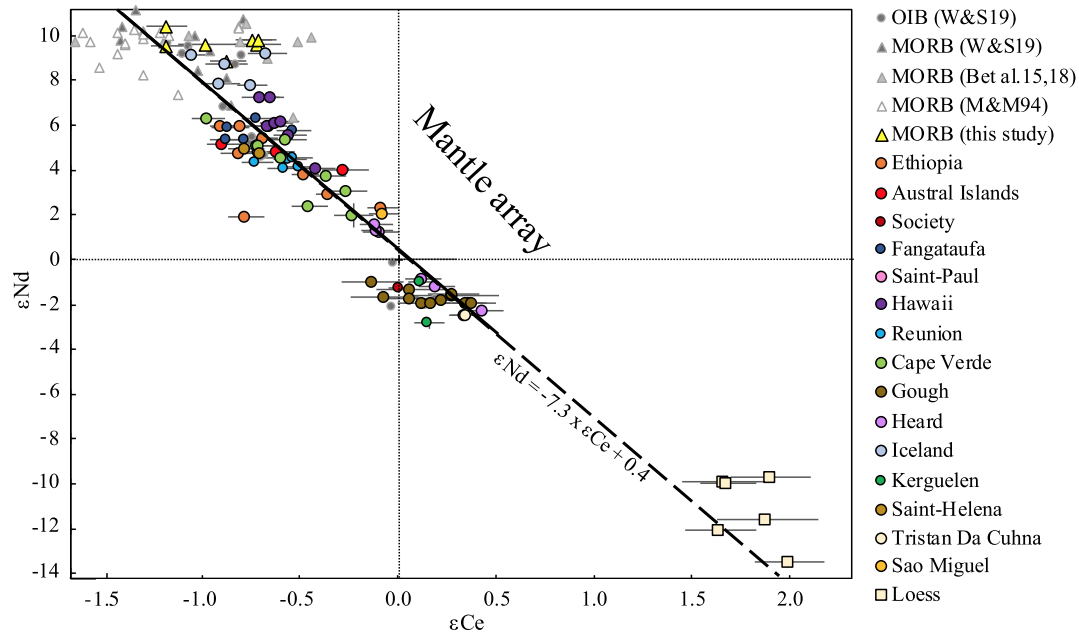


Fig. 2. ϵNd vs. ϵCe of mantle-derived samples and loesses from this study (coloured symbols). Nd isotopic compositions of loess and Kerguelen samples are from Chauvel et al. (2014) and B. Moine (unpublished data), and Ce and Nd isotopic compositions of Gough samples are from Boyet et al. (2019). Literature data are in grey (Bellot et al., 2015; 2018; Makishima and Masuda, 1994; Willig and Stracke, 2019). Error bars are 2 σ (internal error). Literature data are reported considering the epsilon values and CHUR references measured in each study to limit any bias introduced by normalisation. The data from Tanaka et al. (1987) are not included because we do not have the corresponding CHUR reference. The mantle array is defined by regression on mantle-derived samples only. Its equation defined from 134 data is $\epsilon\text{Nd} = -7.3 (\pm 0.5) \times \epsilon\text{Ce} + 0.4 (\pm 0.3)$ (calculated with Isoplot[®] and considering errors of 0.25 and 0.10 for ϵCe and ϵNd , respectively).

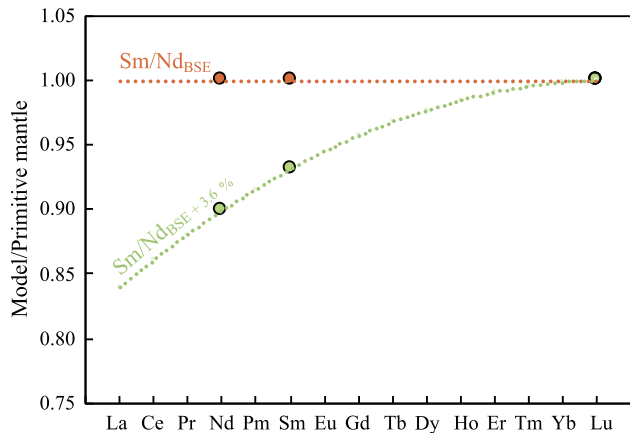


Fig. 3. REE patterns normalised to a chondritic primitive mantle for a chondritic BSE model (orange) and an EDR model with $\text{Sm}/\text{Nd} = \text{Sm}/\text{Nd}_{\text{BSE}} + 3.6\%$ (green). The EDR REE pattern is calculated as follows. 1) The REE patterns are anchored at Lu, the least incompatible REE. 2) The early depleted $\epsilon\text{Nd}_{\text{present}}$ value is calculated using the initial CHUR value (Bouvier et al., 2008) at 4.568 Ga and a Sm/Nd ratio 3.6% above that of the BSE. 3) The early depleted $^{177}\text{Hf}/^{176}\text{Hf}$ ratio is deduced from the Hf-Nd mantle correlation ($\epsilon\text{Hf}_{\text{present}} = 1.59 \times \epsilon\text{Nd}_{\text{present}} + 1.28$; Chauvel et al., 2008). 4) The Lu/Hf ratio is obtained by comparison of the initial $^{177}\text{Hf}/^{176}\text{Hf}_{\text{CHUR}}$ ratio (Bouvier et al., 2008) and the early depleted Hf isotopic composition calculated in step 3. That is, the Hf concentration is obtained from the known Lu concentration set as the anchor point in step 1. 5) The Sm concentration is calculated from the Sm/Hf ratio, which has a constant value of 1.44 in OIBs (Jackson and Jellinek, 2013). 6) The Nd concentration is calculated from the Sm/Nd ratio (known after steps 2 and 5). 7) The La and Ce concentrations are calculated using a binomial fit through the chondrite normalised Sm, Nd, and Lu concentrations (i.e., the equation of the La–Lu pattern is of the form $y = ax^2 + bx + c$, where x represents the REEs, numbered 1–15 for La–Lu).

isotopic compositions similar to those measured in several OIBs (Fig. 4). A large-scale silicate differentiation event early in the Solar System's evolution does not produce any offset in the Ce–Nd isotopic composition of the EDR relative to the mantle array. Thus, defining the Ce–Nd mantle array does not resolve the long-standing

debate over the chondritic vs. EDR-like REE composition of the PM.

5.3. Crustal extraction mass-balance calculations

Mantle melting and subsequent extraction of the crust has contributed to the depletion of the mantle in incompatible elements. Crustal growth models are widely discussed and several authors have proposed a rapid continental growth early in Earth's history despite the scarce geological record of the Earth's first billion years (Belousova et al., 2010; Dhuime et al., 2012). Geochemical signatures in mantle-derived samples linked to this process are particularly difficult to decipher because surface material is continuously reintegrated into the mantle via subduction. In this section, to investigate the production of the various mantle reservoirs, we attempt to recreate the Ce–Nd mantle array via mass-balance mixing calculations between the depleted MORB mantle (DMM) and continental crust (CC). We first simplify our approach by assuming that the CC was extracted from the PM in a single differentiation step (i.e., $\text{DMM} + \text{CC} = \text{BSE}$). Since we have not resolved the chondritic vs. EDR-like composition of the PM, we explore both bulk compositions and compare their modelled Ce–Nd mixing curves to the mantle array. Distinct scenarios proposed that oceanic crust formation was the dominant process of mantle depletion with continents formed later by reworking in subduction zones (e.g., Jones et al., 2019). Furthermore, isotopic studies of rocks from the Nuvvuagittuq Supracrustal Belt and the neighbouring Hudson Bay terrane show that the Archean felsic crust formed by reworking of Hadean mafic crust (O'Neil et al., 2019; O'Neil and Carlson, 2017). From these observations, we choose to calculate the Ce–Nd isotopic composition of such an enriched reservoir and compare it to the global dataset to evaluate the effect of primitive mafic crustal extraction on the mantle.

5.3.1. End-members

Depleted MORB mantle The DMM end-member isotopic composition is commonly calculated from MORB samples. Our mea-

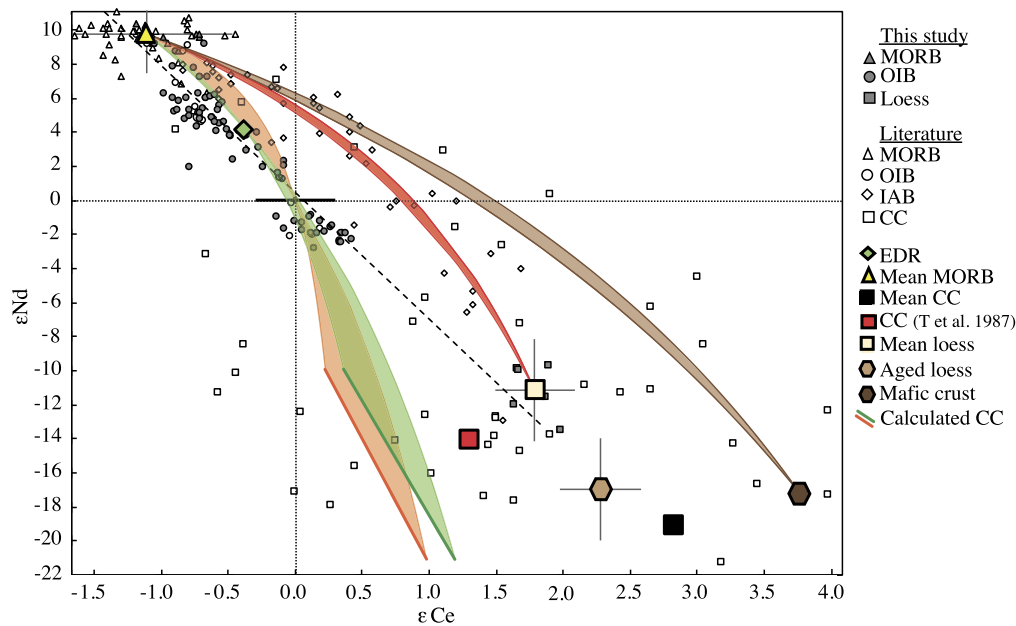


Fig. 4. ϵNd vs. ϵCe measured in mantle-derived samples (see Fig. 2, with additional data for IABs from Bellot et al., 2015; 2018 and continental crust samples; see Supplementary Fig. S6). The global linear trend of the mantle array is shown as the black dashed line and intercepts the chondritic composition ($\epsilon\text{Nd} = 0.00$, $\epsilon\text{Ce} = 0.07 \pm 0.05$ (2σ)). Large symbols represent terrestrial reservoirs. Note that mean loess corresponds to a 1.8 Ga UCC (T_{DM}); and we represent a 2.2 Ga UCC as a modelled composition (aged loess). The mean CC value is the mean value of continental samples averaged by location. The continental crust value published in Tanaka et al. (1987) is calculated from five measurements. The 4.3 Ga mafic crust composition results from an extraction model from the depleted mantle. The red field represents the DMM-UCC mixing curves. The brown field corresponds to the DMM-4.3 Ga mafic crust mixing curves. The fields correspond to the different curves calculated using DMM Ce and Nd concentrations given by Salters and Stracke, 2004 and Workman and Hart, 2005. The orange field represents all the DMM-CC mixing curves calculated for a chondritic BSE model (bulk crust compositions shown by the bold orange line). The green field represents all the DMM-CC mixing curves calculated for an EDR model (bulk crust compositions shown by the bold green line). See details in the text and calculation parameters in Table 3.

measurements and literature data are plotted in the ϵNd vs. ϵCe diagram (Fig. 2). The average of 48 MORB measurements gives $\epsilon\text{Ce}_{\text{DMM}} = -1.1 \pm 0.6$ and $\epsilon\text{Nd}_{\text{DMM}} = 9.7 \pm 2.3$. This mean Nd isotopic composition is consistent with previously proposed values of 9.2 and 9.8 based on a more complete dataset (Salters and Stracke, 2004, and Workman and Hart, 2005, respectively). Restricting the MORB samples to those that do not show the Dupal anomaly (i.e., North Atlantic and Pacific MORBs) gives an identical result ($\epsilon\text{Ce} = -1.2 \pm 0.6$, $n = 33$).

Continental crust The CC is a low-mass reservoir containing 20–70% of the PM's incompatible element budget. The difficulty in constraining the CC composition stems from its nature. With a mean age of 1.8–2.4 Ga (Chauvel et al., 2014; Taylor and McLennan, 1995) and an average thickness of about 40 km, it is much older and thicker than the present-day oceanic crust. The major- and trace-element compositions of the upper, middle, and lower crust are based on numerous rock samples from which global compositions were obtained (Rudnick and Gao, 2003, and references therein), though the isotopic composition of the bulk CC is largely under-constrained; very few data are available for Ce, and ϵNd values generally vary between -21 and -10 . Based on loess measurements, Chauvel et al. (2014) proposed a model age of 1.8 Ga for the UCC and a ϵNd value of -10 . On the other hand, Goldstein and Jacobsen (1988) considered suspended materials in rivers ($\epsilon\text{Nd} = -11$, $T_{\text{DM}} = 1.6$ Ga) but corrected their mean value for the preferential erosion of young terranes ($\epsilon\text{Nd} = -17$ recalculated at 2.1 Ga). Similarly, Hawkesworth et al. (2017) discussed the erosional bias based on the proportions of young and old source rocks and proposed a bulk CC ϵNd value of -12 . Other studies consider that the upper and bulk crusts have distinct isotope signature; Allègre and Lewin (1989) calculated a ϵNd value of -21 from DMM-bulk CC mass-balance equations, whereas Jacobsen and Wasserburg (1980) obtained a slightly higher value with a similar approach ($\epsilon\text{Nd} = -14$).

To date, CC rocks analysed for Ce and Nd isotopes are mainly ~ 2 Ga granites and gneisses (see Supplementary Fig. S6 for details). Combining all published Ce–Nd measurements gives average values of $\epsilon\text{Ce} = 2.8$ and $\epsilon\text{Nd} = -19$ (Fig. 4). This is slightly different from the sole published estimate for the CC ($\epsilon\text{Ce} = 1.3$ and $\epsilon\text{Nd} = -14$; Tanaka et al., 1987), which was calculated by regression from five crustal rock measurements ($\epsilon\text{Ce} = -0.112 \times \epsilon\text{Nd}$) anchored to the mean ϵNd value of aeolian sediments and particulates in rivers ($\epsilon\text{Nd} = -11.4$; Goldstein et al., 1984). Our loess average is $\epsilon\text{Ce} = 1.8$ and $\epsilon\text{Nd} = -11.2$, relatively close to Tanaka et al.'s (1987) value.

Mafic crust Results obtained on the ^{146}Sm – ^{142}Nd short-lived systematics suggest that the oldest mafic crust preserved at the Earth's surface is the ~ 4.3 Ga Nuvvuagittuq Supracrustal Belt in northern Quebec (O'Neil et al., 2008). Even if this age is debated, the neighbouring Hudson Bay terrane shows that the Archean felsic crust formed by reworking of an Hadean mafic crust (O'Neil et al., 2019; O'Neil and Carlson, 2017). We chose sample PC-162 ($\text{La}/\text{Ce} = 0.49$ and $\text{Sm}/\text{Nd} = 0.27$) as representative of the Archean mafic crust to model its Ce and Nd isotopic compositions. This and other samples from the enriched low-Ti group (O'Neil et al., 2011) are enriched in LREEs by 10 to 80 times the chondritic reference, whereas rocks from the depleted low-Ti and high-Ti units show lower LREE enrichments (< 20 times). Furthermore, PC-162 is one of the most REE-depleted samples among those of the enriched low-Ti group that do not show any evidence of metamorphic disturbance (O'Neil et al., 2012), and thus its REE contents correspond to a reasonable crustal extraction rate: that is, more enriched compositions reflect increased depletion of the mantle during extraction of the crust. The Ce–Nd isotopic compositions of the modelled mafic end-member are reported in Fig. 4; they are identical ($\epsilon\text{Ce} = 3.8$ and $\epsilon\text{Nd} = -17.3$) for a crust formed at 4.3 Ga, irrespective of the PM considered (CHUR or EDR). The EER calculated by Carlson and Boyet (2008) has similar La/Ce and Sm/Nd ratios of

Table 3

Elemental and isotopic compositions of Earth's main silicate reservoirs used in our calculations: BSE, bulk silicate Earth; EDR, early depleted reservoir; DMM, depleted MORB mantle; CC, continental crust; UCC, upper continental crust; and mafic crust. Errors are errors on data averages. No errors are given for model-based isotopic compositions (EDR, aged UCC, and mafic crust). Values in italics refer to literature data: CC Ce and Nd concentrations are from Rudnick and Gao (2003), concentrations for the mafic crust are those measured in PC-162 from O'Neil et al. (2011), and BSE $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are from Bouvier et al. (2008). BSE range of Ce and Nd concentrations are modelled using Lu contents from Allègre et al. (2001), Lyubetskaya and Korenaga (2007), McDonough and Sun (1995), Palme and O'Neill (2014) and chondritic REE ratios (see supplementary material S4 for more details). Ce/Nd of the BSE is constant and set to 1.28 (1.22 for EDR). DMM isotopic composition is the mean value of data from this study, Bellot et al., 2015; 2018, Makishima and Masuda, 1994 and Willig and Stracke, 2019. UCC (1.8 Ga) Ce and Nd contents and isotopic compositions are the mean values of loess data from this study. UCC (2.2 Ga) isotopic compositions are calculated by aging 1.8 Ga UCC.

	Chondritic BSE	EDR	DMM	CC	UCC (1.8 Ga)	UCC (2.2 Ga)	Mafic crust (4.3 Ga)
Ce ($\mu\text{g/g}$)	1.0-1.7			43	68	68	11.2
Nd ($\mu\text{g/g}$)	0.8-1.3			20	29	29	5.9
Ce/Nd	1.28	1.22		2.15	2.33	2.33	1.9
$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	0.02256577 \pm 66	0.02256492	0.02256325 \pm 145		0.02256981 \pm 68	0.02257091	0.0225743
εCe	0.00 \pm 0.29	-0.4	-1.1 \pm 0.6		1.8 \pm 0.3	2.3	3.8
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.512630 \pm 11	0.512842	0.513129 \pm 116		0.512059 \pm 155	0.511759	0.511745
εNd	0.00 \pm 0.21	4.1	9.7 \pm 2.3		-11.2 \pm 3.0	-17	-17.3

0.47 and 0.28, respectively, producing present-day isotopic compositions of $\varepsilon\text{Ce} = 3$ and $\varepsilon\text{Nd} = -13.5$ if this reservoir formed 4.3 Ga. Both these models plot to the right of the mantle array (Fig. 4).

5.3.2. Model parameters and mixing hyperbolas

Our mass-balance models consider DMM-CC complementarity for chondritic and early-depleted PM compositions. We aim to determine the εCe value of the CC using four-successive calculation steps (Supplementary material). 1) We calculate the mass fraction of Nd in the CC relative to the total amount in the crust and DMM (the sialic index; e.g., Allègre and Lewin, 1989) based on the DMM, CHUR/EDR (Table 3), and CC εNd values. As the range of published CC isotopic values is large, we do not set a precise εNd value in the mass-balance model, but consider all possibilities between $\varepsilon\text{Nd} = -10$ and -21 . 2) We calculate the mass fraction of CC using the Nd contents of the BSE (as determined in section 4.2 with REE patterns anchored to a Lu content of 68 ppb; McDonough and Sun, 1995) and CC (Rudnick and Gao, 2003). The Ce/Nd ratio is set to 1.28 for a chondritic BSE and to 1.22 for the EDR model (Table 3). Importantly, the Lu value chosen to anchor the REE pattern of the BSE has no consequence on the final εCe value. 3) The Ce sialic index is calculated using the Ce contents of the BSE (see step 2) and CC (Rudnick and Gao, 2003). 4) The εCe value of the CC is calculated from the Ce sialic index and the εCe values of the DMM and CHUR/EDR (Table 3): $\varepsilon\text{Ce}_{\text{CC}}$ varies from 0.2 to 1 in the chondritic case and from 0.4 to 1.2 in the EDR case. All CCs are represented as orange or green lines at the lower end of the mixing curves in Fig. 4 (chondritic or EDR model, respectively) and all calculated DMM-CC mixing hyperbolas are plotted in the form of a coloured field. Their curvature is a function of the Ce/Nd ratios of both end-members.

In the upper left of the εNd vs. εCe diagram, the DMM-CC mixing hyperbolas overlap and pass through both the CHUR and EDR compositions. However, they do not fully overlap the data points defining the mantle array. The Ce-Nd isotopic compositions calculated for the CC are always less radiogenic in cerium than the mean values estimated from measurements, which might question the relevance of the published data used to estimate the isotopic composition of the bulk CC. Most of the samples are upper crust (e.g., loess) samples. If the observed difference reflects heterogeneities within the crustal reservoir, the lower and middle crust should be characterised by negative εCe values to adjust the mass balance budget within the continental crust (Willig and Stracke, 2019). However, Vervoort et al. (2000) suggested that lower crustal xenoliths have εHf - εNd values close to the mantle array.

The mass fraction of depleted mantle relative to the whole mantle can be calculated in the case of the mass balance calculations for the entire range of $\varepsilon\text{Nd}_{\text{CC}}$ considered. It varies from 14 to 33% and from 28 to 64% ($\pm 20\%$) for the CHUR and EDR bulk

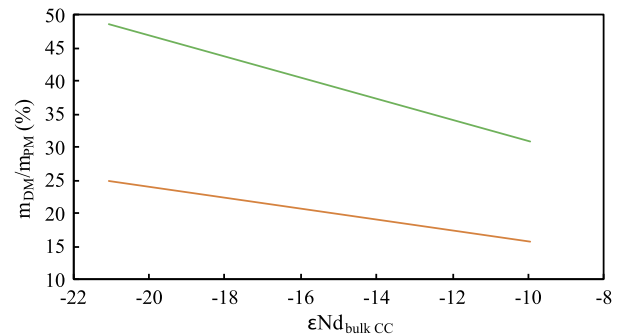


Fig. 5. Mass fraction of the depleted mantle relative to the primitive mantle ($m_{\text{DM}}/m_{\text{PM}}$, expressed in percent) vs. the εNd value of the bulk continental crust. Two cases are represented: DMM-CC mixing for a chondritic BSE (orange) and DMM-CC mixing for an EDR (green). Parameters used in the calculations are discussed in the text and reported in Table 3.

compositions, respectively (Fig. 5). As mentioned in section 5.3.1, a more depleted initial composition implies that a larger volume of the mantle was depleted by crustal extraction (Boyet and Carlson, 2006). For comparison, Allègre and Lewin (1989) calculated the mass fraction of depleted mantle to be comprised between 32 and 40% using a chondritic BSE.

The mixing curve joining the DMM and a 4.3 Ga early mafic crust is also reported in Fig. 4. The Ce/Nd ratio of this mafic crust is 1.9, only slightly different from the mean value of 2.15 determined for the CC by Rudnick and Gao (2003). Thus, the DMM-mafic crust mixing hyperbola has a curvature close to that of the DMM-CC mixing curve. Again, such a mixing scenario seems unlikely to reproduce the mantle array.

5.3.3. What parameters can bring the DMM-CC mixing model closer to the mantle array?

To superimpose the DMM-CC mixing curve on the mantle array, Willig and Stracke (2019) proposed using a more depleted isotopic composition for the DMM end-member (see their Figure 5). However, for a likely CC Nd isotopic composition, such a DMM-CC hyperbola requires DMM Ce-Nd isotopic ratios very different from those measured in MORB samples. For example, to fully reproduce the mantle array, the εCe and εNd values of the DMM should be approximately -10 and $+40$, respectively, if we set the εNd value of the bulk CC to -17 (in the case of a chondritic BSE). Such compositions have never been measured in MORBs or peridotites.

Several authors have proposed loess samples to be a good approximation of the upper crust because these clastic rocks sample large surface areas and have relatively uniform Nd and Hf isotopic compositions (e.g., Chauvel et al., 2014). Because the lower crust appears to have Hf-Nd isotopic ratios similar to those of the up-

per crust (Vervoort et al., 2000), we also calculated the $\varepsilon\text{Ce}-\varepsilon\text{Nd}$ mixing hyperbola between the DMM end-member and a loess-like component. Its curvature is a function of the Ce/Nd ratios of both end-members. The mean Ce/Nd value calculated from our loess samples (2.38 ± 0.30) is similar within errors to the value of 2.33 determined for the upper crust by Rudnick and Gao (2003) and to that of the global subducting sediment reservoir that represents the bulk composition of trench sediments (Plank, 2014). However, this result is more than twice the Ce/Nd ratios of 1.08 and 0.95 determined for the DMM by Salters and Stracke (2004) and Workman and Hart (2005), respectively. Consequently, considering the Ce-Nd isotopic composition of loess as representative of the CC moves the DMM-CC mixing curve further from the mantle array (Fig. 4).

The model age of loesses is 1.8 Ga (Chauvel et al., 2014), which is not widely agreed to be the mean age of the crust. An older equivalent (2.2 Ga) of these samples would have a less radiogenic Ce-Nd isotopic composition that still plots on the mantle array. Superimposing the DMM-loess mixing curve on the mantle array (i.e., to linearise the DMM-loess hyperbola) requires increasing the DMM Ce/Nd ratio towards a value identical to that of loesses. Unlike the CC reservoir, which has been calculated from a large number of measurements, the DMM remains a model based on a series of assumptions, such that its REE pattern can be questioned. Such a reservoir is represented in MORB Ce and Nd isotopic compositions as a strong long-term depleted REE element pattern, and a consistent $\text{Ce}/\text{Nd}_{\text{DMM}}$ ratio requires the DMM to have a positive Ce elemental anomaly. Cerium anomaly generally reflects a specific behaviour of Ce^{4+} relative to REE^{3+} . However, such a Ce anomaly has never been measured in MORBs.

The DMM-loess mixing curve coincides with the repartition of Island Arc Basalts (IABs) from the Lesser Antilles and the Mariana Islands (Bellot et al., 2015; 2018). The isotopic compositions of OIBs and IABs differ from those of MORBs due to the introduction of crustal material into their sources. Although the isotopic compositions of arc lavas can be modified by post-melting reactions such as assimilation-fractional crystallisation processes (AFC), this is not the case for the Marianas and Lesser Antilles (e.g., Labanieh et al., 2010), and their Ce-Nd isotopic compositions are well explained by the incorporation of sediments into the mantle wedge (Bellot et al., 2015; 2018). We expect a larger incorporation of sediments in arc lavas relative to hotspot lavas since REEs are enriched in slab dehydration fluids, whereas sediments are recycled with oceanic crust into the OIB source and their signatures are consequently diluted. Indeed, OIBs and IABs are clearly distinct in the $\varepsilon\text{Ce}-\varepsilon\text{Nd}$ diagram (Fig. 4).

6. Effect of recycled surface material on the mantle array

The EM1, EM2, and HIMU mantle end-members have been defined from the most extreme isotopic compositions measured in OIBs (Zindler and Hart, 1986) and are classically interpreted as representing the recycling of surface materials into the deep mantle. Chauvel et al. (2008) modelled the Hf and Nd isotopic compositions of basaltic crust and sediments recycled at different times during Earth's history and showed that the Hf-Nd mantle array required the incorporation of surface material older than 2 Ga into the OIB source. Here we apply the evolution model to the Ce-Nd systematics (see Supplementary Fig. S7): 1) the isotopic composition of recycled sediments and recycled oceanic crust (ROC) calculated back in time is assumed to be on the evolution line built between their present-day isotopic composition and the CHUR value at 4.568 Ga; 2) the actual isotopic compositions of these two reservoirs are then calculated considering the parent/daughter ratios in their source reservoirs. To this end, we consider the mean $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, and $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured in oceanic sediments in front of the Mariana trench

(Sites 801 and 802, ODP Leg 129; Bellot et al., 2018) and near the Lesser Antilles arc (DSDP site 144; Bellot et al., 2015) together with those of the MORB samples plotted in Fig. 2. Modern oceanic sediments are characterised by negative elemental cerium anomalies, reflecting an oxidised environment. Before the GOE, dated around 2.4 Ga (see Holland, 2002), all REEs in sediments were necessarily trivalent under the anoxic conditions. Thus, we removed the elemental cerium anomaly from all oceanic sediments older than 2.4 Ga.

Our calculations produce important results. First, the ROC follows a positive slope in the $\varepsilon\text{Ce}-\varepsilon\text{Nd}$ diagram, whereas the mantle array defines a negative slope (Fig. 6, see Supplementary Fig. S7 for further details). Thus, the incorporation of ROC into the mantle tends to shift the isotopic composition of OIBs toward slightly less radiogenic Ce isotopic ratios than MORBs. Second, as previously shown by Chauvel et al. (2008), the mantle array can be reproduced by mixing either a DMM-like or a FOZO-like component (FOZO is assumed to have $\varepsilon\text{Ce} = -0.6$ and $\varepsilon\text{Nd} = 6.24$; see Boyet et al., 2019) and recycled surface material (ROC and sediments have the same recycling ages). On the sole basis of Ce and Nd isotopes, it is still unclear whether the different plume sources contain surface material recycled at various time or pre-GOE material in various proportions (the two propositions being not mutually exclusive). Also, the intersections of the recycled crust-sediment mixing curves and the mantle array indicate the proportion of sediments in the recycled material ($m_{\text{sediments}}/(m_{\text{sediments}} + m_{\text{oceanic crust}})$) to be between 6 and 12%; this proportion decreases for younger recycled components. This last result must be considered in parallel with the decreasing rate of crustal destruction until the present value of $3.2\text{--}5.5\text{ km}^3\text{ yr}^{-1}$ (Dhuime et al., 2018, and references therein).

Sediments formed before and after the GOE evolved to distinct Ce isotopic compositions. For a similar proportion of sediments in the recycled component (i.e., 10% sediment and 90% oceanic crust), the εCe value of a 2.5 Ga recycled component is inferior by 0.3 ε -units when we remove the Ce anomaly. More importantly, in our model, only the recycling of pre-GOE sediments can explain the most enriched isotopic compositions measured in OIBs. Corresponding samples are classified either as EM1 (samples from Tristan Da Cunha, Gough, Heard, and Kerguelen Islands) or EM2 (Tahaa Island in the Society archipelago). The Ce-Nd isotopic composition of subcontinental lithospheric material at shallow depths into the mantle (Boyet et al., 2019). The lack of correlation between the cerium anomalies and the Ce isotope compositions measured in Gough Island lavas proves that ancient sediments carrier of negative element cerium anomaly were not incorporated in the Gough mantle source. Moreover, mass-independent S isotopic fractionations measured in olivine-hosted sulphides from other EM1 (e.g., Pitcairn) lavas similarly suggest the recycling of surface materials that existed in a reduced atmosphere before the GOE (Cabral et al., 2013; Delavault et al., 2016).

7. Conclusions

We measured the Ce isotopic compositions of 51 OIBs, 1 intraplate continental volcanism occurrence, 7 MORBs, 6 loess samples, and 11 chondrites, enhancing the terrestrial and extra-terrestrial Ce isotopic database. We define the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ CHUR reference to be 0.02256577 ± 66 . OIB and MORB samples define the mantle array as $\varepsilon\text{Nd} = -7.3 (\pm 0.5) \times \varepsilon\text{Ce} + 0.4 (\pm 0.3)$. The mantle array passes through the CHUR value and is not significantly different from a modelled early-depleted reservoir. We conclude that combining Ce and Nd isotopic measurements in mantle-derived samples does not further constrain the composition of the PM.

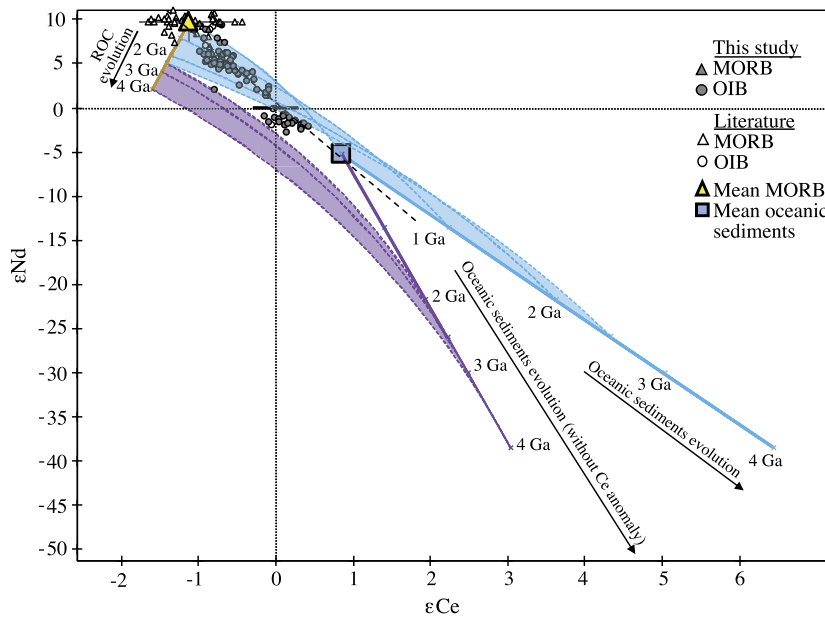


Fig. 6. ϵNd vs. ϵCe measured in mantle-derived samples compared with reservoir evolution models. The present-day average compositions of the recycled oceanic crust (ROC = MORB; this study) and oceanic sediments (Bellot et al., 2015; 2018) are shown as large symbols. Solid lines outline the present-day isotopic compositions of these reservoirs if formed at different ages. The yellow line shows the evolution of MORBs using mean La/Ce and Sm/Nd ratios of MORBs and the MORB source. Similarly, the blue and purple lines show the evolution of oceanic sediments with chondrite-normalised REE patterns showing a Ce negative anomaly as observed in modern oceanic sediments (La/Ce = 0.57) or without a Ce anomaly (La/Ce = 0.47), representing oceanic sediments formed in reduced conditions before the GOE (~2.4 Ga), respectively. The Ce-Nd isotopic composition of the recycled material is shown by mixing curves between contemporaneous ROC and oceanic sediments (dashed lines).

Mixing models between the DMM and CC end-members, both estimated from sample measurements (upper, or early mafic crusts), cannot reproduce the Ce-Nd mantle array but better fit IAB data. The mantle array is better reproduced by considering bulk CCs consistent with a mass-balance budget of the BSE (Ce isotopic compositions calculated for a range of accepted Nd). But the mixing hyperbolas do not perfectly overlap the OIB samples with subchondritic Ce isotopic composition; and the calculated ϵCe for the bulk crust are significantly different from all crustal rocks measured so far. In all these models, linearising the mixing curves requires unrealistic Ce-Nd isotopic compositions and/or Ce/Nd ratios never measured in rock samples. Alternatively, the recycling of sediments and oceanic crust into hotspot sources, and their mixing with DMM- or FOZO-like material may explain the Ce-Nd mantle array. Our results further show that Ce-Nd isotopic compositions measured in the most enriched EM-like lavas can be reproduced by the incorporation in their source of recycled oceanic sediments that do not have any elemental Ce anomaly. Because Ce is a redox-sensitive trace element that can be used to trace the oxygenation of atmosphere (GOE at 2.4 Ga), our results suggest that some OIBs sample very deep mantle reservoirs that may preserve pre-GOE recycled surface materials, in agreement with observed S isotopic fractions in EM1 lavas. Constraining the long-term history of recycled surface material in the mantle is essential to understand the isotope signature of mantle-derived samples. The La-Ce isotope systematics offers a unique opportunity to detect changes on the chemical composition of oceanic sediments through time.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank Raphael Pik, Manuel Moreira, Dan McKenzie, Pierre Schiano, Bertrand Moine, Ivan Vlastelic, Jane Barling, and Catherine

Chauvel for providing OIB and loess samples. We also acknowledge Anthony Irving (University of Washington – Oudiyat Sbaa), the Western Australian Museum (Yilmia – off WAM 13197), the National History Museum (University of Tartu – Pillistfer – TUG 552-2), the Smithsonian Institution National Museum of Natural History (Allende – 45NM3529), and the Muséum d'Histoire Naturelle de Paris (Agen – 1479; Saint-Severin – 2397 PE2) for providing chondrites. We thank the Geological Survey of Japan for providing the isotopic standard JNdi-1. The reference material Ce_{LMV} is available upon request. Detailed reviews by Richard W. Carlson and an anonymous reviewer are much appreciated as are the editorial handling by Rajdeep Dasgupta. We also thank K.R. Ludwig for the use of his program Isoplot[®]. This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Grant Agreement No. 682778 – ISOREE). AB thanks support from the Canada Foundation for Innovation (Grant Agreement No. 33353) and NSERC Discovery Grant and CRC programs. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution no. 382.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115941>.

References

- Allègre, C.J., Lewin, É., 1989. Chemical structure and history of the Earth: evidence from global non-linear inversion of isotopic data in a three-box model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 96, 61–88. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90124-6).
- Allègre, C.J., Manhès, G., Lewin, É., 2001. Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 185, 49–69. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00359-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00359-9).
- Barrat, J.A., Zanda, B., Jambon, A., Bollinger, C., 2014. The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 71–94. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.042>.
- Barrat, J.-A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., Bayon, G., 2012. Geochemistry of CI chondrites: major and trace elements, and Cu and Zn isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 83, 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.011>.

- Begemann, F., Ludwig, K.R., Lugmair, G.W., Min, K., Nyquist, L.E., Patchett, P.J., Renne, P.R., Shih, C.-Y., Villa, I.M., Walker, R.J., 2001. Call for an improved set of decay constants for geochronological use. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 111–121. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00512-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00512-3).
- Bellot, N., Boyet, M., Doucelance, R., Bonnand, P., Savov, I.P., Plank, T., Elliott, T., 2018. Origin of negative cerium anomalies in subduction-related volcanic samples: constraints from Ce and Nd isotopes. *Chem. Geol.* 500, 46–63. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.006>.
- Bellot, N., Boyet, M., Doucelance, R., Pin, C., Chauvel, C., Auclair, D., 2015. Ce isotope systematics of island arc lavas from the Lesser Antilles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 168, 261–279. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.002>.
- Belousova, E.A., Kostitsyn, Y.A., Griffin, W.L., Begg, G.C., O'Reilly, S.Y., Pearson, N.J., 2010. The growth of the continental crust: constraints from zircon Hf-isotope data. *Lithos* 119, 457–466. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.07.024>.
- Blichert-Toft, J., Frey, F.A., Albarède, F., 1999. Hf isotope evidence for pelagic sediments in the source of Hawaiian basalts. *Science* 285, 879. <https://doi.org/10.1126/science.285.5429.879>.
- Bonnand, P., Israel, C., Boyet, M., Doucelance, R., Auclair, D., 2019. Radiogenic and stable Ce isotope measurements by thermal ionisation mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* <https://doi.org/10.1039/C8JA00362A>.
- Bouhifd, M.A., Boyet, M., Cartier, C., Hammouda, T., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.L., Andraut, D., 2015. Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth: impact of Earth's core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 413, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.12.054>.
- Bouvier, A., Boyet, M., 2016. Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ¹⁴²Nd abundance. *Nature* 537, 399–402. <https://doi.org/10.1038/nature19351>.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 273, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.06.010>.
- Boyet, M., Bouvier, A., Frossard, P., Hammouda, T., Garçon, M., Gannoun, A., 2018. Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: the debate over the 146 Sm–¹⁴² Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 488, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.004>.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2006. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ¹⁴⁶Sm–¹⁴²Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 254–268. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.07.046>.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2005. ¹⁴²Nd evidence for early (> 4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* 309, 576–581. <https://doi.org/10.1126/science.1113634>.
- Boyet, M., Doucelance, R., Israel, C., Bonnand, P., Auclair, D., Suchorski, K., Bosq, C., 2019. New constraints on the origin of the EM-1 component revealed by the measurement of the La–Ce isotope systematics in Gough Island lavas. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 20. <https://doi.org/10.1029/2019GC008228>.
- Braukmüller, N., Wombacher, F., Hezel, D.C., Escoube, R., Münker, C., 2018. The chemical composition of carbonaceous chondrites: implications for volatile element depletion, complementarity and alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 239, 17–48. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.023>.
- Burkhardt, C., Borg, L.E., Brennecka, G.A., Shollenberger, Q.R., Dauphas, N., Kleine, T., 2016. A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ¹⁴²Nd composition. *Nature* 537, 394–398. <https://doi.org/10.1038/nature18956>.
- Cabral, R.A., Jackson, M.G., Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Whitehouse, M.J., Antonelli, M.A., Farquhar, J., Day, J.M.D., Hauri, E.H., 2013. Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. *Nature* 496, 490. <https://doi.org/10.1038/nature12020>.
- Carlson, R.W., Boyet, M., 2008. Composition of the Earth's interior: the importance of early events. *Philos. Trans. R. Soc., Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4077–4103. <https://doi.org/10.1098/rsta.2008.0166>.
- Carlson, R.W., Boyet, M., Horan, M., 2007. Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early Earth differentiation. *Science* 316, 1175–1178. <https://doi.org/10.1126/science.1140189>.
- Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitté, G., 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* 452, 336–339. <https://doi.org/10.1038/nature06760>.
- Carpentier, M., Chauvel, C., Maury, R.C., Mattielli, N., 2009. The “zircon effect” as recorded by the chemical and Hf isotopic compositions of Lesser Antilles forearc sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 287, 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.07.043>.
- Chase, C., Patchett, P., 1988. Stored mafic/ultramafic crust and early Archean mantle depletion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 91, 66–72. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90151-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90151-3).
- Chauvel, C., Garçon, M., Bureau, S., Bessault, A., Jahn, B., Ding, Z., 2014. Constraints from loess on the Hf–Nd isotopic composition of the upper continental crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 388, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.11.045>.
- Chauvel, C., Lewin, E., Carpentier, M., Arndt, N.T., Marini, J.-C., 2008. Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf–Nd mantle array. *Nat. Geosci.* 1, 64–67. <https://doi.org/10.1038/ngeo.2007.51>.
- Dauphas, N., 2017. The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* 541, 521–524. <https://doi.org/10.1038/nature20830>.
- Dauphas, N., Pourmand, A., 2015. Thulium anomalies and rare Earth element patterns in meteorites and Earth: nebular fractionation and the nugget effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 163, 234–261. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.037>.
- Delavault, H., Chauvel, C., Thomassot, E., Devey, C.W., Dazas, B., 2016. Sulfur and lead isotopic evidence of relic Archean sediments in the Pitcairn mantle plume. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113, 12952. <https://doi.org/10.1073/pnas.1523805113>.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Cawood, P.A., Storey, C.D., 2012. A change in the geodynamics of continental growth 3 billion years ago. *Science* 335, 1334. <https://doi.org/10.1126/science.1216066>.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Delavault, H., Cawood, P.A., 2018. Rates of generation and destruction of the continental crust: implications for continental growth. *Philos. Trans. R. Soc., Math. Phys. Eng. Sci.* 376, 20170403. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0403>.
- Dickin, A.P., 1987. Cerium isotope geochemistry of ocean island basalts. *Nature* 326, 283–284. <https://doi.org/10.1038/326283a0>.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 87, 249–265. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90013-1).
- Goldstein, S.L., O'Nions, R.K., Hamilton, P.J., 1984. A Sm–Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* 70, 221–236. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90007-4).
- Hawkesworth, C.J., Cawood, P.A., Dhuime, B., Kemp, T.I.S., 2017. Earth's continental lithosphere through time. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 45, 169–198. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-063016-020525>.
- Holland, H.D., 2002. Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3811–3826. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00950-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00950-X).
- Jackson, M.G., Jellinek, A.M., 2013. Major and trace element composition of the high 3He/4He mantle: implications for the composition of a nonchondritic Earth. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 14, 2954–2976. <https://doi.org/10.1002/ggge.20188>.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1980. A two-reservoir recycling model for mantle-crust evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 77, 6298. <https://doi.org/10.1073/pnas.77.11.6298>.
- Javoy, M., 1995. The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophys. Res. Lett.* 22, 2219–2222. <https://doi.org/10.1029/95GL02015>.
- Jones, R.E., van Keken, P.E., Hauri, E.H., Tucker, J.M., Vervoort, J., Ballentine, C.J., 2019. Origins of the terrestrial Hf–Nd mantle array: evidence from a combined geodynamical-geochemical approach. *Earth Planet. Sci. Lett.* 518, 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.04.015>.
- Labanieh, S., Chauvel, C., Germa, A., Quidelleur, X., Lewin, E., 2010. Isotopic hyperbolas constrain sources and processes under the Lesser Antilles arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* 298, 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.07.018>.
- Lyubetskaya, T., Korenaga, J., 2007. Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: 1. Method and results. *J. Geophys. Res., Solid Earth* 112. <https://doi.org/10.1029/2005JB004223>.
- Makishima, A., Masuda, A., 1994. Ce isotope ratios of N-type MORB. *Chem. Geol.* 118, 1–8. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90166-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90166-X).
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4).
- O'Neil, J., Carlson, R.W., 2017. Building Archean cratons from Hadean mafic crust. *Science* 355, 1199. <https://doi.org/10.1126/science.aah3823>.
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008. Neodymium-142 evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* 321, 1828–1831. <https://doi.org/10.1126/science.1161925>.
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Papineau, D., Levine, E.Y., Francis, D., 2019. Chapter 16 – the Nuvvuagittuq Greenstone Belt: a Glimpse of Earth's earliest crust. In: Van Kranendonk, M.J., Bennett, V.C., Hoffmann, J.E. (Eds.), *Earth's Oldest Rocks, second edition*. Elsevier, pp. 349–374.
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., Francis, D., 2012. Formation age and metamorphic history of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt. *Precambrian Res.* 220–221, 23–44. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.07.009>.
- O'Neil, J., Francis, D., Carlson, R.W., 2011. Implications of the Nuvvuagittuq Greenstone Belt for the formation of Earth's early crust. *J. Petrol.* 52, 985–1009. <https://doi.org/10.1093/petrology/egr014>.
- O'Neill, H.C., Palme, H., 2008. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philos. Trans. R. Soc., Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4205–4238. <https://doi.org/10.1098/rsta.2008.0111>.
- Palme, H., O'Neill, H., 2014. *Cosmochemical Estimates of Mantle Composition*. Elsevier.
- Plank, T., 2014. The chemical composition of subducting sediments. *Treatise Geochem.* 4, 607–629. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.00319-3>.
- Pourmand, A., Dauphas, N., Ireland, T.J., 2012. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: revisiting Cl-chondrite and Post-Archaean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chem. Geol.* 291, 38–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.011>.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 1–64.
- Salter, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 5. <https://doi.org/10.1029/2003GC000597>.

- Shimizu, H., Tanaka, T., Masuda, A., 1984. Meteoritic $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio and its evolution. *Nature* 307, 251–252. <https://doi.org/10.1038/307251a0>.
- Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y., Masuda, A., 1987. Combined La–Ce and Sm–Nd isotope systematics in petrogenetic studies. *Nature* 327, 113–117. <https://doi.org/10.1038/327113a0>.
- Tanimizu, M., 2000. Geophysical determination of the ^{138}La β^- decay constant. *Phys. Rev. C* 62, 017601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.62.017601>.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* 33, 241. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>.
- Tazoe, H., Obata, H., Gamo, T., 2007. Determination of cerium isotope ratios in geochemical samples using oxidative extraction technique with chelating resin. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 616. <https://doi.org/10.1039/b617285g>.
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Albarède, F., Blichert-Toft, J., Rudnick, R., Downes, H., 2000. Hf–Nd isotopic evolution of the lower crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 181, 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00170-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00170-9).
- Willig, M., Stracke, A., 2019. Earth's chondritic light rare Earth element composition: evidence from the Ce–Nd isotope systematics of chondrites and oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 509, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.12.004>.
- Workman, R.K., Hart, S.R., 2005. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* 231, 53–72. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.12.005>.
- Zindler, A., Hart, S., 1986. Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 14, 493–571. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.14.050186.002425>.