



Retracer l'évolution de la Terre silicatée par le couplage des systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme

Claudine Israel

► To cite this version:

Claudine Israel. Retracer l'évolution de la Terre silicatée par le couplage des systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. NNT : 2021UCFAC013 . tel-03563967

HAL Id: tel-03563967

<https://theses.hal.science/tel-03563967>

Submitted on 10 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
Claudine ISRAEL
*Titulaire d'un Master Recherche en Sciences de la Terre – spécialité Magmas et Volcans
– Université Clermont-Auvergne*

**Retracer l'évolution de la Terre silicatée par le couplage des
systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme**

Thèse sous la direction de Maud BOYET et Régis DOUCELANCE

Soutenue publiquement le 8 février 2021 devant le jury composé de :

Catherine CHAUVEL	Directrice de recherches, IPGP, Université de Paris, Paris	Rapporteuse
Manuel MOREIRA	Professeur de l'Université d'Orléans, ISTO, Orléans	Rapporteur
Jean-François MOYEN	Professeur de l'Université Jean Monnet, Saint-Etienne	Examineur
Ivan VLASTELIC	Chargé de recherches, LMV, Université Clermont-Auvergne, Clermont-Ferrand	Examineur
Pierre BONNAND	Post-doctorant, LMV, Université Clermont-Auvergne, Clermont-Ferrand	Invité
Maud BOYET	Directrice de recherches, LMV, Université Clermont-Auvergne, Clermont-Ferrand	Directrice de thèse
Régis DOUCELANCE	Maître de conférences, LMV, Université Clermont-Auvergne, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

Laboratoire Magmas et Volcans, UMR 6524
Université Clermont-Auvergne, CNRS, IRD, OPGC
6 avenue Blaise Pascal, Campus des Cézeaux, 63170 Aubière

RESUME

Les terres rares (REE) sont des éléments chimiques partageant des comportements très similaires lors des processus magmatiques. Lithophiles et réfractaires, ils se concentrent dans la fraction silicatée de la Terre. Parmi les REE, quatre éléments constituent deux systématiques isotopiques de longue vie : ^{138}La - ^{138}Ce ($T_{1/2} = 295.5 \text{ Ga}$) et ^{147}Sm - ^{143}Nd ($T_{1/2} = 106 \text{ Ga}$). Ces systèmes permettent d'apporter une contrainte temporelle à l'évolution de la composition des réservoirs silicatés (croûte – manteau) et de comprendre leur évolution. Par ailleurs, le cérium est sensible aux conditions d'oxydation du milieu et donc présente un comportement différent des autres REE. Dans cette thèse, j'ai couplé les mesures isotopiques Ce-Nd pour mieux contraindre la formation des réservoirs et leur évolution au cours du temps, comme par exemple l'impact du recyclage lors de la subduction sur la composition du manteau.

Les très faibles variations du rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ expliquent pourquoi la systématique ^{138}La - ^{138}Ce a été très peu étudiée. Ainsi, la composition isotopique en cérium des réservoirs silicatés, notamment celle de la croûte continentale, n'est pas bien définie. Les mesures développées par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (utilisation des amplificateurs $10^{13} \Omega$) ont permis d'augmenter considérablement la précision. Dans le cadre de cette thèse, j'ai ainsi mesuré 135 échantillons de contextes divers représentant les principaux réservoirs silicatés étudiés.

L'analyse de basaltes de rides médio-océaniques et de sédiments éoliens a permis d'obtenir une estimation des compositions isotopiques respectives du manteau supérieur appauvri et de la croûte continentale supérieure. La variabilité isotopique du manteau en Ce-Nd est précisée par les mesures sur des basaltes d'îles et de rides océaniques. Ils forment la tendance mantellique. La comparaison de cette tendance avec les modèles de mélange issus du bilan de masse croûte-manteau pour les REE montre que la complémentarité manteau-croûte est insuffisante pour expliquer la variabilité de composition isotopique du manteau. La tendance mantellique est mieux reproduite lorsque les modèles intègrent la contribution du recyclage ancien de croûte océanique et de sédiments océaniques, formés avant l'oxygénation des océans ($>2 \text{ Ga}$).

Le bilan de masse pour les REE implique également que la croûte continentale moyenne à inférieure présente des compositions isotopiques en Ce-Nd distinctes de la tendance mantellique et de la croûte continentale supérieure. Pour vérifier ce modèle, j'ai analysé des roches continentales d'origine superficielle à profonde, d'âges et de régions différents. Parmi ces roches, les xénolithes de Sibérie ont les compositions isotopiques attendues. Un fractionnement des REE dans la croûte profonde pourrait expliquer le découplage des systématiques ^{138}La - ^{138}Ce et ^{147}Sm - ^{143}Nd .

Les compositions isotopiques en Sr, Nd et Pb des basaltes d'îles océaniques reflètent l'existence de pôles de composition dans le manteau, produits par le recyclage de matériaux différents. Les compositions isotopiques en Ce-Nd de certains groupes d'échantillons, caractéristiques d'un manteau enrichi correspondant aux pôles EM-1 et EM-2, ont des compositions distinctes. Les échantillons de signature EM-2 restent strictement alignés sur la tendance mantellique en Ce-Nd et ceux de signature EM-1 en dévient. Les premiers semblent particulièrement bien refléter l'effet du recyclage ancien ($> 2 \text{ Ga}$) de croûte continentale supérieure ou de sédiments océaniques anciens, tandis que les seconds nécessitent, en plus, le recyclage ancien de croûte océanique, ou de croûte continentale inférieure.

Mots clefs : Terres rares ; ^{138}La - ^{138}Ce ; Terre silicatée ; manteau ; croûte continentale ; différenciation manteau-croûte ; recyclage

ABSTRACT

Rare Earth elements (REE) share a similar behaviour during magmatic processes. They are refractory, lithophile elements so that they concentrate in the silicate Earth. Among them, we count two long-lived isotope systematics: ^{138}La - ^{138}Ce ($T_{1/2} = 295.5$ Ga) et ^{147}Sm - ^{143}Nd ($T_{1/2} = 106$ Ga). Their coupling provides temporal constraints on the evolution of the silicate reservoirs (mantle – crust). Cerium is also known to be a redox sensitive element, able to change its mobility according to the other REE. During this thesis, my objectives were (1) to better constrain the Ce-Nd isotopic composition of the Earth and its different silicate reservoirs and (2) to investigate the potential of the ^{138}La - ^{138}Ce systematics for tracing the recycling during subduction.

Small variations on $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios limit the study of the ^{138}La - ^{138}Ce systematics, so that the Ce isotopic compositions of the silicate reservoirs are poorly constrained, especially for the continental crust. Recent developments on thermo-ionization mass spectrometers (using 10^{13} Ω amplifiers) have improved the precision on the isotope measurements. During the course of this study, I analysed 135 samples from various contexts to represent the major silicate reservoirs.

The analysis of mid-ocean ridge basalt and aeolian sediments are used to define the isotopic compositions of the depleted mantle and of the upper continental crust, respectively. The isotopic variability of the mantle is estimated on the basis of the measurements of mid-ocean ridges basalts and ocean islands basalts. Their repartition is called the mantle array. The comparison between the mantle array and mixing models resulting from a mantle-crust mass balance budget shows that the mantle-crust complementarity is not sufficient to explain the mantle isotopic variability. The mantle array is best reproduced by including the contribution of the recycling of oceanic crust and oceanic sediments older than 2 Ga, before the Great Oxygenation Event.

The mass balance of the crust also suggests the middle to lower continental crust to show Ce-Nd isotopic compositions distinct from the mantle array and from the upper continental crust. This hypothesis is discussed by analysing upper to lower continental crust samples, from various terrains and with different ages. Among them, Siberian xenoliths show Ce-Nd isotopic composition is in agreement with models. The fractionation of REE in the lower crust should be able to decouple the ^{138}La - ^{138}Ce and ^{147}Sm - ^{143}Nd systems.

The distinct Sr-Nd-Pb isotopic compositions of oceanic island basalts are produced by the recycling of various surface material into the mantle. Ce-Nd isotopic compositions measured in samples, which isotopic signature is characteristic of the enrich mantle endmembers EM-1 and EM-2, show distinct compositions. EM-2-type samples plot on the mantle array and EM-1-type samples deviate from it. The formers can be reproduced by the recycling of upper continental crust or oceanic sediments older than 2 Ga while the latter need the addition of ancient oceanic crust or lower continental crust.

Keywords: Rare Earth elements ; ^{138}La - ^{138}Ce ; silicate Earth ; mantle ; continental crust ; mantle-crust differentiation ; recycling

REMERCIEMENTS

Voilà plus de huit ans que j'ai commencé mes études en géologie. Après trois belles années à arpenter les couloirs du département de géologie de l'Université Jean Monnet, caché dans les hauteurs de Saint-Etienne, j'ai passé cinq autres années formidables au sein du Laboratoire Magmas et Volcans. Tout en développant mon intérêt pour la géochimie, j'ai pu forger et consolider des relations fortes avec bon nombre de personnes. C'est dans ces quelques paragraphes que j'exprime ma reconnaissance envers elles.

Les premières personnes que je veux remercier sont mes directeurs de thèse, que j'ai appréciés autant pour leurs qualités humaines que scientifiques. C'est grâce à eux que j'ai pu vivre une véritablement bonne expérience de thèse. Tous deux ont su être présents quand il le fallait, m'apporter l'aide nécessaire, tout en me laissant de l'autonomie dans mes réflexions et expériences. Au bout de ces cinq années à travailler avec eux, j'ai la réelle sensation de m'être dépassée et d'avoir énormément appris d'eux. J'ai beaucoup apprécié l'efficacité et la patience de Maud qui, malgré son planning chargé, a toujours trouvé du temps pour qu'on travaille ensemble. D'une pédagogie sans pareil, Régis n'a pas hésité à prendre le temps pour qu'on réfléchisse et décortique les problèmes de raisonnement ou mathématiques pour arriver aux interprétations les plus justes. Très clairement, je ne peux pas dire que j'ai connu des obstacles insurmontables au cours de ma thèse, juste des articles difficiles à écrire. Certains diront que c'est le cérium qui veut ça. Au contraire, j'ai connu avec eux de très bons moments. J'ai apprécié nos nombreuses et diverses discussions, scientifiques ou non.

J'en profite pour remercier mon jury qui a apprécié mon travail et m'a permis d'avoir des discussions très intéressantes pendant la soutenance. Je suis très fière que ce soient eux qui aient jugé ma thèse.

Au sein du laboratoire Magmas et Volcans, j'aimerais remercier Pierre Bonnard qui a énormément travaillé à développer l'analyse des isotopes du cérium. C'est grâce à lui que je n'ai eu (presque) aucun problème d'ordre analytique. Toujours de bonne humeur, quelque peu taquin, il a apporté une bonne ambiance pendant les manips en salle blanche et de dépôts de filaments. Delphine Auclair mérite aussi un grand remerciement. Même si elle considère que c'est son travail de veiller à ce que nos manips sur les TIMS se passent bien, elle a été d'une grande aide pendant ma thèse. Avec Régis et Maud, ils m'ont tout appris pour comprendre et réaliser de belles analyses des isotopes du cérium et du néodyme. Delphine m'a aussi très souvent relayé pour les analyses de ^{142}Nd de près d'une centaine d'échantillons (qui ne font finalement même pas partie de ce manuscrit). Et il en faut du courage et de la patience... Mais elle est surtout réputée pour sa jovialité et sa bavarderie, qui animent joyeusement le laboratoire. J'ai beaucoup apprécié nos nombreux papotages autour du TIMS, d'un café, ou d'un apéro (d'ailleurs, Paul nous en doit toujours un !).

Merci à Claire Fonquernie qui a su m'apprendre à ne pas avoir (trop) peur des scies et à broyer efficacement mes (toujours petits) échantillons. Avec elle, le temps de broyage passait déjà agréablement plus vite. Merci à Chantal Bosq et ses super conseils en salle blanche, j'ai bien aimé partager la hotte à côté de la sienne. Merci à Abdel-Mouhcine Gannoun qui a fait en sorte que j'ai de belles analyses au Neptune et avec qui j'aime bien discuter. Merci à Jean-Luc Piro qui m'a appris à gérer l'ICP-MS de bout en bout et a toujours réussi à me trouver un créneau sorti de nulle part pour mes analyses. Enfin merci à Marie-Christine Auzolle, Angélique Chanut et Audrey Chazal pour leur efficacité dans toutes les démarches administratives qui envahissent nos vies de scientifiques. J'ai évidemment pleins d'autres personnes que je pourrais remercier, avec qui j'ai beaucoup discuté, avec qui je partageais souvent le temps du repas à midi. J'espère qu'ils se reconnaîtront.

Je souhaiterais ensuite remercier mes enseignants stéphanois de licence qui ont toujours été d'une grande bienveillance et ont toujours cru en moi. J'ai apprécié les cours autant que mes petits stages d'été. Ce sont eux qui m'ont donné envie de faire de la recherche.

La vie de thésarde, ça a été donc beaucoup de travail, et j'ai passé la majorité de mon temps au laboratoire (sauf un gros morceau de la dernière année... Saleté de confinement). Mais heureusement, mon entourage, dans et hors du laboratoire, a rendu toute cette période remplie de rires et de joie. Rien ne vaut la bonne humeur pour être efficaces. Cette bonne humeur, je l'ai partagée en grande partie avec mes co-bureaux. Nous nous sommes mutuellement supportés, chacun avec ses hauts et ses bas, mais surtout nous nous sommes mutuellement encouragés. J'ai adoré passer les deux premières années dans le bureau de Marion, Pierre et Taya. Ils m'ont rapidement intégrée et sont maintenant des amis dont je ne voudrai pas me défaire de sitôt. Au milieu de tout le temps passé dans une ambiance des plus studieuses, ponctuée des bruits parfois inquiétants ou juste énervants des bureaux d'à côté, des moments de franche camaraderie ont déridé nos journées. Ça a fait tellement vide quand ils ont terminé leur thèse que je les ai troqués contre Luca et Jean-Marie. Soyons francs, je n'y ai pas perdu au change. Ce sont de francs camarades, respirant la force tranquille et la sympathie.

Mais tous les thésards ont contribué, chacun à sa façon, les nouveaux comme les anciens. Parmi eux, je remercie nécessairement Damien (et Laura), Loïs, Swetha, (Po-)Paul, Roxane, Guillaume, en plus de mes co-bureaux pour les bonnes tranches de rigolade, et pour avoir toujours répondu présents pour un afterwork, enfin... quand c'était possible. A quand la prochaine brasserie ? J'ajoutent les Valentins, Marie-Anne, Simon, Alexis, Nathan, Natacha, Diego, Quentin, Rémy, Cyril, Sophie, Masa qu'on apprécie toujours d'avoir de la partie. A force de discussions sérieuses et joyeuses, de journées laborieuses et de soirées divertissantes, ils ont tous rendu ma vie de thésarde plus belle et je les en remercie.

Il y a également ceux pour qui tout ce travail de thèse doit apparaître très intéressant mais surtout difficilement compréhensible. Malgré un petit air niais au moment de parler boulot, ils ont été très importants pour moi, et ce depuis très longtemps pour certains. D'abord je remercie Cécile et Amaury, mes amis biologistes, et Théo (qui j'espère comprend un minimum ce qu'il se passe dans ce manuscrit... ou pas). Ils m'ont soutenu tout au long de ces huit dernières années. Merci à mes amis de très longue date, Julie et Bertrand, qui ne sont ni biologistes, ni géologues, mais ont toujours été là pour moi depuis le lycée. J'ajoute aussi dans ce paragraphe quelques mots pour mes parents et beaux-parents qui sont très fiers que j'en sois arrivée là mais n'osent pas me demander de leur expliquer ce sur quoi je travaille. Merci d'être présents ! Je suis très fière de vous avoir à mes côtés.

Enfin, je remercie Paul qui a été d'un soutien sans faille et fait de chaque journée un superbe moment.

TABLE DES MATIERES

RESUME	I
ABSTRACT	II
REMERCIEMENTS	III
TABLE DES MATIERES	V
INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE	1
CHAPITRE 1 : ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR L'ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION EN TERRES RARES DE LA TERRE.....	5
1. INTRODUCTION A LA GEOCHIMIE DES TERRES RARES.....	7
1.1. PRINCIPE DE DISTRIBUTION DES ELEMENTS CHIMIQUES	7
1.2. COMPORTEMENT ET DISTRIBUTION DES TERRES RARES.....	8
1.3. LA RADIOACTIVITE EN GEOLOGIE.....	10
1.4. INTRODUCTION AUX SYSTEMES LANTHANE-CERIUM ET SAMARIUM-NEODYME	11
1.4.1. Deux couples de radionucléides	11
1.4.2. Apport du couplage des systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme.....	13
1.4.3. Progression de l'étude du système lanthane-cérium en géologie.....	15
2. LA COMPOSITION DE LA TERRE	18
2.1. PLACE DE LA TERRE DANS LE SYSTEME SOLAIRE	18
2.2. AGE DU SYSTEME SOLAIRE ET DE LA TERRE.....	21
2.3. AGE DE LA SEPARATION MANTEAU-NOYAU.....	22
2.4. CONTRAINTES SUR LA COMPOSITION DE LA TERRE SILICATEE GRACE AUX CHONDRITES.....	23
2.4.1. Généralités sur les chondrites.....	23
2.4.2. La composition en éléments majeurs et traces de la Terre totale.....	25
2.4.3. Composition isotopique de la Terre grâce au réservoir chondritique uniforme	28
2.4.4. Variabilité isotopique des chondrites et composition de la Terre	29
2.4.5. Contraintes sur le CHUR avec le système lanthane-cérium.....	34
3. LA COMPLEMENTARITE DES RESERVOIRS DE LA TERRE SILICATEE.....	35
3.1. ACCEDER A LA COMPOSITION DES RESERVOIRS DE LA TERRE SILICATEE	35
3.2. LA TENDANCE MANTELLIQUE ET LA TENDANCE TERRESTRE DANS LES DIAGRAMMES ISOTOPIQUES.....	37
3.3. LA COMPLEMENTARITE ENTRE LA CROUTE CONTINENTALE ET LE MANTEAU APPAUVRI	40
3.3.1. La complémentarité isotopique et chimique	40
3.3.2. Le bilan de masse de la Terre silicatée.....	41
4. LA COMPOSITION DU MANTEAU APPAUVRI ET DE LA CROUTE CONTINENTALE	43
4.1. LE MANTEAU SOURCE DES MORB	43
4.1.1. La composition isotopique du manteau source des MORB	43
4.1.2. Composition en REE du manteau appauvri.....	45
4.2. LA CROUTE CONTINENTALE.....	47
4.2.1. Présentation	47
4.2.2. Composition chimique de la croûte continentale.....	50
4.3. AGE ET COMPOSITION ISOTOPIQUE DE LA CROUTE CONTINENTALE	52
4.3.1. L'âge de la croûte continentale mesurée par les zircons.....	52
4.3.2. Age de la croûte continentale extraite du manteau.....	54
4.4. LE COUPLAGE DES ISOTOPES DU CERIUM ET DU NEODYME DANS LES RESERVOIRS TERRESTRES	57
4.4.1. Le manteau.....	58
4.4.2. La croûte continentale	61
5. HETEROGENEITES DU MANTEAU	62
5.1. L'HETEROGENEITE A GRANDE ECHELLE DU MANTEAU	62
5.2. L'HETEROGENEITE DU MANTEAU SOURCE DES OIB	63
5.3. CONSERVER LES HETEROGENEITES PRECOCES DANS LE MANTEAU.....	66

5.4.	COMPOSITION EN REE DES MATERIAUX OCEANIQUES RECYCLES	68
5.5.	COMPOSITION EN CERIUM-NEODYME DES MATERIAUX OCEANIQUES RECYCLES	70
CHAPITRE 2 : METHODES ANALYTIQUES		75
PARTIE 1 : PREPARATION DES ECHANTILLONS PAR LA CHIMIE		77
1.	LA PREPARATION DES ECHANTILLONS AVANT CHIMIE	78
2.	LA CHIMIE EN SALLE BLANCHE	79
2.1.	ATTAQUE DES ECHANTILLONS.....	79
2.2.	SEPARATION SUR COLONNES ECHANGEUSES D'IONS	81
2.2.1.	<i>Séparation des terres rares.....</i>	<i>81</i>
2.2.2.	<i>Séparation du Nd et du Ce.....</i>	<i>84</i>
2.2.3.	<i>Purification du cérium et du néodyme</i>	<i>85</i>
2.2.4.	<i>Séparer l'hafnium</i>	<i>86</i>
2.2.5.	<i>Séparer le strontium et le plomb.....</i>	<i>87</i>
2.3.	RENDEMENT ET PROPRETE DE LA CHIMIE	88
2.3.1.	<i>Rendements de chimie.....</i>	<i>88</i>
2.3.2.	<i>Propreté vérifiée par analyse des blancs.....</i>	<i>88</i>
PARTIE 2: L'ANALYSE DES ELEMENTS EN TRACES ET DES ISOTOPES PAR LA SPECTROMETRIE DE MASSE		89
1.	ICP-MS.....	91
2.	TIMS.....	93
2.1.	LE TIMS	93
2.2.	L'ANALYSE DES ISOTOPES DU CERIUM SUR TIMS.....	94
2.2.1.	<i>Perspective historique : la difficulté d'analyse des isotopes du cérium</i>	<i>94</i>
2.2.2.	<i>Préparation des échantillons pour l'analyse.....</i>	<i>99</i>
2.2.3.	<i>Configuration des cages de Faraday.....</i>	<i>99</i>
2.2.4.	<i>L'acquisition des données.....</i>	<i>101</i>
2.2.5.	<i>Dépouillement et corrections des mesures.....</i>	<i>101</i>
2.2.6.	<i>Développements contemporains de cette thèse.....</i>	<i>107</i>
2.3.	L'ANALYSE DES ISOTOPES DU NEODYME SUR TIMS	108
2.4.	L'ANALYSE DES ISOTOPES DU STRONTIUM SUR TIMS.....	110
3.	MC-ICP-MS.....	111
3.1.	LE MC-ICP-MS	111
3.2.	L'ANALYSE DES ISOTOPES L'HAFNIUM ET DU PLOMB AU MC-ICP-MS	112
CHAPITRE 3 : INTERACTION ENTRE LES RESERVOIRS SILICATES ET GENERATION DE LA TENDANCE MANTELLIQUE EN CE-ND.....		115
1.	CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE.....	117
2.	PRINCIPAUX RESULTATS.....	119
3.	ARTICLE PUBLIÉ DANS EARTH AND PLANETARY SCIENCE LETTERS : FORMATION OF THE CE-ND MANTLE ARRAY: CRUSTAL EXTRACTION VS. RECYCLING BY SUBDUCTION.....	120
3.0.	.ABSTRACT	121
3.1.	INTRODUCTION	121
3.2.	SAMPLE SELECTION	122
3.3.	ANALYTICAL PROCEDURES	122
3.3.1.	<i>Dissolution and chromatography protocols</i>	<i>122</i>
3.3.2.	<i>Trace elements concentrations and Ce and Nd isotopic measurements.....</i>	<i>123</i>
3.4.	RESULTS.....	123
3.4.1.	<i>Chondrites.....</i>	<i>123</i>
3.4.2.	<i>Ce-Nd isotopic compositions of terrestrial samples</i>	<i>123</i>
3.5.	DISCUSSION.....	123
3.5.1.	<i>Definition of the Ce-Nd mantle array</i>	<i>123</i>
3.5.2.	<i>Chondritic vs. non-chondritic REE composition of the primitive mantle</i>	<i>125</i>

3.5.3.	Crustal extraction mass-balance calculations.....	126
3.6.	EFFECT OF RECYCLED SURFACE MATERIAL ON THE MANTLE ARRAY.....	129
3.7.	CONCLUSIONS	129
4.	FIGURES ET DONNEES EN ANNEXE DE L'ARTICLE	133
4.1.	DONNEES SUPPLEMENTAIRES : ANALYSES DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES DES ECHANTILLONS 133	
4.2.	DOCUMENTS SUPPLEMENTAIRES : FIGURES ET INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES.....	140
4.2.1.	Supplementary 1 : Trace element patterns and Ce anomalies.....	140
4.2.2.	Supplementary 2 : Literature $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios and data normalisation : example with MORB 143	
4.2.3.	Supplementary 3 : $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios pf crustal samples from literature	144
4.2.4.	Supplementary 4 : Mass-balance DMM-CC mixing calculations	145
4.2.5.	Supplementary 5 : Recycling models	146
5.	PERSPECTIVES ET PISTES DE REFLEXION SUPPLEMENTAIRES.....	147
5.1.	LA DIFFERENCE ENTRE LA CROUTE CONTINENTALE ET SA PARTIE SUPERFICIELLE EST-ELLE REELLE? 147	
5.2.	LE RECYCLAGE PEUT EXPLIQUER LA VARIABILITE DES OIB.....	147
5.3.	AUTRE OBSERVATION : LE COUPLAGE CERIUM-NEODYME POUR ETUDIER L'ANOMALIE DUPAL. 149	
CHAPITRE 4 : COMPOSITION ISOTOPIQUE EN CERIUM DE LA CROUTE CONTINENTALE		151
1.	CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE	153
2.	PRINCIPAUX RESULTATS.....	154
3.	MANUSCRIT EN COURS DE PREPARATION: CE-ND ISOTOPIC COMPOSITION OF THE CONTINENTAL CRUST : FIRST MEASUREMENTS OF MIDDLE AND LOWER CRUST SAMPLES156	
3.1.	INTRODUCTION.....	156
3.2.	SAMPLES AND METHODS	158
3.2.1.	Sample description.....	158
3.2.2.	Samples preparation	158
3.2.3.	Mass spectrometry	159
3.3.	RESULTS.....	161
3.3.1.	Major elements composition	161
3.3.2.	Ce-Nd-Hf isotopic compositions	163
3.3.3.	Isochrons and model age for Siberian xenoliths.....	167
3.4.	DISCUSSION.....	168
3.4.1.	Ce-Nd isotopic composition of the crust: models vs. data.....	168
3.4.2.	Measured parent/daughter ratios and isotopic evolution through time	171
3.4.3.	Parent/daughter ratios in the literature.....	174
3.4.4.	Ce-Nd evolution of the lower crust	177
3.5.	CONCLUSION	181
3.6.	REFERENCES.....	182
4.	FIGURES ET DONNEES EN ANNEXE DE L'ARTICLE	185
4.1.	DONNEES SUPPLEMENTAIRES : ANALYSES DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES DES ECHANTILLONS 185	
4.2.	DOCUMENTS SUPPLEMENTAIRES : FIGURES ET INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES.....	189
4.2.1.	Supplementary 1 : The samples	189
4.2.2.	Supplementary 2 : Additional models	194
5.	PERSPECTIVES ET PISTES DE REFLEXION SUPPLEMENTAIRES.....	196
CHAPITRE 5 : DISTINGUER LES POLES EM-1 ET EM-2 AVEC LES ISOTOPES DU CERIUM - L'IMPACT DU RECYCLAGE.....		197
1.	CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE	199
2.	PRINCIPAUX RESULTATS.....	200

3. MANUSCRIT EN COURS DE PREPARATION : “A CE-ND-HF ISOTOPE PERSPECTIVE ON THE EM-1 AND EM-2 ENDMEMBER DISTINCTION”	202
3.1. INTRODUCTION	202
3.2. GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLE SELECTION	204
3.3. METHODS	204
3.3.1. <i>Chemical procedures</i>	204
3.3.2. <i>Mass spectrometry</i>	205
3.4. RESULTS	206
3.5. DISCUSSION	211
3.5.1. <i>Defining recycled materials for Ce-Nd-Hf isotopes</i>	211
3.5.2. <i>Characterizing recycled materials and FOZO for Ce-Nd-Hf isotopes</i>	212
3.5.3. <i>Evolution in time of recycled materials into the mantle</i>	214
3.5.4. <i>Continental crust recycling and Ce-Nd-Hf isotopic composition of EM-like OIB</i>	216
3.5.5. <i>Oceanic crust and sediment recycling and Ce-Nd-Hf isotopic composition of EM-like OIB</i>	217
3.6. CONCLUSION	223
3.7. REFERENCES	224
4. FIGURES ET DONNEES EN ANNEXE DE L’ARTICLE	227
4.1. DONNEES SUPPLEMENTAIRES : ANALYSES DES ELEMENTS EN TRACES DES ECHANTILLONS	227
4.2. DOCUMENTS SUPPLEMENTAIRES : FIGURES ET INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES	228
4.2.1. <i>Mixing models in the Sr-Nd-Pb isotope diagrams</i>	228
4.2.2. <i>Model assumptions</i>	231
5. PERSPECTIVES ET PISTES DE REFLEXION SUPPLEMENTAIRES	234
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE LA THESE	235
1. PRINCIPAUX RESULTATS : APPORTS DE L’ETUDE DE LA SYSTEMATIQUE LA-CE A LA COMPREHENSION DE L’EVOLUTION DE LA TERRE SILICATEE	237
2. PERSPECTIVES	239
BIBLIOGRAPHIE	241
ANNEXES	259
ANNEXE A : ARTICLE « RADIOGENIC AND STABLE CE ISOTOPE MEASUREMENTS BY THERMAL IONISATION MASS SPECTROMETRY », PUBLIÉ EN 2019 DANS LA REVUE JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY	259
ANNEXE B : ARTICLE « NEW CONSTRAINTS ON THE ORIGIN OF THE EM-1 COMPONENT REVEALED BY THE MEASUREMENT OF THE LA-CE ISOTOPE SYSTEMATICS IN GOUGH ISLAND LAVAS », PUBLIÉ EN 2019 DANS LA REVUE GEOCHEMISTRY, GEOPHYSICS, GEOSYSTEMS	259

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE

La Terre est une planète active qui a connu une évolution complexe depuis sa formation. Deux processus géologiques majeurs ont modifié considérablement sa structure : la ségrégation du noyau terrestre et la formation de la croûte à partir du manteau. La ségrégation du noyau a donné naissance à un réservoir silicaté appelé le manteau primitif. Contrairement à la ségrégation du noyau qui s'est terminée tôt dans l'histoire de la Terre, la différenciation manteau-croûte est active depuis plus de 4 Ga. La mise en place de la tectonique des plaques a complexifié les relations entre les réservoirs silicatés. La croûte n'est pas seulement extraite du manteau mais réintégrée partiellement par subduction et délamination sous-continentale. Ce recyclage des matériaux superficiels ré-enrichit le manteau. Connaître la composition des réservoirs silicatés est un enjeu majeur pour mieux appréhender l'évolution de la Terre.

Les éléments lithophiles réfractaires se concentrent dans les parties silicatées de la Terre, avec une abondance croissante du manteau vers la croûte. Parmi eux, les éléments de la famille des lanthanides (terres rares - REE) possèdent des températures de condensation élevées. Ils ne sont donc pas perdus lors du dégazage de l'océan magmatique (Lodders, 2003), et ils ne rentrent pas non plus dans la composition du noyau terrestre (Bouhifd et al., 2015; Faure et al., 2020). Ils permettent ainsi d'étudier les réservoirs silicatés terrestres.

Au sein des REE, il existe deux systématiques radioactives de longue-vie : le ^{138}La se désintègre en ^{138}Ce et le ^{147}Sm se désintègre en ^{143}Nd . Ces quatre REE se comportent de façon similaire lors de la plupart des processus géologiques : très incompatibles et réfractaires, ils se concentrent dans le liquide silicaté pendant la fusion partielle ; peu mobiles, ils ne sont pas impactés par les processus d'altération et de métamorphisme de faible intensité. Ils suivent un ordre d'incompatibilité décroissant avec la masse. Ensemble, ils donnent une vision intégrée dans le temps de la composition en terres rares légères (LREE - lanthane à europium) d'une roche ou d'un réservoir.

L'ensemble des compositions isotopiques des roches terrestres suit une tendance entre des échantillons très appauvris en REE (manteau appauvri) et des échantillons très enrichis (croûte continentale). Il s'agit de la tendance terrestre (ou *terrestrial array*). L'étude de la tendance des échantillons issus de la fusion du manteau (tendance mantellique ou *mantle array*) ouvre une fenêtre sur l'évolution de la composition du manteau terrestre. Pour comprendre les processus

ayant produit la composition du manteau actuel, il est nécessaire d'établir la composition des réservoirs silicatés et leurs interactions.

Le point de départ des modèles d'évolution de la Terre est le manteau primitif, formé à l'issue de la ségrégation du noyau. La composition du manteau primitif ne peut pas être mesurée. On l'estime à partir d'un modèle de composition de la Terre appelé Terre totale (Bulk Earth - BE) ou Terre Totale Silicatée (Bulk Silicate Earth – BSE – hors noyau), qui correspond à la Terre, ou sa partie silicatée si elle n'était pas différenciée. Les rapports de REE de la BE et de la BSE sont identiques. L'étude des météorites indifférenciées apporte des contraintes sur les matériaux constitutifs de la Terre et donc sa composition globale. Il est généralement admis que les rapports des éléments lithophiles réfractaires de la BSE sont similaires à ceux des chondrites (Allègre et al., 1987; Allègre and Lewin, 1989). Cette hypothèse est centrale dans les modèles d'évolution de la composition isotopique de la Terre. Elle est corroborée par le couplage des systématiques ^{176}Lu - ^{176}Hf et ^{147}Sm - ^{143}Nd pour lequel la tendance terrestre passe à proximité immédiate de la composition des chondrites (Bouvier et al., 2008). Les travaux de Boyet et Carlson (2005) sur la systématique de courte vie ^{146}Sm - ^{142}Nd ont mis en évidence une variation systématique du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre les roches terrestres et des chondrites. Si ces variations sont produites par la radioactivité, elles prouvent que la Terre silicatée a connu un événement majeur de différenciation précoce. Le manteau échantillonné depuis 4 Ga aurait alors des rapports de REE non-chondritiques.

L'objectif général de cette thèse est de coupler les mesures des systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme afin de répondre aux questions suivantes :

- ❖ La Terre silicatée a-t-elle des rapports de terres rares légères chondritiques ?
- ❖ Quelles sont les compositions isotopiques et élémentaires en terres rares légères des réservoirs silicatés ?
- ❖ Quel est l'impact de la différenciation et du recyclage sur la composition isotopique en Ce-Nd du manteau ?

Le système isotopique ^{147}Sm - ^{143}Nd est depuis longtemps utilisé avec une grande précision comme traceur de la source des roches. Le système ^{138}La - ^{138}Ce , par contre, a présenté jusqu'à récemment des difficultés analytiques importantes, le laissant assez peu exploité en géochimie. Au cours des deux dernières décennies, l'amélioration des protocoles d'analyse et les développements réalisés sur les spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS) de dernière

génération permettent de revisiter cette systématique. Il est important de caractériser la composition isotopique en cérium des grands réservoirs silicatés.

Le manuscrit de thèse est découpé en cinq chapitres.

Le **Chapitre 1** constitue l'état de l'art. Il présente les principales caractéristiques géochimiques de la Terre et de ses réservoirs silicatés, tout en se focalisant sur leur composition en REE ; mais aussi les principaux modèles d'évolution de la Terre avec un intérêt particulier pour les modèles de différenciation et de recyclage.

Le **Chapitre 2** est réservé aux méthodes de traitement des échantillons par la chimie et d'analyse qui ont été appliquées au cours de cette thèse. J'apporte notamment des détails sur les méthodes utilisées pour la séparation chimique du cérium et l'analyse de ses isotopes. Les protocoles employés pour les analyses des isotopes du néodyme sont eux aussi décrits succinctement et enfin des protocoles généraux que j'ai utilisé pour d'autres systématiques sont brièvement résumés (Hf-Sr-Pb).

Le **Chapitre 3** présente l'article « *Formation of the Ce-Nd mantle array : Crustal extraction vs. recycling by subduction* » publié en 2020 dans la revue scientifique EPSL, ainsi que quelques informations complémentaires. Il s'agit du chapitre clé de cette thèse puisqu'il constitue le noyau dur de la réflexion. Cette étude est très généraliste autant par son échelle planétaire que par la diversité des échantillons étudiés (chondrites, basaltes de rides médio-océaniques et d'îles océaniques, et sédiments éoliens). Elle y concentre des connaissances primordiales sur les réservoirs qui étaient jusque-là lacunaires et des modèles pour réconcilier les mesures et les hypothèses sur la différenciation de la Terre silicatée.

Le **Chapitre 4** présente l'article « *Ce-Nd isotopic composition of the continental crust : first measurements of middle and lower crust samples* », en cours de préparation, qui se consacre à l'étude de l'hétérogénéité verticale de la croûte continentale. Cette étude est issue directement de la réflexion sur la différenciation de la Terre puisqu'il nous est apparu une différence nette entre la composition mesurée de la croûte continentale et les modèles. Cette différence peut résulter d'une hétérogénéité qui n'a pas été mesurée avec d'autres systématiques isotopiques. Nous nous sommes donc attachés à vérifier la possibilité qu'une hétérogénéité existe entre les différentes parties de la croûte. En particulier, nous soupçonnons l'existence d'une croûte continentale inférieure dont la composition isotopique en Ce et Nd est significativement

distincte de la tendance mantellique. Pour cela, nous avons analysé des échantillons provenant de profondeurs différentes dans plusieurs localités, et d'âges variés. Des modèles de composition de la croûte continentale, ainsi qu'une vaste base de données sur les concentrations en REE d'échantillons de croûte inférieure, nous permettent alors de discuter de la composition de la croûte continentale inférieure pour les REE.

Le **Chapitre 5** présente un article, également en cours de préparation, intitulé « *A Ce-Nd-Hf isotope perspective on the EM-1 - EM-2 endmember distinction* ». Il a pour objectif d'explorer davantage la répartition des échantillons de basaltes d'îles océaniques composant la tendance mantellique, avec un attrait particulier pour la distinction des pôles mantelliques dits enrichis (EM). Nous suggérons que le couplage des systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme apporte des contraintes sur la composition du manteau source de ces basaltes et l'impact du recyclage de matériaux superficiels par la subduction.

Le dernier chapitre de cette thèse est constitué de la conclusion globale et des perspectives qui découlent de ce travail. Il s'agit là de faire le point sur ce qui a été fait et l'infinité de nouvelles pistes à explorer grâce à ce système qui nous réserve encore beaucoup de surprises.

Chapitre 1 :

État des connaissances sur

l'évolution de la composition en

terres rares de la Terre



Photo 1.1: Photographie de la Terre acquise le 18 juin 2020 grâce à la caméra d'imagerie polychromatique du satellite DSCOVR (deep space climate observatory) de la NOAA (national oceanic and atmospheric administration). On y observe un panache de poussière s'envolant depuis le Sahara au-dessus de l'océan Atlantique. Crédit : NASA Earth observatory.

1. INTRODUCTION A LA GEOCHIMIE DES TERRES RARES

1.1. Principe de distribution des éléments chimiques

L'étude du comportement des éléments chimiques permet d'avoir une idée relativement précise de leur répartition entre les différents réservoirs terrestres. Victor Goldschmidt (1929, 1937) a défini quatre grandes classes d'éléments :

1. Les atmophiles ont une préférence pour les phases gazeuses
2. Les lithophiles ont une préférence pour les phases silicatées. Ils sont concentrés dans les roches silicatées (dans le manteau et la croûte terrestre).
3. Les chalcophiles ont une préférence pour les phases enrichies en soufre ou cuivre.
4. Les sidérophiles ont une préférence pour les phases métalliques.

Ces comportements ont été observés dans des conditions (P, T, état redox) propres à la surface de la Terre actuelle et nombreux sont les chercheurs qui s'intéressent à des conditions qui reflèteraient davantage celles du Système Solaire précoce et celles des premières étapes de l'évolution de la Terre. En particulier, des modifications des conditions d'oxydation du milieu (paramètres d'oxydo-réduction associés notamment à la valence des éléments et à la quantité d'oxygène présent dans le milieu) ou encore la présence de certains éléments en quantité non observée normalement sur Terre, dont le soufre, peuvent entraîner une répartition des éléments très différente. La classification générale des éléments chimiques peut être résumée dans un tableau périodique complété de leur comportement, comme représenté dans la Figure 1.1.

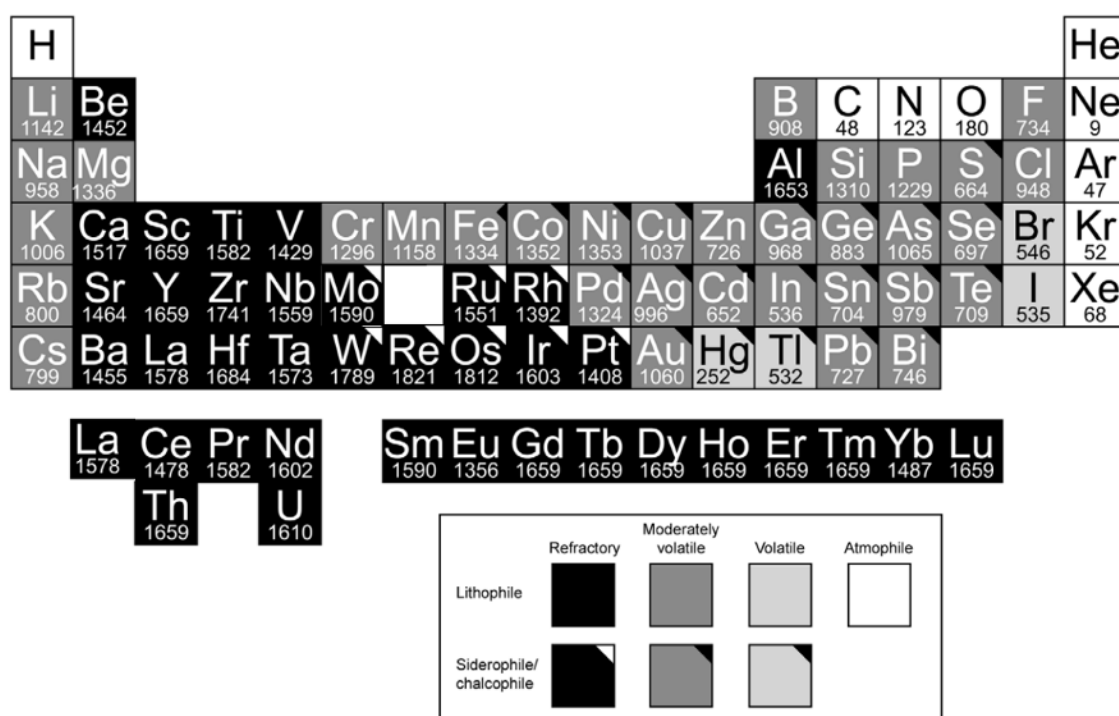


Figure 1.1: Tableau périodique cosmochimique des éléments, modifié d'après l'article Davis, 2006. Les nuances du noir au blanc ainsi que les triangles traduisent leur classification géochimique (lithophile, chalcophile, sidérophile et atmosphile) et leur comportement réfractaire ou volatil. Sous chaque élément est également indiquée la température d'équilibre à laquelle 50 % de l'élément est condensé. Cette température a été calculée par Lodders (2003) pour un gaz de composition solaire à une pression de 10^{-4} atmosphère.

1.2. Comportement et distribution des terres rares

Lors de cette étude, nous nous focalisons sur un groupe d'éléments chimiques précis appelé les lanthanides (du lanthane au lutétium), ou terres rares (REE - Figure 1.1). Les REE sont classiquement divisés en deux sous-groupes que l'on appelle les terres rares légères (LREE, du lanthane à l'euprium) et les terres rares lourdes (HREE). Parmi les LREE, nous portons un intérêt particulier aux lanthane, cérium, néodyme et samarium.

Les REE sont caractérisées par une structure atomique similaire. Les rayons ioniques et les masses des REE sont très proches et elles ont une valence identique (sauf rares exceptions, Ce^{4+} et Eu^{2+}) due à la configuration de leur couche électronique externe. Elles ne se distinguent que par une couche électronique interne qui est remplie en fonction de l'augmentation du numéro atomique (les couches 4f et 5d).

Les REE sont caractérisées par des températures de condensation très élevées les rendant réfractaires (température de condensation de 50% de l'élément entre 1450 et 1630 K pour les LREE d'après Lodders, 2003; Wood et al., 2019). Il est couramment admis que le noyau terrestre ne contient pas de terres rares à cause de leur comportement hautement lithophile.

Toutefois, certains auteurs ont proposé que le noyau puisse être enrichi en LREE (Andreasen et al., 2008). Pour vérifier cette hypothèse, des expériences de partage métal-silicate à haute pression et haute température sont réalisées (Bouhifd et al., 2015; Faure et al., 2020; Wohlers and Wood, 2017, 2015). Ces études ont permis de démontrer que le noyau ne concentre pas les REE, y compris dans des conditions particulières et relativement riches en soufre.

Les REE sont donc exclusivement concentrées dans la Terre totale silicatée (de l'anglais bulk silicate Earth — BSE). Ce terme générique correspond alors à la Terre, en excluant le noyau, si elle n'avait pas été différenciée. La Terre silicatée que nous mesurons rassemble actuellement le manteau et la croûte.

Les propriétés des REE leur confèrent un comportement très proche lors des processus géologiques. Ces éléments sont incompatibles, c'est-à-dire qu'ils se concentrent préférentiellement dans la phase liquide pendant la fusion partielle. Près de 99 % des REE sont incorporées dans le liquide magmatique pour moins de 10 % de taux de fusion. Ces propriétés font qu'elles sont exclusivement concentrées dans la BSE, et sont plus abondantes dans les produits de fusion (croûte) et que dans les résidus de fusion (manteau appauvri).

Malgré leurs grandes similitudes, les REE présentent également des variabilités dans leur comportement. D'une part, les REE sont peu mobiles lors des processus d'altération et événements métamorphiques, en comparaison de la plupart des éléments majeurs. Pourtant, les LREE sont plus mobiles que les HREE. D'autre part, l'incompatibilité des LREE tend à diminuer avec le numéro atomique. En particulier, le lanthane est plus incompatible que le cérium, tout comme le néodyme est plus incompatible que le samarium. Lors de la fusion partielle d'une source, leur ordre d'incompatibilité entraîne une variation de la concentration relative des REE dans le résidu solide et dans le liquide produit. Le résidu solide de la fusion est plus appauvri en LREE que sa source et le liquide est plus enrichi. Il est par conséquent possible de distinguer des roches issues de la fusion d'un manteau fertile de celles issues d'un manteau déjà appauvri par la fusion, voire d'une roche continentale déjà enrichie en REE. Le spectre des éléments en traces, normalisé au manteau primitif, va apparaître plus ou moins appauvri ou enrichi en LREE suivant la source dont est extrait le liquide silicaté.

1.3. La radioactivité en géologie

Certains isotopes sont instables, les menant à produire d'autres isotopes par désintégration radioactive. La radioactivité naturelle est un outil très utile pour les géochimistes puisqu'elle permet d'associer la notion de composition des matériaux et la notion de temps. En effet, les isotopes radioactifs sont divisibles en plusieurs catégories. Il existe des radioactivités de longues vies. Dans ce cas, l'isotope radioactif (ou père) se désintègre doucement sur l'échelle de temps du Système Solaire (exemple : $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$ - Tableau 1.1) et les isotopes radioactif et radiogénique sont tous deux mesurables actuellement. Après sept fois sa demi-vie ($T_{1/2}$ – période sur laquelle se désintègre la moitié de la quantité de cet isotope), 99 % d'un isotope radioactif est désintégré. Les radioactivités dites éteintes ont une demi-vie suffisamment courte pour que l'isotope père n'existe plus actuellement (exemple $^{26}\text{Al} \rightarrow ^{26}\text{Mg}$ - Tableau 1.1). Des chaînes de désintégration peuvent prendre en compte la désintégration d'isotopes de longues et courtes demi-vies successives (exemple : les systèmes U-Pb). Les principaux systèmes isotopiques d'intérêt en géologie sont reportés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1: Principales désintégrations radioactives ainsi que leur demi-vie. Les couleurs associées aux éléments suivent la légende de la Figure 1.1 pour identifier le comportement majeur des éléments sur Terre.

Isotope père		Isotope fils	$T_{1/2}$ (an)
^{26}Al	→	^{26}Mg	0.73×10^6
^{60}Fe	→	^{60}Ni	1.5×10^6
^{53}Mn	→	^{53}Cr	3.7×10^6
^{107}Pd	→	^{107}Ag	6.5×10^6
^{129}I	→	^{129}Xe	15.7×10^6
^{182}Hf	→	^{182}W	9×10^6
^{146}Sm	→	^{142}Nd	103×10^6
^{235}U	→	^{207}Pb	710×10^6
^{40}K	→	^{40}Ar	1.3×10^9
^{238}U	→	^{206}Pb	4.5×10^9
^{232}Th	→	^{208}Pb	13.9×10^9
^{176}Lu	→	^{176}Hf	37.8×10^9
^{187}Re	→	^{187}Os	43.5×10^9
^{87}Rb	→	^{87}Sr	47.5×10^9
^{147}Sm	→	^{143}Nd	106×10^9
^{138}La	→	^{138}Ba	156.1×10^9
^{138}La	→	^{138}Ce	295.5×10^9
^{190}Pt	→	^{186}Os	469×10^9

Le traçage de la source des échantillons de roches disponibles en surface est basé sur la capacité de la fusion à transmettre la composition isotopique entre une source magmatique et son produit de fusion. Les isotopes d'un élément lourd sont supposés non fractionnés par la fusion partielle et la cristallisation fractionnée et les produits de fusion/cristallisation conservent donc les caractéristiques isotopiques de leur source. Il s'agit d'une hypothèse nécessaire aux études sur la genèse des magmas et le lien avec leur source. Elle est fondée sur la possibilité d'une équilibration isotopique rapide entre la roche et le liquide lors de la fusion partielle (Hofmann and Hart, 1978). Dans le détail, les minéraux n'ont pas la même composition isotopique les uns par rapport aux autres et ils ne sont pas dissouts dans le liquide à la même vitesse. Ainsi, cela peut entraîner des variations entre la roche source totale et le magma. La composition du liquide évolue au fur et à mesure de l'avancement des réactions de fusion. De plus, un équilibre se crée entre les minéraux et le liquide par diffusion, accéléré par la présence de liquide (Hammouda et al., 1996 dans le cas des isotopes du strontium). Dès lors, il faut considérer que le temps de résidence du magma dans la source est suffisamment long pour permettre l'équilibre isotopique.

1.4. Introduction aux systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme

1.4.1. Deux couples de radionucléides

Le système lanthane-cérium est un couple de radionucléides de longue vie, fondé sur le ^{138}La qui est l'isotope radioactif du lanthane. Au contraire du ^{139}La , le ^{138}La est instable et se désintègre lentement en ^{138}Ce selon la réaction $^{138}\text{La} = ^{138}\text{Ce} + e^-$, de type β^- . Sa demi-vie $T_{1/2,\beta} = 295.5 \text{ Ga}$ est très longue, correspondant à une constante de désintégration $\lambda_{\beta} = (2.37 \pm 0.10) \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$ (Shimizu et al., 1984; Tanimizu, 2000). Le ^{138}La se désintègre également en ^{138}Ba , par capture d'électron ($T_{1/2,ec} = 156.1 \text{ Ga}$ et $\lambda_{ec} = 4.44 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$ - Sato and Hirose, 1981). Ainsi, la demi-vie totale du ^{138}La est $T_{1/2, \text{total}} = 107 \pm 6 \text{ Ga}$ – Bernabei et al., 2005) où la désintégration en ^{138}Ce correspond à 36.2 % du bilan de la désintégration. De ce fait, l'évolution du rapport isotopique $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ par désintégration du ^{138}La nécessite de prendre en compte les deux types de désintégration et est exprimée sous la forme :

$$\left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}\right)_{t1} = \left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}\right)_{t0} + \left(\frac{^{138}\text{La}}{^{142}\text{Ce}}\right)_{t1} \times \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\beta} + \lambda_{ec}} (e^{(\lambda_{\beta} + \lambda_{ec}) \times \Delta t} - 1) \quad \text{Eq. 1.1}$$

où l'indice t1 rapporte à une valeur mesurée après une période de désintégration Δt tandis que l'indice t0 renvoie à une valeur initiale du système avant désintégration sur cette période. λ_{β} et λ_{ec} sont les constantes de désintégration du ^{138}La en ^{138}Ce et ^{138}Ba respectivement. Aujourd'hui, environ 1 % du ^{138}La a été désintégré en ^{138}Ce (Figure 1.2).

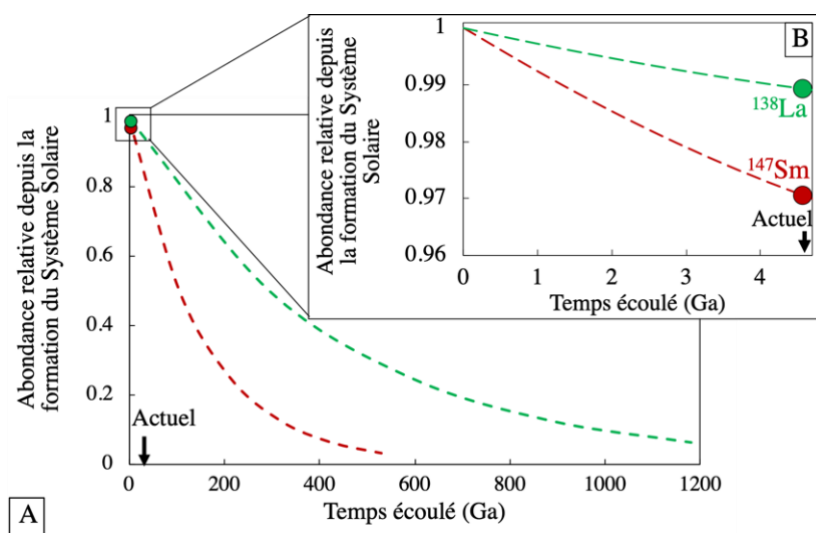


Figure 1.2: Courbes d'évolution de la quantité de l'isotope père radioactif au cours du temps. Sur le graphique (A) est reportée la forme classique des courbes de décroissance radioactive du ^{138}La et du ^{147}Sm (courbes verte et rouge) ainsi que leurs abondances relatives actuelles respectives (ronds vert et rouge). Sur le graphique (B) sont reportées les mêmes informations en modifiant l'échelle pour représenter la proportion de l'élément père désintégré entre l'initial (0) et l'actuel (4.568 Ga écoulés).

Les grandes dynamiques des isotopes du lanthane et du cérium rendent leurs mesures délicates (Tableau 1.2). La faible constante de désintégration du ^{138}La implique de faibles variations naturelles des rapports isotopiques du cérium, qui nécessitent une très grande précision analytique.

Tableau 1.2: Quelques données caractéristiques du La, du Ce, du Nd et du Sm. Les abondances précises sont issues du dernier rapport technique de l'IUPAC (Meija et al., 2016).

Élément	Isotopes et abondances (%)						Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Rayon atomique (pm)
La	^{138}La (0.08881)		^{139}La (99.9119)				138.9	195
Ce	^{136}Ce (0.186)	^{138}Ce (0.251)	^{140}Ce (88.449)		^{142}Ce (11.114)		140.1	185
Nd	^{142}Nd (27.153)	^{143}Nd (12.173)	^{144}Nd (23.798)	^{145}Nd (8.293)	^{146}Nd (17.189)	^{148}Nd (5.756)	144.2	185
Sm	^{144}Sm (3.078)	^{147}Sm (15.004)	^{148}Sm (11.248)	^{149}Sm (13.824)	^{150}Sm (7.365)	^{152}Sm (26.740)	150.4	185
	^{154}Sm (22.741)							

Le samarium a aujourd'hui sept isotopes dont le ^{147}Sm qui est un isotope radioactif de longue demi-vie, se désintégrant en ^{143}Nd ($T_{1/2} = 106$ Ga). Environ 3 % du ^{147}Sm a été désintégré en ^{143}Nd depuis la formation du Système Solaire (Figure 1.2). Le samarium a également possédé le ^{146}Sm , aujourd'hui disparu à cause de sa désintégration très rapide en ^{142}Nd ($T_{1/2} = 103$ Ma) qui a eu lieu dans les premiers 500 millions d'années du Système Solaire. Le rapport isotopique $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ varie extrêmement peu en comparaison du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et son étude nécessite également des mesures très précises.

Les compositions isotopiques sont généralement exprimées par rapport à une référence. La référence est un matériau de composition isotopique homogène, souvent un matériau de

composition représentative de la Terre (standard terrestre) ou du Système Solaire (chondrites). Les rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sont généralement exprimées en notation epsilon :

$$\varepsilon^{143}\text{Nd} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{sample}}}{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^4 \quad \text{Eq. 1.2}$$

Pour le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, les variations étant plus faibles et la précision de mesure de quelques ppm, il est souvent exprimé en notation mu :

$$\mu^{142}\text{Nd} = \left(\frac{^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{sample}}}{^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^6 \quad \text{Eq. 1.3}$$

1.4.2. Apport du couplage des systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme

Dès qu'une méthode efficace d'analyse des isotopes du cérium a été mise en place, le couplage des systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme a été utilisé pour reconstituer la forme du spectre des LREE de la source des roches (Lee et al., 2010, 2001; Shimizu et al., 1988; 1990). Dans un diagramme $\varepsilon\text{Ce}-\varepsilon\text{Nd}$ (voir Figure 1.3), les roches terrestres s'alignent entre une composition reflétant une source de type manteau appauvri (quart supérieur gauche) ou réservoir enrichi (quart inférieur droit). Certaines roches peuvent cependant présenter une composition en dehors de cet alignement, dans le quart supérieur droit ou dans le quart inférieur gauche. Cela implique que la source de ces roches a des rapports La/Ce et Sm/Nd élevés ou faibles et donc qu'ils voient l'effet sur le long terme de l'inversement de l'ordre de compatibilité dans la suite La, Ce, Nd et Sm. Ce phénomène est appelé l'« effet tétrade », défini par Peppard et al. (1969).

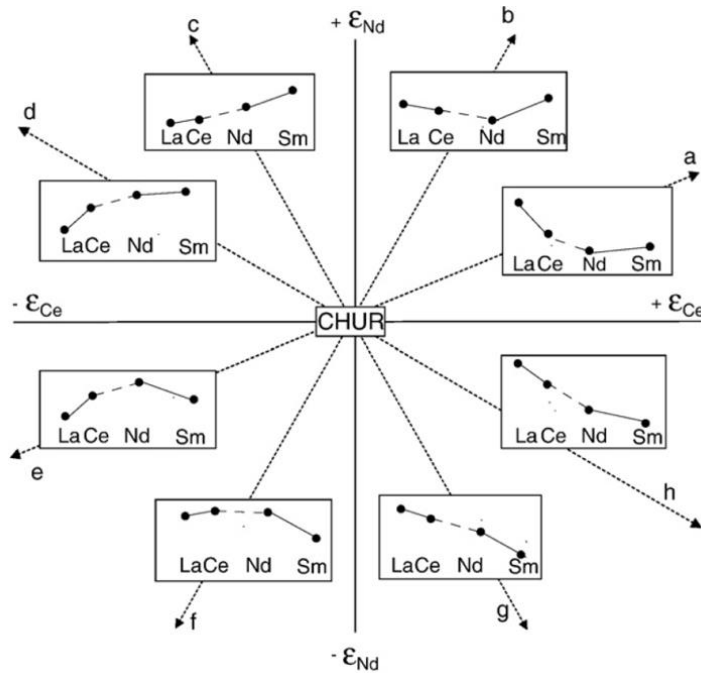


Figure 1.3: Diagramme schématisant le lien de causalité entre la forme du spectre des LREE dans les roches dérivées du CHUR et la composition isotopique en cérium et néodyme résultante au cours du temps. Un échantillon dont le spectre des REE est concave est situé dans le quadrant supérieur droit tandis qu'un échantillon dont ce spectre est convexe se situera dans le quadrant inférieur gauche. Les quadrants supérieurs gauche et inférieur droit sont associés à des spectres de LREE davantage linéaires avec un appauvrissement ou un enrichissement en LREE, respectivement. Figure issue de Lee et al., 2010, elle-même modifiée d'après Hayashi et al., 2004.

Contrairement au système samarium-néodyme, le système lanthane-cérium a la particularité de fractionner plus largement dans certaines conditions. Le cérium, majoritairement de valence 3+, peut perdre un électron (valence 4+) en conditions oxydantes et alors changer de comportement. C'est le cas dans l'eau de mer qui est un milieu oxydant, dans laquelle le Ce^{3+} est initialement soluble dans l'eau, de façon similaire aux autres LREE, mais devient Ce^{4+} qui est insoluble. Il est précipité, s'alliant par exemple avec des oxydes de fer-manganèse (Elderfield et al., 1981, 1988). Dès lors, l'eau de mer des grands fonds océaniques et les sédiments pélagiques ont un déficit en cérium, tandis que les nodules de fer-manganèse ont un excès en cérium.

Le déficit ou excès de cérium peut être quantifié comme une déviation de la concentration relative du cérium par rapport aux autres REE. Une telle déviation est appelée anomalie en cérium. Pour quantifier une anomalie en cérium, une notation a été mise en place, avec des expressions mathématiques adaptées à différents cas (Tableau 1.3) : (1) l'anomalie en cérium est généralement calculée à partir des concentrations en lanthane et praséodyme (cas 1) ; (2) lorsque la concentration du praséodyme n'est pas disponible, l'expression mathématique est modifiée pour faire intervenir la concentration du néodyme (Hole et al., 1984 – cas 2) ; (3) enfin, une anomalie négative en cérium peut parfois cacher une anomalie positive en lanthane, courante dans l'eau de mer. Dans ce cas il est préférable d'extrapoler l'anomalie en cérium à partir du praséodyme et du néodyme (cas 3).

Tableau 1.3: Expressions mathématiques permettant de calculer l'anomalie élémentaire en cérium (Ce/Ce^*) à partir de la composition en REE du matériau d'intérêt. Le rapport Ce/Ce^* correspond à un rapport de concentrations dont le numérateur est la concentration en cérium mesurée dans l'échantillon, normalisée aux chondrites et noté Ce_N , tandis que le dénominateur est la concentration théorique normalisée aux chondrites, obtenue par interpolation entre des REE qui encadrent le cérium.

	Interpolation linéaire	Interpolation polynomiale
Cas 1	$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{\frac{1}{2}La_N + \frac{1}{2}Pr_N}$	$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{La_N^{0.5} \times Pr_N^{0.5}}$
Cas 2	$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{\frac{2}{3}La_N + \frac{1}{3}Nd_N}$	$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{La_N^{2/3} \times Nd_N^{1/3}}$
Cas 3	$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{\frac{2}{9}Pr_N + \frac{1}{3}Nd_N}$	$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{Pr_N^{2/9} \times Nd_N^{1/3}}$

Le système lanthane-cérium peut donc amener des informations complémentaires et différentes de celles du système samarium-néodyme. Il sera le seul à tracer des variations de conditions d'oxydation d'un milieu et est un géochronomètre permettant de dater les anomalies

en cérium des roches. Il a notamment été appliqué dans cet objectif pour l'étude de nodules de fer-manganèse (Amakawa et al., 1996), des roches sédimentaires (Hayashi et al., 2004) et des roches lunaires (Tanimizu and Tanaka, 2002) dont la composition en REE est marquée par une anomalie en cérium significative ; ou encore dans l'étude de la signature isotopique des roches volcaniques d'arcs et d'îles océaniques (Bellot et al., 2015, 2018; Boyet et al., 2019; Doucelance et al., 2014). Les anomalies en cérium, dans un contexte de magmatisme, peuvent être associées à diverses causes telles que : (1) l'apport de sédiments dans la source des magmas (Dixon and Batiza, 1979; Elliott et al., 1997) ; (2) l'altération des roches ignées en surface, comme dans le cas de certains basaltes de Polynésie française marqués par une anomalie négative (Cotten et al., 1995).

1.4.3. Progression de l'étude du système lanthane-cérium en géologie

Le système lanthane-cérium fait son apparition dans la littérature en 1955 dans le livre *Isotope geology* dans lequel Rankama (1955) en fait mention pour la première fois en tant que géochronomètre. Les méthodes de mesure ne sont cependant pas développées pour le rendre utilisable. Ce n'est qu'à partir des années 1980 que cette systématique commence à être réellement exploitée. Il s'avère que la difficulté analytique a ralenti grandement les études utilisant ce système. Après une relative productivité entre 1982 et 1995, la systématique est peu utilisée avant 2012 (Figure 1.4 et Figure 1.5).

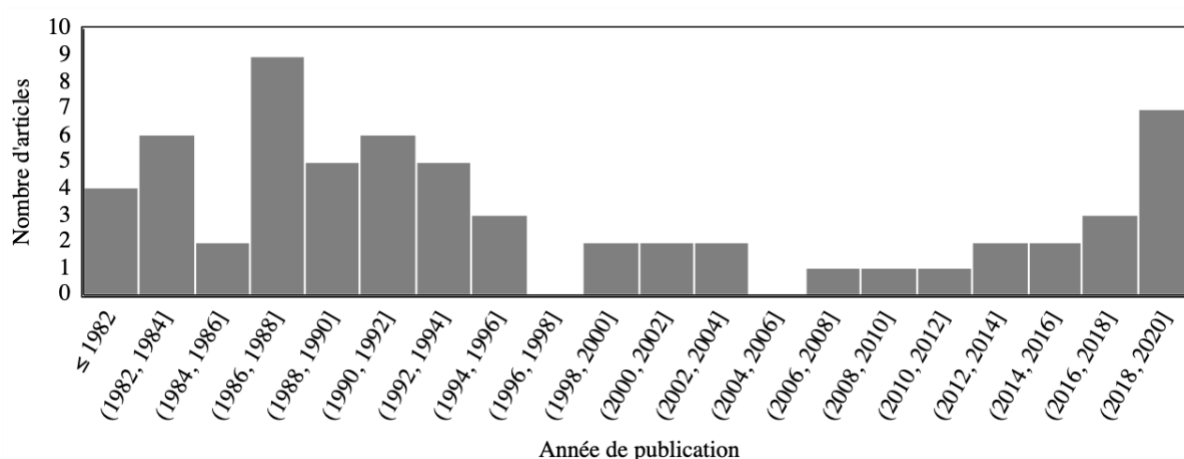


Figure 1.4: Nombre de publications dédiées à l'étude des isotopes radiogéniques du cérium depuis 1955 jusqu'à la fin de la thèse ici présentée. Au vu du nombre limité de publications entre 1955 et 1982, elles sont rassemblées sous la valeur <1982. Nombre total de publications : 63.

Une équipe de chercheurs japonais a un impact retentissant sur le développement de la méthode de chimie et d'analyse de la systématique lanthane-cérium. Cette équipe est centrée

autour de quatre chercheurs principaux, Akimasa Masuda, Hiroshi Shimizu, Tsuyoshi Tanaka et Akio Makishima et leurs objectifs scientifiques sont variés.

En 1982, la systématique est utilisée pour la première fois avec succès pour dater le gabbro de Bushveld en Afrique du Sud à 2390 ± 480 Ma par le biais d'une isochrone interne (Tanaka and Masuda, 1982). Cet âge est proche de celui déterminé sur une aliquote du même échantillon avec le couple ^{147}Sm - ^{143}Nd .

La question de l'utilisation de la désintégration du ^{138}La en ^{138}Ba par capture d'électron en géochronologie a été soulevée dans l'article de Masuda et Nakai (1983) puis de Nakai et al. (1986). Les isochrones formées par deux monazites d'un même gisement et de même rapports initiaux par séparation minérale dans un gneiss d'Amitsoq (Groenland) montrent l'aptitude du système à calculer un âge cohérent avec la datation samarium-néodyme. Ce système pourrait aussi servir pour le traçage isotopique dans des conditions spécifiques grâce à la grande différence de comportement du lanthane et du baryum. Cependant, cette méthode n'est utilisable que dans des roches dont les minéraux sont riches en REE car le rapport La/Ba doit être suffisamment élevé pour mesurer des variations significatives des rapports isotopiques et chimiques. Cela correspond notamment aux roches enrichies en monazite, allanite, voire en sphène et apatite.

D'autres groupes s'intéressent ponctuellement à cette systématique, dont Alan Dickin entre 1987 et 1988, Matthias Willbold en 2007 et Yongjuan Gao et son équipe en 2016. Plus récemment, le LMV et deux équipes allemandes (le groupe d'Andreas Stracke, à l'Université de Münster, et celui de Carsten Münker, à l'Université de Cologne), développent à leur tour la méthode, en s'appuyant sur le progrès technologique croissant et apportant un nouveau souffle à l'utilisation de cette systématique. Les articles publiés à ce jour et leur thème central sont résumés dans la Figure 1.5.

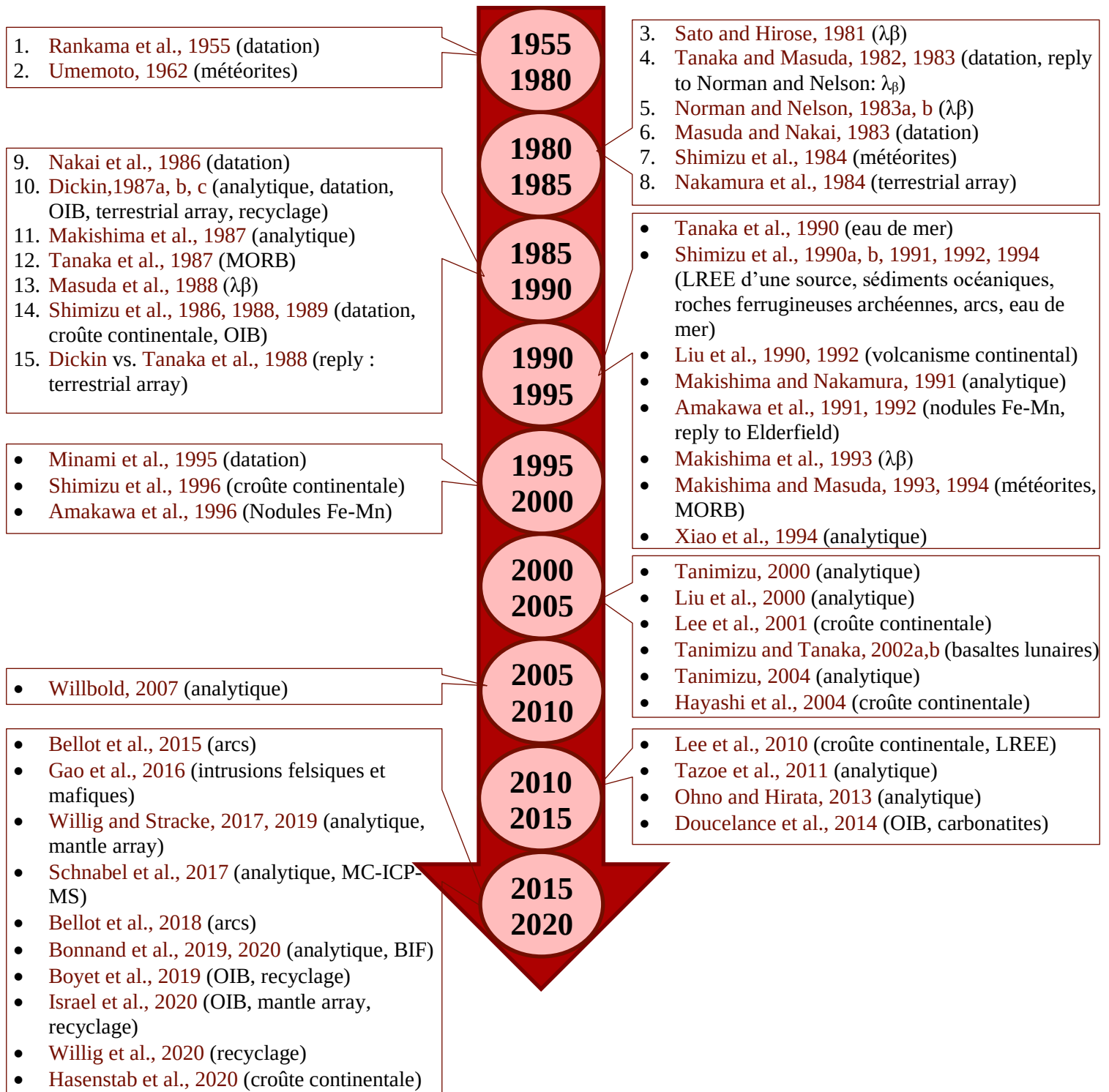


Figure 1.5: Chronologie d'apparition des publications s'intéressant au système lanthane-cérium.

2. LA COMPOSITION DE LA TERRE

2.1. Place de la Terre dans le Système Solaire

La Terre fait partie des huit planètes du Système Solaire, dans le sens où il s'agit d'un corps assez gros pour atteindre un équilibre hydrostatique et dont la force gravitationnelle a permis le nettoyage de son orbite autour du Soleil. Elle est située à une unité astronomique (environ 150×10^6 km) du Soleil, et est encadrée par Vénus et Mars qui sont situées respectivement à environ 0.7 et 1.5 unités astronomiques du Soleil (Figure 1.6).

Mercure, Vénus, la Terre et Mars sont les seules planètes rocheuses, ou telluriques, du Système Solaire. Elles ont donc en commun d'avoir une forte densité pour un faible diamètre, une grande teneur en silicates, un nombre réduit de satellites naturels ainsi que l'absence d'anneaux. Leurs caractéristiques varient ensuite en fonction de leur distance au Soleil. Notamment, la Terre est la plus grande de ces planètes et la seule à présenter une grande quantité d'eau sous forme liquide, une tectonique des plaques active et à avoir développé substantiellement de la vie. Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune sont les quatre planètes gazeuses du Système Solaire. Leur densité est beaucoup plus faible que celle des planètes telluriques et elles ont en commun d'être très riches en éléments volatils sous forme gazeuse et solide et de posséder de nombreux satellites et des systèmes d'anneaux. Seuls les anneaux de Saturne sont facilement observables depuis la Terre.

D'autres objets occupent le Système Solaire dont des satellites naturels, des planètes naines, beaucoup plus petites que les planètes mais qui conservent une trajectoire héliocentrique. Il existe aussi d'autres petits corps du Système Solaire qui se regroupent essentiellement dans deux zones appelées la ceinture d'astéroïdes et la ceinture de Kuiper. La première sépare les planètes rocheuses (Système Solaire interne) et gazeuses (Système Solaire externe) et la seconde est située au-delà de l'orbite de Neptune et contient de nombreux petits objets dont les planètes naines Pluton, Makémaké et Hauméa. Là où la ceinture d'astéroïdes est large de quelques unités astronomiques (située entre 1.7 à 4.5 unités astronomiques) et est faite d'objets rocheux et métalliques, la ceinture de Kuiper est 20 fois plus large (localisée entre 30 et 55 unités astronomiques) et est faite essentiellement de composés volatils solides.

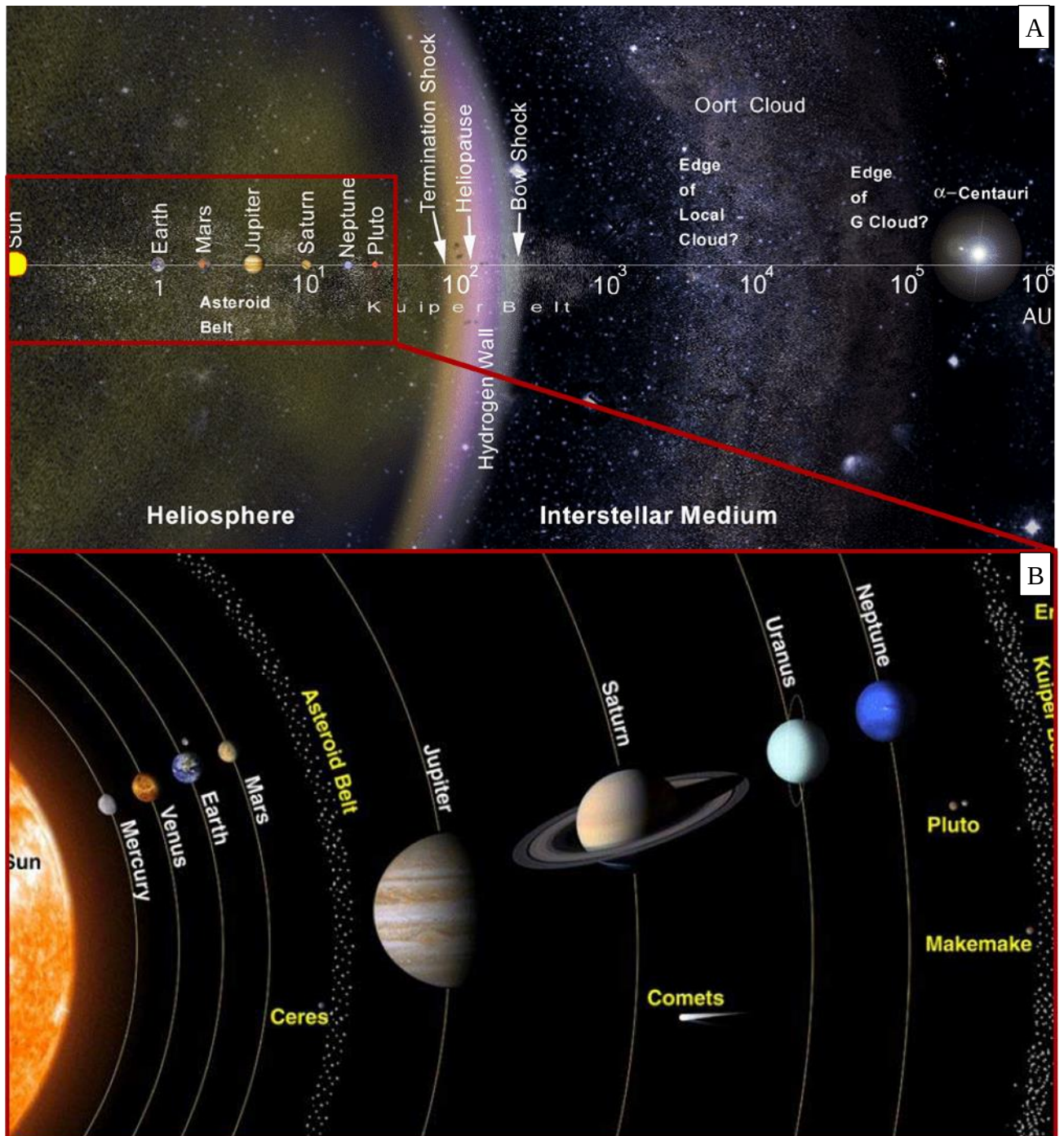


Figure 1.6: A) Distances relatives des objets du Système Solaire avec le Soleil, exprimées en unités astronomiques (AU), depuis le Soleil jusqu'à au système Alpha du Centaure. Proxima du Centaure est alors l'étoile la plus proche du Soleil, située à seulement 270 000 unités astronomiques (ou 4.2 années lumières). B) Organisation des corps majeurs du Système Solaire du Soleil jusqu'à la ceinture de Kuiper. A noter que l'échelle relative des objets n'est pas réaliste. Figures issues des sites web du Jet Propulsion Laboratory de la NASA (<http://jpl.nasa.gov/>).

A partir de la nébuleuse solaire et de son disque de poussière, le Soleil et les corps planétaires se mettent en place. Le Soleil est composé essentiellement d'hydrogène (74%) et d'hélium (24%) et constitue à lui seul 99.9 % de la masse du Système Solaire. Les planètes concentrent ensuite 99.9 % de la masse restante, dont 99 % correspond aux planètes gazeuses. La répartition des éléments est ensuite liée à un fractionnement chimique des éléments, et suit le gradient thermique au sein du Système Solaire. C'est à partir de là que se crée la distinction entre les planètes telluriques et les planètes gazeuses.

Entre 4 et 5 unités astronomiques du Soleil se situe la ceinture d'astéroïdes, à la limite même entre le Système Solaire interne, dont les objets sont principalement faits de silicates et de métaux et le Système Solaire externe, dont les objets sont moins denses et enrichis en gaz. Cette limite est la ligne des glaces, zone à partir de laquelle les espèces volatiles peuvent se condenser et former de la glace grâce à une basse température. L'eau (H_2O) est la molécule volatile la plus réfractaire et sera la première à former de la glace. Les planètes gazeuses sont alors enrichies en éléments volatils (He, H, O, C et N, dans leur ordre décroissant d'abondance) dont une grande partie a atteint sa température de solidification, formant ainsi les noyaux glacés de Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. La grande masse de ces planètes leur permet ensuite de maintenir une atmosphère gazeuse très épaisse. Dans le Système Solaire interne, les éléments de points de fusion plus élevés sont les seuls à pouvoir condenser. Les objets rocheux y sont formés grâce à la condensation et l'évaporation des éléments lors de la formation des premiers objets et de leurs collisions, la coagulation des poussières et l'accrétion des solides, gagnant en volume par les collisions successives.

La température de condensation et la fugacité d'oxygène actifs dans la nébuleuse lors de la formation des solides influencent alors largement leurs compositions. Les solides étant formés à différentes distances du Soleil, leurs matériaux constitutifs ont ainsi été soumis à différentes histoires de condensation des éléments et à différents trajets dans le Système Solaire. Le scénario le plus simple est de considérer la Terre comme un mélange de différentes briques élémentaires formées dans différentes parties du réservoir nébulaire. Les principaux matériaux suggérés comme les plus proches de ces briques élémentaires sont les chondrites. Elles sont alors le plus proches de la composition de départ de la Terre.

2.2. Age du Système Solaire et de la Terre

L'âge de la Terre est difficile à déterminer à partir des échantillons terrestres mais nombreux sont les scientifiques à avoir émis des hypothèses. Dès le XIX^{ème} siècle, Lyell et Darwin prônaient un âge très ancien de la Terre, de quelques dizaines de milliards d'années, permettant une évolution lente vers la formation des différentes couches géologiques observées. Lord Kelvin (1899) a quant à lui calculé que la Terre ne devait avoir que quelques dizaines de millions d'années, de sorte de reproduire le refroidissement de la Terre depuis sa formation, en s'inspirant des travaux de Buffon sur le refroidissement de sphères métalliques concentriques. Seule une énergie supplémentaire pourrait expliquer un refroidissement plus lent de la Terre, et donc un âge plus ancien. La désintégration radioactive n'est découverte qu'en 1896 par Henri Becquerel grâce à ses études sur la phosphorescence, puis démontrée par Pierre et Marie Curie en 1898, grâce à leur mesure de la désintégration de l'uranium en polonium et radon. Associée à une émission de chaleur, elle est un bon candidat pour expliquer un refroidissement plus lent de la Terre (Dalrymple, 2001). Puis, la radioactivité est utilisée pour la première fois avec un objectif de datation par Rutherford, en 1904.

Après plusieurs tentatives de datation d'objets géologiques (Gerling, 1942; Russell, 1921), Houtermans et Browns en 1947 ont supposé qu'on peut dater l'âge de formation de l'uranium primordial du Système Solaire dans les météorites de fer. Cette idée aboutit dans les travaux de Clair Patterson (1956, 1953) sur les phases FeS (troilite) dans Canon Diablo et Henbury (météorites de fer), puis de Forest City, Modoc (chondrites) et Nuevo Laredo (eucrite) en utilisant les systématiques U-Pb. L'âge obtenu avec l'alignement de ces météorites est alors beaucoup plus précis et ancien, de 4.55 ± 0.07 Ga. Des basaltes océaniques terrestres sont aussi alignés avec ces météorites, laissant supposer que la Terre a un âge similaire.

De nombreuses études se succèdent ensuite notamment se focalisant sur les inclusions réfractaires riches en calcium et aluminium (CAI) présentes dans les chondrites, qui montrent les âges les plus précoces du Système Solaire. Les études plus récentes proposent un âge de formation du Système Solaire à 4.568 ± 0.001 Ga à partir des systématiques Al-Mg, Pb-Pb, et Hf-W (Bouvier and Wadhwa, 2010; Burkhardt et al., 2008). L'étude de Brennecka et al. (2010) met cependant en évidence la non-homogénéité du rapport $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ dans les CAIs, supposé jusqu'alors constant, remettant en cause les précédentes datations U-Pb. Avec cette nouvelle information, deux nouveaux âges sont publiés : 4.5673 ± 0.0002 Ga (Connelly et al., 2012) et 4.5674 ± 0.0007 Ga (Brennecka and Wadhwa, 2012).

2.3. Age de la séparation manteau-noyau

L'épisode de formation du noyau est un épisode important dans l'histoire de la Terre. Très rapidement pendant son accréation, les températures à toutes les profondeurs dépassent le liquidus chondritique (Andrault et al., 2011; Monteux et al., 2016), ce qui permet la répartition des éléments entre différentes phases, à l'état liquide, dans l'océan magmatique. La Terre est fondue grâce à l'énergie assimilée sous forme de chaleur lors des impacts, à une radioactivité très active (exemple : ^{26}Al). Dès lors, l'affinité des éléments entre les phases, ainsi que les différences de densité permettent la ségrégation du noyau. Les noyaux métalliques des gros impacteurs, denses, coulent dans l'océan magmatique. Ils rejoignent le centre de la proto-Terre et s'accumulent en un noyau liquide tandis que le reste constitue le manteau primitif.

L'âge de formation du noyau terrestre a été déterminé grâce à la radioactivité éteinte de l'hafnium. Le ^{182}Hf décroît en ^{182}W selon une demi-vie de 8.9 Ma (considéré comme éteint après 50 Ma). Si les deux sont réfractaires, l'hafnium a un comportement lithophile tandis que le tungstène a un comportement d'élément sidérophile. Ainsi, 90% du tungstène terrestre est séquestré dans le noyau, et la totalité de l'hafnium est dans la Terre silicatée. Les rapports $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ mesurés dans les roches terrestres sont très largement supérieurs à ceux des chondrites (environ 2 epsilon - Kleine et al., 2002; Yin et al., 2002). Pour expliquer cette différence, la séparation du noyau, fractionnant le rapport Hf/W des réservoirs, doit être précoce, quand l'isotope père était encore présent. Un âge de 30 Ma est obtenu dans un modèle d'évolution à deux stades (Figure 1.7). L'âge exact reste débattu puisqu'il dépend du modèle de formation du noyau et du degré d'équilibration métal-silicate lors de l'accréation progressive d'impacteurs différenciés.

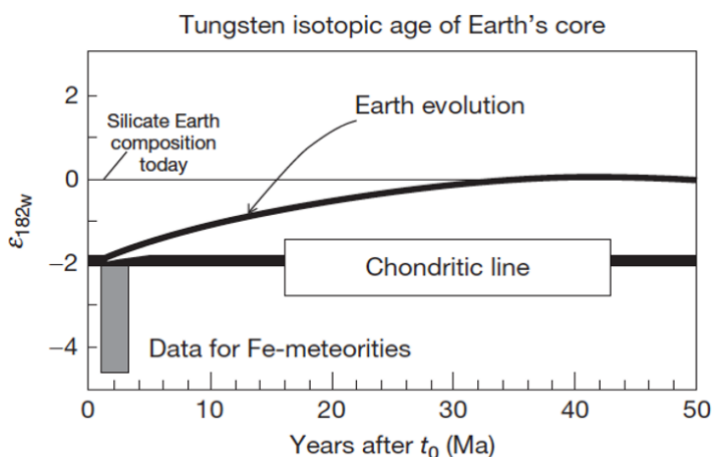


Figure 1.7: Courbe d'évolution de la composition isotopique en W de la Terre, de la Terre silicatée et des chondrites pendant les 50 premiers millions d'année de l'histoire de la Terre. Le rapport isotopique est exprimé sous la forme : $\epsilon^{182}\text{W} = ((^{182}\text{W}/^{184}\text{W}_{\text{ech}})/(^{182}\text{W}/^{184}\text{W}_{\text{Terre}})-1) \times 10^4$. La différence mesurée entre les chondrites et la Terre, d'au moins 2 epsilon, requiert une formation progressive du noyau jusqu'aux premiers 30 Ma. Figure issue de McDonough, 2014.

La Terre a donc évolué très rapidement pour former deux réservoirs distincts : le manteau primitif et le noyau. C'est la composition de ce manteau primitif qui est à la base de l'évolution de la Terre jusqu'aux réservoirs actuels pour les éléments lithophiles réfractaires.

2.4. Contraintes sur la composition de la Terre silicatée grâce aux chondrites

Il est admis que les quatre éléments les plus abondants sur Terre sont l'oxygène, le magnésium, le silicium et le fer. Le détail de la composition de la Terre, pour la totalité des éléments, est relativement complexe à établir. La composition des grands réservoirs est déterminée en couplant des approches géophysiques, expérimentales et des mesures cosmochimiques. Les chondrites nous permettent d'obtenir la composition des matériaux primitifs non différenciés. Bien que les concentrations en éléments majeurs et en traces des chondrites soient extrêmement variables, il s'avère que les rapports de concentrations et d'abondances isotopiques des éléments lithophiles réfractaires sont souvent similaires d'une chondrite à l'autre ou suivent une tendance sur laquelle doit se trouver la Terre. Les chondrites sont alors devenues des références pour définir la composition de la Terre.

2.4.1. Généralités sur les chondrites

Les météorites peuvent être divisées en deux grandes catégories (Figure 1.8) :

- ❖ Les météorites différenciées dont font partie les achondrites et les météorites de fer. Elles ne représentent que 8 % des météorites échantillonnées. Leur pétrographie et leur chimie reflètent des processus similaires aux processus géologiques. Elles correspondent alors à des fractions de planétésimaux ou planètes. D'une part, les achondrites correspondraient à un manteau ou une croûte, tandis que les météorites de fer correspondraient à un noyau. Les météorites mixtes, comme les pallasites et mésosidérites, sont intermédiaires et comportent des phases silicatées et métalliques dispersées.
- ❖ Les chondrites sont des météorites non différenciées, beaucoup plus abondantes puisqu'elles représentent près de 92 % des météorites classifiées. Ces roches sont généralement issues d'objets de petite taille qui n'ont pas subi de différenciation. Telles des roches sédimentaires sur Terre, elles correspondent à un agglomérat de matériaux précoces provenant de la nébuleuse.

Les chondrites peuvent être divisées en plusieurs groupes selon leurs caractéristiques (Brearley and Jones, 1998; Krot et al., 2014 - Figure 1.8) :

- ❖ Les chondrites ordinaires représentent à elles seules près de 80 % des météorites trouvées sur Terre et près de 90 % des chondrites. Elles contiennent de nombreux chondres (billes de métal-silicate cristallisées avant l'accrétion de leur corps parent), une matrice silicatée, quelques inclusions riches en éléments réfractaires, des phases métalliques (Fe-Ni) et des sulfures de fer (FeS - troilite). Elles se divisent en chondrites de type H (haute teneur en fer - 15 à 20 % de phases métalliques Fe-Ni), de type L (faible teneur en fer - 7 à 11 % de phases métalliques Fe-Ni) et de type LL (très faible teneur en fer - 3 à 5 % de phases métalliques Fe-Ni).
- ❖ Les chondrites à enstatite sont relativement rares et ne correspondent qu'à 0.6 % des météorites. Elles sont formées dans un environnement appauvri en oxygène et leur fer est généralement sous forme métal (Fe^0) ou sulfure de fer (FeS). Elles sont dites « à enstatite » à cause de leurs pyroxènes contenant peu voire pas de fer et devenant alors un silicate de magnésium presque pur. Comme les chondrites ordinaires, les chondrites à enstatite sont subdivisées entre les EH et les EL suivant leurs teneurs en Fe_{total} et Fe^0 .
- ❖ Les chondrites carbonées ne représentent que 5 % des chondrites répertoriées. Relativement riches en carbone, elles sont considérées comme les chondrites formées le plus loin du Soleil. Elles sont également enrichies en éléments réfractaires de 10 à 40 % par rapport aux autres chondrites. Les différentes catégories de chondrites carbonées réfèrent à leur similitude avec une chondrite typique : Orgueil (CI), Murchison (CM), Ornans (CO), Allende (CV), Renazzo (CR), ALH 85085 (CH), Bencubbin (CB) et Karoonda (BK). Elles se distinguent essentiellement par leurs différentes proportions volumiques de matrice, chondres et phases métalliques. Les chondrites CI, CM et CR sont significativement plus riches en carbone. Les météorites du groupe CI ont une composition chimique reflétant le plus celle du Système Solaire (Anders and Grevesse, 1989). Elles sont la référence pour comparer des météorites entre elles ou avec la Terre (exemple : diagrammes de traces).
- ❖ Kakangari et Rumuruti forment des classes à part.

Ces groupes sont subdivisés en 6 types numérotés de 1 à 6 dont la plus grande valeur correspond à une forte modification par du métamorphisme et la plus petite à une forte modification par l'altération. L'altération et le métamorphisme sont observables à l'échelle macro- et microscopique via la pétrologie des roches. La valeur 3 est considérée comme neutre.

Meteorite classification chondrites														
Class →	Carbonaceous							Ordinary			Enstatite			
Group →	CI	CM	CO	CR	CB-CH	CV	CK	H	L	LL	EH	EL	R	K
Petr. type →	1	1-2	3-4	1-2	3	3	3-4	3-6			3-6		3-6	3
Subgroup →					CB _a									
					CB _b									
						CV _{OxA}								
						CV _{OxB}								
						CV _R								
Achondrites and other igneous meteorites														
<i>Primitive achondrites</i>	<i>Differentiated achondrites</i>				<i>Irons and stony irons</i>					<i>Planetary</i>				
Winonaïtes	Angrites				Mesosiderites					Martian				
Acapodranites	Aubrites				Pallasites					Shergottites				
Acapulcoïtes	Ureilites				Main group					Nakhlites				
Lodranites	HED				Eagle Station					Chassignites				
Brachinites	Howardites				IAB irons					Orthopyroxenite				
	Eucrites				IC irons					Lunar				
	Diogenites				IIAB irons									
					IIC irons									
					IID irons									
					IIE irons									
					IIG irons									
					IIIAB irons									
					IIICD irons									
					IIIE irons									
					IIIF irons									
					IVA irons									
					IVB irons									

Figure 1.8:
Classification
des météorites.
Figure issue de
Krot et al.,
2014.

2.4.2. La composition en éléments majeurs et traces de la Terre totale

Un modèle admis dans la littérature propose que la Terre soit de composition chondritique (Allègre et al., 1995b, 2001). Ce choix est ambigu car suivant le type de chondrite de référence, la composition résultante peut varier significativement. De plus, il n'est pas à exclure que la Terre peut différer des chondrites. Par exemple, les compositions en U, Th et K de la Terre sont associées à la production de chaleur radioactive de la Terre et comparées avec celles des chondrites afin de voir l'évolution des éléments volatils sur Terre. Le rapport K/U calculé dans les matériaux terrestres ($K/U \approx 10^4$) est très inférieur à celui des chondrites ($K/U = 8 \times 10^4$) laissant suggérer que la Terre est appauvrie en potassium par rapport aux chondrites (Wasserburg et al., 1964). Dans ce cas, les chondrites ne sont pas une bonne référence pour établir la composition en volatils de notre planète.

Pour les éléments lithophiles réfractaires, les chondrites affichent néanmoins une homogénéité intéressante. Leur similitude de rapports élémentaires et isotopiques pour ces éléments en fait un réservoir de composition homogène dans le Système Solaire auquel on peut comparer la Terre. En particulier, il a été observé que les chondrites et le chondre d'Allende peuvent dessiner une corrélation entre le rapport Th/U et la concentration en U sur laquelle la

Terre vient se placer (Allègre et al., 1986 - Figure 1.9A). Allègre et al. (1983) avaient auparavant calculé la concentration en uranium du manteau primitif terrestre, et de la Terre. Le rapport Th/U de la Terre est donc déduit de la droite de corrélation comme étant égal à 4.2. En suivant le même principe, ils déterminent la composition chimique de la Terre pour 15 éléments (Allègre et al., 1995 - Figure 1.9B).

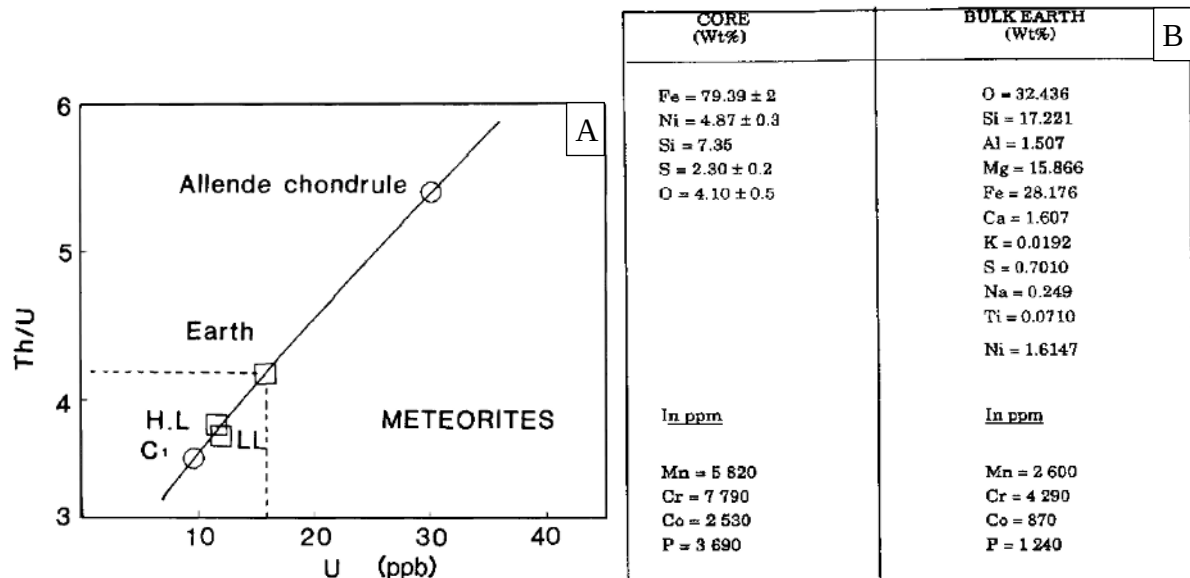


Figure 1.9: A) Rapport Th/U et concentration en U dans différents objets du Système Solaire, issu de Allègre et al., 1986. La concentration de 16 ppb dans la Terre est calculée avec les valeurs moyennes du manteau primitif d'Allègre et al., (1983), corrigé du noyau. Les chondrites ordinaires (H, L et LL) et carbonées sont peu dispersées et ont un rapport Th/U entre 3.6 et 3.8 pour une concentration en U entre 9 et 12 ppb. Le chondre mesuré dans Allende permet de définir une droite avec ces chondrites, sur laquelle se trouve la Terre. B) Composition de la Terre et du noyau. Les rapports d'éléments mesurés dans les chondrites couplés à des rapports terrestres connus permettent de contraindre des concentrations dans la Terre. Figure issue d'Allègre et al., 1995.

Plusieurs études sont des références pour la composition de la Terre silicatée : McDonough and Sun (1995) offrent la référence la plus utilisée mais il existe aussi les travaux d'Allègre et al. (2001, 1995); Kargel and Lewis (1993); Lyubetskaya and Korenaga (2007) et Palme and O'Neill (2003, 2014). D'abord, McDonough and Sun (1995) et Sun and McDonough (1989) ont basé leurs modèles de compositions sur la composition des chondrites carbonées de type CI (dont la composition chimique a la plus grande affinité avec celle du Soleil), sur le modèle de la pyrolite (modèle de composition minéralogique du manteau s'il n'avait pas subi de fusion partielle) et sur les données issues des profils sismiques. Les rapports de concentration en éléments réfractaires lithophiles seraient chondritiques et pour obtenir les concentrations dans la BSE, il faudrait appliquer un facteur d'enrichissement de 2.75. Le modèle de la pyrolite auquel les chondrites sont comparées tout au long de l'étude, apporte quant à lui des contraintes sur la composition du manteau en justifiant notamment des variations par rapport au modèle chondritique en suivant le comportement des éléments dans le manteau.

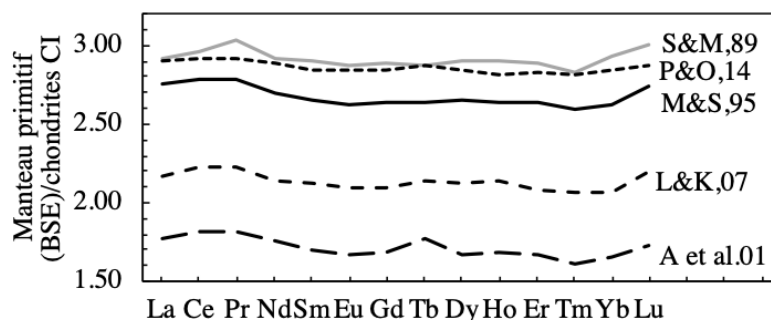
Une autre approche est celle apportée par Claude Allègre et ses collaborateurs (Allègre et al., 1995b, 2001) par laquelle ils ont exploré les rapports d'éléments majeurs et en trace de la Terre. Leurs estimations de concentrations en REE sont également issues d'un lien de proportionnalité avec les chondrites carbonées, en considérant la Terre dans la continuité de composition des chondrites au sein du Système Solaire. Le facteur d'enrichissement obtenu est bien inférieur à celui de McDonough and Sun, seulement de 1.7.

Palme and O'Neill (2003, 2014) ont proposé une méthode similaire à McDonough et Sun. Ils comparent les météorites afin de déterminer le comportement des éléments chimiques et en déduire la composition la plus adéquate pour la Terre. Ils obtiennent facteur d'enrichissement entre les météorites et la Terre silicatée, de 2.83, basé sur les abondances en CaO et Al₂O₃.

Enfin, Lyubetskaya and Korenaga (2007) ont utilisé une approche statistique basée sur la composition de la péridotite, de contraintes cosmochimiques et du modèle de la pyrolite. Cette dernière estimation est supposée prendre en compte des paramètres que l'on retrouve dans les modèles précédemment cités et de les coupler à l'outil statistique. Leur facteur d'enrichissement est égal à 2.16.

Toutes ces études proposent alors des spectres de REE (normalisés aux chondrites CI dans la Figure 1.10) de même forme mais les abondances varient. Dans le détail, la BSE est plus enrichie en terres rares les plus légères (lanthane, cérium, praséodyme) dans le modèle de Lyubetskaya and Korenaga (2007) tandis que cet enrichissement est bien moindre dans les autres modèles. Les rapports entre les REE varient jusqu'à 5 % d'un modèle à l'autre, ce qui est proche de la variabilité naturelle des rapports de REE dans les chondrites (types 1 à 4 - Bouvier et al., 2008).

Figure 1.10: Spectre des terres rares dans la BSE, ou manteau primitif (McDonough and Sun, 1995 ; Allègre et al., 2001 ; Palme and O'Neill, 2014 ; Lyubetskaya and Korenaga, 2007), normalisé aux chondrites CI (Barrat et al., 2012).



2.4.3. Composition isotopique de la Terre grâce au réservoir chondritique uniforme

La composition isotopique de la Terre est moins débattue que sa composition élémentaire, au premier abord, car elle est généralement directement comparée aux chondrites, dont les rapports d'abondances élémentaires et isotopiques en REE sont peu variables. Cet ensemble homogène est appelé le réservoir chondritique uniforme (CHUR - DePaolo and Wasserburg, 1976). La moyenne de ces chondrites est alors la référence pour la Terre silicatée.

Cette faible variabilité des chondrites est vraie pour l'ensemble des chondrites rencontrées dans la nature, hormis certaines exceptions. Palme (2001) a souligné l'importance d'utiliser les chondrites les plus primitives pour estimer la composition du Système Solaire car ce sont celles dont l'information dite primordiale est le mieux conservée. L'altération ou le métamorphisme peuvent modifier la composition chimique et isotopique des chondrites. Il peut s'agir de processus précoces et plus tardifs sur les corps parents ou très récents affectant l'échantillon tombé sur Terre (Barrat et al., 2014; Drake and Righter, 2002; Rubin et al., 2009). Bouvier et al. (2008) montrent très bien ce phénomène. Les rapports isotopiques $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des chondrites de type 1 à 3 sont plus homogènes que ceux de type 4 à 6 (Figure 1.11 - 1 pour une forte altération et 6 pour un fort métamorphisme).

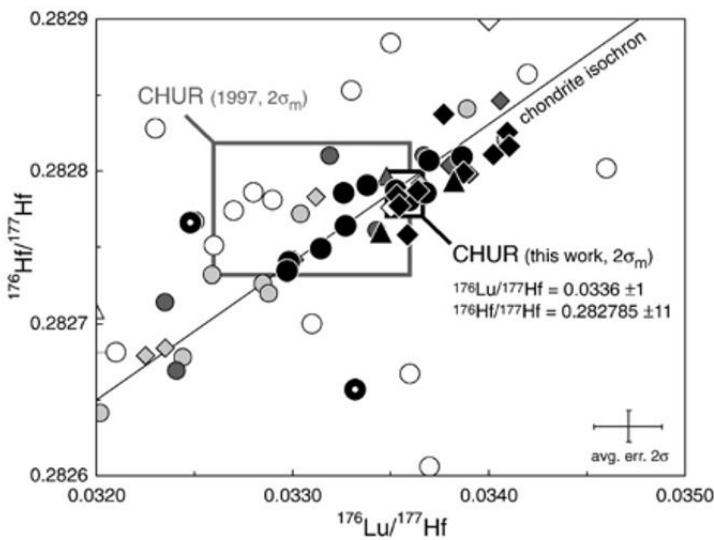


Figure 1.11: $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ de chondrites dites non-équilibrées (type 1 à 3 - en noir), équilibrées, modifiées par du métamorphisme thermique (type 4 à 6 - en gris) et les données précédemment publiées (Blichert-Toft and Albarède, 1997 - en blanc). Les trois grands types de chondrites sont représentés : carbonées (losanges), ordinaires (ronds) et enstatites (triangles). Le CHUR proposé dans ce travail est significativement moins bruité que celui proposé par Blichert-Toft and Albarède (1997). Contrairement au précédent, il est basé exclusivement sur des chondrites de types 1 à 3. Figure issue de Bouvier et al., 2008.

Le CHUR pour les systèmes lutétium-hafnium et samarium-néodyme est finalement calculé sur la base des chondrites non-équilibrées de type pétrologique 1, 2, 3 (voire 4). Pour comparaison, le CHUR calculé sur la base de chondrites de types 1 à 3 a une déviation standard de 39 ppm sur le rapport isotopique $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, tandis qu'il était de 152 ppm avec tous les types de chondrites (Blichert-Toft and Albarède, 1997).

2.4.4. Variabilité isotopique des chondrites et composition de la Terre

2.4.4.1. *La Terre non-chondritique : L'apport du ^{142}Nd*

Pour les éléments réfractaires, il est admis que les chondrites ont des rapports isotopiques et chimiques homogènes. Le ^{142}Nd est produit par le ^{146}Sm , de très courte demi-vie, pendant les premiers 500 millions d'années du Système Solaire, à l'Hadéen. Le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ n'évolue plus après l'extinction du ^{146}Sm . Cependant, il a été montré dès les années 1990 que les roches archéennes ont des rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ systématiquement supérieurs aux chondrites (Bennett et al., 2007; Boyet et al., 2003; Boyet and Carlson, 2005; Caro et al., 2003; Harper Jr and Jacobsen, 1992; O'Neil et al., 2008), étendu ensuite aux roches terrestres. Les roches récentes ont un rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus haut en moyenne de 20 ppm par rapport aux chondrites ; et les roches archéennes en ont un plus haut de 50 ppm (Boyet and Carlson, 2005).

Trois hypothèses principales peuvent expliquer cette différence : (1) La BSE n'a pas des rapports de REE chondritiques. Un réservoir précoce enrichi en LREE, extrait de l'océan magmatique (early enriched reservoir, EER - assimilé aux basaltes KREEP lunaires) peut avoir été recyclé profondément dans le manteau de sorte qu'il n'est plus échantillonné en surface. Le manteau restant a alors un rapport Sm/Nd plus haut que les chondrites car appauvri en LREE par rapport aux HREE (early depleted reservoir – EDR – Boyet and Carlson, 2005, 2006). (2) La Terre peut être différente des chondrites par la perte du réservoir précoce enrichi. L'EER a pu être érodé par impact(s) au cours de l'accrétion (Caro et al., 2008; Caro and Bourdon, 2010; Carter et al., 2018; O'Neill and Palme, 2008). (3) Des variations de compositions isotopiques en samarium et néodyme ont été trouvées dans les chondrites malgré leurs rapports Sm/Nd identiques ; il s'agit d'anomalies nucléosynthétiques (Andreasen and Sharma, 2006; Bouvier and Boyet, 2016; Carlson et al., 2007; Gannoun et al., 2011; Qin et al., 2011).

L'hypothèse selon laquelle la Terre a un rapport Sm/Nd différent des chondrites a des implications sur l'évolution de la composition des réservoirs terrestres (Caro and Bourdon, 2010; Jackson et al., 2010; Jackson and Carlson, 2011). La Terre pourrait avoir connu un événement précoce modifiant la composition en REE de la BSE et donc avoir subi une différenciation à deux stades (Figure 1.12). Le premier stade est à l'origine de la formation d'un réservoir enrichi en REE (EER) et de son complémentaire appauvri en REE (EDR). L'EER est alors soit recyclé profondément dans le manteau et n'est plus échantillonné (Boyet and Carlson, 2005, 2006), soit perdu par impact(s) (Caro et al., 2008; Caro and Bourdon, 2010). En suivant cette idée, Jackson et ses collaborateurs ont proposé que certains basaltes des larges

provinces ignées (Large Igneous Provinces, LIP), telles que Baffin Island ou l'ouest du Groenland, échantillonnent exclusivement du manteau primitif, sans interaction avec autre chose et que leur composition isotopique actuelle est supérieure au CHUR. Dans ce cas, le manteau primitif a un rapport Sm/Nd superchondritique.

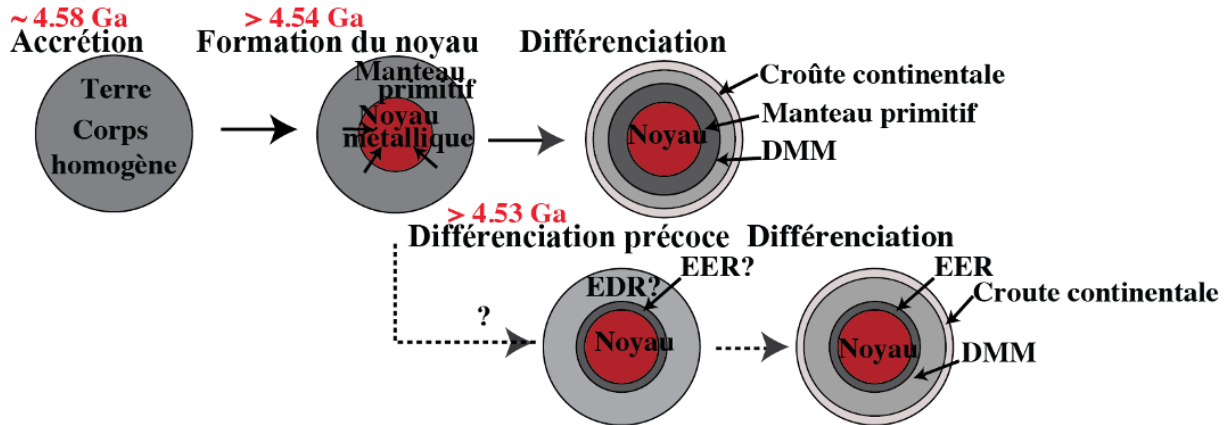


Figure 1.12: Schéma synthétisant les modèles d'évolution de la Terre par différenciation à un ou deux stades. Figure modifiée d'après Rizo et al., 2012.

Cela semble corroborer les observations faites par Gale et al. (2013) qui mesurent de faibles rapports Sm/Nd et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans les MORB. Ceux-ci sont notamment reproduits par des modèles de MORB formés dans un contexte de manteau primitif superchondritique, tels que proposés par Jackson and Carlson (2012). La fraction de manteau qui a permis le volcanisme doit être appauvri précocement après la formation de la Terre, en sachant que le degré d'appauvrissement supplémentaire précoce est fonction de la fraction de manteau impliquée dans la formation de la croûte (Carlson et al., 2019).

Jackson and Jellinek (2013) calculent la composition en éléments majeurs et traces de la Terre silicatée (=EDR) si elle a subi un événement de différenciation précoce. L'excès en ^{142}Nd serait lié à un rapport Sm/Nd dans l'EDR supérieur de 4.5 à 7.9 % à celui des chondrites, suivant l'âge de sa formation. Ils proposent des modèles d'évolution de la composition isotopique en néodyme pour les différents réservoirs silicatés, ainsi que leurs proportions, dans le cadre des hypothèses d'une Terre chondritique et non chondritique. Cela mène à une composition en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ légèrement superchondritique et similaire à celui de matériaux avec les plus hauts rapports $^3\text{He}/^4\text{He}$ issus du réservoir mantellique (de Leeuw et al., 2017).

2.4.4.2. Contre une Terre superchondritique

L'étude de Huang et al. (2013) donne une approche intéressante de la négation d'une Terre non-chondritique. Ils partent du principe que les éléments réfractaires sont dans des proportions chondritiques (Hofmann, 1988; Jacobsen, 1988; Salters and Stracke, 2004; Workman and Hart, 2005). Effectivement, les rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ sont très peu variables dans les chondrites.

Ils testent différentes hypothèses pour voir si la Terre peut être superchondritique ou non et mener à la composition isotopique actuelle des réservoirs silicatés : (1) Ils calculent la composition théorique de la source des MORB, contraignant la gamme de variation du manteau source, plus élevée que ce qui est requis pour une Terre superchondritique. (2) Ils testent l'hypothèse d'un rapport chimique superchondritique de la Terre silicatée dans son ensemble. Pour cela, ils prennent les compositions des MORB et de particules en suspension dans les rivières dont ils déduisent des moyennes représentatives du manteau appauvri et de la croûte continentale. La Terre silicatée doit se trouver à l'intersection de la géochrone et de la ligne qui relie le manteau appauvri et la croûte continentale (Figure 1.13).

Il n'est pas possible de distinguer la gamme de compositions possibles de la Terre silicatée de celle du CHUR. En prenant la composition du manteau appauvri associé à la croûte continentale disponible dans la littérature, la composition isotopique du manteau appauvri est plus haute que ce qui est requis pour parler de Terre superchondritique mais concorde avec le cas d'une Terre chondritique. On ne peut donc pas confirmer l'hypothèse d'une BSE dont le rapport Sm/Nd est superchondritique.

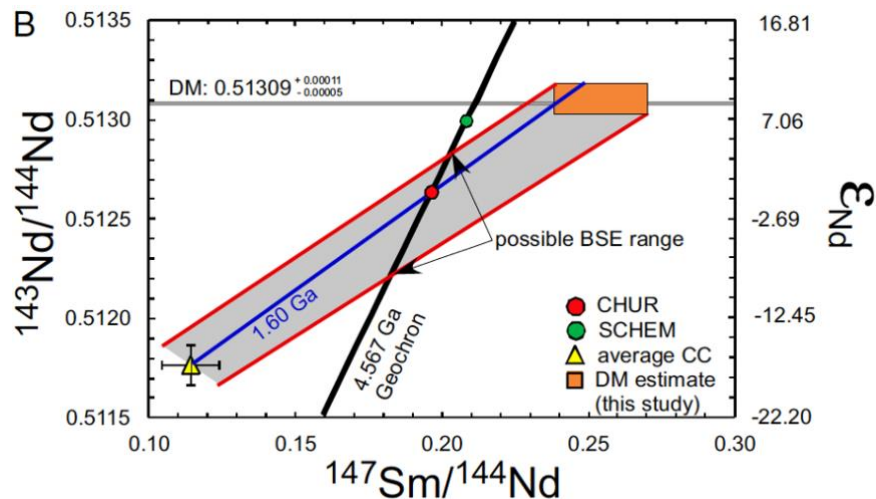
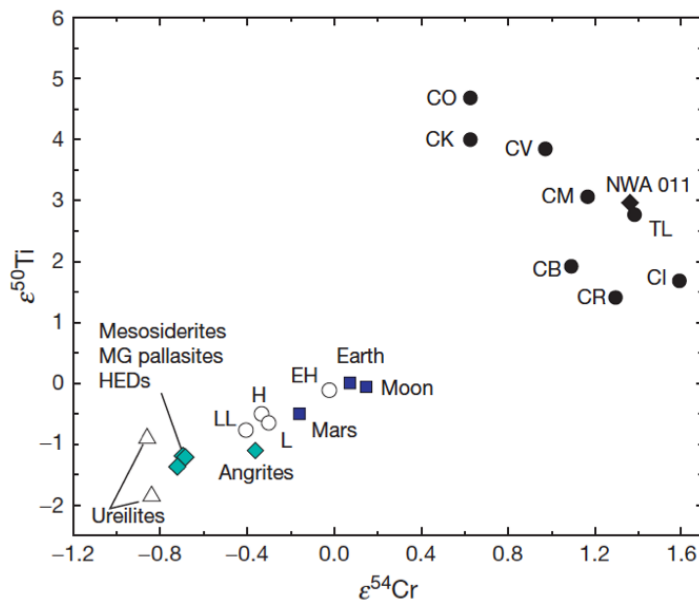


Figure 1.13: Rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ des réservoirs terrestres et du réservoir superchondritique (superchondritic Earth models, SCHEM). Huang et al. (2013) estiment une gamme de composition de la Terre silicatée à partir de la ligne reliant la croûte continentale moyenne et le manteau appauvri et leurs erreurs. Cette ligne intersecte avec la géochrone et correspond à un âge modèle de 1.6 Ga. Cela est cohérent avec l'âge moyen de la croûte continentale. De potentiels âges de différenciation manteau-croûte sont déductibles des lignes reliant les valeurs extrêmes de ces deux pôles. Figure issue de Huang et al., 2013.

2.4.4.3. Expliquer la composition de la Terre : les anomalies nucléosynthétiques

Des variations de composition isotopique indépendantes de la masse ont été mesurées dans de nombreux objets du système Solaire. Ces anomalies nucléosynthétiques sont dues à une hétérogénéité de production des isotopes lourds par les processus p (capture d'un proton), s (capture rapide d'un neutron) et r (capture lente d'un neutron). Des distinctions entre les différents types de chondrites sont faites sur la base de ces anomalies.

Warren (2011) a notamment suggéré qu'il existe une dichotomie entre les chondrites carbonées (hauts rapports $\epsilon^{50}\text{Ti}$ et $\epsilon^{54}\text{Cr}$) et les chondrites non-carbonées (bas rapports $\epsilon^{50}\text{Ti}$ et $\epsilon^{54}\text{Cr}$ - Figure 1.14). Elles sont d'origine nucléosynthétique. La composition de la Terre (référence à zéro) apparaît intermédiaire à ces deux groupes. Le mélange en proportions variables de réservoirs distincts dans le Système Solaire, desquels sont issus ces deux catégories de chondrites, permettraient d'expliquer la composition de la Terre.



Des anomalies nucléosynthétiques en samarium et néodyme entre les différents groupes de chondrites ont été mesurées (Burkhardt et al., 2016; Carlson et al., 2007; Gannoun et al., 2011). En effet, dans les diagrammes $\mu^{142}\text{Nd}$ (corrigé de la désintégration radioactive) vs. $\mu^{145,148,150}\text{Nd}$ et $\mu^{144}\text{Sm}$, les chondrites s'alignent sur une droite de mélange entre la Terre et une composition montrant un processus s pur (Figure 1.15). Le rapport $\mu^{142}\text{Nd}$ mesuré dans les chondrites est inférieur à celui de la Terre et les rapports $\mu^{145}\text{Nd}$ et $\mu^{148}\text{Nd}$ sont supérieurs, sur cette ligne. Les chondrites ont un déficit en processus s par rapport à la Terre, et ce déficit augmente depuis les chondrites à enstatite vers les chondrites ordinaires et carbonées. Il est minimal dans les

chondrites EL3 qui ont une composition dans l'erreur de celle de la Terre (Boyet et al., 2018). Dès lors, un réservoir type EER n'est pas nécessaire pour expliquer la différence de rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre la Terre et les chondrites, mais cela ne nie pas complètement son existence.

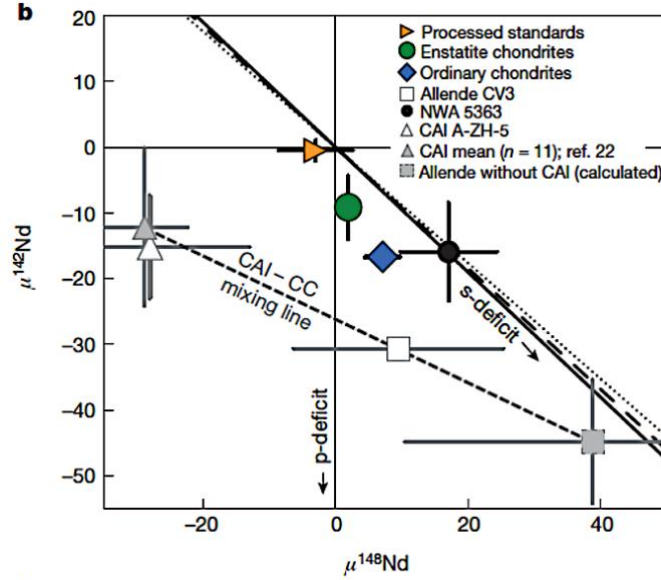


Figure 1.15: Variations isotopiques en samarium et en néodyme dans des échantillons terrestres et météoritiques (Burkhardt et al., 2016).

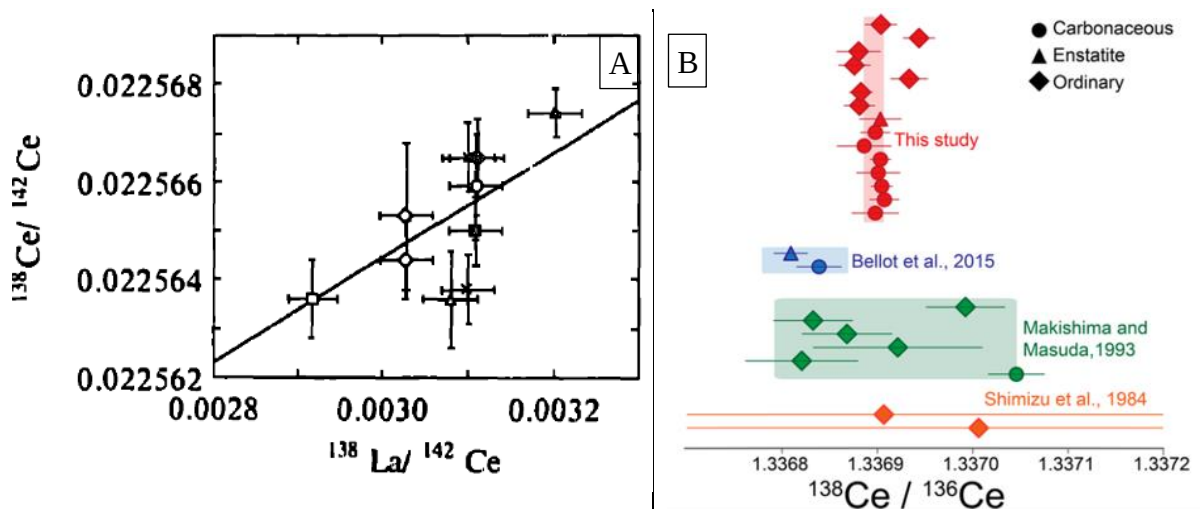
La notation μ correspond à la normalisation à la composition isotopique de la Terre. Pour les isotopes du néodyme, son expression prend la forme $((^{x}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{ech}} / ^{x}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{Terre}}) - 1) \times 10^6$ et de façon similaire pour les isotopes du samarium.

D'autres études se focalisent sur la caractérisation des matériaux qui ont pu être accrétés pour former la Terre. La Terre pourrait être le résultat du mélange de matériaux dont la composition est similaire à différents types de chondrites (Fitoussi and Bourdon, 2012; Lodders, 2000; Warren, 2011). A partir des mesures des anomalies nucléosynthétiques pour divers éléments de comportements très différents (lithophiles à sidérophiles) dans les chondrites, il est possible d'établir un potentiel scénario d'accrétion. La grande similarité entre la Terre et les chondrites à enstatite ($\epsilon^{92}\text{Mo}$, $\epsilon^{54}\text{Cr}$, $\epsilon^{64}\text{Ni}$, $\epsilon^{50}\text{Ti}$, $\Delta^{17}\text{O}$) fait envisager qu'elles ont joué un rôle dominant pendant l'accrétion terrestre (Dauphas, 2017; Javoy, 1995; Javoy et al., 2010).

2.4.5. Contraintes sur le CHUR avec le système lanthane-cérium

Umemoto (1962) a produit les premières analyses des isotopes du cérium sur des météorites avec l'objectif d'observer des anomalies de composition isotopiques en cérium et baryum, telles qu'il en avait observé pour le xénon, en supposant qu'ils ont un comportement similaire. Les isotopes du baryum montrent une variation des rapports isotopiques due à un fractionnement de masse, tandis que les rapports du cérium sont similaires, dans l'erreur.

Le CHUR pour le système lanthane-cérium est défini pour la première fois par Shimizu et al. (1984), sur la base de trois eucrites et d'une chondrite dont la valeur moyenne est $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0228527 \pm 9$ (2 s.d., 40 ppm, malgré des erreurs analytiques jusqu'à 500 ppm, 2 s.e.) pour un $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce} = 0.00306 \pm 5$ (2 s.d., 1.3 %). Pour la première fois, ils observent l'effet de l'altération sur les isotopes du cérium dans les météorites, et des anomalies élémentaires en cérium. En 1993, Makishima and Masuda analysent des chondrites et achondrites et redéfinissent la composition du CHUR ainsi que l'isochrone du Système Solaire et son initial (Figure 1.16A). Bellot et al. (2015) et enfin Willig and Stracke (2019) apportent des données plus précises (Figure 1.16B) permettant d'obtenir une référence chondritique dont la déviation standard devient comparable à celle obtenue pour le CHUR en $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (39 ppm) et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (21 ppm – Bouvier et al., 2008) avec $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0225654 \pm 7$ (2 s.d. – 32 ppm – Bellot et al., 2015) puis $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce} = 1.336897 \pm 10$ (soit $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.02256644 \pm 53 - 23$ ppm - normalisé à $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.016888$ - Willig and Stracke, 2019). Aucune distinction de composition isotopique n'est mesurée entre les groupes de chondrites.



3. LA COMPLEMENTARITE DES RESERVOIRS DE LA TERRE SILICATEE

3.1. Accéder à la composition des réservoirs de la Terre silicatée

La composition des réservoirs silicatés est difficile à établir et requerrait des mesures systématiques. La première source d'information est l'échantillonnage direct de roches à la surface de la Terre. Actuellement, nous n'avons accès qu'aux premiers kilomètres de la surface de la Terre. Les moyens techniques ne nous permettent pas d'atteindre des profondeurs supérieures à 12.3 km. Le record de forage de 1989 dans la péninsule de Kola en Russie (12.262 km) est reconnu pour avoir tenté d'atteindre la limite manteau-croûte située 3 km plus loin. Les records ultérieurs de 12.29 au Qatar (2008) et 12.34 km de profondeur (large de la Russie) sont des forages pétroliers et n'ont pas eu la même vocation. Pourtant, la croûte mesure entre 5 et 70 km d'épaisseur (Figure 1.17) suivant si nous considérons la croûte océanique ou la croûte continentale. Le manteau s'enfonce jusqu'à 2900 km de profondeur (limite noyau-manteau – CMB - aussi appelée discontinuité de Gutenberg ou couche D''). La majorité de la Terre silicatée n'est donc pas directement accessible.

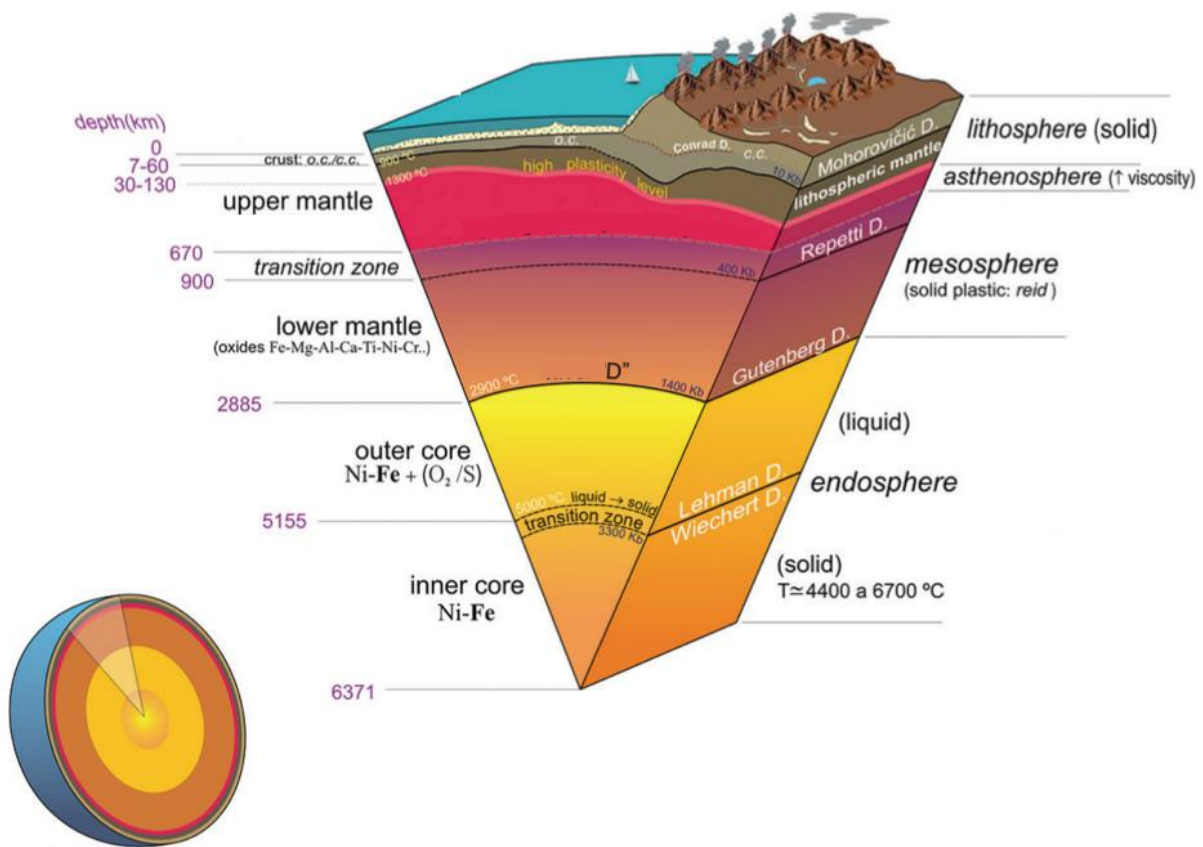


Figure 1.17: Coupe de la structure de la Terre sous la forme de couches concentriques. Les grands réservoirs terrestres sont représentés selon leur composition minéralogique (croûte, manteau, noyau - légende à gauche) et leur rhéologie (lithosphère, asthénosphère, mésosphère, endosphère - légende à droite). Figure modifiée d'après Gervilla et al., 2019.

La sismologie a permis de révéler la structure interne de la Terre. La variation de vitesse des ondes de cisaillement (ondes s) et de pression (ondes p) ont permis de délimiter au mieux les différentes strates divisant notre planète en une croûte, un manteau et un noyau (limites de composition), ou en une lithosphère, une asthénosphère, une mésosphère, un noyau externe liquide et un noyau interne solide (limites rhéologiques).

Les roches disponibles en surface sont de types, compositions et âges différents et donnent des indices très spécifiques. En premier lieu, les roches plutoniques et volcaniques continentales ont des âges très variables (Figure 1.18), depuis des roches formées très récemment telles que les roches de Kerguelen, jusqu'à des roches âgées de 3.5 voire 4.3 Ga qui composent les cratons tels que Pilbara (Australie - voir Buick et al., 1995) ou la ceinture de roches vertes de Nuvvuagittuq (Québec – voir O'Neil et al., 2008). Ces roches peuvent avoir subi une histoire complexe et des processus post-mise en place sont susceptibles de modifier leurs compositions chimique et isotopique (altération, érosion, métamorphisme, fusion partielle).

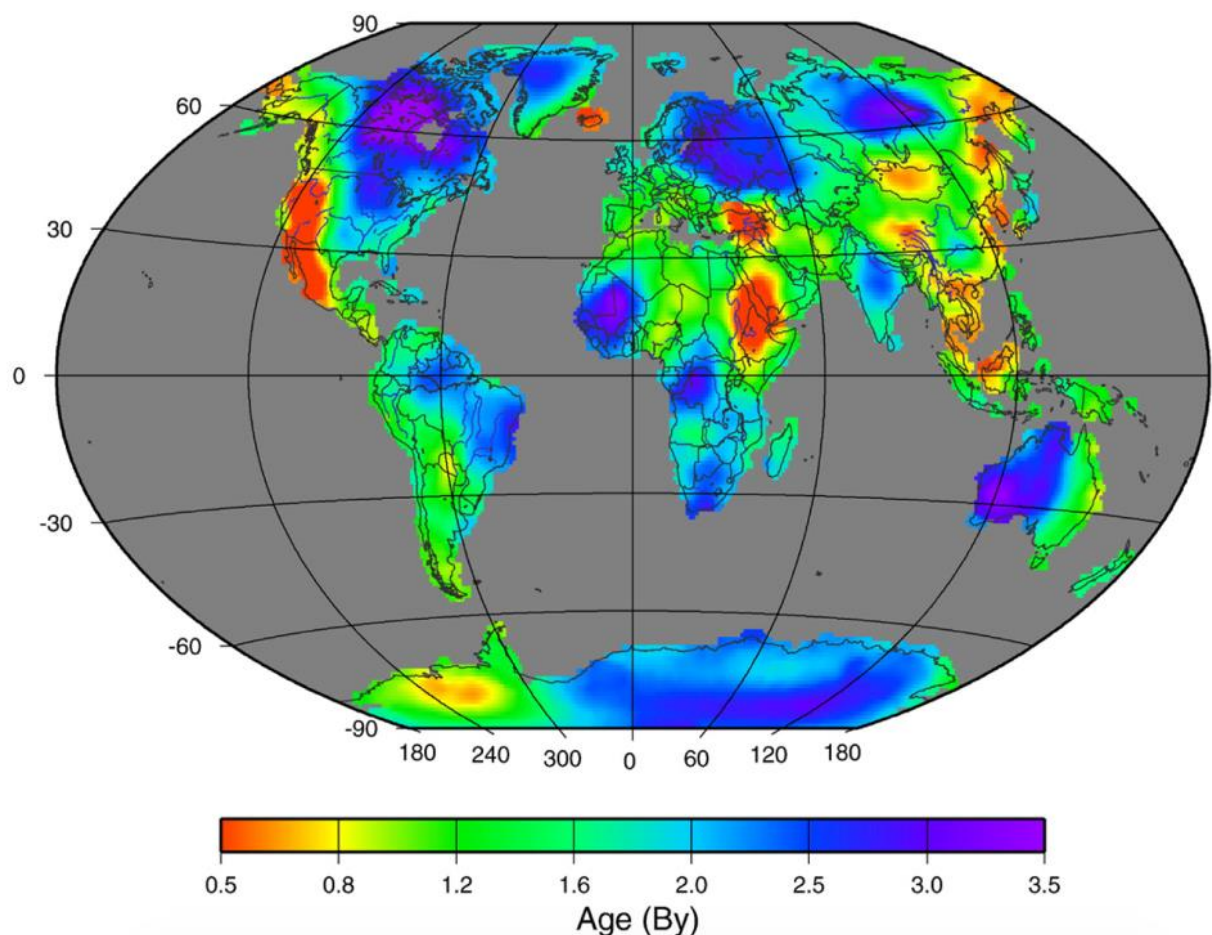


Figure 1.18: Carte de distribution des âges des provinces continentales calculée par model tomographique CUB2.0. Ces âges sont intimement corrélés avec les temps de propagation des ondes sismiques de type S mesurées. Les roches les plus anciennes sont aussi celles affichant des vitesses de propagation les plus rapides. Figure issue de Poupinet and Shapiro, 2009.

Les roches volcaniques peuvent aussi être échantillonnées au niveau des rides médio-océaniques (mid-ocean ridge basalt - MORB), des îles océaniques (ocean island basalt - OIB) et des arcs des zones de subduction. Elles sont les témoins de la composition actuelle du manteau, ou parfois ancienne si elles ont été conservées en surface (exemple : ophiolites). Elles apparaissent extrêmement utiles pour intégrer aux modèles d'évolution les processus en cours dans le manteau tels que la convection mantellique, le recyclage, mais aussi des processus en cours lors de la formation du magma en profondeur, son évolution et les interactions avec les objets plus superficiels au travers de la contamination, de l'assimilation et du métasomatisme.

Les roches mantelliques sont quant à elles très peu échantillonnables. La plupart des roches mantelliques accessibles en surface ont été exhumées grâce au volcanisme ou à la tectonique des plaques (exemple des péridotites et pyroxénites de Beni Bousera). Le plus souvent, ce sont des roches provenant de la zone la plus superficielle du manteau et elles reflètent uniquement la composition du manteau lithosphérique situé directement sous la région en question. Très peu d'échantillons proviennent du manteau. Les roches provenant des plus grandes profondeurs sont issues d'éruptions anciennes dites kimberlitiques, dont la source est située entre 100 et 500 km de profondeur. L'information qu'elles apportent est donc limitée et souvent biaisée à cause des processus en cours lors de la mise en place en surface (métamorphisme de contact, fusion partielle, métasomatisme).

3.2. La tendance mantellique et la tendance terrestre dans les diagrammes isotopiques

Si l'on représente les compositions des roches océaniques dans les diagrammes isotopiques, les échantillons de types MORB et OIB se répartissent selon deux cas de figure :

- ❖ Les MORB et OIB sont alignés. C'est le cas pour le couplage Sr-Nd-Hf-Ce (Figure 1.19A).
- ❖ Les MORB et OIB ont une répartition plus complexe et montrent alors une hétérogénéité marquée dans le manteau, à laquelle la communauté attribue des pôles de composition (Pb-Pb-Pb; Pb-Sr ; Pb-Nd ; Sr-Nd - Figure 1.19B - voir partie 5 de ce chapitre).

La composition isotopique des basaltes océaniques actuels (MORB, OIB) reflète celle du manteau actuel. Leur alignement le long d'une tendance unique dans certains diagrammes isotopiques est à l'origine de l'appellation « tendance mantellique » (mantle array - DePaolo and Wasserburg, 1976; O'Nions et al., 1977; Richard et al., 1976). Lorsqu'elle est complétée par les échantillons crustaux, dont la composition se situe dans la continuité de la tendance

mantellique, elle est appelée « tendance terrestre » (terrestrial array - e.g. Vervoort et al., 1999; Vervoort and Blichert-Toft, 1999). Dans ce genre de diagrammes, les échantillons de types MORB définissent le pôle appauvri de la Terre car ils sont issus de la fusion partielle de la partie du manteau qui a été appauvrie par l'extraction de la croûte continentale. Ce sont les compositions les plus extrêmes vers un haut rapport ϵNd et un bas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans le diagramme de la Figure 1.19A. Cela signifie que le manteau source a évolué avec un rapport Sm/Nd élevé et un rapport Rb/Sr bas par rapport au manteau primitif. Les OIB se répartissent entre ce pôle appauvri et un pôle enrichi constitué par les échantillons de croûte continentale.

Dans un diagramme isotopique tel que le diagramme Sr-Nd, l'alignement des échantillons de croûte continentale, d'âges beaucoup plus variés, sur ou dans la continuité de la tendance mantellique, laisse suggérer que les compositions du manteau et de la croûte sont totalement co-dépendantes. D'une part, il existe un lien génétique entre le manteau appauvri et la croûte continentale. D'autre part, Vervoort et al. (2000) suggèrent que la composition de la croûte continentale, même en intégrant une évolution complexe avec des âges de formation différents, et des processus intra-crustaux variés, ne dévie pas de la tendance mantellique. Enfin la composition intermédiaire des OIB reflète un mélange entre un pôle mantellique et un matériel recyclé provenant de la surface. La tendance mantellique traduit alors les interactions entre les réservoirs.

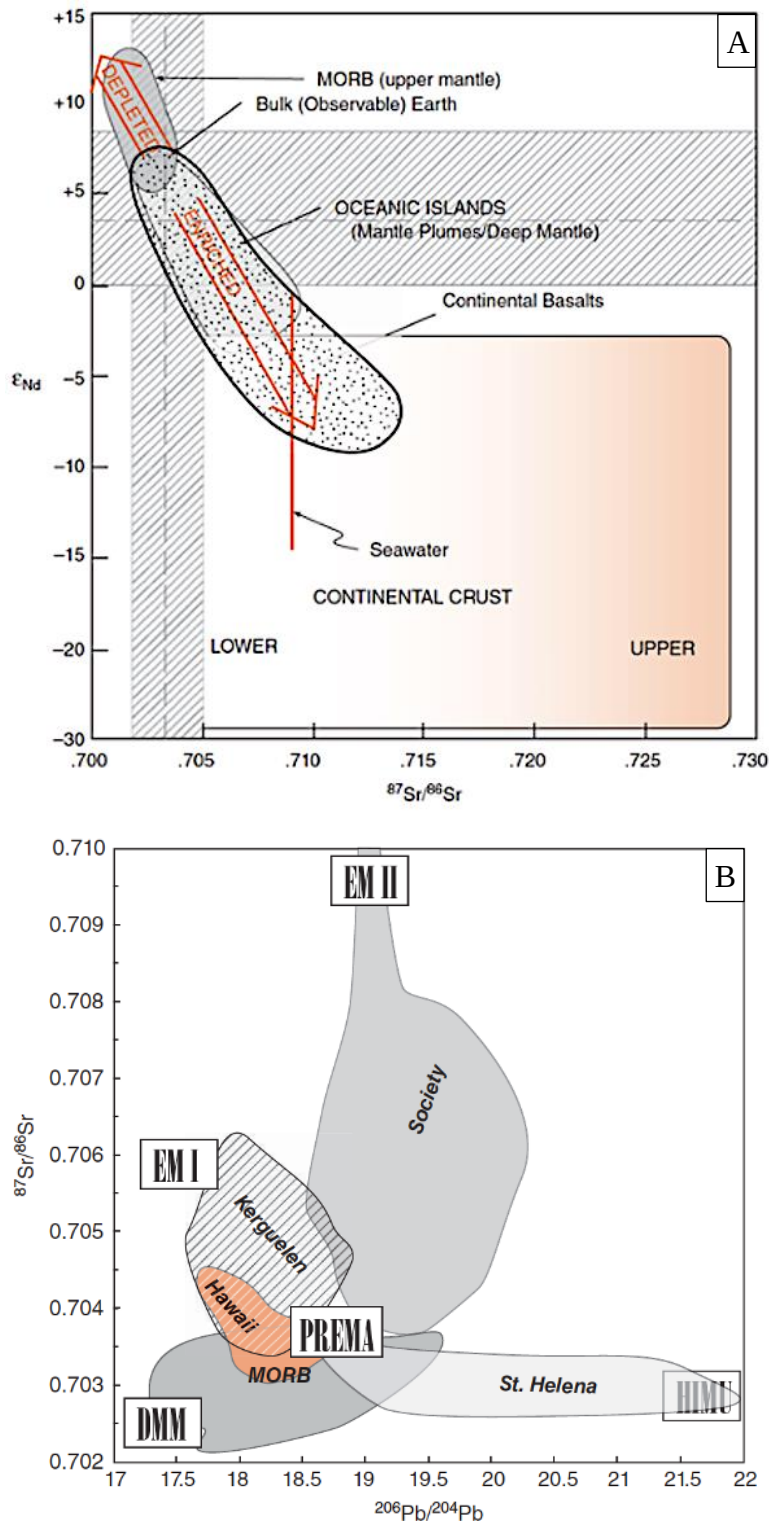


Figure 1.19: Diagrammes opposant les compositions isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MORB et OIB à leur compositions isotopiques (A) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et (B) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, issus de White, 2015 et modifié depuis Zindler and Hart, 1986b.

(A) Les OIB et MORB sont représentés avec un champ moucheté et grisé, respectivement, tandis qu'un rectangle orange correspond à la croûte continentale et à des basaltes continentaux (mélange de différents composants, incluant des panaches, de la lithosphère sous-continente et de la croûte continentale). Les bandes hachurées verticales et horizontales sont une estimation de la BSE observable d'après Caro et Bourdon 2010. (B) Les basaltes océaniques sont divisés en cinq grandes catégories de compositions extrêmes proposées par Zindler and Hart, (1986b) et dont la répartition est représentée sous la forme de zones grisées et hachurées. Parmi les pôles représentés, PREMA (pour prevalent mantle) est le pôle à la convergence des autres champs et correspondrait au manteau le plus primitif. DMM est le manteau appauvri source des MORB, HIMU (high- μ) est le pôle de haut rapport isotopique en plomb et EM représente le manteau enrichi, divisé entre EM-1 et EM-2, de hauts rapports isotopiques en Sr et Nd.

Dans le diagramme Sr-Nd, les données se répartissent en suivant un alignement entre les pôles appauvri et enrichi tandis qu'elles sont dispersées dans le diagramme Sr-Pb.

3.3. La complémentarité entre la croûte continentale et le manteau appauvri

3.3.1. La complémentarité isotopique et chimique

Il existe un lien étroit entre la croûte et le manteau, que les chercheurs représentent depuis les années 1970-1980 sous le terme générique de complémentarité manteau-croûte. Cette complémentarité a d'abord été montrée par une nette dichotomie dans les compositions isotopiques en Nd et Sr des basaltes océaniques et continentaux (DePaolo and Wasserburg, 1976), de part et d'autres de la composition des chondrites. Cela implique que les rapports Rb/Sr et Sm/Nd de la source de ces basaltes fractionnent en sens inverse. La composition isotopique des MORB reflète celle d'un réservoir source appauvri et la composition isotopique des échantillons continentaux reflète celle d'un réservoir source depuis peu appauvri jusqu'à enrichi (DePaolo and Wasserburg, 1976a ;b; Richard et al., 1976).

Hofmann (1988) compare la croûte continentale, le manteau appauvri et le manteau primitif, via la mesure des concentrations des éléments majeurs et en traces de nombreux échantillons pour vérifier les observations faites avec les isotopes. Il remarque une différence de concentrations en éléments incompatibles entre les trois réservoirs. La Figure 1.20 compare les abondances en REE dans les différents réservoirs et donne une vision assez claire de l'opposition chimique manteau-croûte par rapport au manteau primitif. Cette observation va dans le sens d'une complémentarité chimique entre le manteau appauvri et la croûte continentale. La croûte continentale a la composition d'un liquide issu de la fusion du manteau, enrichi en éléments incompatibles. Le résidu solide est caractérisé par un appauvrissement net en incompatibles et correspond au manteau appauvri. La croûte océanique est quant à elle comparée à un résultat de fusion secondaire du manteau appauvri. La production de croûte continentale au cours de l'histoire de la Terre a permis d'extraire une portion importante des éléments incompatibles du manteau primitif.

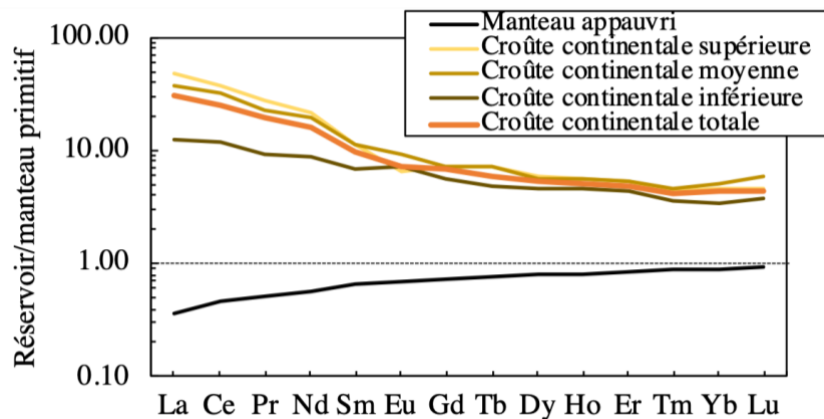


Figure 1.20: Abondances en REE de la croûte continentale (Rudnick and Gao, 2003) et du manteau appauvri (Salters and Stracke, 2004), normalisées au manteau primitif de McDonough and Sun (1995).

3.3.2. Le bilan de masse de la Terre silicatée

Les modalités d'échange des éléments entre la croûte et le manteau sont explorées par Jacobsen and Wasserburg, 1979 et O'nions et al., 1979 qui attribuent d'ores et déjà l'appauvrissement du manteau source des MORB à l'extraction de la croûte continentale. Leurs modèles se basent sur le principe des modèles de boîtes (« box models ») dans lequel la Terre est divisée en trois compartiments : manteau, croûte continentale et noyau. Pour les éléments réfractaires, on considère que la Terre a évolué en système fermé. Elle obéit alors à un budget de masse unique tout au long de son histoire. Les éléments très lithophiles, en particulier les REE, sont présents uniquement dans la croûte et le manteau, permettant de négliger l'impact du noyau dans les modèles d'évolution de la Terre et d'évoluer à partir d'un manteau primitif. Ainsi, les calculs utilisés dans les modèles de boîtes sont des calculs de bilan de masse basés sur le système :

$$\text{Croûte} + \text{manteau} = \text{Terre totale silicatée (= manteau primitif)}$$

La croûte océanique, fine et peu enrichie en éléments incompatibles, est négligée. Alors, l'équation devient :

$$\text{Croûte continentale} + \text{manteau appauvri} = \text{Terre totale silicatée (= manteau primitif)}$$

Le calcul d'un bilan de masse isotopique se base sur trois grandes variables : (1) la composition isotopique des réservoirs ; (2) la concentration en l'élément dont l'isotope radiogénique est mesuré ; (3) le facteur d'enrichissement entre les réservoirs. Connaître les valeurs de ces variables pour au moins deux réservoirs sur trois est la condition minimale pour appliquer un tel bilan. Plus de détails sont donnés dans le Chapitre 3 de cette thèse, dans lequel les équations proposées par Allègre and Lewin (1989) sont explicitées et appliquées aux systématiques lanthane-cérium et samarium-néodyme.

Un intérêt prépondérant du bilan de masse est qu'il permet de proposer un facteur d'appauvrissement du manteau. Toutefois, les hétérogénéités dans le manteau ne sont pas produites en une seule étape mais en de multiples étapes au cours de l'histoire de la Terre. Le rythme de formation de ces hétérogénéités n'est pas clairement établi, laissant le choix entre des modèles avec une évolution continue ou multi-épisode. En utilisant les systèmes radioactifs-radiogéniques rubidium-strontium et samarium-néodyme, O'nions et al. (1979) calculent la composition du manteau par un appauvrissement de l'intégralité (Figure 1.21, 1a) ou de la partie supérieure du manteau (Figure 1.21, 1b). Ils en concluent qu'un modèle d'appauvrissement continu de la partie supérieure du manteau permet de reproduire la composition mesurée des MORB. Une convection cloisonnée dans le manteau supérieur,

différente de celle du manteau inférieur, et limitant les échanges de matière serait capable de reproduire ce scénario. Jacobsen and Wasserburg, 1979 ont construit des modèles similaires à ceux de O’Nions et al. (1979), mais ils ont considéré que l’appauvrissement sur un volume fixe de manteau se base sur une croûte continentale de composition isotopique initiale similaire au manteau appauvri (Figure 1.21, 2b) tandis que l’appauvrissement sur un volume croissant de manteau appauvri implique une croûte continentale de composition initiale chondritique (Figure 1.21, 2a).

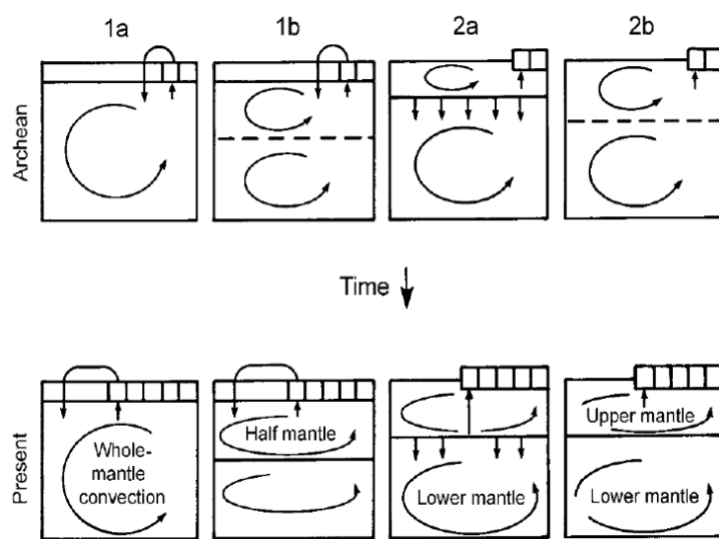


Figure 1.21: Modèles de boîtes employés par O’Nions et al. (1979) et Jacobsen and Wasserburg (1979). Les trois réservoirs sont dessinés (croûte continentale, manteau supérieur et manteau inférieur) ainsi que les échanges entre eux et la convection. L’évolution continue par la formation de portions élémentaires de croûte formée au cours du temps est montrée entre l’Archéen et le présent. Quatre modèles sont décrits : 1a) et 1b) correspondent respectivement à un appauvrissement de la totalité ou de la moitié du manteau par extraction de la croûte continentale. Cela implique qu’il y ait une unique ou deux zones de convection dans le manteau. 2a) et 2b) correspondent respectivement à un appauvrissement constant du manteau avec augmentation du volume de manteau appauvri et un appauvrissement progressif du manteau à volume constant de la fraction appauvrie. Figure issue de Dickin, 2018.

Estimer le taux d’appauvrissement du manteau est déterminant pour comprendre à quel stade de sa différenciation silicatée est la Terre. La fraction massique de manteau appauvri varie entre 30 et 80 % en fonction des compositions en trace ou des systématiques isotopiques considérées (Allègre et al., 1983; 1987; Allègre and Lewin, 1989; DePaolo, 1980; Hofmann et al., 1986; Jacobsen and Wasserburg, 1979; O’Nions et al., 1979). Ces estimations sont empreintes des inconnues de l’époque, en particulier les incertitudes sur les compositions chimiques et isotopiques des réservoirs. Le taux d’appauvrissement privilégié est généralement autour de 30 % en masse. Par exemple, Jacobsen and Wasserburg (1979) estiment qu’environ 33 % du volume du manteau est appauvri. Cette fraction volumique est cohérente avec la structure stratifiée du manteau établie grâce aux données géophysiques et pétrologiques. Cependant, la fraction supérieure du manteau, jusqu’à la limite rhéologique de 660 km, ne correspond qu’à 25 % du volume du manteau.

4. LA COMPOSITION DU MANTEAU APPAUVRI ET DE LA CROÛTE CONTINENTALE

4.1. Le manteau source des MORB

4.1.1. La composition isotopique du manteau source des MORB

La croûte océanique correspond à une enveloppe très fine à la surface de la Terre, de 7 km d'épaisseur en moyenne. Pourtant, elle est très importante puisqu'elle correspond à une grande fraction de la croûte produite aujourd'hui, avec une production moyenne de croûte océanique de 21 km³/an au niveau des rides médio-océaniques. Cette croûte est constituée essentiellement de MORB qui sont issus de la fusion du manteau superficiel par décompression adiabatique et le magma remonte vers la surface par différence de densité avec le manteau environnant. La source des MORB, partie la plus superficielle du manteau, est donc appelée manteau supérieur ou encore manteau appauvri source de MORB (DMM = Depleted MORB Mantle).

L'hypothèse la plus importante concerne l'homogénéité isotopique du DMM, basée sur les compositions isotopiques mesurées dans les MORB, moins dispersées que celles mesurées dans les OIB (Figure 1.22). Le DMM alors est supposé distinct du reste du manteau grâce à l'existence d'une limite rhéologique, voire de cellules de convections séparées entre les parties supérieure et inférieure du manteau, limitant leur mélange efficace, tout en n'empêchant pas totalement leurs interactions (Galer and O'nions, 1985). Ceci est notamment observé via le déplacement des plaques subduites dans le manteau, ponctué par leur stagnation dans la zone de transition entre les parties supérieures et inférieures du manteau (Fukao et al., 2009; Huang and Zhao, 2006)

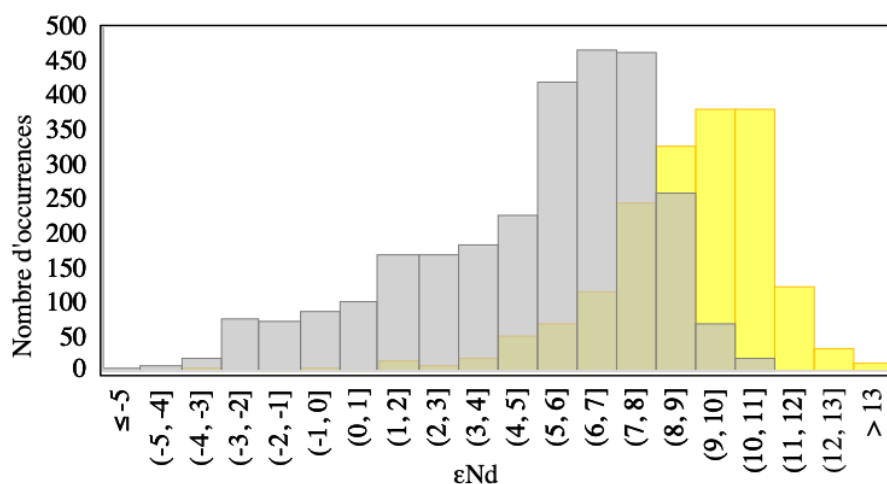


Figure 1.22: Histogramme des compositions isotopiques en Nd, exprimées en notation epsilon, pour un ensemble représentatif de MORB (jaune) et OIB (gris - d'après la compilation dans Stracke et al., 2012). Leur dispersion apparaît similaire à première vue. Toutefois, la majorité des MORB sont situés entre $\epsilon Nd = 5$ et 12, et les OIB entre -1 et 10.

Pourtant, le manteau supérieur peut être vu comme hétérogène. Allègre and Turcotte (1986) suggèrent que le manteau supérieur contient des portions de lithosphère océanique subductée, étirées et fractionnées par la convection mantellique (théorie du marble-cake). Par ailleurs, le taux de fusion décroît avec la profondeur sous les rides médio-océaniques mais la partie la plus profonde est aussi la plus fertile, fusible et riche en éléments incompatibles (Hirschmann and Stolper, 1996 - Figure 1.23). Les liquides produits tout comme les résidus de fusion sont hétérogènes (Plank and Langmuir, 1992). Localement ou par le biais d'inclusions, il est possible d'observer que des liquides magmatiques de composition différente existent (exemple : hétérogénéités au sein du même coulée, corrélées avec le volume de lave et inversement corrélées avec le taux d'expansion de la ride médio-océanique - Rubin et al., 2001).

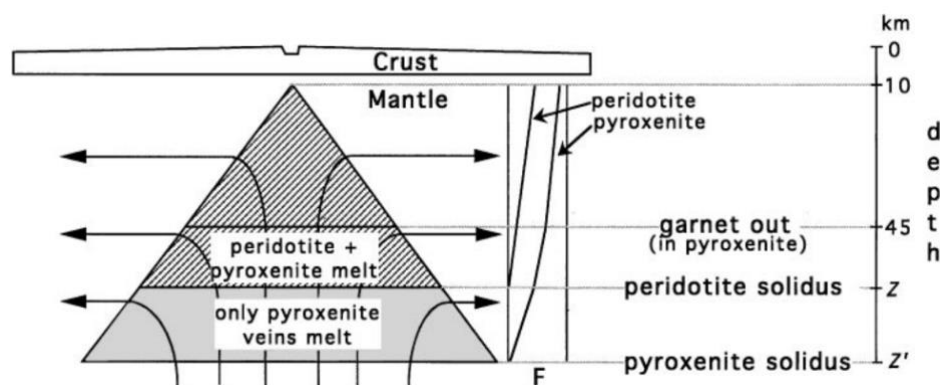


Figure 1.23: Schéma de fusion d'un manteau à péridotites et pyroxénites sous une ride, par décompression adiabatique lors de l'extension océanique. Le manteau le plus enrichi a la composition minéralogique d'une pyroxénite tandis que le manteau sus-jacent se rapproche d'une péridotite. La proportion de pyroxénite décroît vers la surface. Le taux de fusion F décroît avec la profondeur. Néanmoins, la pyroxénite atteint son solidus à une plus grande profondeur que la péridotite moins fusible. Figure issue de Hirschmann and Stolper, 1996.

Deux visions s'opposent alors. D'une part, l'homogénéité observée dans les MORB laisse suggérer que le mélange des liquides issus de la fusion du manteau est efficace (Klein and Langmuir, 1987 – pour les éléments majeurs - Galer and O'nions, 1986; McKenzie, 1985; O'hara, 1985 ; Hofmann, 1988 – pour les éléments en trace). Dès lors, les MORB moyennent suffisamment les liquides produits pour qu'ils représentent assez bien le DMM en ce qui concerne les éléments en trace incompatibles et les isotopes. D'autre part, si les parties les plus fusibles du manteau sont davantage échantillonnées lors de la fusion, alors la composition du manteau supérieure représentée par la moyenne des MORB est biaisée (Stracke et al., 2019, 2011). Dans ce cas, seuls les basaltes les plus appauvris avoisineraient la composition du manteau appauvri (Allègre and Lewin, 1989). Finalement, l'hétérogénéité isotopique des MORB compte sûrement peu au regard de l'incertitude sur les concentrations dans le manteau appauvri et sur la croûte continentale dans les calculs d'appauvrissement du manteau.

4.1.2. Composition en REE du manteau appauvri

La composition du manteau appauvri est estimée à partir des données isotopiques ou de l'inversion des éléments en traces mesurés dans les MORB (Albarède and Brouxel, 1987; Allègre et al., 1983; Galer and O'nions, 1985; Hofmann, 1988; McKenzie and O'Nions, 1991; Sun and McDonough, 1989). Les deux études les plus complètes et récentes sont celles de Salters and Stracke (2004) et Workman and Hart (2005).

Salters and Stracke (2004) estiment les concentrations du DMM à partir de (1) mesures directes de concentrations et de rapports élémentaires et isotopiques dans les péridotites; (2) compositions isotopiques de MORB; (3) correction de la fusion partielle pour remonter de la composition des MORB vers celle de leur source. Notamment dans le cadre de l'étude des REE, les coefficients de partage liquide/silicate sont suffisamment similaires dans cette famille d'éléments, pour que les rapports de REE mesurés comme constants dans les MORB soient supposés similaires dans le DMM. Ces rapports permettent ainsi de déduire la concentration de chacune des REE de proche en proche.

Workman and Hart (2005) ont une approche différente. Ils estiment que les péridotites ont l'avantage sur les basaltes de ne pas être modifiées par la cristallisation fractionnée, le mélange de magmas ou l'assimilation crustale. Par ailleurs, la composition des péridotites décrit l'intégralité de l'histoire de la roche mantellique superficielle de sorte que l'appauvrissement observé dans une péridotite abyssale est celui du plus récent évènement d'appauvrissement. Notamment, ils basent une grande partie du spectre des traces du DMM sur la tendance d'appauvrissement des éléments en traces mesurés dans les péridotites abyssales. Ainsi, leur composition en REE repose sur la composition de clinopyroxènes non-altérés de péridotites abyssales. Pour contraindre l'état d'appauvrissement moyen d'un manteau supérieur non-fondu, ils utilisent aussi les signatures isotopiques des MORB et les rapports canoniques (Ce/Pb, Nb/Ta, Ba/Rb...). Couplé à un modèle d'appauvrissement à un stade, par extraction de la croûte continentale il y a 3 Ga, ils obtiennent les rapports père/fils du DMM.

Ces deux études proposent des compositions isotopiques en Nd ($\epsilon\text{Nd} = 9.2\text{-}9.8$) et des spectres de REE relativement cohérents entre eux mais des concentrations absolues différentes (Figure 1.24). Les rapports de REE diffèrent jusqu'à 15 %. Par exemple, le rapport Ce/Nd varie de 1.08 à 0.95 entre les deux estimations.

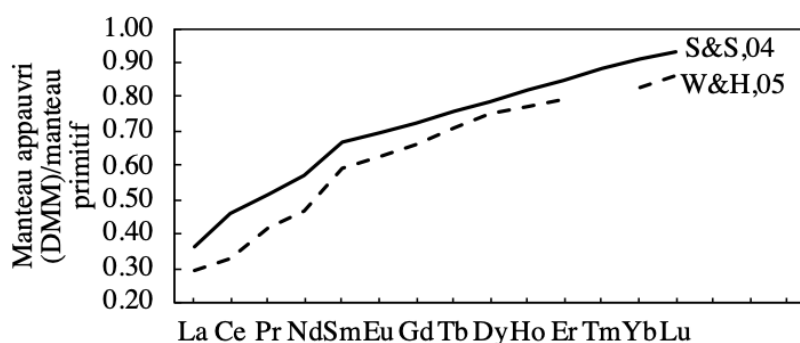


Figure 1.24: Composition en terres rares du manteau appauvri source des MORB d'après Salters and Stracke (2004) et Workman et Hart (2005), normalisé au manteau primitif de McDonough and Sun, 1995.

La composition isotopique du DMM s'appuie sur une croûte océanique jeune. Son âge moyen est estimé à 60 Ma (Cogné et al., 2006) tandis qu'il n'existe pas de croûte océanique plus ancienne que 167 Ma (Koppers et al., 2003) hormis à l'Est de la Méditerranée (270 Ma - Müller et al., 2008). Afin d'avoir des contraintes sur le DMM passé, DePaolo (1980, 1979) a entrepris de reconstruire l'évolution de la composition isotopique du manteau appauvri à partir des échantillons de croûte océanique disponibles et d'en déduire le rapport père/fils le plus cohérent à une époque donnée. L'ensemble donne alors une idée de l'évolution de l'appauvrissement du manteau supérieur. Il est difficile d'appliquer ces modèles pour des systématiques qui sont moins robustes que samarium-néodyme ou lutétium-hafnium, ou pour lesquels les analyses d'échantillons anciens sont lacunaires. Néanmoins, l'évolution des rapports isotopiques en Nd du DMM est assimilable à une évolution linéaire, auquel cas un unique rapport Sm/Nd moyen peut être utilisé dans des modèles d'évolution du manteau. Cette conclusion s'applique alors également à d'autres systématiques de longues vies telles que la systématique lanthane-cérium.

4.2. La croûte continentale

4.2.1. Présentation

A la différence de la croûte océanique, la croûte continentale est essentiellement ancienne et épaisse. Elle a une épaisseur moyenne de 40 km, contre seulement 7 km pour la croûte océanique, avec un âge moyen de 1.8 à 2.4 milliards d'années au lieu d'un âge inférieur à 200 millions d'années pour son homologue océanique (Chase and Patchett, 1988 ; Condie, 2000 ; Galer et al., 1989 ; Rudnick and Gao, 2003 ; Rudnick, 1995 and Taylor and McLennan, 1985). Sa composition moyenne est andésitique et elle concentre 20 à 70% des éléments incompatibles (Rudnick and Fountain, 1995).

La croûte continentale est couramment découpée en une unité inférieure (39 % pds), moyenne (30 % pds) et supérieure (32 % pds – selon la répartition des terres rares de Rudnick and Gao (2014)). Dans le détail, chaque localité possède des épaisseurs de croûte très différentes et la répartition n'est pas nécessairement homogène latéralement. Pour mieux contraindre la composition de la croûte, il serait nécessaire d'avoir un échantillonnage exhaustif, à toutes les profondeurs. La croûte ne permet cependant pas d'avoir une connaissance égale de chaque profondeur puisque le géologue est rapidement limité par l'échantillonnage disponible.

L'unité la mieux définie est la croûte continentale supérieure car c'est aussi la plus accessible. Elle n'en a pas moins une grande variabilité, comme peut le démontrer le large panel de roches généralement représenté sur les cartes géologiques. L'âge des roches est extrêmement variable (Figure 1.18), tout comme leur composition. Les roches sédimentaires apportent la possibilité de moyenniser cette variabilité. D'une part les sédiments grossiers sont les produits de l'érosion des chaînes de montagne et s'accumulent en contrebas de celles-ci. Ils permettent alors une observation à l'échelle locale. L'échelle s'accroît à mesure que se réduit la granulométrie des sédiments, avec les sédiments de rivières qui échantillonnent les bassins versants, ou encore les sédiments éoliens qui peuvent traverser de grandes distances, échantillonnent de larges surfaces continentales, avant de s'accumuler dans une vallée ou un bassin. Il a été montré que les sédiments ne sont pas nécessairement de même composition suivant leur type et leur lieu d'échantillonnage (Garçon, 2012; Goldstein and Jacobsen, 1988). Les sédiments éoliens, dont les lœsses, sont ceux dont la variabilité est la plus faible, ce qui est corrélé à la surface qu'ils échantillonnent (Chauvel et al., 2014). Un autre de leurs avantages est leur capacité à conserver l'information primordiale de leur protolithe puisqu'ils sont le résultat d'une érosion essentiellement mécanique, au contraire des argiles qui résultent d'une altération majoritairement chimique. C'est également le cas des diamictites qui font l'objet d'un

grand intérêt actuellement puisqu'ils couplent une information locale et au plus proche de la composition de leur protolithe (Chen et al., 2019; Gaschnig et al., 2014). Lösses et diamictites sont donc les matériaux de choix pour observer la composition globale et locale de la croûte continentale supérieure, respectivement. Par exemple, Tang et al. (2016) utilisent les diamictites pour identifier une rupture dans la répartition des rapports Ni/Co et Cr/Zn à l'Archéen, et marquer la transition d'une croûte majoritairement mafique à felsique (Figure 1.25). Pour comparaison, ces rapports dans les lösses sont beaucoup moins dispersés.

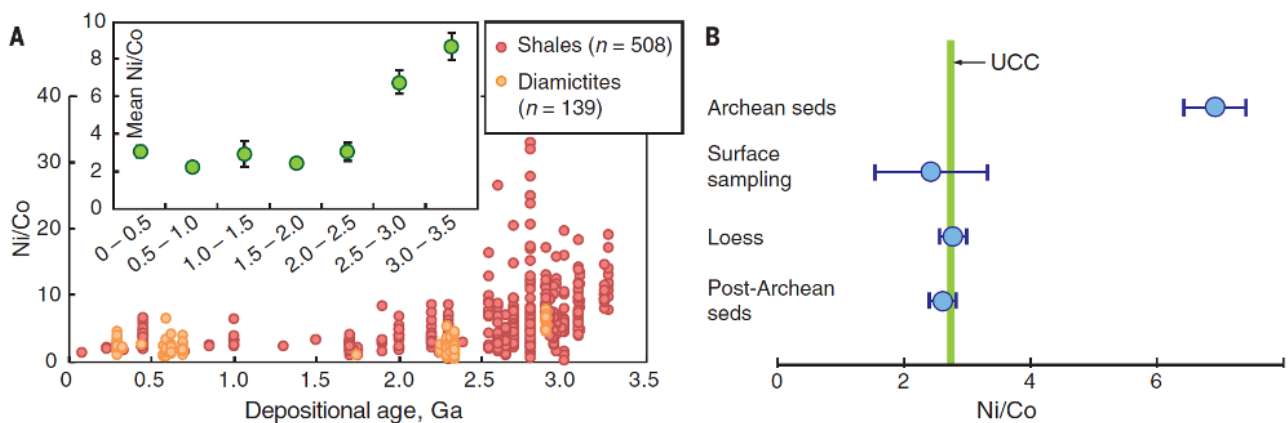


Figure 1.25: Rapports Ni/Co de sédiments terrigènes. Les diamictites ont une composition variable au cours du temps (A) tandis que les sédiments archéens à post-archéens et les lösses ont des rapports beaucoup moins dispersés, montrés par leurs barres d'erreurs entre inférieures à 0.5 jusqu'à 2 (B). Les barres d'erreurs sont 2 s.d. Figure issue de Tang et al., 2016.

L'échantillonnage des parties les plus profondes de la croûte se fait par le volcanisme explosif qui arrache des morceaux du socle lors de la remontée du magma sous la forme de xénolithes. C'est le cas des volcanismes alcalin et kimberlitique. Les xénolithes sont alors des alliés de choix pour comprendre la structure et la composition de la lithosphère. Il est également possible d'échantillonner quelques exemplaires de croûte presque complète, jusqu'au manteau lithosphérique, remontés en surface grâce à la tectonique des plaques. La zone d'Ivrée, au Nord de l'Italie, fait partie d'une des rares occurrences de ce genre de phénomène. Ce qui différencie les roches de type xénolithes et de celles remontées en surface par la tectonique des plaques est que seules les secondes conservent l'information sur leur répartition en profondeur. Même si la tectonique peut avoir modifié la structure globale des couches géologiques, leur répartition relative est conservée. Par contre, le métamorphisme lors de la remontée en surface, ou encore l'altération météorique peut avoir modifié l'information chimique des roches. Certaines portions de croûte sont parfois absentes, non conservées au sein de la structure exhumée. Un xénolithe a davantage de chances que sa composition chimique soit conservée, à condition que

sa taille et la température du magma hôte le permettent. Dans le cas contraire, la lave peut interagir avec le xénolithe et modifier sa composition par métamorphisme de contact, métasomatisme ou fusion partielle. Une difficulté est aussi d'identifier clairement la profondeur d'échantillonnage. Il convient de prêter attention à la composition minéralogique des xénolithes. Il est apparu que les roches ultramafiques contenant des minéraux hydratés (phlogopite, amphibole et clinopyroxène) présentaient des déséquilibres isotopiques en strontium et néodyme, potentiellement liés à l'événement de métasomatisme qui a pu modifier le système (Menzies and Murthy, 1980). Les roches appartenant à la croûte inférieure sont généralement associées à un métamorphisme de type granulite, correspondant alors à une pression moyenne et à une haute température.

La croûte moyenne est davantage associée à un faciès amphibolite, pour lequel la température est plus basse. La différence est alors basée sur des considérations minéralogiques, avec des minéraux stables ou instables dans ces conditions. Une étude de la croûte profonde implique alors une reconstitution du trajet de pression-température des roches, souvent complexifiée par l'histoire des roches. La limite compositionnelle entre la croûte moyenne et inférieure n'est pourtant pas si claire, si bien qu'elle est parfois négligée et les croûte moyenne et inférieure constituent alors un réservoir unique. Enfin, la croûte moyenne est considérée de composition chimique plus différenciée que la croûte inférieure, mais ce n'est pas toujours le cas. Des proportions non négligeables de roches métasédimentaires sont souvent intercalées dans la croûte profonde, si elles n'en constituent pas la majorité, rendant plus floue la distinction mafique-felsique.

Les modèles établis d'évolution de la composition de la Terre silicatée sont souvent malmenés par les incertitudes que nous avons sur la composition des réservoirs. Bien qu'étant celui le plus accessible à l'échantillonnage, le réservoir crustal est aussi très difficile à contraindre. Pour de nombreux éléments chimiques, les estimations de composition de la croûte continentale et de ses sous-parties sont marquées par de très grandes erreurs à cause de l'hétérogénéité qui lui est propre. En plus de la grande gamme d'âges des échantillons crustaux, cette hétérogénéité est due aux processus modifiant la croûte incluant la fusion partielle intracrustale, la tectonique des plaques, le métamorphisme, le métasomatisme et les transports par les fluides, l'érosion, la sédimentation et le volcanisme.

4.2.2. Composition chimique de la croûte continentale

Après les travaux de Taylor and McLennan (1985), Rudnick and Gao (2003; 2014) ont compilé les connaissances existantes sur la croûte continentale et en ont déduit un jeu de concentrations qui prend en compte la variabilité spatiale et verticale de la croûte continentale (voir Tableau 1.4 pour les concentrations en éléments majeurs et REE, et la Figure 1.26 pour le spectre des REE correspondant dans les croûtes supérieure, moyenne et inférieure).

Tableau 1.4: Composition élémentaire de la croûte en fonction de ses différentes composantes, ainsi que leurs proportions relatives, d'après trois modèles de la littérature (Rudnick and Gao, 2003 ; Hacker et al., 2015). A noter que deux modèles différents d'Hacker et al. (2015) sont reportés : un modèle basé sur des croûtes inférieure et moyenne mafiques ⁽¹⁾ et un modèle basé sur des croûtes inférieure et moyenne felsiques ⁽²⁾.

	Rudnick and Gao, 2003, 2014				Hacker et al., 2015 ⁽¹⁾				Hacker et al., 2015 ⁽²⁾			
	UCC	MCC	LCC	Bulk CC	UCC	MCC	LCC	Bulk CC	UCC	MCC	LCC	Bulk CC
SiO₂ (%)	66.6	63.5	53.4	60.6	53.1	48.6	56.0		67.7	61.9	65.4	
TiO₂ (%)	0.64	0.69	0.82	0.72	1.26	1.40	1.11		0.55	0.78	0.66	
Al₂O₃ (%)	15.4	15.0	16.9	15.9	16.7	18.1	16.7		15.6	16.1	15.7	
FeO_T (%)	5.04	6.02	8.57	6.71	10.32	10.44	8.65		4.46	6.52	5.33	
MnO (%)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.21	0.18	0.17		0.08	0.11	0.10	
MgO (%)	2.48	3.59	7.24	4.66	5.98	6.87	5.15		1.72	3.14	2.44	
CaO (%)	3.59	5.25	9.59	6.41	7.48	10.11	7.11		3.62	5.77	4.31	
Na₂O (%)	3.27	3.39	2.65	3.07	3.38	2.85	3.17		3.88	3.92	3.68	
K₂O (%)	2.80	2.30	0.61	1.81	1.29	1.22	1.75		2.26	1.54	2.21	
P₂O₅ (%)	0.15	0.15	0.10	0.13	0.24	0.23	0.21		0.18	0.21	0.18	
La (ppm)	31	24	8	20	13	8	17		18	20	23	
Ce (ppm)	63	53	20	43	27	19	36		39	46	49	
Pr (ppm)	7.1	5.8	2.4	4.9	4.2	2.5	4.5		4.1	5.1	5.5	
Nd (ppm)	27	25	11	20	16	13	19		19	22	23	
Sm (ppm)	4.7	4.6	2.8	3.9	4.1	2.9	3.9		3.5	4.1	4.1	
Eu (ppm)	1.0	1.4	1.1	1.1	1.3	1.1	1.1		1.3	1.1	1.1	
Gd (ppm)	4.0	4.0	3.1	3.7	3.9	3.5	3.8		3.1	3.7	3.6	
Tb (ppm)	0.7	0.7	0.48	0.6	0.77	0.52	0.66		0.42	0.66	0.59	
Dy (ppm)	3.9	3.8	3.1	3.6	4.3	3.6	3.9		2.0	3.1	3.0	
Ho (ppm)	0.83	0.83	0.68	0.77	0.94	0.75	0.84		0.39	0.61	0.61	
Er (ppm)	2.3	2.3	1.9	2.1	2.5	2.0	2.3		1.2	1.6	1.7	
Tm (ppm)	0.30	0.32	0.24	0.28								
Yb (ppm)	2.0	2.2	1.5	1.9	2.3	1.8	2.1		1.1	1.5	1.6	
Lu (ppm)	0.31	0.4	0.25	0.30	0.38	0.30	0.33		0.16	0.24	0.24	
Fraction massique	0.317	0.296	0.388	1	0.32	0.34	0.34	1	0.34	0.33	0.33	1

Les spectres de REE nous montrent (Figure 1.26) : (1) une légère inflexion du spectre des REE suivant la portion de croûte considérée. (2) La croûte continentale supérieure est plus enrichie en LREE que les portions de croûtes sous-jacentes. Les compositions en éléments majeurs et traces que Rudnick and Gao proposent sont estimées pour une croûte dont le caractère mafique augmente considérablement avec la profondeur, menant alors à une croûte inférieure et à une croûte totale de composition relativement mafiques. Ce point de vue n'est pas partagé par la totalité de la communauté. Notamment, Hacker et al. (2011) suggèrent qu'il

n'est pas possible que la croûte inférieure présente des roches de pétrologie très mafique à cause de leur densité trop importante. En base de croûte, de telles roches devraient alors être plus denses que le manteau sous-jacent et seraient réintégrées dans le manteau. Dès lors, seules resteraient des matériaux moins denses et plus felsiques. En conclusion, les concentrations en majeurs et en trace dans les différentes sections de la croûte proposées par Hacker et al. (2015, 2011) sont parfois très différentes de celles de Rudnick et Gao (voir Tableau 1.4 - Figure 1.26B). Sur les deux modèles extrêmes de composition de la croûte inférieure proposés par Hacker et al., le modèle le plus mafique est moins différencié (bas SiO_2 , haut MgO) que le modèle de Rudnick and Gao mais finalement assez similaire en concentrations et en forme de spectre des REE. Leur modèle le plus felsique est, quant à lui, plus enrichi en SiO_2 et appauvri en MgO et le spectre des REE est très enrichi en LREE. Une croûte à tendance plus mafique ou felsique a donc une grande influence sur sa composition en REE et celle de ces sous-parties.

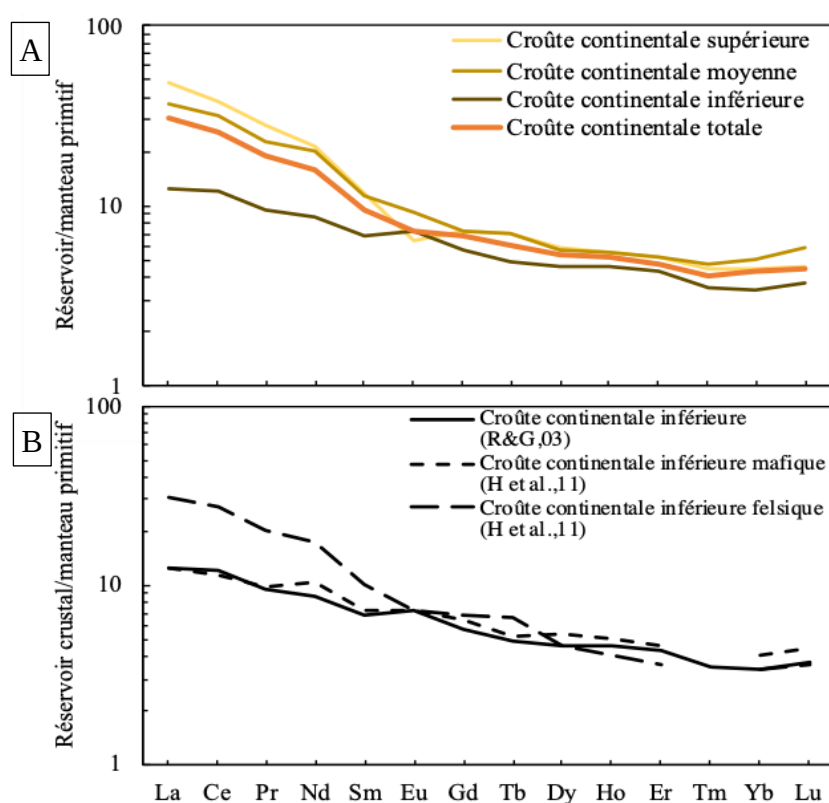


Figure 1.26: Spectres des terres rares des différents sous-réservoirs de la croûte continentale, normalisés au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995). (A) Les concentrations des réservoirs crustaux sont celles reportées dans Rudnick and Gao, 2003. (B) Les concentrations dans la croûte continentale inférieure correspondent à celles reportées dans Rudnick and Gao, 2003 et dans Hacker et al., 2011 (modèles de croûte inférieure mafique et felsique).

4.3. Age et composition isotopique de la croûte continentale

4.3.1. L'âge de la croûte continentale mesurée par les zircons

L'âge moyen de la croûte continentale et le rythme de son extraction depuis le manteau sont importants dans les modèles de différenciation. Notamment, ils sont implicites dans les rapports isotopiques de la croûte continentale utilisés dans les modèles de bilan de masse.

Les plus anciens minéraux et roches sont les marqueurs du début du processus de différenciation. Les roches les plus anciennes proviennent des cratons d'âge Archéen. Seules quelques roches ont été datées avec des âges supérieurs à 4 Ga, correspondant à la fin de l'éon Hadéen. Le craton du Lac des Esclaves comporte des roches datées à 4.02 – 4.03 Ga (Reimink et al., 2016a) et forment un nucléus de croûte continentale. Autrement, les roches les plus anciennes se trouvent au Groenland (gneiss d'Itsaq à 3.9 Ga - Nutman et al., 2013), au Labrador (gneiss d'Iqaluk à 3.9 Ga – Shimojo et al., 2016), au Canada (Nuvvuagittuq à 3.8 Ga, jusqu'à 4.3 Ga - O'Neil et al., 2008; 2013), en Antarctique (Napier Complex jusqu'à 3.5 à 3.8 Ga - Kusiak et al., 2013) et en Chine (Anshan jusqu'à 3.6 à 3.8 Ga - Liu et al., 2008).

Les zircons correspondent à des minéraux extrêmement robustes et conservant leurs caractéristiques depuis leur formation. Notamment, ils survivent à la subduction et à la fusion partielle dans des conditions de subsurface. Ils sont les seuls objets plus anciens que 4 Ga. Les gneiss d'Acasta ont des cœurs de zircons jusqu'à 4.2 Ga (Iizuka et al., 2006), mais des zircons hadéens ont aussi été observés dans les roches détritiques du craton du Kaapvaal et de Sao Francisco au Brésil (4.15 et 4.1 Ga - Byerly et al., 2018; Paquette et al., 2015). Enfin les zircons détritiques de Jack Hills, du craton de Yilgarn en Australie sont les plus vieux zircons datés (4.37 Ga - Valley et al., 2014). L'existence même d'objets aussi anciens implique qu'une croûte continentale a pu exister à l'Hadéen.

Ces zircons anciens détritiques sont souvent associés un protolithe de type TTG (tonalite-trondhjemite-granodiorite) formant la plupart des terrains ignés archéens. Cependant, il est aussi montré que les TTG n'apparaissent qu'après 3.6 Ga. La source des TTG doit déjà être un produit de fusion relativement différencié, correspondant probablement à une croûte continentale mafique (Moyen and Martin, 2012). Avant 3.6 Ga, les roches sont essentiellement de composition basaltique, puis andésitiques à 4.02 Ga (Reimink et al., 2016b). Le mode de formation des roches mafiques, puis felsiques est aujourd'hui encore un sujet débattu. Il remet en question l'existence, au moins partielle, d'une tectonique des plaques tôt dans l'histoire de la Terre.

Le rythme de production de la croûte continentale a été étudié en partie grâce aux minéraux résistants à l'altération et au métamorphisme, dont le zircon. Des histogrammes des âges des minéraux réfractaires appliqués à diverses provinces, et généralisés à la croûte continentale dans son ensemble, donnent une vision partielle du rythme de formation de la croûte. Voice et al. (2011) ont compilé les âges U-Pb de zircons détritiques et ignés et ont comparé la répartition de ces âges avec celle d'autres compilations de la littérature (Figure 1.27). Les zircons semblent alors se concentrer autour de six périodes particulières : (1) 3.2 à 3.0 Ga ; (2) 2.7 à 2.5 Ga ; (3) 2.0 à 1.7 Ga ; (4) 1.2 à 1.0 Ga ; (5) 0.7 à 0.5 Ga et (6) 0.3 à 0.1 Ga. Ces pics d'âges sont similaires sur tous les continents et sont globalement concordants avec les âges des supercontinents s'étant succédés au cours de l'histoire de la Terre. Selon Voice et al. (2011), ces âges sont davantage corrélés avec des épisodes de remaniement plutôt qu'à de la croissance continentale.

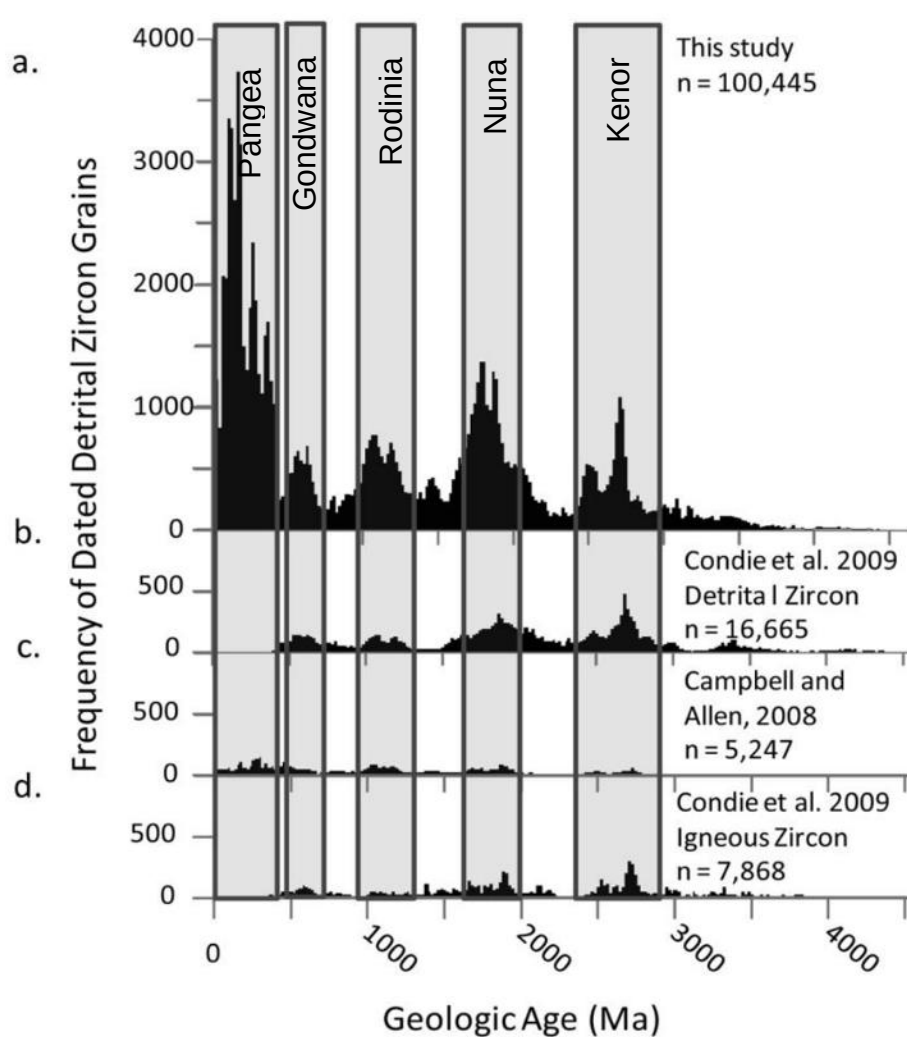


Figure 1.27: Histogrammes des âges U-Pb mesurés dans des zircons ignés et détritiques. a) compilation de Voice et al. (2011) ; b et d) compilations de Condie et al. (2009) et c) compilation de Campbell and Allen (2008). Figure issue et modifiée de Voice et al., 2011.

4.3.2. Age de la croûte continentale extraite du manteau

Les modèles d'évolution de la croûte continentale peuvent aussi être estimés à partir du calcul d'âges modèles d'appauvrissement du manteau. L'âge modèle d'appauvrissement du manteau est un âge théorique qui relie la composition isotopique d'une roche à celle du manteau duquel elle est extraite. L'équation d'un âge modèle est sous la forme :

$$T_{CHUR} = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left(1 + \frac{\alpha_{\text{échantillon}} - \alpha_{CHUR}}{\mu_{\text{échantillon}} - \mu_{CHUR}} \right) \quad \text{Eq. 1.4}$$

Où T_{CHUR} est l'âge modèle d'extraction depuis un réservoir de composition chondritique, typiquement le manteau primitif ; λ est la constante de désintégration ; α est le rapport isotopique de l'échantillon ou de la référence chondritique actuel ; et μ est le rapport chimique père/fils de l'échantillon ou du CHUR. L'alternative privilégiée est de considérer que la roche en question est issue du manteau appauvri. Dans ce cas, l'âge modèle s'exprime sous la notation T_{DM} .

A partir de là, le rapport isotopique mesuré peut être directement relié à l'âge auquel la roche continentale peut avoir été extraite du manteau, ce qui ne coïncide pas nécessairement avec l'âge apparent de la roche. C'est notamment utilisé dans le cas des échantillons sédimentaires qui moyennent des roches diverses et représentent, ensemble, un âge moyen de la croûte locale. Les âges modèles permettent alors d'établir un âge moyen de la croûte continentale. Suivant les références considérées, et les échantillons utilisés dans celles-ci, l'âge moyen de la croûte continentale varie de 1.8 à 2.4 Ga (Chauvel et al., 2014; Goldstein and Jacobsen, 1988; Taylor and McLennan, 1995). Il est cependant difficile d'établir l'absolue cohérence d'une hypothèse d'âge sans un échantillonnage exhaustif des roches continentales. Hawkesworth et al. (2017) soulignent par exemple que l'âge modèle de la croûte continentale dépend largement de la zone échantillonnée par les sédiments analysés. L'enregistrement sédimentaire est majoritairement le résultat d'une érosion des hauts reliefs, avec une dénudation des reliefs qui est croissante avec l'altitude (Larsen et al., 2014). Néanmoins, les terrains aujourd'hui d'âge archéens sont dépourvus d'une forte topographie et contribuent en minorité aux sédiments actuels. A titre d'exemple, une estimation de l'âge modèle de la croûte basée sur des échantillons provenant uniquement de plus de 100 m d'altitude serait de 1 Ga. De plus, ils ne représentent que la croûte continentale supérieure. Aucune estimation n'existe sur la croûte continentale moyenne à inférieure et elle est supposée de même âge que la croûte supérieure, faute de données suffisantes.

Cet âge calculé n'apporte pas d'information claire sur la vitesse de formation de la croûte continentale puisqu'elle ne prend en compte que ce qui est disponible en surface. La présence de croûte continentale à l'Archéen montre clairement que la séparation entre le manteau et la croûte a débuté bien avant ces âges Protérozoïques. Certains se sont attelés à proposer des modèles d'évolution qui coïncident avec les données mais ils n'ont pas atteint de consensus. Hawkesworth et al. (2017, 2010) font notamment une synthèse des connaissances sur l'évolution de la lithosphère continentale. Les modèles récents proposés par Dhuime et al. (2018, 2017, 2015, 2011) et Hawkesworth et al. (2017) répertorient assez bien les différentes possibilités sur la production et la destruction de la croûte continentale au cours du temps (Figure 1.28A). Les plus anciens modèles de la littérature proposent que le volume de croûte continentale puisse avoir augmenté drastiquement au cours de l'Hadéen. Puis la tendance dévie vers une production de plus en plus douce, depuis une production importante entre 4 et 3 Ga, avant de décroître progressivement et être ensuite constante. Dans ce cas, il faut privilégier un âge ancien de la croûte continentale, qui ne serait peut-être pas mesuré aujourd'hui. Dhuime et al. (2017) privilégient une croissance continue, d'abord rapide à l'Archéen (Figure 1.28B) puis décroissante jusqu'à aujourd'hui. La destruction de matériel crustal ancien apparaît massif entre 3.2 et 1.8 Ga, lié à une tectonique des plaques efficace dès 3 à 3.5 Ga. La production de croûte récente serait ensuite contrebalancée par un taux de remaniement croissant dès 2.2 Ga, expliquant un volume de croûte continentale environ constant depuis 1.5 Ga. Ainsi, 100 % du volume actuel de croûte continentale peut avoir été remanié depuis les derniers 3 Ga.

Par ailleurs, une croûte continentale extraite précocement et de composition essentiellement mafique serait beaucoup moins riche en éléments incompatibles que son équivalent felsique. Mais, le caractère mafique ou felsique de cette croûte continentale ancienne est source de débats, avec des hypothèses pour les deux compositions extrêmes (Chase and Patchett, 1988; Chen et al., 2019; Deng et al., 2019; Greber et al., 2017; O'Neil et al., 2008; Tang et al., 2016), voire le passage d'une croûte majoritairement mafique vers une croûte felsique à 3 Ga (Tang et al., 2016).

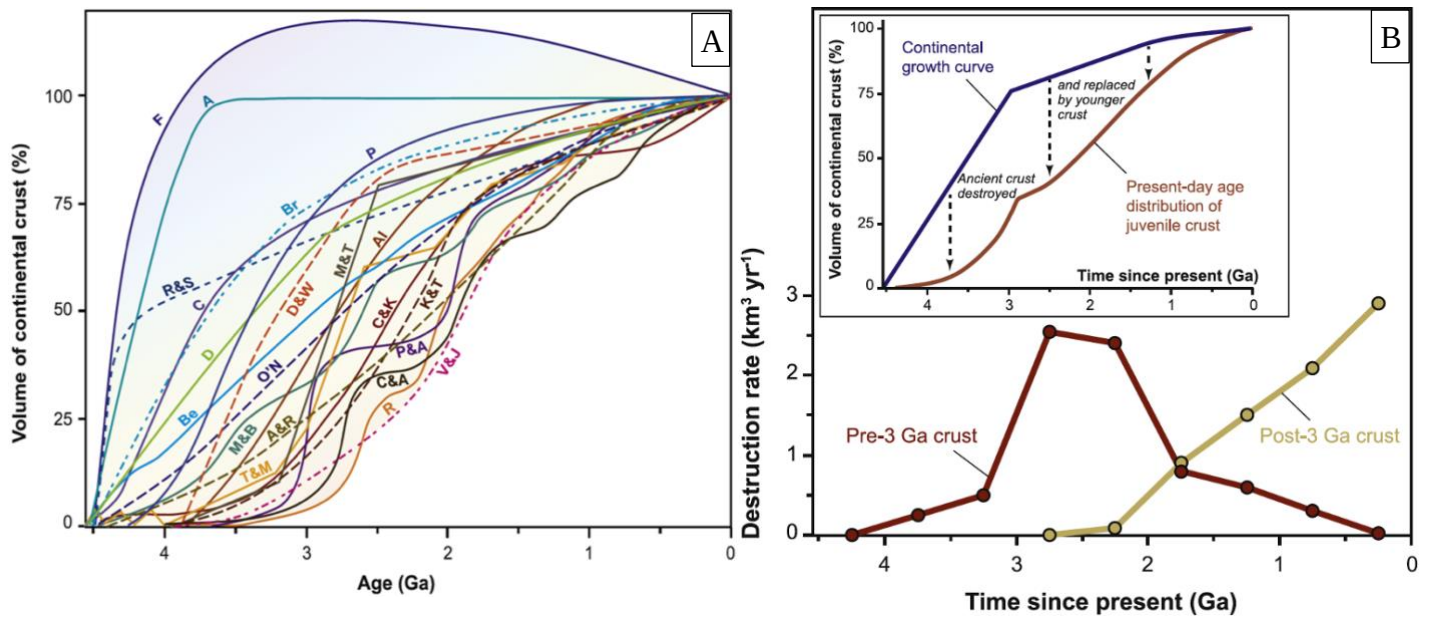


Figure 1.28: A) Modèles d'évolution du volume de croûte continentale au cours du temps. La légende des courbes représentées correspond à un ensemble de références de la littérature desquelles les modèles d'évolution du volume de croûte sont issus : F: Fyfe (1978); Br: Brown (1979); O'N: O'Nions et al. (1979); V&J: Veizer and Jansen (1979); A: Armstrong (1981); D&W: Dewey and Windley (1981); Al: Allègre (1982); M&T: McLennan and Taylor (1982); A&R: Allègre and Rousseau (1984); R&S: Reymer and Schubert (1984); P&A: Patchett and Arndt (1986); M&B: McCulloch and Bennett (1994); T&M: Taylor and McLennan (1995); K&T: Kramers and Tolstikhin (1997); C&K: Collerson and Kamber (1999); C: Campbell (2003); R: Rino et al. (2004); Be: Belousova et al. (2010); C&A: Condie and Aster (2010); D: Dhuime et al. (2012); P: courbe moyenne de Pujol et al. (2013). B) Modèles d'évolution du taux de production et de destruction de la croûte continentale au cours du temps, ainsi que d'évolution du volume de croûte continental comparé à la distribution actuelle de ce volume attribué à de la croûte juvénile. Figures et références issues de Dhuime et al. (2017).

Donc l'extraction précoce d'une croûte plus mafique peut entraîner une modification de la composition isotopique et chimique de la croûte continentale à injecter dans les calculs de bilan de masse. Surtout, ces compositions ne correspondraient pas pleinement à ce qui peut être mesuré par le biais des lœsses. Cette croûte peut être aussi plutôt felsique, ou similaire à l'actuelle, et l'âge moyen d'extraction de la croûte peut-être aussi celui non pas de sa première extraction mais la moyenne des extractions et différenciations successives de la croûte pendant toute son histoire.

Finalement, la manière la plus courante pour former des modèles d'évolution de la Terre silicatée est de considérer une extraction à un stade d'une croûte continentale de composition moyenne similaire à la croûte supérieure actuelle, et de lui accorder un âge moyen d'extraction entre 1.8 et 2.4 Ga. Ces hypothèses satisfont relativement les modèles de production de croûte qui proposent que près de 80 % du volume de la croûte était déjà présent à l'époque correspondant à l'âge modèle d'extraction de la croûte. Cela correspond aussi à la composition moyenne des échantillons de ces âges.

4.4. Le couplage des isotopes du cérium et du néodyme dans les réservoirs terrestres

Il existe peu d'études sur le système lanthane-cérium en comparaison de celles s'intéressant aux systèmes lutétium-hafnium et samarium-néodyme. On compte 240 données mesurées (Ce-Nd), en dehors des données apportées dans cette thèse (Figure 1.29). Toujours est-il que les compositions ϵCe - ϵNd des échantillons de MORB, OIB et croûte continentale sont clairement alignés le long d'une corrélation négative dont les MORB sont à l'extrême ϵNd positif et ϵCe négatif et la croûte continentale est à l'opposé. Dans le détail, les grands réservoirs silicatés (croûte, manteau) sont très mal contraints.

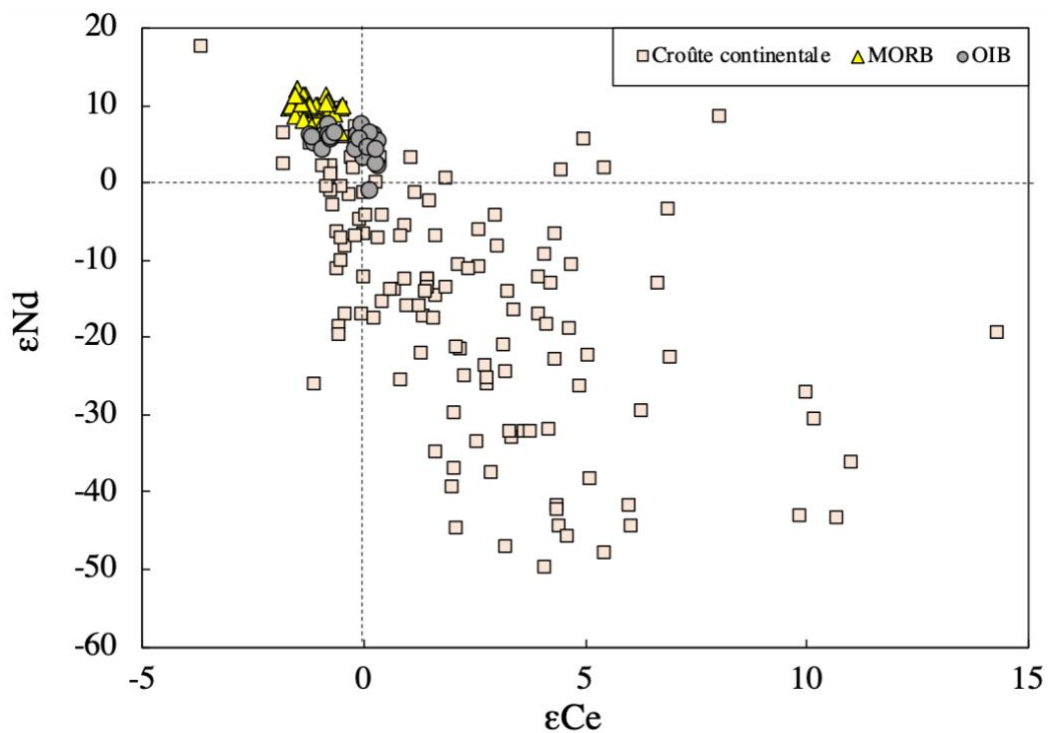


Figure 1.29: Compositions isotopiques ϵCe - ϵNd des échantillons de MORB ($n = 41$, triangles jaunes), OIB ($n = 39$, ronds gris) et croûte continentale ($n = 134$, carrés beiges) reportées dans la littérature (d'après les compositions en epsilon issues de Bellot et al., 2015a, 2018; Dickin et al., 1987; Gao et al., 2016; Hasenstab et al., 2020; Hayashi et al., 2004; Lee et al., 2001, 2010; Liu et al., 1990; Makishima and Masuda, 1994; Masuda et al., 1988; Minami et al., 1995; Shimizu et al., 1988; Hiroshi Shimizu et al., 1990; Shimizu et al., 1996; Tanaka et al., 1987; Tazoe et al., 2007; Willig and Stracke, 2019). Il peut être noté que parmi les échantillons de MORB et OIB représentés, seuls 27 MORB et 11 OIB ont été mesurés avant le début de cette thèse.

4.4.1. Le manteau

Nakamura et al., 1984 ont analysé les rapports isotopiques en cérium et néodyme d'échantillons terrestres, lunaire et météoritiques (Figure 1.30A). Malgré de larges erreurs analytiques (± 100 ppm, 2 s.d. — de ± 70 à 560 ppm, 2 s.e.), il est possible d'observer une corrélation négative entre les données (Figure 1.30B). Il s'agit de la première observation de la tendance de répartition des échantillons terrestres.

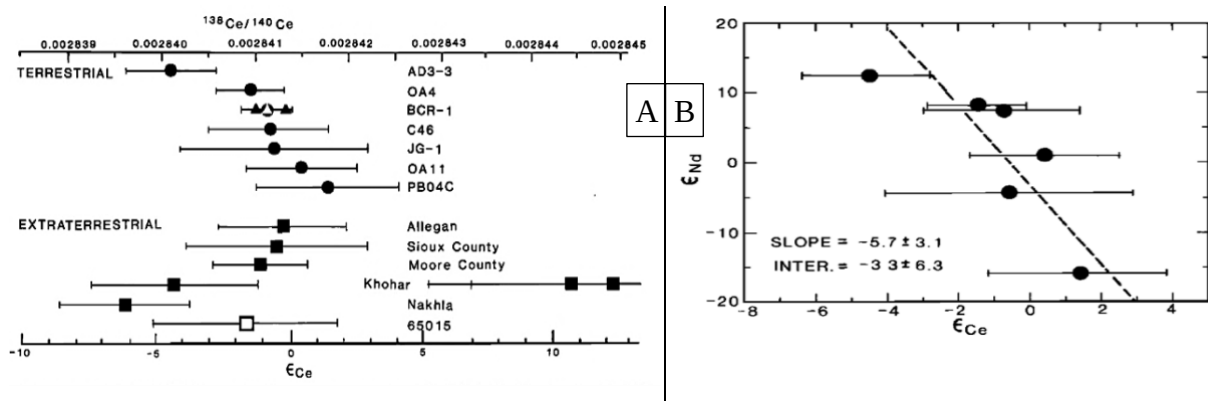


Figure 1.30: A) Rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ d'échantillons terrestres et météoritiques ainsi que trois mesures de standard BCR-1. Il peut être observé que les valeurs des compositions isotopiques des météorites sont très différentes, malgré le recouvrement de leurs barres d'erreurs, variant sur une gamme de ϵ_{Ce} de -5 à +12. En particulier, les valeurs associées à la météorite Khohar sont très variables avec un ϵ_{Ce} de -4, +11 et +12, démontrant une difficulté d'analyse importante pour les météorites, visible par une faible reproductibilité. B) Diagramme confrontant les rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ d'échantillons terrestres, exprimé sous la notation ϵ , donc normalisés à la référence chondritique. Figures issues de Nakamura et al., 1984.

La tendance mantellique en Ce-Nd est définie en 1987 à partir de basaltes d'îles océaniques (Dickin, 1987a – Figure 1.31). Elle définit un fractionnement cohérent entre les deux systèmes dans le manteau. À partir de l'équation de cette tendance mantellique et d'une composition isotopique en néodyme chondritique, le rapport isotopique en cérium de la BSE correspondant est 60 ppm au-dessus de la valeur de référence pour le CHUR en cérium proposée par Shimizu et al. (1984), hors de la limite de précision (± 40 ppm, 2 s.d.).

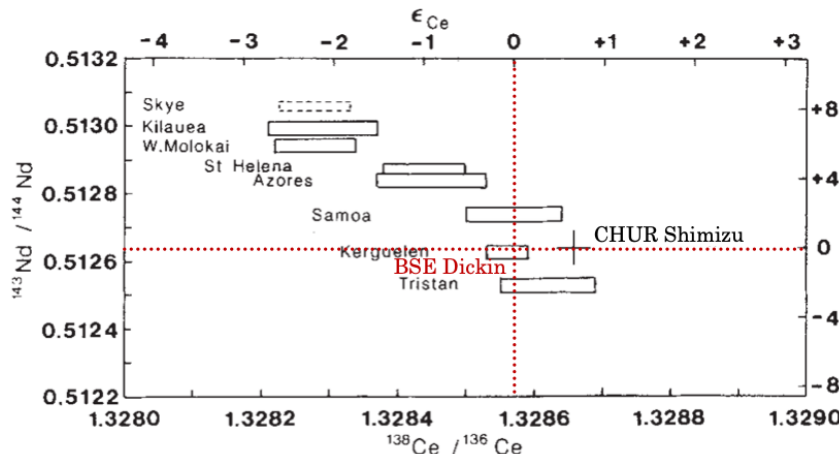


Figure 1.31: Diagramme confrontant les rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$ pour des basaltes d'îles océaniques (modifiée d'après Dickin, 1987). La référence de normalisation pour la notation en epsilon est le CHUR pour les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et la BSE pour les rapports $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$.

La signification de la tendance mantellique en Ce-Nd est regardée plus en avant avec Tanaka et al. (1987), par l'analyse de roches de différents types (MORB, basaltes d'arc et de plateau, OIB, roches continentales d'âge différent) et en confrontant les rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de ces roches. Les basaltes océaniques définissent clairement une tendance pour laquelle les roches continentales semblent être dans la continuité. Une moyenne des MORB représente le manteau appauvri, relativement homogène en composition par rapport aux OIB et IAB qui marquent une interaction entre du matériel continental et le manteau. Pourtant, l'hétérogénéité du manteau appauvri apparaît plus grande avec le lanthane-cérium qu'avec les autres systématiques en étudiant les N-MORB, qu'ils n'arrivent pas à expliquer (Figure 1.32a). Face à ces constats, Dickin propose une interprétation différente dans le cadre d'une Scientific Correspondence de Nature. Selon lui, les tendances dessinées par les basaltes océaniques et par les échantillons continentaux sont distinctes (Figure 1.32b). Les MORB ont une composition isotopique en Sr-Nd corrélée. Il n'y a pas de raison apparente à ce qu'elles soient non-corrélées en Ce-Nd. Tanaka et al., au contraire, voient une cohérence avec leur tendance de REE, impliquant que des compositions isotopiques non-corrélées reflètent le résultat de nombreux facteurs géochimiques tels que les fractionnements chimiques des rapports pères/fils, l'intégration dans le temps et les effets de mélange.

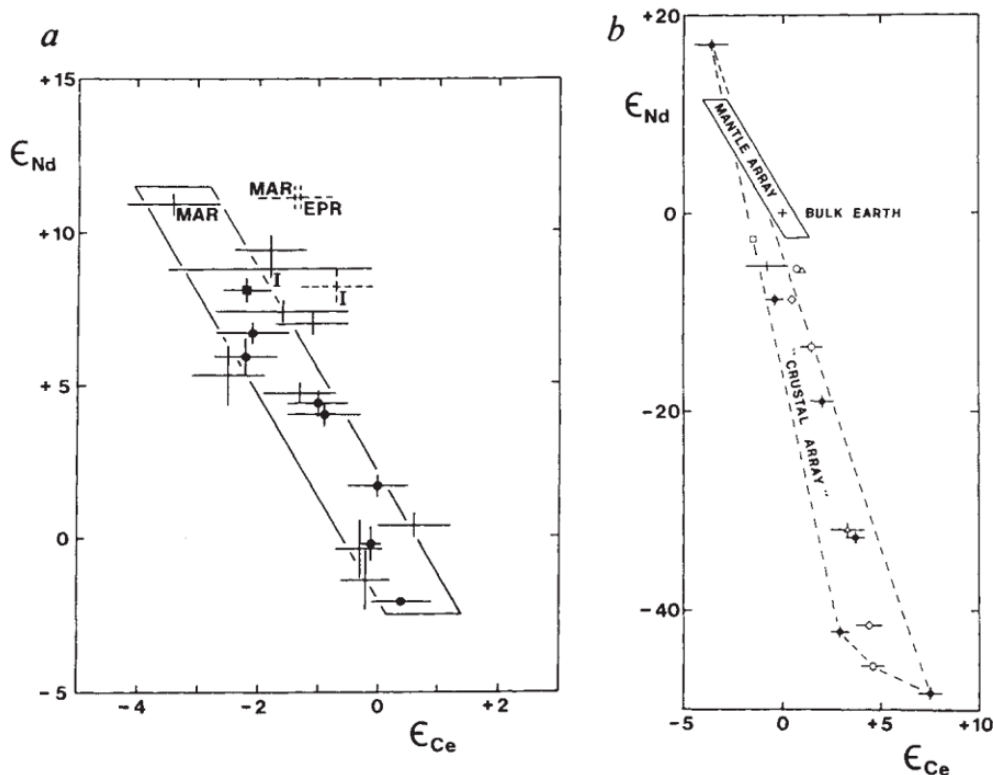


Figure 1.32 : Diagramme confrontant les rapports isotopiques ϵ_{Ce} et ϵ_{Nd} d'échantillons océaniques et continentaux, de Dickin, 1988 - Tanaka et al., 1988. Les tendances dessinées par les échantillons océaniques (mantle array) et continentaux (crustal array) sont représentées par des polyèdres en ligne pleine et pointillés respectivement.

D'autre part, les échantillons crustaux observés comme éloignés de la tendance du manteau en Ce-Nd, mais sur la tendance Sr-Nd, devraient soit être le résultat de l'intervention de minéraux dont la croissance fractionnent les REE (Dickin, 1988) ; soit être issus d'une portion mantellique isolée du manteau appauvri, résultat aussi de la forme variée des tendances de LREE qu'il est possible d'observer dans les roches crustales (Tanaka et al., 1988). Dans ce cas, les compositions isotopiques Ce-Nd sont de part et d'autre de la tendance mantellique.

La composition moyenne des MORB en cérium a été mesurée à plusieurs reprises dans la littérature. Les premières données sont empreintes de larges erreurs, si bien qu'elles ne sont pas comparables aux données postérieures avec une moyenne de $\varepsilon_{\text{Ce}} = -1.5 \pm 1.6$ (Shimizu et al., 1989). Les améliorations techniques permettent de préciser cette composition au fur et à mesure des décennies, mais il existe un large blanc entre la composition proposée en 1994 par Makishima et Masuda (1994 - $\varepsilon_{\text{Ce}} = -1.4$ et $\varepsilon_{\text{Nd}} = 9.5$) et les publications des groupes européens en 2019 et 2020 (Israel et al., 2020; Willig and Stracke, 2019). Ce rapport isotopique des MORB est important pour contraindre les modèles pétrologiques des roches volcaniques des îles d'arcs, les modèles de mélange pour les nodules de fer-manganèse (Amakawa et al., 1991; Shimizu et al., 1992) et les modèles d'évolution des réservoirs silicatés.

Pendant la durée de cette thèse, l'article des allemands Willig and Stracke (2019) est paru, dans lequel ils redéfinissent la tendance mantellique en Ce-Nd à partir de l'analyse de MORB et OIB en plus grand nombre et avec une meilleure précision d'analyse que Dickin (1987b). Ils proposent que la tendance mantellique soit reproduite en considérant une extraction à un stade de la croûte depuis le manteau, dans le cas d'un manteau beaucoup plus appauvri que ce qui est actuellement mesuré par les MORB. Ils utilisent également la tendance mantellique pour conclure que la Terre a nécessairement des rapports de REE chondritiques afin que la tendance mantellique passe par la valeur du CHUR. Ainsi, le champ de composition du manteau semblerait toujours rester alignée avec la composition des chondrites et donc évoluer de façon cohérente pour qu'il existe toujours une portion de manteau dont la composition isotopique est similaire aux chondrites. Il s'agit d'un argument déjà accepté par une large partie de la communauté scientifique, et a été démontré de la même manière avec le couplage strontium-néodyme.

4.4.2. La croûte continentale

Peu d'études s'intéressent à la composition de la croûte continentale en cérium-néodyme. Quelques échantillons continentaux ont été analysés dans un but de datation (Tanaka and Masuda, 1982) ou encore pour la pétrogenèse des roches ignées continentales (Dickin et al., 1987c). L'intérêt majeur est le traçage de source que permet le couplage des systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme et notamment pour reconstituer sa composition en REE. Le traçage de source a été appliqué à des roches de natures et d'âges extrêmement divers, depuis les roches ignées magmatiques Paléoproterozoïque à archéennes (Dickin, 1988 ; Lee et al., 2010 ; Tanaka et al., 1987, 1988) ; des roches métamorphiques protérozoïques à archéennes (Lee et al., 2001 ; Shimizu et al., 1988, 1990) ; des roches sédimentaires archéennes (Hayashi et al., 2004 ; Minami et al., 1995) et des basaltes continentaux (Gao et al., 2016 ; Tanaka et al., 1987).

Si certaines roches reflètent assez bien la composition de leur source, d'autres ont été modifiées au cours du temps par le métamorphisme ou l'altération, auquel cas la composition isotopique ne reflète plus clairement la source mais des épisodes post-mise en place. Des anomalies négatives en cérium ont par exemple été mesurées dans des roches sédimentaires provenant du craton archéen de Barberton en Afrique du Sud par Hayashi et al. (2004). Toujours d'après les compositions isotopiques en Ce-Nd, cette anomalie, qu'elle provienne de la perte de cérium ou de l'insertion de lanthane, serait plus récente que les roches et dues à un processus tardif d'altération. Si le cérium est préférentiellement fractionné par rapport aux autres REE (Masuda and Nagasawa, 1975), le système lanthane-cérium peut être perturbé tandis que le système samarium-néodyme reste préservé. Finalement, là où Tanaka et al. (1987) ont recherché l'utilité du système lanthane-cérium pour déterminer l'origine des anomalies en cérium, Hayashi et al. (2004) ont calculé un âge d'occurrence des anomalies. La perturbation du système lanthane-cérium, dû à un événement tardif d'altération, serait plus raisonnablement associé à l'interaction avec un fluide avec une anomalie négative en cérium. Il reste néanmoins compliqué de discuter de l'environnement Archéen puisque les roches ne retiennent pas le rapport isotopique en cérium initial.

5. HETEROGENEITES DU MANTEAU

5.1. L'hétérogénéité à grande échelle du manteau

De nombreuses études observent des variations des rapports isotopiques dans les basaltes de rides médio-océaniques, supposées refléter le degré d'homogénéité du manteau supérieur (Cohen et al., 1980; DePaolo and Wasserburg, 1976; Dupré and Allègre, 1980; Hart, 1971; Le Douaran and Francheteau, 1981; O'niions et al., 1977; Richard et al., 1976; Schilling, 1973; Tatsumoto, 1966; Tatsumoto et al., 1965). En particulier, les MORB de l'océan Indien ont une signature isotopique différente de ceux des océans Pacifique et Atlantique. Cette anomalie de composition est appelée anomalie DUPAL. Elle tient son nom de la contraction de ceux de Bernard Dupré et de Claude Allègre (Dupré and Allègre, 1983, 1980; Hart, 1988; Zindler and Hart, 1986b) et se traduit par un haut rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et un haut $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour un $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ donné (Castillo, 1988; Dupré and Allègre, 1983; Hamelin and Allègre, 1985; Hart, 1984). Cette anomalie semble affecter une large région géographique puisqu'elle est mesurée essentiellement dans l'océan Atlantique Sud et dans l'océan Indien (Figure 1.33). L'anomalie DUPAL a été un argument majeur pour montrer qu'il existe des hétérogénéités à grande échelle dans les parties supérieure et inférieure du manteau.

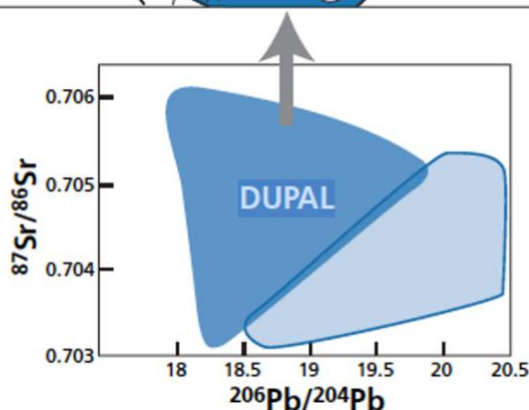
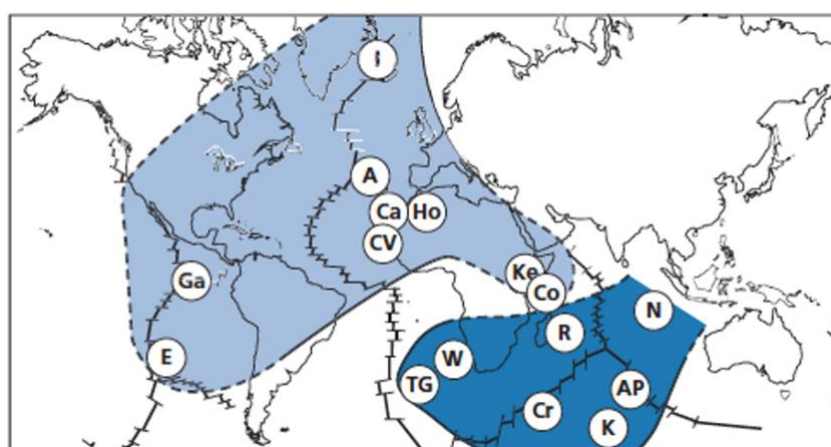


Figure 1.33: Carte montrant deux grands domaines dont les compositions isotopiques sont nettement distinctes, issue d'Allègre, 2008, modifiée d'après Dupré and Allègre, 1983. L'anomalie DUPAL (haut $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – bas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) est observable dans les MORB et OIB échantillonnés dans les océans Indien et Atlantique Sud. Plusieurs îles sont représentées : l'Islande (I), Les Açores (A), les Canaries (Ca), Cap-Vert (CV), Hoggar (Ho), Kenya (Ke), les Comores (Co), les îles Galápagos (Ga) et l'île de Pâques (E) sont considérées comme non affectées par l'anomalie DUPAL. À l'inverse, les îles de la Réunion (R), d'Amsterdam (A), de Saint-Paul (P), de Kerguelen (K), de Crozet (Cr), Tristan da Cunha (T) et Gough (G) ainsi que les portions de ride la Ninetyeast ridge (N), et la ride de Walvis (W), sont considérées comme affectées par l'anomalie DUPAL.

Par la suite, Castillo (1989) a suggéré que l'anomalie DUPAL correspond en fait à deux régions séparées dont on considère que l'anomalie DUPAL affecte l'Océan Indien et SOPITA affecte l'Océan Pacifique Sud (south Pacific isotope and thermal anomaly). Il a également montré qu'elles coïncident avec des régions de faible vitesse sismique dans le manteau profond. L'anomalie DUPAL est visible dans les MORB et dans les OIB.

5.2. L'hétérogénéité du manteau source des OIB

Dans un diagramme isotopique, les OIB ont une composition isotopique reflétant un manteau plus enrichi et plus hétérogène que le DMM. Ces variations traduisent des origines différentes (Gast et al., 1964; Hart, 1971; Hedge and Walthall, 1963; Tatsumoto et al., 1965). D'une part, les OIB ont une source beaucoup plus profonde que les MORB et cette profondeur varierait en fonction du lieu d'émission du panache de magma dans le manteau inférieur. Certains auteurs estiment que les panaches mantelliques sont émis depuis la base du manteau supérieur, dans la zone de transition entre 410 et 660 km, ou encore à la base du manteau, et ce basé sur des anomalies de vitesses sismiques dans certaines zones de cette région qui traduisent une augmentation locale de température (Figure 1.34 – Courtillot et al., 2003; Ritsema et al., 2011).

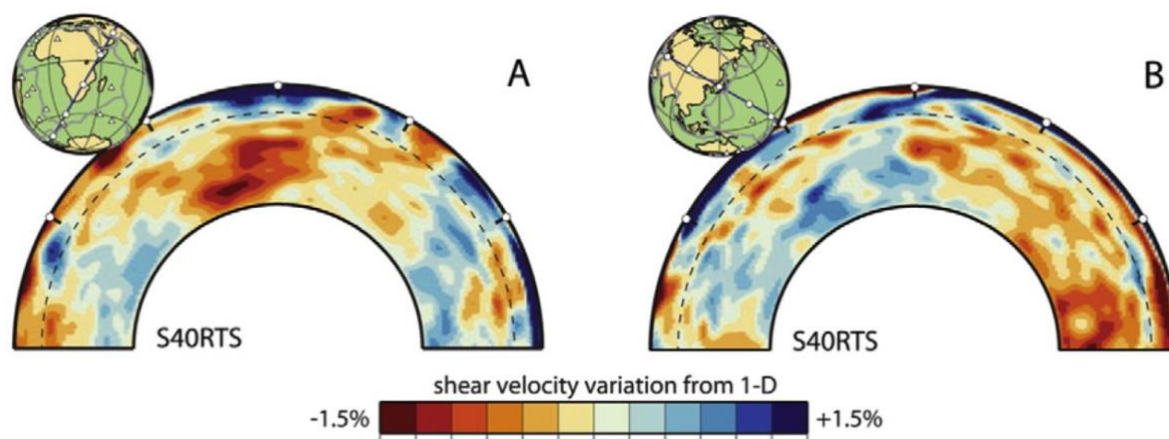


Figure 1.34: Modèle tomographique du manteau proposé par Ritsema et al. (2011). Les langues bleues correspondent aux plaques plongeantes de lithosphère lors de la subduction tandis que les zones rouges sont des provinces d'ultra-basses vitesses d'ondes de cisaillement (LLSVP - low-shear-wave velocity provinces). Ces zones chaudes et peu denses doivent consister en un mélange de matériel primitif et recyclé, enrichis en uranium et thorium. Deux LLSVPs sont mises en évidence, sous l'Afrique et sous le Pacifique Sud, assimilées à la zone source des anomalies DUPAL et son équivalent Pacifique SOPITA (South Pacific isotopic and thermal anomaly). Les panaches mantelliques ont montré une préférence pour remonter en marge de ces anomalies (White, 2015). Il existe une rupture nette entre le manteau supérieur et le manteau inférieur associée à un changement brusque de vitesses des ondes sismiques à la zone de transition. Cette rupture est notamment marquée par l'accumulation de la plaque plongeante autour de 660 km. Figure issue de Ritsema et al. (2011).

Huang et al. (2020) ont reporté que la signature géochimique d'inclusions dans des diamants, formées à une pression correspondant à 420-440 km de profondeur, coïncide avec la signature d'OIB (type HIMU). Leur source pourrait donc se situer au niveau de la zone de transition, corroborant les données sismiques. D'autres proposent que des points chauds émergent depuis la base du manteau inférieur au niveau de la limite D'', à environ 2900 km (Farnetani et al., 2012; Weis et al., 2011 - dans le cas de Hawaïi). Cette limite est l'interface manteau-noyau (ou core-mantle boundary – CMB). Des sources provenant de cette zone du manteau ont été proposées avec l'étude des isotopes du tungstène, de l'osmium et de l'hélium (Allègre et al., 1987; Brandon et al., 1998; Hanan and Graham, 1996; Jackson et al., 2010; Kurz et al., 1983; Mundl-Petermeier et al., 2020; Rizo et al., 2019).

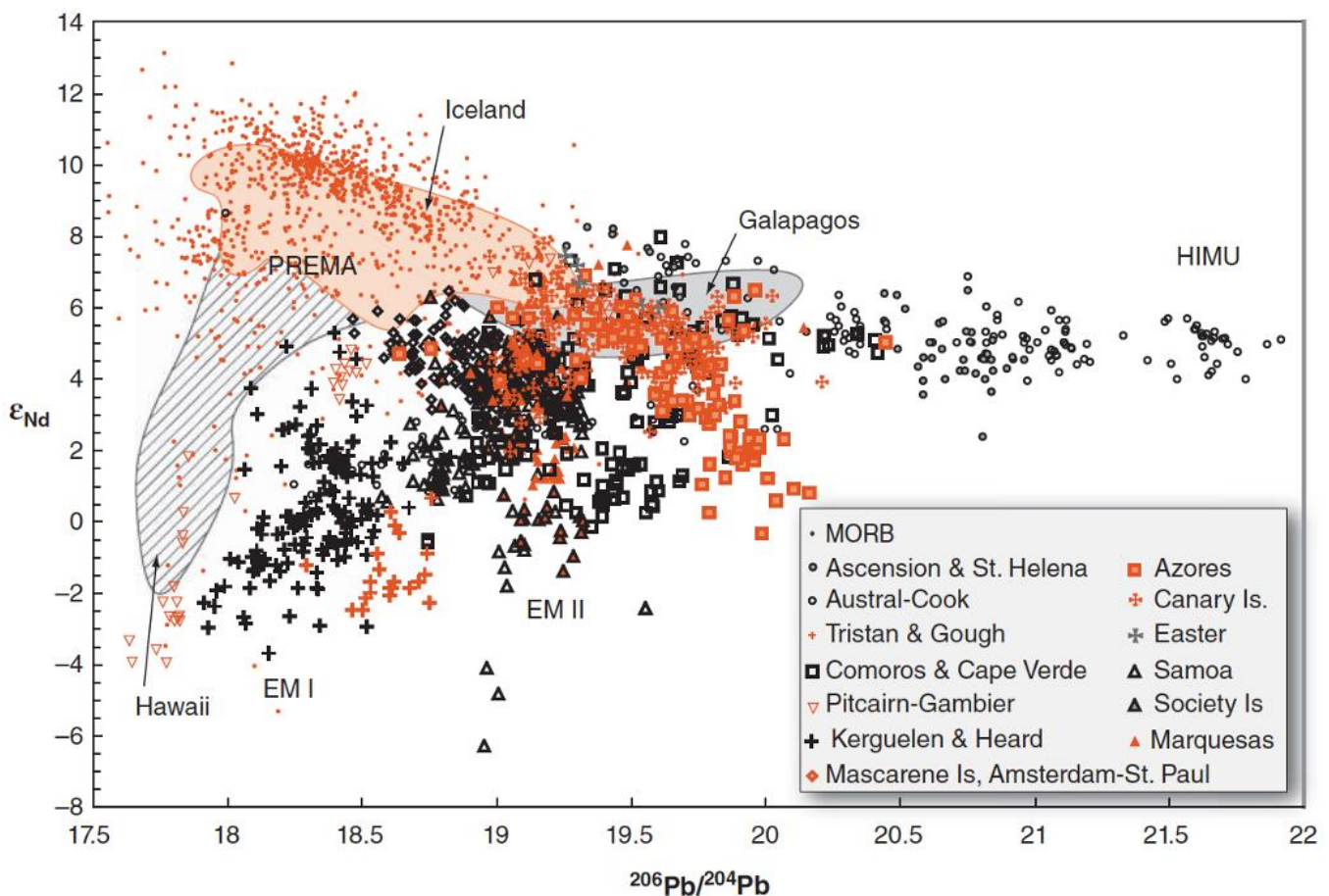
En dehors d'une potentielle différence de profondeur source, les OIB traduisent l'existence d'une multitude de sous-réservoirs relativement anciens et de compositions différentes dans le manteau. Cela rend difficile la compréhension globale de sa structure et de sa composition, plus encore que le manteau appauvri source des MORB. De nombreuses interactions entre le manteau et les produits de surface ont été mises en évidence notamment grâce aux systèmes isotopiques Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb. Les OIB ont des compositions isotopiques et en traces enrichies. Cet enrichissement peut être expliqué par la participation d'un composant enrichi.

Divers processus interviennent tels que du métasomatisme, du recyclage de croûte océanique, de sédiments ou de lithosphère sous-continentale par la subduction et par délamination sous-continentale. Une fois introduits dans le manteau, ces matériaux de surface sont réduits en taille et dispersés par la convection (Stracke, 2012). La convection mantellique a un effet important sur la composition même du manteau, en isolant certaines parties et en mélangeant d'autres. En fonction de leurs caractéristiques géochimiques, les laves issues des points chauds peuvent être catégorisées (Figure 1.35). Trois pôles principaux, autre que le DMM, ont été définis : HIMU, EMI et EMII sur la base de compositions isotopiques extrêmes mesurées dans les OIB (Chauvel et al., 1992; Chauvel and Blichert-Toft, 2001; Hart, 1988; Hofmann and White, 1982; Workman and Hart, 2005; Zindler and Hart, 1986).

Le pôle HIMU (high- μ) est caractérisé par une composition isotopique en plomb très radiogénique due à un rapport U/Pb élevé. La source serait alors empreinte d'un recyclage de croûte océanique, appauvrie en plomb par hydrothermalisme lors de la subduction. Le mélange de 25% de croûte océanique ancienne (MORB) et de 75% de manteau péridotitique reproduit cette source. Quelques pourcents de sédiments dans le mélange croûte-sédiments recyclé

suffisent à détruire la signature isotopique en plomb caractéristique de HIMU. Cela, avec la faible probabilité d'isoler la croûte océanique dans le manteau pour plus de 2 Ga, explique pourquoi la composition extrême HIMU, comme observée sur Tubuai et St Helene, est échantillonnée si rarement dans le volcanisme océanique (Chauvel et al., 1992).

Le pôle EM (Enriched Mantle) reflète un manteau beaucoup plus enrichi en éléments incompatibles. Il est caractérisé par des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ très peu radiogéniques impliquant des rapports Sm/Nd bas. Il est associé à un recyclage dans le manteau par la subduction de sédiments ou d'une plaque océanique. Une distinction est faite entre EM I et EM II basée sur l'origine pélagique ou terrigène des sédiments recyclés, respectivement (Chauvel et al., 1992) ou encore sur l'intégration de lithosphère sous-continentale ou de croûte continentale supérieure (Stracke, 2012; Stracke et al., 2003). Une hypothèse alternative est le recyclage d'une lithosphère métasomatisée (exemple : Workman et al., 2004 – recyclage d'une lithosphère océanique métasomatisée dans la source de type EM-2 de Samoa).



5.3. Conserver les hétérogénéités précoces dans le manteau

Beaucoup de modèles considèrent que du matériel océanique sédimentaire ou igné, ou encore de la base de lithosphère océanique a été subductée au cours des deux à trois derniers milliards d'années. La subduction ayant été active au cours de cette période, il est clairement possible de retrouver des composants de ces âges-là dans le manteau. De nombreux auteurs considèrent que les hétérogénéités observées ne datent que de 1 à 1.3 Ga (Hofmann, 1997), à part quelques exceptions telles que les signatures du pôle HIMU qui pourraient remonter à près de 2 Ga. D'autres privilégient un âge de 2 Ga pour la plupart des pôles de compositions observées dans le manteau (Chauvel et al., 1992 ; Stracke et al., 2003).

Certains points chauds prenant leur source très profondément dans le manteau présenteraient des restes d'une lithosphère formée tôt dans l'histoire de la Terre et ayant survécu à la convection mantellique. De la même manière que le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ peut contraindre l'existence d'une zone non-dégazée du manteau, restée à priori protégée des événements magmatiques récents, le ^{182}W et le ^{142}Nd offrent la possibilité de tracer la survie d'un réservoir différencié à l'Hadéen. Jusqu'alors, les données du ^{142}Nd mesurées dans les OIB sont extrêmement homogènes, dans l'erreur de ce que nous définissons comme la composition terrestre (Jackson and Carlson, 2012: MORB, Samoa, Mangaia, Galápagos, Hawaii, île Christmas; Murphy et al., 2010 : Hawaii, Islande, Gough ; Boyet et al., 2005; Boyet and Carlson, 2006 : MORB, Éthiopie, Islande, Hawaii, Pitcairn ; de Leeuw et al., 2017; Horan et al., 2018 : île Baffin). Leur composition en ^{142}Nd ne varie pas suivant les pôles extrêmes définis avec les autres systématiques isotopiques, y compris dans les roches dont le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ élevé est supposé représentatif d'un manteau resté isolé très tôt dans l'histoire de la Terre (exemple : Hawaii).

Récemment, Peters et al. (2018) ont analysé les rapports isotopiques $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des basaltes de la Réunion (Figure 1.36). Les échantillons analysés ont un rapport $\mu^{142}\text{Nd}$ variable (excès et déficits par rapport au standard terrestre JNdi - la plupart dans l'erreur) et corrélés avec les rapports $^3\text{He}/^4\text{He}$. Ils établissent un scénario plausible permettant d'expliquer cette composition anormale. Par calcul de modèle de fusion ils proposent que de telles compositions nécessitent une différenciation précoce. Ainsi, ils datent une telle différenciation au cours de la période d'existence du ^{146}Sm il y a environ 4.26 Ga. Un mélange efficace a presque totalement effacé l'ancien et anormal $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et produit une composition homogène en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

caractéristique de la Réunion. Dès lors, le magma de la Réunion échantillonne une source primitive très ancienne dont le liquide magmatique enrichi et le résidu appauvri sont formés précocement.

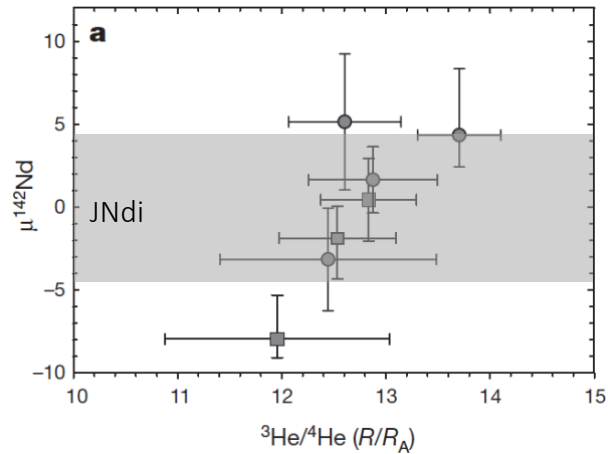


Figure 1.36: Diagramme isotopique confrontant les rapports $\mu^{142}\text{Nd}$ avec $^3\text{He}/^4\text{He}$, mesurés dans des basaltes de la Réunion. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur analytique (2 s.e.) tandis que les zones grisées correspondent à la reproductibilité des mesures de $\mu^{142}\text{Nd}$ sur le standard JNdi-1 (2 s.d.). Figure modifiée d'après Peters et al. (2018)

D'un autre côté, Andrea Mundl-Petermeier et ses collaborateurs ont travaillé sur le couplage du $^3\text{He}/^4\text{He}$ et du $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ dans les laves des OIB, et en particulier de la Réunion qui montrent une forte corrélation entre les deux systèmes (Mundl et al., 2017; Mundl-Petermeier et al., 2020) et concluent que la Réunion prend sa source dans une zone du manteau partiellement fondue et en interaction avec le noyau.

5.4. Composition en REE des matériaux océaniques recyclés

En dehors des roches continentales, les deux candidats principaux à l'enrichissement du manteau par le recyclage lors de la subduction sont la croûte océanique et les sédiments océaniques.

Les MORB ont un spectre de REE relativement plat (bien qu'appauvri en LREE par rapport aux HREE), impliquant alors un faible fractionnement des REE entre le manteau source et les MORB (Figure 1.37). La croûte océanique comporte aussi une large portion de croûte océanique inférieure, dont le spectre des REE est appauvri en LREE. Cette croûte océanique inférieure correspond à près de 70 pds% de la croûte océanique. Pourtant, son appauvrissement relatif en éléments incompatibles lui donne un faible poids dans le bilan de la croûte océanique. Notamment, la composition globale de la croûte océanique ne semble pas marquée par un fort appauvrissement en LREE, mais montre un spectre relativement plat.

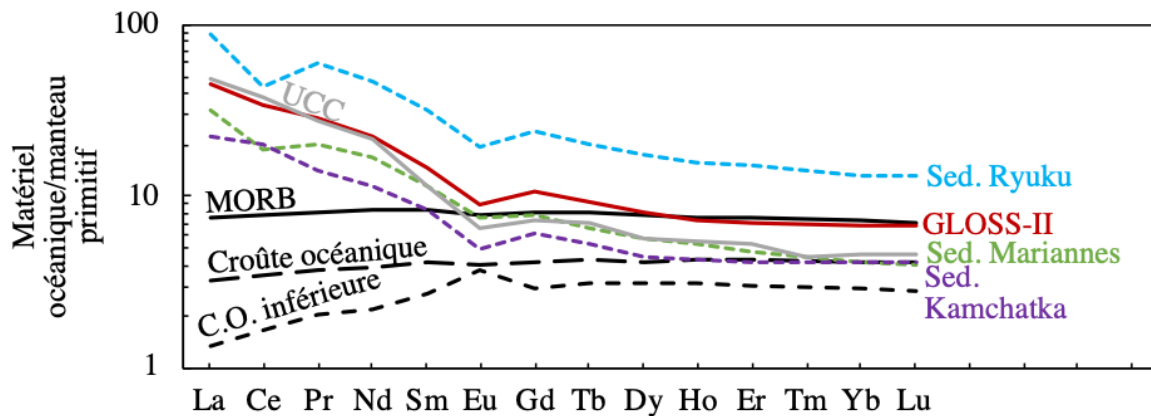


Figure 1.37: Spectre des REE de la croûte océanique (moyenne des MORB, croûte océanique totale et croûte océanique inférieure, d'après White and Klein, 2014), de la croûte continentale supérieure (UCC – d'après Rudnick and Gao, 2014) et des sédiments océaniques (provenant des fosses océaniques de Ryuku, des Mariannes et du Kamchatka, et GLOSS-II en tant que composition moyenne des sédiments océaniques, d'après Plank, 2014), normalisés au manteau primitif de McDonough and Sun, 1995.

D'autre part, la croûte océanique est souvent surmontée d'une couche de sédiments dont la nature et l'épaisseur est variable (Figure 1.38). Au sens strict, on qualifie de sédiments terrigènes les sédiments issus de l'érosion des surfaces continentales et de sédiments pélagiques les sédiments formés dans les fonds océaniques. Les sédiments terrigènes sont alors généralement riches en fragments détritiques continentaux et sont situés à proximité des marges continentales. Les sédiments pélagiques sont quant à eux riches en poussières éoliennes, et incluent tant des boues siliceuses et carbonatées que des argiles terrigènes et métallifères. Ce qui différencie alors essentiellement ces deux types de sédiments est la granulométrie (grossière vs. fine) et la distance au littoral (proximal vs. distal). Dans une pile sédimentaire, toutes sortes de

sédiments peuvent s'accumuler, et apporter alors des caractéristiques très variables chimiquement à l'ensemble. Par exemple, les sédiments de la fosse de Ryuku sont exclusivement composés d'argiles pélagiques, et sont marqués par un fort enrichissement en LREE par rapport aux HREE et une forte anomalie négative en cérium. Les sédiments de la fosse des Mariannes sont moins enrichis en LREE et l'anomalie en cérium est moins forte, ce qui est associé à la présence de cherts et de sédiments volcanoclastiques. Autre cas de figure, les sédiments de la fosse du Kamchatka ont un spectre similaire à ceux des Mariannes à part que l'anomalie en cérium est cette fois positive. Tous sont illustrés dans la Figure 1.37.

En dépit de cette très grande variabilité de composition, les sédiments océaniques peuvent être moyennés. La moyenne globale est appelée GLOSS (de l'anglais global subducting sediments), proposée initialement par Plank and Langmuir (1998) puis mise à jour par Plank (2014). La composition de GLOSS-II est proche de celle de la croûte continentale supérieure. Quelques variations de concentrations, y compris pour les REE, sont dues à des processus intra-océaniques (hydrothermaux ou biogéniques). Leur spectre enrichi en LREE n'a qu'une faible anomalie négative en cérium ($Ce/Ce^* = 0.95$ - Figure 1.37).

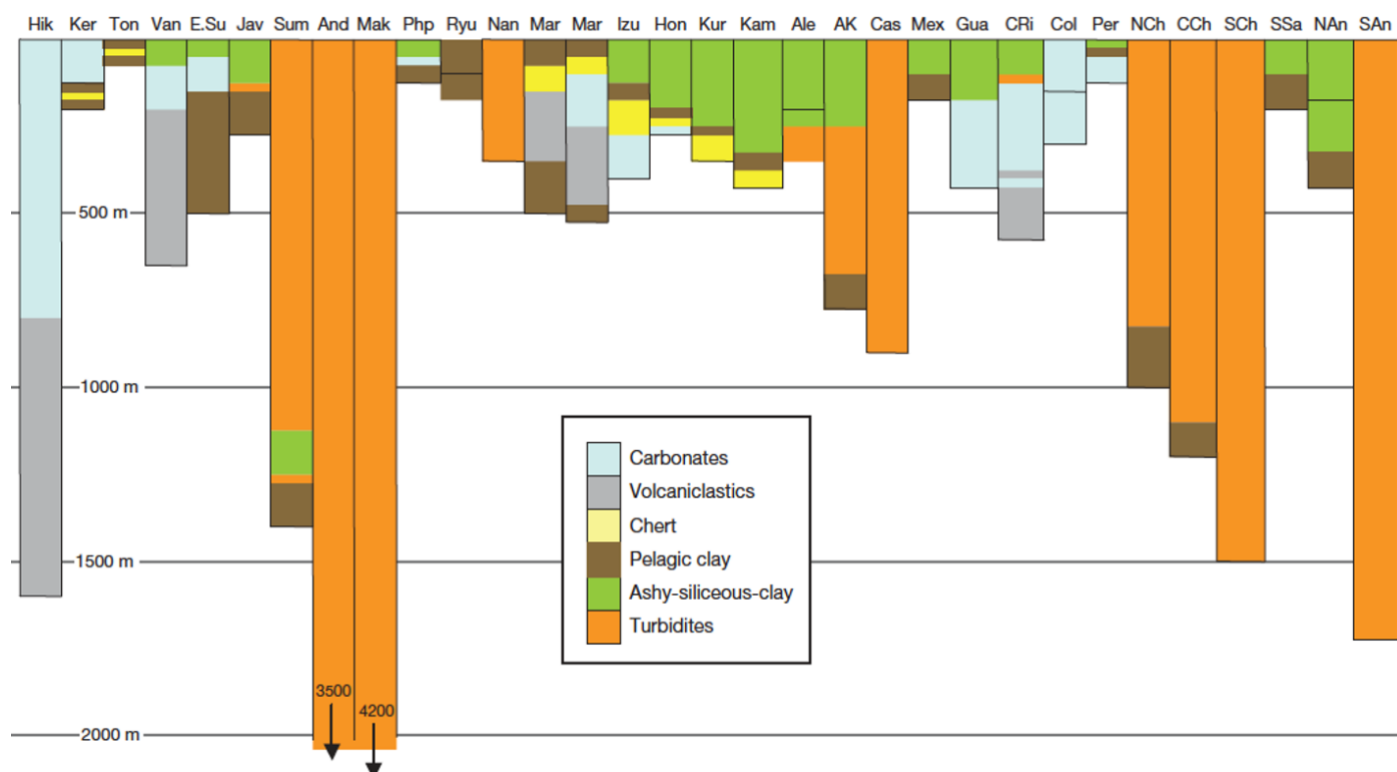


Figure 1.38: Logs schématisques reportant les épaisseurs et la lithologie des sédiments subductés dans les fosses océaniques de différentes régions. Les détails sur les lithologies et les sites d'échantillonnages sont donnés dans l'article Plank, 2014, duquel cette figure est extraite. Ici, les sédiments reportés dans la Figure 1.37 sont notés Ryu (Ryuku), Mar (Mariannes) et Kam (Kamchatka). Ils comportent des proportions variables de sédiments pélagiques et terrigènes.

5.5. Composition en cérium-néodyme des matériaux océaniques recyclés

Seules quelques études ont mesuré la composition isotopique en cérium et néodyme des sédiments océaniques (sédiments terrigènes à pélagiques - Bellot et al., 2018, 2015; Shimizu et al., 1991 - et nodules de Fe-Mn - Amakawa et al., 1996, 1991) et de l'eau de mer (Shimizu et al., 1994 ; Tanaka et al., 1990; Tazoe et al., 2011). Leur intérêt principal provient de la mobilité différente du cérium par rapport aux autres REE dans des conditions oxydantes. L'eau de mer et les sédiments hydrothermaux et pélagiques ont généralement une anomalie négative en cérium tandis que les nodules de fer-manganèse concentrent le cérium et ont une anomalie positive en cérium. La croûte continentale, les sédiments terrigènes, qui sont peut affectés par l'interaction avec l'eau de mer, n'ont pas d'anomalie marquée en cérium et évoluent dans la continuité de la tendance mantellique. Lorsqu'elle est intégrée dans le temps, l'anomalie en cérium se traduit par des compositions isotopiques plus ou moins radiogéniques suivant l'intensité de l'anomalie en cérium (Figure 1.39). Dès lors, la mesure de la composition isotopique apporte des contraintes sur l'histoire de ces sédiments océaniques, leur lien avec l'eau de mer et l'impact qu'ils peuvent avoir dans un contexte de recyclage.

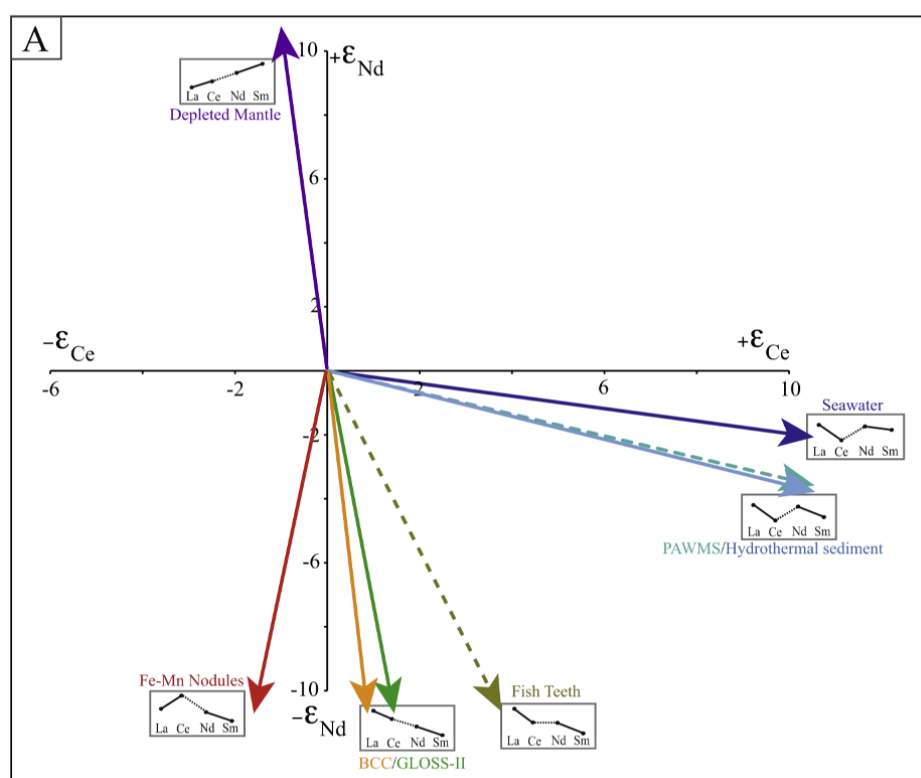


Figure 1.39: Diagramme schématisant l'évolution des compositions isotopiques ϵ_{Ce} et ϵ_{Nd} dans des réservoirs en fonction de leur tendance de composition en LREE, à partir d'une composition initiale chondritique à zéro. Les réservoirs considérés sont des nodules de fer-manganèse (Amakawa et al., 1991), la croûte continentale (BCC – Rudnick and Gao, 2003), la moyenne des sédiments subductés (GLOSS-II - Global subducting sediment – Plank, 2014), la moyenne des sédiments authigéniques pacifiques (PAWMS – Pacific Authigenic Weighter mean sediment – Hole et al., 1984), des sédiments hydrothermaux (Plank and Langmuir, 1998), l'eau de mer (Alibo and Nozaki, 1999), des dents de poissons (Picard et al., 2002) et le manteau appauvri (Salters and Stracke, 2004). Figure issue de Bellot et al., 2015.

Le lien entre les compositions isotopiques en cérium et néodyme des sédiments et de l'eau de mer a été investigué par l'équipe de Tanaka et Shimizu (Shimizu et al., 1994; Tanaka et al., 1990). Ils produisent les premières données Ce-Nd dans des échantillons d'eau de mer. Ils observent notamment deux choses : (1) en analysant des échantillons costaux superficiels et des échantillons d'eau profonde autour du Japon, ils observent une nette corrélation entre le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, la teneur en cérium des échantillons d'eau et l'anomalie en cérium. Cette relation reflète également le lieu d'échantillonnage. (2) En analysant des échantillons des eaux de l'océan Pacifique Nord à différentes profondeurs, et les potentielles sources les alimentant (croûte continentale et MORB, sédiments océaniques, dont des cherts et nodules de Fe-Mn), ils observent que les eaux profondes sont beaucoup moins variables isotopiquement que les eaux de surface pour les deux systématiques. Ils suggèrent alors qu'elles résultent d'un mélange entre des apports continentaux et de ride voire d'un effet d'hydrothermalisme. Seules les eaux de surface présentent un ϵCe négatif probablement dû à une réduction du cérium en surface, couplé à un apport éolien apportant une large variabilité isotopique locale. Le mélange vertical des couches d'eau n'est pas suffisant pour effacer la structure verticale de la colonne d'eau.

Par ailleurs, les nodules de Fe-Mn sont considérés comme représentatifs de l'eau de mer environnante, grâce à leur composition isotopique en strontium similaire à celle-ci. Néanmoins, ils présentent une anomalie positive en cérium et connaissent de plus larges variations du rapport isotopique du cérium que pour le néodyme (Amakawa et al., 1996, 1991).

L'utilisation des isotopes du cérium a été rapidement focalisée sur le traçage du recyclage dans le manteau (Amakawa et al., 1992; Bellot et al., 2015a, 2018; Boyet et al., 2019; Dickin, 1988, 1987b; Dickin et al., 1987; Doucelance et al., 2014; Liu et al., 1990, 1992; Shimizu et al., 1992; Willig et al., 2020).

Dickin a abordé la question du recyclage de sédiments dans le manteau comme potentielle cause de la signature isotopique des arcs et OIB et de la présence d'une anomalie négative en cérium dans les basaltes (Dickin, 1987b ; Dickin et al., 1987). Les OIB qu'il mesure n'ont pas de signature isotopique susceptible de décrire une source dont la composition en REE serait fortement modifiée par du recyclage. Cela peut s'expliquer par un équilibre lors de la subduction entre les sédiments à anomalie négative et les nodules de fer-manganèse à anomalie positive ; ou encore par l'extraction des sédiments appauvris en cérium par fusion partielle sous les arcs, auquel cas ils ne contamineraient pas la source des OIB. Enfin, une dernière hypothèse serait que les anomalies en cérium ne seraient dues qu'à l'intervention d'eau subductée dans le manteau et modifiant les conditions d'oxydo-réduction dans le coin de manteau sous les arcs.

Les basaltes d'îles d'arcs semblent être davantage impactés par le recyclage. Elles ont généralement une composition isotopique très radiogénique en cérium et néodyme, les plaçant dans le quadrant supérieur droit d'un diagramme isotopique. Cela implique une source dont la composition en REE n'est pas communément observée à partir des compositions isotopiques des roches ignées continentales et océaniques. Certaines laves sont ponctuées d'une anomalie négative en cérium (îles Bonin, Salomon et Mariannes - Bellot et al., 2018; Shimizu et al., 1992) tandis que d'autres n'en ont pas (Petites Antilles - Bellot et al., 2015). La source du volcanisme doit avoir un spectre des REE concave, ce qui est possible par l'incorporation de croûte océanique par subduction ou déshydratation et métasomatisme (Shimizu et al., 1992). Si le mélange de croûte océanique et de sédiments, avec différents taux de fusion semble expliquer la diversité isotopique des laves des Petites Antilles, les laves des Mariannes nécessitent de prendre en compte d'autres facteurs expliquant la présence de l'anomalie. Une origine magmatique de l'anomalie est peu envisageable. Schreiber et al. (1980) considèrent que l'excès de Fe^{2+} contredit la possibilité d'une oxydation du cérium dans les magmas et donc l'anomalie n'est pas produite lors du magmatisme mais nécessite l'intervention de produits de surface. En revanche, la seule subduction de sédiments océaniques, dans la source du volcanisme d'arc, est insuffisante (Ben Othman et al., 1989). Elle est susceptible d'expliquer l'anomalie en cérium mais pas les compositions isotopiques observées. Sinon, la fusion partielle peut entraîner une modification de l'anomalie en fonction du taux de fusion partielle et de la composition de la source mantellique, y compris en incluant une fraction de sédiments volcanoclastiques ou en prenant en compte un fluide produit par déshydratation/fusion partielle de sédiments océaniques. D'autres causes peuvent aussi expliquer l'anomalie : cristallisation fractionnée, présence de phases minérales accessoires. La précision sur les coefficients de partages ne permet pas de conclure sur le phénomène responsable des variations de concentration en cérium dans les laves d'arc des Mariannes.

Au cours de cette thèse, deux études ont été publiées avec pour objectif d'expliquer la composition des OIB par du recyclage, dont une est mise en annexe de ce manuscrit. Dans l'article Boyet et al., 2019, nous observons des anomalies en cérium dans les laves de l'île de Gough, représentative du pôle EM-1 (Class and le Roex, 2008). Une telle anomalie pourrait être produite par l'intégration de sédiments océaniques pélagiques marqués par une anomalie négative en cérium. Ces anomalies ne sont cependant pas clairement identifiées par Boyet et al. (2019), pourtant la composition isotopique Ce-Nd-Hf des laves de Gough est anormale (ϵ_{Ce}

variable ; ϵNd et ϵHf variables). Ce n'est pas cohérent avec un recyclage ancien de sédiments océaniques, mais l'est davantage avec un recyclage de lithosphère sous-continentale.

Enfin, Willig et al. (2020) discutent de l'impact du recyclage de croûte océanique superficielle (MORB), inférieure (gabbros) voire de sédiments crustaux dans des modèles numériques par simulations de type Monte Carlo. En dépit du manque de données sur la croûte océanique inférieure et sur la croûte continentale, leur raisonnement permet d'avoir une vue d'ensemble sur l'impact d'un ensemble de paramètres clés (âge d'appauvrissement, de recyclage, composition théorique d'un manteau appauvri, d'une croûte océanique inférieure, taux de fusion du manteau source des MORB, taux de recyclage des croûtes continentale et océanique). Ils en concluent qu'un appauvrissement du manteau assez jeune, inférieur à 1.5 Ga, est nécessaire mais doit être ponctué par un recyclage important, essentiellement de croûte océanique inférieure, et par une hétérogénéité intrinsèque qui n'est pas directement échantillonnable au travers des MORB.

Les données issues d'études sur le recyclage et l'interaction entre les sédiments et l'eau de mer sont nombreuses. Elles apportent à elles seules presque autant de données que celles sur l'ensemble des MORB, des OIB et des échantillons de croûte continentale (Figure 1.40).

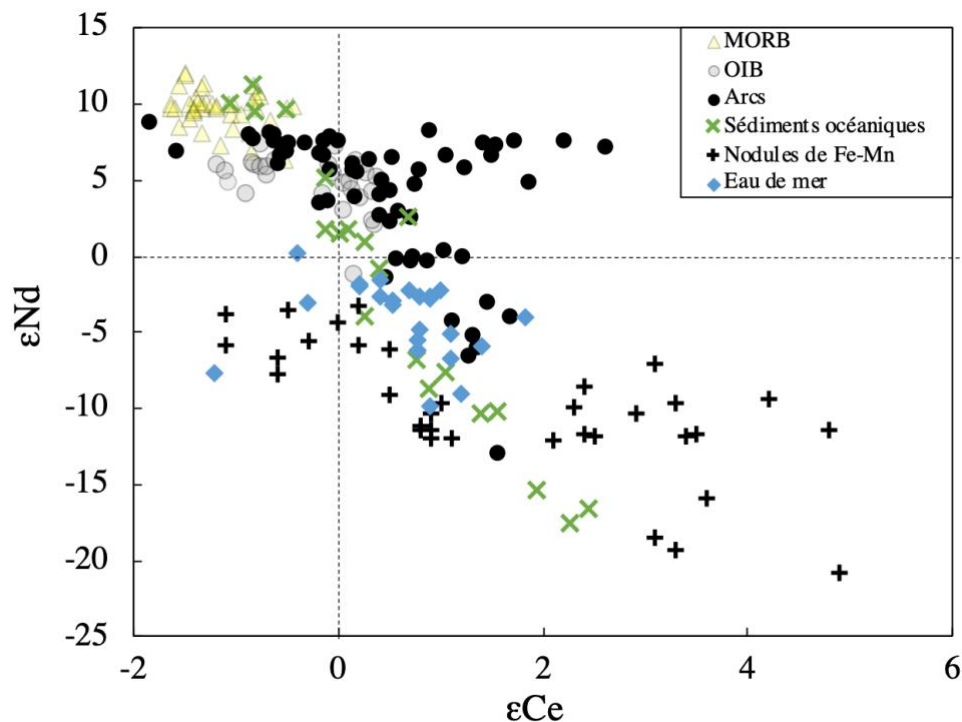


Figure 1.40: Compositions isotopiques ϵCe - ϵNd des échantillons d'arc ($n = 61$, ronds noirs), sédiments océaniques ($n = 54$, croix vertes), nodules de Fe-Mn ($n = 34$, croix noires) et eau de mer ($n = 30$, losanges bleus) reportées dans la littérature (d'après les compositions en epsilon de Amakawa et al., 1991, 1996 ; Bellot et al., 2015, 2018 ; Shimizu et al., 1992, 1994 ; Tanaka et al., 1987 ; Tazoe et al., 2011).

Chapitre 2 :

Méthodes analytiques



Photo 2.1: Photographie de cérium sous la forme de métal solide et d'oxyde en poudre. Crédit AMES lab (https://www.flickr.com/photos/ames_laboratory/6755862523/in/photostream/lightbox/)

Partie 1 : Préparation des échantillons par la chimie



Photo 2.2: Hotte de salle blanche et matériel de géochimie. Au premier plan sont présentées les colonnes de séparation des éléments majeurs et traces avec résine AG50W-X8, 14 ml. L'objectif était d'isoler les terres rares des météorites publiées dans l'article Israel et al., 2020. Crédit C. Israel

L'approche méthodologique de cette thèse est focalisée sur l'analyse de faibles variations des rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ mesurables dans des échantillons terrestres et extraterrestres en roche totale. Nous mesurons également les isotopes associés à des systématiques plus courantes (isotopes du néodyme, hafnium, strontium, plomb) et les concentrations en éléments majeurs et en trace des roches totales. L'analyse isotopique requiert une longue préparation des échantillons par la chimie, de sorte d'isoler les éléments au mieux pour limiter les effets de matrice et les interférences isobariques, avant l'analyse par spectrométrie de masse.

1. LA PREPARATION DES ECHANTILLONS AVANT CHIMIE

Les échantillons de roche étudiés nécessitent d'être préalablement concassés puis broyés afin d'être réduits en une poudre suffisamment fine pour être analysée d'une part au spectromètre d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES – analyse des éléments majeurs) et d'autre part pour être traités en salle blanche avant analyses des éléments en traces et isotopes. Les échantillons présentés dans ce manuscrit sont : (1) des roches volcaniques océaniques et continentales ; (2) des roches plutoniques ultramafiques à felsiques ; (3) des sédiments continentaux (loess) ; (4) des chondrites.

Le traitement appliqué diffère en fonction des éléments chimiques étudiés et de la quantité de roche à broyer. Du fait de la grande priorité que nous portons aux terres rares et à l'hafnium, il est recommandé d'éviter d'utiliser des matériaux pouvant en contenir en quantité non négligeable lors de la préparation de l'échantillon.

Les roches terrestres ont été réduites en petites fractions, depuis des morceaux décimétriques vers des fragments millimétriques, par concassage dans un concasseur à mâchoires (BB 250 XL Retsch®). Après une pré-contamination, l'échantillon est écrasé suivant un mouvement elliptique, entre une mâchoire fixe et une mâchoire mobile, et est déplacé vers la fente de broyage par gravité, tout en affinant la taille de grains au cours de sa descente. Un nettoyage minutieux est fait entre chaque échantillon (brosse métallique, air sous-pression et éthanol).

L'échantillon concassé est broyé dans un broyeur planétaire (PM 100 Retsch®). Ce broyeur est constitué d'un bol en carbure de tungstène dont l'intérieur est en agate et contient une ou plusieurs billes d'agate, le tout dans une structure permettant la rotation du système autour d'un axe central et sur lui-même. La rotation globale se produit dans le sens inverse à celui de rotation du bol en agate et deux fois plus lentement. Ainsi, les billes de broyage subissent un mouvement de déviation dû aux deux rotations superposées et à vitesses différentes. La friction engendrée ainsi que les impacts résultants permettent de broyer finement la roche (inférieur à 100 μm). Ce système est efficace pour broyer 15 à 30 g d'échantillon de granulométrie millimétrique.

Les météorites ont suivi un protocole de broyage différent à cause de leur très faible quantité (quelques grammes tout au plus). Une portion de météorite a été concassée et broyée dans un mortier avec un pilon, tous deux en agate. La croûte de fusion, qui entoure parfois les météorites, a été retirée avant broyage.

2. LA CHIMIE EN SALLE BLANCHE

Les traitements chimiques effectués sur les échantillons avant analyse ont été réalisés au sein de la salle blanche du Laboratoire Magmas et Volcans, à Clermont-Ferrand. L'environnement est thermo-régulé et en constante surpression, croissante du sas d'entrée vers les salles annexes de sorte de minimiser la quantité de particules en suspension dans l'air ambiant et ainsi toute contamination des échantillons. Le nombre de particules décroît ainsi depuis un millier de particules en suspension par mètre cube dans le sas d'entrée et jusqu'à moins d'une centaine dans les salles annexes. Sous les hottes, qui couplent un flux d'air laminaire et une extraction, le nombre de particules de taille supérieure à 3 μm est quasi nul (hottes Salare LFE series® et Minaservice, Materlabo®).

L'eau utilisée est « ultra-pure », de résistivité de 18.2 M Ω , car filtrée, déionisée et purifiée lors de son passage dans des résines spécifiques (procédé PURELAB Classic®, ELGA LabWater, UK et système Aqua Service®) et les acides sont distillés dans des distillateurs en PFA DST-1000® et DST-4000®. Les échantillons sont essentiellement traités et conservés dans des béchers téflon PFA Savillex®, qui résistent aux hautes températures, jusqu'à 250 °C, et aux acides forts.

2.1. Attaque des échantillons

Une première étape de la chimie consiste dissoudre une fraction des échantillons pulvérisés. La poudre est pesée avec une microbalance Mettler®. La masse prélevée (0.1 g en moyenne) est fonction de la concentration en l'élément d'intérêt (cérium, néodyme, hafnium, plomb) qui est le plus discriminant pour les analyses. Il s'agit ici du cérium, dont une analyse isotopique nécessite entre 500 et 1000 ng de l'élément.

La poudre d'échantillon est dissoute par attaque acide en suivant différents protocoles en fonction du type d'échantillon considéré et de la présence, ou non, de minéraux réfractaires pouvant contenir de grandes quantités des éléments d'intérêt.

Dans les cas simples d'échantillons silicatés dépourvus de minéraux réfractaires, la dissolution est permise par un mélange d'acide nitrique concentré (HNO₃ 65 %) et d'acide fluorhydrique concentré (HF 48 %) en proportion 1:3, pendant 48h à 75 °C. L'HF forme cependant des complexes fluorés insolubles pouvant piéger de nombreux éléments dont des

REE (Yokoyama et al., 1999). A ce stade, l'échantillon est sous la forme d'une solution incolore, contenant un résidu solide blanchâtre (fluorures). L'ajout d' HNO_3 7 M permet de diluer l' HF , et celui d'acide chlorhydrique (HCl) permet de défaire les complexes fluorés. La solution est ensuite mise à évaporer à 110°C , température à laquelle l'acide hexafluorosilicique (H_2SiF_6) se décompose et forme des composés volatils SiF_4 . Le résidu est re-dissous à trois reprises à l'eau régale (ici mélange d' HCl 6 M et d' HNO_3 concentré en proportions 1:1), 12 heures à 50°C avant d'être évaporé à la même température.

Lorsque des minéraux réfractaires sont présents, l'échantillon nécessite alors une attaque acide à hautes pression et température. L'échantillon, ou son résidu non-dissout, est placé dans une bombe Parr® avec un mélange d' HF et d' HNO_3 concentrés en proportion 10:1 pendant 48 heures à 180°C dans une étuve. Cette méthode a été employée pour la dissolution des chondrites de la présente étude et des résidus non-dissouts de certains xénolithes.

L'utilisation de difluorure d'ammonium (NH_4HF_2), en tant que fondant, est une alternative efficace à l'attaque en bombe. Il permet une attaque à haute température sans ébullition et la formation d'un résidu solide après attaque. La limite de tolérance à la chaleur d'un bécher Savillex étant de 250°C , une attaque avec NH_4HF_2 est effectuée à 230°C , sur une durée minimale de 3h ou à 140°C pendant 48 à 72 heures. Au cours de cette étude, l'attaque a duré jusqu'à 48 h à 220°C pour des granites et granulites enrichis en minéraux réfractaires. Le résidu de l'attaque est ensuite éliminé par reprise et évaporation en HNO_3 concentré, à haute température. Cette méthode a l'avantage d'éviter la formation de fluorures et la manipulation d'acide concentré sous forme liquide et dans des récipients sous pression (Zhang et al., 2019).

Le choix de l'attaque en bombe ou avec le NH_4HF_2 est essentiellement lié à la propreté. Le creuset de la bombe est très propre (nettoyage à l'acide concentré) et il n'est nécessaire d'utiliser que des quantités faibles d'acide pour les attaques. Le NH_4HF_2 a un degré de pureté plus faible et nécessite d'employer des méthodes de purification au préalable. Le laboratoire Magma et Volcans est équipé d'un système évaporation en milieu clos Evapoclean, Analab® permettant d'effectuer une purification du NH_4HF_2 par distillation, voire double distillation.

A la suite de l'attaque, une aliquote correspondant à 10 à 20 % de la solution échantillon, homogène, est conservée dans le but de mesurer les concentrations en éléments en traces de l'échantillon et pour effectuer de la dilution isotopique, ou analyser les isotopes du strontium et du plomb, le cas échéant. La fraction majeure contenant 80 à 90 % de l'échantillon est utilisée à des fins de mesure des rapports isotopiques, qui requiert davantage de matière.

2.2. Séparation sur colonnes échangeuses d'ions

Suite à la dissolution et à l'aliquotage, les solutions échantillon subissent une séparation de leurs éléments par chromatographie sur colonnes afin de réduire la possibilité d'interférences isobariques lors de l'analyse des isotopes. La chromatographie s'appuie ici sur l'utilisation de colonnes en téflon ou quartz, et contenant une résine échangeuse d'ions ou une résine spécifique. Les colonnes utilisées ont été soumises à une calibration grâce à des standards mono- et multi-élémentaires ou des standards roche dont la composition est semblable à celle des échantillons (BHVO-2 et BCR-2).

La méthode de séparation du cérium a connu une remarquable progression depuis les années 1960 (Tableau 2.1). Celle utilisée dans cette thèse est basée sur les articles Bellot et al., 2015; Tazoe et al., 2007 et est décrite également dans Bonnard et al., 2019, en annexe de cette thèse. Les autres protocoles utilisés sont décrits dans Münker et al., 2001; Pin et al., 2014. L'essentiel des séparations chimiques appliquées sont résumées dans la Figure 2.1.

2.2.1. Séparation des terres rares

Tous les échantillons subissent une première étape de séparation par chromatographie en utilisant de la résine AG50W-X8 200-400 mesh dans le but d'éliminer l'essentiel des éléments majeurs et ne conserver que certains éléments en trace dont les terres rares. Ses caractéristiques de résine cationique permettent d'interagir avec la plupart des éléments d'un échantillon pour les séparer. Il est recommandé de ne pas dépasser une saturation de 30 % de la capacité de la résine afin de contrôler au mieux les processus en cours. Au-delà, ces processus peuvent être modifiés, ce qui bouleverse la reproductibilité de l'expérience.

Une grande majorité des échantillons ont été traités dans une colonne Biorad® contenant 2 ml de résine AG50W-X8 200-400 mesh. La limite de capacité de ces colonnes est placée à 35-50 mg d'échantillon (masse avant dissolution). Il est courant qu'un même échantillon nécessite un traitement sur cette colonne en plusieurs fractions de 35-50 mg. Nous avons parfois appliqué cette séparation sur des colonnes Savillex® contenant 5.5 ml de résine pour des échantillons d'une masse jusqu'à 150 mg (échantillons pauvres d'Islande et MORB); voire des colonnes en quartz contenant 14 ml de résine pour des échantillons d'une masse jusqu'à 1 g (chondrites).

Puisqu'il s'agit de la première étape de chromatographie après dissolution de l'échantillon, il est nécessaire de vérifier l'absence de phases non-dissoutes lors de la reprise. Pour cela, les échantillons repris sont centrifugés (5 minutes à 1000 rpm) avant le chargement.

Tableau 2.1: Évolution des méthodes de séparation du cérium dans une optique d'étude de ses isotopes par spectrométrie de masse

Article de référence	Méthode
Umemoto, 1962	<u>1^{ère} méthode de séparation du cérium décrite dans la littérature</u> - Séparation des REE - Extraction avec un solvant (propriétés de solubilité/précipitation des éléments - NaOH, HCl, éther, NH₄OH, H₂O₂-HCl) - Séparation par colonnes échangeuses d'ions (Honda et al., 1961) - Séparation des REE par précipitation avec du NH₄SCN oxydé (thiocyanate d'ammonium) - Oxydation du Ce avec du NaBrO₃ (bromate de sodium) et séparation sous forme d'iodate de cérium - Purification du Ce sur résine AG50W-X8 <u>MAIS</u> : faible efficacité de la séparation du La, Pr, Nd et Ba créant une interférence sur le Ce oxyde pendant l'analyse.
Tanaka and Masuda, 1982	- Séparation des REE sur résine AG50W-X8 en HCl (dont élution du baryum avec HNO₃ 3M) - Séparation du Ce et du Nd sur résine AG50W-X8 + acide α-hydroxy-isobutyrique (α-HIBA 0.2 à 0.25 M pour collecter le Nd puis le Ce) - Purification du Ce grâce à une colonne HDEHP-Teflon (di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid) et différentes molarités d'HCl
Makishima and Nakamura, 1991	- Séparation de majeurs (Fe, Mg, Ca) et Sr grâce à une résine AG50W-X12 - Séparation du Sm et Nd (α-HIBA 0.2 M), Ce et La (α-HIBA 0.3 M) sur résine AG50W-X8. + Calibration du pH des α-HIBA pour défavoriser l'accrochage du Ba (pH 4.5)
Rehkämper et al., 1996	<u>Développement</u> : 2. Séparation du Ce par oxydation avec du NaBrO₃ dans un solvant organique contenant de l'agent HDEHP-heptane 0.3 M. Méthode proche de celle proposée par Peppard et al. (1957) qui utilisait KBrO₃ comme agent oxydant → Précipité et extrait par centrifugation ; puis re-dissolution dans une solution réductrice H₂O₂ 30% + HNO₃ 10 M <u>MAIS</u> : Faible rendement (60 % du Ce)
Bellot et al., 2015 Tazoe et al., 2007	<u>Développement</u> : 2. Séparation du Ce par oxydation avec du NaBrO₃ dans une colonne avec résine chélatante (Ln resin, 50-100 μm, Eichrom Tec. Inc. – polymère acrylique non-ionique dans lequel l'agent HDEHP est chargé à 40 pds %.) Rendement supérieur à 95 % et réduction maximale des interférences isobariques
Willig and Stracke, 2018	<u>Développement</u> : 1. Séparation des REE avec dans une colonne avec résine Eichrom TRU Spec en suivant la procédure de Pin et al., 1994 2. Méthode similaire de séparation du Ce par oxydation avec du NaBrO₃ dans une colonne avec résine Eichrom Ln Spec, avec ajout d'une fine couche de résine Eichrom préfiltrante. Cette fois, aucune purification n'est nécessaire après la séparation du cérium.

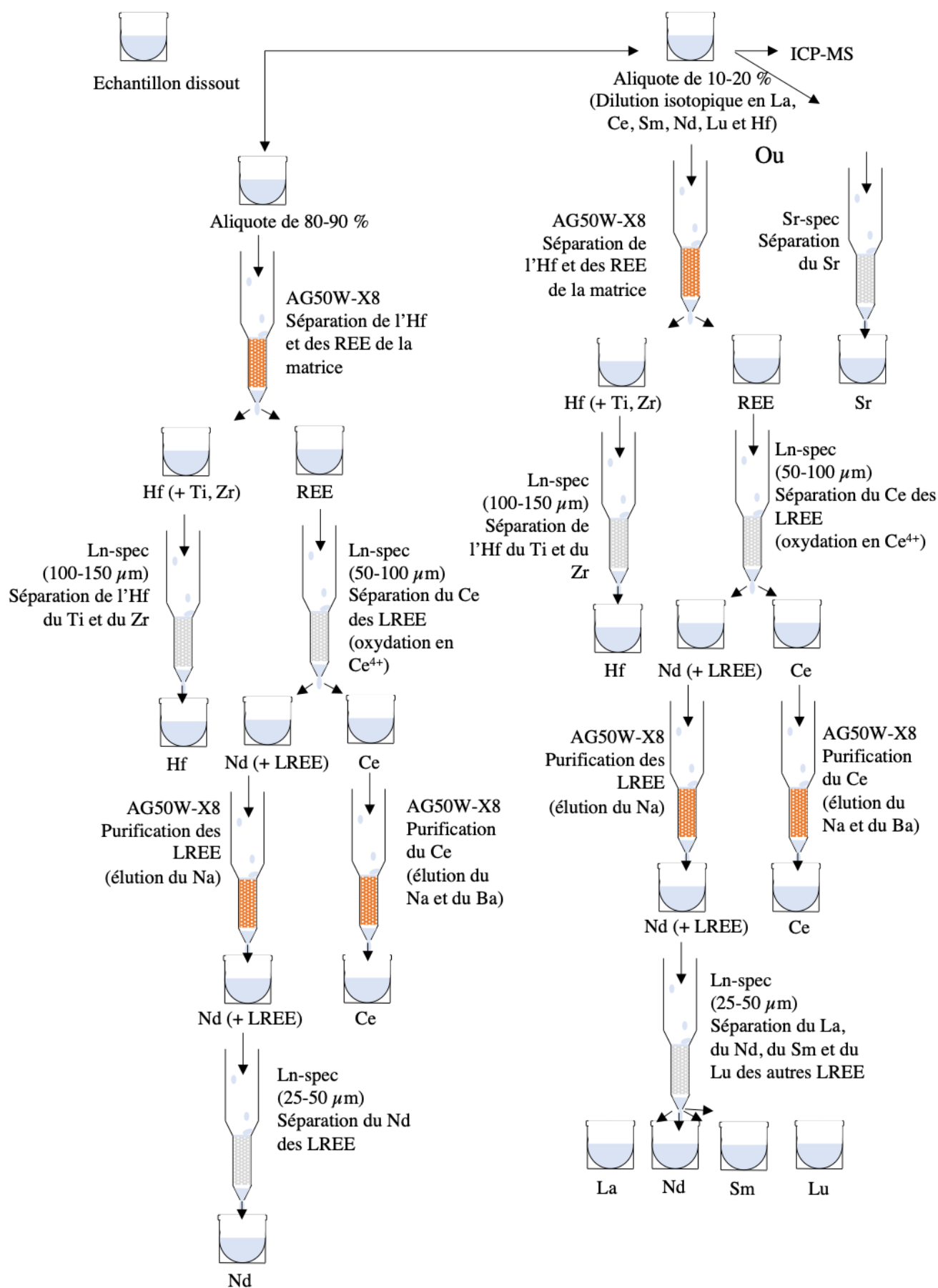


Figure 2.1: Processus de traitement chimique des échantillons dissous

Un précipité gélatineux peut être observé, mettant en évidence la présence de fluorures insolubles, non décomposés lors des étapes post-attaque décrits précédemment. L'ajout d'acide borique (H_3BO_3), dissout dans de l'acide chlorhydrique dont la molarité est la même que celle de l'acide de chargement, permet de décomposer ces fluorures et d'enchaîner avec la séparation.

Le protocole de séparation des LREE de l'échantillon s'appuie sur la capacité de la résine à retenir les éléments en fonction de la molarité. Les éléments majeurs et en trace sont élués en HCl 2.5 M puis de l' HCl 6 M permet de récolter la totalité des éléments restants, ici les REE. Une étape utilisant de l' HNO_3 2 M permet d'éluer séparément le baryum. Ce protocole est également adapté pour récolter l'hafnium lors du chargement, en modifiant l'acide de conditionnement et de chargement pour un mélange HCl 1 M + HF 0.1 M (Figure 2.2).

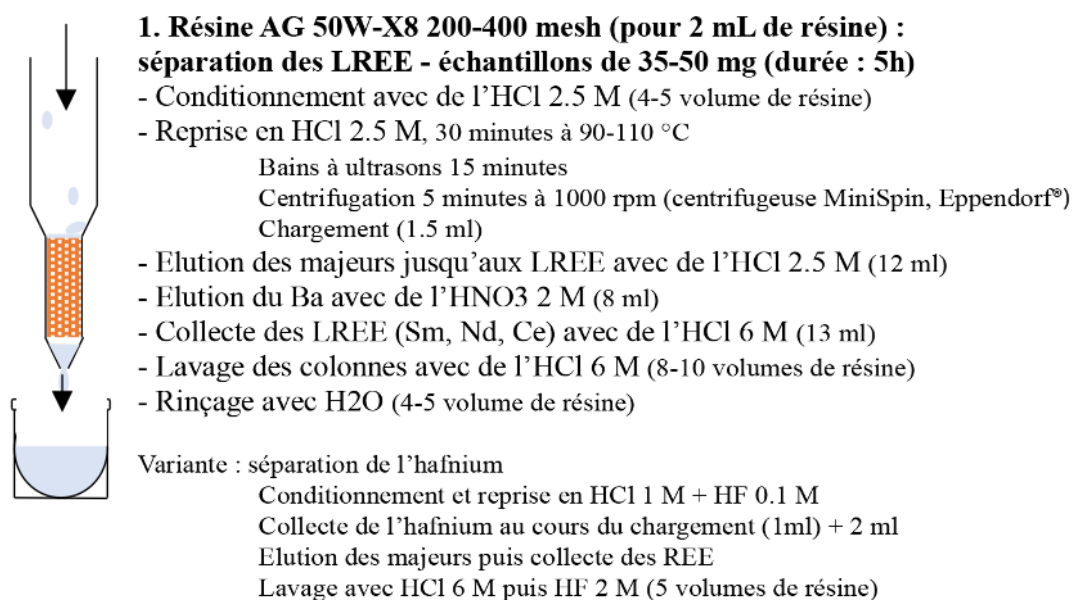


Figure 2.2: Protocole de séparation des LREE dans une colonne chromatographique à résine échangeuse d'ions. Une variante est apportée à ce protocole dans le but de séparer l'hafnium.

2.2.2. Séparation du Nd et du Ce

Il est possible d'utiliser les propriétés de valence des REE et du cérium lors d'une chromatographie avec la résine adéquate. Une étape de séparation dans des colonnes Biorad® avec 0.5 ml d'une résine LN-Spec de 50-100 μm (Eichrom®) permet d'isoler le cérium des autres LREE. La résine LN-Spec est constituée d'un agent extractant HDEHP (2-ethylhexyl-phosphoric acide) chargé (à 40%) sur un polymère absorbant Amberchrom® CG71ms. La granulométrie de la résine Ln-Spec varie suivant les techniques de séparation et la qualité de la séparation requise (Le Fèvre and Pin, 2005). Cette résine est généralement utilisée pour séparer les REE, avec différentes molarités d' HCl dilué. Cependant, elle présente le désavantage de

difficilement séparer le néodyme du cérium dont les pics d'élution se recoupent, au risque de perdre une fraction de ces éléments. Une technique alternative de séparation, plus efficace pour séparer le cérium des autres REE, utilise les propriétés de changement de valence du cérium dans la même résine LN-Spec. Cette méthode est résumée dans la Figure 2.3, et dans l'article Bonnard et al., 2019, en annexe.

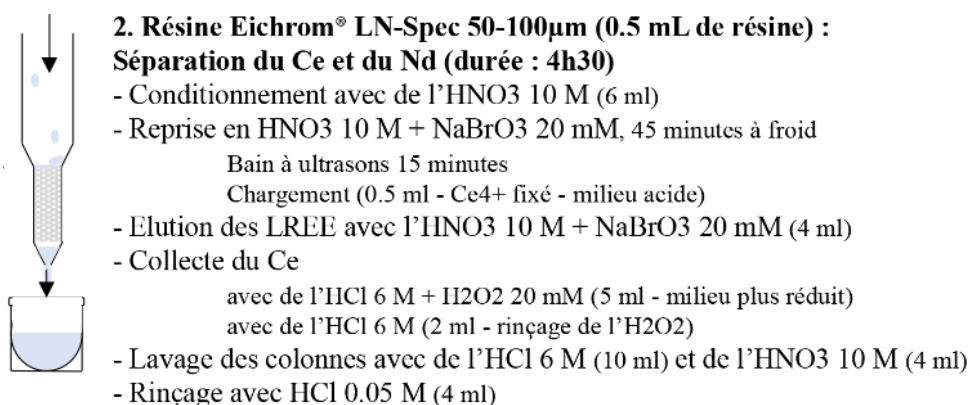


Figure 2.3: Protocole de séparation du cérium et du néodyme, dans une colonne chromatographique à résine spécifique.

2.2.3. Purification du cérium et du néodyme

La purification du cérium est faite par chromatographie sur colonne avec de la résine AG50-X8 200-400 mesh identique à celle de la séparation des LREE. Le volume de résine nécessaire à cette étape est bien moindre, seulement de 1 ml (Figure 2.4). Cette séparation rapide tend à éliminer les résidus de sodium et de brome collectés à la sortie de la chimie de séparation du cérium et du néodyme mais aussi parfois d'éléments interférents résiduels tels que le baryum.

Willig and Stracke, 2018 ont entrepris de limiter la chimie de séparation du cérium à seulement deux séparations successives (Tableau 2.1). Dans le travail actuel, nous préférons une séparation en trois étapes avec purification pour s'assurer de l'absence d'interférences isobariques avec le cérium. Des analyses au TIMS ont montré que toutes ces étapes de séparation du cérium sont nécessaires.

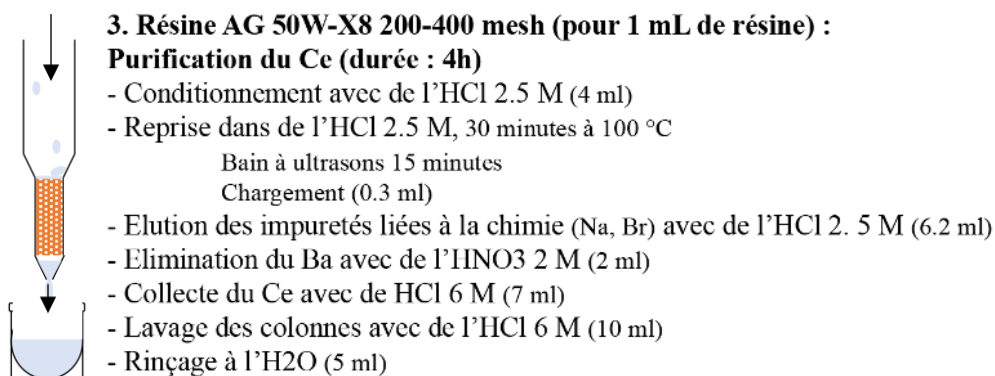


Figure 2.4: Protocole de séparation et purification du cérium ou du néodyme dans une colonne chromatographique à résine échangeuse d'ions.

La purification du néodyme nécessite également une étape de séparation similaire sur résine AG50W-X8, puis une séparation supplémentaire en isolant le néodyme des autres LREE pour limiter les interférences avec le samarium et le cérium dans le cas de l'étude du ¹⁴²Nd. Elle est permise par une résine LN-Spec (Eichrom®) de granulométrie plus fine, de 20-50 µm (0.40 g ± 0.01, résine sèche) dans une colonne en quartz d'un diamètre interne de la partie inférieure de 5 mm et avec un fritté de 4 mm d'épaisseur. Cette séparation est très fine et nécessite d'utiliser des acides titrés précisément (Figure 2.5). Les acides utilisés ont une molarité proche : HCl de 0.2 à 0.25 M, et une faible variation de molarité risque de décaler le pic d'élution d'un élément.

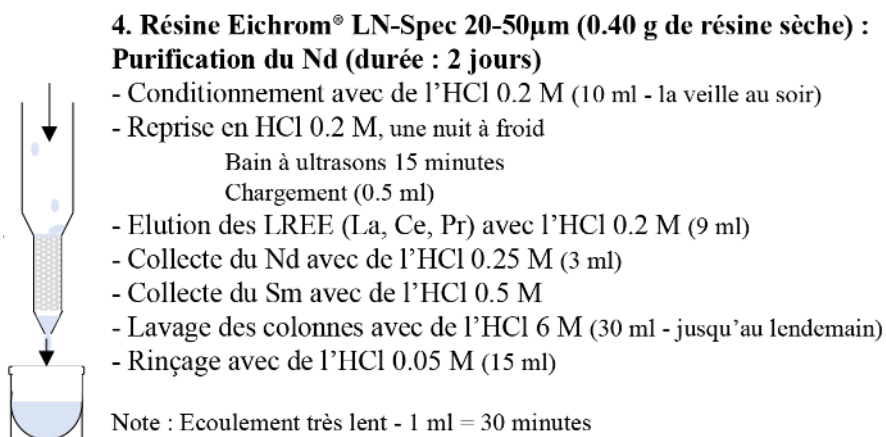


Figure 2.5: Protocole de purification du néodyme, dans une colonne chromatographique à résine spécifique.

2.2.4. Séparer l'hafnium

La purification de l'hafnium est possible directement depuis la fraction d'hafnium collectée au cours de la chimie de séparation des REE et de la matrice décrite ci-dessus. Cette purification est effectuée dans une colonne en PFA Savillex® contenant 1 ml de résine Eichrom® LN-Spec 100-150 µm (Münker et al., 2001). Ce protocole possède une étape de complexation du titane qui, une fois oxydé, se décroche de la résine (Figure 2.6).

5. Résine Eichrom® LN-Spec 100-150µm (pour 1 ml de résine) :

Purification de l'Hf

- Conditionnement avec de l'HCl 2.5 M (10 ml)
- Reprise en HCl 2.5 M, 30 minutes à 100 °C
 - Bain à ultrasons 15 minutes
 - Chargement (5 ml)
- Elution des majeurs avec l'HCl 2.5 M (15 ml) puis 6 M (10 ml)
- Elution du Ti avec
 - HNO₃ 0.45 M + acide citrique 0.09 M + H₂O₂ 1 pds% (30 ml pour 1 µg de Ti)
 - HNO₃ 0.45 M + acide citrique 0.09 M (5 ml)
- Elution du Zr avec de l'HCl 6 M + HF 0.06 M (20 ml)
- Collecte de l'Hf avec de l'HCl 6 M + HF 0.4 M (6 ml)
- Lavage des colonnes avec de l'HCl 6 M (30 ml) et de l'HF 2 M (30 ml)
- Rinçage avec de l'HCl 0.05 M (15 ml)

Figure 2.6: Protocole de purification de l'hafnium, dans une colonne chromatographique à résine spécifique.

2.2.5. Séparer le strontium et le plomb

La séparation du strontium et du plomb est faite par combinaison de colonnes sous la forme d'un tandem. Ce protocole est décrit dans Pin et al., 2014 d'où provient le schéma de la Figure 2.7. Il nécessite des colonnes contenant 83 mg de résine Sr-Spec d'une part, 83 mg de résine TRU-Spec d'autre part et 300 mg de résine Ln-Spec, toutes de granulométrie de 50-100 µm.

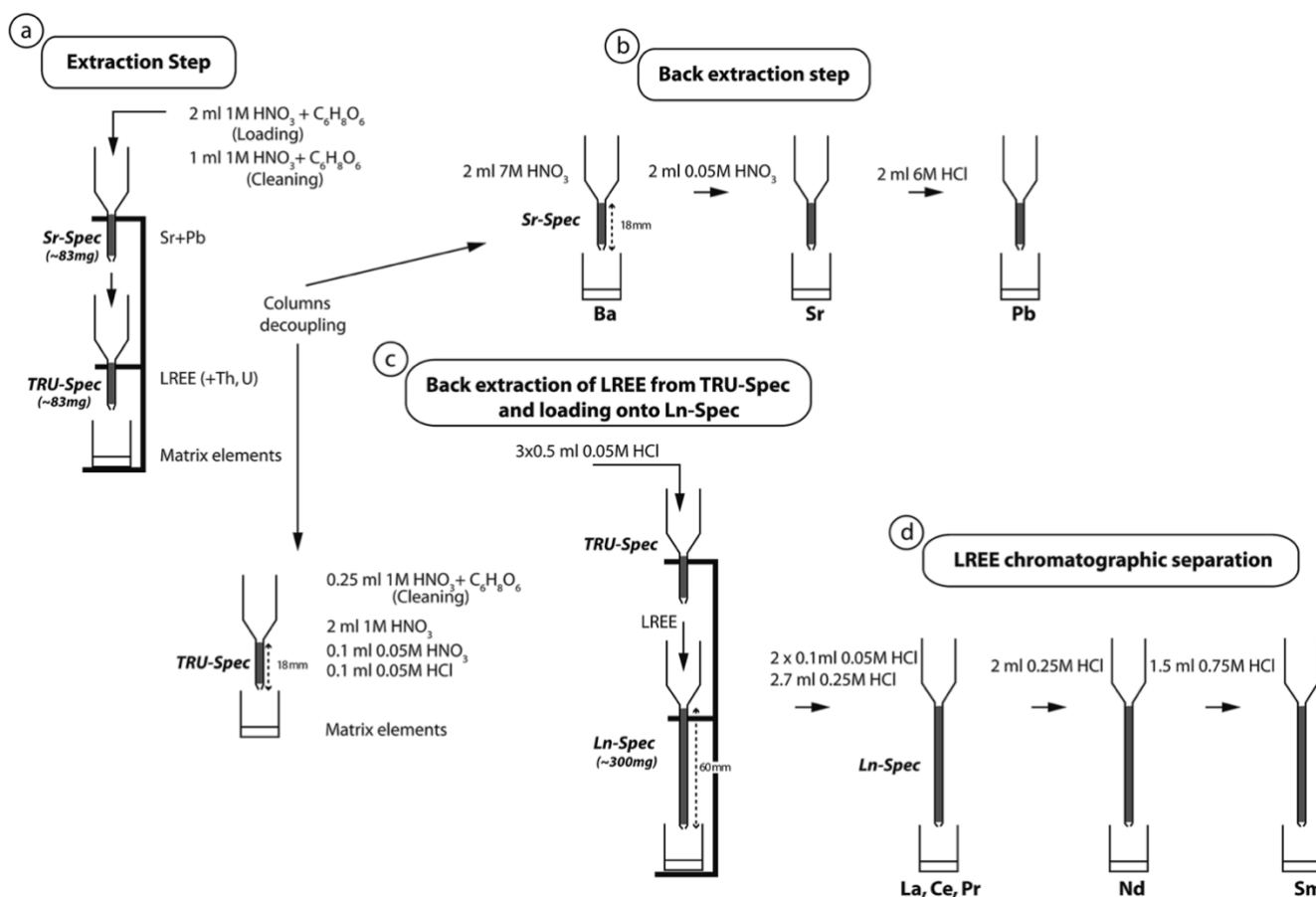


Figure 2.7: Schéma représentant les étapes du protocole de séparation du strontium, du plomb et du néodyme à partir d'une chimie utilisant trois colonnes en tandem (Sr-Spec, TRU-Spec et LN-Spec), issu de Pin et al., 2014.

2.3. Rendement et propreté de la chimie

2.3.1. Rendements de chimie

Le rendement de chimie correspond à la comparaison, sous la forme de pourcentage, entre la quantité d'un élément d'intérêt dans l'échantillon initial et celle dans la fraction de ce même échantillon après chimie de séparation. Le rendement permet de quantifier l'efficacité d'une chimie à séparer un élément des autres avec un minimum de perte. Ce rendement est calculé à partir des mesures des concentrations sur l'ICP-MS quadrupole (Agilent 7500®) du laboratoire Magmas et Volcans. La méthode de mesure est détaillée dans la Partie 2-1 de ce chapitre.

La chimie de séparation du cérium et du néodyme a été optimisée au cours de cette thèse. Les échantillons qui ont subi cette séparation chimique par chromatographie selon les trois étapes décrites ci-avant sont associés à un rendement moyen de 81 % pour le Ce (46 à 100 %) et de 82 % pour le Nd (de 43 à 100 %). Les chimies de séparation de l'hafnium, du strontium et du plomb ont permis un rendement moyen de 86 % (de 51 à 100 %), de 100% (de 72 à 100 %) et de 85% (70 à 92 %) respectivement.

2.3.2. Propreté vérifiée par analyse des blancs

La chimie a également été vérifiée par une analyse de blancs, c'est-à-dire des résidus issus essentiellement des acides utilisés au cours de la chimie. Les blancs sont analysés sur l'ICP-MS quadrupole (Agilent 7500®) du laboratoire Magmas et Volcans. J'ai analysé un blanc pour 15 échantillons en moyenne soit un blanc pour une à deux séries de neuf échantillons. Les blancs de cérium contiennent en moyenne 109 pg de Ce (0.1 à 747 pg), ceux de néodyme contiennent en moyenne 28 pg de Nd (3 à 140 pg) et ceux d'hafnium contiennent en moyenne 0.4 pg de Hf (<0.1 à 20 pg). Enfin, les blancs de strontium sont sous la limite de détection et ceux de plomb contiennent en moyenne 4 pg de Pb. Ces quantités sont négligeables en comparaison de la quantité moyenne de l'élément considéré (<0.01 % de la masse de Ce, 0.003 % de la masse de Nd, 0.0003% de la masse d'Hf et 0.003 % de la masse de plomb).

Partie 2: L'analyse des éléments en traces et des isotopes par la spectrométrie de masse



Photo 2. 3: Spectromètre de masse à thermo-ionisation Triton Plus de chez Thermo-Fischer Scientific. Crédit Thermo-Fisher Scientific (www.thermofisher.com).

Les analyses ont été effectuées au laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand), par spectrométrie de masse sur l'ICP-MS 7500® (Agilent), les TIMS Triton Plus® et Triton® (ThermoFischer-Scientific) et le MC-ICP-MS Neptune® (ThermoFischer-Scientific). La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse utilisée pour mesurer les masses et rapports de masses d'éléments chimiques ou isotopes. Les éléments d'un échantillon naturel ou synthétique, initialement sous forme liquide, solide ou gazeuse, sont ionisés grâce à un apport considérable d'énergie. Ils sont alors mis en mouvement et séparés en fonction de leur rapport masse/charge, grâce à des champs magnétique et électrique corrélés. Un détecteur (cage de Faraday ou système multiplicateur d'électrons) les collecte ensuite. Il mesure la quantité d'ions réceptionnés pour une masse spécifique, sous la forme d'une tension, couplée à une résistance.

Les abondances élémentaires dans un échantillon sont quantifiées grâce à l'ICP-MS. Cet instrument a la capacité d'acquérir les signaux produits par les éléments ionisés selon un spectre très large en balayant une grande gamme d'éléments en traces grâce au quadripôle.

Les rapports isotopiques sont généralement mesurés par spectrométrie de masse, en employant des spectromètres permettant de séparer finement les masses élémentaires et de les mesurer simultanément (ou presque) dans des détecteurs individuels et ainsi mesurer spécifiquement un groupe d'isotopes. Deux possibilités existent alors à l'heure actuelle : le spectromètre de masse à thermo-ionisation et le spectromètre de masse à source plasma et multi-collection. L'emploi de l'un ou l'autre des appareils dépend de l'élément dont les isotopes sont mesurés (interférences potentielles, précision requise). Dans le cadre de ce travail, les rapports isotopiques du cérium, du néodyme et du strontium ont été mesurés sur TIMS tandis que les rapports isotopiques de l'hafnium et du plomb ont été mesurés sur MC-ICP-MS.

Pour une série d'échantillons nous analysons également des standards de roche (même traitement chimique que les échantillons) : BCR-2 (basalte, Columbia River) et BHVO-2 (basalte, Hawaii Volcano Observatory). Les standards roches permettent ainsi de vérifier :

- ❖ La reproductibilité de la chimie et des analyses sur une même roche. Nous faisons l'hypothèse que la chimie a peu d'impact sur les compositions isotopiques, que la matrice soit celle d'une roche silicatée volcanique ou plutonique.
- ❖ Leur compositions vis à vis d'une valeur de référence (Jochum et al., 2016; Jweda et al., 2016). Ils permettent des comparaisons directes entre différents laboratoires.

Des standards synthétiques mono-élémentaires, non traités par la chimie, ont aussi été utilisés dans le cadre des analyses isotopiques pour suivre la reproductibilité des analyses et pour normaliser les données à une référence commune.

1. ICP-MS

Le Spectromètre de Masse à source Plasma à Couplage Inductif quadripôle (ICP-MS) est utilisé pour quantifier les éléments en trace contenus dans une solution échantillon. Il peut être associé à un système d'ablation laser, pour analyser un échantillon solide, ou à un système de nébulisation, pour analyser un échantillon dissout (Figure 2.8). Au cours de cette thèse, il a été utilisé en mode solution avec quatre objectifs :

- (1) Quantification des concentrations en éléments en traces des échantillons (caractérisation).
- (2) Quantification de la quantité d'un élément après chimie (rendement)
- (3) Suivi de la quantité d'un élément à chaque étape d'un protocole de chimie (calibration).
- (4) Quantification précise de certains éléments dans les blancs de chimie (propreté de la chimie).

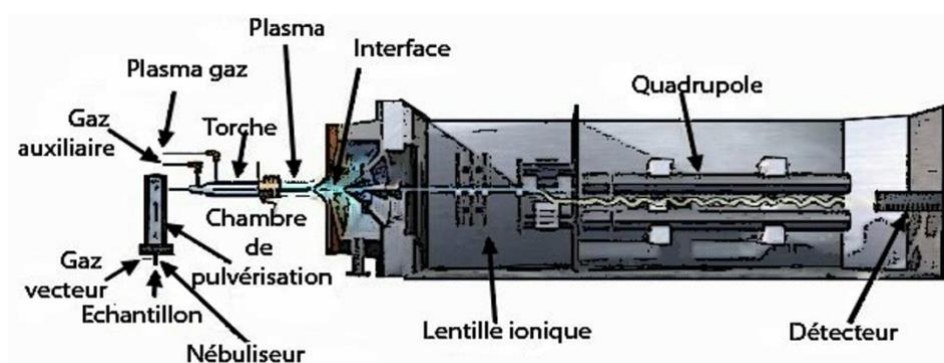


Figure 2.8: Schéma de fonctionnement de l'ICP-MS, issu du site officiel d'Agilent.

L'échantillon aspiré est envoyé dans le nébuliseur. Les microgouttelettes d'échantillons formées sont transportées par un courant d'argon jusqu'à un plasma qui les évapore et ionise. Les ions pénètrent une interface par l'intermédiaire d'un cône qui les focalise vers un système de lentilles coniques. Un quadripôle (4 aimants) sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge grâce à un champ magnétique. Les ions sont envoyés vers un détecteur et sont comptés en cps/s. Chaque élément est mesuré tour à tour pendant un temps d'intégration par le détecteur, avant de passer au suivant par un balayage induit par une variation du champ magnétique.

Au préalable, l'échantillon est dissous dans de l' HNO_3 7 M, 30 minutes à 100 °C, puis homogénéisé dans un bain à ultrasons. Une aliquote est prélevée puis diluée dans un volume d' HNO_3 0.5 M + HF 0.1 M + indium 2 ppb (solution de reprise). Nous appliquons généralement un facteur de dilution de 3000 pour analyser des concentrations en REE entre 1 et 10 ppb.

Pour une analyse précise, le facteur de dilution de l'échantillon est calculé à chaque étape (reprise, aliquote, dilution) par pesée sur une microbalance. Le volume de l'aliquote doit être suffisamment petit pour ne pas faire varier de façon sensible la molarité de la solution fille (aliquote + solution de reprise) ni sa concentration en indium d'un échantillon à l'autre. La présence d'indium en quantité constante dans les échantillons permet de mesurer une quelconque dérive instrumentale liée aux fluctuations de sensibilité de l'ICP-MS au cours de la séquence de mesures.

L'analyse d'une série d'échantillons dans un ICP-MS suit une méthode et une séquence préparée au préalable. La séquence est généralement construite de sorte à mesurer successivement l'alternance d'un blanc (solution de reprise), de standards mono- ou multi-élémentaires (de concentration élémentaire calibrée - CMS 1, 10 voire 25 ppb), et de cinq échantillons. La méthode d'analyse employée prend en compte notamment :

- ❖ La masse de référence des éléments mesurés successivement et leur durée d'intégration. Une analyse quantitative (blancs, caractérisation d'échantillons) nécessite un temps d'intégration plus long qu'une analyse semi-quantitative (rendement, calibration).
- ❖ L'activation ou non d'un mode avec cellule de collision (introduction ou non d'hélium). L'utilisation d'hélium permet de limiter les interférences de masse pour analyser des métaux faiblement concentrés (jusqu'au ppt), dans des matrices d'échantillons complexes.
- ❖ La vitesse d'aspiration de l'échantillon.
- ❖ Le temps de lavage de l'aiguille de pompage entre les échantillons.
- ❖ Le temps de stabilisation du signal avant acquisition des données.

La concentration impacte la qualité de la calibration par des standards et le mode d'analyse par l'ICP-MS (mode pulsé ou analogique, suivant le signal entrant, avec un étalonnage automatique, pour permettre de mesurer des signaux transitoires). Un unique mode d'acquisition est idéal pour calibrer au mieux l'analyse.

Les standards synthétiques permettent de convertir la quantité d'éléments mesurée en nombre de coups/seconde en une concentration en ppb dans le tube à ICP. Pour cela, nous nous appuyons sur une relation linéaire entre les signaux en coups/seconde mesurés dans les standards et blancs et leur concentration en ppb pour en déduire les concentrations dans les échantillons. Si le signal dérive au cours du temps (variation de la concentration en indium, ou celle des éléments dans les standards), la droite de calibration doit être restreinte à chaque groupe de cinq échantillons et standards. La calibration est alors basée sur les moyennes des deux mesures sur chaque standards, pondérées de leur proximité respective à l'échantillon à caractériser. Afin d'améliorer la précision des mesures, les signaux bruts des blancs sont moyennés de la même manière et cette moyenne est soustraite aux signaux bruts des standards et échantillons. La masse ou concentration effective de l'élément dans l'échantillon est finalement déduite en corrigeant du facteur de dilution. Sur les standards, l'erreur relative sur la concentration d'un élément est estimée à de 2 à 5 % pour les REE (2 s.d.).

2. TIMS

2.1. Le TIMS

Le spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS) est un appareil basé sur l'évaporation et l'ionisation d'un échantillon sous forme solide grâce à des filaments métalliques traversés par un courant (Figure 2.9). Il a été utilisé au cours de cette thèse pour mesurer les rapports isotopiques du cérium, du néodyme et du strontium.

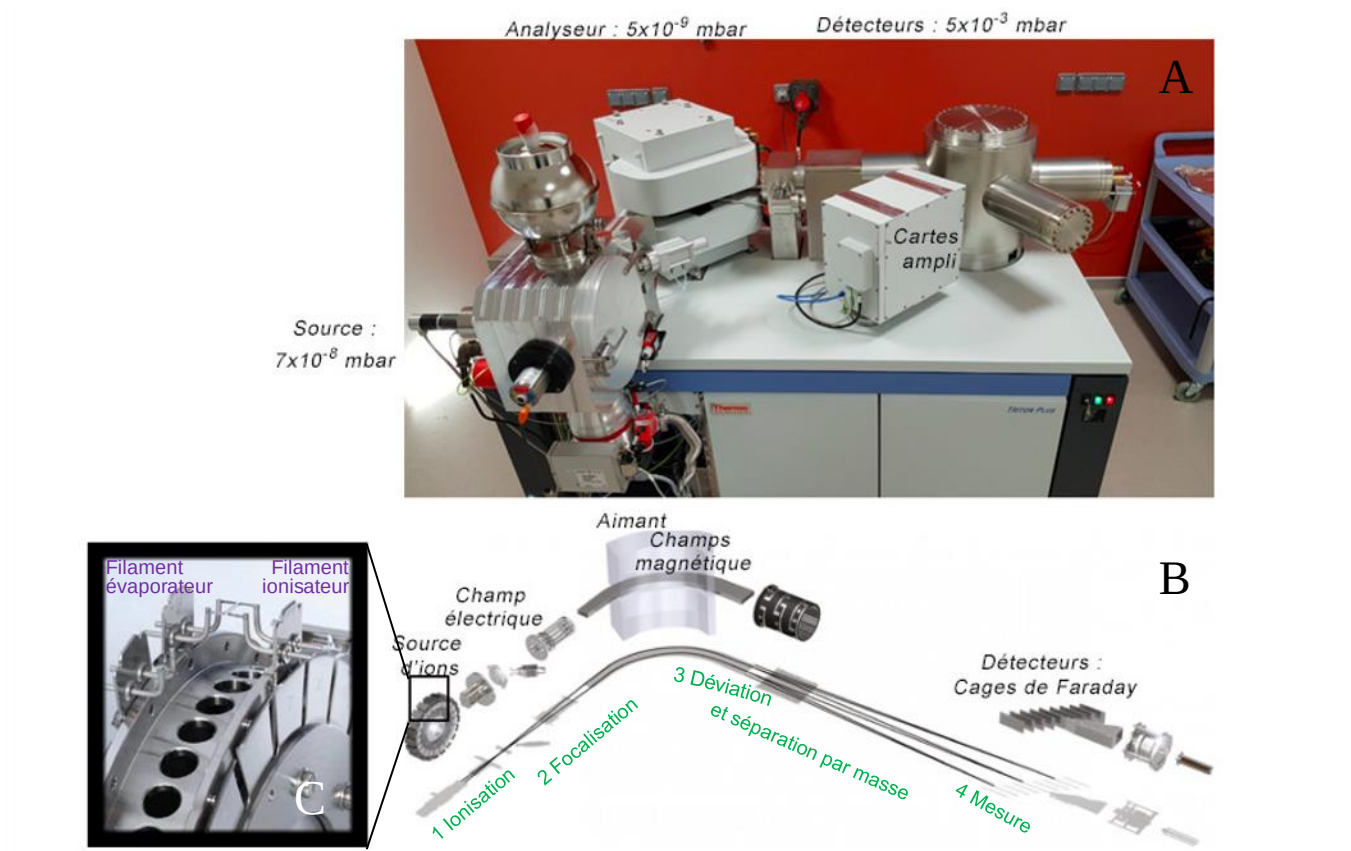


Figure 2.9: Photographies et schéma d'un spectromètre de masse à thermo-ionisation Triton Plus, Thermo-Fisher Scientific, modifiées d'après le site internet du laboratoire magmas et volcans (lmv.uca.fr) et de Thermo-Fisher Scientific (www.thermofisher.com). (A) photographie d'ensemble du TIMS Triton Plus au Laboratoire Magmas et Volcans. (B) Schéma de fonctionnement du TIMS. (C) Détail du barillet de la source, sur lequel peuvent être placés jusqu'à 21 échantillons, avec ici, une configuration en doubles filaments (filament évaporateur et filament ionisateur). A noter qu'une plaque métallique devrait les surplomber, et séparer chaque échantillon, pour éviter toute contamination. Cette plaque est ici absente pour la photographie.

L'échantillon est sous la forme d'un dépôt solide sur un filament métallique. Ses éléments doivent être évaporés et ionisés à haute température dans la source par un chauffage sous tension avant que les ions ainsi formés soient mis en mouvement vers les détecteurs. A partir de la source, un mouvement dans le sens des potentiels décroissants dirige les ions vers le détecteur. Le faisceau d'ions est concentré par un système de focalisation qui redresse le signal optiquement avant de le diriger vers l'analyseur en suivant un sens de potentiels décroissants. Les ions sont séparés, dans l'analyseur, suivant leur rapport masse/charge, grâce à la déviation de leur trajectoire, par le biais d'un champ magnétique perpendiculaire à la trajectoire de propagation du faisceau d'ions qui va la courber. Enfin, un système de détection permet de réceptionner et compter les ions de masses sélectionnées. Chaque détecteur est constitué d'une cage de Faraday faite d'une surface conductrice, typiquement en graphite, où viennent s'écraser les ions d'une certaine masse. Ils cèdent alors leur charge et produisent un courant électrique, mesuré grâce à la présence d'une résistance, de valeur connue, reliée aux détecteurs. Un rapport est la meilleure quantification de la composition que l'on puisse faire avec un tel appareil.

2.2. L'analyse des isotopes du cérium sur TIMS

Les premières études des rapports isotopiques du cérium ont utilisé le TIMS (Dickin, 1987b, 1987a; Makishima et al., 1987; Makishima and Nakamura, 1991; Makishima and Masuda, 1993). Le TIMS est le plus approprié pour mesurer les isotopes du cérium car il permet une ionisation sélective, comparativement au MC-ICP-MS qui ionise totalement. Une ionisation complète est plus efficace mais les interférences sont plus difficilement évitées que lorsque l'ionisation est sélective. Le TIMS permet d'obtenir la mesure du $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ la plus précise actuellement.

2.2.1. Perspective historique : la difficulté d'analyse des isotopes du cérium

Trois difficultés principales sont observées lors de l'analyse des isotopes du cérium : (1) les interférences isobariques dues au ^{138}Ba , (2) la faible abondance isotopique du ^{138}Ce face au ^{142}Ce et au ^{140}Ce et (3) l'effet de queue de pic du ^{140}Ce . Les interférences sont encore à ce jour gênantes malgré une chimie de séparation efficace. Le cérium est donc mesuré sous sa forme oxydée CeO^+ car le baryum divalent est difficile à transformer en oxyde et il existe une plus grande différence d'énergie d'ionisation entre CeO^+ et BaO^+ qu'entre Ce^+ et Ba^+ (Bellot et al., 2015; Willbold, 2007b).

1) Type de filament

Les premières analyses ont été produites dans une configuration triple filaments de rhénium (un filament évaporateur et deux filaments ionisateurs). Le rhénium offre l'analyse la plus stable des isotopes du cérium (Makishima et al., 1987 – test avec des filaments de Ta et Re-Ta). L'équilibre entre l'énergie d'évaporation et d'ionisation apportée par les différents filaments permet une émission des ions stable dans le temps, et maximise ainsi le temps d'acquisition et le signal mesuré (Shimizu et al., 1984 ; Tanaka et Masuda, 1982). Ce n'est qu'en 1991 que l'utilisation d'une configuration en double filaments de rhénium est suggérée comme une alternative efficace (Makishima and Nakamura, 1991).

2) Quantité de cérium, durée des analyses

La quantité de cérium nécessaire pour avoir une analyse optimale varie grandement depuis les années 1980. S'il a d'abord été nécessaire de déposer 5 à 10 μg de cérium sur un filament, cette quantité décroît considérablement autour de 1 μg dès les années 1990. La quantité nécessaire est corrélée à la durée d'analyse depuis 2-12 heures dans les années 1980-1990

jusqu'à 1-1.5 heures au cours des trois dernières années. Cette différence est aussi liée à la mise en place d'un système de détection multicollecteur statique, puis dynamique, au lieu de la monocollection des TIMS lors des premières études.

3) Oxydation du cérium, correction de l'oxygène

L'analyse des isotopes du cérium sous forme d'oxydes a été pratiquée dès les premières études de cette systématique. La principale difficulté d'utiliser l'oxygène est qu'il induit des interférences isobariques entre les différents isotopes de l'élément d'intérêt, à cause de ses trois isotopes qui sont ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O (99.757 %, 0.205 % et 0.038 % respectivement). Dès lors, il est nécessaire d'appliquer une correction sur les mesures des ions oxydes. Nakamura et al. (1984) ont d'abord proposé de baser leur correction sur les rapports naturels de l'oxygène. Néanmoins Xiao et al. (1994) considèrent que la correction d'oxygène entraîne un ajout d'erreur important et qu'elle est très dépendante de l'origine de l'oxygène utilisé pour oxyder l'échantillon. En effet, la source de l'oxygène utilisée varie d'une étude à l'autre et peut impacter la qualité de la correction du fractionnement de masse. D'une part, il a été observé que ce problème peut être fortement réduit grâce à une source d'oxygène gazeux enrichie en ^{16}O (99.99% de ^{16}O – baudruche ou bouteille). Dès lors, les interférences dues au ^{17}O sont réduites jusqu'à 6 fois et celles dues au ^{18}O jusqu'à 70 fois (Liu et al., 2000). Ce type d'analyse est très dépendant du flux d'oxygène, qui entraîne nécessairement une dégradation de la qualité du vide dans la source. D'autres auteurs privilégient donc l'utilisation d'acide phosphorique H_3PO_4 , déposé sur le filament évaporateur. L'émission est plus stable et la dégradation du vide est moindre (Makishima et al., 1987). D'autre part, une correction in-situ est la plus efficace, auquel cas il faut mesurer des masses supplémentaires avec ^{17}O et ^{18}O pour déterminer les rapports isotopiques de l'oxygène.

4) Effet de queue de pic

Nakamura et al. (1984) ont suggéré de surveiller le rapport isotopique $^{136}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ dont ils pensaient le pic du ^{136}Ce affecté par des interférences. Makishima et al. (1987) proposent qu'il s'agisse de l'effet d'une queue de pic du ^{140}Ce qui affecte les isotopes légers à faibles signaux.

Willbold (2007) a mesuré l'effet d'une émission intense des isotopes du cérium les uns par rapport aux autres. Des excès d'énergies se manifestent par une extension du pic du $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$, particulièrement abondant, essentiellement vers les plus faibles masses (Figure 2.10). Cet effet de queue de pic impacte largement les signaux mesurés pour le ^{136}Ce et le ^{138}Ce (métal et oxyde). Un moyen de corriger de cet effet est de mesurer des demi-masses entre les masses du

^{136}Ce , ^{138}Ce et ^{140}Ce . Il les mesure alternativement avec les masses du cérium, en six lignes d'acquisition. Après analyse, les signaux mesurés sur ces demi-masses servent alors à retracer la forme de la queue de pic, à en déduire les intensités des signaux qui affectent les mesures des isotopes ^{136}Ce et ^{138}Ce , puis à les corriger.

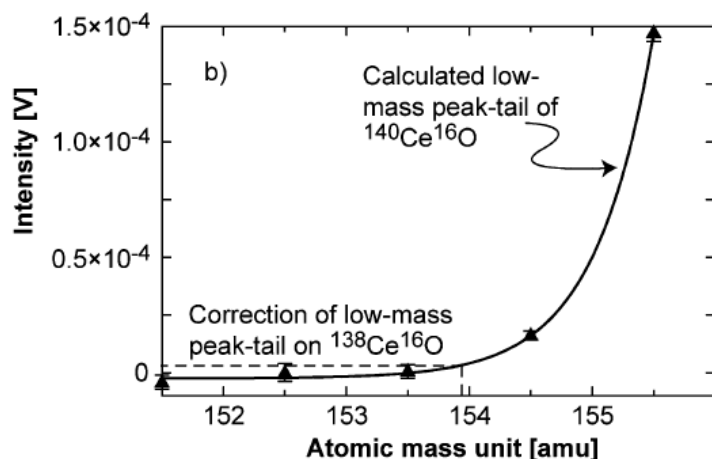


Figure 2.10: Effet de queue de pic influençant les signaux mesurés sur les faibles masses. Queue de pic due à l'oxyde $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ sur le $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$. Willbold, 2007 propose de calculer l'effet de queue de pic en déduisant son intensité à des masses intermédiaires telles que 151.5, 152.5, 153.5, 154.5 et 155.5. Une fois la forme de cette queue de pic déterminée, en interpolant son équation, il est alors possible de la soustraire au signal mesuré pour les isotopes de faibles masses du cérium.

5) Quelles masses mesurer ?

Généralement, les masses 152 à 158 du cérium sont mesurées (de $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ à $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$) pour permettre d'avoir le rapport d'intérêt $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$ ou $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ suivant les études) et le rapport d'isotopes stables pour corriger du fractionnement ($^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ou $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$). Dans le Tableau 2.2 sont reportés quelques rapports d'isotopes stables utilisés dans la littérature pour normaliser les données à un rapport de fractionnement de masse commun. Il est possible de voir que ces rapports influencent largement la valeur du rapport isotopique d'intérêt affichés dans les articles. Le $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ n'est souvent pas mesuré à cause de sa trop grande abondance en comparaison des autres isotopes. Pour une analyse optimale, il est souvent nécessaire d'atteindre un signal de 10 V sur la masse 158 ($^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$), ce qui implique que le signal mesuré sur la masse 156 ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$) est proche de 40 V. Or, la limite de saturation d'un détecteur dont la résistance est de $10^{11} \Omega$ est de 50 V. La mesure du $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ donne l'avantage d'obtenir une valeur de correction plus précise des rapports d'oxygène (avec $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ et $^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$) et du fractionnement de masse ($^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ plus grand et mieux mesuré que $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$).

Tableau 2.2: Quelques rapports isotopiques $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ utilisés pour la normalisation et la correction du fractionnement de masse et leur impact sur les rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$

Article	$^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ mesuré et corrigé selon le rapport $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ du papier en question	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ corrigé à $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$
Inghram et al.,	0.01743	0.02258	0.02210
Umemoto	0.01719	0.022885	0.022612
Nakamura et al.,	0.0168415	0.0225501	0.0225844
Makishima et al., 1987	0.016879	0.0225762	0.0225762
Dickin, 1987a	0.01720	0.02283	0.0225460
Shimizu et al., 1990	0.01688	0.0225775	0.0225775

Puis, des masses supplémentaires sont mesurées pour permettre les corrections d'oxygène, pour suivre les signaux d'éléments dont un isotope ou oxyde peut interférer avec le cérium et les demi-masses sont mesurées pour permettre la correction de l'effet de queue de pic. La configuration des cages et la méthode d'analyse varie ensuite beaucoup en fonction de ces masses d'intérêt et des possibilités techniques de l'appareil (Tableau 2.3 - Tableau 2.4).

Tableau 2.3: Principales configurations de cages reportées dans la littérature. Les masses affichées correspondent respectivement à 134 (^{134}Xe), 135 (^{135}Ba), 136 (^{136}Ce), 137 (^{137}Ba), 138 (^{138}Ce), 139 (^{139}La), 140 (^{140}Ce), 142 (^{142}Ce), 144 (^{144}Nd), 147 (Sm+), 149 (Sm+), 152 ($^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$), 154 ($^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$), 155 ($^{139}\text{La}^{16}\text{O}$), 156 ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$), 157 ($^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$, $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}$), 158 ($^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$), 161 ($^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}$). unité : a.m.u.

Référence	Cage de Faraday	Low 4	Low 3	Low 2	Low 1	Axial	High 1	High 2	High 3	High 4
Shimizu et al., 1984		/	/	152	153	154	155	157	158	162
Nakamura et al., 1984		147	149	152	154	155	156	157	158	161
Tanimizu et al., 2004	Ligne 1	/	/	-	-	152	154	156	158	160
	Ligne 2	/	/	-	152	154	156	158	160	-
	Ligne 3	/	/	152	154	156	158	160	-	-
Willbold, 2007	Ligne 1	/	/	/	152	154	158	160	/	/
	Ligne 2	/	/	/	149.5	151.5	155.5	157.5	/	/
	Ligne 3	/	/	/	150.5	152.5	156.5	158.5	/	/
	Ligne 4	/	/	/	151.5	153.5	157.5	159.5	/	/
	Ligne 5	/	/	/	152.5	154.5	158.5	160.5	/	/
	Ligne 6	/	/	/	153.5	155.5	159.5	161.5	/	/
Schnabel et al., 2017	Ligne 1	134	135	136	137	138	139	140	142	144
	Ligne 2	-	135.5	-	137.5	138.5	139.5	140.5	142.5	144.5
	Pour La	136	137	138(La)	139	140	142	144	146	147
Willig and Stracke, 2018	Ligne 1	/	151.9	153.9	154.9	155.9	157.9	158.9	159.9	/
	Ligne 2	/	152.4	154.4	155.4	156.4	158.4	159.4	160.4	/
	Ligne 3	/	151.4	153.4	154.4	155.4	157.4	158.4	159.4	/

La méthode utilisée et améliorée au cours de cette thèse est basée sur les travaux de Bellot et al. (2015) effectués eux aussi au laboratoire Magmas et Volcans sur un TIMS Triton. Ils ont amélioré les méthodes de dépôt avec H_3PO_4 et ont amélioré les méthodes de correction (oxygène, tailing, fractionnement de masse) pour une analyse multi-statique en deux lignes. La précision et la reproductibilité des mesures ont été améliorés jusqu'à obtenir une erreur interne deux fois meilleure que les analyses les plus précises dans Doucelance et al., 2014 dans le même laboratoire, ou encore dans Lee et al., 2010. Les développements effectués au cours de cette thèse ont été publiés dans l'article Bonnard et al., 2019 en annexe de cette thèse.

Les développements récents d'autres équipes sont explicités à la fin de cette partie.

Tableau 2.4: Erreurs analytiques et reproductibilité sur les standards observées lors des mesures des rapports isotopiques du cérium ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ou $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$), exprimées en ppm (erreur/rapport isotopique * 10000)

Article	2 se (relatif, ppm)	2 sd (relatif, ppm)	Nombre de cycles	Durée	Signal sur la masse 158 (V)	Masse de Ce (µg)	TIMS (ou MC-ICP-MS*)	Nombre de cages de faraday utilisées	Nombre de filaments Re
Tanaka and Masuda, 1982	180-400	50 (JMC 304)	400 (statique)	2 h	4 à 7	2-4	Micromass 30-54R	1	3
Shimizu et al., 1984	100-520	50 (JMC 304)				5	Micromass 54R	1	3
Makishima et al., 1987		60 (JMC 304)	300 (statique)	11-12 h	10	5	VG54-38	1	3
Dickin 1987a	45-90		1400-3100 (statique)				VG54E	1	3
Dickin 1987b	20-70		100x20 (statique)	8-10 h			VG54E	1	3
Dickin et al., 1987	40-80		100x20 (statique)	8-10 h	13	10-20	VG54E	1	3
Shimizu et al., 1990	40-75	44 (JMC 304)					VG54-38	1	3
Makishima and Nakamura, 1991	20	80 (JMC 304)	400 (semi-dynamique)	2 h	4-7	1	Finnigan MAT261	5	2
Shimizu et al., 1992	40-100	90 (JMC 304)					VG54-38	1	3
Makishima and Masuda, 1993	40	30 (CHUR)	400 (semi-dynamique)	2 h	>2	1	Finnigan MAT261	5	2
Makishima et al., 1993	25-170	80 (BCR-1)					Finnigan MAT261	5	2
Makishima and Masuda, 1994	20-80	50 (BCR-1)					Finnigan MAT261	5	2
Xiao et al., 1994 (Ce+)	500-900	1700-3000	(multi-statique)	150 min	0.3	20	VG354	5	1 (Ta)
Amakawa et al., 1996	20-30	13 (JMC 304)	(statique)	100 min	2-7	1-5	Finnigan MAT262	7	2
Shimizu et al., 1996	50-90	80 (JMC 304)					VG54-38	1	3
Tanimizu 2000	35-90		(dynamique)				VG Sector 54-30	7	3
Lee et al., 2001	50-130	80 (JMC 304)					VG54-38	1	3
Tanimizu and Tanaka 2002	50-130	115 (JMC 304)					VG Sector 54-30	7	3
Tanimizu et al., 2004	80	115 (JMC 304)	250 (dynamique)	4 h	0.8		VG Sector 54-30	7	3
Hayashi et al., 2004	40-210	151 (JMC 304)	250 (dynamique)	4 h	0.8		VG Sector 54-30	7	3
Tazoe et al., 2007	9-18	37 (JMC 304)	1200 (statique)	6 h	>1	1	Finnigan MAT262	7	2
Willbold 2007	15-22	22 (CeAMES)					ThermoElectron Triton	4	2
Tazoe et al., 2011	10-60	15 (JMC 304)	400-1000	2-5 h		1	Finnigan MAT262	7	2
Doucelance et al., 2014	9-31	44 (CeAMES)	24x15 (multi-statique)	2 h	10-12	1	Finnigan Triton	8	2
Bellot et al., 2015	12-45	40 (CeAMES)–38 (JMC 304)	24x15 (multi-statique)	2 h	10-12	1	Thermo Finnigan Triton	8	2
Schnabel et al., 2017	20-39	25 (CeAMES)	2x30 (statique)	10 min	30-35	0.15-0.6	Thermo Finnigan Neptune (*)	9	Solution
Willig and Stracke, 2018	5-20	33 (CeAMES)	150-300 (multi-statique)	1-1.5 h	20	1-1.5	Thermo Scientific Triton	7	2
Bellot et al., 2018	11-50	40 (CeAMES)–51 (JMC 304)	24x15 (multi-statique)	2 h	10-12	1	Thermo Finnigan Triton	8	2
Willig and Stracke 2019	8-37	30 (CeAMES)	150-300 (multi-statique)	1-1.5 h	20	1-1.5	Thermo Fischer Triton	7	2
Bonnand et al., 2019	8-11	30 (CeLMV)	27x20 (statique)	1.5 h	10-12	0.75-1	Thermo Scientific Triton Plus	9	2
Boyet et al., 2019	7-23	27 (CeLMV)	27x20 (statique)	1.5 h	10-12	0.75-1	Thermo Scientific Triton Plus	9	2
Israel et al., 2020	7-14	24 (CeLMV)	27x20 (statique)	1.5 h	10-12	0.75-1	Thermo Scientific Triton Plus	9	2

2.2.2. Préparation des échantillons pour l'analyse

Au cours de cette étude, nous utilisons des filaments de rhénium (CROSS, Alfa Aesar®– 0.150' × 0.030'' × 0.001'' soit 45.57 × 0.76 × 0.025 mm, purs à 99.99 %), soudés grâce à une matrice et une soudeuse Spot Welder, ThermoFischer Scientific®, sur un pied de filament préalablement microbillé (microbilles de silice) et nettoyé (eau ultra-pure et éthanol). Ils sont dégazés sous vide par chauffage sous tension par palier jusqu'à 4500 mA, pendant 250 minutes.

Le dépôt des échantillons sur le filament évaporateur comprend d'abord le dépôt de 1 µl d'H₃PO₄ 0.5 M puis de 2 µL d'échantillon contenant 1000 ng de Ce, repris en HCl 2.5 M. L'ensemble est évaporé quelques minutes sous un courant de 0.7 A. Puis l'H₃PO₄ est évaporé quelques secondes à 2.2 A. Une fine fumée blanche apparaît et peut s'accompagner d'un léger rougissement du filament. Le résidu solide contenant l'échantillon est transparent et centré sur le filament. Un résidu marron à noir peut résulter de la présence matière organique conservée en traces dans l'échantillon. Elle n'impacte pas significativement le signal émis mais peut être évitée par dissolution et évaporation préalable dans quelques gouttes d'HNO₃ concentré.

2.2.3. Configuration des cages de Faraday

Les TIMS Triton et Triton Plus possèdent neuf cages de Faraday (Figure 2.11). Chacune a une sensibilité différente, en fonction de la résistance associée et de l'état de vieillissement du revêtement conducteur de la cage. Avant toute analyse, nous mesurons les gains des amplificateurs (différence entre le signal envoyé et le signal mesuré par les détecteurs), qui seront ensuite corrigés des signaux mesurés. Le signal envoyé est de 3.33V, mesuré pendant 15 minutes, pour une configuration avec des résistances de 10¹¹ et 10¹² Ω, ou de 0.333 V, pendant 3 heures, pour une configuration avec des résistances de 10¹³ Ω. Les gains sur TIMS varient peu et ne sont vérifiés qu'une fois par jour.



Figure 2.11: Photographie des cages de Faraday d'un TIMS Triton (Thermo-Fischer Scientific) issue du site web de Thermo-Fischer Scientific (www.thermofisher.com).

Ces cages sont nommées L4, L3, L2, L1, C, H1, H2, H3, et H4, dans l'ordre croissant des masses réceptionnées. Seule la cage centrale est immobile. Quatre sont motorisées et les quatre autres sont reliées aux premières par un chevalet, définissant leur écart maximal. La mesure des ions est permise par : (1) Le champ magnétique, qui permet de définir quel ion est réceptionné dans la cage de référence. (2) La disposition des cages, dont l'écart entre elles définit l'écart entre les masses réceptionnées.

La méthode initialement utilisée au cours des travaux précurseurs et pour les premières analyses de cette thèse est basée sur une analyse spectrométrique multi-statique en deux lignes (Bellot et al., 2015a). Elle est adaptée pour une analyse sur le TIMS Triton et le Triton Plus en utilisant huit cages de Faraday associées à des résistances de $10^{11} \Omega$. Le Tableau 2.5 présente l'ensemble des mono-oxydes pouvant être mesurés avec la configuration utilisée pour une acquisition en deux lignes de mesure. La seconde ligne correspond à une déviation du champ magnétique de l'équivalent d'une demi-masse au cours d'une même acquisition.

Tableau 2.5: Configuration des cages et résistances associées pour une analyse des isotopes du cérium en deux lignes de mesure sur TIMS Triton (Bellot et al., 2015a) et en une ligne de mesure sur TIMS Triton Plus (Bonnand et al., 2019). Sont reportées les masses mesurées dans chaque cage ainsi que les interférences potentielles. En rouge sont mis en évidence les oxydes de cérium et en gras les signaux principaux mesurés.

Cage de	Faraday	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
	Configuration	1	-	2 lignes	multi-	statique				
	Résistance (Ω)	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}
Main	Masse mesurée	150	152	153	154	155	158	159	160	
	Oxyde associé	$^{132}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{134}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{135}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{136}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{137}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$	$^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}$	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$	
		$^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$	$^{135}\text{Ba}^{17}\text{O}$	$^{136}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{136}\text{Ce}^{18}\text{O}$	$^{138}\text{Ba}^{17}\text{O}$	$^{141}\text{Pr}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{143}\text{Nd}^{17}\text{O}$	
			$^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{136}\text{Ba}^{17}\text{O}$	$^{138}\text{La}^{16}\text{O}$	$^{138}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{142}\text{Nd}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$	
				$^{137}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{138}\text{La}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$		$^{142}\text{Nd}^{18}\text{O}$	
					$^{137}\text{Ba}^{17}\text{O}$	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}$				
					$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$					
Ligne 1	Demi-masse		152.5	153.5	154.5					
	Configuration	2	-	une ligne	statique					
	Résistance (Ω)	10^{13}	10^{11}	10^{13}	10^{13}	10^{12}	10^{13}	10^{11}	10^{11}	10^{11}
Main	Masse mesurée	150	152	152.5	153.5	155	154.5	157	158	160
	Oxyde associé	$^{132}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{134}\text{Ba}^{18}\text{O}$			$^{136}\text{Ba}^{18}\text{O}$		$^{140}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$
		$^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$	$^{135}\text{Ba}^{17}\text{O}$			$^{137}\text{Ba}^{17}\text{O}$		$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$	$^{141}\text{Pr}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Nd}^{18}\text{O}$
			$^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$			$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$			$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{143}\text{Nd}^{17}\text{O}$
						$^{138}\text{La}^{16}\text{O}$			$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$
						$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$				

La nouveauté exploitée dans cette thèse est de mesurer les masses et demi-masses en une seule ligne grâce à la nouvelle génération de TIMS Triton Plus incluant des cartes ampli avec différentes résistances (Tableau 2.5). Ces cartes sont associables à gré avec les différentes cages de Faraday par une matrice. Les résistances ont des valeurs de 10^{11} , 10^{12} et $10^{13} \Omega$, permettant de mesurer de façon optimisée des signaux de l'ordre de 10, 1 et 0.1 V respectivement. Les nouvelles résistances de $10^{13} \Omega$ permettent de mesurer précisément des signaux de 0.5 à 200 mV. Elles sont adaptées pour l'étude d'éléments présentant un isotope de très faible abondance, des interférences de masse à corriger, en trace dans l'échantillon, ou encore pour des échantillons très pauvres en l'élément d'intérêt. Dans le cadre de cette étude, ces résistances sont affectées à la mesure des demi-masses et de l'interférence en oxyde de baryum.

Le point négatif de cette configuration de cage est que l'on ne mesure pas le signal des isotopes majeurs du baryum et du lanthane mais uniquement le $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$.

2.2.4. L'acquisition des données

L'analyse des isotopes du cérium d'un échantillon nécessite un chauffage lent des filaments pendant 15 à 40 minutes, permettant de limiter le fractionnement de masse induit par des trop grandes température et vitesse d'évaporation. Le filament ionisateur est chauffé sous une tension entre 3800 et 4200 mA tandis que le filament évaporateur est chauffé sous une tension entre 800 et 1400 mA. Ces conditions se traduisent par une température d'environ 1650 à 1750 °C (pyromètre optique). Lorsque le signal atteint environ 10 V pour le faisceau de $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$, le signal est optimal pour une mesure précise du $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ qui est huit fois moins abondant.

L'analyse consiste en l'intégration de cycles de 8.4 secondes de mesure. Un bloc de mesures regroupe 15 à 20 cycles. Entre chaque bloc, le bruit de fond est mesuré, par déviation du faisceau en x, pendant 55 secondes (15 s de stabilisation + 40 s de mesure de la baseline). Le signal est focalisé (extraction droite et gauche, condenseur, symétrie en x et focalisation en z) au début du premier bloc puis tous les huit blocs. Le zoom optique du TIMS est désactivé dans le cas des analyses du cérium.

L'acquisition comporte 24 blocs de 15 cycles donc 360 mesures pour une analyse en deux lignes (2h30) et 27 blocs de 20 cycles, soit 540 cycles pour une analyse en une ligne (2h).

2.2.5. Dépouillement et corrections des mesures

L'interface logicielle du TIMS permet d'obtenir les mesures de signaux ainsi qu'une moyenne des rapports isotopiques mesurés, prenant en compte les corrections internes appliquées par le logiciel (fractionnement de masse, gains, ...). Dans le cas de l'analyse du cérium, des corrections supplémentaires sont nécessaires : fractionnement de masse des isotopes de l'oxygène et du cérium et effet de queue de pic dû au $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$.

2.2.5.1. Correction de la queue de pic du $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$

La première étape de correction supplémentaire est la correction de la queue de pic, ou tailing. Ce signal résiduel a une intensité décroissante en fonction de l'éloignement au ^{140}Ce , assimilable à une fonction exponentielle. Nous utilisons alors les signaux mesurés sur les masses 152.5, 153.5 et 154.5 (acquisition en une ligne) ou sur les masses 151.5, 152.5 et 154.5 (acquisition en deux lignes) afin de définir la forme de la queue de pic et soustraire son signal à celui des oxydes de cérium mesurés (équations 1 à 12).

D'abord, nous définissons les paramètres A et B à partir des intensités mesurées aux demi-masses et des masses correspondantes :

$$A = \log \left(\frac{I_{154.5}}{I_{153.5}} \right) / \frac{m_{154.5}}{m_{153.5}} \quad \text{Eq. 1}$$

Où I est l'intensité mesurée et m est la masse de l'ion considéré

$$B = \frac{I_{154.5}}{e^{A \times m_{154.5}}} \quad \text{Eq. 2}$$

Puis nous calculons la valeur du signal résiduel dû à la queue de pic du $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ et nous le soustrayons au signal mesuré de l'oxyde de cérium :

$$\begin{aligned} I_{136\text{Ce}16\text{O},TC} &= I_{136\text{Ce}16\text{O}} - B \times e^{A \times m_{136\text{Ce}16\text{O}}} \\ \text{et} \\ I_{138\text{Ce}16\text{O},TC} &= I_{138\text{Ce}16\text{O}} - B \times e^{A \times m_{138\text{Ce}16\text{O}}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3}$$

$I_{136\text{Ce}16\text{O},TC}$ et $I_{138\text{Ce}16\text{O},TC}$ sont alors les intensités des signaux des oxydes de cérium corrigées de l'effet de queue de pic. Ce signal est normalisé à un signal de 10 V de $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$:

$$C = \ln \left(\frac{\text{moyenne}(I_{154.5,10V})}{\text{moyenne}(I_{152.5,10V})} \right) / (m_{154.5} - m_{152.5}) \quad \text{Eq. 4}$$

puis

$$D = \frac{\text{moyenne}(I_{154.5,10V})}{e^{D \times m_{154.5}}} \quad \text{Eq. 5}$$

Auquel cas l'intensité corrigée de la queue de pic comparée à la moyenne (I_{TCM}) prend la forme :

$$\begin{aligned} I_{136\text{Ce}16\text{O},TCM} &= I_{136\text{Ce}16\text{O}} - \left(\frac{D \times e^{C \times m_{136\text{Ce}16\text{O}}}}{10} \times I_{142\text{Ce}16\text{O}} \right) \\ \text{et} \\ I_{138\text{Ce}16\text{O},TCM} &= I_{138\text{Ce}16\text{O}} - \left(\frac{D \times e^{C \times m_{138\text{Ce}16\text{O}}}}{10} \times I_{142\text{Ce}16\text{O}} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 6}$$

Soit l'intensité de l'ion normalisée à 10 V de $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ ($I_{TCM,10V}$):

$$\begin{aligned} I_{136\text{Ce}16\text{O},TCM,10V} &= \frac{D \times e^{C \times m_{136\text{Ce}16\text{O}}}}{10} \times I_{142\text{Ce}16\text{O}} \\ \text{et} \\ I_{138\text{Ce}16\text{O},TCM,10V} &= \frac{D \times e^{C \times m_{138\text{Ce}16\text{O}}}}{10} \times I_{142\text{Ce}16\text{O}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 7}$$

Ces intensités corrigées ($I_{TCM,10V}$) sont ensuite intégrées dans les calculs de correction du fractionnement de masse du cérium et de l'oxygène.

2.2.5.2. La correction du fractionnement de masse des oxydes de cérium

Le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est mesuré tout au long de l'acquisition de sorte de définir son fractionnement au cours de l'acquisition et d'appliquer une correction aux rapports isotopiques du cérium. La correction du fractionnement de masse de l'oxygène et du cérium sur les signaux de $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ et de $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ prend la forme :

$$I_{138\text{Ce}16\text{O},MF} = I_{138\text{Ce}16\text{O},TCM,10V} - I_{136\text{Ce}16\text{O},TCM,10V} \times \frac{R_{18\text{O}}}{R_{16\text{O}}Th} \quad \text{Eq. 8}$$

Avec $\frac{R_{18\text{O}}}{R_{16\text{O}}Th} = 0.00213$. En prenant en compte :

$$I_{142Ce16O,MF} = I_{142Ce16O,TCM,10V} - I_{142Ce18O} \times \frac{R_{140Ce}}{142Ce_{Th}} \quad Eq. 9$$

Avec $\frac{R_{140Ce}}{142Ce_{Th}} = 7.94412$, reporté dans Bonnard et al., 2019 (7.94416 ± 0.00023 pour Ce_{AMES} et 7.94297 ± 0.00018 pour Ce_{LMV}). Et I_{MF} correspond à l'intensité du signal corrigée du fractionnement de masse et R_{Th} correspond au rapport isotopique théorique.

Ainsi, des rapports isotopiques $^{136}Ce/^{142}Ce$ et $^{138}Ce/^{142}Ce$ peuvent avoir une première valeur, corrigée du fractionnement de l'oxygène. Ils sont utiles pour estimer le fractionnement de masse des isotopes du cérium, en comparant le rapport $^{136}Ce/^{142}Ce$ mesuré avec le rapport théorique reporté dans la littérature et considéré comme constant dans la nature. Cette comparaison est exprimée sous la forme du beta :

$$beta = \ln \left(\frac{\frac{R_{136Ce}}{142Ce_{Th}}}{\frac{R_{136Ce}}{142Ce_{NC}}} \right) / \ln \left(\frac{m_{136Ce16O}}{m_{142Ce16O}} \right) \quad Eq. 10$$

Avec $\frac{R_{136Ce}}{142Ce_{Th}} = 0.01688$ (Makishima et al., 1987)

Où R_{NC} correspond au rapport isotopique, corrigé du fractionnement de l'oxygène mais non corrigé du fractionnement de masse du cérium.

$$\frac{R_{142Ce18O}}{136Ce16O_{MF}} = \left(\frac{I_{142Ce18O}}{I_{136Ce16O,TCM,10V}} \times \frac{m_{142Ce18O}}{m_{136Ce16O}} \right)^{beta} \quad Eq. 11$$

$$\frac{R_{18O}}{16O_{MF}} = \frac{R_{142Ce18O}}{136Ce16O_{MF}} \times \frac{R_{136Ce}}{142Ce_{Th}} \quad Eq. 12$$

2.2.5.3. Identifier la validité d'un résultat

La représentation graphique est la meilleure façon de juger de la validité d'une analyse :

- (1) L'évolution du rapport de fractionnement de masse au cours de l'analyse est un paramètre observable dès l'acquisition. Le $^{136}Ce/^{142}Ce$ (0.0166 à 0.0164) et le paramètre beta résultant décroissent de façon régulière tout au long de l'analyse.
- (2) L'évolution de la moyenne glissée du rapport $^{138}Ce/^{142}Ce$ ou $\epsilon^{138}Ce$ doit atteindre un plateau, en fin d'acquisition (Figure 2.12 – cas 1).

Si la moyenne glissée ou le beta chute ou augmente brusquement, les derniers blocs de mesures sont supprimés. Cela peut être dû à : (1) la présence d'une interférence (Ba - cas 2 et 3), qui, si elle devient suffisamment significative, peut affecter les rapports isotopiques du cérium, ou (2) à une trop faible quantité de Ce sur le filament et le signal devient trop faible pour être mesuré de façon efficace (en-dessous de 3 V de signal - cas 3 à partir du cycle 300).

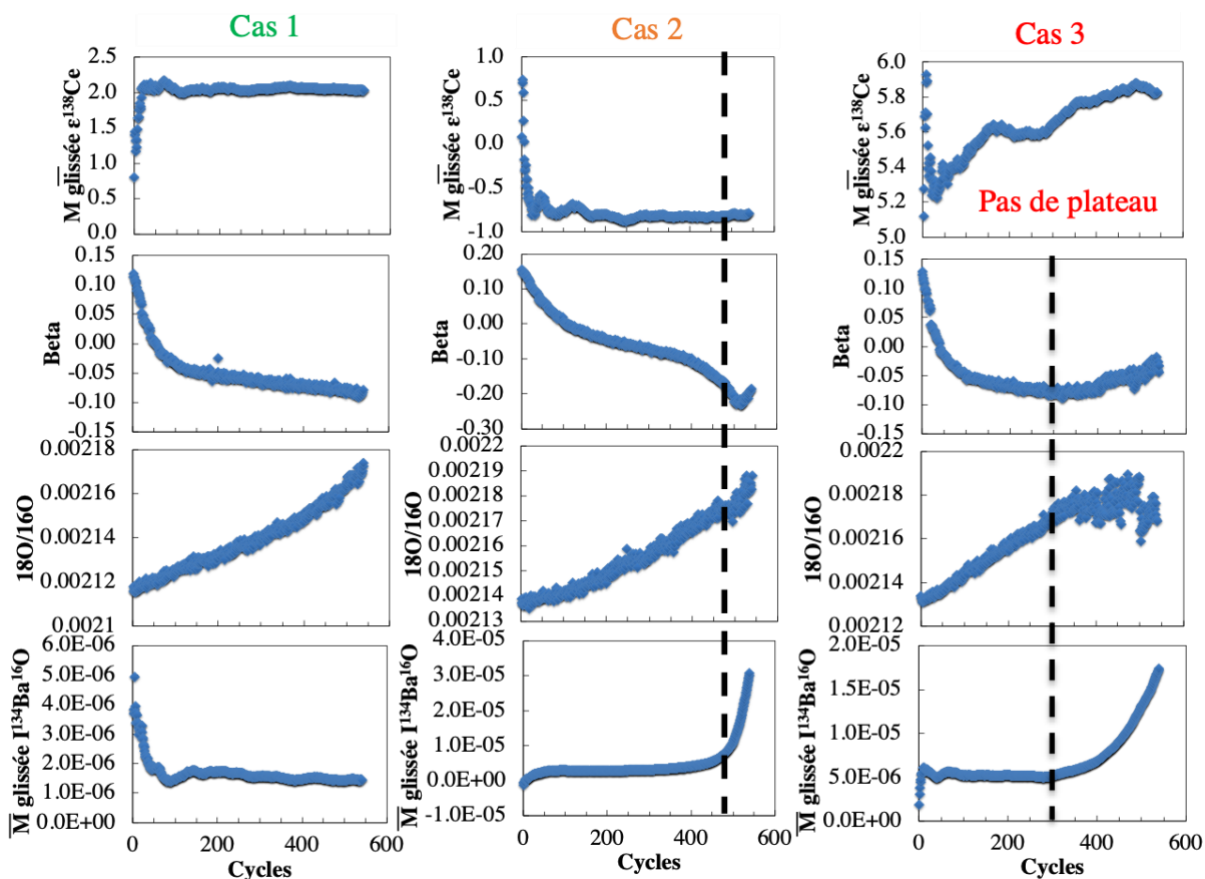


Figure 2.12: Paramètres principaux observés pour juger de la validité d'une analyse des rapports isotopiques du cérium : la moyenne glissée du rapport $\epsilon^{138}\text{Ce}$ doit atteindre un plateau, le beta doit être constamment décroissant, le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ doit être constamment croissant et la moyenne glissée de l'intensité du $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$ doit rester inférieure à 1×10^{-5} . L'augmentation de l'intensité du $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$ peut être corrélée à une augmentation du beta et une déstabilisation du plateau sur la moyenne glissée du rapport $\epsilon^{138}\text{Ce}$. Trois cas sont représentés : le cas 1 est une acquisition valide ; le cas 2 nécessite un ajustement en excluant les 80 derniers cycles à cause de l'augmentation importante de l'intensité du $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$ corrélée à une augmentation du beta. On note néanmoins que cela ne semble pas affecter significativement le rapport $\epsilon^{138}\text{Ce}$. Le cas 3 est une acquisition avec émission de baryum et associée à une chute du signal des oxydes de cérium jusqu'à 2 V au cycle 400. Le beta augmente lentement dès le cycle 300. Sur le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, cela se traduit par une large dispersion des points dès le cycle 300. Le rapport $\epsilon^{138}\text{Ce}$ n'atteint pas de plateau net.

Les interférences dues au baryum sont très pénalisantes pour les analyses des isotopes du cérium. Contrairement à de nombreuses analyses isotopiques au TIMS, pour lesquelles la correction d'interférences isobariques est possible dès lors que les interférences ne dépassent pas certains seuils et obéissent à des lois bien connues, les interférences sont beaucoup plus difficiles à résoudre dans le cas du cérium. La plupart des auteurs qui s'intéressent au cérium n'évoquent pas d'effet de la contamination en baryum sur leurs analyses. Seule une chimie de séparation du cérium parfaite doit permettre une absence totale d'interférences lors de l'analyse spectrométrique. Willbold (2007) évoque une correction des interférences isobariques en faisant intervenir la mesure de plusieurs masses d'isotopes stables du baryum pour corriger le rapport d'éléments stables du cérium. Dans le cadre de nos analyses, seule la masse 150 est mesurée

($^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$) pour une analyse en une ligne. Certaines de nos analyses ont mis en évidence des signaux non négligeables de BaO, qui provenaient :

- (1) D'une séparation chimique insuffisante pour éliminer le baryum de l'échantillon.
- (2) Du filament évaporateur. Suivant ses propriétés de pureté et son épaisseur, le dégazage peut ne pas suffire à éliminer des éléments interférents.

Dans ces cas, le signal de $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$ peut augmenter au cours de l'analyse (Figure 2.12). Le ^{134}Ba représente seulement 2.4 % du baryum - Tableau 2.6) et le ^{138}Ba est 30 fois plus important. Pour un signal de $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$ atteignant 1 % de celui de la masse 154, la contribution du $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$ sur la masse 152 est très importante par rapport au $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ (30 ‰). Donc, pour 10 V de $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$, une contribution de 5×10^{-5} V de $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$ modifie significativement le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, jusqu'à 30 ppm (0.3ε).

Tableau 2.6: Isotopes du baryum et les abondances relatives correspondantes exprimées en pourcent, arrondies à la troisième décimale (Meija et al., 2016).

Masse du Ba	130	132	134	135	136	137	138
Abondance relative (%)	0.106	0.101	2.417	6.592	7.853	11.232	71.699

La seule méthode efficace lors de l'apparition d'un signal significatif sur la masse 150 est de déterminer un seuil maximal pour lequel les rapports isotopiques du cérium sont peu affectés. Il peut varier suivant le déroulement de l'acquisition. Il est établi à partir du beta et des moyennes glissées de l'intensité mesurée sur la masse 150 et du rapport isotopique $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, après corrections. Ce seuil est atteint dès que le paramètre beta et le rapport isotopique ont une évolution anormale (chute ou augmentation brusque). Dans le cas 3 de la Figure 2.12, le beta et le rapport isotopique apparaissent affectés par l'émission de baryum. L'augmentation du beta traduit une inversion de la tendance d'évolution du rapport lourd/léger. Cela peut être interprété comme une augmentation du signal mesuré sur la masse 152 ($^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ et $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}$). Dans le même temps, le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ augmente (émission de $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$). L'émission d'une telle interférence s'accompagne d'une chute du signal de l'oxyde de cérium, et ce malgré une augmentation de la tension parcourant les filaments. L'émission de baryum, et son effet sur l'analyse, n'a pas de lien clair avec la quantité de Ce déposée sur le filament.

Les données sont aussi jugées à partir des erreurs internes et de la reproductibilité. Au cours de cette thèse, les erreurs internes des compositions isotopiques mesurées sont restées stables à 0.0000002 (2 s.e. - 10 ppm) pour des analyses en une ligne. La reproductibilité a été mesurée sur des standards synthétiques Ce_{LMV} et des standards roches BCR-2 et BHVO-2. Le standard Ce_{LMV} a été mesuré très régulièrement, tous les trois échantillons, menant à un total de 62

acquisitions réparties sur six sessions d'analyses (Figure 2.13). Sa reproductibilité sur le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sur trois ans est de 0.0000007 (2 s.d. – 30 ppm). Cette reproductibilité est relativement proche de celle associée à chaque session individuelle (de 12 à 30 ppm – 15 à 60 jours). La détérioration des cages se traduit ici par une relative augmentation du rapport isotopique mesuré sur le standard tandis qu'il diminue brusquement après leur changement. Les standards roches ont de plus larges erreurs de reproductibilité (20-40 ppm).

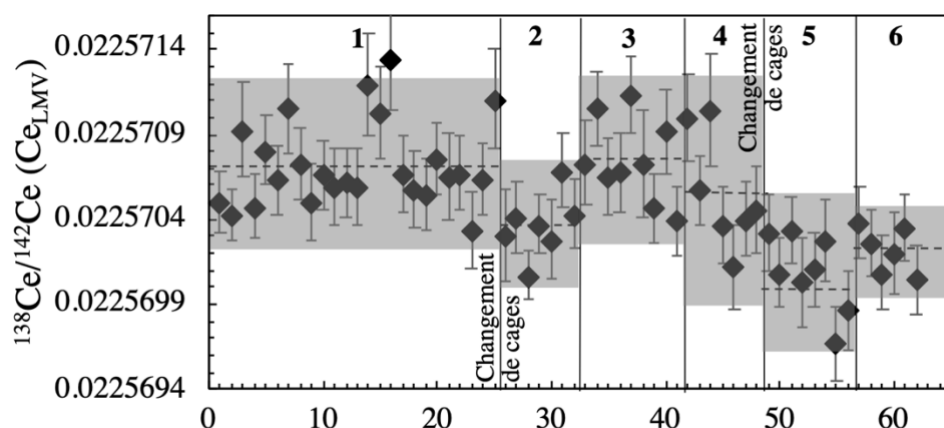


Figure 2.13: Composition isotopique mesurée pour le standard CeLMV tout au long de la thèse (six sessions). La moyenne sur chaque session est représentée par une ligne pointillée et la reproductibilité (2 s.d.) par une zone grisée. L'erreur analytique mesurée pour chaque acquisition (2 s.e.) est affichée sous forme de barres d'erreur.

L'écart de composition isotopique du cérium entre sa valeur initiale et celle après correction de la queue de pic est elle aussi quantifiée, sous la forme d'un $\Delta\epsilon\text{Ce}$. Au cours de cette thèse, la correction de la queue de pic prend pour valeur $\Delta\epsilon\text{Ce} = 0.8 \pm 0.2$ (2 s.d.), tandis que d'une session à l'autre, elle varie de 0.7 à 1 ± 0.1 (2 s.d. - Figure 2.14). Cela correspond alors à une correction significative du rapport isotopique de 70 à 100 ppm, qui peut impacter les interprétations. Une mesure régulière des demi-masses pour corriger de cet effet est nécessaire.

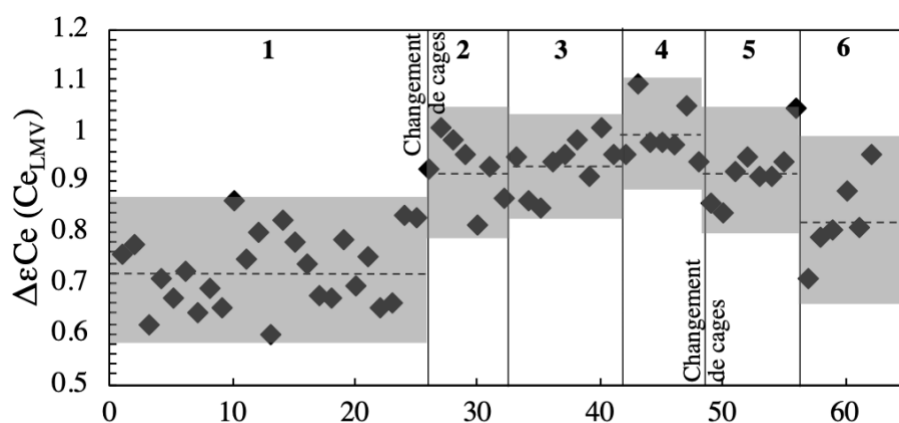


Figure 2.14: Valeur de la correction de l'effet de queue de pic appliquée sur les standards CeLMV tout au long de la thèse (six sessions). Elle est exprimée ici en notation $\Delta\epsilon\text{Ce}$ (écart de valeur sur un rapport ϵCe , normalisé au CHUR de Israel et al., 2020 – $\epsilon\text{Ce} = \epsilon\text{Ce}_{\text{initial}} - \Delta\epsilon\text{Ce}$).

2.2.6. Développements contemporains de cette thèse

Willig and Stracke (2018) ont exploré de nouvelles manières de corriger l'effet de queue de pic du $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$, en incluant des résistances de 10^{10} , 10^{11} et $10^{12} \Omega$ au lieu de résistances de $10^{11} \Omega$ uniquement. Le détecteur de la cage de Faraday associé à une résistance de $10^{10} \Omega$ peut donc mesurer une intensité élevée tout en mesurant précisément des intensités faibles pour celles de résistance de 10^{11} et $10^{12} \Omega$. Il s'agit donc de la première méthode qui envisage d'analyser de façon durable le signal du $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$, et ainsi permet de déterminer une valeur précise du rapport $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 7.94319 \pm 2$. Ils considèrent tout de même que l'utilisation d'un rapport $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ constant, et donc ne pas mesurer l'intensité du signal de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$, est une méthode beaucoup plus viable afin d'éviter une dégradation précipitée des cages de Faraday. Ils obtiennent finalement une reproductibilité sur la composition isotopique en cérium similaire à celle publiée dans (Bonnand et al., 2019).

Au même moment, Schnabel et al. (2017) ont développé une nouvelle méthode d'analyse des isotopes du cérium par MC-ICP-MS couplée à une chimie similaire à celle produite par Bellot et al. (2015) et Tazoe et al. (2007). L'avantage réel d'une telle acquisition est qu'elle nécessite de travailler avec des quantités de cérium très faibles et que le temps d'analyse par échantillon est réduit à 10 minutes. La méthode ne présente qu'une seule ligne d'acquisition, avec et sans la mesure du ^{140}Ce , avec une mesure des signaux des demi-masses qu'au début et à la fin de l'acquisition. Ils justifient ce choix par l'observation d'une plus grande stabilité du vide au sein du MC-ICP-MS par rapport au TIMS. Ils ont également développé la mesure de la concentration du lanthane et du cérium par dilution isotopique. Cette dernière n'avait pas été décrite jusque-là, bien qu'utilisée déjà par Makishima et Masuda (1993).

2.3. L'analyse des isotopes du néodyme sur TIMS

Pour toutes les méthodes, nous travaillons en double filaments de rhénium avec dépôt de 0.5 µl d'H₃PO₄ 3 M et 2 µl de néodyme (250 à 750 ng) repris en HCl 2.5 M. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer les isotopes du néodyme : l'analyse en une ligne, en deux lignes et en quatre lignes. La précision d'analyse s'accroît avec la complexité de l'analyse. Le détail des configurations utilisées est donné dans le Tableau 2.7.

La configuration des cages employée dans la méthode d'analyse en une ligne est la plus courante pour mesurer le rapport isotopique ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd et la plus rapide (1h30). L'acquisition est constituée de 18 blocs de 10 cycles d'intégration sur 8.4 secondes. Chaque bloc est précédé de la mesure du bruit de fond intégré sur 50 secondes (40 s de mesure + 10 s de stabilisation) pour les analyses statiques. La rotation des amplis entre chaque bloc permet de se soustraire à l'effet des gains en mesurant les isotopes sur chacun des neufs amplis deux fois. Le signal est focalisé et centré tous les six blocs. Le rapport de référence du fractionnement de masse est le rapport ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219.

Tableau 2.7: Configuration des cages et résistances associées pour une analyse des isotopes du néodyme sur TIMS Triton et TIMS Triton Plus en une ligne, deux lignes et quatre lignes. Sont reportées les masses mesurées dans chaque cage ainsi que les interférences potentielles. En rouge sont mis en évidence les isotopes du néodyme et en gras les isotopes d'intérêt pour chaque cage.

Cage de	Faraday	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
	Résistance (Ω)	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹
	Configuration 1 – une ligne statique									
	Masse mesurée	141	142	143	144	145	146	147	148	150
	Isotope associé	¹⁴¹ Pr	¹⁴² Nd ¹⁴² Ce	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd ¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Nd ¹⁴⁸ Sm	¹⁵⁰ Nd ¹⁵⁰ Sm
	Configuration 2 – dynamique 2 lignes									
Main	Masse mesurée	140	142	143	144	145	146	147	148	150
	Isotope associé	¹⁴⁰ Ce	¹⁴² Nd ¹⁴² Ce	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd ¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Nd ¹⁴⁸ Sm	¹⁵⁰ Nd ¹⁵⁰ Sm
Ligne 1	Masse mesurée	138	140	141	142	143	144	145	146	148
	Isotope associé	¹³⁸ Ba ¹³⁸ Ce	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴² Nd ¹⁴² Ce	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd ¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁴ Nd
	Configuration 3 – dynamique 4 lignes									
Ligne 1	Masse mesurée	139	140	141	142	143	144	145	146	148
	Isotope associé	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴² Nd ¹⁴² Ce	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd ¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁴ Nd
Main	Masse mesurée	141	142	143	144	145	146	147	148	150
	Isotope associé	¹⁴¹ Pr	¹⁴² Nd ¹⁴² Ce	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd ¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Nd ¹⁴⁸ Sm	¹⁵⁰ Nd ¹⁵⁰ Sm
Ligne 3	Masse mesurée	140	141	142	143	144	145	146	147	149
	Isotope associé	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴² Nd ¹⁴² Ce	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd ¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁹ Sm
Ligne 4	Masse mesurée	142	143	144	145	146	147	148	149	
	Isotope associé	¹⁴² Nd ¹⁴² Ce	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd ¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Nd ¹⁴⁸ Sm	¹⁴⁷ Sm	

La méthode en deux lignes utilise la déviation du faisceau d'ions, de l'équivalent de deux unités de masse (masse 143 sur la cage centrale), pour mesurer les isotopes du néodyme, et certains isotopes du samarium, du cérium et du praséodyme (correction des interférences). Une telle méthode permet surtout de mesurer sur deux cages différentes le signal dû au ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd et ^{148}Nd , et donc de multiplier par deux le nombre de mesures à chaque cycle. Le ^{150}Nd est uniquement mesuré une fois par cycle. Une telle analyse dure environ 4 heures pour 27 blocs de 20 cycles d'intégration sur 8.4 secondes. Chaque bloc est précédé de la mesure du bruit de fond intégré sur 70 secondes (60 s de mesure + 10 s de stabilisation) pour les analyses dynamiques. Enfin, la méthode en quatre lignes permet d'obtenir les données les plus précises (Garçon et al., 2018) grâce à l'analyse de tous les isotopes du néodyme plusieurs fois par cycle, dans différentes cages. Cette méthode est la plus coûteuse en temps et en quantité d'échantillon, avec une durée de 8h pour 18 blocs de 30 cycles pour 750 ng de néodyme.

Les erreurs analytiques et la reproductibilité mesurées sur le standard synthétique JNdi-1 au cours de cette thèse sont représentées dans la Figure 2.15. Les analyses en une ligne d'acquisition et 180 cycles sont les moins précises (7 ppm (2 s.e.) et 6 ppm (2 s.d.) sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - 4 ppm (2 s.e.) et 15 ppm (2 s.d.) pour le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$). Le gain de précision est flagrant pour les analyses en 2 lignes puis 4 lignes sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (3 ppm et 1 ppm (2 s.e.) ; 5 ppm et 2 ppm (2 s.d.), respectivement). Il est moins flagrant avec le $\mu^{142}\text{Nd}$ où la précision augmente (3 pm à 2 ppm) suivant la méthode mais la reproductibilité est similaire entre les méthodes 2 lignes et 4 lignes (5 ppm 2 s.d.).

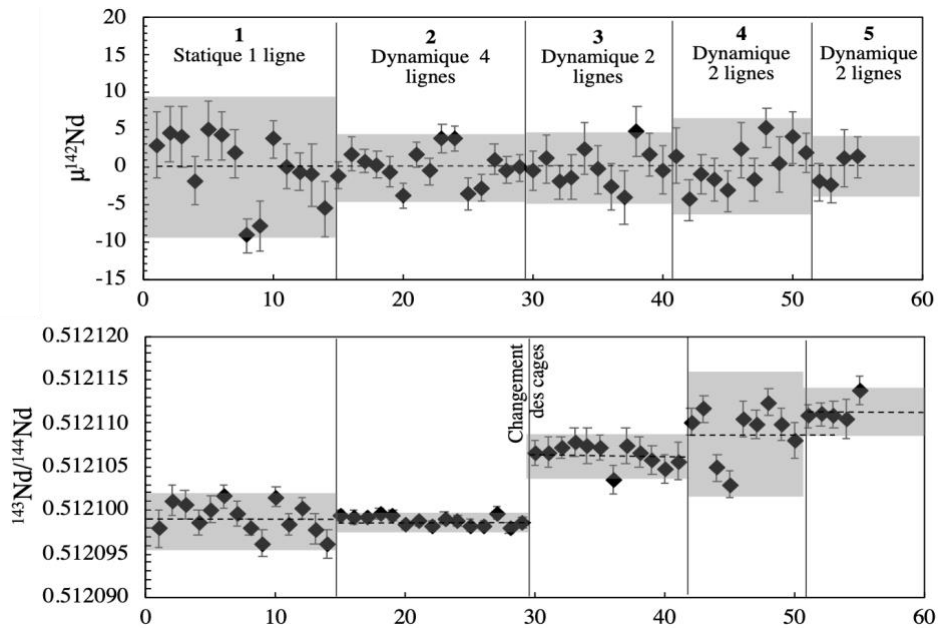


Figure 2.15: Compositions isotopiques $\mu^{142}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du standard JNdi-1 mesurés au cours de cette thèse, pendant cinq sessions distinctes ($n = 55$). La notation μ correspond à une normalisation à la moyenne des standards JNdi-1 de la session considérée. Les lignes pointillées correspondent à la moyenne sur la session et les zones grisées à 2 s.d. sur cette même session. Les barres d'erreurs représentent la précision analytiques (2 s.e.).

2.4. L'analyse des isotopes du strontium sur TIMS

L'analyse des isotopes du strontium a été effectuée sur TIMS Triton de sorte de mesurer tous ses isotopes ainsi que le ^{85}Rb (interférence du ^{87}Rb sur le ^{87}Sr) et d'éviter une interférence isobarique liée au krypton contenu dans le gaz utilisé dans les MC-ICP-MS.

L'analyse du strontium se fait en configuration simple filament de rhénium. Le dépôt du strontium sur le filament se fait avec 2 μl d'activateur de tantale (TaO) qui permet de réguler l'émission du strontium, puis d'une microgoutte d' H_3PO_4 3M. Une fois l'activateur sec, l'échantillon, repris en HNO_3 0.05 M, est déposé en 1 μl (100 ng) et séché à 1.1 A et quelques secondes à 4.6 A. Les isotopes analysés et les interférences isobariques correspondantes sont reportés dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8: Configuration des cages et résistances associées pour une analyse des isotopes du strontium sur TIMS Triton. Sont reportées les masses mesurées dans chaque cage ainsi que les interférences potentielles. En rouge sont mis en évidence les isotopes du strontium et en gras les isotopes d'intérêt pour chaque cage.

Cage de Faraday	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Résistance (Ω)	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}
Masse mesurée				84	85	86	87	88	
Isotope associé				^{84}Sr ^{84}Kr	^{85}Rb	^{86}Sr ^{86}Kr	^{87}Sr ^{87}Rb	^{88}Sr	

Lors de l'analyse, le filament est chauffé jusqu'à atteindre un courant d'environ 2700 mA, pour mesurer un signal de 8 V de ^{88}Sr . L'acquisition comporte 5 blocs de 15 cycles (45 minutes). Chaque bloc est précédé de la mesure du bruit de fond intégré sur 50 secondes (40 s de mesure + 10 s de stabilisation). Les corrections des interférences et du fractionnement de masse sont faites par le logiciel du Triton. Le rapport de référence pour le fractionnement de masse est $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. Le rapport de référence dans la littérature qui sert à comparer les données inter-labo est le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710245$ mesuré pour le standard NIST SRM 987 (Wise and Waters, 2007). Au cours de cette thèse, une seule session de mesure a été faite, avec une erreur analytique de 7 ppm (2 s.e.) et une reproductibilité sur le standard synthétique NBS987 de 13 ppm (2 s.d. - Figure 2.16). Il existe ici un écart de 20 ppm entre la référence et nos mesures sur ce standard.

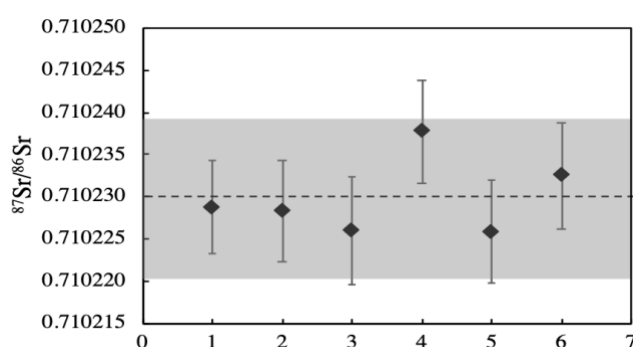


Figure 2.16: Compositions isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurées sur le standard NBS987 au cours de cette thèse ($n = 6$). La ligne pointillée correspond à la moyenne des mesures et la zone grisée à 2 s.d. Les barres d'erreurs correspondent à 2 s.e.

3. MC-ICP-MS

3.1. Le MC-ICP-MS

Le spectromètre de masse à multi-collection à source plasma à couplage inductif (MC-ICP-MS) est un instrument basé sur la nébulisation et l'ionisation d'un échantillon sous forme liquide grâce à un plasma (Figure 2.17). Il a été utilisé au cours de cette thèse pour mesurer les rapports isotopiques du plomb et de l'hafnium.

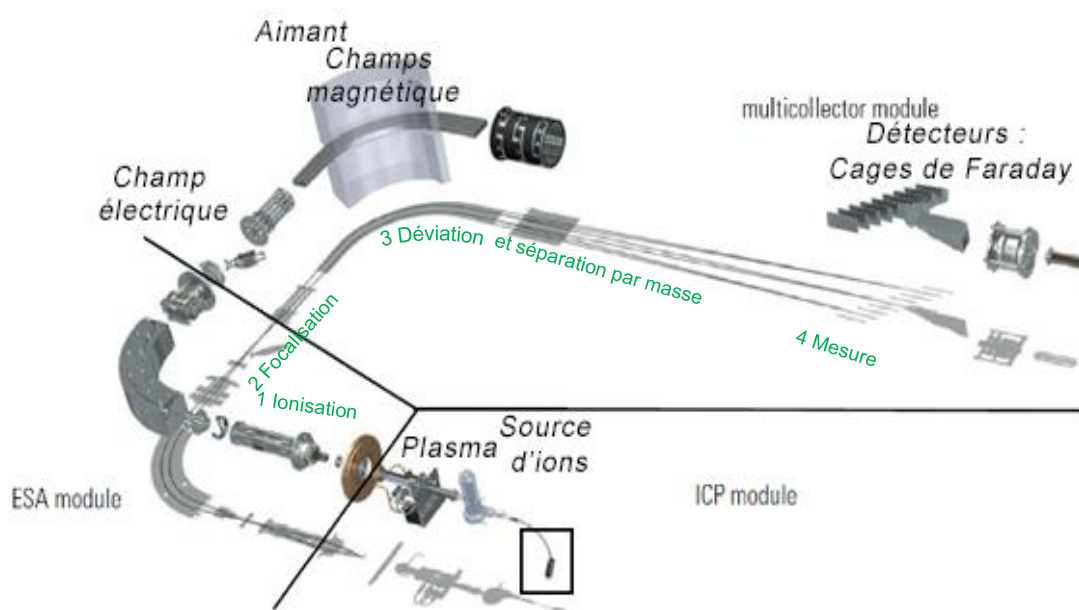


Figure 2.17: Schéma d'un spectromètre de masse à multi-collection à plasma coulé à induction Neptune, Thermo-Fisher Scientific, modifiées d'après le site internet du laboratoire magmas et volcans (lmv.uca.fr).

Le MC-ICP-MS est constitué d'une source, d'où est émis l'échantillon ; d'un analyseur électrostatique (ESA) où les ions sont séparés en fonction de leur masse par déviation grâce à un aimant produisant un champ magnétique ; de détecteurs composés de cages de Faraday reliées à des résistances. Hormis le mode d'émission et ionisation de l'échantillon, le fonctionnement de l'appareil est très similaire à celui du TIMS. La source est, quand-à-elle très similaire à celle d'un ICP-MS, incluant donc un système de plateau pour disposer les échantillons, une aiguille de prélèvement, un nébuliseur et un plasma.

En comparaison du TIMS, le MC-ICP-MS présente l'avantage de permettre des analyses beaucoup plus rapides, avec des temps d'intégration des mesures courtes et l'absence d'un temps de chauffage préalable à l'analyse de chaque échantillon et standard. Quelques minutes sont souvent suffisantes pour l'analyse d'un échantillon. En parallèle, il est nécessaire d'inclure des temps dédiés aux lavages de l'aiguille de prélèvement par aspiration successive d'une solution d' HNO_3 0.7 M et d' HNO_3 0.05 M (ou HNO_3 0.7 + HF 0.04 M et HNO_3 0.05 M + HF 0.01 M).

3.2. L'analyse des isotopes l'hafnium et du plomb au MC-ICP-MS

Les échantillons sont repris la veille de l'analyse dans une solution d' HNO_3 0.05 M ou d' HNO_3 0.05 M + HF 0.01 M (pour mettre en solution l'hafnium). L'hafnium doit alors être en concentration d'environ 10 ppb, ou le plomb en concentration de 5 ppb pour une analyse de routine. Le plomb a la spécificité de nécessiter un dopage en thallium de la solution échantillon au moment de l'analyse, en proportion Pb 5:1 Tl. Cet élément permet la correction du fractionnement de masse puisque le plomb ne contient qu'un isotope stable. L'analyse des isotopes de l'hafnium et du plomb sur MC-ICP-MS est courante et présente l'avantage d'être suffisamment reproductible pour établir une analyse par séquence d'échantillons journalière. Une séquence est généralement constituée de l'alternance de deux à trois échantillons et d'un standard synthétique. Chaque échantillon est précédé de 30 secondes de pompage sans analyse afin que le signal se stabilise puis il est analysé. Chaque analyse est suivie d'un lavage en HNO_3 0.7 M (3 secondes de stabilisation + 50 cycles de mesure + 10 secondes de temps de lavage) puis en HNO_3 0.05 M (3 secondes de stabilisation).

L'analyse des isotopes de l'hafnium est découpée en un bloc de 60 cycles, chacun correspondant à une mesure intégrée sur 8.4 secondes, et précédé de 30 secondes de mesure du bruit de fond (baseline). Tous les isotopes de l'hafnium sont analysés (Tableau 2.9), ainsi que le ^{173}Yb , permettant de corriger de l'interférence du ^{174}Yb et du ^{176}Yb sur le ^{174}Hf et le ^{176}Hf ($^{173}\text{Yb}/^{174}\text{Yb} = 0.51241$ et $^{173}\text{Yb}/^{176}\text{Yb} = 1.2641$), le ^{175}Lu , permettant de corriger de l'interférence du ^{176}Lu sur le ^{176}Hf ($^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Lu} = 37.61$), et le ^{182}W , permettant de corriger de l'interférence du ^{180}W sur le ^{180}Hf ($^{180}\text{W}/^{182}\text{W} = 0.004530$). Le rapport de référence $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$ est utilisé pour corriger du fractionnement de masse. Les rapports isotopiques sont comparés aux rapports de référence de la littérature mesurés sur le standard JMC475 Hf $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282161$ (Vervoort and Blichert-Toft, 1999). Au cours de cette thèse, trois sessions de mesures ont été faites, avec une erreur analytique de 15 ppm (2 s.e.) et une reproductibilité sur les trois sessions de 26 à 42 ppm.

Tableau 2.9: Configuration des cages et résistances associées pour une analyse des isotopes de l'hafnium sur MC-ICP-MS Neptune. Sont reportées les masses mesurées dans chaque cage ainsi que les interférences potentielles. En rouge sont mis en évidence les isotopes du strontium et en gras les isotopes d'intérêt pour chaque cage.

Cage de	Faraday	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
	Résistance (Ω)	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}
	Masse mesurée	173	174	175	176	177	178	179	180	182
	Isotope associé	^{173}Yb	^{174}Hf ^{174}Yb	^{175}Lu	^{176}Hf ^{176}Yb ^{176}Lu	^{177}Hf	^{178}Hf	^{179}Hf	^{180}Hf ^{180}W	^{182}W

L'analyse des isotopes du plomb est faite d'un bloc de 60 cycles de 8.4 secondes d'intégration, et précédé de 30 secondes de mesure du bruit de fond (baseline). Tous les isotopes du plomb sont analysés (Tableau 2.10), ainsi que le ^{202}Hg , permettant de corriger de l'interférence du ^{204}Hg sur le ^{204}Pb , en prenant en compte le rapport de référence $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg} = 4.35037$ (Rehkämper and Halliday, 1998). Les isotopes ^{203}Tl et ^{205}Tl sont mesurés dans le but de corriger du fractionnement de masse, en considérant le rapport de référence $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.3905$. Les rapports isotopiques sont normalisés aux rapports de référence de la littérature mesurés sur le standard NBS 981 (NISTSRM981, National Institute of Standards and Technology - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9356$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4891$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7006$ - (Todt et al., 1996)). L'erreur analytique est de 35 à 40 ppm tandis que la reproductibilité est de 100 ppm sur les trois rapports (Figure 2.18).

Tableau 2.10: Configuration des cages et résistances associées pour une analyse des isotopes du plomb sur MC-ICP-MS Neptune. Sont reportées les masses mesurées dans chaque cage ainsi que les interférences potentielles. En rouge sont mis en évidence les isotopes du strontium et en gras les isotopes d'intérêt pour chaque cage.

Cage de	Faraday	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
	Résistance (Ω)	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}
	Masse mesurée	202	203	204	205	206	207	208		
	Isotope associé	^{202}Hg	^{203}Tl	^{204}Pb	^{205}Tl	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb		

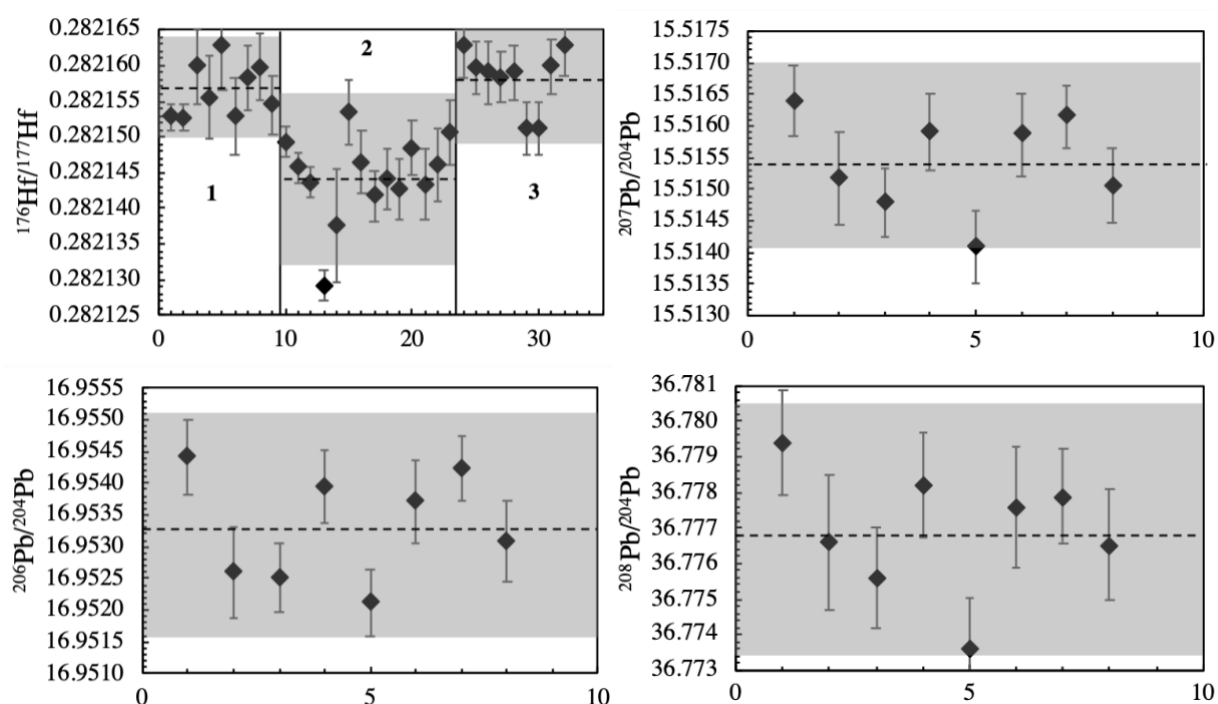


Figure 2.18: Compositions isotopiques $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesurées sur le standard JMC Hf ($n = 32$ sur trois sessions) et $^{206,207,208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mesurés sur le standard NBS981 ($n = 8$), au cours de cette thèse. La ligne pointillée correspond à la moyenne des mesures et la zone grisée à 2 s.d. Les barres d'erreurs correspondent à 2 s.e.

Chapitre 3 :

Interaction entre les réservoirs silicatés et génération de la tendance mantellique en Ce-Nd



Photo 3.1: Photographie de l'île de Tristan Da Cunha vue depuis la station spatiale internationale. Crédit NASA (<https://earthobservatory.nasa.gov/images/80456/tristan-da-cunha-south-atlantic-ocean>)

Ce chapitre a pour objectif de discuter la composition isotopique en Ce-Nd de la Terre silicatée et l'évolution de la composition du manteau lors de l'extraction de la croûte continentale et du recyclage par la subduction. Il est constitué de l'article "*Formation of the Ce-Nd mantle array: Crustal extraction vs. recycling by subduction*", publié dans Earth and Planetary Sciences Letters en 2020. L'article est précédé d'une d'introduction ayant pour but de décrire le contexte dans lequel a été faite cette étude ainsi que son objectif et ses principaux résultats. Les annexes publiées avec l'article sont placées directement à sa suite. Enfin, en guise de perspectives, quelques pistes de réflexions sont brièvement décrites.

1. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Le lien entre les différents réservoirs silicatés et leur évolution au cours de l'histoire de la Terre découlent de l'étude de la tendance mantellique (chapitre 1). Les calculs de bilan de masse de la Terre silicatée via l'ensemble « manteau-croûte » sont pourtant fragilisés depuis quelques années par l'hypothèse d'une Terre dont les rapports de REE ne seraient pas chondritiques. La théorie veut que si la tendance mantellique passe par la composition isotopique des chondrites pour les éléments lithophiles réfractaires, alors la Terre est chondritique.

Le doute est d'abord survenu pour la tendance mantellique Hf-Nd qui ne passe pas indiscutablement pas la référence chondritique. L'étude de Blichert-Toft et Albarède (1997) montre que la quasi-totalité des basaltes de ride et d'îles médio-océaniques présente des rapports isotopiques en hafnium supérieurs à celui de la Terre silicatée pour une valeur de néodyme donnée (Figure 3.1A). Cela suggère dans un premier temps que le manteau primitif n'est pas échantillonné par les basaltes de points chauds et qu'il existe un réservoir non échantillonné permettant d'expliquer la composition de la Terre silicatée. Un épisode de différenciation précoce du manteau aurait formé un réservoir enrichi (EER), perdu ou isolé, et un manteau appauvri (EDR) à partir duquel sont extraits les MORB et OIB.

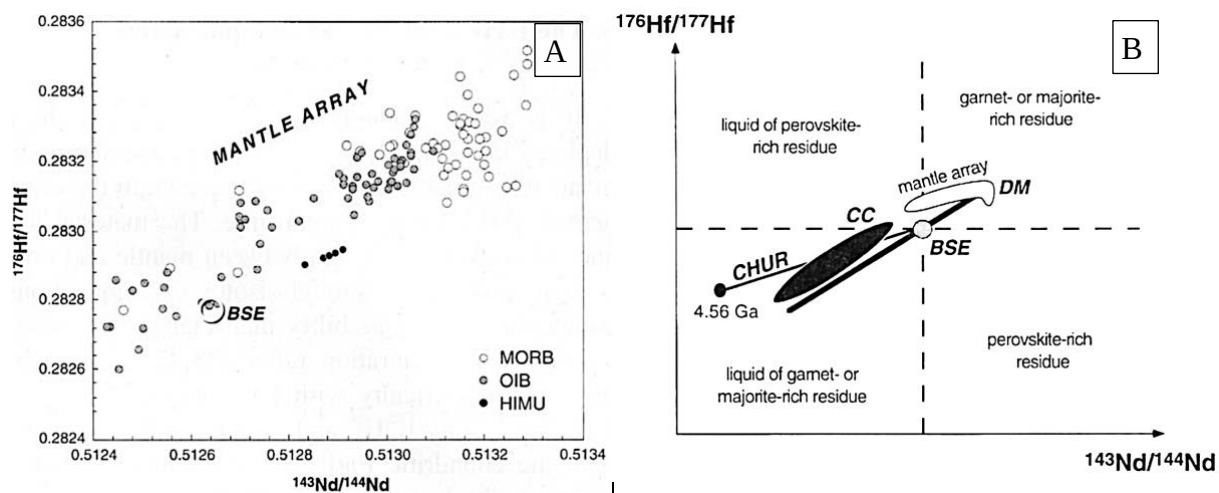


Figure 3.1: Diagrammes opposant les rapports isotopiques $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ d'échantillons terrestres. (A) Les basaltes modernes s'alignent le long d'une unique tendance mantellique (mantle array). Une nouvelle référence pour la Terre silicatée (BSE) est indiquée. Celle-ci est en-dessous de la tendance mantellique. (B) Des champs représentent la répartition des échantillons de croûte continentale (CC) et de la tendance mantellique. L'espace est découpé en quatre quadrants dont chacun est associé à une condition de fractionnement grenat-liquide et perovskite-liquide desquels résultent les rapports isotopiques. Figures issues de Blichert-Toft and Albarède, 1997.

Un bilan de masse comprenant le manteau appauvri et la croûte continentale, mais aussi les basaltes subductés il y a plusieurs milliards d'années n'expliquent pas le décalage de la tendance mantellique par rapport aux chondrites. Ce décalage ne peut provenir que de processus magmatiques intra-mantelliques susceptibles de modifier le rapport père-fils initial pour produire le rapport isotopique mesuré. A partir d'une composition chondritique, une différenciation incluant de multiples épisodes de fusion du manteau dans le champ de stabilité du grenat (ou du pyroxène) permettrait d'expliquer que la source mantellique soit appauvrie en HREE par rapport aux LREE (Figure 3.1B).

En revanche, il est plus difficile de découpler les systématiques lanthane-cérium et samarium-néodyme lors de processus géologiques car tous les éléments pères et fils appartiennent au même groupe chimique et sont contenus dans les mêmes phases minérales. Pourtant, les premières mesures isotopiques Ce-Nd réalisées dans des OIB laissent suggérer que la tendance mantellique en Ce-Nd ne passe pas par la référence chondritique (voir Figure 1.31 dans le chapitre 1 de ce manuscrit). Cette observation laisse donc envisager que la Terre silicatée échantillonnée via les MORB et OIB n'est pas chondritique.

2. PRINCIPAUX RESULTATS

Dans cette étude, nous avons sélectionné des basaltes formés en contexte de ride médio-océaniques et de points chauds (MORB, OIB et volcanisme intraplaque) pour définir plus précisément la tendance mantellique. Afin de pouvoir comparer la tendance mantellique à la valeur chondritique, des chondrites ont également été analysées. La composition de la croûte continentale supérieure (UCC) est obtenue par l'analyse de loesses (sédiments éoliens).

Ces résultats nous permettent de discuter des positions relatives d'un réservoir chondritique (CHUR) et d'un réservoir de composition appauvrie (EDR) par rapport à la tendance mantellique (La/Ce subchondritique et Sm/Nd superchondritique). Il s'avère que le CHUR et l'EDR sont tous les deux disposés sur la tendance mantellique, dans l'erreur du CHUR. Nos résultats n'apportent donc pas de contraintes nettes sur le spectre de REE du réservoir mantellique primitif.

Un mélange binaire entre le manteau appauvri source des MORB (DMM) et la UCC ne permet pas de reproduire la tendance mantellique et ne passent pas par le CHUR. Il reproduit davantage les compositions des basaltes d'îles d'arc. Nous calculons l'ensemble des possibles pour la composition isotopique en cérium de la croûte continentale (CC) en considérant une Terre silicatée chondritique et une gamme de rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ potentiels de la CC. Les courbes de mélange obtenues sont beaucoup plus proches de la tendance mantellique. Toutefois, les rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ calculés pour la CC sont bien moins radiogéniques que les mesures sur les échantillons de UCC. Une option alternative est d'inclure l'hypothèse d'un recyclage pour reconstituer la tendance mantellique. Notre dernier modèle s'inspire de la proposition faite par Chauvel et al. (2008) pour expliquer la tendance mantellique en Ce-Nd. Nous considérons le recyclage de croûte océanique (MORB) et de sédiments dans le manteau par subduction, tout au long de l'histoire de la Terre. Le cérium est un élément sensible aux conditions oxydo-réductrices du milieu, ce qui fait des systèmes La-Ce et Sm-Nd une combinaison idéale pour étudier le recyclage de sédiments au cours du temps. Ainsi les compositions isotopiques en Ce-Nd des échantillons mantelliques (MORB et OIB) peuvent être reproduites grâce au recyclage. En particulier, les compositions isotopiques des OIB de signature de type EM extrême requièrent la participation de sédiments océaniques dépourvus d'anomalies en cérium et donc formés dans des conditions anoxiques, avant l'événement d'oxygénation majeur qui s'est produit il y a 2.4 Ga (GOE).

**3. ARTICLE PUBLIÉ DANS EARTH AND PLANETARY SCIENCE LETTERS :
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 Oxygenation 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), Fanning (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 Sbua, 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 10^{11} , 10^{12} , and $10^{13}\Omega$ resistors were used simultaneously. All corrections (oxygen, mass discrimination using $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$, 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 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.02257063 \pm 54$ (24 ppm; $n = 31$). $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 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 $^{134}\text{Ba}/^{16}\text{O}$ signal was 0.000003 ± 0.000010 V ($n = 139$), and the maximum reached 1×10^{-5} V, which has no significant effect on the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 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 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Repeated measurements of the JNdi-1 standard and the two rock reference standards BCR-2 and BHVO-2 gave $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512099 \pm 4$ (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 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 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 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 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: $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}} = 0.02256577 \pm 66$ (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 ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CeLMV}}/^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CeAMES}} = 0.02257053/0.02257426$, Bonnand et al., 2019). The normalised CHUR value of Willig and Stracke (2019) is thus $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.02256644 \pm 53$ (using $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$), 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 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 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 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 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 ϵNd vs. ϵCe 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 ϵCe and ϵNd 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 ϵCe and ϵNd 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 ϵCe values and plot along the OIB trend. The entire range of MORB ϵCe values is relatively large (1 unit) compared to OIBs (1.5 units) considering the dispersion of ϵNd values (3 units for MORBs and 12 units for OIBs).

Loess samples have ϵCe and ϵNd 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 ϵNd 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 ϵCe - ϵNd 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 ϵCe 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 $\varepsilon\text{Ce} = \left(\frac{^{142}\text{Ce}_{\text{sample}}}{^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \times 10,000$ and for Nd by Bouvier et al. (2008) as $\varepsilon\text{Nd} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}_{\text{sample}}}{^{143}\text{Nd}_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \times 10,000$. 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	Fangataufa	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			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		Mauna Loa	0.02256435	19	−0.63	0.275	0.512940	1	6.04	0.247
	Haw-2000-04			0.02256451	20	−0.55	0.387	0.512913	1	5.52	0.282
	Haw-2000-19		Kohala	0.02256483	20	−0.41	0.401	0.512838	2	4.06	0.270
	Haw-2000-13			0.02256417	22	−0.71	0.417	0.512999	1	7.20	0.214
	Haw-2000-28			0.02256442	20	−0.60	0.407	0.512944	2	6.13	0.285
	Haw-2000-17			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		Sao Vicente	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		Sal	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		Sao Nicolau	0.02256442	20	−0.60	0.469	0.512862	2	4.53	0.214
	SN-09			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	Indian Ocean		0.02256310	20	−1.18	0.391	0.513118	1	9.52	0.278
	MD34-D3			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 (2 σ).

Sample	Location	Type	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 σ	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

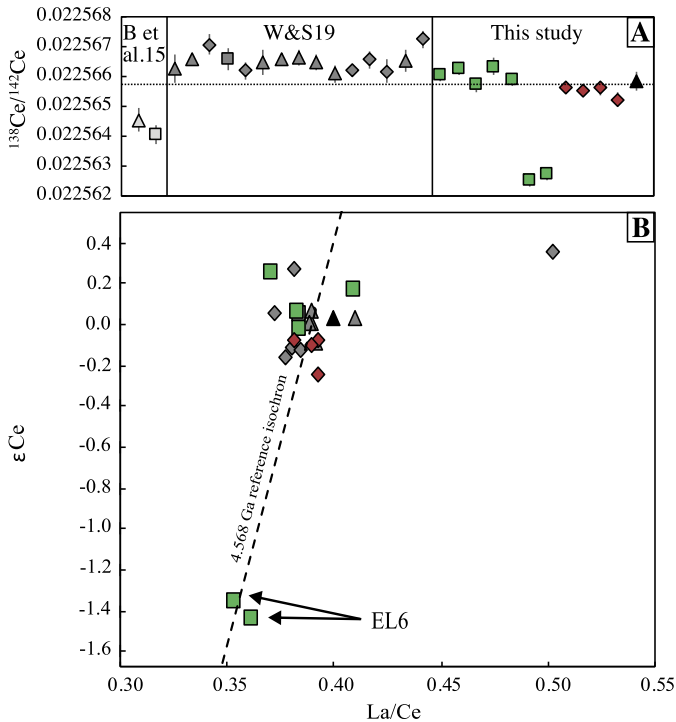


Fig. 1. A) $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured in enstatite (green squares), ordinary (red diamonds), and carbonaceous (black triangles) chondrites. Literature values are from Bellot et al. (2015, 'B et al. 15') and Willig and Stracke (2019, 'W&S19'). Data from the literature are normalised 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 (Boyett 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 Boyett, 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 (Boyett 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 (Boyett 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 (Boyett 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., Boyett 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 Boyett 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 (Boyett 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; Boyett 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 ($\text{La/Ce}_{\text{CHUR}} = 0.390 \pm 0.022$). 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

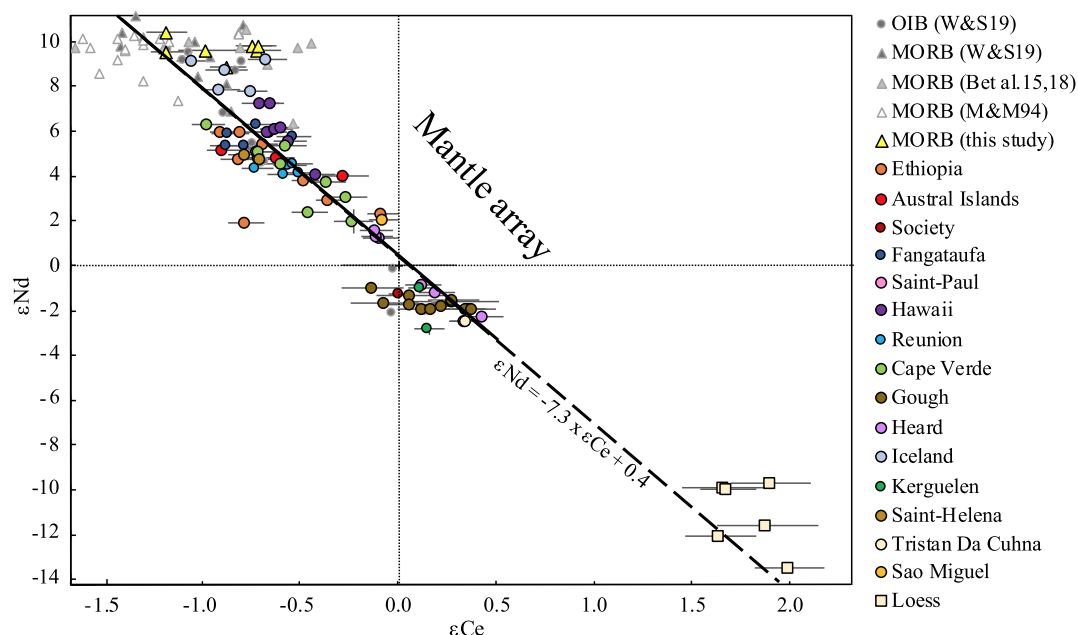


Fig. 2. ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} of mantle-derived samples and loesses from this study (coloured symbols). Nd isotopic compositions of loess and Kerguelen samples are from Chauvel et al. (2014) and B. Moine (unpublished data), and Ce and Nd isotopic compositions of Gough samples are from Boyet et al. (2019). 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 ϵ_{Ce} and ϵ_{Nd} , respectively).

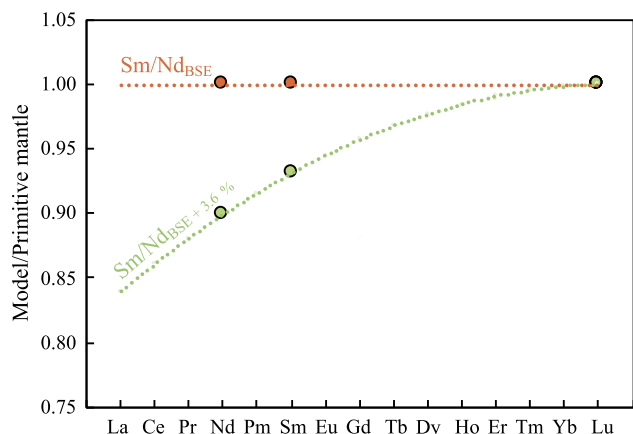


Fig. 3. REE patterns normalised to a chondritic primitive mantle for a chondritic BSE model (orange) and an EDR model with $\text{Sm}/\text{Nd} = \text{Sm}/\text{Nd}_{\text{BSE}} + 3.6\%$ (green). The EDR REE pattern is calculated as follows. 1) The REE patterns are anchored at Lu, the least incompatible 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-

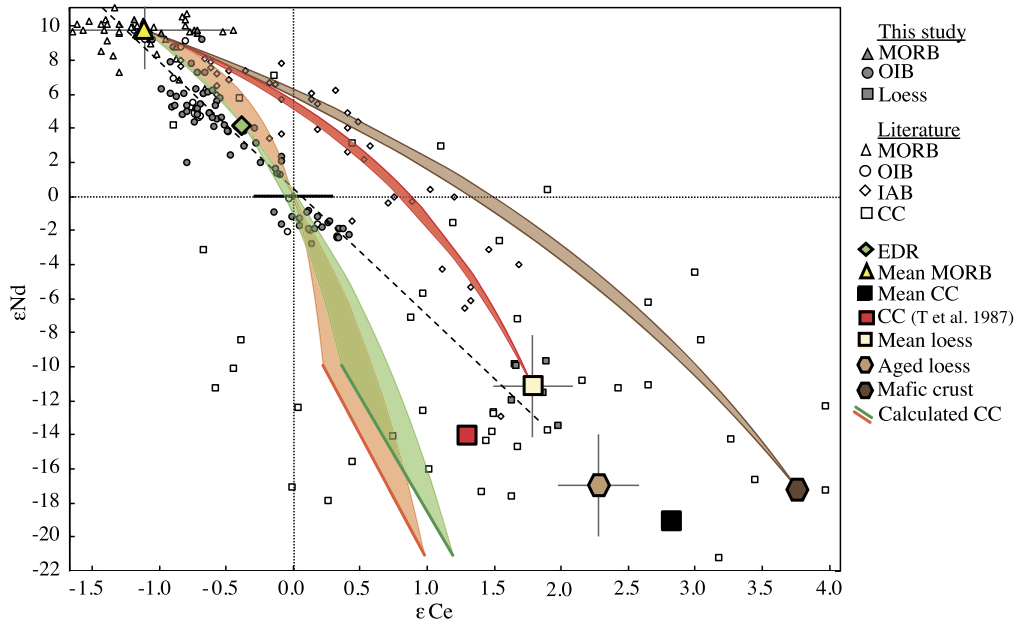


Fig. 4. ϵNd vs. ϵCe measured in mantle-derived samples (see Fig. 2, with additional data for IABs from Bellot et al., 2015; 2018 and continental crust samples; see Supplementary Fig. S6). The global linear trend of the mantle array is shown as the black dashed line and intercepts the chondritic composition ($\epsilon\text{Nd} = 0.00$, $\epsilon\text{Ce} = 0.07 \pm 0.05$ (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 (La/Ce = 0.49 and Sm/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 ± 66	0.02256492	0.02256325 ± 145		0.02256981 ± 68	0.02257091	0.0225743
εCe	0.00 ± 0.29	−0.4	$−1.1 \pm 0.6$		1.8 ± 0.3	2.3	3.8
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.512630 ± 11	0.512842	0.513129 ± 116		0.512059 ± 155	0.511759	0.511745
εNd	0.00 ± 0.21	4.1	9.7 ± 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

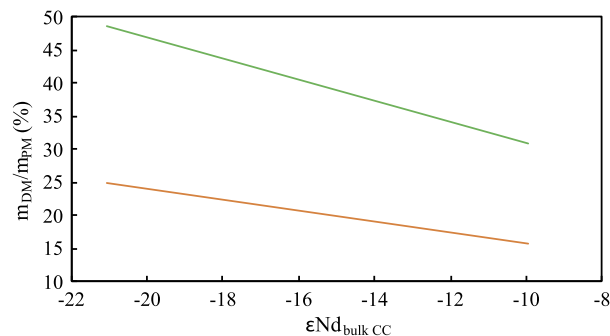


Fig. 5. Mass fraction of the depleted mantle relative to the primitive mantle ($m_{\text{DM}}/m_{\text{PM}}$, expressed in percent) vs. the εNd value of the bulk continental crust. Two cases are represented: DMM-CC mixing for a chondritic BSE (orange) and DMM-CC mixing for an EDR (green). Parameters 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 Ce/Nd_{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 (DSBP 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 Gough Island lavas was explained by the incorporation 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.

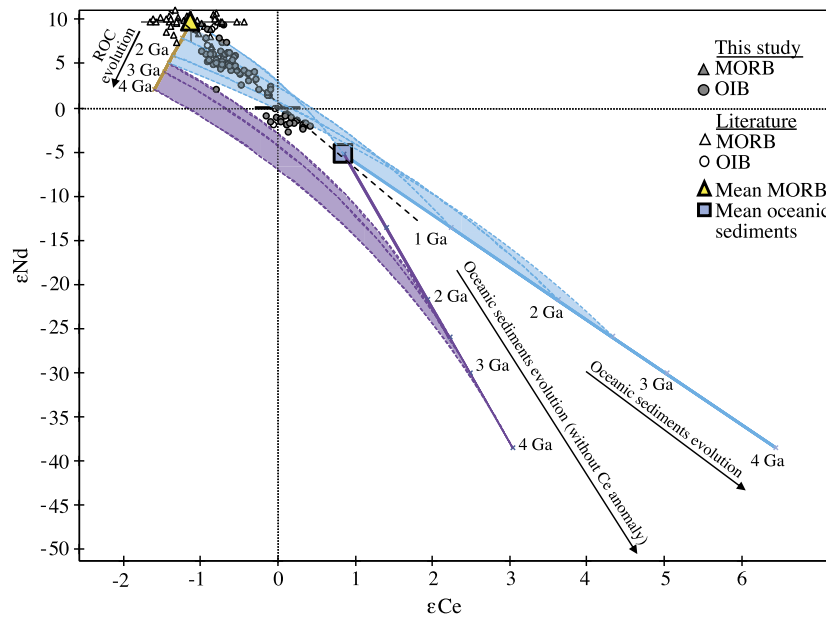


Fig. 6. ϵNd vs. ϵCe measured in mantle-derived samples compared with reservoir evolution models. The present-day average compositions of the recycled oceanic crust (ROC = MORB; this study) and oceanic sediments (Bellot et al., 2015; 2018) are shown as large symbols. Solid lines outline the present-day 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).
- Ballot, 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>.
- Ballot, 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 Archean 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., Mattioli, 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., Besnault, 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>.
- Labanih, 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 Krandendonk, 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/egp014>.
- 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 CI-chondrite and Post-Archean 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>.

4. FIGURES ET DONNEES EN ANNEXE DE L'ARTICLE

4.1. Données supplémentaires : analyses des éléments majeurs et traces des échantillons

Supplementary data 1A. OIB major element compositions (wt.%) measured in this study (ICP-AES, in laboratoire Magmas et Volcans)

	Hawaii 2000-04	Hawaii 2000-17	Hawaii 2000-14	Hawaii 2000-19	Hawaii 2000-28	Aco 95-3	BM 1962- 128(112)	BM 1962- 128(114)	BM 1965- P5 12	BM 1965- P5 (8)
	Hawaii					Sao Miguel	Tristan Da Cunha		St-Helena	
SiO ₂ %	51.19	48.55	48.77	51.87	51.57	48.69	44.66	44.64	44.13	44.28
Al ₂ O ₃ %	13.24	16.88	13.27	13.68	13.90	13.38	15.07	14.18	14.16	8.32
Fe ₂ O ₃ %	11.37	11.62	12.48	11.71	11.61	11.36	13.00	13.24	13.48	12.27
MgO %	7.81	3.07	7.03	6.93	7.34	8.03	6.46	7.83	8.65	15.42
CaO %	10.42	6.47	11.13	10.30	11.15	9.26	11.44	11.51	10.68	12.89
Na ₂ O %	2.13	4.31	2.39	2.27	2.16	2.98	2.83	2.70	2.10	1.01
K ₂ O %	0.49	1.68	0.78	0.51	0.47	2.42	1.77	1.64	0.95	0.27
TiO ₂ %	2.10	2.74	3.31	2.22	2.37	3.08	3.70	3.79	3.33	1.98
MnO %	0.17	0.22	0.20	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.31	0.17
P ₂ O ₅ %	0.29	2.03	0.38	0.27	0.24	0.46	0.62	0.60	0.52	0.27
Sr %	0.0294	0.1515	0.0551	0.0337	0.0341	0.0529	0.0988	0.1024	0.0630	0.0356
H ₂ O ⁺	0.05	0.36	(0.01)	(0.03)	(0.05)	0.13	0.02	0.03	0.31	0.57
H ₂ O ⁻	0.72	1.27	(0.05)	(0.15)	(0.08)	(0.44)	(0.02)	(0.32)	1.24	1.80
Total %	100.00	99.35	99.75	99.78	100.87	99.58	99.82	100.12	99.93	99.29

Supplementary 1B. Major and trace element concentrations (ppm) obtained from ICP-MS (Agilent) analyses of dilute sample solutions at LMV (with standard calibration CMS 1 and 10 ppb). NWA 8007, NWA 10854, and Adrar Bous were analysed with a Thermo iCAP quadrupole ICP-MS in collision cell mode with He flux at UWO.

	E38	E39	E95	E156	E202	E266	E268	E271	RRTO 06	13K	TBA-IH	MCD201
	Ethiopia								French Polynesia			
Li 7							7.49	7.71	14.14			
Be 9							1.38	1.43	2.99			
Sc 45							35.89	40.12	17.44			
Ti 47							14285.62	16296.70	23398.42			
V 51							370.00	400.45	212.98			
Cr 53							360.69	325.39	9.49			
Co 59							65.44	63.09	43.30			
Ni 60							157.73	98.72	5.37			
Cu 63							137.85	79.61	34.58			
Zn 66							128.74	158.23	205.97			
Ga 71							24.20	26.99	33.85			
Ge 72							7.65	8.77	11.00			
As 75							2.10	2.79	3.33			
Se 77							8.93	10.49	10.05			
Rb 85							20.19	19.10	12.64			
Sr 86							606.21	697.24	1145.68			
Y 89	19.75	15.35	21.07	13.93	12.71	12.27	26.02	32.75	43.55	107.01	5.40	8.50
Zr 90							171.20	220.05	321.54			
Nb 93							28.46	37.27	53.46			
Mo 95							1.05	1.55	1.95			
Ag 107							0.36	0.45	0.60			
Cd 111							0.18	0.29	0.42			
In 115							0.08	0.10	0.14			
Sn 118							0.77	1.35	1.57			
Sb 121							0.02	0.04	0.09			
Te 128							0.28	0.22	0.13			
Cs 133							0.09	0.18	0.39			
Ba 137	271.29	207.98	310.97	599.63	311.78	480.09	368.80	569.09	363.51	353.10	221.52	147.95
La 139	26.34	27.23	12.64	33.50	9.12	29.98	25.17	34.21	50.02	34.35	23.51	2.31
Ce 140	86.46	85.62	39.76	89.27	29.41	75.12	54.78	71.59	105.58	95.02	66.29	15.96
Pr 141	11.65	11.42	5.49	10.33	4.22	8.87	6.75	8.78	12.91	15.28	7.72	2.56
Nd 146	53.52	52.70	26.73	42.81	20.94	37.56	29.64	38.36	56.15	82.93	31.72	13.46
Sm 147	11.79	11.51	7.30	8.11	5.38	7.47	6.18	7.86	11.68	21.66	6.12	3.77
Eu 151	3.61	3.53	2.41	2.66	1.90	2.57	2.17	2.79	3.97	7.82	1.88	1.71
Tb 159	1.51	1.39	1.40	1.03	0.92	1.01	0.89	1.07	1.59	4.46	0.71	0.61
Gd 160	10.96	10.42	8.90	7.45	6.10	7.18	6.23	7.69	11.40	31.77	5.29	4.20
Dy 163	7.72	6.80	8.29	5.30	5.34	5.46	5.10	6.11	8.74	25.85	3.42	3.32
Ho 165	1.08	0.89	1.22	0.75	0.78	0.77	0.95	1.13	1.53	4.22	0.43	0.47
Er 166	1.68	1.28	1.70	1.15	1.00	1.04	2.72	3.24	4.14	5.95	0.54	0.69
Tm 169							0.35	0.41	0.50			
Yb 172							2.28	2.66	3.14			
Lu 175							0.32	0.38	0.43			
Hf 178							3.93	4.77	7.15			
Ta 181							1.59	1.91	2.62			
W 182							0.23	0.34	0.49			
Re 187							0.00	0.00	0.00			
Tl 205							0.02	0.03	0.03			
Pb 208							3.12	3.48	2.87			
Bi 209							0.00	0.01	0.01			
Th 232							2.52	2.43	4.49			
U 238							0.44	0.66	1.24			

Supplementary 1B. (continued)

		SP1	1804-1	1804-21	1804-19	Hawaii 2000-04	Hawaii 2000-19	Hawaii 2000-13	Hawaii 2000-28	Hawaii 2000-17	F107	F124	F128	F129	F176
		St-Paul	Hawaii							Fangataufa					
Li	7	4.72				4.40	4.79	8.53	10.87	4.11	3.56	3.91	4.14	4.12	5.74
Be	9	1.02				0.61	0.86	2.01	0.82	1.06	0.76	1.44	0.68	0.85	1.72
B	11														
Sc	45	33.21				30.47	32.48	9.30	103.61	32.00	24.08	24.83	30.26	27.52	29.46
Ti	47	12285.78				12147.18	14058.44	16402.66	14295.88	19067.80	14722.83	18837.03	11305.93	17946.54	25163.23
V	51	340.99				287.56	326.67	68.09	321.82	363.84	245.72	279.87	227.21	284.45	325.27
Cr	53	31.69				366.28	227.81	2.02	392.55	270.43	169.14	77.91	586.75	61.44	35.23
Co	59	39.97				45.77	44.95	14.58	46.98	52.13	44.21	34.08	48.25	38.50	40.88
Ni	60	29.43				118.32	121.20	5.54	132.90	99.98	144.15	56.26	246.16	49.86	52.77
Cu	63	81.20				92.27	122.17	2.51	95.48	57.09	98.45	60.42	71.56	34.86	60.44
Zn	66	196.22				111.05	118.21	150.44	141.84	129.39	91.22	99.90	76.52	101.39	113.10
Ga	71	23.78				19.90	21.72	22.03	25.36	23.60	20.04	23.94	17.03	22.37	26.07
Ge	72	6.58				3.11	3.59	4.70	5.35	5.26	1.41	1.55	1.23	1.52	1.80
As	75	1.99				0.70	0.81	1.61	1.21	1.55					
Se	77	7.85				2.71	3.67	5.97	5.14	5.62					
Se	80					18.08			3.66						
Se	82					0.99	1.22	2.14	1.49	1.24					
Rb	85	10.35				4.69	7.82	24.46	26.35	15.66	7.99	16.19	5.01	2.97	19.81
Sr	86	359.28				299.69	364.87	1625.76	545.15	598.24	433.05	599.92	411.12	496.35	571.58
Y	89	28.77	14.64	11.05	12.85	22.64	26.12	51.12	47.77	27.65	18.10	23.90	14.07	23.15	29.80
Zr	90	171.43				119.68	149.34	407.88	165.63	228.29	124.69	201.73	92.66	159.64	278.64
Nb	93	17.95				7.95	10.26	60.08	10.82	25.70	22.16	44.64	16.05	30.40	62.69
Mo	95	0.91				0.62	0.79	1.28	0.71	1.31	0.83	1.55	0.67	2.30	1.78
Ag	107	0.33				0.21	0.22	0.50	0.30	0.37					
Cd	111	0.24	0.01	0.01	0.01	0.18	0.18	0.40	0.20	0.24	0.04	0.12	0.04	0.06	0.08
In	115	0.08		0.00						0.28					
Sn	118	1.19	0.01	0.03	0.01	1.27	1.35	1.44	0.98	0.89	1.94	1.48	2.77	0.77	2.91
Sb	121	0.03			0.00	0.01	0.02	0.06	0.02	0.03	0.07	0.09	0.04	0.08	0.16
Te	128	0.10	0.04	0.01	0.03	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01					
Cs	133	0.10	0.00	0.00	0.00	0.06	0.08	0.07	0.31	0.15	0.23	0.20	0.17	0.11	0.03
Ba	137	130.10	157.60	151.20	136.61	76.22	109.45	784.20	142.44	256.98	123.10	181.27	94.48	181.63	259.16
La	139	14.03	11.08	10.65	9.64	8.22	11.26	61.31	12.97	23.84	15.16	25.50	11.23	19.50	39.03
Ce	140	31.49	37.57	34.62	35.12	21.26	28.12	146.95	31.83	57.61	34.47	57.54	24.42	44.70	78.93
Pr	141	4.03	5.07	4.53	4.68	3.13	3.97	19.46	4.79	7.57	4.51	7.47	3.44	5.94	10.11
Nd	146	18.20	23.83	20.96	21.88	16.03	19.79	90.91	23.94	34.97	19.74	31.48	15.18	25.74	42.43
Sm	147	4.56	5.93	5.03	5.40	4.52	5.35	19.45	6.81	8.14	4.66	6.91	3.62	5.90	8.93
Eu	151	1.66	2.07	1.71	1.83	1.61	1.87	6.11	2.39	2.67	1.61	2.18	1.31	2.06	2.87
Gd	157					5.25	5.94	18.39	7.94	8.30	4.57	6.39	3.68	5.84	8.16
Tb	159	0.81	0.94	0.76	0.82	0.79	0.91	2.30	1.22	1.17	0.67	0.91	0.54	0.83	1.16
Gd	160	5.37	6.37	5.17	5.69	5.28	6.03	17.72	8.07	8.15					
Dy	163	5.07	5.21	4.14	4.59	4.90	5.43	12.12	7.23	6.46	3.74	5.11	3.09	4.73	6.28
Ho	165	0.97	0.77	0.58	0.67	0.88	0.99	2.02	1.33	1.15	0.68	0.92	0.55	0.85	1.11
Er	166	2.82	1.17	0.82	0.98	2.46	2.72	5.18	3.65	3.04	1.77	2.42	1.43	2.19	2.81
Tm	169	0.38				0.32	0.35	0.59	0.48	0.37	0.22	0.31	0.18	0.28	0.36
Yb	172	2.47				2.01	2.14	3.55	3.13	2.24	1.35	1.90	1.12	1.69	2.17
Lu	175	0.35				0.27	0.30	0.47	0.44	0.30	0.19	0.26	0.15	0.23	0.29
Hf	178	3.69				3.17	3.72	9.26	4.44	6.06	2.83	4.66	2.21	3.76	6.59
Ta	181	0.93				0.52	0.63	3.35	0.69	1.64	1.29	2.47	0.97	1.71	3.42
W	182	0.20				0.15	0.18	0.68	0.15	0.36	0.24	0.38	0.14	0.11	0.31
Re	187	0.00				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
Tl	205	0.02				0.02	0.02	0.03	0.02	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	208	1.20				1.14	0.98	3.08	4.13	1.54	1.16	1.63	1.31	1.45	1.47
Bi	209	0.00				0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	1097.40	1088.98	1074.87	1192.94	1218.53
Th	232	1.38				0.52	0.63	3.73	1.43	1.72	1.28	2.58	0.98	1.73	3.79
U	238	0.35				0.18	0.20	1.13	0.24	0.57	0.37	0.83	0.33	0.46	0.95

Supplementary 1B. (continued)

		0608- 021	80-76	989/036	986/115 (Hudson)	070406- 1	67a	F10	F16	CY-165	SV-01	SV-12	S-06	SN-09	ST08
		Reunion					Cape verde								
Li	7	4.21	4.27	3.79	4.34	1.79	9.13	6.21	7.86	15.54	4.80	2.39	8.84	4.53	5.85
Be	9	0.96	1.04	0.96	1.17	0.47	1.82	2.02	1.79	2.21	1.24	0.66	1.63	1.31	1.28
B	11						193.98		5613.83	51.40					
Sc	45	31.93	31.15	30.31	27.02	4.76	7.22	15.67	20.35	22.85	33.72	19.75	32.67	30.70	28.69
Ti	47	14761.10	15154.11	14364.38	16596.66	8033.19	21522.81	20033.51	21654.40	26364.58	19229.76	12653.59	22442.43	17980.36	18374.65
V	51	309.66	320.09	301.49	318.11	169.56	366.44	326.24	359.33	366.74	365.08	252.21	359.11	345.97	299.23
Cr	53	238.45	187.63	79.14	340.59	864.79	20.02	57.77	63.56	64.96	524.77	1133.41	932.18	914.45	606.40
Co	59	43.16	42.89	41.58	52.26	98.88	43.04	36.65	40.45	48.36	54.33	81.52	78.55	57.31	58.13
Ni	60	85.66	88.09	63.46	198.27	963.85	22.75	42.54	40.67	61.20	211.97	561.48	522.54	305.02	266.28
Cu	63	107.86	103.77	102.62	77.04	59.56	56.30	60.20	67.26	70.34	90.26	51.06	81.32	60.96	112.18
Zn	66	110.88	105.06	109.92	121.35	102.29	152.78	120.89	126.52	155.82	114.31	105.95	125.53	103.29	118.17
Ga	71	21.59	21.77	21.34	21.72	11.70	24.02	23.18	24.72	23.47	22.87	13.96	20.34	18.55	20.41
Ge	72	4.09	4.06	4.11	4.55	4.19	5.55	4.55	5.22	5.69	4.69	4.24	5.80	4.20	4.76
As	75	1.19	1.00	1.27	1.33	0.99	1.49	1.53	1.78	2.11	1.63	1.30	2.32	1.61	1.78
Se	77	4.60	3.49	4.39	4.88	3.46	6.19	3.69	5.70	5.80	5.49	5.74	7.27	5.61	6.04
Se	80														
Se	82	1.15	0.99	1.10	1.35	0.25	1.29	0.63	1.08	1.78	1.16	0.75	1.15	0.77	1.61
Rb	85	17.24	20.70	17.02	20.83	7.95	70.01	66.01	62.92	37.50	26.66	12.21	36.59	9.61	34.47
Sr	86	353.75	378.45	335.88	372.52	177.29	1501.54	1174.17	1115.20	829.80	715.53	356.85	1095.66	668.45	943.06
Y	89	25.72	26.16	26.77	27.48	13.72	32.36	28.45	28.97	38.53	29.22	15.66	28.18	22.40	23.71
Zr	90	185.67	197.78	175.57	219.46	85.24	365.51	356.54	367.73	458.75	258.82	130.96	267.85	188.13	283.63
Nb	93	20.02	23.43	19.80	24.08	9.45	97.62	98.46	93.55	103.93	58.44	28.97	82.66	46.38	64.76
Mo	95	1.03	1.17	1.00	1.26	0.71	2.29	3.96	2.49	2.52	2.05	0.56	3.24	1.43	2.40
Ag	107	0.30	0.32	0.28	0.31	0.20	0.53	0.61	0.53	0.69	0.40	0.23	0.57	0.29	0.46
Cd	111	0.21	0.23	0.23	0.26	0.13	0.24	0.32	0.34	0.45	0.24	0.15	0.24	0.22	0.31
In	115														
Sn	118	1.77	2.03	1.84	3.49	0.97	1.69	2.26	2.36	3.03	1.94	1.21	2.34	1.70	2.00
Sb	121	0.06	0.08	0.07	0.08	0.03	0.05	0.06	0.05	0.06	0.04	0.03	0.12	0.04	0.08
Te	128					0.00	0.03		0.01	0.01			0.02	0.01	0.03
Cs	133	0.25	0.30	0.26	0.30	0.12	0.74	0.73	0.68	1.68	0.24	0.10	0.42	0.60	0.41
Ba	137	136.52	160.56	135.50	157.56	63.50	906.75	946.57	897.73	640.08	414.80	208.67	633.10	373.06	615.58
La	139	19.32	22.84	18.97	23.07	9.19	78.55	63.53	61.62	76.50	44.49	21.69	63.35	35.84	46.55
Ce	140	44.33	51.15	42.61	52.43	21.40	171.31	133.67	132.34	167.92	92.90	46.22	131.71	73.75	97.48
Pr	141	5.81	6.64	5.56	6.90	2.88	20.57	16.24	16.43	20.66	11.21	5.79	15.90	9.08	12.08
Nd	146	26.46	29.15	25.21	30.76	13.29	84.64	66.51	67.59	85.92	46.92	24.80	66.26	38.21	49.61
Sm	147	6.25	6.69	6.10	7.08	3.33	14.85	11.91	12.54	16.37	9.49	5.31	12.62	7.65	9.32
Eu	151	2.10	2.18	2.04	2.27	1.12	4.41	3.66	3.78	4.75	2.98	1.69	3.89	2.36	2.88
Gd	157	6.80	7.09	6.76	7.44	3.73	13.23	10.97	11.34	14.62	9.18	5.22	11.41	7.39	8.65
Tb	159	0.99	1.03	1.00	1.08	0.56	1.59	1.34	1.37	1.89	1.24	0.69	1.43	1.00	1.10
Gd	160	6.72	6.95	6.67	7.38	3.75	12.13	10.20	10.39	14.06	8.77	5.00	10.88	6.99	8.31
Dy	163	5.80	6.02	5.88	6.11	3.22	7.91	6.95	6.99	9.43	6.64	3.77	6.96	5.19	5.71
Ho	165	1.04	1.09	1.09	1.11	0.58	1.31	1.18	1.19	1.61	1.18	0.65	1.16	0.91	0.98
Er	166	2.88	2.97	2.96	3.07	1.62	3.36	3.10	3.17	4.14	3.22	1.70	2.84	2.31	2.54
Tm	169	0.37	0.37	0.38	0.38	0.20	0.40	0.38	0.38	0.51	0.40	0.21	0.34	0.28	0.31
Yb	172	2.24	2.35	2.35	2.38	1.26	2.38	2.34	2.34	2.92	2.51	1.29	1.97	1.66	1.87
Lu	175	0.31	0.33	0.33	0.33	0.18	0.31	0.33	0.30	0.40	0.34	0.17	0.26	0.24	0.26
Hf	178	4.90	5.24	4.62	5.64	2.35	7.27	8.19	8.83	10.66	6.45	3.60	6.77	4.98	7.25
Ta	181	1.33	1.57	1.30	1.59	0.65	6.78	6.51	6.11	6.14	3.56	1.75	4.82	2.80	3.94
W	182	0.33	0.39	0.33	0.37	0.20	0.47	1.28	0.96	0.45	0.59	0.24	0.99	0.42	0.85
Re	187	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00			0.00		0.00
Tl	205	0.04	0.05	0.05	0.09	0.03	0.03	0.09	0.06	0.13	0.02	0.01	0.08	0.01	0.06
Pb	208	1.61	1.94	1.55	1.84	0.83	2.35	3.75	3.60	3.83	2.31	1.20	3.48	2.18	2.79
Bi	209	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.01	0.05	0.01	0.02
Th	232	2.20	2.72	2.20	2.61	0.84	5.84	5.93	5.47	6.64	4.70	1.89	6.22	3.30	4.49
U	238	0.56	0.68	0.56	0.67	0.28	1.92	1.49	1.30	1.57	1.19	0.56	1.58	0.85	1.19

Supplementary 1B. (continued)

		93(07)77	93(07)76	93(07)24	93(07)23	93(07)56	ACO 95-3	BM 1962 128 (114)	BM 1962 128 (112)	BM 1965 P5 (8)	BM 1965 P5 (12)
		Iceland					Sao Miguel	Tristan Da Cunha		St-Hélène	
Li	7	0.79	0.82	0.31		0.60	8.53	4.47	5.92	4.41	11.14
Be	9	0.07	0.11	0.34	0.24	0.06	2.45	1.45	1.93	1.54	3.27
B	11						36.25	23.46	39.61	7.58	11.49
Sc	45	19.00	22.15	27.32	20.11	17.26	30.65	32.46	27.48	51.95	25.83
Ti	47	2290.24	2851.66	7883.68	5695.14	1681.63	21855.28	27629.27	27859.85	12596.84	21198.39
V	51	127.88	143.97	236.88	171.20	120.00	314.35	514.01	444.76	276.35	328.59
Cr	53	361.18	317.62	206.64	163.09	566.93	521.55	189.17	49.67	1184.30	378.59
Co	59	29.85	27.55	40.07	30.36	29.58	56.73	65.43	54.10	82.98	127.95
Ni	60	154.62	124.80	117.11	92.77	199.62	173.38	78.78	43.54	462.74	242.31
Cu	63	63.43	57.82	89.18	57.05	42.67	84.27	39.10	34.16	151.91	56.26
Zn	66	36.69	40.57	76.54	55.17	31.04	127.21	139.46	148.84	107.97	184.76
Ga	71	7.01	7.57	13.28	8.95	6.08	25.57	27.04	29.46	14.09	23.67
Ge	72	1.58	1.71	3.02	2.18	1.43	4.68	5.69	5.86	4.19	5.00
As	75	0.39	0.56	0.75	0.60	0.38	1.80	1.66	1.94	1.35	2.44
Se	77	1.54	2.34	3.64	2.87	1.57	4.36	5.27	5.60	6.15	6.22
Se	80			49.24	68.28	5.25					
Se	82	0.21	0.33	0.48	0.48	0.23	1.72	1.64	1.68	1.21	2.29
Rb	85	0.32	0.56	1.30	0.87	0.24	60.37	35.87	56.06	1.56	15.02
Sr	86	43.75	47.81	155.03	102.96	36.28	606.29	1162.40	1257.20	383.80	691.96
Y	89	8.14	9.89	16.83	11.09	6.62	29.31	24.11	28.80	27.50	84.36
Zr	90	16.00	22.01	67.34	43.79	10.71	405.41	264.87	331.88	158.78	251.49
Nb	93	0.67	1.23	6.36	4.25	0.41	67.65	57.53	77.90	29.24	50.74
Mo	95	0.10	0.09	0.24	0.20	0.04	3.32	1.92	3.12	0.44	1.76
Ag	107	0.46	0.06	0.17	0.12	0.33	0.61	0.37	0.46	0.26	0.34
Cd	111	0.03	0.06	0.13	0.08	0.03	0.37	0.26	0.34	0.61	1.97
In	115						0.62	0.45	0.77		0.09
Sn	118	1.11	1.45	2.21	1.08	1.01	2.66	2.03	2.00	1.25	1.66
Sb	121						0.10	0.03	0.04	0.02	0.05
Te	128						0.05	0.02	0.03	0.01	0.02
Cs	133						0.43	0.34	0.63	0.01	0.16
Ba	137	5.83	10.10	27.58	17.12	4.38	378.31	828.83	760.95	126.89	574.32
La	139	0.70	1.17	4.29	2.72	0.51	51.74	52.27	67.52	40.68	55.57
Ce	140	2.09	3.26	11.38	7.33	1.46	107.91	116.74	138.03	54.87	128.42
Pr	141	0.37	0.54	1.76	1.12	0.25	12.12	13.66	15.74	10.13	13.47
Nd	146	2.17	2.91	9.19	5.91	1.48	49.36	57.26	65.37	41.92	59.54
Sm	147	0.83	1.03	2.62	1.76	0.59	9.37	10.18	11.64	8.41	12.40
Eu	151	0.34	0.41	1.00	0.62	0.25	2.61	3.06	3.49	2.63	4.15
Gd	157	1.20	1.50	3.27	2.15	0.91	9.04	9.03	10.47	8.30	14.45
Tb	159	0.22	0.27	0.53	0.34	0.17	1.17	1.08	1.27	1.08	2.01
Gd	160	1.27	1.57	3.33	2.17	0.96	8.41	8.35	9.70	7.93	14.14
Dy	163	1.54	1.89	3.39	2.25	1.21	6.36	5.65	6.52	5.72	12.03
Ho	165	0.33	0.39	0.67	0.45	0.26	1.09	0.93	1.09	0.98	2.37
Er	166	1.02	1.22	1.95	1.31	0.80	2.98	2.43	2.89	2.56	6.75
Tm	169	0.15	0.17	0.26	0.17	0.12	0.38	0.29	0.34	0.31	0.82
Yb	172	0.97	1.16	1.74	1.13	0.78	2.37	1.71	2.08	1.82	4.91
Lu	175	0.14	0.17	0.25	0.17	0.11	0.33	0.23	0.28	0.25	0.70
Hf	178	0.53	0.69	1.91	1.23	0.37	8.84	6.24	7.46	3.82	5.54
Ta	181	0.05	0.08	0.39	0.27	0.04	5.08	3.50	4.19	1.70	2.83
W	182	0.14	0.09	0.10	0.07	0.10	1.04	0.60	0.98	0.10	0.52
Re	187	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tl	205	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.08	0.09	0.01	0.07
Pb	208	0.22	0.27	0.41	0.25	0.16	4.00	3.92	4.86	1.16	1.84
Bi	209	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01
Th	232	0.04	0.07	0.16	0.10	0.03	6.95	5.45	7.88	2.37	3.30
U	238	0.01	0.02	0.05	0.04	0.01	1.81	1.35	1.92	0.30	0.97

Supplementary 1B. (continued)

		65001	65151	65171	69230	69244	69254	Searise 1 DR05-102	MD23 Site 4	Clipperton DR01	CY82- 0903	MD34- D3	MD34- D4	MD34- D6
		Heard						MORB						
Li	7	5.24	5.03	9.92	10.41	6.82	7.06	8.59	5.08	5.99	6.23	3.51	7.73	7.76
Be	9	1.75	1.59	2.18	3.83	2.80	3.06	0.59	0.58	0.54	1.17	0.25	0.62	0.72
B	11	16.70						15.72	4.95	13.75	15.17	-156.67	21.26	22.10
Sc	45	32.13	17.46	10.95	14.03	18.02	13.33	50.74	28.75	51.86	48.12	37.39	48.05	49.88
Ti	47	38913.76	18283.03	21390.21	19410.25	34602.83	24431.01	13660.97	8185.15	9686.37	12315.58	6151.36	10961.64	11814.00
V	51	384.20	225.65	206.81	174.25	379.82	248.99	455.46	233.19	348.53	330.50	282.17	345.26	386.98
Cr	53	524.15	356.44	191.38	60.10	221.09	108.18	302.57	385.53	408.98	316.48	293.64	272.05	181.59
Co	59	105.44	60.25	85.92	25.94	54.38	37.06	51.72	42.86	48.11	44.49	41.93	47.38	49.32
Ni	60	251.60	183.61	244.66	36.32	128.46	70.87	160.88	207.78	111.72	111.25	124.18	107.64	72.45
Cu	63	92.83	44.10	52.72	34.06	75.52	47.72	68.09	65.02	86.62	81.03	101.59	73.40	84.49
Zn	66	160.66	115.62	128.18	166.95	169.31	144.31	124.95	67.46	88.14	87.30	78.83	104.28	112.13
Ga	71	23.58	20.12	22.47	31.96	28.40	28.00	21.22	16.46	19.09	20.88	15.64	20.74	21.14
Ge	72	5.08	3.33	3.89	4.17	4.87	3.83	4.08	2.50	3.53	3.45	3.48	3.80	4.16
As	75	1.42	0.88	1.25	2.20	1.96	2.02	1.02	0.87	0.97	1.28	1.38	0.93	1.12
Se	77	4.81	1.35	1.95	1.78	3.40	2.05	4.89	3.26	4.62	4.92	5.13	4.25	5.07
Se	80		127.91	104.34	116.86	142.93	133.66		15.80					
Se	82	2.86	0.10	0.57	0.81	0.93	0.11	1.86	1.08	1.58	1.76	0.95	1.68	2.04
Rb	85	42.64	24.06	25.37	95.55	30.67	37.13	1.08	0.26	1.49	4.13	0.54	3.92	3.54
Sr	86	877.05	518.64	760.97	1327.70	976.03	908.37	108.50	179.76	171.41	263.24	70.23	141.76	162.02
Y	89	27.22	22.25	24.96	38.40	38.31	33.59	48.12	26.30	31.07	34.89	28.39	40.32	42.91
Zr	90	332.58	306.14	428.22	649.52	513.02	553.59	148.21	119.19	103.90	181.87	63.08	116.31	138.11
Nb	93	65.58	36.09	59.93	102.69	85.27	81.74	2.99	1.29	3.50	10.16	0.97	4.88	8.50
Mo	95	2.44	2.22	3.01	5.01	3.90	4.25	0.34	0.34	0.37	0.93	0.19	0.40	0.59
Ag	107	1.06	0.62	0.53	0.81	0.63	0.76	0.19	0.20	0.16	0.26	0.13	0.18	0.20
Cd	111	0.25	0.20	0.26	0.43	0.33	0.38	0.25	0.19	0.20	0.25	0.16	0.23	0.23
In	115	0.44						0.65		0.45	0.46	0.07	0.64	0.60
Sn	118	1.26	1.56	3.14	3.86	3.68	0.54	1.29	1.09	0.95	1.46	0.67	1.52	1.11
Sb	121	0.06	0.03	0.06	0.19	0.09	0.10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Te	128	0.06			0.00			0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.04	0.03
Cs	133	0.36	0.17	0.09	0.99	0.11	0.24	0.01	0.00	0.02	0.05	0.01	0.03	0.04
Ba	137	600.06	534.60	644.58	815.88	563.15	654.88	10.15	4.94	17.26	44.91	7.37	66.38	72.22
La	139	43.97	39.26	62.93	82.95	70.97	66.59	4.54	3.58	4.29	9.51	1.89	5.49	8.85
Ce	140	96.42	83.89	115.36	169.08	153.01	143.80	14.64	12.40	12.52	24.30	6.37	14.74	21.52
Pr	141	12.17	10.36	13.57	19.98	18.83	17.35	2.52	2.09	2.03	3.50	1.19	2.32	3.17
Nd	146	53.36	44.76	56.11	80.09	81.71	72.97	14.51	11.27	11.03	17.25	7.14	12.80	16.04
Sm	147	10.82	8.85	10.56	14.76	16.01	14.19	5.06	3.48	3.54	4.80	2.81	4.30	4.89
Eu	151	3.50	2.67	3.12	4.69	4.92	4.37	1.69	1.26	1.32	1.67	1.03	1.49	1.65
Gd	157	10.11	8.01	9.54	13.71	14.61	12.75	6.93	4.48	4.82	6.01	4.25	5.91	6.50
Tb	159	1.25	1.05	1.20	1.72	1.85	1.59	1.21	0.74	0.83	0.97	0.81	1.03	1.10
Gd	160	9.76	7.86	9.06	12.60	14.20	12.12	7.35	4.62	5.00	6.15	4.57	6.11	6.75
Dy	163	6.48	5.62	6.36	9.13	9.64	8.63	8.39	4.99	5.61	6.41	5.62	7.02	7.56
Ho	165	1.05	0.96	1.06	1.57	1.61	1.43	1.73	1.00	1.14	1.28	1.19	1.46	1.56
Er	166	2.61	2.47	2.72	4.13	4.21	3.74	5.28	3.01	3.51	3.87	3.66	4.49	4.74
Tm	169	0.31	0.29	0.32	0.52	0.48	0.46	0.73	0.42	0.49	0.53	0.51	0.62	0.66
Yb	172	1.66	1.76	1.98	3.09	2.89	2.70	5.01	2.77	3.25	3.51	3.45	4.17	4.36
Lu	175	0.21	0.22	0.25	0.40	0.38	0.33	0.71	0.40	0.46	0.50	0.51	0.60	0.64
Hf	178	8.15	8.03	9.88	14.16	12.27	12.60	3.83	2.78	2.68	3.97	2.14	3.07	3.42
Ta	181	4.23	2.37	4.10	6.36	5.82	5.44	0.20	0.10	0.22	0.62	0.07	0.28	0.42
W	182	475.62	188.67	366.98	2.01	1.53	1.54	0.06	0.01	0.00	0.10	0.03	0.05	0.13
Re	187	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tl	205	0.05	0.08	0.07	0.10	0.07	0.09	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02
Pb	208	18.20	4.86	6.08	8.12	5.46	6.06	0.50	0.70	0.48	0.90	0.62	0.65	0.81
Bi	209	0.01	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Th	232	3.99	4.00	5.30	11.62	7.76	7.83	0.18	0.10	0.22	0.63	0.10	0.37	0.74
U	238	1.03	1.12	1.67	2.87	2.20	2.38	0.07	0.04	0.08	0.23	0.04	0.09	0.19

Supplementary 1B. (continued)

		Allende	Sahara 97072	Agen	Saint Séverin	Yilmia	Pillistfer	Oudiyat Sbaa	Sahara 97158	Adrar Bous	NWA 8007	NWA 10854
Li	7	1.74	0.56									
Be	9	0.04	0.01									
B	11											
Sc	45	9.16	4.26									
Ti	47	800.72	298.48									
V	51	91.29	37.47									
Cr	53	3403.52	2262.33									
Co	59	589.29	621.73									
Ni	60	12459.04	13287.23									
Cu	63	74.60	93.34									
Zn	66	98.94	143.00									
Ga	71	5.72	12.71									
Ge	72	10.98	10.80									
As	75	2.70	4.21									
Se	77	10.28	16.87									
Se	80	18.80										
Se	82	6.60	15.45									
Rb	85	1.12	2.06									
Sr	86	14.08	7.11									
Y	89	2.39	1.04									
Zr	90	6.13	2.89									
Nb	93	0.49	0.21									
Mo	95	1.63	1.02									
Ag	107	0.11	0.17									
Cd	111	0.45	0.36									
In	115											
Sn	118	0.28	0.14									
Sb	121	0.07	0.15									
Te	128	0.77	1.58									
Cs	133	0.08	0.19									
Ba	137	4.23	2.09									
La	139	0.48	0.21	0.28	0.15	0.25	0.14	0.17	0.20	0.19	0.25	0.27
Ce	140	1.19	0.51	0.71	0.39	0.70	0.40	0.45	0.52	0.49	0.67	0.71
Pr	141	0.19	0.08	0.11	0.06	0.11	0.06	0.07	0.08	0.07	0.10	0.10
Nd	146	0.97	0.40	0.56	0.31	0.61	0.35	0.35	0.41	0.37	0.50	0.53
Sm	147	0.31	0.12	0.18	0.10	0.21	0.11	0.11	0.13	0.12	0.17	0.18
Eu	151	0.10	0.04	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06	0.07
Gd	157	0.39	0.17	0.25	0.15	0.29	0.16	0.15	0.18	0.16	0.22	0.24
Tb	159	0.07	0.03	0.05	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
Gd	160	0.41	0.18									
Dy	163	0.47	0.22	0.31	0.20	0.35	0.20	0.20	0.23	0.20	0.28	0.30
Ho	165	0.09	0.05	0.07	0.04	0.07	0.04	0.04	0.05	0.04	0.06	0.07
Er	166	0.29	0.15	0.21	0.13	0.23	0.13	0.13	0.15	0.13	0.19	0.20
Tm	169	0.05	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
Yb	172	0.31	0.14	0.20	0.14	0.20	0.12	0.13	0.15	0.14	0.19	0.19
Lu	175	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
Hf	178	0.19	0.10	0.14	0.13	0.09	0.07	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13
Ta	181	0.03	0.01									
W	182	0.19	0.14									
Re	187	0.06	0.06									
Tl	205	0.05	0.04									
Pb	208	1.20	1.83									
Bi	209	0.04	0.07									
Th	232	0.05	0.02									
U	238	0.02	0.01									

4.2. Documents supplémentaires : Figures et informations complémentaires

4.2.1. Supplementary 1 : Trace element patterns and Ce anomalies

4.2.1.1. Trace element patterns

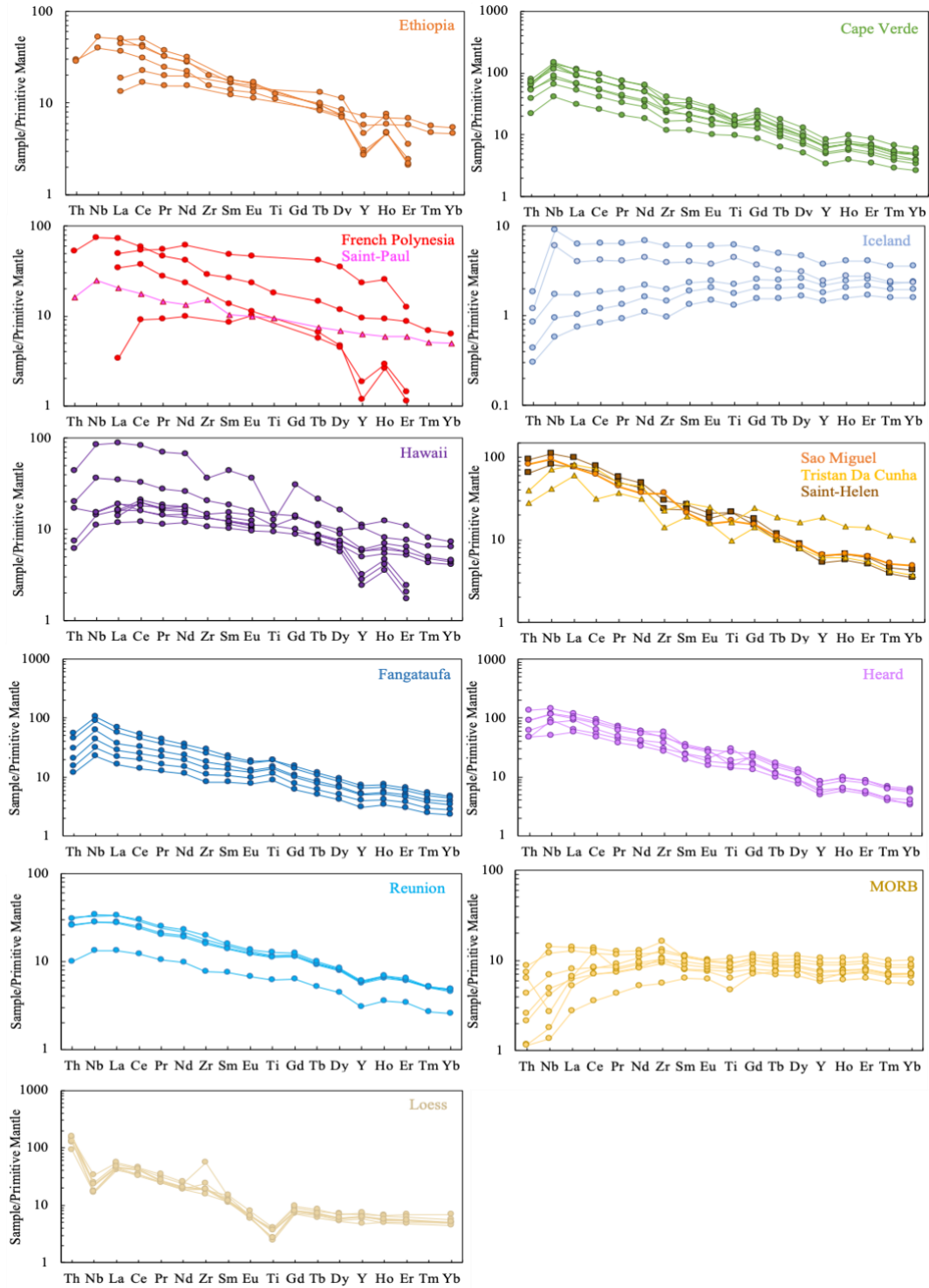


Fig. S1. Trace element patterns of OIBs, MORBs, and lasses. Concentrations are normalised to primitive mantle values (Sun and McDonough, 1989).

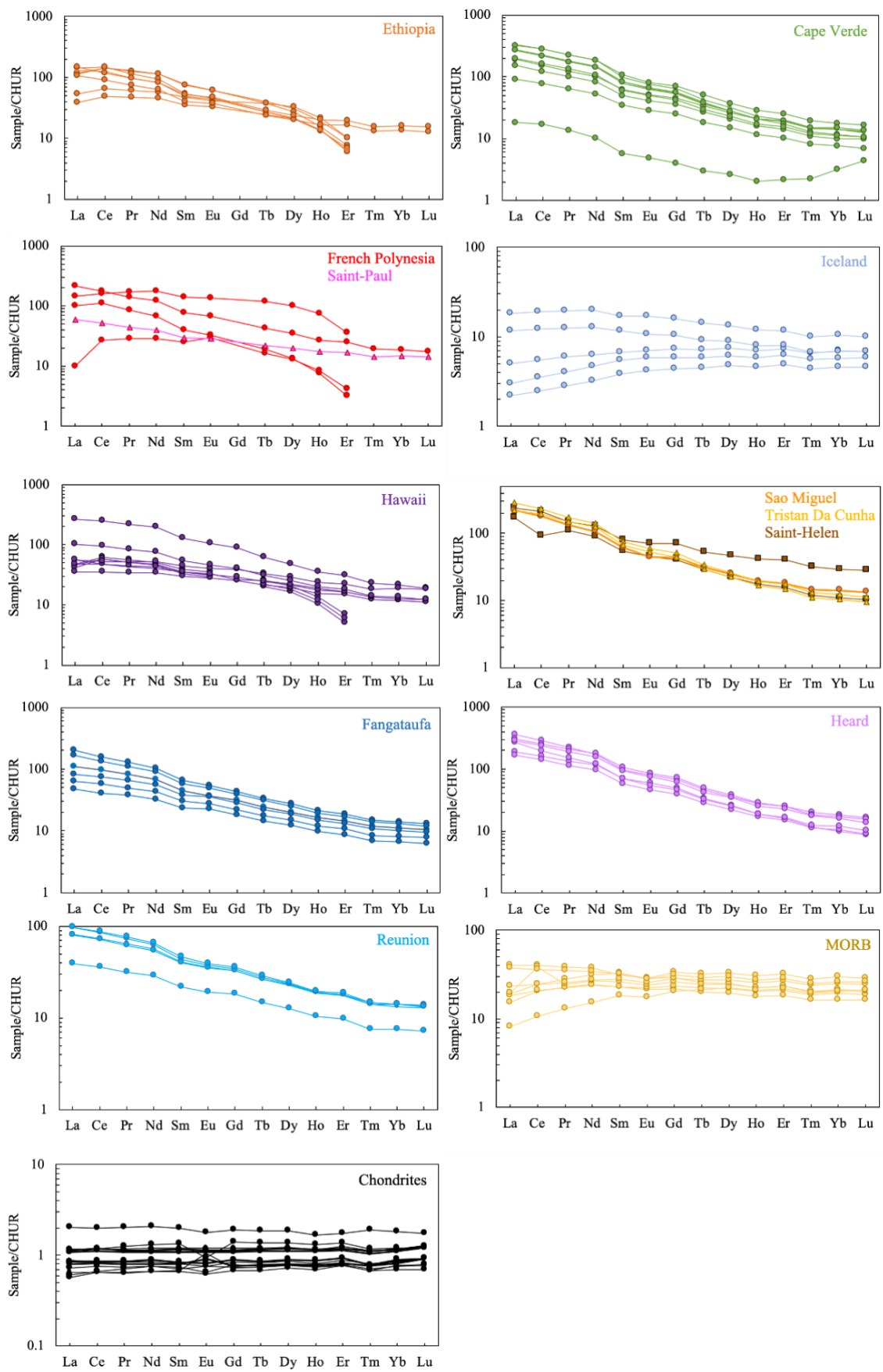


Fig S2. Rare earth element patterns of OIBs, MORBs, and chondrites. Concentrations are normalised to CI chondrite values (Barrat et al., 2012).

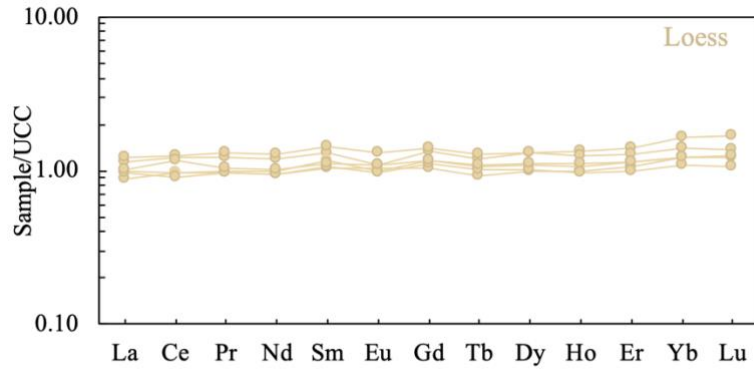


Fig. S3. Rare earth element patterns of loess samples. Concentrations are normalised to the upper continental crust (Rudnick and Gao, 2003).

4.2.1.2. Ce isotopic ratios as a function of elemental Ce anomalies

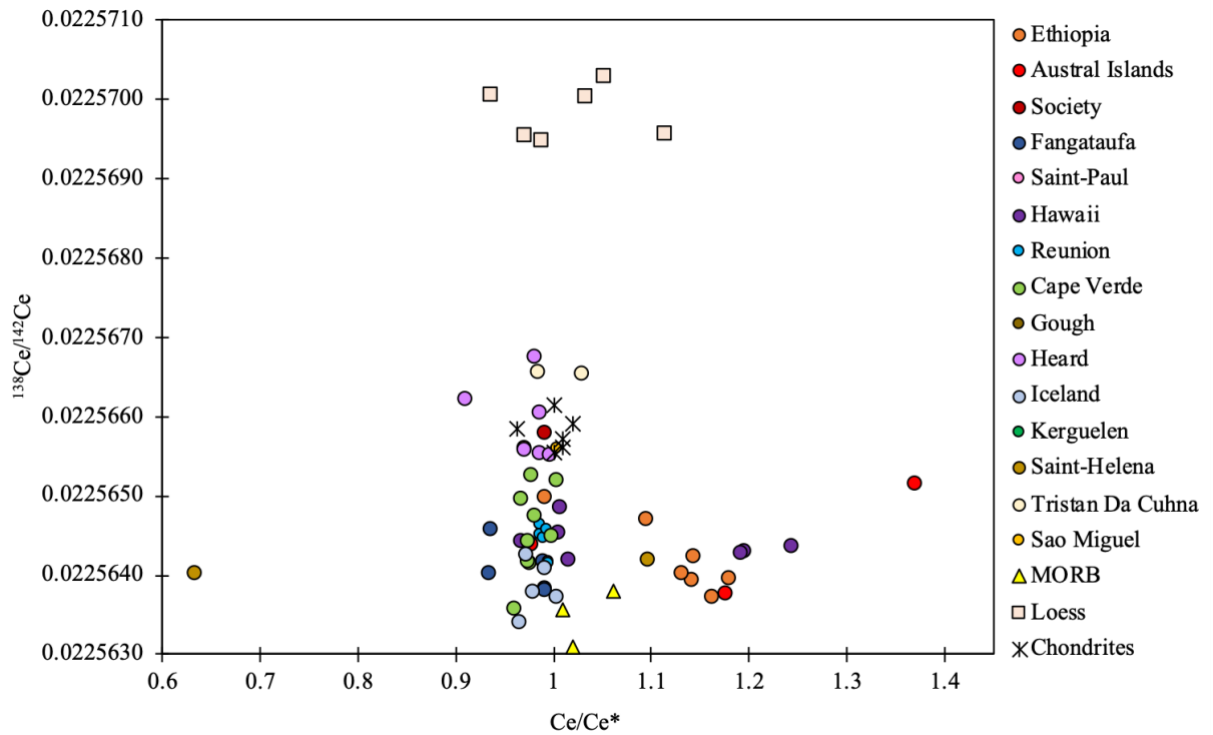


Fig. S4. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ vs Ce/Ce^* diagram for terrestrial samples analysed in this study. Ce/Ce^* represents the elemental Ce anomaly relative to the neighbouring REEs as $\frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} = \frac{\text{Ce}_N}{\frac{1}{2}\text{La}_N + \frac{1}{2}\text{Pr}_N}$, where a_N , Ce_N , and Pr_N are the La, Ce, and Pr concentrations normalised to CI chondrite (Barrat et al., 2012). One sample from the Saint-Helena hotspot has a large negative Ce anomaly ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.64$), but its Ce isotopic composition is similar to that of other samples from the same location. This anomaly probably reflects the late alteration of the rock. Some samples from Ethiopia, Hawaii, and French Polynesia have significant positive anomalies. These anomalies reflect depletion in La (Fig. S2) and are not correlated with Ce isotopic ratios.

4.2.2. Supplementary 2 : Literature $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios and data normalisation : example with MORB

We prefer to use the epsilon notation when comparing data from the literature. The most rigorous method for comparison is the use of CHUR values measured under the same analytical conditions (i.e., mass spectrometer, cup configuration, analytical protocol, etc.). This choice results from the difficulty in normalising data acquired with distinct protocols. In Fig. S5, we highlight the bias observed when comparing MORB samples from different studies (Bellot et al., 2015, 2018; Willig and Stracke, 2019) normalised using either BCR-2 or Ce_{AMES} . Isotopic compositions vary by up to 10 ppm for data from Willig and Stracke (2019) and by up to 20 ppm for data from Bellot et al. (2015, 2018).

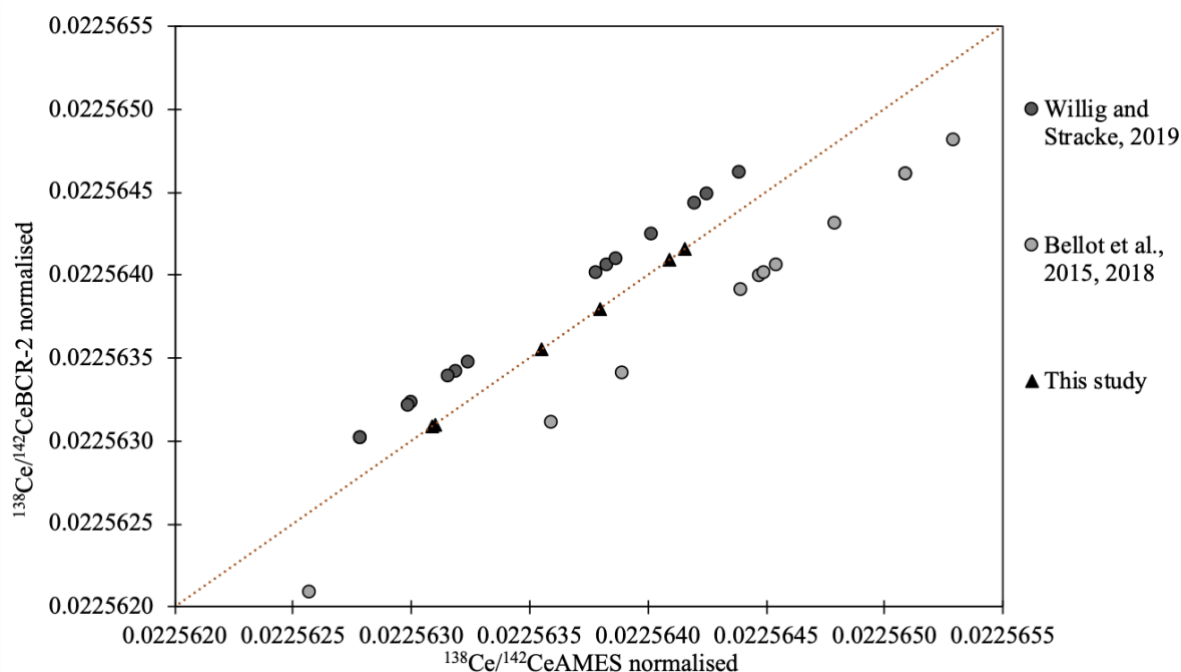


Fig. S5. *Ce* isotopic compositions of MORB samples from the literature normalised either to BCR-2 or to Ce_{AMES} and compared to data from this study. The dotted line indicates the 1-1 correspondence line.

4.2.3. Supplementary 3 : $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios of crustal samples from literature

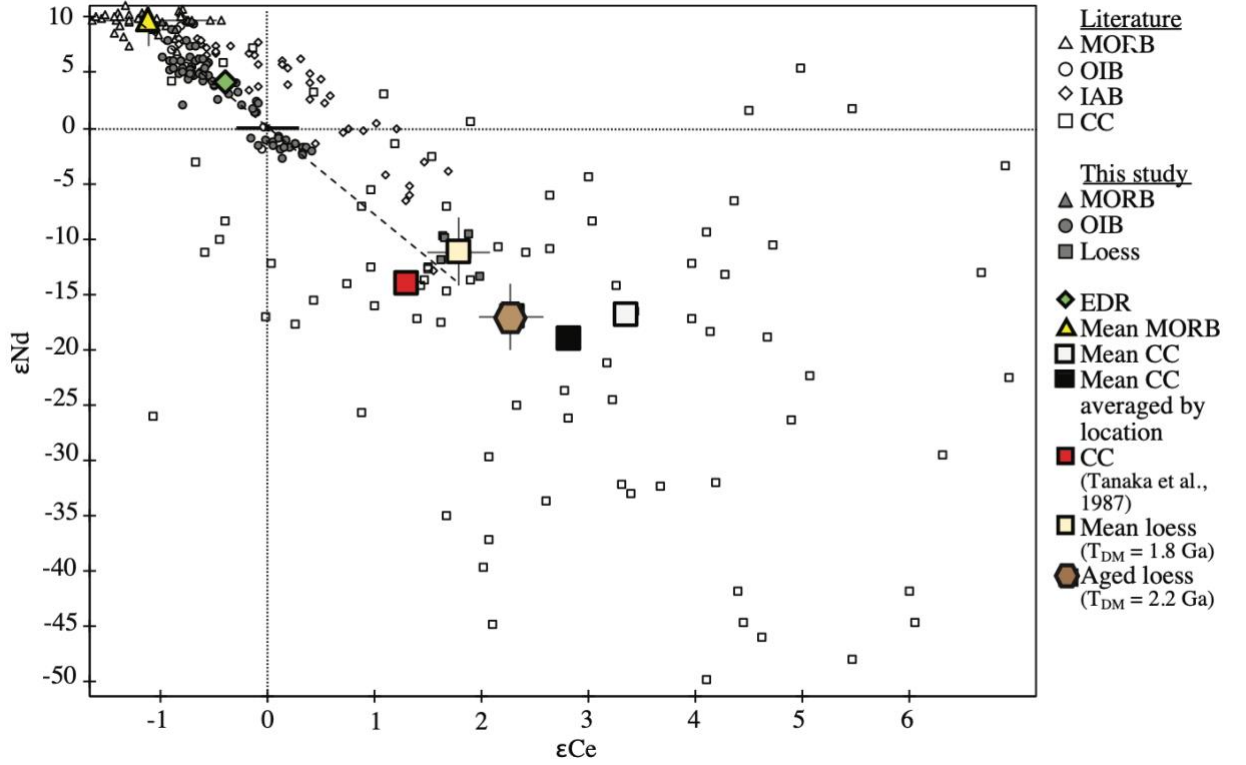


Fig. S6. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured in mantle-derived samples (see Fig. 2) and continental crust samples (Dickin et al., 1987; Gao et al., 2016; Hayashi et al., 2004; Lee et al., 2001, 2010; Liu et al., 1990; Masuda et al., 1988; Minami et al., 1995; Shimizu et al., 1988, 1990, 1996; Tanaka et al., 1987; Tazoe et al., 2007). Large symbols represent reservoirs (as in Fig. 6). Note that the red square is the continental crust proposed by Tanaka et al. (1987). The black square is the mean value of all literature continental crust samples represented here ($n = 94$), and the open square is the mean continental crust value when samples are averaged by location ($n = 16$).

4.2.4. Supplementary 4 : Mass-balance DMM-CC mixing calculations

Our single-stage differentiation model considers the continental crust (CC) and the depleted MORB mantle (DMM) to be complementary reservoirs developed from the primitive mantle (BSE).

The Nd sialic index (W_{Nd}) is defined as the amount of Nd in the continental crust relative to the total amount of Nd in the BSE (Allègre and Lewin, 1989). Its value can be obtained from the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of the BSE, DMM, and CC as:

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{BSE}} = W_{Nd} \times \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{CC}} + (1 - W_{Nd}) \times \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}_{DMM}}. \quad (1)$$

The Nd sialic index can also be approximated as the product of the mass fraction of continental crust (W , relative to the BSE) and the ratio of the Nd contents in the continental crust and BSE as:

$$W_{Nd} = W \times \frac{[\text{Nd}]_{CC}}{[\text{Nd}]_{BSE}} \quad \text{where } W = \frac{m_{CC}}{m_{CC} + m_{DMM}}. \quad (2)$$

Using W as obtained above, the Ce sialic index (W_{Ce}) and the Ce isotopic composition of the continental crust can be deduced from equations similar to equations (1) and (2):

$$W_{Ce} = W \times \frac{[\text{Ce}]_{CC}}{[\text{Ce}]_{BSE}}, \quad (4)$$

$$\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}_{BSE}} = W_{Ce} \times \frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}_{CC}} + (1 - W_{Ce}) \times \frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}_{DMM}}. \quad (3)$$

The mass fraction of continental crust W also allows us to recalculate the complementary Nd and Ce contents of the DMM using mass-balance equations for the trace element concentrations:

$$[\text{Nd}]_{BSE} = W \times [\text{Nd}]_{CC} + (1 - W) \times [\text{Nd}]_{DMM} \quad (5)$$

$$[\text{Ce}]_{BSE} = W \times [\text{Ce}]_{CC} + (1 - W) \times [\text{Ce}]_{DMM}. \quad (6)$$

To maintain a consistent dataset between isotopic and elemental ratios, the Ce and Nd concentrations of the DMM are recalculated using the BSE and CC contents and the mass fraction of DMM determined in step 2 ($= 1 - \text{mass fraction of CC}$). The Ce/Nd ratio is set to 1.28 for a chondritic BSE and to 1.22 for the EDR model. So that the Lu value chosen to anchor the REE pattern of the BSE has no consequence on the final ϵCe value. Using the Lu contents proposed by Lyubetskaya and Korenaga (2007), Allègre et al. (2001), and Palme and O'Neill (2014) gives uncertainties of ± 0.3 ppm on the Ce and Nd contents of the DMM. Corresponding DMM Ce and Nd concentrations are 0.1–1.0 and 0.6–1.0 ppm, respectively, in the chondritic case and 0.6–1.1 and 0.8–1.0 ppm, respectively, in the EDR model. We obtained restricted ϵNd_{CC} ranges of -13 to -21 (CHUR) and -10 to -12 (EDR) that are similar within errors to the values proposed by Salters and Stracke (2004) and Workman and Hart (2005).

4.2.5. Supplementary 5 : Recycling models

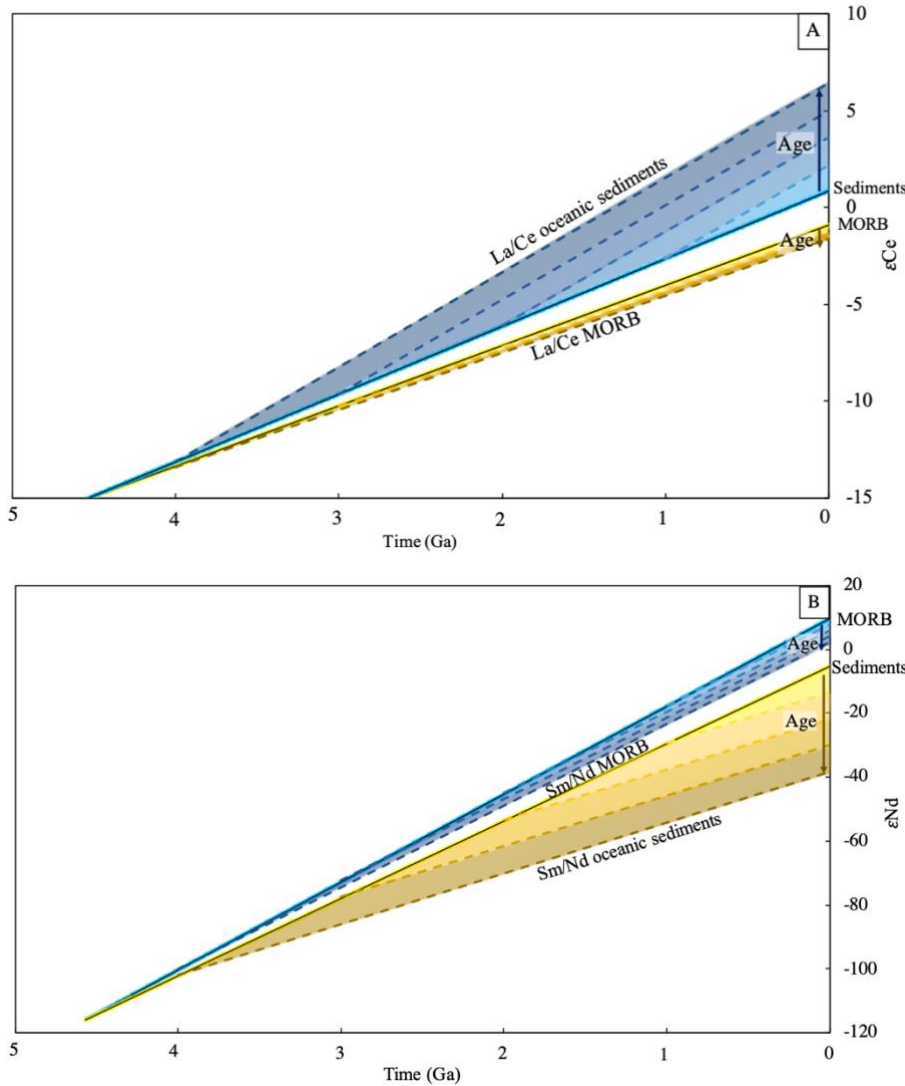


Fig. S7. Evolution models used to calculate the present (A) ϵ_{Nd} and (B) ϵ_{Ce} isotopic compositions of recycled MORB (yellow) and oceanic sediments (blue) for ages of formation between 4 and 1 Ga. Solid lines connect the present-day isotopic compositions of MORB and oceanic sediments to the initial CHUR ratio, and dashed lines represent their isotopic evolution since the reservoir formation times. MORB are characterised by $\text{La/Ce}_{\text{MORB}} = 0.34$ and $\text{Sm/Nd}_{\text{MORB}} = 0.33$ (this study). Oceanic sediments formed after the Great Oxygenation Event are characterised by $\text{La/Ce}_{\text{OS}} = 0.57$ and $\text{Sm/Nd}_{\text{OS}} = 0.20$ (data from Bellot et al., 2015, 2018), and those that formed earlier are assumed to have $\text{La/Ce}_{\text{OS}} = 0.47$ (after Ce anomaly correction). MORB and oceanic sediments sources have constant chemical ratios extrapolated from the evolution of an initial chondritic reservoir until present-day composition. MORB source has $\text{La/Ce}_{\text{MORB source}} = 0.36$ and $\text{Sm/Nd}_{\text{MORB source}} = 0.35$. Oceanic sediments source has $\text{La/Ce}_{\text{sediments source}} = 0.41$ and $\text{Sm/Nd}_{\text{MORB source}} = 0.31$. Figure modified after Chauvel et al. (2008).

Table S1: La, Ce, Sm and Nd contents, La/Ce and Sm/Nd ratios and Ce and Nd isotopic compositions of terrestrial reservoirs used in recycling models (Fig. 5 and Fig. S7). ROC, recycled oceanic crust; DMM, depleted MORB mantle; GOE, great oxygenation event. ROC and oceanic sediments isotopic and chemical compositions are based on measurements (MORB: this study, Bellot et al., 2015, 2018, Makishima and Masuda, 1994 and Willig and Stracke, 2019; oceanic sediments: Bellot et al., 2015, 2018). ROC and oceanic sediments sources have constant chemical ratios extrapolated from the evolution of an initial chondritic reservoir until present-day isotopic compositions measured in MORB and oceanic sediments. Pre-GOE oceanic sediments La/Ce ratio and Ce contents are corrected from Ce anomaly.

	ROC (MORB)	MORB source	Oceanic sediments	Oceanic sediments (Pre-GOE)	Oceanic sediment source
La ($\mu\text{g/g}$)	5 ± 5		18 ± 9	18 ± 9	
Ce ($\mu\text{g/g}$)	15 ± 12		33 ± 25	38 ± 22	
La/Ce	0.34 ± 0.10	0.36	0.57 ± 0.25	0.47 ± 0.05	0.41
$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	0.02256325 ± 145		0.02256771 ± 310	0.02256771 ± 310	
ϵ_{Ce}	-1.1 ± 0.6		0.9 ± 1.4	0.9 ± 1.4	
Nd ($\mu\text{g/g}$)	13 ± 7		18 ± 13	18 ± 13	
Sm ($\mu\text{g/g}$)	4 ± 2		4 ± 3	4 ± 3	
Nd/Sm	0.34 ± 0.07	0.38	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.03	0.19
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.513129 ± 116		0.512360 ± 653	0.512360 ± 653	
ϵ_{Nd}	9.7 ± 2.3		-5.3 ± 12.7	-5.3 ± 12.7	

5. PERSPECTIVES ET PISTES DE REFLEXION SUPPLEMENTAIRES

5.1. La différence entre la croûte continentale et sa partie superficielle est-elle réelle?

Avec nos bilans de masse, nous montrons que la différenciation n'est pas suffisante pour expliquer toute la variabilité de la tendance mantellique. Nous montrons également que la croûte continentale complémentaire du manteau appauvri est différente de la croûte continentale supérieure mesurée par l'intermédiaire des lœsses. Cela implique alors que les spectres de REE des différentes parties de la croûte continentale sont suffisamment distincts pour que leurs rapports La/Ce et Sm/Nd puissent créer avec le temps des compositions isotopiques différentes. En particulier, la croûte continentale inférieure doit avoir une composition isotopique strictement en-dessous de la tendance mantellique. Cela fait l'objet de l'étude du chapitre 4 de cette thèse.

5.2. Le recyclage peut expliquer la variabilité des OIB

Les échantillons que nous avons étudiés proviennent d'îles généralement associées à des pôles isotopiques. Les échantillons qui ont les compositions les plus radiogéniques en cérium sont de type EM. Ils proviennent de Heard, Gough, Kerguelen, Tristan Da Cunha (EMI) et Tahaa (EMII). Le composant HIMU recouvre la majorité de la tendance mantellique, avec davantage d'échantillons vers les plus bas ϵ_{Ce} . Ici, les basaltes de signature HIMU la plus extrême proviennent de Tubuai et Rurutu. Les échantillons d'Éthiopie s'étendent sur toute la partie subchondritique du diagramme, bien qu'associée au pôle EM dans la littérature. Ces basaltes de trappe présentent une large variabilité qui s'explique par une grande part de signature lithosphérique empruntée par le magma traversant une lithosphère épaisse avant d'être mis en place en surface. Les échantillons de Cap Vert, Sainte-Hélène, Macdonald et l'Islande ont une composition intermédiaire essentiellement subchondritique en cérium et superchondritique en néodyme.

Salters et al. (2011) et Vervoort et al. (1999) ont montré l'existence d'une distinction entre la tendance linéaire globale des échantillons d'OIB et MORB et les régressions linéaires unitaires de chaque archipel ou île, et ce dans l'espace $\epsilon_{\text{Hf}}-\epsilon_{\text{Nd}}$. Blichert-Toft et al. (1999) et Salters and White (1998) ont également souligné l'utilité de la pente dessinée par un groupe d'échantillons d'OIB comme indicateur de la nature des composants non-radiogéniques (espace $\epsilon_{\text{Hf}}-\epsilon_{\text{Nd}}$). Les comportements similaires du Sm, Nd, La, Ce, Lu et Hf pendant les processus magmatiques permettent de suggérer une interprétation similaire dans l'espace $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$.

Dans la Figure 3.2 sont représentés les rapports ϵ_{Ce} et ϵ_{Nd} de tous les échantillons inclus dans l'article de ce chapitre ainsi que les tendances de compositions pour chaque île ou archipel. La tendance isotopique des MORB est marquée par une très grande variabilité en ϵ_{Ce} en comparaison du ϵ_{Nd} . Les échantillons provenant de l'océan Indien et ceux provenant de l'océan Pacifique peuvent être distingués en deux groupes de compositions isotopiques distinctes (de haut et bas ϵ_{Ce} , respectivement). Cette distinction est détaillée dans le paragraphe 5.3.

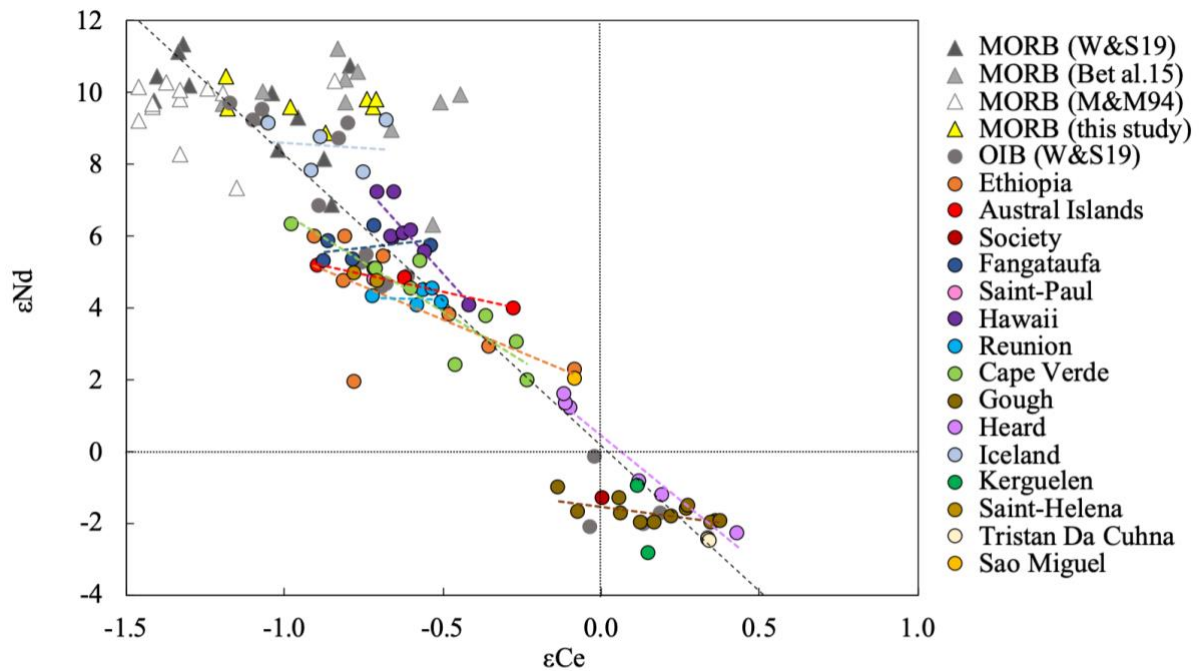


Figure 3.2: Diagramme isotopique ϵ_{Ce} vs. ϵ_{Nd} . Tous les MORB et OIB de la présente étude sont représentés, ainsi que les lœsses. Les données grisées correspondent aux données de la littérature normalisées au CHUR (Bellot et al., 2015; Makishima and Masuda, 1994; Willig and Stracke, 2019). Nous représentons également la tendance linéaire décrivant la variabilité de composition de la source mantellique, sous la forme d'une ligne noire d'équation : $\epsilon_{\text{Nd}} = -7.3 \times \epsilon_{\text{Ce}} + 0.4$. Chaque suite d'OIB est associée à une régression linéaire sous la forme de lignes pointillées colorées.

Plusieurs catégories de pentes sont observées dans les groupes d'OIB et basaltes continentaux : (1) parallèles à la tendance globale (Hawaii, Heard) ; (2) déviant légèrement de la tendance avec une corrélation de pente plus faible (Cap Vert, Éthiopie, îles Australes) ; (3) déviant largement (Fangataufa, Gough, Islande, Réunion). L'Islande, Fangataufa, la Réunion et Gough ont la particularité d'avoir un rapport ϵ_{Nd} quasi invariant alors que le rapport ϵ_{Ce} varie sur une large gamme de compositions. La corrélation tend à être négative pour l'Islande et Gough mais elle devient positive pour Fangataufa. Ces larges gammes de compositions isotopiques en cérium impliquent un rapport La/Ce de la source significativement plus variable que le rapport Sm/Nd. Nous discutons de l'impact du recyclage, impliquant des matériaux marqués ou non par une anomalie élémentaire en cérium, pour expliquer de telles compositions dans le chapitre 4 et dans l'article de Boyet et al. (2019) reporté en annexe de cette thèse.

5.3. Autre observation : Le couplage cérium-néodyme pour étudier l'anomalie DUPAL

Une hypothèse pour expliquer la différence de composition isotopique des MORB pour les échantillons des océans Atlantique et Indien est qu'elle peut refléter l'anomalie DUPAL (chapitre 1). un rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ donné, les roches témoignant de cette anomalie ont des rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ au-dessus de la référence de l'hémisphère Nord (NHRL ; $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{NHRL}} = \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{Mesuré}} \times 0.1084 + 13.491$, $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{NHRL}} = \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{Mesuré}} \times 1.209 + 15.627$, et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{NHRL}} = 0.7$ d'après Hart, 1984 ou 0.7035 selon Castillo, 1988).

La composition isotopique en Pb et en Sr n'a pas été mesurée pour la majorité des échantillons étudiés. Une étude plus détaillée des compositions isotopiques Ce-Nd-Sr-Pb serait alors un point de départ intéressant à l'étude de l'anomalie DUPAL.

L'anomalie DUPAL est aussi associée au premier ordre à une localisation géographique. Hart, en 1984, fait le lien avec la géophysique en notant un lien entre l'anomalie DUPAL et les anomalies de géoïde de Busse (1983). Castillo, en 1988, a également observé une corrélation entre la position des maxima de l'anomalie DUPAL et les zones de faibles vitesses sismiques de Dziewonski (1984), localisées dans le manteau inférieur. Selon lui, les points chauds actifs sont impactés, ce qui a été confirmé ensuite par Staudigel et al. en 1991 dans le cadre de l'étude de points chauds de l'Océan Pacifique Sud (anomalie alors appelée SOPITA, pour anomalie thermique et isotopique du Pacifique Sud).

Sur la carte représentée dans la Figure 3.3A, nous avons représenté les limites approximatives des zones couvertes par l'anomalie DUPAL selon Castillo (1988) et Dupré and Allègre (1983). Nous projetons également la position des échantillons de la présente étude. La Figure 3.3B résume l'information géographique couplée à la composition isotopique ϵCe - ϵNd des échantillons. Les échantillons d'OIB historiquement associés à une signature de type non-DUPAL sont ceux présentant les plus hauts ϵNd et les plus bas ϵCe . Tous sont superchondritiques en Nd et subchondritiques en Ce. Les MORB des pôles DUPAL (haut ϵCe , échantillons de l'océan Indien) et non-DUPAL (bas ϵCe , échantillon de l'Océan Pacifique) semblent se distinguer par leur composition isotopique en cérium. Nous n'avons pas de mesures pour tirer une conclusion de ces données. Par manque de répartition tranchée des données, il est possible de proposer que l'anomalie DUPAL n'affecte pas significativement les compositions isotopiques en cérium et néodyme des OIB. Une absence d'anomalie isotopique peut s'expliquer de deux façons : (1) l'anomalie DUPAL n'a pas de lien avec un matériel dont

l'état d'oxydation du cérium a varié. Ainsi, il ne s'agirait pas du résultat d'un recyclage à grande échelle de sédiments avec une importante anomalie en cérium, dans le manteau. (2) Le matériau en cause de l'anomalie DUPAL présente une signature isotopique en Ce-Nd trop peu extrême pour créer des variations significatives dans la source des OIB.

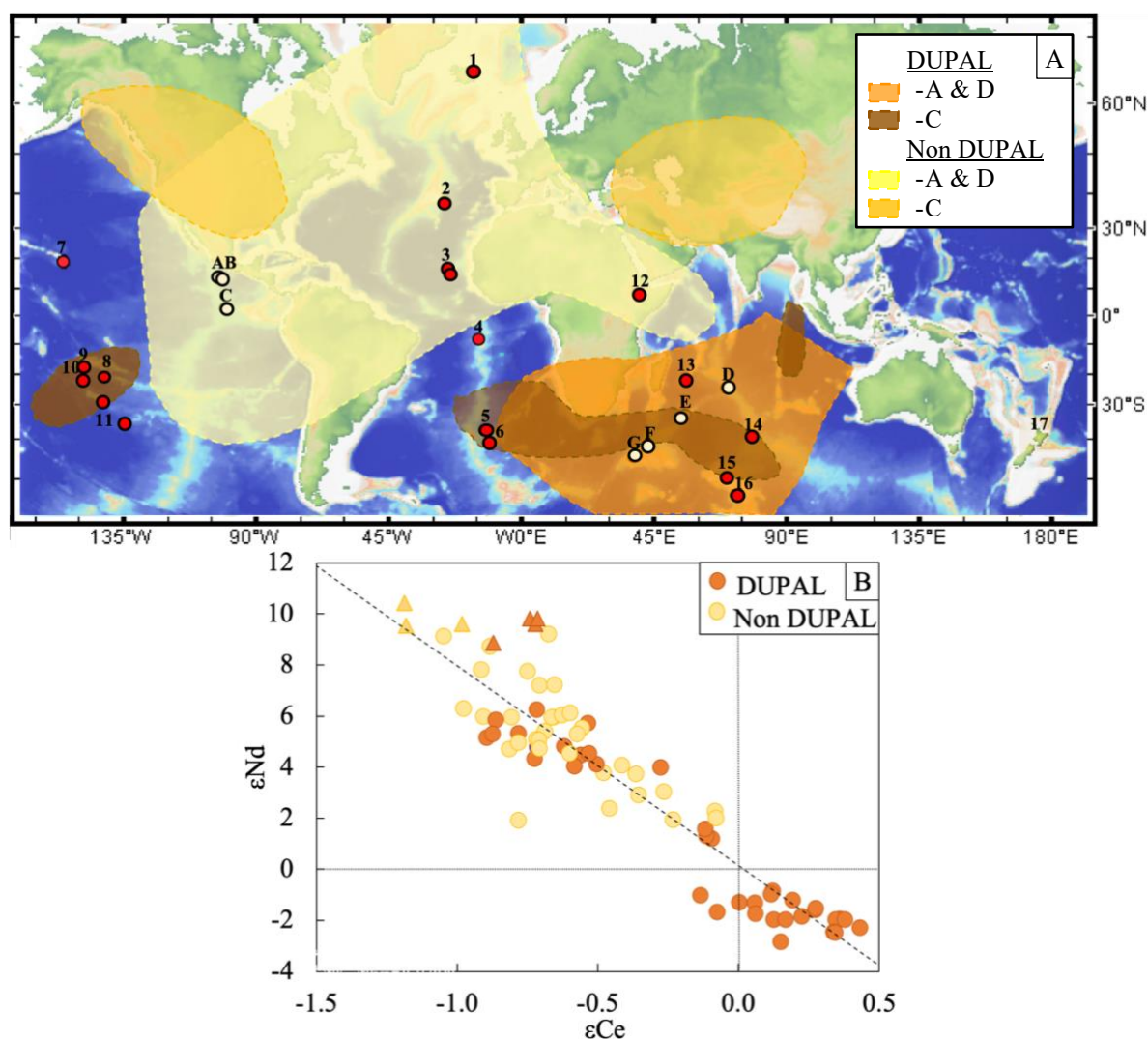


Figure 3.3: (A) Localisation des MORB et OIB de la présente étude sur une carte du monde issue de GeoMapApp. L'anomalie DUPAL et son opposé sont représentés, en considérant les paramètres proposés par Dupré and Allègre (1983), basés sur les compositions en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des MORB, et les paramètres proposés par Castillo (1988) (ici les champs oranges et marrons pour DUPAL et jaune clairs et foncés pour non-DUPAL). Les points rouges représentent les îles océaniques et les points jaunes représentent les zones d'échantillonnage sur les rides médio-océaniques. Les nombres correspondent à une île ou à un nom d'échantillon de MORB tel que décrit ci-après : 1. Island ; 2. Sao Miguel ; 3. Cap Vert ; 4. St Hélène ; 5. Tristan Da Cunha ; 6. Gough ; 7. Hawaii ; 8. Fangataufa ; 9. Tahaa ; 10. Rurutu-Tubuai ; 11. Macdonald ; 12. Éthiopie ; 13. Réunion ; 14. Saint Paul ; 15. Kerguelen ; 16. Heard ; A. CY82 ; B. Clipperton DR01 ; C. Searise 1 DR05 ; D. MD23 site 4 ; E. MD34-D3 ; F. MD34-D4 ; G. MD34-D6. (B) Diagramme binaire ϵ_{Ce} vs. ϵ_{Nd} reportant tous les échantillons de la présente étude (+ Gough). Les cercles représentent les OIB et les triangles les MORB. Leur couleur correspond à la couleur de la zone dans laquelle se situe leur île de prélèvement sur la carte (A).

Chapitre 4 :

Composition isotopique en cérium de la croûte continentale

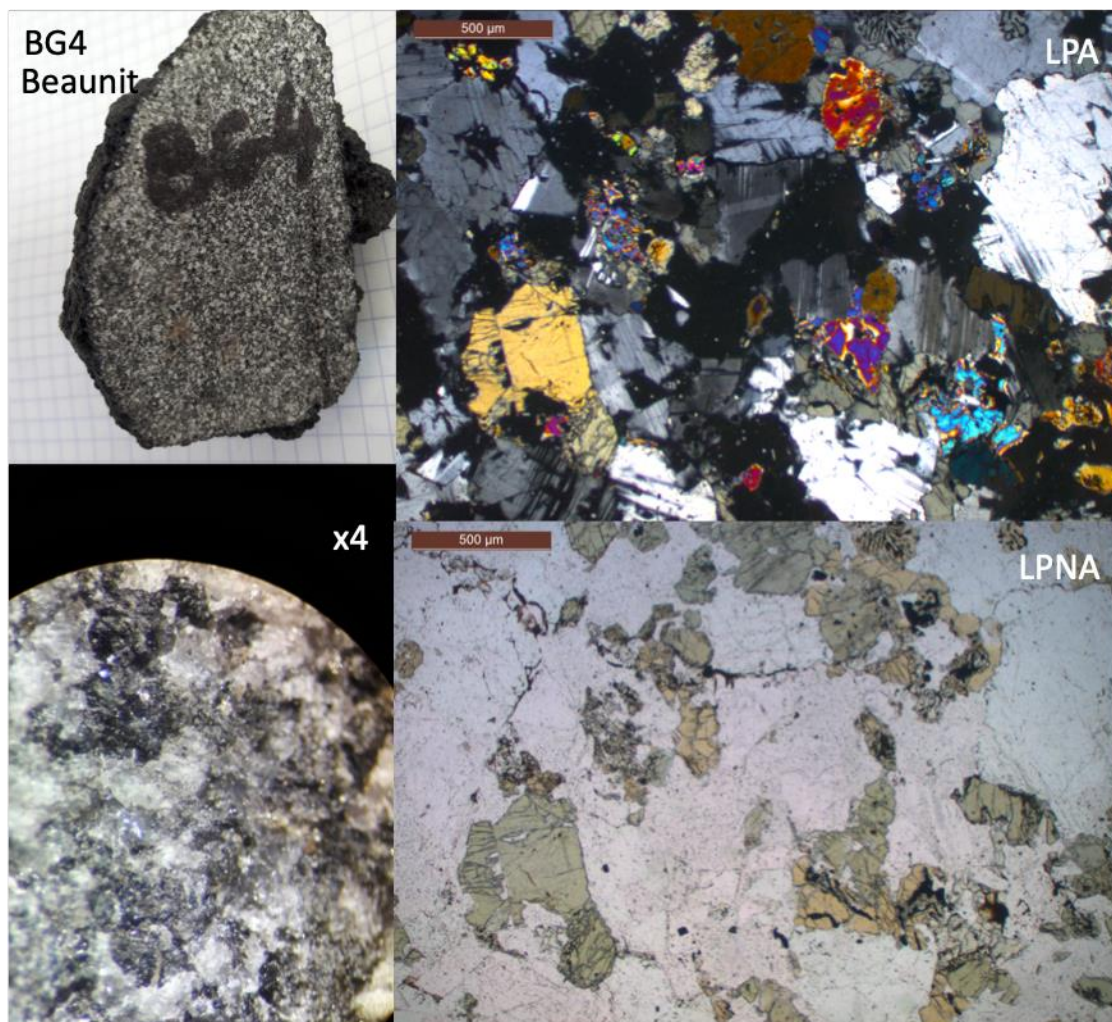


Photo 4.1: Photographies de l'échantillon BG4 de Beaunit étudié dans ce chapitre (xénolithe mafique), observés à l'œil nu, à la loupe binoculaire et au microscope optique (polarisé - LPA et non polarisé - LPNA). L'échelle est affichée dans la figure pour chaque image. Crédit : C. Israel

Ce chapitre s'intéresse plus particulièrement à la composition isotopique en Ce-Nd de la croûte continentale. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article en cours de préparation intitulé "*Ce-Nd isotopic composition of the continental crust : first measurements of middle and lower crust samples*". L'article est précédé d'une introduction ayant pour but de décrire le contexte dans lequel a été faite l'étude en question ainsi que son objectif et ses principaux résultats. Les annexes associées à l'article sont placées directement à sa suite. Enfin, quelques perspectives de l'étude sont brièvement décrites.

1. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Dans le chapitre précédant, nous avons appliqué un bilan de masse croûte continentale (CC) + manteau appauvri (DMM) = Terre silicatée (BSE) pour les systèmes lanthane-cérium et samarium-néodyme. La composition isotopique de la croûte que nous calculons pour satisfaire ce bilan de masse est différente de celle de la croûte continentale supérieure (UCC). Cela implique alors une différence de composition isotopique entre les différentes parties de la croûte. Pourtant, il avait été observé dans l'espace isotopique hafnium-néodyme que les champs de composition des échantillons de croûte superficielle et de croûte inférieure (LCC) se superposent et sont dans la continuité de la tendance mantellique (Vervoort et al., 2000). Il faudrait alors un processus susceptible d'affecter le couplage cérium-néodyme mais pas le couplage hafnium-néodyme.

Les spectres de REE des croûtes supérieure à inférieure proposées par Rudnick and Gao (2003) ou encore par Hacker et al. (2015) sont très similaires (les spectres sont présentés dans le chapitre 1 de ce manuscrit, Figure 1.20). La UCC est plus enrichie en LREE, par rapport aux HREE, que la LCC, avec des rapports La/Ce décroissants et Sm/Nd croissants de l'un vers l'autre. Rien ne laisse présager, à première vue, une évolution distincte des deux systématiques dans les sous-réservoirs crustaux.

Dans ce chapitre, nous présentons des mesures isotopiques en cérium, néodyme et hafnium dans des échantillons de croûte continentale récents et anciens et provenant de différentes profondeurs. Ces données sont nécessaires pour mieux comprendre l'évolution de des réservoirs silicatés.

2. PRINCIPAUX RESULTATS

Dans cette étude, nous mesurons les compositions isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ dans des échantillons continentaux Protérozoïques (xénolithes de Beaunit – Massif Central Français – et croûte remontée en surface par la tectonique dans le Sud de la zone d'Ivrée-Verbano – Nord de l'Italie) et Précambrien (xénolithes d'Udachnaya – craton de Sibérie). Pour compléter notre première étude dans laquelle nous avons estimé la composition de la croûte continentale supérieure nous avons également mesuré 4 échantillons représentatifs de la croûte supérieure ancienne (partie exposée du craton canadien). Ces échantillons composites correspondent à 122 roches broyées et mélangées qui ont été prélevées dans la partie nord Quebec, 116 de Baffin Island, 18 de Saskatchewan et 116 provenant de la zone SO Quebec (Shaw et al., 1967). Ces échantillons ont des compositions en majeurs et traces extrêmement variables et proviennent vraisemblablement de diverses profondeurs, depuis la base de la lithosphère (péridotites, dunites) jusqu'à la croûte superficielle (granulites jusqu'à granites).

Les compositions isotopiques en Ce-Nd-Hf mesurées dans ces échantillons nous montrent deux choses : (1) Les compositions isotopiques en Hf-Nd des roches crustales dévient peu de la tendance mantellique. (2) Les compositions isotopiques en Ce-Nd des échantillons récents européens et anciens du Canada sont à proximité immédiate de la tendance mantellique tandis que celles mesurées dans les xénolithes de Sibérie en dévient significativement. La déviation observée entre les échantillons de Sibérie et la tendance mantellique en Ce-Nd est en accord avec les modèles de compositions de la croûte continentale inférieure (calculs de bilan de masse et modèles d'extraction de la croûte). Elle est le résultat d'un découplage des deux systématiques dû à un processus affectant le rapport La/Ce tôt dans l'histoire des roches (haute température, interaction avec un fluide) sans modifier significativement le rapport Sm/Nd.

Afin d'étudier une échelle plus globale, nous utilisons une large base de données constituée d'échantillons de type granulites d'âges Archéen et post-Archéen. Leur composition en éléments en trace nous permet d'évaluer le fractionnement des REE dans la croûte inférieure et d'en déduire l'aptitude des échantillons à évoluer en dehors de la tendance mantellique avec le temps. La proportion des échantillons dont les rapports isotopiques en Ce-Nd va dévier fortement de la tendance mantellique est faible. Cela laisse suggérer que la croûte continentale inférieure tend à être localisée en dehors de la tendance mantellique, mais à un degré moindre par rapport aux compositions modèles. Seule une plus large proportion d'échantillons présentant une déviation similaire aux échantillons de Sibérie permettrait de reproduire les modèles.

Cette étude est le résultat d'une collaboration avec Maud Boyet¹, Régis Doucelance¹ et Pierre Bonnand¹ en tant que principaux co-auteurs mais aussi avec Matthew Jackson², Bruno Dhuime³ et Dmitri Ionov³ qui nous ont notamment fournis les principaux échantillons de cette étude.

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

² Department of Earth Science, University of California, Santa Barbara, CA, USA

³ Géosciences Montpellier, Université de Montpellier, 34095 Montpellier, France

3. MANUSCRIT EN COURS DE PRÉPARATION: CE-ND ISOTOPIC COMPOSITION OF THE CONTINENTAL CRUST : FIRST MEASUREMENTS OF MIDDLE AND LOWER CRUST SAMPLES

3.1. Introduction

The continental crust (CC) is a low mass reservoir accounting for 6 to 25 wt% of the total light rare earth elements budget (LREE) of the Earth (based on concentrations from Rudnick and Gao, 2003 and McDonough and Sun, 1995). The upper part of the continental crust (UCC) is relatively well-known because it is the most accessible part. Sediments such as loesses and diamictites are remarkable samplers of the high diversity of the UCC and have been used to propose an average bulk composition. For REE, measured compositions reflect those of the source because weathering has a negligible effect on these elements. However, it is widely considered the CC is divided into two to three parts for which the UCC only represents about 30 % of the total mass. The deep section of the CC is either considered as the lower crust or the succession of the middle and lower crusts (MCC and LCC). Accessibility decreases sharply with depth, then the MCC and LCC are less well characterized while representing 70 % of the mass of the CC.

The distinction between the different parts of the CC is mainly deduced from mineralogical observations, to identify metamorphic facies due to the P-T path undergone by the rock. LCC samples are mainly characterized by their high-pressure metamorphic grade, mostly in the granulite facies. The chemical composition of the subcrustal reservoirs has been studied from a few study cases (Bohlen and Mezger, 1989; Downes, 1993; Rudnick, 1992), by geophysical constraints (Weaver and Tarney, 1984 and reference therein) or by some large scale studies (Rudnick and Fountain, 1995; Rudnick and Presper, 1990; Taylor and McLennan, 1985; Vervoort et al., 2000). All these studies have clearly demonstrated the highly heterogeneous character of the deep crust that reinforces the difficulty to estimate precisely its bulk composition. Two contrasted chemical profiles have been proposed: (1) The mafic character of the crust increases with depth. The upper part is felsic and becomes mafic to ultramafic at its base and also depleted in incompatible elements (Rudnick and Gao (2014, 2003); (2) Hacker et al. (2015, 2011) proposed that the LCC composition is rather intermediate to felsic. In this model the most mafic part is dense enough to prevent its stability and then it is mostly reintegrated into the mantle. The origin of the lower crust is also debated: (1) the LCC is formed by intrusion and underplating of mafic magmas below the pre-existing upper crust; (2) the LCC

results from the partial melting of the lithosphere leading to the emission of more differentiated magmas toward the surface. Such intracrustal reworking and partial melting are able to explain the complex internal structure of the crust.

Vervoort et al. (2000) measured the Hf-Nd isotopic compositions of about fifty LCC samples from various locations and ages (Phanerozoic xenoliths from Massif Central, France and Spain; Mesoproterozoic xenoliths from Australia and Mexico). Most of these samples have present-day Hf-Nd isotopic compositions within the terrestrial array and then the LCC appears very similar to the UCC. Very few studies have reported the measurement of Ce isotopic compositions for crustal samples. However, a recent study has shown that the UCC isotopic composition defined from loess measurements is located on the regression line that defined the mantle array in the ϵCe - ϵNd diagram (Israel et al., 2020). Using these results and mass balance calculations for the La-Ce and Sm-Nd systematics, it has been proposed instead that the lower crust falls off the mantle array, and plots in the lower left quadrant of the ϵCe - ϵNd diagram (Israel et al., 2020; Willig and Stracke, 2019). Even if few studies have been carried out for the La-Ce system, it should be noted that very few samples plot into this field characterized by negative ϵCe and ϵNd values.

The aim of this study is to better characterize the continental crust for the La-Ce systematics because data are essentially missing. They are important to better understand the long-term evolution of silicate Earth and the formation of its different chemical reservoirs. These data can also help to resolve other issues, as the origin of the lower part of the crust. In this study we present Ce-Nd-Hf isotope measurements of CC samples from different depths (LCC to UCC), different ages and locations. This strategy gives us the opportunity to study the continental crust along a vertical axis on a limited geographical space. We focus on samples from three different locations: (1) xenoliths from Beaunit (257 Ma) and Bournac (200 Ma), Massif Central, France ; (2) 270 Ma uplifted samples from the Ivrea-Verbano zone, Italy ; (3) 1.7 to 2.8 Ga xenoliths from Udachnaya, Siberian Craton, Russia. To complete our dataset on the upper crust, four samples from the Canadian shield have been analyzed. They represent a mean composition of the exposed part of this Precambrian shield based on rocks collected in different areas: Northern Quebec, Baffin Island, Saskatchewan and Southwestern Quebec.

3.2. Samples and methods

3.2.1. Sample description

Thirty-four continental crust samples have been selected for this study. Details on the geological context of the samples are given in Supplementary material. Most of them are xenoliths, brought to the surface by high-energy volcanic activity. They have been selected for their high mineralogical variability, from mafic to acid mineral proportions. Samples from the Ivrea-Verbano zone represent the only in-placed rocks of our set. The five analyzed samples are characterized as metabasite, granulite-facies charnockite (two types of restites), granulite-facies migmatite and metapelite. They all have undergone metamorphism and deformation. The Ivrea zone is the only granulite terrain continuous with mantle rocks, so that they are clearly representative of local LCC. The four xenoliths from Bournac represent the most felsic samples of our collection. They are plagioclase-garnet-rich metasedimentary rocks, containing biotites and amphiboles. Beaunit xenoliths (8 samples) range from ultramafic plutonic rocks to mafic and felsic charnockites. The fifteen Precambrian xenoliths are from the Udachnaya pipe located in the Siberian Craton. Four samples are composites of the Canadian craton prepared to give an estimate of its global chemical composition. They represent a mean composition of the exposed part of this Precambrian shield based on 122 rocks from Northern Quebec (NQ), 116 from Baffin Island (BI), 18 from Saskatchewan (SS) and 116 from Southwestern Quebec (SQ). Their major elements compositions are those of felsic igneous rocks (Shaw et al., 1967).

Four analyzed samples are coming from the sublithospheric mantle. Three peridotites, originating from the Mont Briançon (Ardèche, France), show variable degrees of fertility as expressed by different relative abundances for SiO₂, MgO, FeO. Among the Udachnaya pipe xenoliths one dunite (1006-14) has been identified.

3.2.2. Samples preparation

All Phanerozoic samples and xenoliths were sawn-off and crushed in Laboratoire Magmas and Volcans (LMV). In order to avoid contamination by the surrounding lava, one-centimeter border of the xenolith (initially 5 to 15 cm-large) was removed, as suggested by Allègre et al. (1975 – observed with the Rb-Sr systematics). Precambrian xenoliths from the Udachnaya pipe were sawn-off and crushed in Montpellier University. The Canadian composite samples were provided in the form of powder (Shaw et al., 1967, 1976). Most of samples were chemically processed and analyzed at the LMV. Only the analyses of the major elements of the Siberia

samples were done externally (XRF measurements in Mainz, Germany). The dissolution for major elements was achieved using lithium-metaborate flux fusion.

For trace elements and isotope measurements, samples were first acid-digested using a 3:1, 65 %-HF / 48 %-HNO₃ mixture maintained at 75 °C on a hot plate for 48 hours. Once dried they undergone a second step of digestion with 6 M-HCl, before breaking down fluorides by using three occurrences of 1:1, 48 %-HNO₃ / 6 M-HCl dissolutions and slow evaporations at 70 °C. Refractory mineral-rich samples were then re-digested in a 10:1, HF / HNO₃ mixture using Teflon[®] vessels that were placed within Parr[®] bomb apparatus (48 hours at 180 °C), or in double distilled NH₄HF₂ within Savillex[®] beakers (48 to 72 hours at 220 °C). The second step was then applied again. Once dissolved, a small part (1 %) of the solution was withdrawn for trace element measurements.

Ce, Nd and Hf were separated following procedures reported in Bonnand et al. (2019), Israel et al. (2020) and Münker et al. (2001), respectively. The procedure is briefly summarized hereafter. The samples were loaded on a AG50W-X8 resin (200-400 mesh, 2 ml) in a 1 M-HCl / 0.1 M-HF mixture to collect directly the Hf fraction; major elements were eluted in 2.5 M-HCl and Ba in 2 M-HNO₃ before collecting the REE fraction in 6 M-HCl. The REE fraction was processed in a Ln-Spec resin (50-100 mesh) using an oxidation technique (20 mM-NaBrO₃ / 10 M-HNO₃) to oxidize Ce (tetravalent) while eluting the other trivalent REE; then the Ce fraction was collected by reducing the environment (20 mM-H₂O₂ / 6 M-HCl). The Ce fraction was purified in a final step using AG50W-X8 (200-400 mesh, 1 ml) to remove residual NaBr and Ba. Similarly, the REE fraction was purified from NaBr before it was processed using Ln-Spec resin (25-50 mesh) to isolate Nd. The Hf fraction was separated from Zr and Ti using Ln-Spec (100-150 mesh) resin. Ti is eluted in a 0.45 M-HNO₃ / 0.09 M-Hcit / 1 wt%-H₂O₂ mixture and Zr is eluted in 6 M-HCl / 0.06 M-HF, before collecting Hf in a 6 M-HCl / 0.4 M-HF mixture. Mean procedure blanks values for Ce, Nd and Hf were 113 pg, 14 pg and 3 pg, respectively.

3.2.3. Mass spectrometry

Major element compositions of our Phanerozoic samples were measured using the LMV ICP-AES (Jobin-Yvon ULTIMA C[®] ICP-AES), while Siberian samples were analyzed using the Max Planck institute XRF analyzer. We measured trace element abundances for all samples using the LMV Agilent 7500[®] quadrupole ICP-MS instrument (using the collision cell). Concentrations were calculated using an external calibration (CMS reference material, Inorganic Venture). Errors on concentrations are about 2-5 % (2sd), while errors on Sm/Nd

ratios are about 1% (2sd). We estimated La/Ce ratios using a calibrated set of La/Ce standards produced from CMS elementary standards. Errors on La/Ce ratios are about 0.3 % (2sd). We analyzed certified rock standard BHVO-2 and BCR-2 together with our samples to assess the accuracy of our analytical protocol. For REE, the variability measured on BCR-2 and BHVO-2 is lower than 17 % (2sd) and their difference from the accepted reference values from Jochum et al., 2016 is lower than 10%.

Ce isotope ratios were measured on a ThermoScientific Triton Plus® TIMS at LMV, using a static mode method and double 99.99% Re filaments. Ce isotopes were analyzed as CeO⁺ oxides, as described in Bonnand et al., 2019. Each run was composed of 27 blocks of 20 cycles (8.4-s integration time) with 60-s baseline measurement every block (deflected ion beams). 10¹¹, 10¹² and 10¹³ Ω resistors were used simultaneously, with no matrix rotation of the amplifiers, so that 150, 152.5, 153.5, 155 and 154.5 low intensity signals were measured with high precision. All corrections (oxygen, mass-discrimination using ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce = 0.01688 and tailing effect) were performed offline. All reported in-text uncertainties are 2 standard deviations. Ce isotope measurements of this study have been acquired during three distinct sessions. The tailing correction applied were $\Delta\epsilon_{\text{Ce}} = 1.02 \pm 0.25$ (n = 89). Repeated measurements of our Ce_{LMV} synthetic reference material gave ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce = 0.02257036 ± 74 (33 ppm; n = 21). All reported data in Table 4.1 and the following rock standards are normalized to Ce_{LMV} value from Israel et al., 2020 (¹³⁸Ce/¹⁴²Ce = 0.002257063). Measured BCR-2 gave ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce = 0.02256684 ± 166 (n = 3) and measured BHVO-2 gave ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce = 0.02256449 ± 126 (n = 6).

Nd isotope ratios were measured on a ThermoScientific Triton® TIMS at LMV, using one line and two lines methods and double 99.999 % Re filaments. Ovest European samples were analyzed using the single line method, in the course of which each run was composed of 28 blocks of 10 cycles (8.4-s integration time per line) with 50-s baseline measurement every block. Siberian samples were analyzed using the two lines method, in the course of which each run was composed of 27 blocks, each one divided into 20 cycles (8.4-s integration time per line) with 70-s baseline measurement every block. Measurements of JNdi-1, BCR-2 and BHVO-2 gave ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512108 ± 8 (15 ppm; n = 21); 0.512623 ± 11 (n = 4); 0.512973 ± 9 (n = 2), respectively. Both methods allowed a full rotation of the amplifier system. Mass discrimination was corrected using ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219. JNdi-1 values are in agreement with dynamic analyzes from Garçon et al., 2018.

Hf isotope ratios were measured on a ThermoScientific Neptune[®] MC-ICP-MS at LMV coupled to an Aridus II[®] desolvationg nebulizer system, using a static mode. Each run of Hf analysis consisted of 1 × 50 cycles (8.4-s integration time) preceded by 30-s baseline measurement. Mass discrimination was corrected using $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$. Hf isotope measurements of this study have been acquired during three distinct sessions. Repeated measurements of JMC-475 Hf (10 ppb) synthetic reference material gave $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282150 \pm 16$ (n = 31). Reported data on samples and rock standards are normalized to the value of JMC-475 published in Vervoort and Blichert-Toft, 1999 ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282161$). Our BCR-2 standard gave $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282876 \pm 6$ (n = 3); and our BHVO-2 standard gave $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.283111 \pm 2$ (n = 2).

3.3. Results

3.3.1. Major elements composition

Major and trace element compositions measured in this study are reported in Supplementary Table 1. Results are presented briefly in this section to characterize the various petrological and chemical groups of samples and more details are given in Supplementary material. They are presented in a TAS diagram (Figure 4.1) where they are systematically compared to Archaeian and Post-Archaeian LCC samples from a large dataset from literature and mean compositions of the bulk CC, UCC, MCC and LCC provided by Rudnick and Gao (2003). Samples from Bournac and Canada are the most acid with SiO₂ from 58 to 71 wt% (diorites to granites) while Ivrea and Beaunit samples are highly variable (32 to 68 wt% and 44 to 62 wt% - Peridot-gabbro to granodiorite). Most of the Siberian samples have SiO₂ contents lower than 55 wt% (48 to 62 wt%) and draw an alkaline trend (up to Na₂O+K₂O = 9.5 for SiO₂ = 53 wt%). Na₂O contents exceed K₂O contents except in 1001-16, 386-13 and 98-13. We identified two groups in Siberian samples, described hereafter from isotopic observations (named G1 and G2). Samples from G1 represent the basic endmember of our dataset. They are composed of mafic rocks with SiO₂ contents lower than 50 wt%, then more mafic in composition than the LCC reference proposed by Rudnick and Gao (2013) with 53% SiO₂. Samples from the subgroup G2 are mafic to felsic with SiO₂ composition ranging from 49 to 62 wt%. Siberian samples analyzed here have the same range of chemical composition as those studied previously (Koreshkova et al., 2011; Moyen et al., 2017). The three Mont-Briançon peridotites are the most basic samples, together with one xenolith from Beaunit and one Ivrea sample (U2 and IV9).

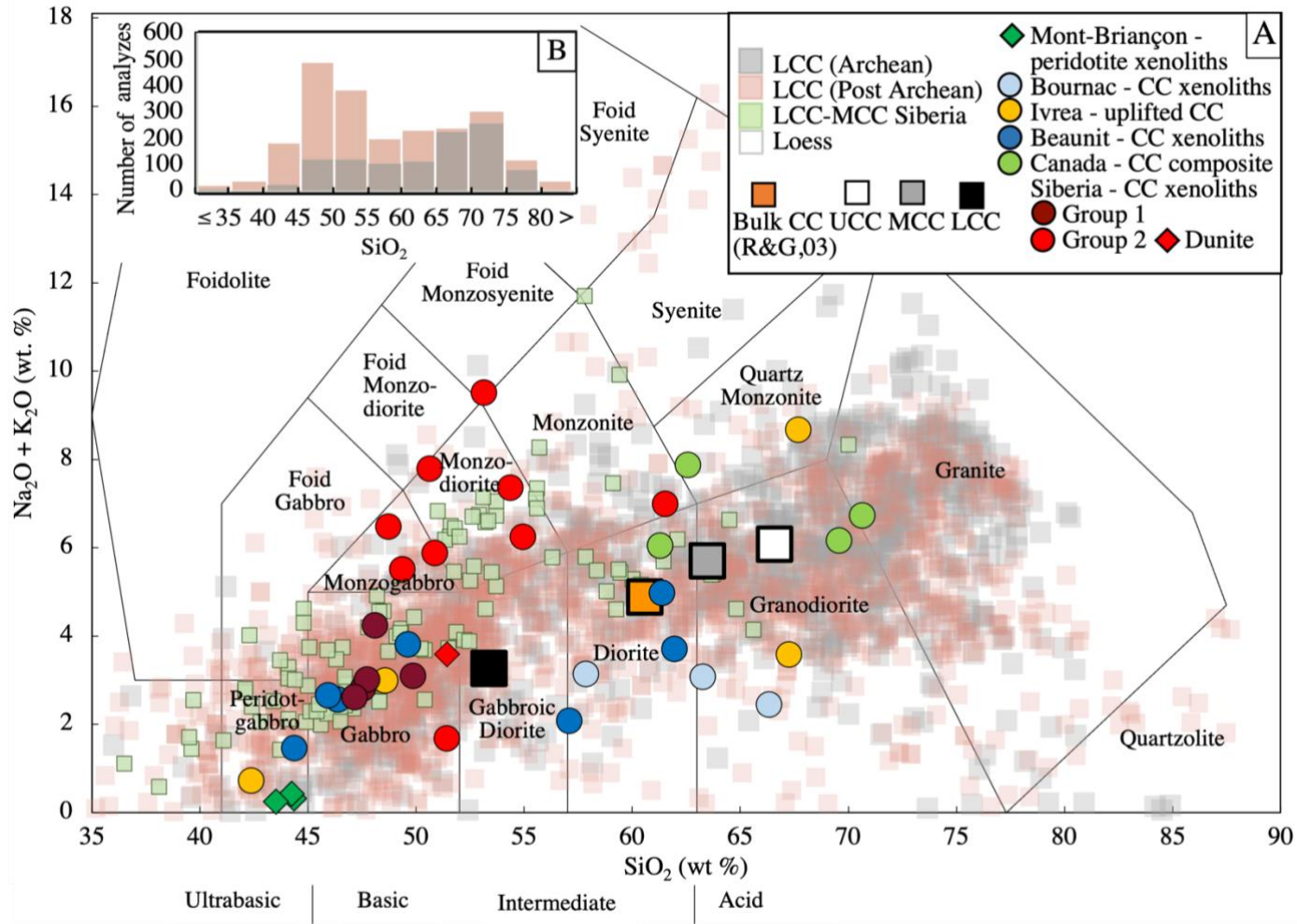


Figure 4.1: A) Total alkali vs. silica (TAS) diagram for west-European and Siberian samples from this study (colored large circles and diamonds) and literature (squares). LCC literature samples are compiled in Hacker et al., 2015 and we added 670 literature data (grey squares are Archean granulites and salmon pink squares are post-Archean granulites – see Supplementary Table 3 for references) and Siberian xenoliths from Koreshkova et al., 2011 and Moyen et al., 2017 (green squares). Large squares are reference continental crust values from Rudnick and Gao, 2003. B) SiO_2 histograms comparing Archean and Post-Archean granulites (grey and salmon pink).

3.3.2. Ce-Nd-Hf isotopic compositions

Measured Ce, Nd and Hf isotopic compositions are reported in Table 1 and shown in epsilon-epsilon diagrams in Figure 4.2. Most of the analyzed MCF, Ivrea and Canadian samples are located within the Ce-Nd-Hf mantle array or extremely close to it ($\epsilon\text{Ce} = -0.65$ to 3.83 ; $\epsilon\text{Nd} = -14.70$ to 9.21 ; $\epsilon\text{Hf} = -18.33$ to 48.78 for MCF and Ivrea samples and $\epsilon\text{Ce} = -0.02$ to 2.71 ; $\epsilon\text{Nd} = -30.91$ to -6.19 ; $\epsilon\text{Hf} = -50.99$ to 9.92 for Canadian samples). Peridotites are near the mean MORB composition toward the least radiogenic Ce and the most radiogenic Nd isotopic compositions. Bournac xenoliths, Ivrea samples and Canadian composites are located on the opposite end of the mantle array. We note two exceptions with BOU3 which plots off the mantle array with a high ϵCe (Figure 4.2A) and IV9 with a very high ϵHf (Figure 4.2B). Beaunit xenoliths range between MORB and l esses which is consistent with the large range of SiO_2 contents measured in these samples (felsic to mafic nature).

Siberian samples plot off the mantle array in the ϵCe - ϵNd diagram and cover a wider range of ϵCe values than MCF and Ivrea samples with values between -1.75 and 5.78 and for ϵNd between -41.42 and -4.49 . They draw two sub-parallel trends associated to a shift of their ϵNd . Samples from the group G1 are the closest to the mantle array with higher ϵNd values than those from G2. In both groups the most felsic samples are the closest to the mantle array (high ϵCe). Siberian samples have ϵHf ranging from -63.09 to 10.03 and they spread out in the continuity of the mantle array.

Table 4.1: $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotopic ratios, $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ chemical ratios, of whole rocks analyzed in this study. Epsilon values are normalized according to the CHUR references defined for Ce by Israel et al., 2020 as $\epsilon\text{Ce} = ((^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{sample}}/^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}}) - 1) \times 10,000$ with $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}} = 0.02256577$; and similarly for Nd and Hf with $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} = 0.512630$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{CHUR}} = 0.282785$ from Bouvier et al., 2008. Ages are reported from the literature (Berger et al., 2007; Downes et al., 1990; Féménias et al., 2004; Moyen et al., 2017; Voshage et al., 1990). Two groups of ages are supposed for Siberian samples (see their major-trace and isotopic characteristics in sections 3.3.1 and 3.3.2). Isotopic compositions corrected from disintegration are expressed as $\epsilon\text{Ce}_{(t)}$, $\epsilon\text{Nd}_{(t)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(t)}$, where t is the age of the geologic formation. We used the decay constant values $\lambda_{\beta, 138\text{La}} = 2.37 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$, $\lambda_{\text{EC}, 138\text{La}} = 4.44 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ (Sato and Hirose, 1981; Shimizu et al., 1984; Tanimizu, 2000b), $\lambda_{147\text{Sm}} = 6.539 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ (Begemann et al., 2001) and $\lambda_{176\text{Hf}} = 1.884 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$ (Söderlund et al., 2004). T_{DM} are estimated using the line between the chondritic initial primitive mantle and the present-day Ce-Nd-Hf isotopic compositions of the depleted MORB mantle (DMM = mean MORB) as $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{DMM}} = 0.02256325$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{DMM}} = 0.513129$ (Israel et al., 2020) and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{DMM}} = 0.283259$ using the linear relationship between ϵNd and ϵHf given by Chauvel et al., 2008 ($\epsilon\text{Hf} = 1.59 \times \epsilon\text{Nd} + 1.28$). This gives $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}_{\text{DMM}} = 0.00288$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{\text{DMM}} = 0.212$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}_{\text{DMM}} = 0.0389$. We calculated the parent/daughter ratios using the relationships: $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce} = \text{La}/\text{Ce} \times 0.00804772$; $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = \text{Sm}/\text{Nd} \times 0.60455923$; $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = \text{Lu}/\text{Hf} \times 0.14256011$, calculated using natural isotope abundances.

Sample	Age (Ga)	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2se	ϵCe	$^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$	$\epsilon\text{Ce}_{(t)}$	T_{DM} (Ga)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2se	ϵNd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon\text{Nd}_{(t)}$	T_{DM} (Ga)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2se	ϵHf	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$\epsilon\text{Hf}_{(t)}$	T_{DM} (Ga)
Subcontinental mantle samples																			
Mont-Briançon																			
BRI2	0.280	0.02256616	49	0.17	0.00478	-0.26	0.74	0.513102	5	9.21	0.216	8.50	-1.17				0.0479		
BRI3	0.280	0.02256482	22	-0.42	0.00369	-0.53	1.06	0.512937	5	5.98	0.107	9.18	0.28				0.0460		
BRI4	0.280	0.02256588	42	0.05	0.00567	-0.64	0.44	0.512860	8	4.49	0.073	8.90	0.29				0.2659		
Udachnaya pipe, Siberian craton - xenoliths																			
1006-14	2.7	0.02256183	19	-1.75	0.00197	1.37	0.65	0.511529	2	-21.48	0.140	-2.40	3.39	0.282879	3	3.33	0.0157	-16.93	-3.64
Crustal samples																			
Bournac - xenoliths																			
BOU2	0.200	0.02256804	37	1.01	0.00451	0.66	1.44	0.512309	5	-6.26	0.155	-4.81	2.18	0.282537	3	-8.75	0.0107	-5.68	10.41
BOU3	0.200	0.02257441	24	3.83	0.00394	3.64	5.37	0.512241	6	-7.60	0.118	-4.79	1.42	0.282561	3	-7.91	0.0117	-4.98	10.45
BOU4	0.200	0.02256812	21	1.04	0.00405	0.83	2.12	0.512252	6	-7.37	0.121	-4.69	1.46	0.282526	4	-9.17	0.0087	-5.84	9.92
Ivrea-Verbano zone - uplifted crust																			
IV1	0.270	0.02256429	22	-0.65	0.00268	-0.47	-1.29	0.512976	4	6.75	0.219	5.97	-3.65	0.283124	3	12.00	0.0380	11.23	51.88
IV5a	0.270	0.02256904	24	1.45	0.00429	1.18	2.05	0.512184	4	-8.70	0.121	-6.12	1.57	0.282624	4	-5.68	0.0207	-3.35	14.07
IV5b	0.270	0.02256883	22	1.36	0.00512	0.84	1.18	0.512114	4	-10.07	0.115	-7.28	1.58	0.282624	4	-5.68	0.0164	-2.57	11.46
IV9	0.270	0.02256910	14	1.47	0.00432	1.19	2.01	0.511877	3	-14.70	0.140	-12.77	2.62	0.284164	3	48.78	0.3218	-3.18	1.34
IV10	0.270	0.02256961	19	1.70	0.00422	1.45	2.37	0.512392	4	-4.64	0.107	-1.59	1.07	0.282267	4	-18.32	0.0143	-14.83	16.10

Table 4.1 (continued)

Sample	Age (Ga)	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2se	ϵCe	$^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$	$\epsilon\text{Ce}_{(T)}$	T_{DM} (Ga)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2se	ϵNd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon\text{Nd}_{(T)}$	T_{DM} (Ga)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2se	ϵHf	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$\epsilon\text{Hf}_{(T)}$	T_{DM} (Ga)
Puy Beaunit - xenoliths																			
B4Glite	0.257	0.02256509	22	-0.30	0.00408	-0.50	0.78	0.512779	5	2.91	0.147	4.51	0.82	0.282532	4	-8.94	0.1177	-23.37	-3.94
B6	0.257	0.02256668	20	0.40	0.00503	-0.05	0.76	0.512573	6	-1.10	0.096	2.19	0.73	0.282755	3	-1.05	0.0052	3.84	6.18
B152	0.257	0.02256895	24	1.41	0.00409	1.20	2.40	0.512102	5	-10.29	0.109	-7.44	1.51	0.282567	4	-7.69	0.0239	-6.02	18.30
BG4	0.257	0.02256718	22	0.62	0.00457	0.29	1.14	0.512557	4	-1.42	0.117	1.16	0.92	0.282919	4	4.75	0.0209	6.94	7.78
U1	0.257	0.02256718	17	0.63	0.00392	0.47	1.96	0.512392	5	-4.65	0.149	-3.09	1.75	0.282898	3	4.01	0.0394	3.03	
U2	0.257	0.02256490	22	-0.39	0.00388	-0.53	0.87	0.512719	3	1.74	0.156	3.06	1.11	0.282986	4	7.10	0.0283	8.02	10.56
BG6	0.257	0.02256894	23	1.41	0.00508	0.93	1.23	0.512217	6	-8.06	0.122	-5.63	1.53	0.283042	4	9.10	0.0911	-0.75	-1.76
Gneiss	0.257	0.02256892	23	1.39	0.00472	1.02	1.49	0.512021	4	-11.89	0.081	-8.11	1.28	0.282601	5	-6.50	0.0352	-6.76	60.54
Udachnaya pipe, Siberian craton - xenoliths																			
1001-16	2.7	0.02257045	25	2.07	0.00382	-0.13	3.19	0.510833	1	-35.05	0.094	0.32	2.94	0.281891	5	-31.63	0.0224	-10.81	4.23
1003-14	1.8	0.02256514	23	-0.28	0.00298	-0.21	8.34	0.512010	1	-12.10	0.150	-1.43	2.71	0.283069	4	10.03	0.0446	0.31	-3.78
1006-16	2.7	0.02256663	27	0.38	0.00346	-0.75	2.44	0.511157	1	-28.73	0.115	-0.61	3.07	0.281832	4	-33.68	0.0308	-0.60	3.18
1010-13	1.8	0.02256687	20	0.49	0.00331	-0.08	3.54	0.511933	2	-13.60	0.150	-3.10	2.92	0.282472	4	-11.05	0.0252	-0.70	2.97
1014-14	2.7	0.02257248	20	2.97	0.00486	-2.19	1.96	0.511165	2	-28.59	0.099	5.25	2.62	0.281763	5	-36.12	0.0219	-14.47	4.48
226-03	1.8	0.02256808	19	1.03	0.00376	-0.39	2.32	0.511989	2	-12.50	0.149	-1.57	2.71	0.282567	4	-7.70	0.0250	2.89	2.58
231-17	2.7	0.02256714	22	0.61	0.00343	-0.46	2.99	0.511207	2	-27.76	0.118	-0.50	3.07	0.281963	4	-29.06	0.0229	-9.14	4.13
232-17	1.8	0.02256859	26	1.25	0.00354	0.24	3.37	0.511942	1	-13.43	0.155	-3.92	3.11	0.282562	3	-7.88	0.0244	3.44	2.50
246-17	1.8	0.02256238	21	-1.50	0.00255	-0.62	1.10	0.512400	1	-4.49	0.172	1.10	2.72	0.283026	4	8.53	0.0374	4.04	7.66
322-13	2.7	0.02256835	22	1.14	0.00382	-1.03	2.29	0.511212	1	-27.67	0.113	1.08	2.93	0.281971	4	-28.78	0.0207	-4.92	3.64
360-13	2.7	0.02257041	20	2.05	0.00393	-0.44	2.87	0.511230	2	-27.31	0.121	-1.12	3.13	0.282463	4	-11.39	0.0332	-10.60	6.99
370-13	2.7	0.02257880	19	5.78	0.00632	-3.56	1.90	0.510507	2	-41.42	0.069	2.84	2.76	0.281001	4	-63.09	0.0009	-2.55	3.06
386-13	2.7	0.02256410	23	-0.74	0.00299	-0.55	3.35	0.511530	1	-21.46	0.132	0.72	3.02	0.282955	3	6.02	0.0397	-5.13	-24.06
98-13	2.7	0.02256459	27	-0.52	0.00285	0.07	3.42	0.511198	2	-27.94	0.111	1.77	2.39	0.281457	4	-46.98	0.0089	-1.31	3.10
Precambrian shield, Canadian craton - Crustal composite																			
NQ		0.02257114	32	2.38	0.00413		2.28	0.511380	2	-24.38	0.109		2.13	0.281770	5	-35.88	0.0063		2.37
BI		0.02257188	31	2.71	0.00408		2.59	0.511045	1	-30.91	0.105		2.45	0.281524	4	-44.58	0.0082		2.92
SS		0.02257179	38	2.67	0.00446		2.02	0.511057	2	-30.69	0.100		2.35	0.281343	5	-50.99	0.0039		2.83
SQ		0.02256581	30	0.02	0.00328		1.82	0.512313	1	-6.19	0.113		1.03	0.282505	4	-9.92	0.0091		1.33

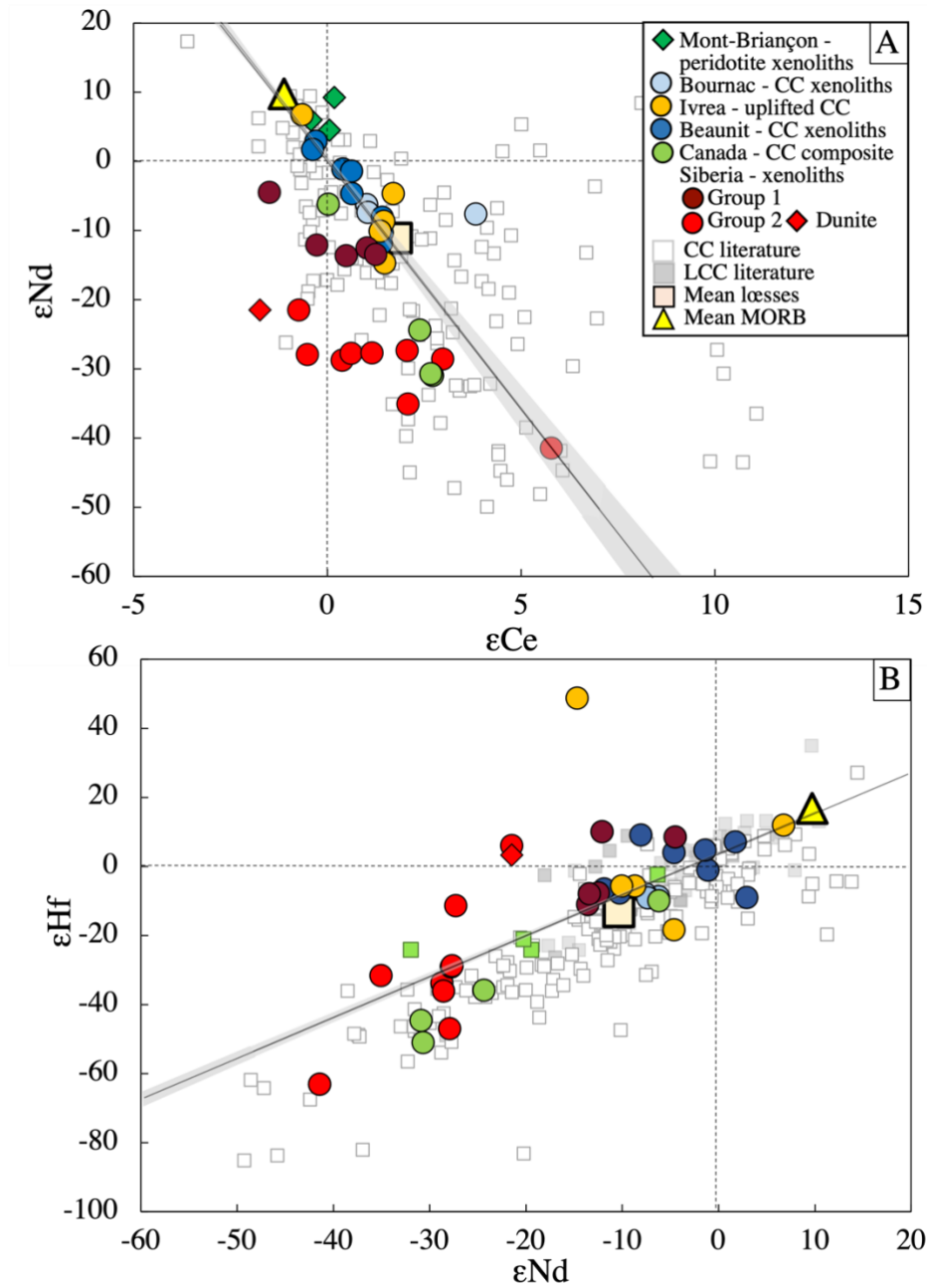


Figure 4.2: ϵNd - ϵCe - ϵHf binary diagrams representing Siberian, Canadian and western-Europe samples from this study, and compared with literature data. MORB and OIB data are from Bellot et al., 2018, 2015; Israel et al., 2020; Makishima and Masuda, 1994; Willig and Stracke, 2019 (Ce-Nd); and are compiled using PetDB database (Hf-Nd). Continental crust data are from Chauvel et al., 2014; Hasenstab et al., 2020; Vervoort et al., 2000, 1999 (Hf-Nd) and from Dickin et al., 1987; Gao et al., 2016; Hasenstab et al., 2020; Hayashi et al., 2004; Lee et al., 2010, 2001; Liu et al., 1990; Masuda et al., 1988; Minami et al., 1995; Shimizu et al., 1996, 1990, 1988; Tanaka et al., 1987; Tazoe et al., 2007 (Ce-Nd). We also represented LCC samples from Choi et al., 2008; Dobosi et al., 2003; Eccles et al., 2010; Griffin et al., 2012; Scherer et al., 1997; Vervoort et al., 2000; Zartman et al., 2013. The large yellow triangle and beige square correspond to the mean MORB and mean lasses compositions according to Israel et al., 2020 and Chauvel et al., 2014. Note that the mean ϵHf MORB value is calculated by considering the linear equation describing the mantle array. The mantle array and its error envelope are represented as a black line and a grey area.

3.3.3. Isochrons and model age for Siberian xenoliths

Moyen et al. (2017) distinguished 1.8 Ga samples (LCC) and 2.7 Ga samples (MCC to UCC) in Siberian xenoliths. In this study, the Siberian samples together do not define acceptable isochrons (Figure 4.3). For the La-Ce and Sm-Nd systematics Siberian samples from both G1 and G2 groups are aligned but regression yield two different ages (Figure 4.3A, B). The La-Ce errorchron gives an age of 1.7 ± 0.4 Ga whereas the age is significantly older with the Sm-Nd systematics: 2.8 ± 0.4 Ga (Isoplot® – 1 % error on parent/daughter ratios). Samples from group G1 have highest Sm/Nd ratios than those of G2 whereas no distinction is made regarding their La/Ce ratios. These data suggest that the La-Ce systematics has been opened during a younger event leading to the preferential modification of the La/Ce ratios. In the Lu-Hf isochron diagram (Figure 4.3C), samples from G1 and G2 draw two distinct alignments. The regressions lines have very similar slopes yielding ages of 1.8 ± 0.4 Ga and 2.3 ± 0.4 Ga for G1 and G2, respectively. Samples from G2 have more radiogenic Hf isotope compositions. Our results are perfectly consistent with those from the literature (Koreshkova et al., 2011).

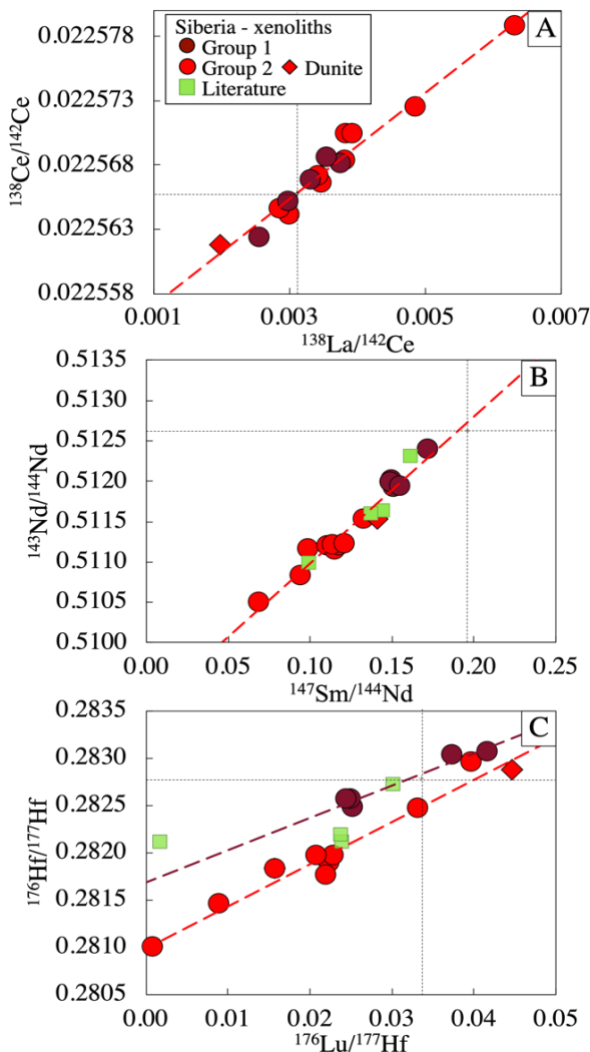


Figure 4.3: La-Ce (A), Sm-Nd (B) and Lu-Hf (C) isochron diagrams for Siberian samples (from this study and Koreshkova et al., 2011).

Nd and Ce model ages of Siberian samples agree with zircon ages. Their mean model age values are $T_{DM,Nd} = 2.9 \pm 0.5$, $T_{DM,Ce} = 2.5 \pm 1.8$ Ga. Hf model ages are different from Ce and Nd model ages and from literature ages : $T_{DM,Hf} = 3.4 \pm 1.4$ Ga for the entire dataset (excluding ages beyond the BSE age), 2.7 ± 0.5 and 3.7 ± 1.2 Ga for G1 and G2, respectively.

3.4. Discussion

3.4.1. Ce-Nd isotopic composition of the crust: models vs. data

The crust has an important role in the REE budget of the BSE and is thought to be complementary to the depleted mantle to reconstitute the bulk composition of the primitive mantle (Allègre and Lewin, 1989). This question has been addressed recently in two studies presenting coupled measurements of Ce and Nd isotopes. In the model presented by Willig and Stracke (2019) the bulk crust is located in the continuity of the mantle array, the upper crust plots on its right side and the lower crust on its left side in the negative ϵ_{Ce} and negative ϵ_{Nd} quadrant. Israel et al. (2020) were the first to measure the Ce isotopic composition of loess samples and thus were able to propose a composition for the upper crust that plots exactly in the continuity of the mantle array. They show that mass-balance budget of the BSE requires a bulk CC located far from the mantle array to achieve the complementarity with the DMM endmember (using the most common range of ϵ_{Nd} values proposed for the bulk CC, between -10 and -21 – orange line in Figure 4.4A). This implies that the deepest part of the crust has an even more extreme Ce-Nd isotopic composition for meeting the budget $UCC + (MCC+LCC) = \text{bulk CC}$.

We can complete the continental crust budget using the mean measured loess isotopic composition ($\epsilon_{Nd} = -11.2$ and $\epsilon_{Ce} = 1.8$) as an equivalent to the UCC and elemental abundances in the CC sub-sections following their relative proportions (Rudnick and Gao, 2003). The resulting MCC+LCC endmember is characterized by $\epsilon_{Nd} = -28.5$ to -9.0 and $\epsilon_{Ce} = -1.1$ to 0.3 (grey line in Figure 4.4A). Since the fractionation of the Sm/Nd ratio in crustal reservoirs increases from the UCC to the LCC it is unlikely that the bulk CC and MCC-LCC have ϵ_{Nd} lower than the UCC. The resulting MCC+LCC is significantly distant from the Ce-Nd mantle array, whatever the privileged bulk CC model, and is located in the lower left quadrant of the diagram in the most likely scenarios (for $\epsilon_{Nd} > \epsilon_{Nd,UCC}$). The repartition of the Canadian and Siberian samples follows the same trend with the most felsic samples located the closest to the mantle array while the most mafic samples are the furthest.

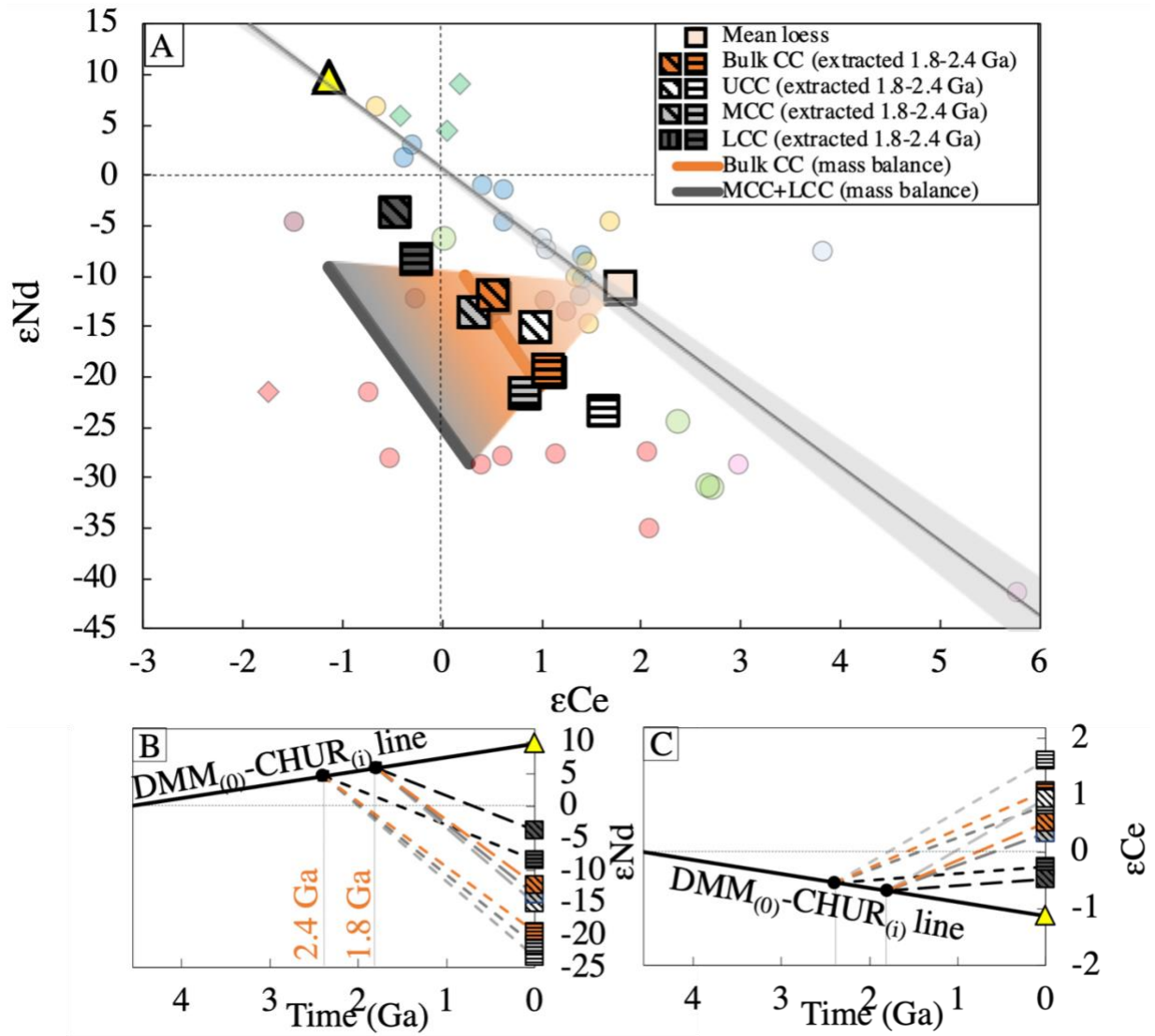


Figure 4.4: (A) ϵ_{Ce} vs. ϵ_{Nd} diagram representing the calculated different crustal reservoirs for two formation ages (1.8 and 2.4 Ga). Literature data are DMM endmember (large, yellow triangle), loess reservoir (large beige square). Data from this study are represented with colored diamonds for samples of a mantle origin and with colored circles for crustal samples. The thick, orange line is the range of isotopic compositions determined for a bulk CC, consistent with a mass-balance budget $\text{CC} + \text{DMM} = \text{chondritic primitive mantle}$. The thick, grey line is the range of isotopic compositions determined for a MCC+LCC consistent with a mass-balance budget $\text{UCC} + \text{MCC} + \text{LCC} = \text{bulk CC}$. The beige to grey field represents the range of compositions of the CC between these endmembers. White, grey, black and orange, striped squares represent the UCC, MCC, LCC and bulk CC formed at 1.8 and 2.4 Ga (oblique and horizontal lines, respectively). We represented the regression line and error envelop of the mantle array (grey line and field). (B) and (C) show the evolution of ϵ_{Nd} and ϵ_{Ce} of the calculated sub-crustal reservoirs extracted from the DMM at 2.4 and 1.8 Ga. The mantle composition at the age of crust extraction is obtained from the line connecting the primitive mantle (chondritic composition) and the present day DMM.

The theoretical Ce-Nd isotopic composition of crustal reservoirs can also be calculated considering a simple extraction model illustrated in Figure 4.4B,C. We consider a single stage differentiation for which the mean crustal extraction age ranges between 1.8 and 2.4 Ga (Chauvel et al., 2014; Taylor and McLennan, 1995). The parent/daughter ratio of the mantle source is deduced from the line connecting the initial primitive mantle (chondritic composition)

and the present-day mean MORB values. The initial isotopic composition of crustal reservoir is necessarily on this line (formed at 1.8 and 2.4 Ga) and the isotopic composition evolves until the present day while assuming published parent/daughter ratios for each individual crustal reservoir. The present-day chemical and isotopic composition of the reservoirs are summarized in Table 4.2 and reported in Figure 4.4A.

Table 4.2: Present-day chemical and isotopic composition of silicate reservoirs resulting from a single differentiation step. For the crust we have considered two mean crustal extraction ages (1.8 and 2.4 Ga). Numbers in *italic* are from the literature

	Reservoir	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	ϵNd	$^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$	ϵCe	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	ϵHf
	CHUR	<i>0.196</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00311</i>	<i>0.00</i>	<i>0.0336</i>	<i>0.00</i>
	DMM	0.213	9.7	0.00288	-1.1	0.0389	16.8
	Læss	<i>0.118</i>	<i>-11.2</i>	<i>0.00379</i>	<i>1.8</i>		
R&G	Bulk CC	<i>0.118</i>	-12.1 – -19.4	<i>0.00374</i>	0.5 – 1.1	<i>0.0116</i>	-16.6 – -27.9
	UCC	<i>0.105</i>	-15.0 – -23.3	<i>0.00396</i>	0.9 – 1.6	<i>0.0083</i>	-20.5 – -33.2
	MCC	<i>0.111</i>	-13.6 – -21.5	<i>0.00364</i>	0.3 – 0.8	<i>0.0130</i>	-14.9 – -25.6
	LCC	<i>0.154</i>	-3.8 – -8.3	<i>0.00322</i>	-0.5 – -0.3	<i>0.0188</i>	-7.8 – -16.1
H et al., Most mafic scenario	Bulk CC	<i>0.124</i>	-10.7 – -17.5	<i>0.00380</i>	0.6 – 1.2	<i>0.0152</i>	-12.1 – -22.0
	MCC	<i>0.155</i>	-3.6 – -8.0	<i>0.00387</i>	0.8 – 1.4	<i>0.0236</i>	-1.9 – -8.3
	LCC	<i>0.135</i>	-8.2 – -14.2	<i>0.00339</i>	-0.2 – 0.2	<i>0.0252</i>	0.0 – -5.7
H et al., Most felsic scenario	Bulk CC	<i>0.105</i>	-15.1 – -23.4	<i>0.00379</i>	0.6 – 1.2	<i>0.0086</i>	-20.2 – -32.8
	MCC	<i>0.111</i>	-13.6 – -21.5	<i>0.00371</i>	0.5 – 1.0	<i>0.0074</i>	-21.7 – -34.8
	LCC	<i>0.113</i>	-13.3 – -21.1	<i>0.00350</i>	0.1 – 0.5	<i>0.0098</i>	-18.7 – -30.8

In these two models the resulting bulk CC composition is never located on the Ce-Nd mantle array and the lower crust tends to reach the lower left quadrant (Figure 4.4A). When we study the detail, these two different models show some disagreements. LCC and MCC reservoirs calculated from extraction models deviate to a lesser extent from the mantle array than those calculated by mass-balance budget. The UCC composition deduced from extraction model is significantly distinct from the mean læss composition. This could be the consequence of a more complex differentiation history at the origin of the present-day crust. The Ce-Nd isotopic compositions measured in the composite samples of the Canadian Precambrian shield are clearly different from the læss endmember and the most felsic samples have the ϵCe values of 2.7 for ϵNd value as low as -31. Model ages obtained for these læsses and Canadian samples are relatively consistent. The model age of læsses is 1.8 Ga (Chauvel et al., 2014) and we obtained values comprised between 2.0 and 2.4 Ga for Canadian samples using the three measured systematics. Adding a small proportion of samples with a composition equivalent to the most felsic Canadian samples to the læsses tends to move the UCC endmember closer to the bulk calculated composition. The new Precambrian ϵCe - ϵNd dataset, including samples from Canada and Siberia, supports results obtained from models.

The REE composition of the crust used in our calculations is based on the review of Rudnick and Gao (2003). This study is the most cited in the scientific community, but other studies proposed slightly different chemical compositions for the bulk crust and its sub-reservoirs. For example, Hacker et al. (2015, 2011) propose a more felsic LCC composition. We have also calculated the MCC and LCC isotopic compositions using the “most mafic” and “most felsic” scenarios proposed by Hacker and collaborators (SiO₂ content of 56 and 65.5 % in the LCC, respectively, against 53.4 wt. % according to Rudnick and Gao, 2003). Results are reported and shown in Supplementary material (Figure S3A). Although the models are slightly different using these CC compositions, the main conclusion remains identical. Most of the subcrustal reservoirs do not plot on the mantle array and the lower crust reservoir is the most extreme.

Similar extraction models for the coupled Lu-Hf and Sm-Nd systematics were calculated, and the results are presented in Supplementary material (Figure S3B). For these two systematics the conclusion is different since the bulk crust and its sub-reservoirs plot on the Hf-Nd mantle array, using Lu/Hf ratios either from Rudnick and Gao (2003) or from Hacker et al. (2015). The models are perfectly consistent with isotopic data measured in this study. Moreover, a large part of granulite samples analyzed by Vervoort et al. (2000) for the Lu-Hf and Sm-Nd systematics plot on the mantle array as well as loess samples (Chauvel et al., 2014).

3.4.2. Measured parent/daughter ratios and isotopic evolution through time

The relative deviation of the crustal samples to the Ce-Nd mantle array is evident for most of Siberian samples whereas modern samples from the Massif Central and the Alps are located on this regression line. The present-day isotopic composition measured in Siberian samples results from the evolution, since they were formed, of their parent/daughter ratios. It is difficult to prove that the La-Ce and Sm-Nd systematics remained closed during such a long period but isochrons suggest that they have not been significantly modified since about 1.7 Ga for the La-Ce systematics and 2.8 for the Sm-Nd systematics.

These two distinct ages correspond to the age distribution of zircons from upper and lower Siberian crusts with two peaks at 1.8 and 2.7 Ga. Two peaks giving similar ages are also observed in the Re-Os depletion ages measured on xenoliths from both Udachnaya and Obnazhennaya pipes (Ionov et al., 2015b, 2015a). In addition, Moyen et al. (2017) propose that the Siberian craton grew during at least two distinct events, one in the late Archaean (2.7 Ga)

and the other in the Paleoproterozoic (1.8 Ga). The Paleoproterozoic event has modified the deepest part of the craton and is recorded in samples from the lower crust.

Results obtained on Siberian xenoliths using La-Ce, Sm-Nd and Lu-Hf systematics suggest they can be divided into two different groups. The more mafic samples (G1) are always located closer to the mantle array suggesting they have been formed during a younger event. However calculated isochrons do not permit to refine the chronology. The spread of Sm/Nd ratios in samples from G1 is too narrow to calculate a regression and then establish a difference of timing with samples from G2 (Figure 4.3). In La/Ce- $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ isochron diagram, G1 and G2 plot on the same trend with an age of 1.7 Ga. These results suggest that the Paleoproterozoic event has modified the La-Ce systematics in the entire crust. Although few studies have compared results of La-Ce and Sm-Nd on ancient rocks, it is relatively clear that the La-Ce systematics is more easily modified during secondary high-temperature processes. This was particularly well observed in the case of the eucrite Millbillillie. Its La-Ce isochron age is concordant with Ar-Ar age and both are younger than the Sm-Nd isochron age suggesting the re-opening of the La-Ce systematics during a post-formation thermal event (Tanimizu and Tanaka, 2002). The La-Ce is also more prone to be modified during post-crystallization processes associated with fluid circulation. The general mobility of REE decreases with the atomic number. In particular, Ague (2017) studied the mobility of REE during fluid interaction processes in granulite facies terrain and demonstrated the La is the most mobile REE. This is consistent with results obtained from leaching experiments performed on granulite-facies xenoliths from the Udachnaya pipe by Koreshkova et al. (2011). They show that their bulk composition has been modified by fluid interaction processes, leading to a secondary enrichment in LREE relative to MREE.

The isotopic evolution through time of Precambrian samples is represented in Figure 4.5. Two initial ages for the Siberian samples are considered following results obtained by U-Pb on zircons: 1.8 Ga (open diamond) and 2.7 Ga (full diamond). Samples from G2 gather near the mantle array when corrected by 2.7 Ga in the $\epsilon\text{Ce}-\epsilon\text{Nd}$ diagram whereas their isotopic composition recalculated back to 1.8 Ga are significantly below the mantle array. The initial isotopic compositions of G1 samples remain close to the mantle array for both correction ages because the parent/daughter ratios are closer to the chondritic value. For modern samples, the time-integrated correction is always small (Figure 4.5). The slopes of the vectors appear really different between modern, west-European samples and Precambrian, Siberian samples. Modern samples have a slope very similar to the mantle array, but Siberian samples show a different trend with slopes on average steeper. The Siberian parent/daughter ratios enable their isotopic

compositions to evolve toward the modeled values calculated for lower crust, this subcrustal reservoir represents the most extreme endmember in the $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ diagram. In the $\epsilon_{\text{Hf}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ diagram most samples were already on the mantle array. They have evolved through time following the mantle-array slope as shown in Figure 4.5B.

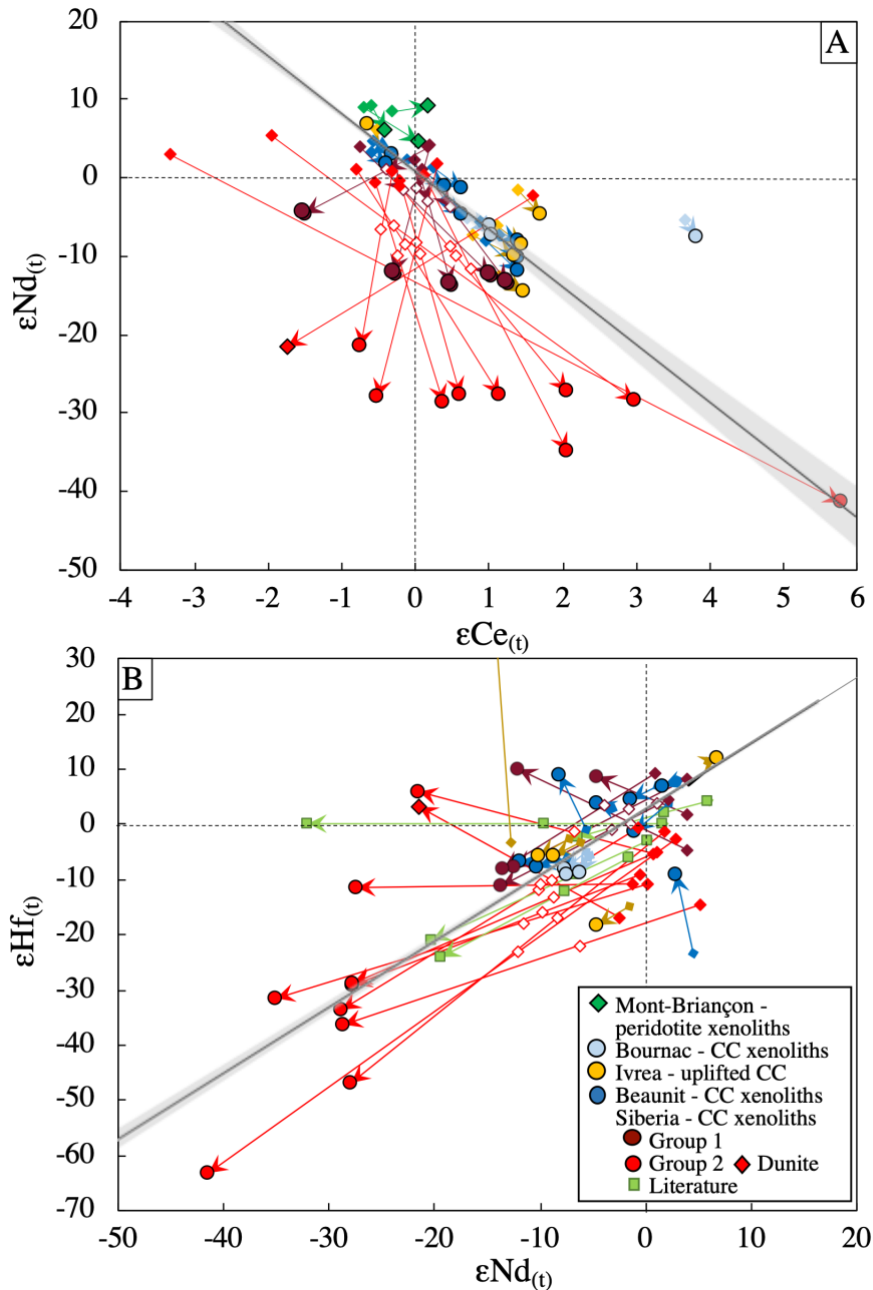


Figure 4.5: Ce-Nd-Hf isotopic compositions of the samples from this study and their initial isotopic composition. They are corrected from radioactive decay by (1) 200 Ma (Bournac, MCF) ; (2) 257 Ma (Beaunit, MCF) ; (3) 270 Ma (Ivrea-Verbano zone, Italy) (4) 280 Ma (Mont-Briançon, MCF) ; (3) 1.8 and 2.7 Ga (Udachnaya, Siberian Craton, as empty and filled red diamonds, respectively). All data are normalized to the CHUR at the same time than the initial considered for each sample. The present-day mantle array is represented by its regression line and error envelop (grey line and field).

3.4.3. Parent/daughter ratios in the literature

To better understand the difference observed for parent/daughter ratios in modern and Precambrian samples analyzed in this study, they have been compared to a large database of samples from the lower crust (Figure 4.6 and Figure 4.7). Samples are divided into two groups according to their ages, Archean vs. Post-Archean samples. Literature data for the Siberian craton samples are represented with a different symbol (green square) to be more easily compared to the values measured in our study.

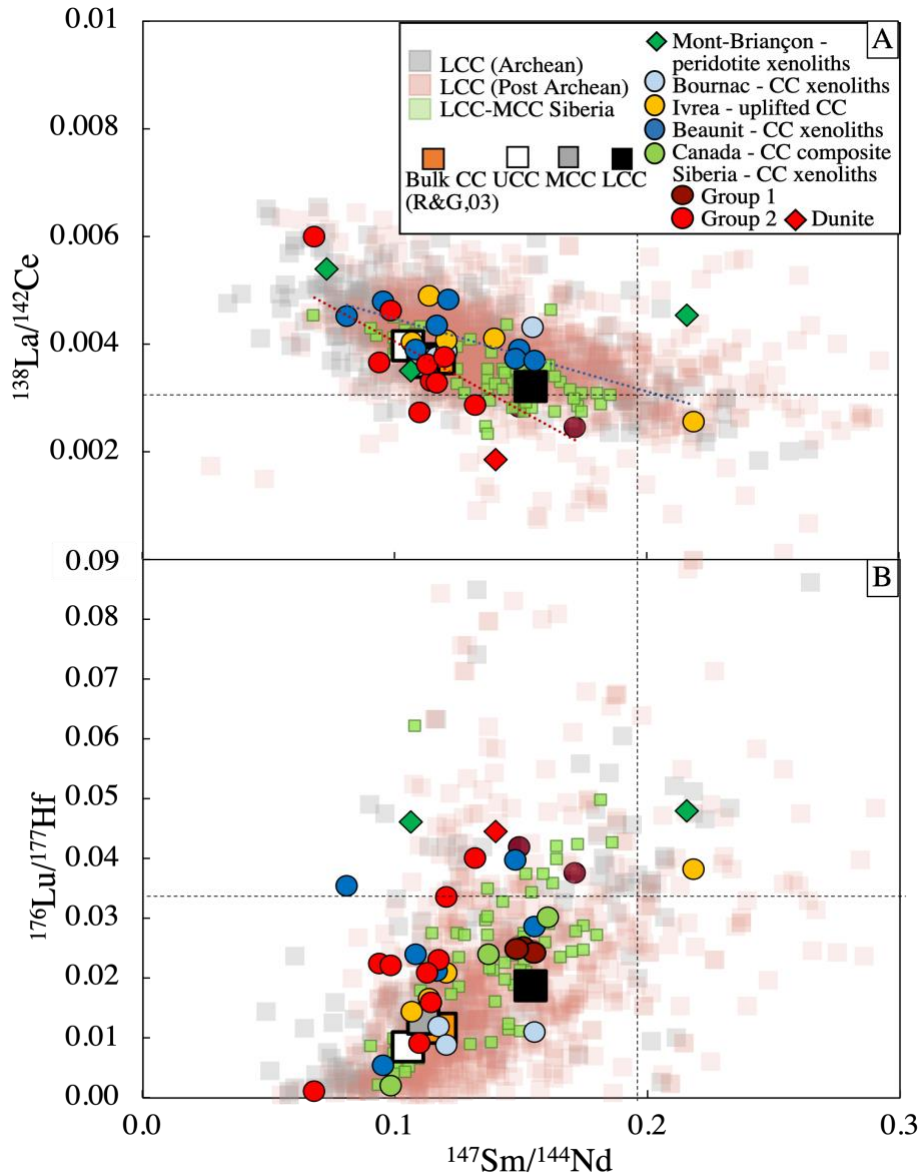


Figure 4.6: $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios of samples analyzed in this study and from literature. The dotted colored lines are regression lines through the West-Europe crustal samples (blue) and through the Siberian samples (red). The black, dotted vertical and horizontal lines represent the mean chondritic values ($^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}} = 0.00304 \pm 0.00018$ (Israel et al., 2020); $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.0336 \pm 0.0001$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1960 \pm 0.0004$ (Bouvier et al., 2008)).

Siberian samples from the literature and samples analyzed here have the same range of parent/daughter ratios. However, among the Siberian samples, including those from this study, some samples are in the lower range of $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ and in the higher range of $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ for similar $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios. We obtain two different regression lines for Siberian and west-European samples in the $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ diagram whereas they cannot be distinguished in the $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ plot. The regression line for European samples in the $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ plot passes through the chondritic mean value, while the regression line of Siberian samples passes below it. This means that either the $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ of Siberian samples is lower than the $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ of European samples, either their $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ is higher.

$^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios are viewed independently in Figure 4.7 in the form of histograms. The $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ distribution is slightly different between Archean and Post-Archean samples. Archean samples have $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ ratios slightly higher than those of post-Archean samples. Siberian samples show $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ ratios in the lower range of post-Archean samples (Figure 4.7A). However, no clear distinction is made between these samples regarding their $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios (Figure 4.7D). The distribution for Archean and Siberian samples is spread out while a peak emerges for post-Archean samples around a value of 0.12 for $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio. When we take a look on the mean values of these two groups, the mean $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ ratio measured in Archean samples is significantly higher than this ratio in Post-Archean samples, while the opposite observation is made for $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios. These histograms show clearly that Siberian samples have an unusual distribution with $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ values relatively low with respect to the global database but are in agreement with the lower crust value published by Rudnick and Gao (2003).

These histograms raise questions about the composition of the lower crust that we must consider. The lower crust composition estimated by coupling seismic, petrologic, and geochemical data proposed by Rudnick and Fountain (1995) is different from the value corresponding to the peak in the histograms built from measured values in lower crustal samples. On one hand, the reference $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ value deduced from Rudnick and Gao (2003) estimates on the REE content is lower than both the mean values obtained with a large dataset of Archean and Post-Archean samples by about 20 to 30 %, respectively. On the other hand, the reference $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ value is higher than the mean value obtained on Archean samples by about 20 % but is similar to the mean value on post-Archean samples.

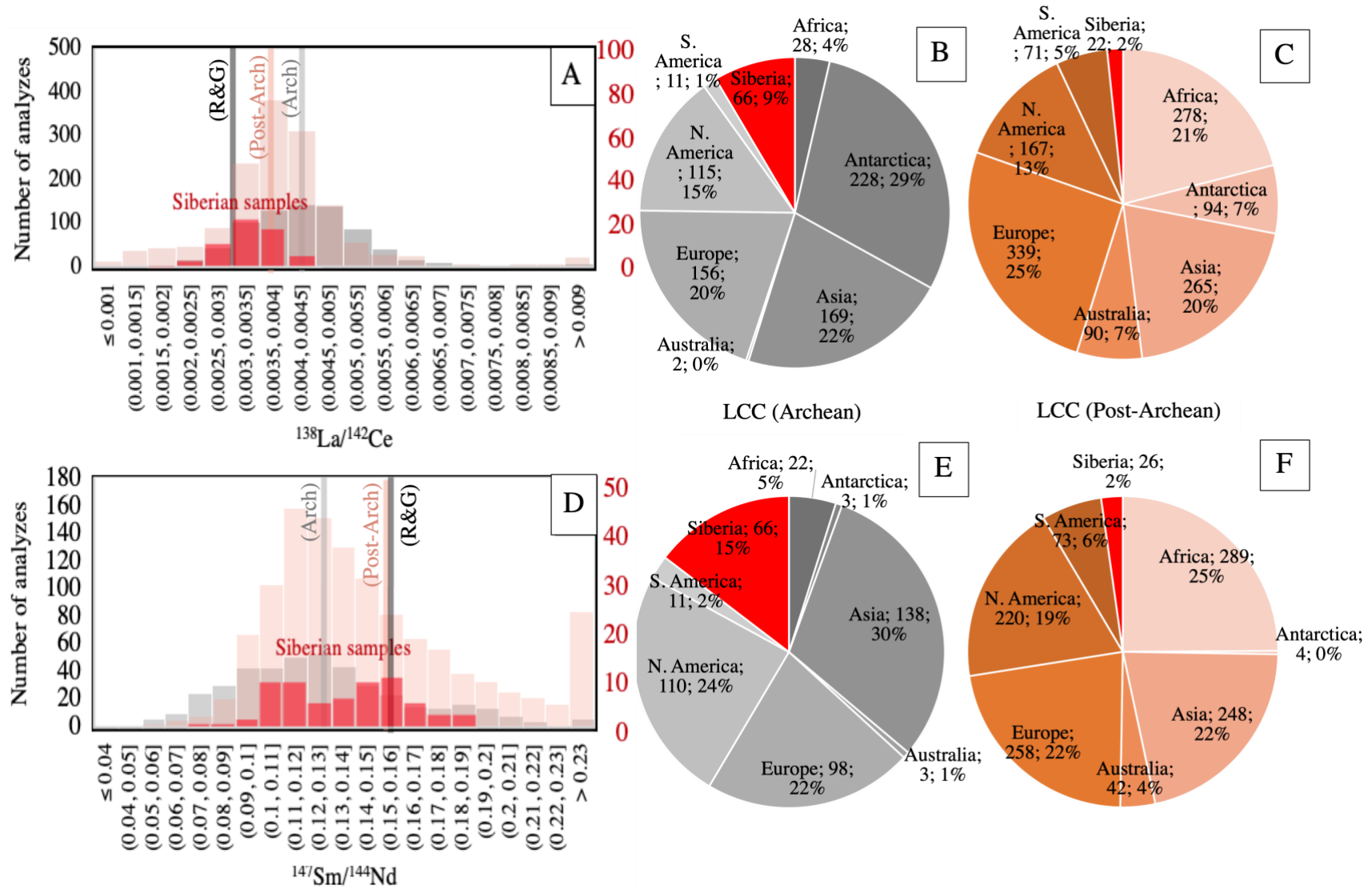


Figure 4.7: Histograms showing the repartition of the $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ (A) and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios (D) of granulites from the literature in grey (Archean samples) and salmon pink (post-Archean samples) and of Siberian crustal xenoliths from this study and from Koreshkova et al., 2011; Shatsky et al., 2019. Mean values obtained for Archean and post-Archean samples are compared to the ratio (black line) calculated from concentrations published by Rudnick and Gao (2003). Pie charts (B), (C), (E), and (F) represent the number of granulite samples included in the database and their provenance.

This difference could reflect a bias from the database, with under-, or over-sampled cratons relative to their relative masses. The proportion of the sampled regions included in our dataset is reported in Figure 4.7. Samples from all the cratons are represented in both Archean and post-Archean dataset but we clearly note the existence of a discrepancy between both datasets. Post-Archean samples from Siberia and Antarctica are less represented than their Archean equivalents. However, this seems to be consistent with the large portion of Archean continental crust in these regions (Poupinet and Shapiro, 2009). Then for both categories, Australian and South American samples are poorly represented while European samples are overrepresented when compared to the continental surface they correspond to. For now, our database represents all continental surfaces, and all cratons, with a major interest on North America, Europe, and Asia areas, and Archean terranes from Siberia and Antarctica. The next step should be to balance the compositions we observe in these areas to the continental surface they cover. This calculation will not allow, in any case, to obtain the La/Ce of the lower crust proposed in Rudnick and Gao (2003).

Rudnick and Gao (2003) compared the variability of composition for the different published references for the lower crust (see their Figure 13). The maximum variation is seen for the LREE that reaches 30% for La but the LREE ratios vary up to 10%. Using the estimate proposed by Hacker et al. (2015), the calculated $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ ratio obtained is about 5 to 10% higher than Rudnick and Gao's reference (for most mafic and most felsic compositions, respectively - Table 4.2) and the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio is about 10 to 30% lower. These values are closer to a value intermediate between the ratios defined from the Archean and post-Archean distribution with a peak at 0.00445 and 0.00396 for $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ and 0.127 and 0.152 for $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, respectively.

3.4.4. Ce-Nd evolution of the lower crust

The impact of the fractionated parent/daughter ratios on the deviation from the mantle array can be quantified with the oriented angle ($\theta_{\text{vector-MA}}$) of the evolution vectors relative to the mantle array regression line (Figure 4.8A, B). With this framework, the entire database presented in the section above can be presented even if Ce-Nd isotopic ratios have not been measured. The angle $\theta_{\text{vector-MA}}$ will be presented relative to the distance to the mantle array ($\Delta\epsilon_{\text{Ce sample-MA}}$, or $\Delta\epsilon_{\text{Nd sample-MA}}$ related by the equation $7.3 \times \Delta\epsilon_{\text{Ce sample-MA}}$) as shown in Figure 4.8C for samples analyzed in this study. The distance from the mantle array ($\Delta\epsilon_{\text{Ce}}$) is also proportional to the age of the sample, i.e. the time of disintegration plays a role. West-European and Siberian

samples are distinct for both their ranges of values for $\theta_{\text{vector-MA}}$ and $\Delta\epsilon\text{Ce}_{\text{sample-MA}}$. Most of the West-European samples have vectors with a slope similar to the mantle array ($\theta_{\text{vector-MA}} = -3$ to 8°) and then $\Delta\epsilon\text{Ce}_{\text{sample-MA}} < 0.5$. Siberian samples have very variable $\theta_{\text{vector-MA}}$ (-19 to 4°) and $\Delta\epsilon\text{Ce}_{\text{sample-MA}}$ (-4.7 to 0.0) values. Samples from subgroups G1 and G2 show two distinct alignments (Figure 4.9C) that are explained by 1) the age difference between the upper and lower crustal samples formed during two distinct events, in the late Archean and in the Paleoproterozoic, respectively (Moyen et al., 2017); and 2) the parent/daughter ratios that are closer to the chondritic value for samples from group 1.

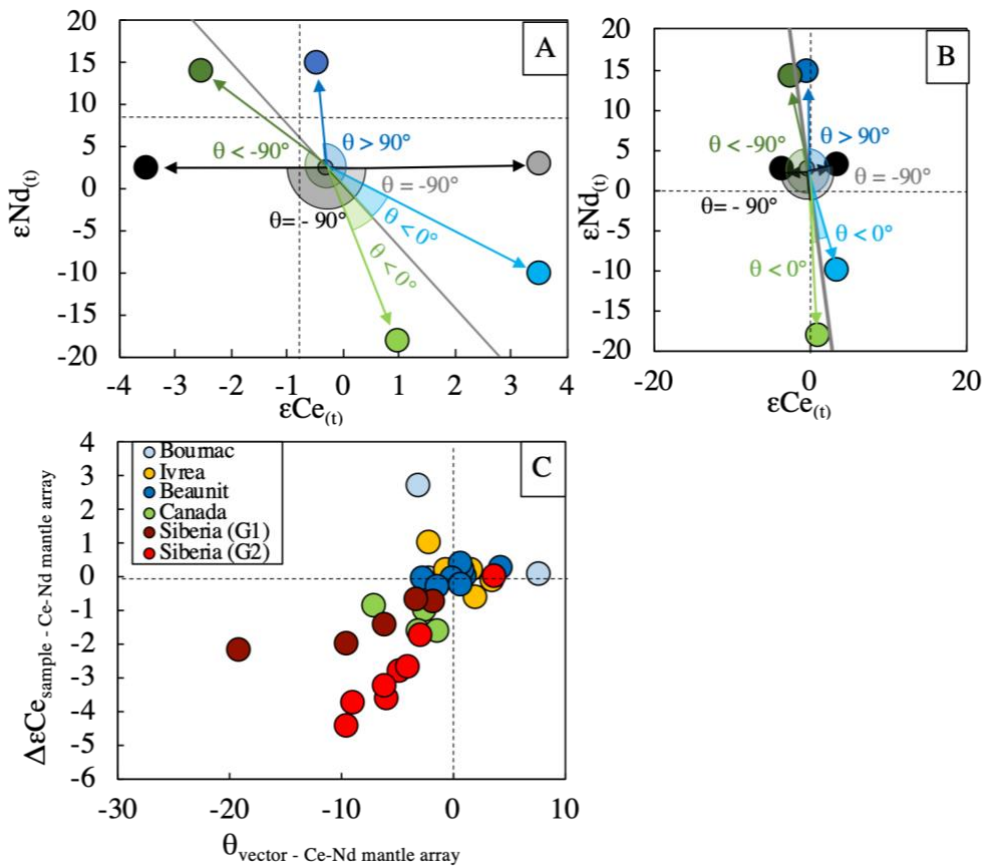


Figure 4.8: A) ϵCe - ϵNd present-day composition of theoretical samples (large circles) sharing a similar initial isotopic composition (small circle). Arrows represent the evolution trends of these samples from their initial to their present-day value. Sectors represent the oriented angles in degrees between these evolution trends and the mantle array (grey line). Negative angles mean vectors show oriented slope toward the underside of the mantle array while positive angles mean they show oriented slope toward the upper side of the mantle array. The zero (or $\pm 180^\circ$) value corresponds to the exact position on the mantle array of a sample whose evolution vector is parallel with it. (B) Similar diagram where both axes share the same scale. Note that two samples show evolution trends perpendicular to the mantle array in this diagram, whereas the angle between the two vectors is deformed in Diagram (A). (C) Deviation of the Ce isotopic composition of crustal samples from this study ($\Delta\epsilon\text{Ce}_{\text{sample-mantle array}}$), compared to the oriented angle in degree between the evolution vectors of the samples in Figure 4.5 and the mantle array ($\theta_{\text{vector-mantle array}}$). We define $\Delta\epsilon\text{Ce}_{\text{sample-mantle array}} = \epsilon\text{Ce}_{\text{sample}} - \frac{\epsilon\text{Nd}_{\text{sample}} - 0.4}{-7.3}$ where 0.4 is the intercept of the mantle array and -7.3 is its slope, according to the equation of the mantle array defined in Israel et al., 2020. Note that a perfectly identical repartition of the data is observed while comparing the angle θ and the $\Delta\epsilon\text{Nd}_{\text{sample-mantle array}}$, with a 7.3 factor of conversion (slope of the Ce-Nd mantle array).

Although we identify a difference in $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ for Archean and post-Archean samples, these two groups share a similar distribution for their $\theta_{\text{vector-MA}}$ with a peak centered at -3 (Figure 4.9A). With this notation we compare the coupled evolution of $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios and then it is possible to calculate the isotopic evolution and report the values in the ϵCe - ϵNd diagram. All samples characterized by a negative $\theta_{\text{vector-MA}}$ value evolve in time by shifting away from the mantle array. Reference $\theta_{\text{vector-MA}}$ value calculated from Rudnick and Gao (2003) LCC REE estimate is -6.9 and results in $\Delta\epsilon\text{Ce}_{\text{LCC-MA}}$ of -1.4 for an extraction age of 2.2 Ga (Figure 4.9B). For comparison, mafic and felsic LCC endmembers proposed by Hacker et al. (2015) give $\theta_{\text{vector-MA}} = -5.9$ and -5.8 and $\Delta\epsilon\text{Ce}_{\text{LCC-MA}} = -1.8$ and -2.4 , respectively.

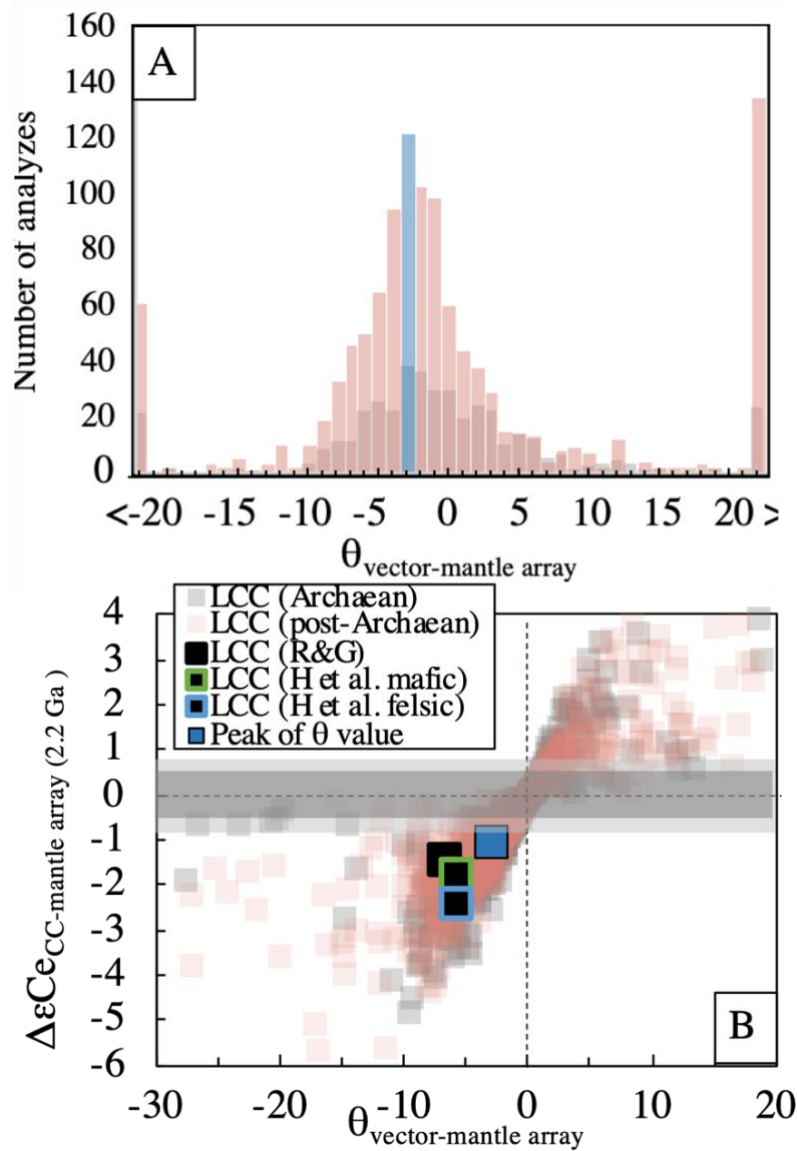


Figure 4.9: (A) Histograms of the $\theta_{\text{vector-mantle array}}$ calculated in Archean and Post Archean samples using their La/Ce and Sm/Nd ratios and calculating their evolution vector. (B) $\Delta\epsilon\text{Ce}_{\text{sample-mantle array}}$ vs. $\theta_{\text{vector-mantle array}}$ calculated for literature samples from their present-day parent/daughter ratios and calculating their deviation from an initial composition on the mantle array for over 2.2 Ga.

These calculations show that $\Delta\epsilon_{\text{Ce}_{\text{LCC-MA}}}$ is not fully proportional to the $\theta_{\text{vector-MA}}$ value and the age. Here they are all calculated at a similar age, but the dispersion reflects the parent/daughter ratios. The larger the deviation from the chondritic value is, the faster the $\Delta\epsilon_{\text{Ce}_{\text{LCC-MA}}}$ value increases. These reference values are however more extreme than the values calculated from our database. With a lower $\theta_{\text{vector-MA}}$, equal to -3 that corresponds to the peak in the database, the $\Delta\epsilon_{\text{Ce}_{\text{LCC-MA}}}$ value does not exceed -1.1 and thus the LCC stays close to the mantle array seen as the grey field in Figure 4.9B. The deviation is very small in comparison to results obtained from both mass balance and extraction models discussed in section 3.4.1. The main difference with the database is the value considered for the La/Ce ratio, which is significantly different from the value reported in Rudnick and Gao (2003) (Figure 4.7). No filter has been applied to the database while it is common that the whole rock composition does not retain its original trace element characteristics but reflects kimberlite contamination (Koreschkova et al., 2011). This process can be excluded for the Siberian samples analyzed in this study because the Ce-Nd isotope composition would have been drastically modified. These samples have indeed low La/Ce ratios similar to the proposed bulk lower crust composition of Rudnick and Gao (2003).

For Lu-Hf and Sm-Nd systematics, literature data and LCC references from Rudnick and Gao (2003) and Hacker et al., (2015) show a large range of angles $\theta_{\text{vector-MA}}$ values that remain ineffective to create large deviations from the Hf-Nd mantle array (Figure S5 in supplementary material). It is likely that the LCC overlaps the mantle array.

3.5. Conclusion

We report the first coupled Ce-Nd-Hf isotope measurements of crustal samples coming from different depths and collected in different regions (Canada, Europe, Siberia). European samples represent the modern crust whereas Canadian and Siberian samples give the opportunity to investigate the ancient crust with ages up to the Archean Eon. Siberian samples have $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ far from the mantle array in agreement with results obtained from calculations for the lower crust (DMM-crust mass-balance model and model of crust extraction). Such compositions had not been measured so far and contrast with results obtained on the Lu-Hf and Sm-Nd systematics for which all subcrustal reservoirs plot on the mantle array alignment. The deviation relative to the mantle array for the coupled La-Ce and Sm-Nd systematics reflects the specific fractionation of La/Ce relative to Sm/Nd. For Siberian samples, the La-Ce systematics has evolved in closed system since 1.8 Ga that corresponds to a large-scale delamination and rejuvenation event in the Archean lower lithosphere. This event has modified the La-Ce systematics in the entire crust whereas the Sm-Nd systematics has not been reset and has preserved Archean age. The two systematics would have been decoupled during this high-temperature process because LREE are more mobile than MREE. The modified parent/daughter ratios did not follow the fractionation trend that occurs during early magmatic processes. On the opposite, West-Europe samples plot very close to the Ce-Nd mantle array. Moreover, their measured parent/daughter ratios are not able to create a large deviation from the mantle array in time.

Samples measured in this study were compared to a larger database including granulite samples from the lower crust divided into two groups: Archean and post-Archean samples. Siberian samples are quite different with La/Ce ratios significantly lower than those from the database, but they are in good agreement with the value proposed by Rudnick and Gao (2003) for the lower crust. Although this database includes a large number of samples from all the continents, it shows a strong disagreement with the most common estimates for the lower crust. The proportion of samples from this database that will deviate from the $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ mantle array to reach the modeled LCC reservoir is small. Samples with extreme isotopic compositions, like those measured in Siberian xenoliths, must represent a large proportion within the different regions. Sorting the data from the large database may help us to better constrain the isotopic evolution of the lower crust even if few isotopic data exist.

3.6. References

- Ague, J., 2014. 4.6—Fluid flow in the deep crust. *Crust Treatise Geochem.* Eds HD Holl. KK Turekian Second Ed. Elsevier-Pergamon Oxf. 203–247.
- Ague, J.J., 2017. Element mobility during regional metamorphism in crustal and subduction zone environments with a focus on the rare earth elements (REE). *Am. Mineral.* 102, 1796–1821. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6130>
- Allègre, C., Hamet, J., Leyreloup, A., 1975. Etude 87 Rb/87 Sr des enclaves catazonales remontées par les volcans néogènes du Velay. Présence Un Socle Antécadomien Sous Massif Cent. Abstr. 3ème RAST Montp. 8.
- 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)
- 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>
- Berger, J., Féménias, O., Coussaert, N., Mercier, J.-C.C., Demaiffe, D., 2007. Cumulating processes at the crust-mantle transition zone inferred from Permian mafic-ultramafic xenoliths (Puy Beaunit, France). *Contrib. Mineral. Petrol.* 153, 557–575. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0162-8>
- Bohlen, S.R., Mezger, K., 1989. Origin of Granulite Terranes and the Formation of the Lowermost Continental Crust. *Science* 244, 326. <https://doi.org/10.1126/science.244.4902.326>
- 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>
- Bonnand, P., Lalonde, S., Boyet, M., Heubeck, C., Homann, M., Nonnotte, P., Foster, I., Konhauser, K., Köhler, I., 2020. Post-depositional REE mobility in a Paleoproterozoic banded iron formation revealed by La-Ce geochronology: A cautionary tale for signals of ancient oxygenation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 547, 116452.
- 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>
- Boyd, F., Pokhilenko, N., Pearson, D., Mertzman, S., Sobolev, N., Finger, L., 1997. Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.* 128, 228–246.
- Chauvel, C., Garçon, M., Bureau, S., Besnault, 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>
- Choi, S.H., Mukasa, S.B., Zhou, X.-H., Xian, X.H., Andronikov, A.V., 2008. Mantle dynamics beneath East Asia constrained by Sr, Nd, Pb and Hf isotopic systematics of ultramafic xenoliths and their host basalts from Hannuoba, North China. *Chem. Geol.* 248, 40–61.
- Dickin, A.P., Jones, N.W., Thirlwall, M.F., Thompson, R.N., 1987. A Ce/Nd isotope study of crustal contamination processes affecting Palaeocene magmas in Skye, Northwest Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 96, 455–464. <https://doi.org/10.1007/BF01166690>
- Dobosi, G., Kempton, P.D., Downes, H., Embey-Isztin, A., Thirlwall, M., Greenwood, P., 2003. Lower crustal granulite xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary, Part 2: Sr–Nd–Pb–Hf and O isotope evidence for formation of continental lower crust by tectonic emplacement of oceanic crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 144, 671–683.
- Downes, H., 1993. The nature of the lower continental crust of Europe: petrological and geochemical evidence from xenoliths. *Phys. Earth Planet. Inter.* 79, 195–218. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(93\)90148-3](https://doi.org/10.1016/0031-9201(93)90148-3)
- Downes, H., Dupuy, C., Leyreloup, A., 1990. Crustal evolution of the Hercynian belt of Western Europe: Evidence from lower-crustal granulitic xenoliths (French Massif Central). *Chem. Geol.* 83, 209–231.
- Downes, H., Leyreloup, A., 1986. Granulitic xenoliths from the French Massif Central—petrology, Sr and Nd isotope systematics and model age estimates. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 24, 319–330.
- Eccles, D.R., Simonetti, S.S., Cox, R., 2010. Garnet pyroxenite and granulite xenoliths from northeastern Alberta: Evidence of ~1.5Ga lower crust and mantle in western Laurentia. *Precambrian Res.* 177, 339–354. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.01.006>
- Féménias, O., Coussaert, N., Berger, J., Mercier, J.-C.C., Demaiffe, D., 2004. Metasomatism and melting history of a Variscan lithospheric mantle domain: evidence from the Puy Beaunit xenoliths (French Massif Central). *Contrib. Mineral. Petrol.* 148, 13–28. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0597-8>
- Féménias, O., Coussaert, N., Bingen, B., Whitehouse, M., Mercier, J.-C.C., Demaiffe, D., 2003. A Permian underplating event in late-to post-orogenic tectonic setting. Evidence from the mafic–ultramafic layered xenoliths from Beaunit (French Massif Central). *Chem. Geol.* 199, 293–315.

- Fountain, D.M., 1976. The Ivrea—Verbano and Strona-Ceneri Zones, Northern Italy: A cross-section of the continental crust—New evidence from seismic velocities of rock samples. *Tectonophysics* 33, 145–165.
- Gao, Y., Ling, W., Qiu, X., Chen, Z., Lu, S., Bai, X., Bai, Xiujuan, Zhang, J., Yang, H., Duan, R., 2016. Decoupled Ce–Nd isotopic systematics of the Neoproterozoic Huangling intrusive complex and its geological significance, eastern Three Gorges, South China. *J. Earth Sci.* 27, 864–873. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0692-6>
- 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>
- Grauch, R.I., 1989. Rare earth elements in metamorphic rocks. *Geochem. Mineral. Rare Earth Elem.* 147–167.
- Griffin, W., Nikolic, N., O'Reilly, S.Y., Pearson, N., 2012. Coupling, decoupling and metasomatism: Evolution of crust–mantle relationships beneath NW Spitsbergen. *Lithos* 149, 115–135.
- Hacker, B.R., Kelemen, P.B., Behn, M.D., 2015. Continental Lower Crust. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 43, 167–205. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-124117>
- Hacker, B.R., Kelemen, P.B., Behn, M.D., 2011. Differentiation of the continental crust by relamination. *Earth Planet. Sci. Lett.* 307, 501–516. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.05.024>
- Hanson, G.N., 1978. The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. *Trace Elem. Igneous Petrol.* 38, 26–43. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(78\)90124-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90124-3)
- Hasenstab, E., Tusch, J., Schnabel, C., Marien, C.S., Van Kranendonk, M.J., Smithies, H., Howard, H., Maier, W.D., Münker, C., 2020. Evolution of the early to late Archean mantle from Hf–Nd–Ce isotope systematics in basalts and komatiites from the Pilbara Craton. *Earth Planet. Sci. Lett.* 116627. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116627>
- Hayashi, T., Tanimizu, M., Tanaka, T., 2004. Origin of negative Ce anomalies in Barberton sedimentary rocks, deduced from La–Ce and Sm–Nd isotope systematics. *Precambrian Res.* 135, 345–357. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.09.004>
- Ionov, D.A., Carlson, R.W., Doucet, L.S., Golovin, A.V., Oleinikov, O.B., 2015a. The age and history of the lithospheric mantle of the Siberian craton: Re–Os and PGE study of peridotite xenoliths from the Obnazhennaya kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 428, 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.007>
- Ionov, D.A., Doucet, L.S., Ashchepkov, I.V., 2010. Composition of the lithospheric mantle in the Siberian craton: new constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East kimberlite. *J. Petrol.* 51, 2177–2210.
- Ionov, D.A., Doucet, L.S., Carlson, R.W., Golovin, A.V., Korsakov, A.V., 2015b. Post-Archean formation of the lithospheric mantle in the central Siberian craton: Re–Os and PGE study of peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 165, 466–483. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.035>
- Israel, C., Boyet, M., Doucelance, R., Bonnand, P., Frossard, P., Auclair, D., Bouvier, A., 2020. Formation of the Ce–Nd mantle array: Crustal extraction vs. recycling by subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 530, 115941. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115941>
- 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. *Geostand. Geoanalytical Res.* 40, 333–350. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x>
- Kinny, P., Griffin, B., Heaman, L., Brakhfogel, F., Spetsius, Z., 1997. SHRIMP U–Pb ages of perovskite from Yakutian kimberlites. *Geol. Geofiz.* 38, 91–99.
- Koreshkova, M.Yu., Downes, H., Levsky, L.K., Vladykin, N.V., 2011. Petrology and Geochemistry of Granulite Xenoliths from Udachnaya and Komsomolskaya Kimberlite Pipes, Siberia. *J. Petrol.* 52, 1857–1885. <https://doi.org/10.1093/petrology/egr033>
- Koreshkova, M.Yu., Downes, H., Nikitina, L.P., Vladykin, N.V., Larionov, A.N., Sergeev, S.A., 2009. Trace element and age characteristics of zircons in granulite xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe, Siberia. *Precambrian Res.* 168, 197–212. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2008.09.007>
- Lee, S.-G., Asahara, Y., Tanaka, T., Kim, N.H., Kim, K.H., Yi, K., Masuda, A., Song, Y.S., 2010. La–Ce and Sm–Nd isotopic systematics of early Proterozoic leucogranite with tetrad REE pattern. *Chem. Geol.* 276, 360–373. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.003>
- Lee, S.-G., Masuda, A., Shimizu, H., Song, Y.-S., 2001. Crustal evolution history of Korean Peninsula in East Asia: The significance of Nd, Ce isotopic and REE data from the Korean Precambrian gneisses. *Geochem. J.* 35, 175–187. <https://doi.org/10.2343/geochemj.35.175>
- Leyreloup, A., Dupuy, C., Andriambololona, R., 1977. Catazonal xenoliths in French Neogene volcanic rocks: constitution of the lower crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 283–300.
- Liu, C.-Q., Shimizu, H., Nakai, S., Xie, G.-H., Masuda, A., 1990. Isotopic and trace element studies for Cenozoic volcanic rocks from western China: implication for a crust-like enriched component in the mantle. *Geochem. J.* 24, 327–342.
- 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)
- Masuda, A., Shimizu, H., Nakai, S., Makishima, A., Lahti, S., 1988. ^{138}La β -decay constant estimated from geochronological studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 316–322.
- Mehnert, K., 1975. The Ivrea Zone, a model of the deep crust. *N Jb Miner. Abh* 125, 156–199.
- Minami, M., Shimizu, H., Masuda, A., Adachi, M., 1995. Two Archean Sm–Nd ages of 3.2 and 2.5 Ga for the Marble Bar Chert, Warrawoona Group, Pilbara Block, Western Australia. *Geochem. J.* 29, 347–362. <https://doi.org/10.2343/geochemj.29.347>
- Moyen, J.-F., Paquette, J.-L., Ionov, D., Gannoun, A., Korsakov, A., Golovin, A., Moine, B., 2017. Paleoproterozoic rejuvenation and replacement of Archean lithosphere: Evidence from zircon U–Pb dating and Hf isotopes in crustal xenoliths at Udachnaya, Siberian craton. *Earth Planet. Sci. Lett.* 457, 149–159.

- Münker, C., Weyer, S., Scherer, E., Mezger, K., 2001. Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. *Geochem. Geophys. Geosystems* 2. <https://doi.org/10.1029/2001GC000183>
- Nicolas, A., Hirn, A., Nicolich, R., Polino, R., 1990. Lithospheric wedging in the western Alps inferred from the ECORS-CROP traverse. *Geology* 18, 587–590.
- Poupinet, G., Shapiro, N.M., 2009. Worldwide distribution of ages of the continental lithosphere derived from a global seismic tomographic model. *Lithos* 109, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.10.023>
- Rudnick, R.L., 1992. Xenoliths—samples of the lower continental crust. *Cont. Low. Crust* 23, 269–316.
- Rudnick, R.L., Fountain, D.M., 1995. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. *Rev. Geophys.* 33, 267–309. <https://doi.org/10.1029/95RG01302>
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- 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.
- Rudnick, R.L., Presper, T., 1990. Geochemistry of Intermediate- to High-Pressure Granulites, in: Vielzeuf, D., Vidal, Ph. (Eds.), *Granulites and Crustal Evolution*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 523–550. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2055-2_27
- Sato, J., Hirose, T., 1981. Half-life of ^{138}La . *Radiochem. Radioanal. Lett.* 46, 145–152.
- Scherer, E.E., Cameron, K.L., Johnson, C.M., Beard, B.L., Barovich, K.M., Collerson, K.D., 1997. Lu-Hf geochronology applied to dating Cenozoic events affecting lower crustal xenoliths from Kilbourne Hole, New Mexico. *Chem. Geol.* 142, 63–78.
- Schmid, S., Zingg, A., Handy, M., 1987. The kinematics of movements along the Insubric Line and the emplacement of the Ivrea Zone. *Tectonophysics* 135, 47–66.
- Shatsky, V., Zedgenizov, D., Ragozin, A., Mityukhin, S., Sobolev, N., 2005. Evidence for metasomatic formation of diamond in eclogite xenolith from the Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia). Presented at the Doklady earth sciences, Pleiades Publishing, Ltd. (Плеадес Паблшинг, Лтд), pp. 587–590.
- Shatsky, V.S., Malkovets, V.G., Belousova, E.A., Tretiakova, I.G., Griffin, W.L., Ragozin, A.L., Wang, Q., Gibsher, A.A., O'Reilly, S.Y., 2018. Multi-stage modification of Paleoproterozoic crust beneath the Anabar tectonic province (Siberian craton). *Precambrian Res.* 305, 125–144. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.11.017>
- Shatsky, V.S., Wang, Q., Skuzovatov, S.Yu., Ragozin, A.L., 2019. The crust-mantle evolution of the Anabar tectonic province in the Siberian Craton: Coupled or decoupled? *Precambrian Res.* 332, 105388. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105388>
- Shaw, D., Reilly, G., Muysson, J., Pattenden, G., Campbell, F., 1967. An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian Shield. *Can. J. Earth Sci.* 4, 829–853.
- Shaw, D.M., Dostal, J., Keays, R.R., 1976. Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 73–83. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90195-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90195-2)
- Shimizu, H., Amakawa, H., Sawatari, H., Masuda, A., 1990. Estimation of light rare earth element patterns in original sources for rocks from their Ce and Nd isotopic ratios. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 38, 107–113.
- Shimizu, H., Lee, S.-G., Masuda, A., Adachi, M., 1996. Geochemistry of Nd and Ce isotopes and REE abundances in Precambrian orthogneiss clasts from the Kamiaso conglomerate, central Japan. *Geochem. J.* 30, 57–69. <https://doi.org/10.2343/geochemj.30.57>
- Shimizu, H., Nakai, S., Tasaki, S., Masuda, A., Bridgwater, D., Nutman, A., Baadsgaard, H., 1988. Geochemistry of Ce and Nd isotopes and REE abundances in the Amitsoq gneisses, West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 91, 159–169.
- 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>
- Söderlund, U., Patchett, P.J., Vervoort, J.D., Isachsen, C.E., 2004. The ^{176}Lu decay constant determined by Lu–Hf and U–Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 311–324.
- Solov'eva, L., Egorov, K., Gornova, M., Smirnova, E., 2004. REE and HFSE distribution in rocks and minerals from granular peridotite xenoliths in the Udachnaya kimberlite pipe. Presented at the Doklady earth sciences, Pleiades Publishing, Ltd. (Плеадес Паблшинг, Лтд), pp. 456–460.
- 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>
- Tanimizu, M., Tanaka, T., 2002. Ce–Nd–Sr Isotope Systematics of Eucrites and Lunar Rocks, in: *Origin of Elements in the Solar System*. Springer, pp. 555–572.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* 33, 241. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell Scientific Pub., Palo Alto, CA, United States.
- 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., Blichert-Toft, J., 1999. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 533–556. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00274-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00274-9)
- 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)
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Blichert-Toft, J., Albarède, F., 1999. Relationships between Lu–Hf and Sm–Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 168, 79–99. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00047-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00047-3)

- Voshage, H., Hofmann, A., Mazzucchelli, M., Rivalenti, G., Sinigoi, S., Raczek, I., Demarchi, G., 1990. Isotopic evidence from the Ivrea Zone for a hybrid lower crust formed by magmatic underplating. *Nature* 347, 731.
- Weaver, B.L., Tarney, J., 1984. Empirical approach to estimating the composition of the continental crust. *Nature* 310, 575–577. <https://doi.org/10.1038/310575a0>
- 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>
- Zartman, R.E., Kempton, P.D., Paces, J.B., Downes, H., Williams, I.S., Dobosi, G., Futa, K., 2013. Lower-crustal xenoliths from Jurassic kimberlite diatremes, upper Michigan (USA): Evidence for Proterozoic orogenesis and plume magmatism in the lower crust of the southern Superior Province. *J. Petrol.* 54, 575–608.
- Zingg, A., 1983. The Ivrea and Strona-Ceneri zones (Southern Alps, Ticino and N-Italy)—a review. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen* 63, 361–392.

4. FIGURES ET DONNEES EN ANNEXE DE L'ARTICLE

4.1. Données supplémentaires : analyses des éléments majeurs et traces des échantillons

Supplementary data 1A. M major element compositions (wt.%) of the analyzed sample of this study. Central Massif and Ivrea samples were measured with a ICP-AES, in laboratoire Magmas et Volcans, Siberian samples were measured using the Max Planck institute XRF analyzer and Canada samples are reported from (Shaw et al., 1967)

Locality	Sample	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	P ₂ O ₅ %	Mg#
Mont-Briançon (French Central Massif)	BRI2	44.36	0.07	2.62	8.30		0.12	41.01	2.18	0.19	0.13	0.43	0.91
	BRI3	44.24	0.13	3.82	8.82		0.13	38.54	3.09	0.33	0.10	0.48	0.90
	BRI4	43.51	< L.D.	1.39	8.64		0.12	44.58	1.30	0.15	0.10	0.46	0.91
Bournac (French Central Massif)	BOU2	63.26	1.19	18.45	8.42		0.07	3.20	0.94	0.78	2.30	0.07	0.43
	BOU3	57.84	1.12	20.14	11.21		0.10	4.42	0.90	0.80	2.35	0.07	0.44
	BOU 4	66.32	1.07	15.85	7.88		0.07	3.39	1.24	1.12	1.33	0.07	0.46
Ivrea (North Italy)	IV1	48.56	0.57	18.52	9.00		0.14	9.12	11.77	2.72	0.28	0.10	0.67
	IV5a	67.25	0.34	15.98	2.96		0.05	3.39	5.54	3.12	0.47	0.07	0.69
	IV5b	42.36	0.38	19.50	11.63		0.27	9.08	15.79	0.62	0.11	0.07	0.61
	IV9	31.94	2.31	30.82	19.24		0.20	4.71	6.19	2.79	0.55	0.21	0.33
	IV10	67.68	0.52	15.86	3.24		0.05	1.92	1.49	3.81	4.87	0.27	0.54
Beaunit (French Central Massif)	B4Glite	46.36	1.18	15.60	11.27		0.17	9.31	13.10	2.33	0.24	0.11	0.62
	B6	49.60	1.88	20.32	10.55		0.16	4.88	7.63	3.43	0.39	0.20	0.48
	B152	61.95	0.76	18.21	6.35		0.12	2.45	5.85	3.25	0.46	0.09	0.43
	BG4	61.36	1.01	17.99	8.43		0.09	3.10	1.63	1.48	3.50	0.16	0.42
	U1	57.07	1.72	17.39	16.06		0.24	4.14	0.44	0.08	2.01	0.08	0.34
	U2	44.34	1.51	21.08	9.29		0.13	9.90	11.69	1.20	0.27	0.07	0.68
	BG6	45.91	1.01	16.44	12.38		0.21	8.22	12.56	2.33	0.34	0.15	0.57
Udachnaya (Siberia)	Gneiss												
	1001-16	50.62	1.53	17.17	11.02		0.14	5.34	5.90	3.68	4.12	0.65	7.80
	1003-14	47.54	1.52	12.84	17.71		0.27	6.44	11.55	2.02	0.80	0.16	2.82
	1006-14	51.44	0.23	12.47	7.68		0.15	11.53	13.46	2.48	1.10	0.04	3.58
	1006-16	54.34	0.61	18.71	6.35		0.09	4.57	8.24	5.96	1.41	0.31	7.36
	1010-13	49.85	1.63	13.37	15.37		0.24	6.69	10.45	1.93	1.18	0.17	3.11
	1014-14	61.51	0.60	16.94	5.36		0.07	2.26	6.62	5.48	1.53	0.18	7.01
	226-03	48.08	1.22	13.67	13.64		0.23	7.50	12.01	3.27	0.99	0.10	4.25
	231-17	48.71	1.40	17.81	12.19		0.12	4.64	8.32	5.35	1.14	0.42	6.48
	232-17	47.72	1.60	13.52	15.67		0.25	6.94	11.93	2.45	0.57	0.13	3.02
	246-17	47.14	1.62	13.55	15.30		0.26	7.63	12.69	1.76	0.87	0.13	2.63
	322-13	54.93	0.87	16.29	7.85		0.12	5.21	7.99	4.47	1.78	0.28	6.25
	360-13	49.34	1.48	18.44	13.17		0.20	5.04	7.23	3.92	1.60	0.49	5.52
	370-13	53.12	0.74	21.30	4.05		0.04	4.45	6.07	6.82	2.70	0.20	9.52
	386-13	50.85	0.76	17.34	9.92		0.16	7.49	7.43	2.85	3.03	0.13	5.89
	98-13	51.41	0.92	4.99	12.25		0.16	26.17	2.87	0.39	1.31	0.02	1.69
Canada	NQ	61.29	0.46	14.46	1.36	3.04	0.08	3.51	5.14	3.41	2.64	0.14	0.84
	BI	69.56	0.44	14.15	0.84	2.65	0.04	2.01	2.55	2.83	3.35	0.11	0.83
	SS	70.63	0.33	15.30	0.95	1.79	0.05	1.05	2.28	3.10	3.64	0.11	0.69
	SQ	62.56	0.68	14.53	1.99	2.46	0.07	1.39	4.81	3.72	4.16	0.22	0.58

Supplementary 1B. Major and trace element concentrations (in ppm) obtained from ICP-MS (Agilent) analyses of dilute sample solutions at LMV (with standard calibration CMS 1 and 10 ppb).

	BRI2	BRI3	BRI4	BOU2	BOU3	BOU 4	IV1	IV5a	IV5b	IV9	IV10
	Mont-Briançon			Bournac			Ivrea-Verbano zone				
Li	1.73	1.78	1.50	1.98	4.46	4.62	5.09	3.39	4.40	13.57	2.17
Sc	10.6	13.5	8.96	24.9	31.2	19.4	46.2	23.5	19.0	20.2	24.4
V	51.3	74.9	38.3	202	202	164	321	244	109	126	110
Cr	2526	2956	2622	123	124	113	441	39.6	28.2	99.0	73.8
Co	161	136	142	13.9	12.0	10.9	47.2	22.8	12.1	209	23.5
Ni	1860	1650	2007	30.0	39.0	9.82	144	16.8	7.91	41.9	61.7
Cu	7.64	7.84	1.81	8.18	15.0	3.92	39.3	10.8	6.14	19.0	49.2
Zn	44.9	55.9	42.5	123	150	99.8	77.4	96.8	83.4	70.6	93.7
Ga	1.98	3.83	1.22	18.6	21.2	16.9	15.1	21.2	18.3	22.3	14.6
Rb	0.05	0.36	0.03	51.4	61.0	26.6	0.37	0.85	0.59	98.10	52.89
Sr	8.77	59.4	10.0	124	136	105	136	351	284	99.6	9.53
Y	1.60	3.37	0.48	43.4	42.8	32.1	23.8	10.3	20.4	31.8	41.4
Zr	3.26	5.17	0.32	330	327	281	46.0	49.2	106	7.11	262
Nb	0.34	0.53	0.28	14.8	15.6	13.0	2.73	9.57	4.32	16.4	11.4
Cs	0.00	0.01	0.00	0.06	0.15	0.12	0.01	0.02	0.03	0.95	0.39
Ba	1.82	22.79	1.39	829	882	661	8.43	256	335	450	346
La	0.33	3.72	0.79	30.8	48.1	37.5	1.94	11.9	14.1	13.9	53.6
Ce	0.58	8.90	1.16	57.2	102	76.2	6.08	23.5	23.8	26.4	102
Pr	0.07	0.92	0.09	6.18	12.5	8.53	1.08	2.69	2.30	2.91	11.8
Nd	0.37	3.54	0.25	25.1	50.3	34.5	6.38	11.5	8.82	11.8	44.7
Sm	0.13	0.62	0.03	6.44	9.79	6.91	2.31	2.30	1.67	2.72	7.94
Eu	0.05	0.21	0.01	1.95	1.83	1.82	0.86	1.52	1.60	1.56	0.73
Gd	0.22	0.65	0.05	8.13	9.44	6.73	3.53	2.37	2.42	3.57	6.88
Tb	0.04	0.10	0.01	1.26	1.36	1.00	0.60	0.32	0.45	0.68	1.06
Dy	0.29	0.65	0.08	8.25	8.23	6.18	4.23	1.91	3.42	5.24	7.11
Ho	0.06	0.13	0.02	1.65	1.65	1.21	0.87	0.38	0.72	1.12	1.57
Er	0.21	0.41	0.07	5.14	5.08	3.69	2.74	1.15	2.15	3.59	4.87
Yb	0.21	0.40	0.09	4.88	5.07	3.42	2.56	1.16	1.99	3.51	4.74
Lu	0.03	0.06	0.01	0.71	0.72	0.49	0.37	0.18	0.30	0.50	0.68
Hf	0.10	0.18	0.01	9.46	8.82	7.96	1.40	1.22	2.63	0.22	6.81
Ta	0.46	0.49	0.25	0.87	1.13	0.81	0.14	1.28	0.12	0.76	0.44
Pb	0.42	0.13	0.05	16.0	14.8	9.49	0.24	4.14	6.37	3.57	1.26
Th	0.10	0.12	0.04	4.70	14.4	8.25	0.01	0.23	0.07	2.57	16.1
U	0.03	0.04	0.01	1.06	1.25	1.14	0.01	0.05	0.07	0.40	1.20

Supplementary 1B. (continued)

	B4Glite	B6	B152	BG4	U1	U2	BG6	Gneiss	NQ	BI	SS	SQ
	Beaunit								Canada			
Li	1.49	7.54	32.2	1.84	0.79	3.24	3.46	1.79	15.2	20.6	18.1	11.9
Sc	59.9	21.9	9.21	27.8	26.0	45.3	20.7	17.3	9.26	6.67	5.38	8.09
V	282	1342	47.5	160	373	321	84.9	194	62.6	41.5	27.1	46.1
Cr	96.9	865	62.9	221	39.5	169	79.0	148	81.2	39.6	9.51	12.4
Co	32.7	230	8.66	47.4	22.7	44.1	9.70	16.9	17.2	62.1	3.87	7.23
Ni	14.5	363	20.9	126	12.1	65.6	49.2	25.0	31.2	16.0	4.65	3.90
Cu	25.0	257	5.05	15.6	5.64	20.3	3.56	21.3	19.9	11.0	10.1	12.0
Zn	35.1	1118	55.8	62.7	44.0	75.4	21.2	109	50.8	48.5	34.9	71.6
Ga	9.79	166	22.2	16.1	11.4	16.7	17.2	25.0	16.2	17.8	18.5	25.0
Rb	1.40	22.5	200	2.45	0.74	3.75	1.26	6.50	76.1	114	109	78.3
Sr	163	2063	331	334	224	307	357	290	322	189	243	344
Y	10.1	17.9	16.9	8.80	11.1	15.1	16.2	10.8	12.2	16.5	11.3	38.7
Zr	9.21	277	41.1	26.6	14.5	41.0	13.3	45.1	172	147	201	333
Nb	2.28	112	16.7	3.25	2.92	5.35	3.25	3.58	9.32	20.4	6.77	29.3
Cs	0.03	0.40	5.51	0.05	0.01	0.06	0.00	0.04	1.03	1.33	1.18	0.62
Ba	35.9	899	998	211	107	65.6	357	282	579	660	788	527
La	2.57	71.84	38.17	11.41	6.55	6.40	14.78	31.74	20.04	30.58	34.94	46.67
Ce	5.28	118	76.7	20.6	14.0	14.4	24.2	55.5	41.1	63.6	66.5	121
Pr	0.59	11.8	8.75	2.18	1.91	1.86	2.27	5.51	4.45	6.65	6.86	12.1
Nd	2.35	42.9	33.6	8.53	9.03	8.78	8.34	20.4	17.5	25.0	25.5	49.9
Sm	0.58	6.78	6.04	1.66	2.22	2.27	1.68	2.74	3.14	4.32	4.19	9.33
Eu	0.31	3.87	1.24	0.76	0.74	0.79	1.80	1.66	0.90	0.86	0.95	1.50
Gd	0.93	5.54	4.45	1.73	2.40	2.63	2.45	2.29	3.03	4.09	3.84	8.94
Tb	0.19	0.76	0.60	0.26	0.36	0.41	0.40	0.25	0.40	0.52	0.46	1.23
Dy	1.56	4.04	3.20	1.61	2.29	2.67	2.69	1.61	2.35	3.07	2.42	7.39
Ho	0.36	0.73	0.55	0.31	0.46	0.53	0.56	0.38	0.45	0.59	0.43	1.41
Er	1.20	2.04	1.61	0.91	1.29	1.62	1.76	1.44	1.41	1.83	1.21	4.38
Yb	1.20	1.71	1.51	0.77	1.05	1.47	1.72	1.85	1.31	1.65	1.05	4.36
Lu	0.18	0.26	0.21	0.11	0.15	0.21	0.29	0.29	0.19	0.23	0.15	0.65
Hf	0.22	6.98	1.24	0.73	0.53	1.06	0.45	1.19	4.26	3.99	5.55	10.13
Ta	0.15	6.90	1.33	0.14	0.15	0.28	0.18	0.19	1.62	8.72	0.41	1.98
Pb	0.15	4.52	42.06	2.65	0.88	1.09	6.36	6.84	12.6	22.1	23.8	10.2
Th	0.18	5.32	18.14	1.33	0.18	0.50	0.16	0.17	5.09	12.2	16.6	7.30
U	0.06	1.50	4.42	0.26	0.08	0.15	0.11	0.04	1.64	1.84	4.34	1.41

Supplementary 1B. (continued)

	1001-16	1003-14	1006-14	1006-16	1010-13	1014-14	226-03	231-17	232-17	246-17	322-13	360-13	370-13	386-13	98-13
	Udachanaya														
Li	209	45.1	18.2	36.3	34.0	32.4	16.0	35.8	13.1	63.5	80.4	22.4	132	113	16.4
Sc	39.4	72.4	42.9	19.7	46.2	7.37	42.6	20.3	46.9	55.9	15.9	27.8	2.65	40.4	14.8
V	416	549	157	103	388	81.5	325	205	396	402	140	231	85.6	196	127
Cr	187	94.4	432	60.8	50.8	28.7	110	31.9	146	171	88.5	13.4	26.2	32.2	1674
Co	74.1	80.88	39.0	19.6	53.4	13.9	47.2	34.1	52.1	55.5	28.1	35.4	15.5	34.6	104
Ni	115	73.9	221	44.1	58.0	30.4	122	50.4	57.2	82.4	77.5	32.6	53.7	48.0	827
Cu	702	181	15.2	12.8	102	29.2	33.3	101	113	138	55.5	144	39.0	3.93	3.89
Zn	362	185	44.5	59.3	115	69.6	83.1	119	103	100	82.2	125	73.3	133	146
Ga	74.1	23.4	12.4	21.4	18.9	19.8	16.5	26.8	18.6	16.8	21.5	26.1	25.6	22.6	8.51
Rb	235	23.5	7.76	25.2	9.38	15.4	22.4	33.1	4.23	8.70	37.4	30.6	101	30.8	84.7
Sr	1355	516	1644	729	294	634	222	817	153	319	718	659	1803	2564	98.9
Y	38.9	45.8	20.0	13.7	30.2	5.74	22.2	16.7	27.4	30.1	15.9	25.7	1.27	20.8	1.86
Zr	87.6	95.4	27.0	46.5	97.5	15.1	68.3	36.8	83.7	60.0	42.0	36.7	141	28.4	8.88
Nb	17.5	19.8	0.59	2.65	8.64	4.91	6.10	5.09	7.44	9.55	4.51	6.12	5.88	2.61	3.12
Cs	1.52	0.41	0.12	0.29	0.16	0.20	0.22	1.21	0.13	0.58	0.74	1.45	1.45	0.38	1.23
Ba	1892	227	3207	392	330	497	116	428	110	361	557	811	2104	567	2118
La	146	12.5	8.99	18.5	10.3	16.4	10.4	21.9	10.9	4.60	26.2	38.7	16.0	11.5	4.02
Ce	324	34.8	39.2	45.4	26.1	28.4	23.1	53.5	25.7	15.1	57.6	82.5	21.5	32.3	11.9
Pr	36.6	4.91	8.23	6.08	3.59	2.98	2.98	7.33	3.36	2.42	7.36	10.1	1.89	4.71	1.82
Nd	143	22.9	51.5	27.8	17.0	11.2	13.6	33.0	15.5	12.6	31.8	43.19	6.12	22.1	8.43
Sm	22.3	5.66	11.9	5.29	4.23	1.83	3.35	6.41	3.97	3.58	5.95	8.60	0.70	4.84	1.54
Eu	3.76	1.71	3.38	1.32	1.41	0.78	1.10	1.60	1.30	1.20	1.56	2.11	0.86	1.55	0.56
Gd	15.4	7.09	8.45	4.53	5.26	1.62	4.05	5.26	4.91	4.74	4.81	7.72	0.44	4.63	1.01
Tb	1.84	1.16	0.90	0.53	0.84	0.22	0.64	0.67	0.79	0.77	0.63	1.02	0.05	0.65	0.11
Dy	8.47	7.89	4.25	2.75	5.59	1.18	4.13	3.54	5.18	5.38	3.27	5.40	0.20	3.96	0.47
Ho	1.42	1.67	0.72	0.49	1.14	0.21	0.84	0.63	1.03	1.12	0.60	0.99	0.04	0.81	0.07
Er	3.89	5.25	2.07	1.38	3.46	0.63	2.56	1.77	3.06	3.44	1.75	2.78	0.12	2.46	0.19
Yb	2.82	5.25	1.77	1.11	3.29	0.51	2.45	1.41	2.77	3.37	1.38	2.19	0.13	2.26	0.13
Lu	0.38	0.80	0.26	0.15	0.47	0.08	0.35	0.20	0.39	0.49	0.20	0.29	0.02	0.33	0.02
Hf	2.42	2.74	0.84	1.38	2.67	0.49	2.01	1.23	2.30	1.86	1.37	1.26	3.53	1.18	0.30
Ta	0.43	0.76	0.07	0.10	0.34	0.04	0.32	0.06	0.33	0.38	0.06	0.03	0.17	-0.02	0.06
Pb	17.6	0.68	2.34	5.59	1.85	5.46	3.48	4.98	0.98	1.10	6.84	5.53	8.38	4.97	0.71
Th	9.23	0.04	0.05	0.30	0.05	0.05	0.56	1.05	0.08	0.00	0.75	2.05	0.95	0.27	0.20
U	0.77	0.01	0.03	0.17	0.02	0.21	0.15	0.40	0.02	0.00	0.36	0.27	0.56	0.15	0.06

4.2. Documents supplémentaires : Figures et informations complémentaires

4.2.1. Supplementary 1 : The samples

4.2.1.1. *Geological context*

Here we studied five Ivrea-Verbano samples representing the only in-placed rocks of our set. They originate from the southern Ivrea-Verbano zone of the Northwest Italy. The local LCC results from the addition of mafic magmas to the base of the pre-existing crust by intrusions and underplating processes at 15 to 20 km-depth, in an extensive context (Zingg, 1983). This Permian gabbro-norite complex is dated approximately at 270 Ma (Downes, 1993; Voshage et al., 1990). Two major units have been historically documented in the literature: the Kinzigite Formation (amphibolite to granulite-facies paragneiss) and the Basic Formation (Mafic Complex and lenses of mantle peridotite). The Ivrea-Verbano zone samples are plutonic and high temperature, high-pressure metamorphic rocks (Fountain, 1976; Mehnert, 1975). They were brought to the surface because of a vertical uplift during the Mesozoic crustal thinning and a lithospheric wedging during Alpine collision (Nicolas et al., 1990; Schmid et al., 1987). The samples we analyzed are characterized as metabasite, granulite-facies charnockite (two types of restites), granulite-facies migmatite and metapelite. They all have undergone metamorphism and deformation. The Ivrea zone is the only granulite terrain continuous with mantle rocks, so that they are clearly representative of local LCC.

Four samples from Bournac were used as the most felsic samples of our collection. They are plagioclase-garnet-rich metasedimentary rocks, containing biotites and amphiboles. Similar rocks are dated at 200 Ma (by internal Sm-Nd isochrones - Downes et al., 1990), also considered as representative of the cooling or uplift age of the section during the Hercynian orogeny. Their setting was widely studied by Downes, Dupuy and Leyreloup and their respective collaborators in a context of understanding the crustal evolution of the Hercynian belt of Western Europe (See Downes, 1993; Downes et al., 1990; Downes and Leyreloup, 1986; Leyreloup et al., 1977).

Eight samples from Beaunit range from ultramafic plutonic rocks to mafic and felsic charnockites. All mafic and ultramafic samples show no clear evidence of high-degree metamorphism or deformation. Two felsic samples show deformation and a mineralogical organization into bedding planes (BG6, Gneiss). Beaunit is located North to the Cantal volcanic area. Just like Bournac, it is particularly well known for its numerous mantle and crustal xenoliths generally extracted by explosive eruptions. Mafic and ultramafic igneous xenoliths originate from the Beaunit Layered

Complex (BLC) which was emplaced at 257 Ma (Féménias et al., 2003 ; by U-Pb SIMS dating on zircons in similar samples). This also corresponds to the gabbro-norite-peridotite sole.

Three peridotites were analyzed, originating from the Mont Briançon, Ardèche, France. They show variable degrees of fertility as expressed by different relative abundances for SiO₂, MgO, FeO (see supplementary data 1).

The Udachnaya kimberlite Pipe is located in the center of the Siberian craton, in the Markha terrane, East of the Anabar Province. This pipe was intruded in late Devonian times (Kinny et al., 1997). It is well known for some well-preserved mantle and crustal xenoliths suitable for petrological and geochronological studies (Boyd et al., 1997; Ionov et al., 2010; Koreshkova et al., 2009; Shatsky et al., 2019). It provides a large range of mafic to felsic meta-igneous garnet-rich granulites to tonalites and amphibolites. 85 % of our samples have more than 40 wt% of plagioclases according to their CIPW norm. While Koreshkova et al. (2011, 2009) brought some petrological, geochemical constraints on the different rocks sampled in this area, Moyen et al. (2017) and Shatsky et al. (2019) estimated their ages from the U-Pb geochronometer applied on zircons. All three teams disagree about the age and origin of the crust beneath Markha terrane and the entire Anabar province. The most ancient studies proposed the LCC beneath is 2.7 Ga and results from underplating of basaltic magmas (Shatsky et al., 2005) or are metamorphosed basalts with E-MORB and ocean-island tholeiite affinity (Solov'eva et al., 2004). Moyen et al. (2017) proposed the existence of two categories of ages: (1) LCC samples are mostly 1.8 Ga ; (2) MCC and UCC are mostly 2.7 Ga. These ages imply the formation of the Siberian craton's lithosphere by a minimum of two distinct events during the Archean and the Paleoproterozoic. The Paleoproterozoic crust isotopic composition is only explained by a delamination and a rejuvenation of the lower Archean lithosphere. The most recent studies (Shatsky et al., 2019, 2018) consider the Anabar province is composed of several micro-continents which underwent episodes of divergence and convergence, each one associated with a metamorphic event, but the crust mostly originated from an Archean major event of mantle depletion (plume upwelling). During the Proterozoic, a second mantle depletion event produced juvenile material which should have entered the crust from the LCC and reached the UCC, conferring a complex structure of the terrain at all crustal levels.

4.2.1.2. *Major elements characteristics*

Both U2 and IV9 have an extremely basic composition in a TAS diagram, but they do not have the most mafic composition when looking at their La/Sc ratio, which is linked to the differentiation state of a crustal rock (highly incompatible/compatible elements ratio). All samples draw a general tendency from low SiO₂ to high SiO₂ contents roughly correlated with an increasing La/Sc ratio (Figure S1). La/Sc ratios of Phanerozoic samples are ranging from 0.04 to 4.14 while La/Sc of Precambrian samples are ranging from 0.01 to 6.50. When comparing with literature data, Archaean and post-Archaean literature data do not overlap well each other in the SiO₂ vs. La/Sc space, but they do in the Sm/Nd vs. La/Sc space, including the samples from this study. Their Sm/Nd ratios draw a consistent correlation with La/Sc ratios and show the impact of differentiation processes on the repartition of REE, as an incompatible element, in igneous samples, and potential resulting detrital sediments (Hanson, 1978). When more carefully, the extreme SiO₂ - Na₂O+K₂O compositions do not correspond to the most extreme La/Sc ratios and some Siberian and Ivrea samples have a lower La/Sc ratio than peridotites while their SiO₂ content is higher. All Siberian, Beaunit and Ivrea samples have a sufficiently large range of La/Sc and Sm/Nd ratio to sample the variability of the crust. They all cover the three estimations of the UCC, MCC and LCC and way beyond each CC endmember.

Typical loss of ignition (LOI) values range from 0.1 to 2.4 wt %, in Siberian samples for which high values can be found in altered granulites. However, no clear correlation can be observed with any major elements or Sr contents. LOI values of European samples range between 0.1 and 1 wt %. Only Bournac samples and B6 (Beaunit) have their LOI higher than 0.8. Ivrea samples have a large range of LOI from 0.2 to 0.7 wt %, decreasing while Sr, K₂O and CaO contents increase.

Large, uncorrelated variations in Sr, La contents can be observed in Siberian and Beaunit samples. Th content in G2 samples is positively correlated with La content while Beaunit samples show large uncorrelated Th and La content ranges. All these parameters are more likely to be due to petrogenesis than alteration.

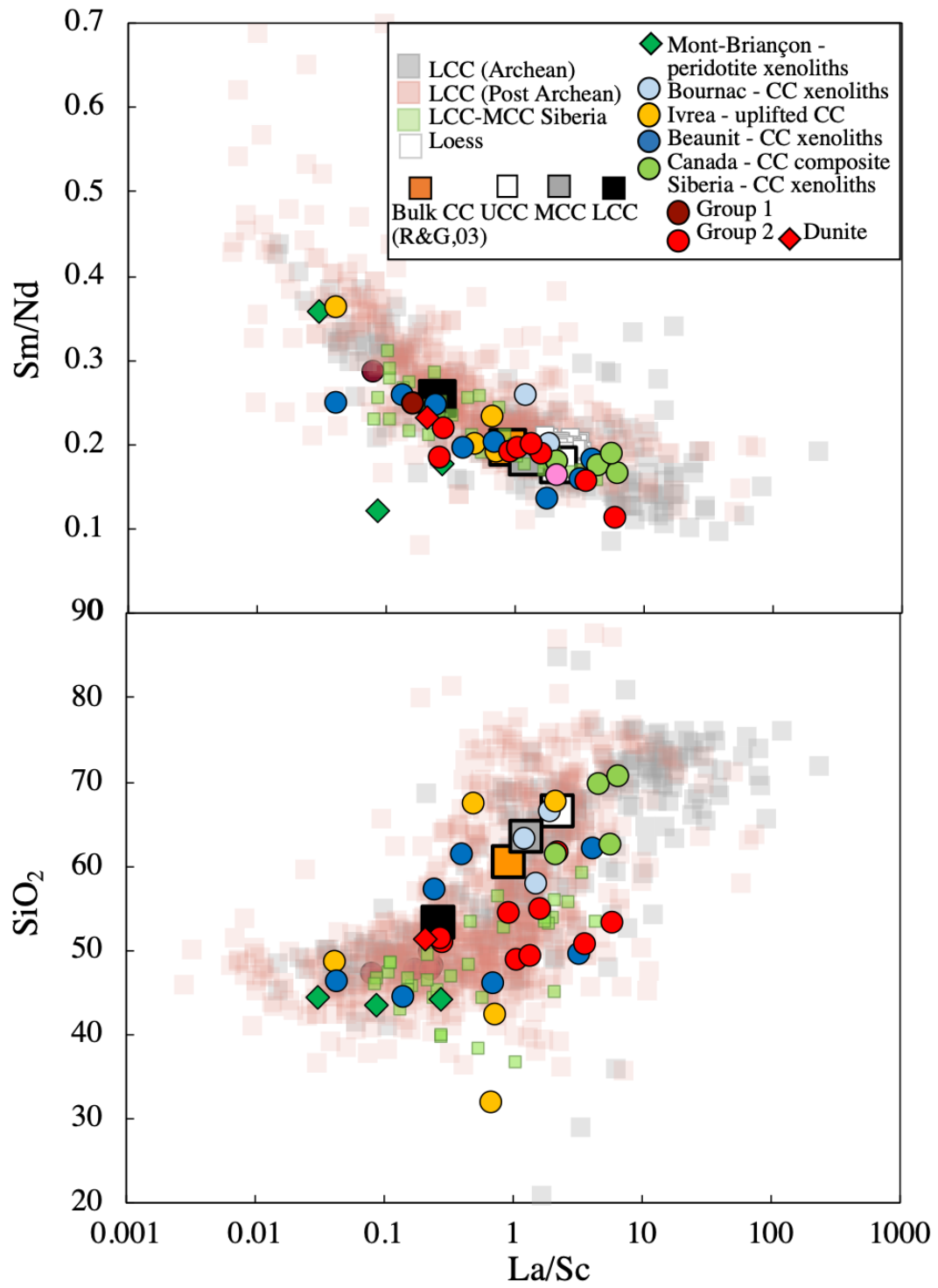


Figure S1: Sm/Nd and SiO₂ vs. La/Sc of the samples analyzed in this study and from literature (including lasses from Chauvel et al., 2014). Note that La/Sc ratios are represented in logarithmic scale.

4.2.1.3. REE patterns

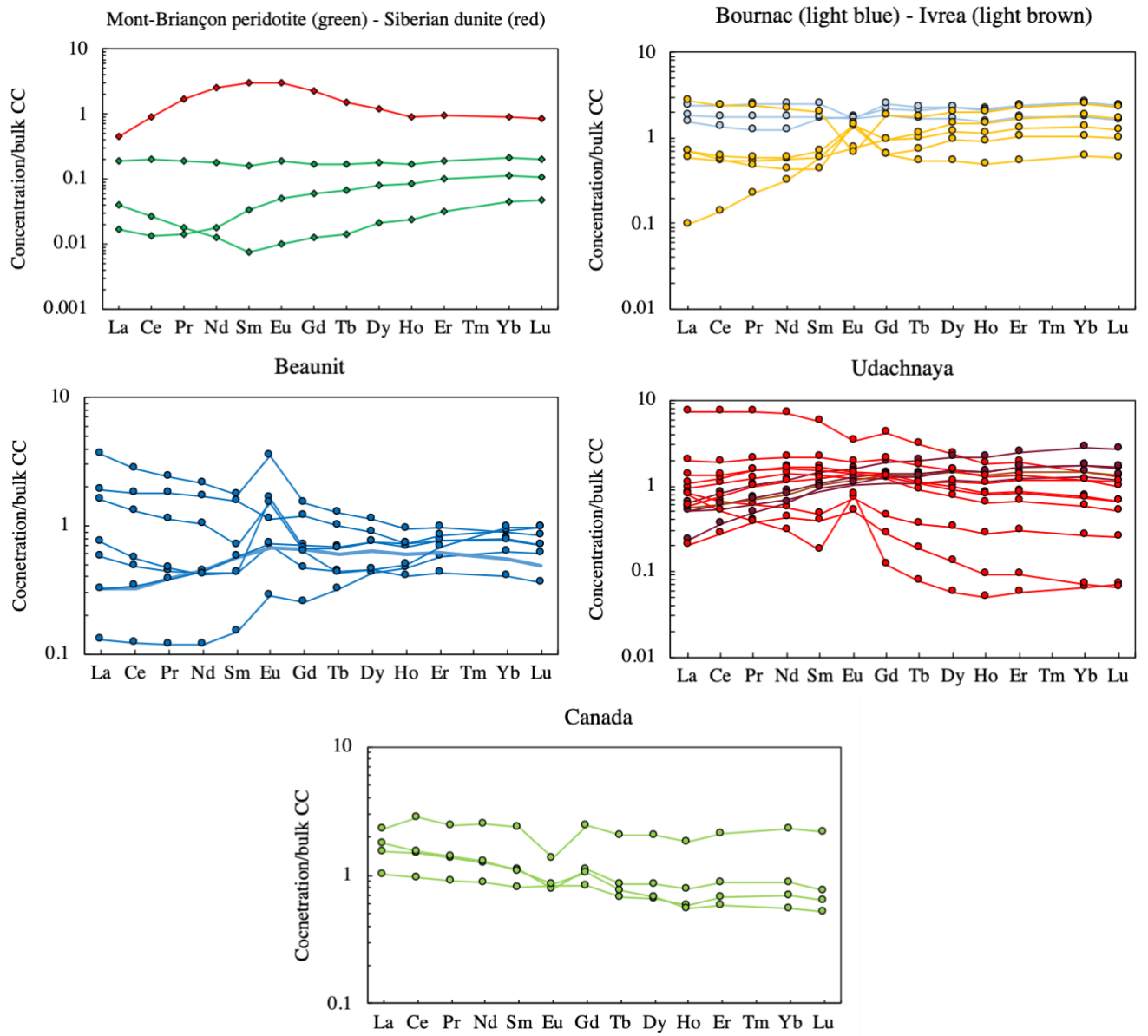


Figure S2: Rare earth element patterns of continental samples from this study. Concentrations are normalized to the bulk continental crust (Rudnick and Gao, 2003).

4.2.2. Supplementary 2 : Additional models

4.2.2.1. Extraction models

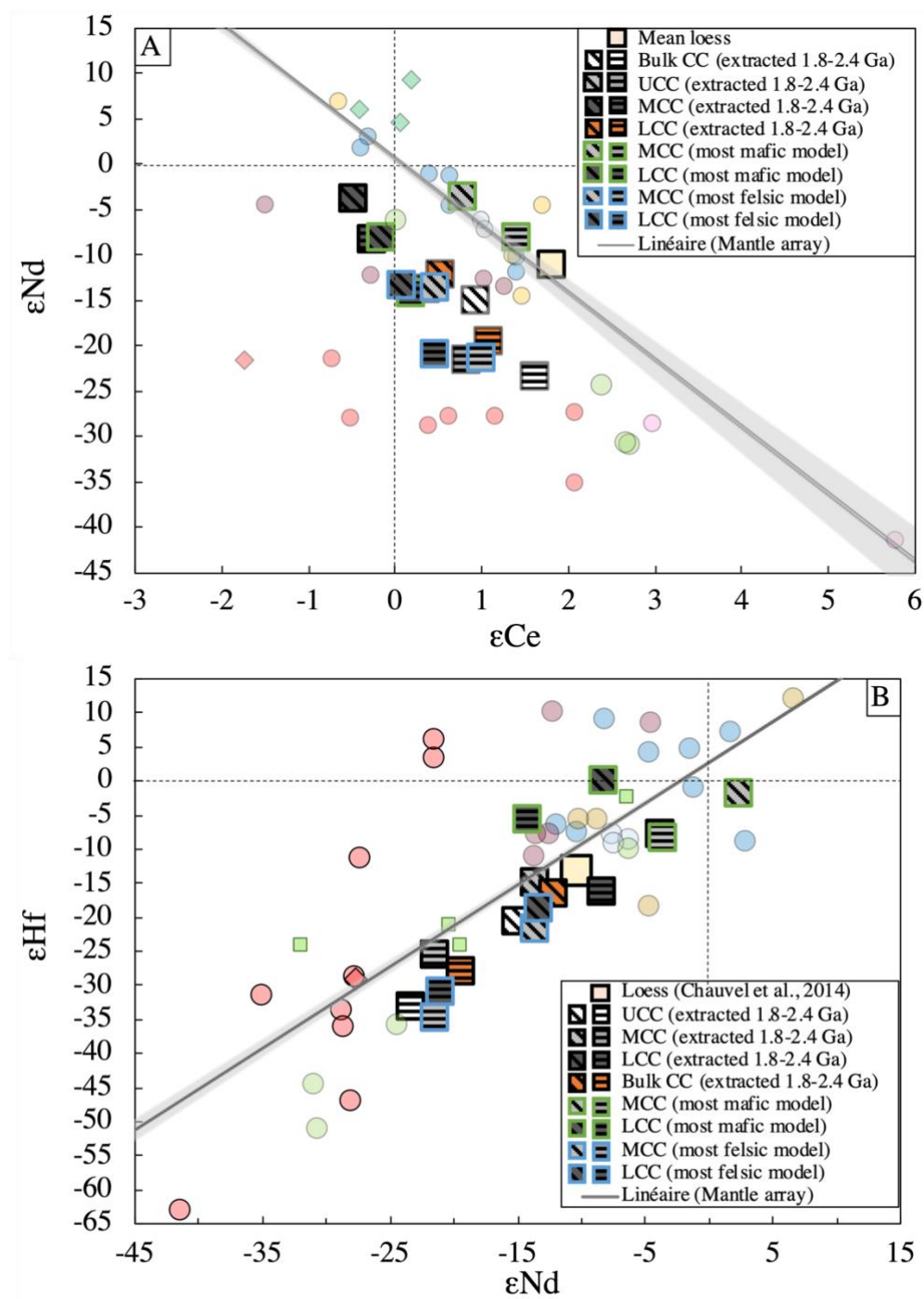


Figure S3: (A) ϵ_{Ce} vs. ϵ_{Nd} diagram and (B) ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Hf} diagram representing the mean loess (large beige square), mantle and crustal samples from this study (colored diamonds and circles) and modelled CC (large squares). Stripped white to dark grey squares represent the UCC, MCC and LCC formed at 1.8 and 2.4 Ga, respectively. This corresponds also to the mean ages of crustal extraction from the primitive mantle. Here the black, contoured squares corresponds to models based on REE composition from Rudnick and Gao, 2003 and colored, contoured squares to REE composition from Hacker et al., 2015 (green for an extreme mafic composition of the MCC and LCC, or blue for an extreme felsic one). The mantle array is represented by its regression line and error envelop (grey line and field).

4.2.2.2. Lu-Hf and Sm-Nd fractionation in crustal reservoirs

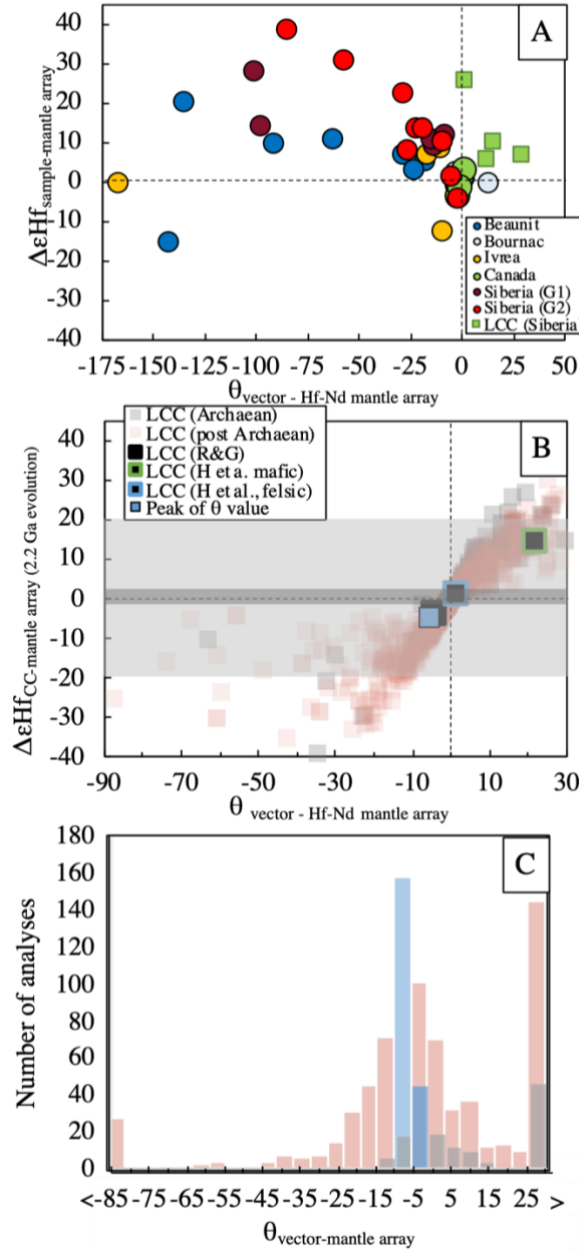


Figure S5: A) Deviation of the Hf isotopic composition of crustal samples from this study ($\Delta\epsilon_{\text{Hf}}^{\text{sample-mantle array}}$), compared to the oriented angle in degree between the evolution vectors of the samples in Figure 4.5 and the mantle array ($\theta_{\text{vector-mantle array}}$). We define $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}^{\text{sample-mantle array}} = \epsilon_{\text{Hf}}^{\text{sample}} - ((\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{sample}} \times 1.59) + 1.28)$ where 1.28 is the intercept of the mantle array and 1.59 is its slope, according to the equation of the mantle array defined in Chauvel et al., 2008. Negative angles mean vectors have a lower oriented slope than the mantle array while positive angles mean they have a higher oriented slope than the mantle array. The zero value corresponds to the exact position on the mantle array of a sample whose evolution vector is parallel with it. Note that a perfectly identical repartition of the data is observed while comparing the angle θ and the $\Delta\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{sample-mantle array}}$, with a 1.59 factor of conversion (slope of the Hf-Nd mantle array). B) Histograms of the $\theta_{\text{vector-mantle array}}$ calculated in Archean and post-Archean samples using their Lu/Hf and Sm/Nd ratios and calculating their evolution vector. C) $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}^{\text{sample-mantle array}}$ vs. $\theta_{\text{vector-mantle array}}$ calculated for literature samples from their present-day parent-daughter ratios and calculating their deviation from an initial composition on the mantle array for over 2.2 Ga. Dark grey zone corresponds to the mean deviation of OIB and MORB from the mantle array and the light grey zone to their maximum deviation. This gives an overview of the thickness of the mantle array. Outside of these zones, samples are considered as significantly distinct from the mantle array tendency.

5. PERSPECTIVES ET PISTES DE REFLEXION SUPPLEMENTAIRES

A partir de cette étude, nous observons pour la première fois une différence nette dans la répartition des compositions isotopiques en Ce-Nd et Hf-Nd d'échantillons de la croûte continentale. Il est probable que les LREE fractionnent différemment en fonction des caractéristiques des roches de la croûte (caractère mafique/felsique, croûte supérieure/inférieure), ce qui n'est pas observé de façon similaire en utilisant le système Lu-Hf. La cause d'un tel fractionnement nécessite de faire intervenir une mobilité différente des éléments chimiques dans des conditions de croûte profonde.

Les fluides et les magmas sont les principaux agents de transport des éléments chimiques dans de telles conditions. Notamment, le flux de fluides peut être très important dans des conditions de faciès granulite (Ague, 2014). Ils font partie intégrante du métamorphisme prograde et rétrograde. Les REE peuvent être transportés par des fluides crustaux, auquel cas il faut prendre en compte la nature du protolithe ainsi que les processus et la chimie des fluides impliqués, qui restent à l'heure actuelle mal connus (voir par exemple Grauch, 1989). Récemment, Ague (2017) a identifié différents flux de masse de REE dans des roches métamorphiques de différents contextes et compositions pour faire le point sur leur mobilité en conditions de métamorphisme régional (croûte et zones de subduction). Il montre qu'un fractionnement existe et reflète un fort impact de la minéralogie (exemple : grenat sur les HREE, apatite, monazite et allanite sur les LREE). Quand ils sont mobiles, des REE voisins vont être généralement mobilisés au même degré. Néanmoins, la composition du fluide ou la minéralogie de la roche peut modifier la mobilité des éléments (exemple, perte plus importante de La, tandis que Ce, Nd et Sm restent globalement immobiles dans une métapélite – rôle dominant du grenat et du plagioclase - forte anomalie positive en Eu et Y). Ensuite, les REE sont les plus mobiles des HFSE ($\text{REE} > \text{U} > \text{Nb} > \text{Ti} > \text{Th}$). De telles observations pourraient expliquer le fractionnement différent du La et du Ce en comparaison des couples Sm-Nd et Lu-Hf.

De tels résultats ont des implications sur les modèles d'évolution de la partie silicatée de notre planète puisque la composition de la croûte continentale et de ses sous-sections les plus profondes peuvent être très différentes de la composition de la croûte supérieure mesurée. De plus, un potentiel recyclage de croûte inférieure dans le manteau peut offrir à des sources de type point chaud des signatures particulières, sous la tendance mantellique en Ce-Nd. Ce point est discuté dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 :
Distinguer les pôles EM-1 et EM-2 avec les isotopes du cérium -
l'impact du recyclage

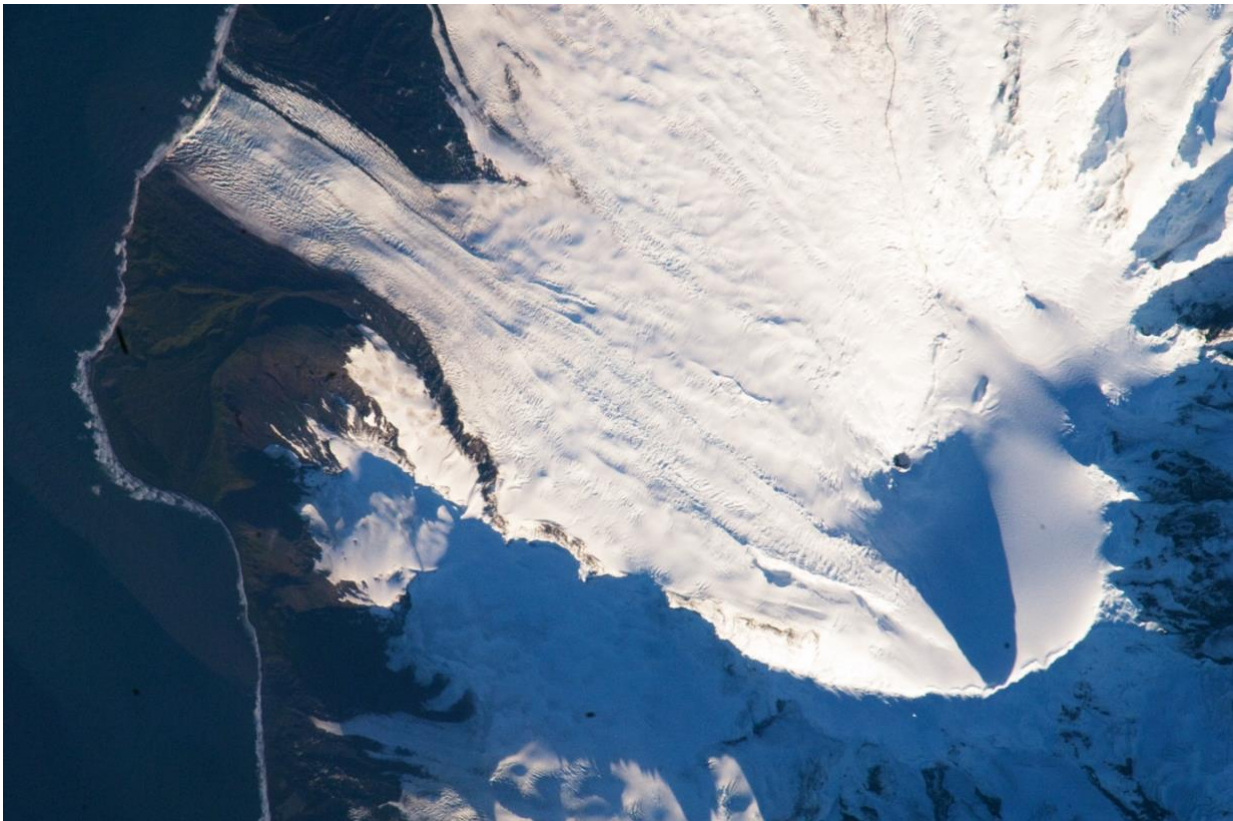


Photo 5.1: Photographie de l'île de Heard vue depuis la station spatiale internationale. Crédit NASA
<https://www.earthobservatory.nasa.gov/images/37488/mawson-peak-heard-island>

Ce chapitre discute la composition isotopique en Ce-Nd des basaltes d'îles océaniques dont la signature reflète un manteau source enrichi par recyclage. Il est constitué d'un article en cours de préparation s'intitulant "*A Ce-Nd-Hf isotope perspective on the EM-1 and EM-2 endmember distinction*", précédé d'une brève introduction décrivant le contexte de l'étude ainsi que son objectif et ses principaux résultats. Les annexes associées à l'article sont placées directement à sa suite.

1. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Les compositions isotopiques mesurées dans les OIB reflètent la composition de leur source profonde. Il a été proposé que cette dernière corresponde à un mélange entre du matériel mantellique et des matériaux plus enrichis, provenant de la surface et recyclés dans le manteau lors de la subduction. Les systématiques isotopiques radiogéniques Sr-Nd-Pb permettent de définir différents pôles de composition extrême (cf. le chapitre 1 du manuscrit). Cette distinction reste difficile pour les isotopes du cérium (chapitre 3), à l'exception des compositions mesurées dans les échantillons de signature isotopique de type EM-1. Notre première étude qui a permis de définir la tendance mantellique comprenait essentiellement des échantillons d'affinité HIMU et EM-1. Nous n'avons pas intégré d'échantillons correspondant à la signature EM-2. Les différences de compositions isotopiques (Sr-Nd-Pb) mesurées dans les basaltes/laves de type EM-1 et EM-2 sont interprétées comme reflétant la différence de composition du matériel recyclé dans leurs sources profondes. Si les systématiques lanthane-cérium et samarium-néodyme se comportent de manière relativement similaire lors des processus géologiques, il existe toutefois des contextes propices à un comportement spécifique du cérium par rapport aux autres REE (en conditions océaniques, en cas d'interaction avec des fluides, lors du métamorphisme, ...), qui induit un découplage des compositions isotopiques en cérium et en néodyme. Notamment, il est fort probable notamment que le recyclage de sédiments océaniques ou de croûte continentale inférieure, deux hypothèses généralement évoquées pour expliquer la signature EM-1 (Chauvel et al., 1992; Willbold and Stracke, 2006, 2010a), génèrerait une composition isotopique en Ce-Nd spécifique à ce type de source.

2. PRINCIPAUX RESULTATS

Nous apportons les premières mesures des rapports isotopiques en cérium (couplées à celles du néodyme et de l'hafnium) dans des échantillons de l'île de Samoa, reconnus pour leur affinité avec le pôle mantellique EM-2. Nous les comparons avec les compositions des échantillons des basaltes des îles de Gough, Tristan Da Cunha et Heard, qui correspondent au pôle EM-1. Nous observons des signatures isotopiques en Ce-Nd-Hf distinctes entre les échantillons de Samoa, d'une part, et ceux de Tristan da Cunha et Gough, d'autre part, tandis que les basaltes de Heard montrent des compositions intermédiaires entre ces deux groupes. Afin d'expliquer ces différences, nous avons calculé la composition isotopique de matériaux de surface, de composition en REE et Hf distincts, recyclés à différents âges. Les hyperboles de mélange construites entre le pôle représentatif du manteau et celui des composants enrichis recyclés permettent de quantifier l'impact du recyclage sur la composition isotopique de la source des OIB.

Le recyclage de croûte continentale supérieure ou de sédiments océaniques enrichis en composés terrigènes produit des pôles de mélange localisés dans la continuité des tendances mantelliques en Ce-Nd et Hf-Nd. Le recyclage de tels matériaux, il y a plus de 1 Ga, permet de reproduire les compositions isotopiques en Ce-Nd des laves de Samoa. Le recyclage de sédiments océaniques terrigènes, toutefois, semble davantage expliquer les rapports isotopiques en Hf-Nd des laves de Samoa que le recyclage de croûte continentale supérieure.

Le recyclage de sédiments océaniques portant une anomalie négative en cérium implique, avec le temps, la présence dans le manteau d'un pôle de composition fortement radiogénique en cérium. Il est peu probable qu'un tel matériau entre significativement dans la composition d'une source mantellique de type EM. Il faut cependant noter que les sédiments océaniques formés avant l'événement majeur d'oxygénation ayant impacté les océans (Great Oxidation Event – GOE), entre 2.0 et 2.4 Ga, ne devaient pas avoir d'anomalie en cérium. Si la composition en REE d'un sédiment océanique recyclé est corrigée de l'anomalie en cérium, ses rapports isotopiques en Ce-Nd sont tels qu'il est localisé dans la continuité de la tendance mantellique, au même titre que la croûte continentale supérieure. Dès lors, la source intégrant un tel sédiment, formé avant le GOE, affiche des compositions isotopiques coïncidant avec celles de Samoa et de Heard en Ce-Nd. Par ailleurs, les sédiments n'ont pas nécessairement le même rapport Lu/Hf, en fonction de la proportion relative des composants pélagiques et terrigènes qu'ils contiennent, plus ou moins enrichis en minéraux réfractaires tels que le zircon.

Les compositions isotopiques en Hf-Nd des laves de Samoa sont mieux reproduites par le recyclage de sédiments enrichis en composés terrigènes. Les laves de Heard, Gough et Tristan da Cunha, par contre, requièrent des proportions variables de sédiments terrigènes et pélagiques, dépourvus d'anomalie en cérium, et de croûte océanique recyclée. Le recyclage de MORB avec un faible appauvrissement en lanthane dû à l'altération (mobilité plus grande du lanthane) génère un pôle de mélange dont la composition est décalée sous les tendances mantelliques en Ce-Nd et Hf-Nd. Un mélange combinant les trois pôles manteau – sédiments recyclés – croûte océanique recyclée permet alors d'expliquer les compositions isotopiques de Gough et Tristan Da Cunha qui sont également décalées sous la tendance mantellique en Ce-Nd.

Une alternative à ce modèle est l'incorporation dans la source des points chauds de Gough et Tristan da Cunha de matériaux de type croûte continentale inférieure et plus superficielle en proportions variables. Le fractionnement des REE que l'on peut mesurer dans la croûte inférieure est compatible avec la formation d'un pôle peu radiogénique en cérium, localisé sous la tendance mantellique en Ce-Nd. Ceci est notamment confirmé par les données d'analyse de xénolithes de Sibérie d'âge compris entre 2 et 3 Ga (chapitre 4). Nos données et modèles ne concordent néanmoins pas entre les espaces isotopiques Ce-Nd et Hf-Nd. Les rapports Lu/Hf de la croûte inférieure ne permettent pas de développer des compositions isotopiques en Hf-Nd compatibles avec celles des échantillons de Gough (Boyet et al., 2019). L'incorporation de manteau sous-continental pourrait produire ces compositions.

Cette étude est le résultat d'une collaboration avec Maud Boyet¹, Régis Doucelance¹ et Pierre Bonnand¹ en tant que principaux co-auteurs mais aussi avec Matthew Jackson² et Jane Barling³ qui nous ont fournis les principaux échantillons de cette étude.

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

² Department of Earth Science, University of California, Santa Barbara, CA, USA

³ Department of Earth Sciences, University of Oxford, OX1 3AN, United Kingdom

3. MANUSCRIT EN COURS DE PREPARATION : “A CE-ND-HF ISOTOPE PERSPECTIVE ON THE EM-1 AND EM-2 ENDMEMBER DISTINCTION”

3.1. Introduction

Strontium-Nd-Pb isotopic compositions measured in ocean island basalts (OIB) have led to the definition of several mantle endmembers referred to as DMM, HIMU (high $\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$), EM-1 and EM-2 (enriched mantle 1 and 2 - Zindler and Hart, 1986). DMM stands for depleted MORB mantle and corresponds to the mantle depleted by the continental crust extraction. HIMU-like basalts present a radiogenic Pb isotopic composition (high U/Pb ratios) together with unradiogenic ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ ratios (low Rb/Sr ratios) interpreted as the fingerprint of the oceanic crust recycled into their mantle source (Chauvel et al., 1992). Contrarily, the EM-like samples are associated to highly radiogenic Sr isotopic composition and poorly radiogenic Nd and Hf isotopic ratios (high Rb/Sr, low Sm/Nd and Lu/Hf ratios). They are best explained by the involvement into their source of terrigenous or pelagic oceanic sediments (Barling and Goldstein, 1990; Blichert-Toft et al., 1999; Chauvel et al., 1992; Class and le Roex, 2008; White and Hofmann, 1982; Zindler and Hart, 1986a), or of oceanic lithosphere, upper crust and lower continental lithosphere (Stracke, 2012; Widom et al., 1997; Willbold and Stracke, 2010b, 2006). On the other hand, the isotopic arrays drawn by individual islands and archipelagos in multi-isotope diagrams converge toward an intermediate composition distinct from that of the former mantle endmembers. This new endmember is mainly known as FOZO (FOcal ZOne) and it is generally considered to be an isolated, partly un-degassed, portion of the mantle (Hart et al., 1992), although no consensus have been reached concerning its existence and its nature (Castillo, 2015; Class and Goldstein, 2005; Hanan and Graham, 1996).

Subduction and delamination processes are able to distribute surface material back into the mantle. The way the recycling is operating (mass of material, fractionation, ...), however, is difficult to establish (Jackson et al., 2018a, b). Most of the geochemical models consider the recycling of 1 to 2 Ga-old reservoirs, but some studies also propose that portions of the mantle remained isolated for most of the history of the mantle (Allègre et al., 1986; Hanan and Graham, 1996; Jackson et al., 2010; Kurz et al., 1983). Others suggest that signatures from Archean to Hadean continental rocks can be identified in OIB (Peters et al., 2018).

The La-Ce, Sm-Nd and Lu-Hf pairs of trace elements generally behave in a similar way during geological processes which makes them difficult to decouple. They can however be fractionated under some circumstances. For instance, Chauvel et al. (2008) showed that oceanic crust and sediment recycling may explain the whole MORB and OIB ϵHf - ϵNd dataset when

considering Hf-Nd decoupling is due to the presence of zircon in sediments. Also, Ce behaves differently from the other rare earth elements (REE) in oxidized conditions (e.g. oceans): although REE remain under 3+ valence state, Ce^{3+} turns into Ce^{4+} and becomes poorly soluble. As a consequence, pelagic sediments and seawater have a negative Ce elemental anomaly (referred to as Ce/Ce* and defined as $\text{Ce}_\text{N} / (\text{La}_\text{N}^{0.5} \times \text{Pr}_\text{N}^{0.5})$, where Ce_N , La_N , and Pr_N are Ce, La, and Pr concentrations normalized to CI chondrites), whereas Fe-Mn oxides have a positive one. Moreover, larger is the negative Ce anomaly, higher is the La/Ce ratio and the resulting Ce isotopic composition, so that a few old, ‘Ce-anomaly-rich’ surface material involved in the source of basalts may be able to significantly modify their Ce isotopic signature (Bellot et al., 2018, 2015a; Shimizu et al., 1992; Tanaka et al., 1987). Most modern oceanic sediments are depleted in Ce relative to neighboring elements, with a degree of depletion varying in function of their nature (Plank, 2014). Coupling Ce, Nd and Hf isotope measurements may thus provide strong constraints on the nature of sediments recycled into the mantle and incorporated in the deep source of OIB. New Ce-Nd isotope measurements of crustal xenoliths from the Udachnaya kimberlite show that the lower crust is not located on the ϵCe - ϵNd mantle array (see chapter 4). Then coupled Ce-Nd isotope measurements could potentially identify the recycling of lower crust material into the OIB mantle source.

Cerium-Nd-Hf compositions of HIMU- and EM-1-like OIB have been well documented (Boyet et al., 2019; Israel et al., 2020; Stracke, 2012; Willbold and Stracke, 2010; Willig et al., 2020; Willig and Stracke, 2019 and references therein). Instead, the La-Ce systematics has been measured on very few EM-2 samples. In this study, we measured Ce-Nd-Hf isotopes in 14 samples from the Samoan Islands which EM-2 affinity was previously proved using Sr-Nd-Pb isotopes (Farley et al., 1992; Wright and White, 1987). We compared them with literature data (except Hf isotopes for Heard samples which are first published in this study) on EM1-like samples from Heard, Tristan Da Cunha and Gough Islands, in order to bring new perspectives on the nature of EM-1 and EM-2 endmembers.

3.2. Geological setting and sample selection

The Samoan archipelago is located in the South Pacific Ocean, about 100 km north to the Tonga Trench. It is composed of 16 volcanic islands which basaltic formations exhibit a wide range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios with highly radiogenic values up to 0.709 (Workman et al., 2004). The islands are divided into two subgroups, namely the Malu trend and the Vai trend, corresponding to two subparallel topographic ridges (the Malu alignment being older than the Vai one). The samples analyzed in this study were collected on islands from both groups: three samples from Savai'i and two from Malumalu for the Malu trend; two samples from Ofu, five from Vailulu'u and two from Ta'u for the Vai trend. They were all previously documented for Sr, Nd and/or Pb and He isotopes (Jackson et al., 2007; Workman et al., 2004). Amongst them, Ofu samples have the most depleted isotope signature, with a poorly radiogenic He isotopic ratios. This composition was previously described as the closest composition to that of the FOZO endmember (Jackson et al., 2007). It is also close to the isotopic composition of the youngest lavas from Rurutu Island, Austral archipelago, French Polynesia.

3.3. Methods

3.3.1. Chemical procedures

During the course of this study, we analyzed the Ce-Nd-Hf-Sr-Pb isotopes and trace elements compositions on basalts from Samoa at the Laboratoire Magmas et Volcans. We also refer to unpublished Hf data on Heard samples (from J. Barling, measured in University of Rochester).

Sample powders were acid-digested using a 3:1, 65%-HF / 48%-HNO₃ mixture maintained at 75 °C on a hot plate for 48 hours. Once dried they undergone a second step of digestion with 6 M-HCl, before breaking down fluorides by using three occurrences of 1:1, 48%-HNO₃ / 6 M-HCl dissolutions and slow evaporations at 70 °C. Sample solutions were then divided into two aliquots: 80% of each solution were reserved for Ce, Nd, Sr and Pb isotope analyses, whereas the other 20% were used for trace elements and Hf isotope analyses.

The procedures for Ce separation and purification are detailed in Bonnand et al. (2019), and those for Sr, Nd and Pb in Pin et al. (2014). They are briefly summarized in the following lines. Strontium and Pb were first separated from the matrix and from the REE by using the combination of Sr-Spec and TRU-Spec resins in tandem columns. The REE fraction was then processed in a Ln-Spec resin (50-100 mesh) in oxidized conditions using 20 mM-NaBrO₃ / 10 M-HNO₃, and Ce was separated from the other REE in reduced conditions using 20 mM-H₂O₂

/ 6 M-HCl. The Ce fraction was purified in a final step using AG50W-X8 by removing residuals NaBr (2.5 M-HCl) and Ba (2 M-HNO₃). The remaining REE fraction was purified similarly from NaBr and then processed using Ln-Spec resin (25-50 mesh) to separate successively LREE (0.2 M-HCl), Nd (0.25 M-HCl), Lu and Sm (0.5 M-HCl).

The second aliquot was processed according to the protocol described in Münker et al. (2001). Hf was first separated from the matrix using AG50W-X8 (200-400 mesh) resin, and then from Zr and Ti using Ln-Spec resin (100-150 mesh). After eluting Ti in 0.45 M-HNO₃ / 0.09 M-Hcit / 1 wt%-H₂O₂ and Zr in 6 M-HCl / 0.06 M-HF, Hf was collected in 6 M-HCl / 0.4M-HF.

Total procedure blanks contain 2 to 3 pg of Ce, 30 to 140 pg of Nd, 4 pg of Pb and no Hf and Sr (below detection limits). They are negligible with respect to sample contents.

3.3.2. Mass spectrometry

All measurements were performed at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV), Clermont-Ferrand, France.

Trace element abundances were measured on a Agilent 7500[®] quadrupole ICP-MS (collision cell) and sample concentrations were calculated using an external calibration with CMS reference material (Inorganic Venture). Errors on REE contents are below 5%.

Cerium isotopes were measured as CeO⁺ on a ThermoScientific Triton Plus[®] TIMS in static mode on double Re filaments. Each run of analysis consisted of 27 blocks × 20 cycles (8.4-s integration time) with 60-s baseline measurement every block (deflected ion beams), and used 10¹¹, 10¹² and 10¹³ Ω resistors simultaneously so that CeO masses and 152.5, 153.5 and 154.5 low intensity signals were measured with high precision in a single line. Corrections for oxygen, mass-discrimination (using an exponential law with ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce = 0.01688) and ¹⁴⁰Ce¹⁶O tailing were performed offline. The whole procedure is detailed in Bonnand et al. (2019). The tailing correction observed during the session of analysis was ΔεCe = 1.02 ± 0.14 (2sd, n = 21) and the repeated measurements of the Ce_{LMV} reference material gave ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce = 0.02257045 ± 26 (11 ppm; 2sd, n = 7). The data were normalized to ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce = 0.02257063 (Ce_{LMV} reference value from Israel et al., 2020).

Neodymium isotopes were measured in 2-line dynamic mode on a ThermoScientific Triton[®] TIMS with relay matrix rotation on double Re filaments. Each run consisted of 27 blocks × 20 cycles (8.4-s integration time per line) with 70-s baseline measurement every block. Isotopic ratios were mass-fractionation-corrected using an exponential law with ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd =

0.7219. Repeated measurements of the JNDi-1 reference material gave $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512107 \pm 3$ (7 ppm; 2sd, n = 13).

Strontium isotopes were acquired in 2-line dynamic mode on a ThermoScientific Triton[®] TIMS with relay matrix rotation and single Re filaments. Each run consisted of 5 blocks $\times$ 15 cycles with 8.4-s integration time with 50-s baseline measurement every block. Isotopic measurements were mass-fractionation-corrected using an exponential law with $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. Repeated measurements of the NIST SRM-987 reference material gave $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710230 \pm 9$ (13 ppm; 2sd, n = 6). Reported data are normalized to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710245$ (NIST SRM-987 reference value from Wise and Waters, 2007).

Hafnium and Pb isotope ratios were measured in static mode on a ThermoScientific Neptune[®] MC-ICP-MS coupled to an Aridus II[®] desolvation nebulizer system at solutions concentrations from 5 to 13 ppb of Hf and from 5 to 10 ppb of Pb. Each run of Hf analysis consisted of 1 $\times$ 50 cycles (8.4-s integration time) preceded by 30-s baseline measurement. Isotopic ratios were corrected for mass discrimination using an exponential law with $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$. Repeated measurements of the JMC-475 reference material gave $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282157 \pm 7$ (26 ppm; 2sd, n = 9). All data were normalized to the JMC-475 reference values $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282161$ (Vervoort and Blichert-Toft, 1999). Each run of Pb analysis was composed of 1 $\times$ 50 cycles (8.4-s integration time) with 30-s baseline measurement). Mass discrimination was monitored using the Tl-doping technique (5:1 Pb-Tl) and an exponential law with $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.3905$. Repeated measurements of the NBS-981 reference material gave $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9535 \pm 0.0013$ (77 ppm, 2sd, n = 16), $^{207}/^{204}\text{Pb} = 15.5156 \pm 0.0013$ (82 ppm, 2sd, n = 16) and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7768 \pm 0.0031$ (84 ppm; 2sd, n = 16). All data were normalized to the NBS-981 reference values from Todt et al., 1996 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9356$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4891$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7006$).

3.4.Results

Cerium, Nd, Hf (expressed as ϵCe , ϵNd and ϵHf values, i.e., deviations from CHUR in part per 10^4), Sr and Pb isotopic compositions of Samoa samples are reported in Table 5.1, and trace-element concentrations in Supplementary table 1.

Table 5.1: $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{206,207,208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic ratios measured in samples from the Samoa Islands. CHUR values used for the calculation of ϵCe , ϵNd and ϵHf are as follows: $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.02256577$ and $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce} = 0.00314$ (Israel et al., 2020); $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512630$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.196$ (Bouvier et al., 2008); $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282785$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.0336$ (Bouvier et al., 2008). Errors correspond to internal errors (2se). Also reported are previously unpublished $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios of five samples from Heard Island (Barling et al., 2000) together with published Ce, Nd, Sr and Pb isotope ratios (values in italics - Barling et al., 1994; Barling and Goldstein, 1990; Israel et al., 2020).

Sample	Location	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2se	ϵCe	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2se	ϵNd	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2se	ϵHf	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2se	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2se	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2se	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2se
Samoa																		
OFU-04-03	Ofu	0.02256494	17	-0.37	0.512804	2	3.40	0.282966	2	6.42	0.704759	6	19.2694	5	15.5974	5	39.4546	13
OFU-04-06					0.512827		3.84	0.282994	3	7.38	0.704577	5	19.1899	5	15.5793	5	39.2286	12
77-1	Malumalu	0.02256561	29	-0.07	0.512659	2	0.56	0.282901	2	4.10	0.706878	6	19.2089	5	15.6295	5	39.6404	14
78-1		0.02256653	20	0.34	0.512536	1	-1.83	0.282819	3	1.19	0.708888	6	19.2325	4	15.6456	4	39.8524	10
D115-03	Savai'i	0.02256650	28	0.32	0.512565	1	-1.27	0.282791	3	0.22	0.711413	6	19.0149	5	15.6385	5	39.3700	12
D115-18		0.02256694	22	0.52	0.512318	1	-6.08	0.282651	2	-4.73	0.718506	5	18.9571	5	15.6456	5	39.4112	14
D115-21		0.02256633	23	0.25	0.512469	1	-3.14	0.282772	3	-0.45	0.712457	6	18.9492	5	15.6258	5	39.2366	13
T16	Ta'u	0.02256579	36	0.01	0.512804	2	3.40	0.282969	3	6.50	0.704583	6	19.2930	4	15.6048	4	39.4417	12
T33		0.02256510	27	-0.30	0.512813	1	3.57	0.282993	3	7.35	0.704748	6	19.2780	5	15.6032	5	39.4638	12
63-3	Vailulu'u	0.02256565	21	-0.05	0.512730	2	1.95	0.282956	3	6.03	0.705447	6	19.3225	5	15.6253	5	39.6536	13
68-11					0.512704	1	1.44	0.282916	3	4.63	0.705675	6	19.4067	6	15.6437	6	39.6727	14
71-2		0.02256626	30	0.22	0.512702	2	1.41	0.282937	3	5.37	0.705955	6	19.3514	5	15.6344	4	39.7333	11
71-22		0.02256570	24	-0.03	0.512730	1	1.96	0.282937	3	5.36	0.705462	5	19.4186	5	15.6439	5	39.6389	13
73-12		0.02256599	25	0.10	0.512659	1	0.56	0.282895	3	3.88	0.706638	6	19.4384	5	15.6909	4	39.5026	12
Heard																		
65001		<i>0.02256604</i>	<i>20</i>	<i>0.12</i>	<i>0.512586</i>	<i>2</i>	<i>-0.87</i>	<i>0.282790</i>	<i>6</i>	<i>0.18</i>	<i>0.705335</i>		<i>18.244</i>		<i>15.550</i>		<i>38.601</i>	
65151		<i>0.02256674</i>	<i>22</i>	<i>0.43</i>	<i>0.512512</i>	<i>1</i>	<i>-2.31</i>	<i>0.282734</i>	<i>8</i>	<i>-1.80</i>	<i>0.705996</i>		<i>17.953</i>		<i>15.550</i>		<i>38.420</i>	
65171		<i>0.02256620</i>	<i>21</i>	<i>0.19</i>	<i>0.512567</i>	<i>1</i>	<i>-1.23</i>	<i>0.282776</i>	<i>8</i>	<i>-0.32</i>	<i>0.705337</i>		<i>18.211</i>		<i>15.567</i>		<i>38.508</i>	
69244		<i>0.02256551</i>	<i>18</i>	<i>-0.11</i>	<i>0.512697</i>	<i>2</i>	<i>1.301</i>	<i>0.282843</i>	<i>9</i>	<i>2.05</i>	<i>0.704862</i>		<i>18.776</i>		<i>15.588</i>		<i>39.170</i>	
69254		<i>0.02256550</i>	<i>22</i>	<i>-0.12</i>	<i>0.512711</i>	<i>2</i>	<i>1.572</i>	<i>0.282834</i>	<i>8</i>	<i>1.73</i>	<i>0.704728</i>		<i>18.832</i>		<i>15.601</i>		<i>39.270</i>	

Samoa lavas show large isotope variations with ϵCe ranging from -0.37 to +0.52, ϵNd from -6.11 to 3.84, ϵHf from -4.73 to 7.38, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from 0.704577 to 0.718506, and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 18.949 to 19.438. Samples from Savai'i and Malumalu Islands (Malu trend) show the least radiogenic ϵNd - ϵHf - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values together with the most radiogenic ϵCe - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. On the contrary, samples from Ofu and Ta'u Islands (Vai trend) have the most radiogenic ϵNd - ϵHf values and the least radiogenic ϵCe - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, but intermediate $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Such global endmember locations agree with previous Sr-Nd-Pb data in Samoa lavas (Jackson et al., 2007; Workman et al., 2004).

Samoa lavas have a much larger range of isotopic variations than Tristan Da Cunha (TDC), Heard and Gough samples. In the ϵNd vs. ϵCe and ϵHf vs. ϵNd diagrams (Figure 5.1A,B), they plot on the mantle array (Chauvel et al., 2008; Israel et al., 2020) and define a relatively linear trend along it. Samples from Heard Island show a trend similar to that of Samoa in the ϵCe - ϵNd space but differ from it when considering Hf isotopes. They form an alignment close to that of Gough samples in the ϵNd vs. ϵHf diagram (Figure 5.1B), while they are intermediate between Samoa and Gough in the ϵHf vs. ϵCe diagram (Figure 5.1C). Gough and TDC samples have a more restricted range of ϵNd and ϵHf values in comparison to those of Samoa. They show undistinctive trends in the ϵNd vs. ϵCe plot (Figure 5.1A), clearly less steep than those drawn by Samoa and Heard samples. They do not form a unique group, however, in the ϵNd vs. ϵHf and ϵHf vs. ϵCe diagrams. TDC samples are aligned together with those of Samoa in the ϵNd vs. ϵHf diagram (Figure 5.1B), whereas they plot close to Heard samples in the ϵHf vs. ϵCe diagram (Figure 5.1C). The four (or 2 x 2) alignments seem to share a common composition in the ϵNd vs. ϵCe diagram, toward $\epsilon\text{Ce} \sim 0.4$ and $\epsilon\text{Nd} \sim -2$ (Figure 5.1A). This is also the case in the ϵHf vs. ϵCe diagram (Figure 5.1C), although the intercept seems to have a higher ϵCe value around 0.6 (for $\epsilon\text{Hf} \sim -3$). This is not the case, however, in the ϵNd vs. ϵHf diagram.

Samoa basalts also have much more variable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, than Gough, Heard and TDC samples, which Sr isotope compositions, by comparison, barely vary between 0.7043 and 0.7061 (Figure 5.2). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of sample D115-18 is even higher than data previously quoted in the literature, although it has to be noticed that several trachy-andesite samples from Savai'i Island, including D115-18 and D115-21, were already reported with extreme Sr composition compared to other OIB (Jackson et al., 2007). Finally, samples from the Samoa Islands show, in average, higher $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios than Gough, TDC and Heard.

Basaltic samples from the Samoa archipelago are EM-2-type OIB, whereas those from Gough, TDC and Heard are categorized as EM-1. Such a distinction appears not to be so marked when considering Ce-Nd-Hf isotopes only and/or the sets of samples discussed in this study, and these are mainly the Sr and Pb isotope systems that clearly help defining the two EM-types of OIB (Figure 5.2). For instance, lavas from the Samoa Islands follow a hyperbolic tendency in the ϵCe vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagram, while those from Heard, TDC and Gough show linear trends. We will see in the following that coupling of Ce-Nd-Hf isotopic ratios provides a new perspective on the distinction between EM-1 and EM-2 OIB.

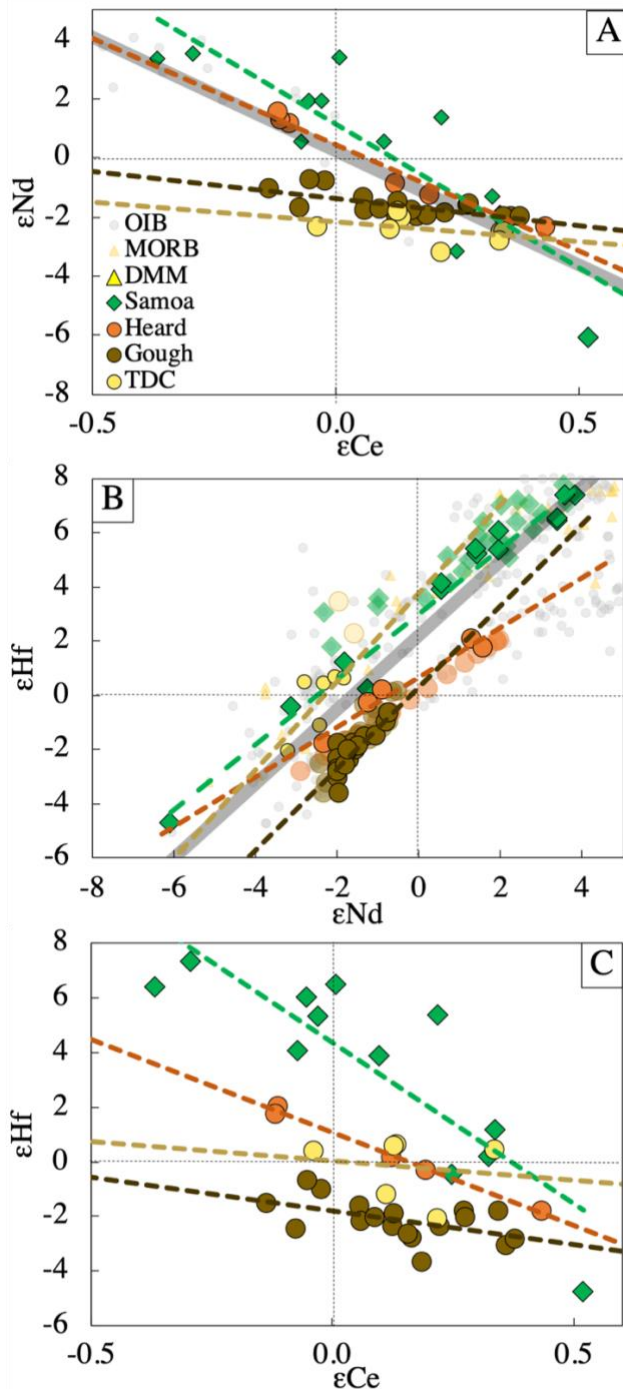


Figure 5.1: (A) ϵNd vs. ϵCe , (B) ϵHf vs. ϵNd , and (C) ϵHf vs. ϵCe for Samoa, Heard, Gough and TDC lavas using data from this study and from the literature (Samoa: Salters et al., 2011; Workman et al., 2004 – Heard: Barling et al., 1994; Barling and Goldstein, 1990; Israel et al., 2020 – Tristan Da Cunha – Gough: Boyet et al., 2019; Le Roex et al., 1990; Salters et al., 2011; Sun, 1980; White and Hofmann, 1982; Willbold and Stracke, 2010; Willig et al., 2020; Willig and Stracke, 2019. Symbols with a black contour indicate samples for which the Ce-Nd isotopic compositions have been measured. Yellow triangles and grey circles are MORB and OIB compilation from Israel et al. (2020) and Stracke (2012). The thick grey line represents the mantle array; colored dotted lines are the best fits calculated for each OIB dataset.

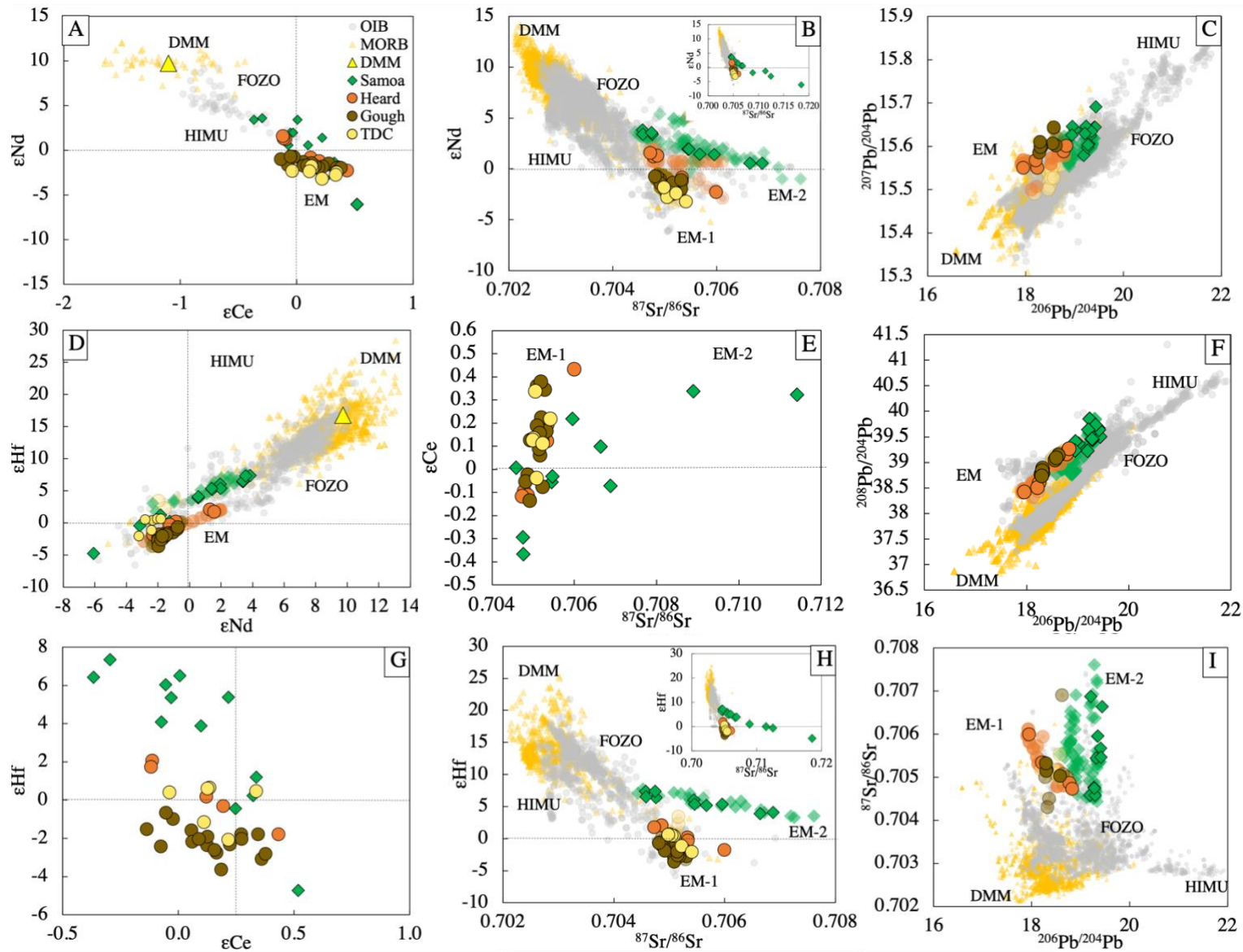


Figure 5.2: Ce-Nd-Hf-Sr-Pb isotopic compositions of Samoa, Heard, Gough and TDC lavas. Data from this study and from the literature (see Figure 5.1 for references).

3.5.Discussion

3.5.1. Defining recycled materials for Ce-Nd-Hf isotopes

The origin of EM-1-like signatures is debated. They have been proposed to be due to the incorporation of either lower continental crust, subcontinental material or pelagic sediments in the mantle source (Boyet et al., 2019; Chauvel et al., 1992; White and Hofmann, 1982; Willbold and Stracke, 2010; Class and Le Roex, 2006; Konter and Becker, 2012). The origin of EM-2-like signatures, however, is more consensual. It is generally associated with a UCC-like component, such as terrigenous sediments, subducted with the oceanic crust and then incorporated into the deep source of OIB (Chauvel et al., 1992; Jackson et al., 2007; Willbold and Stracke, 2010). Heard lavas may be an exception. Although of EM-1 type, their composition has been related to a UCC-like component (Barling et al., 1994).

Large quantities of sediments can be subducted in time. For instance, UCC accumulated for the last 4 Ga in the mantle should represent about 0.15 % of its mass (Jackson et al., 2007). Highly stirred and diluted in the mantle, it has a higher ability to melt than the surrounding mantle.

In the following, we model the Ce-Nd-Hf isotope compositions of recycled material (oceanic crust, oceanic sediments, upper continental crust, and medium to lower crust) mixed with a FOZO-like component, and we discuss them with respect to the ratios measured in Gough, TDC, Heard and Samoa samples. We would like to notice that Boyet et al. (2019) showed that the composition of Gough basalts can be reproduced by incorporating delaminated subcontinental lithospheric material (kimberlite-type liquid) into their mantle source, in opposition to Ce anomaly-rich pelagic sediments, no matter when such sediments were recycled. In this study, we do not re-explore the model proposed by Boyet et al. (2019), which issue was the understanding of Ce elemental anomalies in Gough samples, but we focus on the impact of recycling of crustal components on OIB signatures, considering various ages of recycling and distinct trace-element patterns.

3.5.2. Characterizing recycled materials and FOZO for Ce-Nd-Hf isotopes

The chemical composition of recycled oceanic lithosphere is considered to be close to that of MORB samples. This implicitly assumes that the crustal part, more enriched in REE and more fusible than the underlying gabbro, dominates its trace-element budget. Hereafter, we will thus refer to it as the recycled oceanic crust (ROC). The ϵNd - ϵCe values of ROC are the mean values of MORB reported in Israel et al. (2020), while its ϵHf is deduced from the equation of the Hf-Nd mantle array ($\epsilon\text{Hf} = \epsilon\text{Nd} \times 1.59 + 1.28$, cf. Chauvel et al., 2008). Trace-element contents are from Gale et al. (2013) and parent/daughter ratios are calculated as the mean values of ratios determined for individual ridge segments in Gale et al. database (extreme values are filtered using 2sd filter).

Oceanic sediments (OS) have been subdivided into three groups: OS 1, OS 2 and OS 3. They correspond to the Mariana sediments, GLOSS-II model (global subducting sediment) and Ryuku sediments, respectively (Plank, 2014). They were chosen for their variable proportions of biogenic and terrigenous materials. They have distinct Rb/Sr, Th/Pb, U/Th, La/Ce and Lu/Hf ratios but a quite similar Sm/Nd, as well as variable Ce, Nd and Hf contents. OS 2 is close to terrigenous sediments; it has a small negative Ce elemental anomaly ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.95$) and it also presents a low Lu/Hf ratio. On the contrary, OS 3 is highly depleted in terrigenous materials. It has a large negative Ce anomaly ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.60$) and a high Lu/Hf ratio, being mainly composed of pelagic sediments and pelagic clay. Finally, OS1 has intermediate negative Ce anomaly ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.72$), and a Lu/Hf ratio close to that of OS 2; it is mostly composed of volcanoclastics, chert, and ashy-siliceous-clay. The Nd isotope compositions of OS 1, OS 2 and OS 3 are those reported for Mariana sediments, GLOSS-II and Ryuku sediments in Plank (2014). Their ϵCe and ϵHf values are deduced from the equations of the mantle array ($\epsilon\text{Ce} = (\epsilon\text{Nd} - 0.4) / -7.3$ - Israel et al., 2020; $\epsilon\text{Hf} = \epsilon\text{Nd} \times 1.59 + 1.28$ - Chauvel et al., 2008).

The continental crust has also been subdivided into three groups: the upper continental crust (UCC), the medium to lower continental crust (MCC-LCC) and the lower continental crust (LCC). The isotopic composition of the UCC is assumed to be similar to that of loesses, as these detrital continental sediments integrate large continental surfaces. The ϵCe - ϵNd values are average values reported in Israel et al., 2020, while the ϵHf is deduced from the mantle array. Trace-element contents of UCC are from Rudnick and Gao, 2003. The isotopic composition of the LCC is based on the ϵCe - ϵNd - ϵHf values measured in a recent LCC sample located close to the Ce-Nd-Hf mantle array (BG4 – see chapter 4). The composition of the MCC-LCC material is mass-balance calculated assuming MCC-LCC and UCC are complementary

reservoirs with respect to the whole continental crust (see chapter 4). Present-day, modelled isotopic ratios of MCC-LCC are consistent with 2 Ga-old, Siberia xenoliths from the lower crust (Israel et al., in prep). Trace elements contents are from Rudnick and Gao (2003). MCC-LCC and LCC have La/Ce and Sm/Nd ratios that enable the samples to deviate from the ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} mantle array while they remain on the ϵ_{Hf} - ϵ_{Nd} mantle tendency.

The recycled material can be chemically modified by dehydration and partial melting processes occurring during subduction (see experimental studies by Johnson and Plank (2000) and Kogiso et al. (1997) for example). This is of particular importance when considering input to the mantle wedge and arc-magma petrogenesis. The mass fraction of modified sediments and oceanic crust is however difficult to establish and may be most certainly negligible with respect to the total mass of recycled material. Thus, we consider that chemical ratios of recycled material are not significantly fractionated by subduction processes.

Lastly, we assume that the common mantle component that EM-type samples seem to share (Figure 5.1 and section 3.4) is FOZO. Stracke et al. (2005) argued there is not a single composition representing the FOZO component but rather a range of compositions extending from DMM to HIMU. For Pb isotope systematics in particular, it is also suggested that FOZO has an isotopic signature similar to that of young, primitive HIMU-type lavas (Chauvel et al., 1992; Stracke et al., 2003; Zindler and Hart, 1986a). Thus, ϵ_{Nd} - ϵ_{Hf} values and trace-element contents of FOZO melt are assumed to be close to the mean value of young volcanics from Rurutu Island, Austral archipelago, French Polynesia (samples RRT-B21, RRT-B30 and RRT305-2: Hanyu et al., 2011; Hauri and Hart, 1993; Stracke et al., 2005), while the ϵ_{Ce} value is deduced from the equation of the mantle array. Ce, Nd and Hf concentrations in the FOZO mantle source are recalculated from the lava measurements considering a garnet-bearing peridotite (55% olivine + 25% clinopyroxene + 11% orthopyroxene + 9% garnet) and batch melting (5% of batch melting with bulk partition coefficients from McKenzie and O’Nions, 1991). All the compositions discussed here are summarized in Table 5.2.

Table 5.2: Chemical and isotopic compositions of FOZO together with values used to model recycled materials in mixing models.

	FOZO ^a	ROC ^b	OS1 ^c	OS1* ^c	OS2 ^d	OS2* ^d	OS3 ^e	OS3* ^e	UCC ^f	MCC-LCC ^g	LCC ^h
ϵCe	-0.8	-1.1	0.9	0.9	1.2	1.2	0.72	0.72	1.8	-1.1	0.25
ϵNd	6.2	9.7	-5.3		-8.2		-4.9		-11.2	-10.2	-1.4
ϵHf	9.4	16.8	-2.1		-11.8		-6.5		-16.4	-14.9	4.4
La/Ce _{surface material}		0.344	0.565	0.471	0.505	0.473	0.778	0.476	0.492	0.435	0.400
La/Ce _{source}		0.358	0.411		0.417		0.405		0.433	0.360	0.404
Sm/Nd _{surface material}		0.330	0.203		0.217		0.218		0.174	0.210	0.255
Sm/Nd _{source}		0.379	0.309		0.301		0.311		0.293	0.296	0.320
Lu/Hf _{surface material}		0.196	0.141		0.134		0.299		0.058	0.106	0.132
Lu/Hf _{source}		0.273	0.231		0.210		0.221		0.199	0.203	0.245
Ce	5.03	14.86	32.59	37.48	57.6	61.58	73.40	122.93	63	34.29	20.00
Nd	3.47	12.03	17.72		27.60		59.20		27	17.06	11.00
Hf	0.53	2.79	1.90		3.42		2.97		7.12	2.98	0.73
Ce/Ce*_N		1.02	0.72	1	0.95	1	0.60	1	1.00		1.10
Rb/Sr		0.017	0.188		0.277		0.236		0.263	0.108	0.032
Th/Pb		0.504/1.093	0.354		0.382		0.082		0.618	0.395	0.300
U/Pb		0.171/0.353	0.078		0.082		0.025		0.159	0.076	0.050
U/Th		0.339/0.323	0.221		0.214		0.300		0.257	0.194	0.167

^aFOZO = Focal Zone (Hart et al., 1992). ^bROC = recycled oceanic crust. Values in italics are Th/Pb, U/Pb and U/Th ratios estimated for an altered, recycled oceanic crust (Chauvel et al., 1992). ^cOS1 = Mariana sediments. ^dOS2 = GLOSS-II. ^eOS3 = Ryuku sediments. OS1*, OS2* and OS3* have Ce contents corrected for the Ce anomaly. ^fUCC = l  sses. ^gMCC-LCC = sum of the middle and lower crust in mass proportions 0.433-MCC:0.567-LCC. ^hLCC = lower continental crust (ϵCe - ϵNd - ϵHf compositions are those of recent, mafic sample BG4 from the Massif Central, France (Israel et al., in prep). La/Ce, Sm/Nd and Lu/Hf source-values of b to h are calculated using the radioactive decay equation between their present-day isotopic composition and the initial CHUR value at 4.658 Ga. See also main text.

3.5.3. Evolution in time of recycled materials into the mantle

The mineral assemblages in the surface material and surface processes such as metamorphism and alteration will significantly impact their trace element composition. As a consequence, the isotope systematics can be significantly impacted. Figure 5.3 reports the time-dependent, isotopic evolution of the recycled material together with that of DMM in the ϵNd vs. ϵCe and ϵHf vs. ϵNd diagrams, in comparison to their respective trace-element patterns. The UCC and DMM reservoirs remain on the mantle array whatever the age considered. This is consistent with their trends, that present similar slopes but opposite directions. However note that they show a depletion/enrichment in Hf when compared to the REE. Blichert-Toft and Albarède (1997) suggested that MORB and OIB samples could reflect fractionation of the Lu/Hf ratio due to residual garnet (or pyroxene) during partial melting in its stability field. This results in the global shift of the mantle array from the chondritic reference composition.

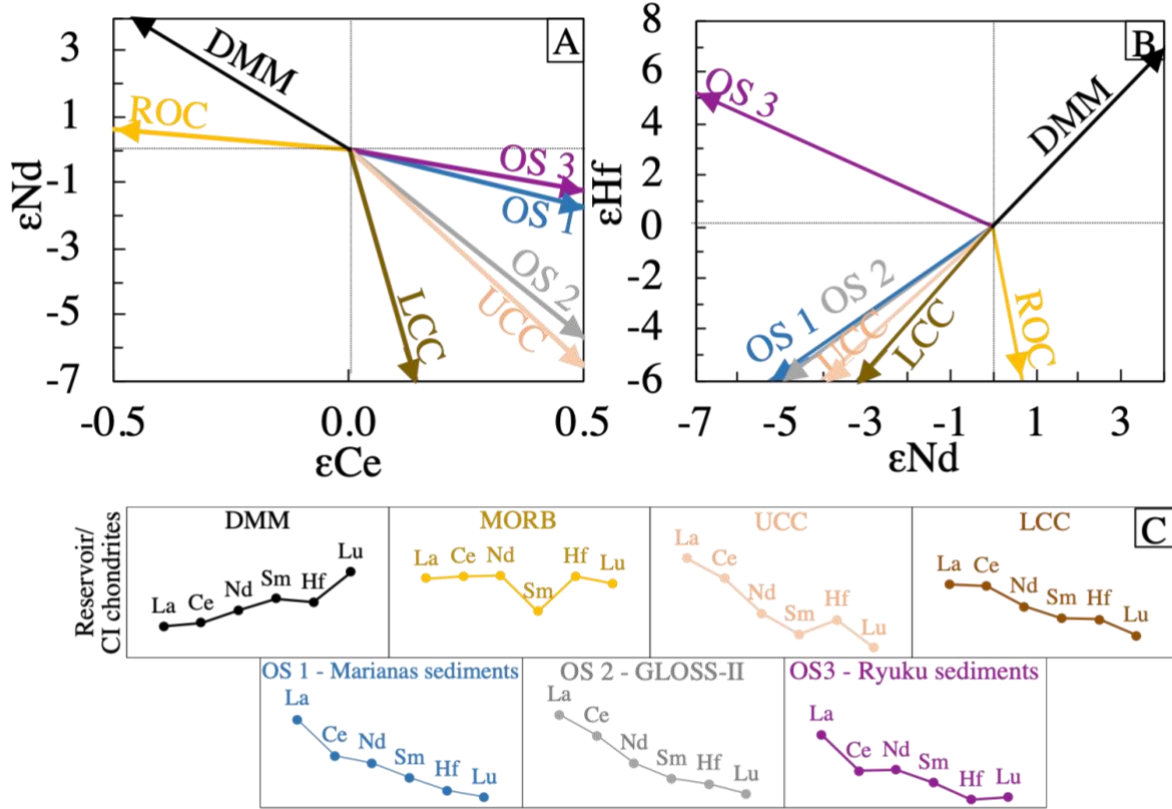


Figure 5.3: Time-Dependent evolution of DMM and recycled surface materials (colored arrows) from a chondritic initial composition in (A) ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} and (B) ϵ_{Hf} - ϵ_{Nd} isotope spaces. Parent/daughter ratios are those reported in Table 5.2. Decay constant values are as follows: $\lambda_{\beta}^{138}La = 2.37 \times 10^{-12} yr^{-1}$, $\lambda_{EC}^{138}La = 4.44 \times 10^{-12} yr^{-1}$ (Sato and Hirose, 1981; Shimizu et al., 1984; Tanimizu, 2000b), $\lambda^{147}Sm = 6.539 \times 10^{-12} yr^{-1}$ (Begemann et al., 2001), and $\lambda^{176}Hf = 1.884 \times 10^{-11} yr^{-1}$ (Söderlund et al., 2004). (C) Comparison with schematic trace-element patterns normalized to CI chondrites (data from Barrat et al., 2012). No scale is given to better highlight the relative fractionation of the La to Hf elements. Concentrations are from the literature: DMM - Workman and Hart (2005); ROC = MORB - Gale et al., (2013); UCC and LCC - Rudnick and Gao (2003); OS - Plank (2014).

The ROC has a trace-element pattern weakly enriched in REE compared to chondrites. It shows a small depletion in La, and REE and Hf are less fractionated in comparison to UCC. This results in ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} - ϵ_{Hf} values below the mantle array in both isotope diagrams (upper-left quarter in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} diagram; lower-right quarter in the ϵ_{Hf} vs. ϵ_{Nd}). On the contrary, the LCC shows a very similar trace-element pattern to that of UCC, although altered by a small La depletion. This is consistent with the REE fractionation that the granulite-type metamorphism can induce on deep crustal rocks (Ague, 2017). This pattern results in a Ce isotopic composition evolving toward less radiogenic value than those of UCC, i.e., below the mantle array in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} diagram. The MCC is more enriched in felsic, shallower components than LCC, and it shows a pattern similar to that of UCC. The MCC-LCC trend is intermediate between those of UCC and LCC: the more enriched in MCC-like rocks is the MCC-LCC, the less it deviates from the mantle array.

The OS reservoirs show a range of Ce anomalies. Sediments recycled into the mantle tend to move away from the mantle array toward positive ϵ_{Ce} values, the extent in ϵ_{Ce} growth being negatively correlated to their Ce/Ce* value. The radiogenic growth is in truth a function of the La/Ce ratio and not the Ce/Ce* values but they are directly proportional in these reservoirs. All OS reservoirs, however, should evolve in a manner similar to that of UCC when their REE patterns are corrected for the Ce elemental anomaly. This is notably the case for sediments formed in an anoxic ocean, i.e., before the Great Oxidation Event (GOE), dated between 2 and 2.4 Ga (Holland, 2002). Reservoirs OS 1 and OS 2 also remain on the mantle array in the ϵ_{Hf} vs. ϵ_{Nd} diagram, contrarily to OS 3 that evolves toward highly radiogenic Hf ratios. This is likely due to a significantly less abundant Hf content relative to the REE in OS 3 compared to OS 1 and OS 2 resulting from the absence of zircon in pelagic sediments (zircon effect, see Carpentier et al., 2009).

Samoa and Heard samples plot on the mantle array in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} diagram (Figure 5.1 and Figure 5.2). Their isotopic compositions should be best explained by the recycling of reservoirs like UCC and/or OS, to the condition the latter reservoirs have no significant Ce elemental anomaly. On the contrary, both the LCC and ROC reservoirs should be good candidates to explain the low ϵ_{Ce} and ϵ_{Hf} isotopic compositions measured in Gough and TDC.

3.5.4. Continental crust recycling and Ce-Nd-Hf isotopic composition of EM-like OIB

Figure 4 reports binary mixing models between a FOZO-like component and either UCC or LCC materials recycled at different ages and compares them with samples from Gough, TDC, Heard and Samoa Islands. The UCC reservoir plots in the continuity of the Ce-Nd and Hf-Nd mantle arrays, whatever the age of recycling. The FOZO-UCC mixing hyperbolas nearly superimpose Samoa lavas in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} diagram (Figure 5.4A,C). They are nevertheless more consistent with Heard isotopic compositions and some of the Gough and TDC data. There is also an offset between the FOZO-UCC mixing hyperbolas and EM data in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Hf} diagram (Figure 5.4B,D). This partly results from the uncertainty on the reservoir estimates, but it can also reflect the inaccurate use of UCC to reproduce Hf-Nd signatures of EM-like basalts that require an enriched reservoir with a higher ϵ_{Hf} (higher Lu/Hf) or lower ϵ_{Nd} (lower Sm/Nd) than UCC (and LCC).

MCC-LCC and LCC reservoirs show very distinct time-evolutions in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} and ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} diagrams. They do not deviate from the Hf-Nd mantle array (Figure 5.4B,D), similarly to UCC, but they do in the ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} diagram (Figure 5.4A,C). At first sight, their

position below the Ce-Nd mantle array makes them good candidates to explain the compositions of Gough and TDC samples, in agreement with the model by Boyet et al. (2019) that incorporates subcontinental material with fractionated REE in the mantle source of Gough. No unique binary mixing between FOZO and a recycled, continental reservoir is able to reproduce, however, the entire range of ϵCe and ϵNd compositions measured in Gough and TDC. Their position between FOZO-LCC and FOZO-UCC mixing hyperbolas strongly suggest they may be explained by the incorporation in their source of various proportions of UCC and LCC materials recycled at least 2 Ga ago. In addition, older is the recycled continental material and smaller is the mass fraction needed to be incorporated in the mantle source to explain data. The ϵHf - ϵNd compositions of such EM-1-type OIB significantly differ from the modelled mixing (this is particularly true for TDC, Figure 5.4B,D). For now, no lower crust sample shows such large deviations below the Hf-Nd mantle array (see Figure 2 from Israel et al., in prep, and Figure 1 from Vervoort et al., 2000).

3.5.5. Oceanic crust and sediment recycling and Ce-Nd-Hf isotopic composition of EM-like OIB

The ROC reservoir has La/Ce, Sm/Nd and Lu/Hf ratios such that it is the only reservoir to evolve significantly below the mantle array in both ϵNd vs. ϵCe and ϵHf vs. ϵNd isotope diagrams (Figure 5.3). As a result, the binary mixing between FOZO and ROC, whatever the age of recycling, is unable to reproduce any of the EM-like isotope compositions of Gough, TDC, Heard and Samoa samples (Figure 5.5).

Most of the EM-2-like ϵCe - ϵNd values of Samoa lie along the binary mixing between FOZO and OS showing a negligible Ce elemental anomaly (Figure 5.5A,B,D,E). This includes any OS whose REE pattern is corrected for the Ce anomaly, which is consistent with pre-GOE sediments recycled in the mantle. The best adjustment, however, is observed for OS 2 when its REE pattern is corrected for the Ce anomaly (Figure 5.6). This is also the case in the ϵHf vs. ϵNd diagram (Figure 5.5E,F and Figure 5.7C,D), in which the ϵ values of Samoa samples are reproduced only when considering the OS 2 reservoir. Proportions of recycled sediments then vary between 0.01 and 0.07 when considering that recycling operated between 2 and 3 Ga. During the melting, we assume the productivity of sediments is 10 times higher than that of OS and FOZO. This results in proportions of recycled sediments ranging from 0.1 to 0.7 wt% in

Samoa source. These proportions are higher for sediments recycled more recently into the mantle.

The two other sediment reservoirs have higher Lu/Hf ratios, which results in higher ϵ_{Hf} values than that of OS 2, and consequently also higher ϵ_{Hf} values than those of Samoa samples. If such sediments are involved in the EM-2 source, then the concomitant recycling of oceanic crust is required to reproduce Samoa ϵ_{Hf} - ϵ_{Nd} compositions. The best model uses OS 1 reservoir in proportions 0.7-1.0 FOZO / 0.01-0.15 ROC / 0.01-0.15 OS1 (Figure 5.7A,B). Such proportions, however, move the mixing curves away from the Samoa samples in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} diagram (Figure 5.6A,B).

A simple, binary mixing between FOZO and any of the OS reservoirs is unable to reproduce the ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} values measured in Gough and TDC samples. Their variable ϵ_{Ce} values relative to their nearly constant ϵ_{Nd} values require an endmember located below the mantle array in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} diagram. As a consequence, a component with a low ϵ_{Ce} signature such as ROC is mandatory in addition to FOZO and recycled sediments. Mixing models considering FOZO, ROC and OS in various proportions allow to reproduce the most unradiogenic Gough and TDC values (lowest ϵ_{Ce} value) to the conditions that the minimum recycling age is 2 Ga and that the sediments are devoid of Ce elemental anomaly (Figure 5.6). The proportions of ROC and OS materials decrease substantially when the age of recycling increases and reaches values close to 4 Ga. In the ϵ_{Hf} - ϵ_{Nd} space, only the mixing models considering a recycling age higher than 3 Ga allow to reproduce the EM-1 data. In most of these cases, the mixing proportions of recycled sediments in the EM-1 source are lower than 1 wt%. These proportions vary between 0.03 and 0.07 for 3 Ga-old materials (0.3 to 0.7 wt%), for corresponding ROC proportions up to 0.2, 0.1 and 0.4 for OS 1, OS 2 and OS 3 (2, 1 and 4 wt%), respectively. Gough and TDC samples show comparable ϵ_{Nd} values but TDC has significantly higher ϵ_{Hf} . Considering sediments with compositions intermediate between those of OS 1 and OS 3 may explain measured compositions in both ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} and ϵ_{Hf} vs. ϵ_{Nd} isotope diagrams.

Finally, the isotopic composition of Heard samples can also be reproduced by a three-component mixing. The close relationship with Samoa lavas imposes a small proportion of OS of at least 0.04 for sediments recycled at 3 Ga. Recycling of OS 3 material, however, can be discarded, since it would require, for similar sediment involvement, ROC proportions up to 0.2 in the ϵ_{Hf} - ϵ_{Nd} space, contrary to the ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} space in which they are negligible.

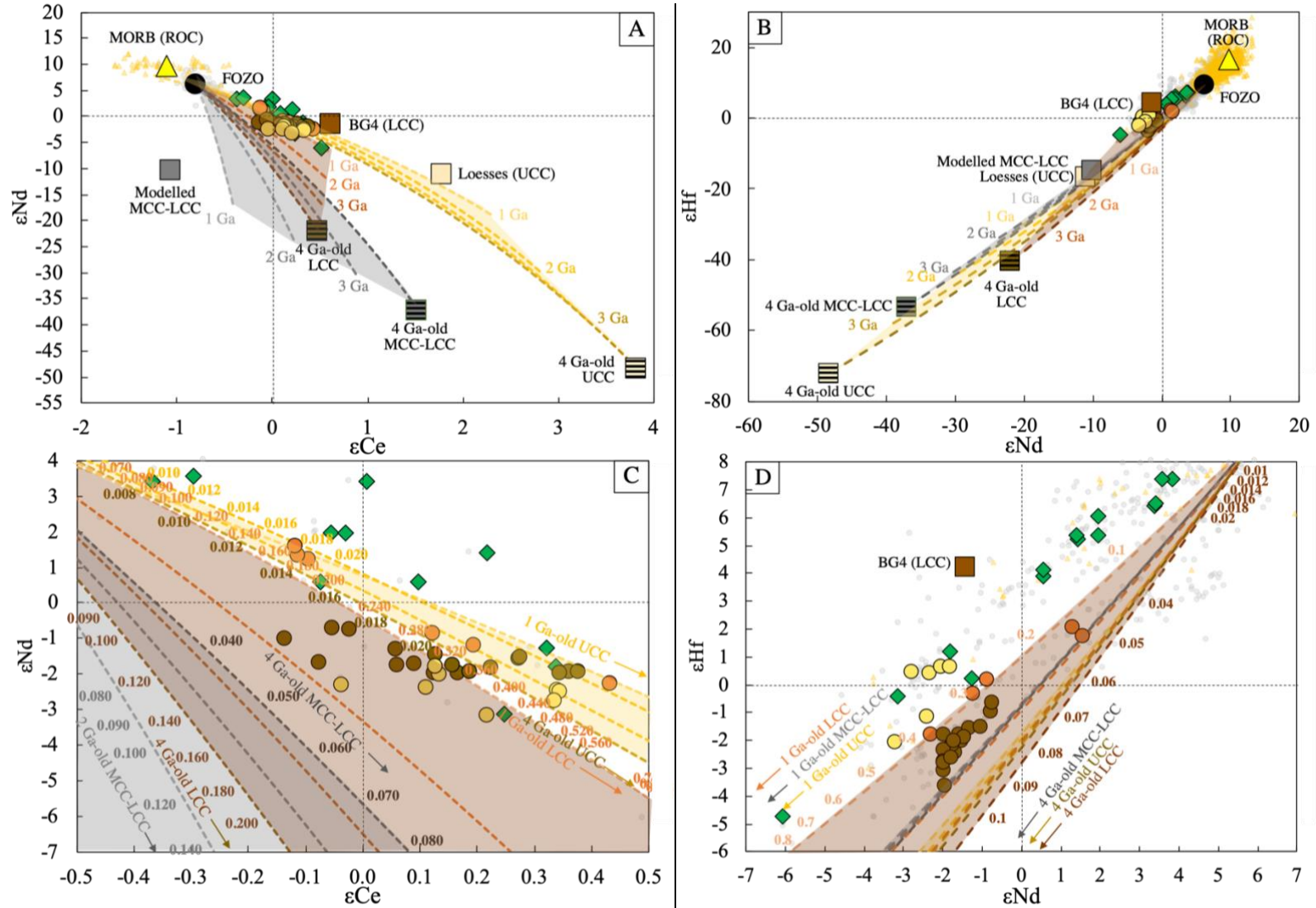


Figure 5.4: (A, C) ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} and (B, D) ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Hf} for samples from Samoa, Heard, Gough and TDC Islands. Figures (B) and (D) are scaled to the OIB data, while figures (A) and (C) are scaled to the reservoir data. Modelled reservoir compositions (Table 5.2) are represented by large squares and triangles; their 4 Ga-old equivalents have large, striped symbols. Dotted lines are mixing curves between FOZO and the enriched component recycled at 4, 3, 2 and 1 Ga. The yellow, colored field is for ZOFO-UCC mixing, the grey one for FOZO-MCC-LCC mixing, and the brown one for FOZO-LCC mixing. The proportions of the enriched components are reported along some of these lines as a rough guide. These proportions do not consider the possible high difference of productivity of the enriched endmember compared to that of FOZO material. Crustal components are expected to be 10 times more productive than the FOZO-like component during partial melting.

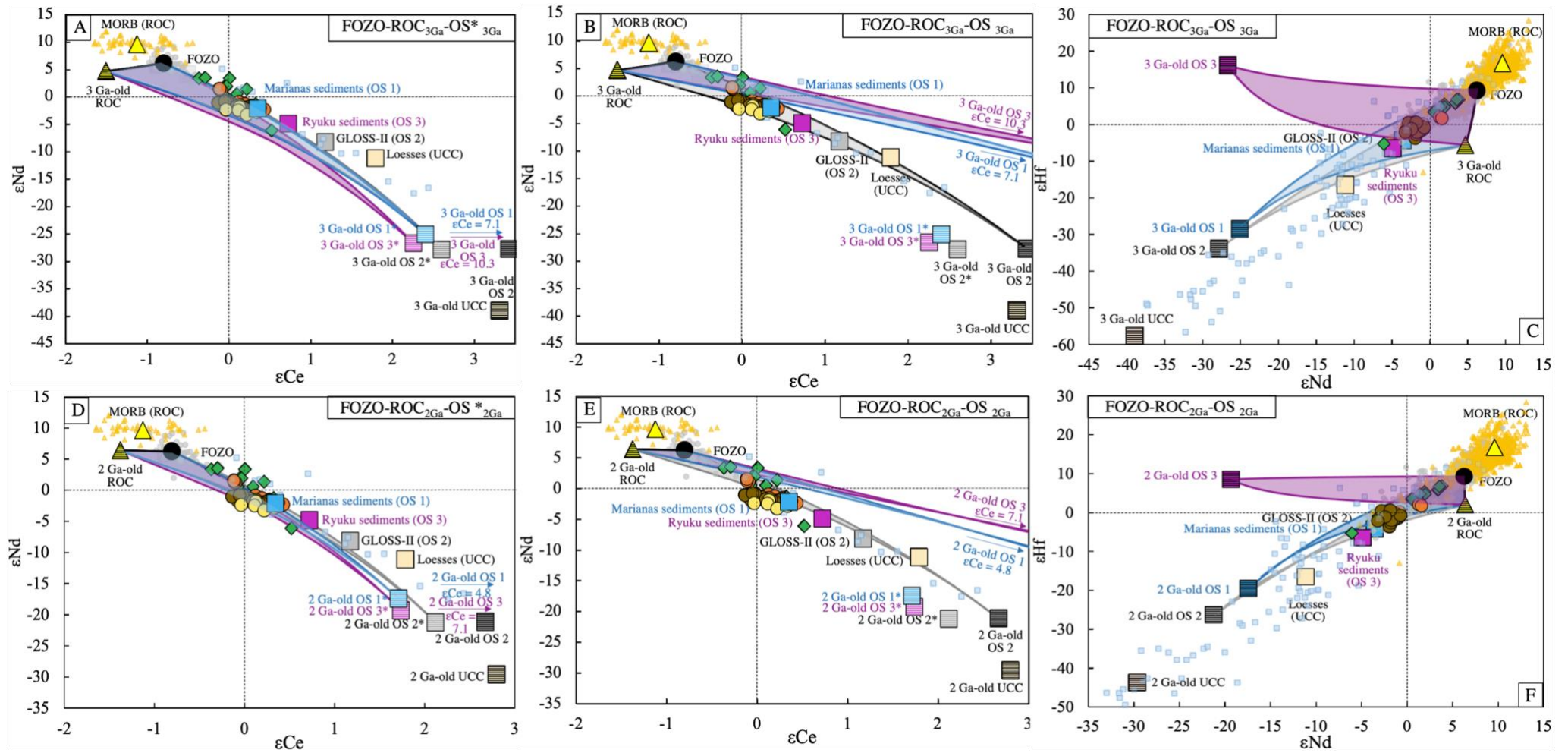


Figure 5.5: (A, B, D, E) ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} and (C, F) ϵ_{Hf} vs. ϵ_{Nd} for Samoa, Heard, Gough and TDC samples (green diamonds, orange, brown and yellow circles, respectively) together with mixing curves between FOZO, recycled oceanic crust (ROC) and recycled sediments (OS). Large squares and triangles correspond to modelled reservoirs, while their 2 or 3 Ga-old equivalents have large, striped symbols. Grey circles and yellow triangles are OIB and MORB from literature. (A, D) sediments are devoid of Ce anomaly; (B, E) sediments are Ce-anomaly rich. Blue curves and field are for FOZO-ROC-OS1 mixing; grey curves and field for FOZO-ROC-OS2, and purple curves and field for FOZO-ROC-OS3.

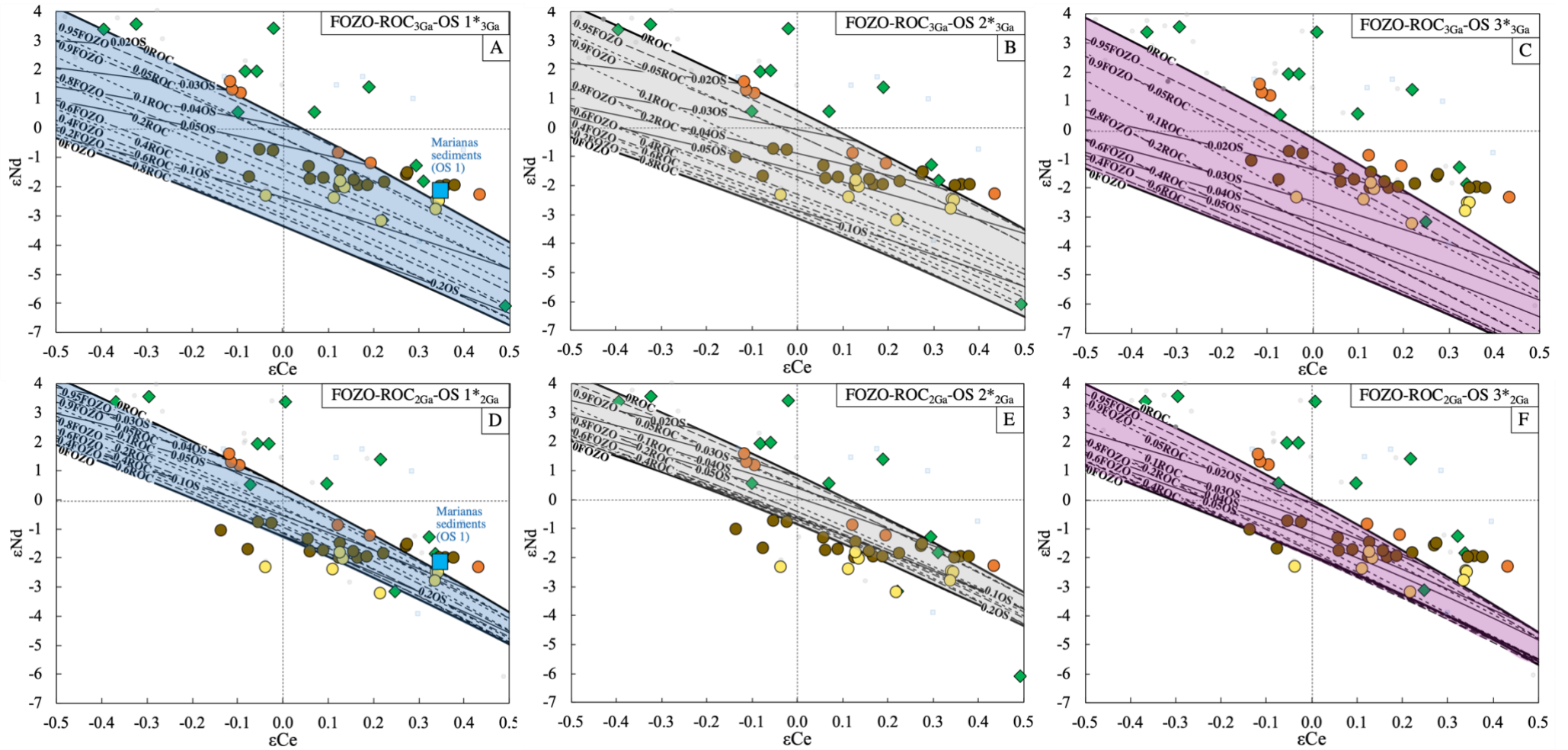


Figure 5.6: ϵCe - ϵNd zoomed views for Samoa, Heard, Gough and TDC samples (green diamonds, orange, brown and yellow circles, respectively) together with FOZO-ROC-OS mixing in the case of sediments devoid of Ce elemental anomaly (zoom of Figure 5.5 A,B,D,E). (A, D) FOZO-ROC-OS 1 mixing, (B, E) FOZO-ROC-OS 2 mixing, and (C, F) FOZO-ROC-OS 3 mixing. Age of recycling is given in the upper-right inset of each figure. Thick black solid lines correspond to binary mixing between OS and either FOZO or ROC, long-dotted lines indicate FOZO proportions; short-dotted lines ROC proportions and thin solid lines OS proportions.

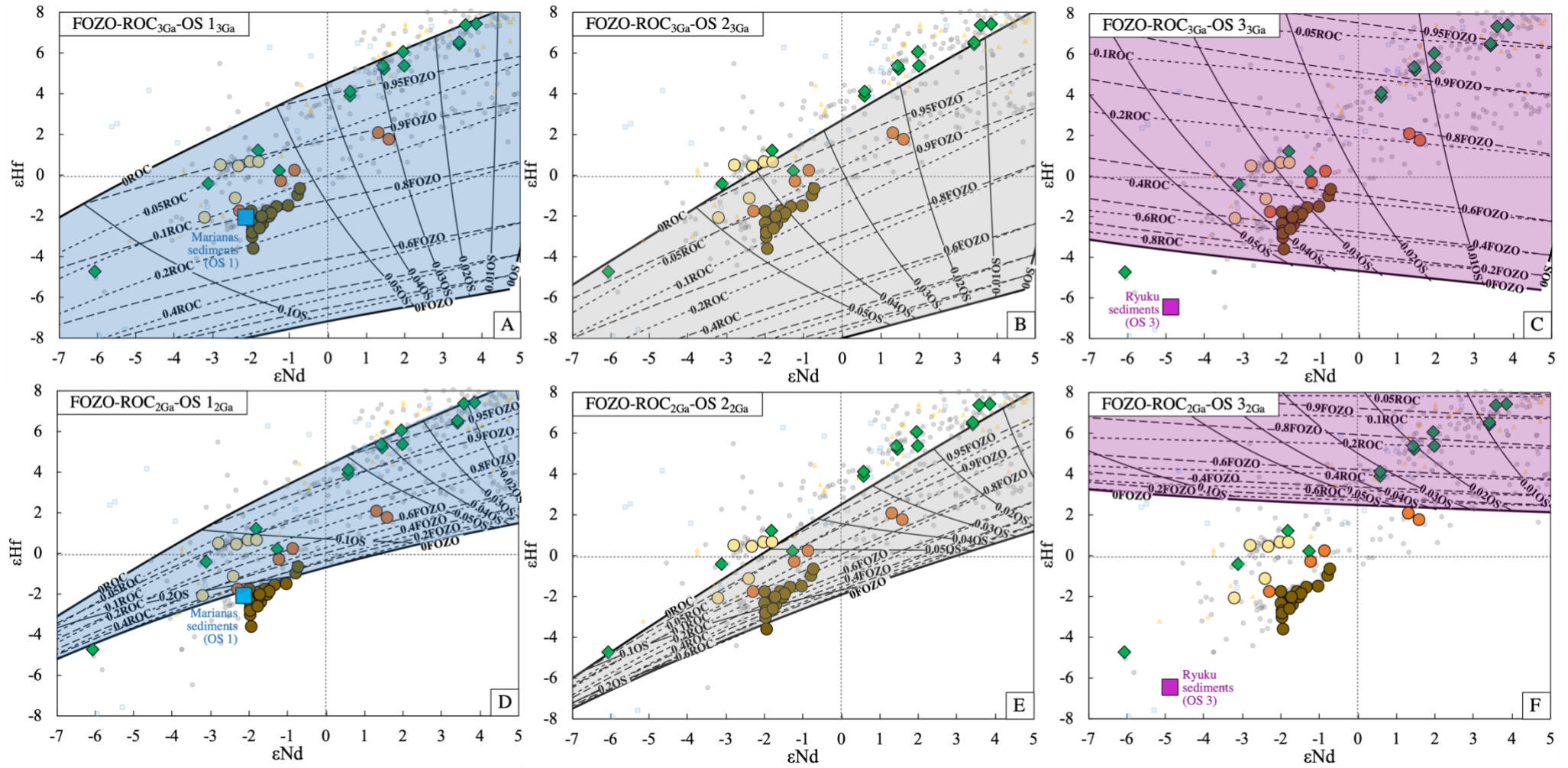


Figure 5.7: ϵNd - ϵHf zoomed views for Samoa, Heard, Gough and TDC samples (green diamonds, orange, brown and yellow circles, respectively) together with FOZO-ROC-OS mixing (zoom of Figures 5 C,F). (A, B) FOZO-ROC-OS1 mixing, (C, D) FOZO-ROC-OS2 mixing, and (E, F) FOZO-ROC-OS3 mixing. Age of recycling is given in the upper-right inset of each figure. Thick black solid lines correspond to binary mixing between OS and either FOZO or ROC, long-dotted lines indicate FOZO proportions; short-dotted lines ROC proportions and thin solid lines OS proportions.

3.6. Conclusion

We have measured the Ce-Nd-Hf isotopic compositions of EM-2-type basaltic samples from the Samoa Archipelago and compared the results with previously published data on Gough, Tristan da Cunha (TDC) and Heard Islands (EM-1 type OIB). Mixing models show that the recycling of a full oceanic material (oceanic crust plus overlying sediments) best reproduces the three sets of EM-1 OIB compositions, while EM-2-like samples from Samoa can be explained by the addition to a FOZO-like mantle of sediments only.

Whatever the mixing model, EM-1- and EM-2-like OIB require the incorporation of less than 2 wt% of oceanic sediments in their source. In the case of Samoa, the oceanic sediments are enriched in terrigenous material devoid of any significant Ce elemental anomaly. For Gough and TDC samples, the sediments are also devoid of Ce anomaly, but the participation of ROC is mandatory. The need for no Ce anomaly makes difficult to consider recycling of post-GOE sediments in the mantle source of EM-like OIB, except sediments poorly modified in the ocean such as terrigenous sediments. Considering both pelagic and terrigenous sediments, however, allows to reproduce distinct ϵ_{Hf} values measured between EM-1 and EM-2 samples. A higher abundance of pelagic sediments in the OS reservoir leads indeed to higher Lu/Hf ratios. Samples from Heard have intermediate compositions between those of Samoa and Gough-TDC OIB. This is best illustrated in the ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Hf} diagram. A few percent of recycled OC and OS which depletion in Hf is small have been most certainly incorporated in their mantle source.

The stirring times of the mantle (Allègre et al., 1995a; Allègre and Lewin, 1995) make difficult for recycled material to remain isolated for very long period exceeding one billion years. Modelling of OIB sources based on Sr-Nd-Pb isotope systematics thus generally consider that recycling of oceanic crust and overlying sediments occurred after the GOE, 1 to 2 Ga ago (Weaver, 1991; Chauvel et al., 1992). Our best mixing models involve oceanic sediments devoid of Ce elemental anomaly, making unlikely young recycling-age propositions. They are consistent, however, with negative $\Delta^{33}\text{S}$ values indicative of mass-independent fractionation that were measured in olivine-hosted sulfides from basalts from Mangaia, Cook Islands (Polynesia - Cabral et al., 2013). The mass-independent fractionation of S isotopes results indeed from photochemical reactions in an anoxic environment, thus implying that the recycling of oceanic crust at the origin of the HIMU signature of Mangaia basalts occurred before the GOE. Such negative $\Delta^{33}\text{S}$ were also measured in sulfides from Pitcairn lavas (Delavault et al.,

2016), a EM-1-like OIB similar in composition to the Gough-TDC basalts discussed in this study. Again, such $\Delta^{33}\text{S}$ values implies recycling during Archean time rather than after the GOE. Together with S isotopes, our Ce-Nd-Hf data strongly suggest that subducted crustal material can survive in the mantle during billions of years.

3.7. References

- Ague, J.J., 2017. Element mobility during regional metamorphism in crustal and subduction zone environments with a focus on the rare earth elements (REE). *Am. Mineral.* 102, 1796–1821. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6130>
- Allègre, C.J., Dupré, B., Lewin, E., 1986. Thorium/uranium ratio of the Earth. *Chem. Geol.* 56, 219–227.
- Allègre, C.J., Lewin, E., 1995. Isotopic systems and stirring times of the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 136, 629–646.
- Allègre, C.J., Moreira, M., Staudacher, T., 1995. $4\text{He}/3\text{He}$ dispersion and mantle convection. *Geophys. Res. Lett.* 22, 2325–2328.
- Barling, J., Anbar, A.D., Goldstein, S.L., 2000. Hf-isotopes from Heard Island: A HIMU-MORB connection? *J. Conf. Abstr., Goldschmidt conference 2000* 5(2).
- Barling, J., Goldstein, S.L., 1990. Extreme isotopic variations in Heard Island lavas and the nature of mantle reservoirs. *Nature* 348, 59–62.
- Barling, J., Goldstein, S.L., Nicholls, I.A., 1994. Geochemistry of Heard Island (Southern Indian Ocean): Characterization of an Enriched Mantle Component and Implications for Enrichment of the Sub-Indian Ocean Mantle. *J. Petrol.* 35, 1017–1053. <https://doi.org/10.1093/petrology/35.4.1017>
- 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., Bonnard, 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>
- Blichert-Toft, J., Albarède, F., 1997. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148, 243–258. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00040-X)
- 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>
- 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., Doucelance, R., Israel, C., Bonnard, 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. Geosystems* 20. <https://doi.org/10.1029/2019GC008228>
- 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>
- 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>
- Castillo, P.R., 2015. The recycling of marine carbonates and sources of HIMU and FOZO ocean island basalts. *Lithos* 216–217, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.12.005>
- Chauvel, C., Garçon, M., Bureau, S., Besnault, A., Jahn, B., Ding, Z., 2014. Constraints from lœss 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., Hofmann, A.W., Vidal, P., 1992. himu-em: The French Polynesian connection. *Earth Planet. Sci. Lett.* 110, 99–119. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90042-T](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90042-T)
- 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>
- Class, C., Goldstein, S.L., 2005. Evolution of helium isotopes in the Earth's mantle. *Nature* 436, 1107–1112. <https://doi.org/10.1038/nature03930>
- Class, C., le Roex, A.P., 2008. Ce anomalies in Gough Island lavas — Trace element characteristics of a recycled sediment component. *Earth Planet. Sci. Lett.* 265, 475–486. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.030>
- Class, C., Le Roex, A.P., 2006. Continental material in the shallow oceanic mantle—how does it get there? *Geology* 34, 129–132.
- 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>
- DePaolo, D.J., 1980. Crustal growth and mantle evolution: inferences from models of element transport and Nd and Sr isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1185–1196. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90072-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90072-1)
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Delavault, H., Cawood, P.A., 2017. Continental growth seen through the sedimentary record. *Sediment. Geol.* 357, 16–32. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.06.001>
- Farley, K.A., Natland, J.H., Craig, H., 1992. Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 111, 183–199. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90178-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90178-X)
- Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y., Schilling, J.-G., 2013. The mean composition of ocean ridge basalts: MEAN MORB. *Geochim. Geophys. Geosystems* 14, 489–518. <https://doi.org/10.1029/2012GC004334>
- Hanan, B., Graham, D., 1996. Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes. *Science* 272, 991–995.
- Hart, S.R., Hauri, E.H., Oschmann, L.A., Whitehead, J.A., 1992. Mantle Plumes and Entrainment: Isotopic Evidence. *Science* 256, 517–520. <https://doi.org/10.1126/science.256.5056.517>
- 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)
- Israel, C., Boyet, M., Doucelance, R., Bonnand, P., Frossard, P., Auclair, D., Bouvier, A., 2020. Formation of the Ce–Nd mantle array: Crustal extraction vs. recycling by subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 530, 115941. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115941>
- Jackson, M.G., Becker, T.W., Konter, J.G., 2018. Evidence for a deep mantle source for EM and HIMU domains from integrated geochemical and geophysical constraints. *Earth Planet. Sci. Lett.* 484, 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.11.052>
- Jackson, M. G., Becker, T.W., Konter, J.G., 2018. Geochemistry and Distribution of Recycled Domains in the Mantle Inferred From Nd and Pb Isotopes in Oceanic Hot Spots: Implications for Storage in the Large Low Shear Wave Velocity Provinces. *Geochim. Geophys. Geosystems* 19, 3496–3519. <https://doi.org/10.1029/2018GC007552>
- 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, 853–856. <https://doi.org/10.1038/nature09287>
- Jackson, Matthew G., Hart, S.R., Koppers, A.A.P., Staudigel, H., Konter, J., Blusztajn, J., Kurz, M., Russell, J.A., 2007. The return of subducted continental crust in Samoan lavas. *Nature* 448, 684.
- Jackson, Matthew G, Kurz, M.D., Hart, S.R., Workman, R.K., 2007. New Samoan lavas from Ofu Island reveal a hemispherically heterogeneous high ³He/⁴He mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 264, 360–374.
- Johnson, M.C., Plank, T., 2000. Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochim. Geophys. Geosystems* 1.
- Kogiso, T., Tatsumi, Y., Nakano, S., 1997. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148, 193–205.
- Konter, J.G., Becker, T.W., 2012. Shallow lithospheric contribution to mantle plumes revealed by integrating seismic and geochemical data. *Geochim. Geophys. Geosystems* 13.
- Kurz, M.D., Jenkins, W.J., Hart, S.R., Clague, D., 1983. Helium isotopic variations in volcanic rocks from Loihi Seamount and the Island of Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.* 66, 388–406. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90154-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90154-1)
- Le Roex, A.P., Cliff, R.A., Adair, B.J.I., 1990. Tristan da Cunha, South Atlantic: Geochemistry and Petrogenesis of a Basanite-Phonolite Lava Series. *J. Petrol.* 31, 779–812. <https://doi.org/10.1093/petrology/31.4.779>
- McKenzie, D., O’Nions, R.K., 1991. Partial Melt Distributions from Inversion of Rare Earth Element Concentrations. *J. Petrol.* 32, 1021–1091. <https://doi.org/10.1093/petrology/32.5.1021>
- Münker, C., Weyer, S., Scherer, E., Mezger, K., 2001. Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. *Geochim. Geophys. Geosystems* 2. <https://doi.org/10.1029/2001GC000183>

- Peters, B.J., Carlson, R.W., Day, J.M.D., Horan, M.F., 2018. Hadean silicate differentiation preserved by anomalous $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in the Réunion hotspot source. *Nature* 555, 89–93. <https://doi.org/10.1038/nature25754>
- Pin, C., Gannoun, A., Dupont, A., 2014. Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS. *J Anal Spectrom* 29, 1858–1870. <https://doi.org/10.1039/C4JA00169A>
- 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>
- 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.
- Salters, V.J.M., Mallick, S., Hart, S.R., Langmuir, C.E., Stracke, A., 2011. Domains of depleted mantle: New evidence from hafnium and neodymium isotopes. *Geochem. Geophys. Geosystems* 12. <https://doi.org/10.1029/2011GC003617>
- Sato, J., Hirose, T., 1981. Half-life of ^{138}La . *Radiochem. Radioanal. Lett.* 46, 145–152.
- Shimizu, H., Sawatari, H., Kawata, Y., Dunkley, P.N., Masuda, A., 1992. Ce and Nd isotope geochemistry on island arc volcanic rocks with negative Ce anomaly: existence of sources with concave REE patterns in the mantle beneath the Solomon and Bonin island arcs. *Contrib. Mineral. Petrol.* 110, 242–252. <https://doi.org/10.1007/BF00310741>
- 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>
- Söderlund, U., Patchett, P.J., Vervoort, J.D., Isachsen, C.E., 2004. The ^{176}Lu decay constant determined by Lu–Hf and U–Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 311–324.
- Stracke, A., 2012. Earth's heterogeneous mantle: A product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chem. Geol.* 330–331, 274–299. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.007>
- Stracke, A., Hofmann, A.W., Hart, S.R., 2005. FOZO, HIMU, and the rest of the mantle zoo. *Geochem. Geophys. Geosystems* 6.
- Stracke, A., Zindler, A., Salters, V.J.M., McKenzie, D., Blichert-Toft, J., Albarède, F., Grönvold, K., 2003. Theistareykir revisited. *Geochem. Geophys. Geosystems* 4. <https://doi.org/10.1029/2001GC000201>
- Sun, S.-S., 1980. Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 297, 409–445.
- 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>
- Todt, W., Cliff, R., Hanser, A., Hofmann, A., 1996. Evaluation of a ^{202}Pb – ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis. *GMS* 95, 429–437.
- Vervoort, J.D., Blichert-Toft, J., 1999. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 533–556. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00274-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00274-9)
- 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)
- White, W.M., Hofmann, A.W., 1982. Sr and Nd isotope geochemistry of oceanic basalts and mantle evolution. *Nature* 296, 821–825. <https://doi.org/10.1038/296821a0>
- White, W.M., Klein, E.M., 2014. Composition of the Oceanic Crust, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 457–496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00315-6>
- Widom, E., Carlson, R.W., Gill, J.B., Schmincke, H.-U., 1997. Th–Sr–Nd–Pb isotope and trace element evidence for the origin of the São Miguel, Azores, enriched mantle source. *Chem. Geol.* 140, 49–68. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00041-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00041-7)
- Willbold, M., Stracke, A., 2010. Formation of enriched mantle components by recycling of upper and lower continental crust. *Chem. Geol.* 276, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.06.005>
- Willbold, M., Stracke, A., 2006. Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochem. Geophys. Geosystems* 7, Q04004. <https://doi.org/10.1029/2005GC001005>
- 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>
- Willig, M., Stracke, A., Beier, C., Salters, V.J.M., 2020. Constraints on mantle evolution from Ce–Nd–Hf isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 272, 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.12.029>
- Wise, S., Waters, R., 2007. Certificate of analysis standard reference material® 987 Strontium Carbonate (Isotopic Standard). NIST Natl. Inst. Stand. Technol.
- 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>

Workman, R.K., Hart, S.R., Jackson, M., Regelous, M., Farley, K.A., Blusztajn, J., Kurz, M., Staudigel, H., 2004. Recycled metasomatized lithosphere as the origin of the Enriched Mantle II (EM2) end-member: Evidence from the Samoan Volcanic Chain. *Geochem. Geophys. Geosystems* 5. <https://doi.org/10.1029/2003GC000623>

Wright, E., White, W.M., 1987. The origin of Samoa: new evidence from Sr, Nd, and Pb isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81, 151–162.
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>

4. FIGURES ET DONNEES EN ANNEXE DE L'ARTICLE

4.1. Données supplémentaires : analyses des éléments en traces des échantillons

Supplementary Table 1. Trace-element concentrations (ppm) of Samoa samples. Errors on REE are estimated to be comprised between 2 and 5% (CMS standard reproducibility).

	OFU-04-03	OFU-04-06	77-1	78-1	D115-03	D115-18	D115-21	T16	T33	63-3	68-11	71-2	71-22	73-12
	Ofu		Malumalu		Savai'i			Ta'u		Vailulu'u				
Li	4.59	7.63	8.12	6.94	8.44	21.3	14.1	4.91	4.02	4.10	3.46	3.41	3.73	4.42
Sc	23.1	29.5	30.3	23.2	12.1	6.13	26.9	31.8	35.1	36.3	21.8	26.5	32.1	38.5
V	244	385	357	200	135	67.2	266	344	306	319	164	179	219	310
Cr	804	458	261	1141	250	106	546	586	669	459	679	883	1033	699
Co	57.4	66.9	48.8	80.3	25.1	12.4	50.8	63.0	60.1	56.0	116	96.5	83.3	56.2
Ni	338	236	124	594	126	47.7	270	380	291	284	1117	1119	825	240
Cu	50.3	85.2	91.4	46.3	22.0	9.91	50.1	30.1	56.6	94.1	112.3	137	164	53.7
Zn	104	167	121	101	84.8	65.8	111	112	107	105	106	82.0	95.2	92.8
Ga	15.0	26.8	25.2	16.8	18.2	13.3	21.4	21.4	19.8	19.4	9.47	10.6	13.0	19.2
Rb	18.6	27.8	46.4	39.6	57.3	42.7	28.2	19.5	15.9	26.3	9.90	16.6	18.5	29.4
Sr	270	621	511	321	404	219	367	425	371	387	183	207	248	386
Y	15.7	27.7	26.4	16.7	16.0	9.81	23.9	24.5	24.0	20.4	10.0	11.1	13.7	20.5
Zr	160	319	252	180	213	159	196	232	206	181	86.2	101	122	190
Nb	24.3	51.9	50.6	35.0	30.2	21.3	32.5	34.7	28.0	35.8	15.9	19.8	23.4	36.5
Cs	0.15	0.28	0.51	0.37	0.47	0.26	0.45	0.08	0.11	0.30	0.10	0.20	0.20	0.30
Ba	127	259	344	242	440	291	251	173	147	225	96.8	128	147	275
La	18.8	38.2	44.2	36.7	34.3	29.6	32.0	27.2	23.9	29.3	13.4	16.9	19.3	34.6
Ce	42.5	86.1	92.6	72.7	73.4	58.4	67.9	61.9	54.9	63.1	29.3	36.04	41.5	70.9
Pr	5.48	11.0	11.0	8.17	8.60	6.60	8.54	7.89	7.12	7.63	3.56	4.38	4.98	8.16
Nd	23.7	47.0	44.1	31.2	34.2	25.0	35.2	34.2	30.9	30.8	14.7	18.1	20.6	32.1
Sm	5.21	9.98	8.96	5.90	6.57	4.52	7.22	7.55	6.86	6.22	3.09	3.39	4.14	6.24
Eu	1.66	3.09	2.68	1.66	1.95	1.22	2.12	2.36	2.23	1.94	0.92	1.09	1.28	1.89
Gd	5.20	9.80	8.85	5.85	6.23	4.07	7.12	7.49	7.06	6.24	3.06	3.48	4.10	6.22
Tb	0.71	1.31	1.17	0.75	0.80	0.49	0.97	1.06	1.01	0.84	0.42	0.47	0.57	0.84
Dy	3.73	6.77	6.10	3.83	3.93	2.32	5.24	5.64	5.46	4.53	2.26	2.52	3.08	4.59
Ho	0.64	1.10	1.08	0.65	0.66	0.39	0.95	1.00	1.00	0.83	0.41	0.48	0.55	0.85
Er	1.57	2.65	2.70	1.69	1.62	1.00	2.60	2.52	2.55	2.11	1.09	1.20	1.47	2.17
Yb	1.13	1.76	2.05	1.24	1.14	0.72	2.11	1.93	1.91	1.69	0.84	0.94	1.15	1.64
Lu	0.15	0.22	0.27	0.18	0.15	0.09	0.31	0.27	0.26	0.24	0.12	0.13	0.16	0.24
Hf	4.06	7.72	6.46	4.49	5.39	4.08	5.31	5.80	5.36	4.67	2.21	2.64	3.17	4.89
Ta	1.57	3.33	3.23	2.21	1.74	1.37	2.15	2.23	1.83	2.25	0.99	1.28	1.49	2.32
Pb	1.30	2.71	4.19	3.57	4.74	5.09	3.98	1.79	1.79	2.38	0.96	1.51	1.92	4.41
Th	2.08	4.13	5.83	5.53	4.71	4.70	4.29	3.19	2.80	3.88	1.82	2.29	2.63	4.79
U	0.54	1.09	1.29	1.06	1.08	0.88	0.80	0.73	0.66	0.90	0.60	0.54	0.63	0.97

4.2. Documents supplémentaires : Figures et informations complémentaires

4.2.1. Mixing models in the Sr-Nd-Pb isotope diagrams

The Sr isotope composition of recycled materials (ROC, OS and UCC) is evaluated in a similar way than for Ce, Nd and Hf isotopes. CHUR values used for calculations are $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.705$ and $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0.090$ (Stracke et al., 2003), and $\lambda_{\text{Rb}} = 1.42 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$. The Sr isotope compositions of MORB is from Workman and Hart (2005), while the Sr content is taken from Gale et al. (2013). The Rb/Sr ratio is the mean values of ratios determined for individual ridge segments in Gale et al. database. The Sr isotope compositions, the Sr contents and the Rb/Sr ratios of sediments are from Plank (2014). The Sr isotope composition of UCC is determined from the mantle array ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = -0.2515 \times ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} + 0.6898$; Caro, 2015) using the mean Nd isotope ratio of lœsses (Israel et al., 2020). The Sr content and the Rb/Sr ratio are from Rudnick and Gao (2003).

The initial Pb isotopic composition of ROC is determined with a single-stage evolution model starting from the Canyon Diablo composition (or primordial Pb: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9.307$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10.294$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 29.476$) with $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} = 8.7$ and $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 3.8$. The Pb content of ROC is also from Gale et al. (2013). Values proposed by Chauvel et al. (1992) for the U/Pb and Th/Pb ratios, i.e., $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} = 22$ and $^{232}\text{Th}/^{138}\text{U} = 3.2$, however, were preferred. The initial Pb isotopic compositions of recycled OS reservoirs are estimated with the two-stage model of Stacey and Kramers (1975) so that the present-day Pb isotope compositions of sediments have no influence on OS. The Pb contents and the U/Pb and Th/Pb ratios of OS are from Plank (2014). The initial Pb isotopic composition of UCC uses the same calculation than UCC, and the Pb content and U/Pb and Th/Pb ratios are from Rudnick and Gao (2003). The present-day Pb compositions of recycled materials are then calculated using the radioactive decay equation with their corresponding parent/daughter ratios.

All the data are summarized in Supplementary Table 2, and mixing models in various proportions of FOZO, ROC and OS (OS 1, OS 2, OS 3 or UCC-like sediments) are reported in Supplementary Figure 1.

Table S1: Chemical and isotopic compositions of FOZO together with values used to model recycled materials in mixing models.

	FOZO ^a	ROC ^b	OS 1 ^c	OS 2 ^d	OS 3 ^e	UCC ^f
ϵNd	6.2	9.7	-5.3	-8.2	-4.9	-11.2
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	20.45	18.275	18.917	18.929	18.604	18.929
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	39.48	37.95	38.918	39.121	38.722	39.121
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.70332	0.70263	0.70617	0.71236	0.71125	0.70687
$\text{Sm}/\text{Nd}_{\text{surface material}}$		0.330	0.203	0.217	0.218	0.174
$\text{Sm}/\text{Nd}_{\text{source}}$		0.379	0.309	0.301	0.311	0.293
$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}_{\text{surface material}}$		10.7 / 22.0	4.9	5.1	1.5	9.9
$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}_{\text{surface material}}$		3.0 / 3.2	4.7	4.8	3.4	4.02
$^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}_{\text{surface material}}$		32.4 / 70.4	22.8	24.6	5.3	39.8
$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}_{\text{source}}$		18.3	10.0	10.0	9.6	
$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}_{\text{source}}$		15.8	3.8	3.9	3.9	
$^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}_{\text{source}}$		37.9	38.3	39.3	37.3	
$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}_{\text{surface material}}$		0.048	0.545	0.802	0.683	0.760
$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}_{\text{source}}$		0.055	0.107	0.200	0.183	0.088
Nd	3.47	12.03	17.72	27.60	59.20	27
Pb	0.12	0.57	7.4	21.2	89.8	17
Sr	48.37	129	161	302	321	320

^aFOZO = Focal Zone (Hart et al., 1992). Nd-Sr-Pb isotopic compositions and trace element contents of FOZO are mean values of young volcanics from Rurutu Island, Austral archipelago, French Polynesia (samples RRT-B21, RRT-B30 and RRT305-2; Hanyu et al., 2011; Hauri and Hart, 1993; Stracke et al., 2005). Nd-Sr-Pb contents in the FOZO mantle source are recalculated from the lava measurements considering a garnet-bearing peridotite (55% olivine + 25% clinopyroxene + 11% orthopyroxene + 9% garnet) and batch melting (5% of batch melting with bulk partition coefficients from (McKenzie and O'Nions, 1991)). ^bROC = recycled oceanic crust. ^cOS1 = Mariana sediments. ^dOS2 = GLOSS-II. ^eOS3 = Ryuku sediments. ^fUCC = upper continental crust.

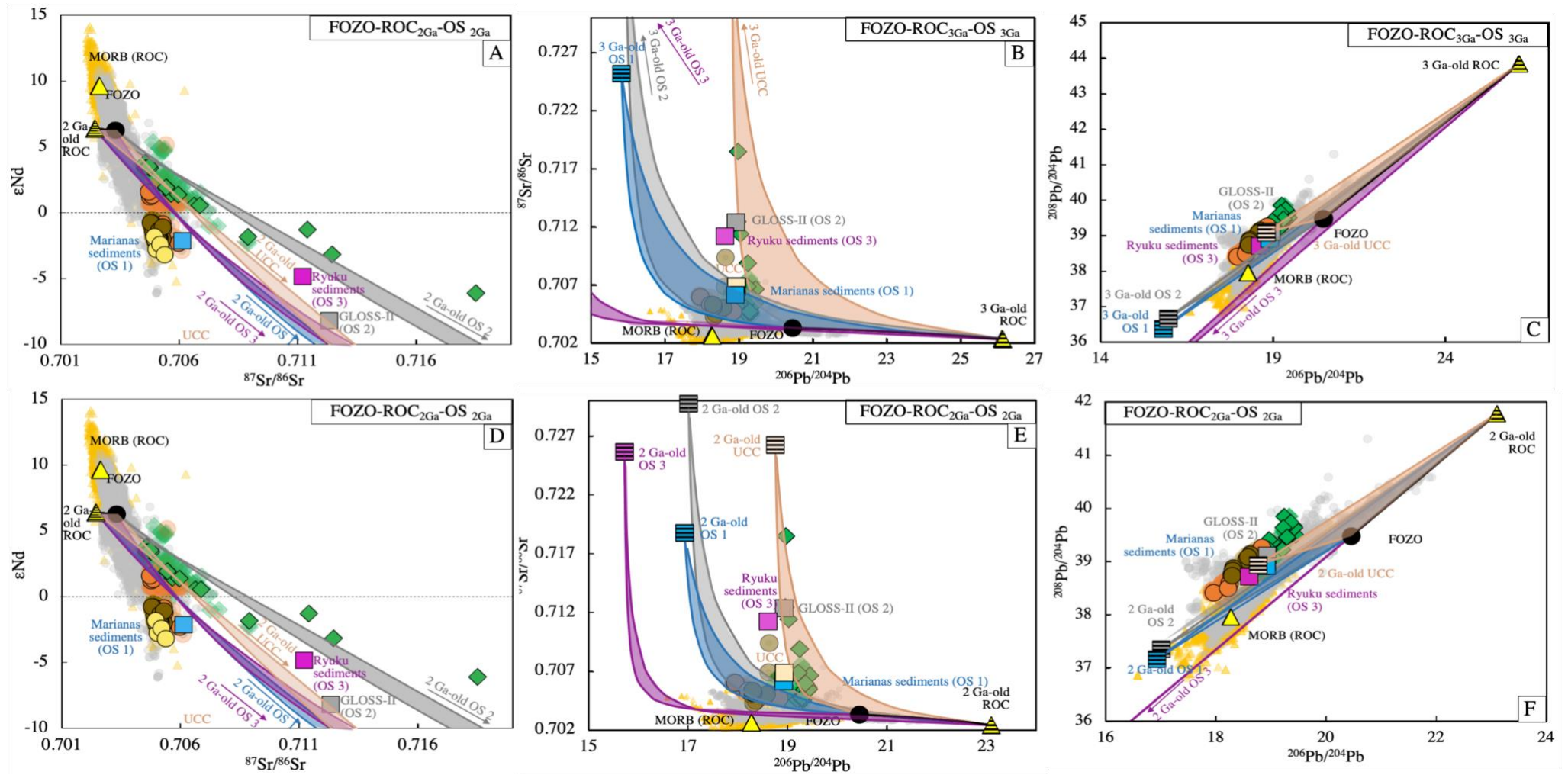


Figure S1: (A, B) ϵ_{Nd} vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, (C, D) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and (E, F) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for Samoa, Heard, Gough and TDC samples (green diamonds, orange, brown and yellow circles, respectively) together with mixing curves between FOZO, recycled oceanic crust (ROC) and recycled sediments (OS, UCC). Large squares and triangles correspond to modelled reservoirs, while their 2 or 3 Ga-old equivalents have large, stripped symbols. Grey circles and yellow triangles are OIB and MORB from literature. Blue curves and field are for FOZO-ROC-OS1 mixing; grey curves and field for FOZO-ROC-OS2, purple curves and field for FOZO-ROC-OS3, and beige curves and field for FOZO-ROC-UCC.

4.2.2. Model assumptions

4.2.2.1. *Chemical composition of the recycled reservoirs*

(1) The trace-element compositions of the surface reservoirs at the time of recycling are assumed to be identical to their present-day values.

(2) Considering mean value does not bias significantly the interpretations. For instance, the La/Ce, Sm/Nd and Lu/Hf parent/daughter ratios of ROC have been estimated to be 0.372, 0.324 and 0.183 (mean MORB) or 0.367, 0.347 and 0.231 (bulk crust, including gabbro) by White and Klein (2014), while Gale et al. (2013) proposed values of 0.351, 0.318 and 0.190, respectively (mean MORB). Here we have calculated the mean values of ratios determined for individual ridge segments using the database provided in Gale et al. (2013). This gives La/Ce = 0.344 ± 0.066 , Sm/Nd = 0.330 ± 0.041 , and Lu/Hf = 0.196 ± 0.063 , in agreement within error with the different estimates from the literature. In the same way, the trace-element ratios of UCC can vary from one study to another. Here we have considered the values by Rudnick and Gao (2003). Chauvel et al. (2014) proposed distinct estimates of the Sm/Nd and Lu/Hf ratios, significantly higher, resulting in a more radiogenic recycled UCC for Nd (+6 ϵ for UCC recycled at 3 Ga) and Hf (+10 ϵ for UCC recycled at 3 Ga). The mixing hyperbolas between FOZO and recycled UCC, however, remain quite similar whatever the set of Sm/Nd and Lu/Hf data.

(3) Surface materials recycled by subduction conserve their chemical integrity down to the deep source of OIB. The compositions of the OIB result then from the solid-solid mixing of the FOZO-like mantle and recycled components.

(4) The subduction does not modify significantly the REE chemical composition of the crustal component in OIB sources. Johnson and Plank (2000) and Kogiso et al. (1997) constrained the chemical composition of the oceanic sediments and oceanic crust during the subduction by conducting dehydration and melting experiments under conditions consistent with the mantle wedge. These processes are able to fractionate REE by removing 14 to 56 % of the LREE from the considered portion of oceanic crust and 20.5 to 24 % from the considered portion of sediments. However, they are irrelevant for OIB source studies. The proportion of the sediments and oceanic crust interacting in the mantle wedge is difficult to establish so that the composition of the remaining materials entrained in the mantle cannot be clearly estimated by considering these processes.

(5) Mean U/Pb and Th/Pb ratios of MORB (Gale et al., 2013) do not allow to reproduce the radiogenic Pb composition of HIMU-like basalts. Dehydration and partial melting processes occurring during subduction of the oceanic crust do not fractionate adequately these ratios

(Kogiso et al., 1997). Thus, we used U/Pb and Th/Pb ratios proposed by Chauvel et al. (1992), following their assumption that Pb of the oceanic crust is preferentially concentrated in sulfides (due to hydrothermal alteration at the ridge) that are dissolved during subduction.

4.2.2.2. Isotopic composition of the recycled reservoirs

The initial, isotopic composition of surface materials (at the time they are recycled into the mantle) are assumed to be on the line joining the present-day compositions of these material and the CHUR composition at 4.568 Ga (single-stage evolutions).

Such an assumption is acceptable for the recycled oceanic crust. It has been indeed shown that the DMM isotopic evolution was very close to a linear evolution between the chondritic primitive mantle and the present-day DMM for Nd (DePaolo, 1980), and the maximum age of MORB is too short to produce distinct Ce-Nd-Hf isotopic compositions between DMM and ROC. Such an assumption, however, may be unjustified for « non-juvenile » material. Supplementary Figure 2 reports the ϵ_{Ce} and ϵ_{Nd} of the sources of ROC (MORB) and GLOSS-II as a linear function of time, together with the evolutions of these materials after they were recycled into the mantle. Considering that MORB and continental crust are extracted from the depleted mantle, we calculate the mean age of surface material as the difference between the time it was extracted from DMM and the time it was recycled into the mantle (red arrows). This gives 0.3, 0.8 and 1.3 Ga for GLOSS-II recycling occurring 4, 3 and 2 Ga ago using the La/Ce system, and comparable ages of 0.2, 0.6 and 1.0 Ga using the Sm/Nd system. These mean ages are consistent with the increasing age of the continental crust inherent to the equilibrium between the decelerating continental growth and the increasing destruction rate (Dhuime et al., 2017). This suggests that the linear evolution of the initial composition of the sediment is in line with the evolution of the upper continental crust. This observation justifies the linear evolution model of non-juvenile materials, such as oceanic sediments, we used in our recycling models.

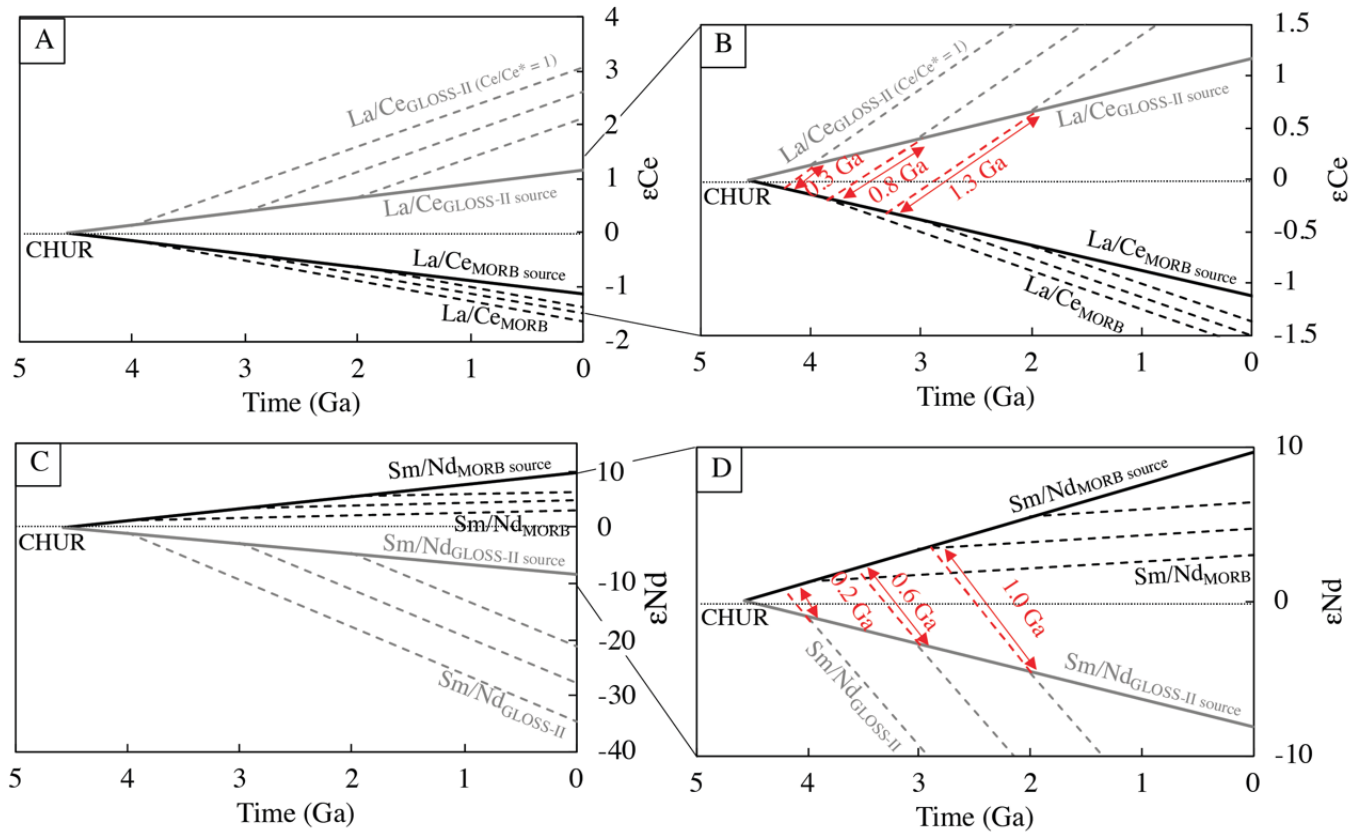


Figure S2: (A, B) ϵ_{Ce} and (C, D) ϵ_{Nd} of MORB and GLOSS-II-like sediment sources as a linear function of time. The thick, black line represents the evolution of the MORB source (DMM), the black, dotted lines the evolution of the ROC recycled at 4, 3 and 2 Ga. The thick, grey line represents the evolution of the sediment (GLOSS-II-like) source, the grey, dotted lines the evolution of the sediments recycled at 4, 3 and 2 Ga.

5. PERSPECTIVES ET PISTES DE REFLEXION SUPPLEMENTAIRES

Nous observons pour la première fois une distinction entre les signatures des pôles EM-1 et EM-2 impliqués dans la composition des OIB lorsque nous comparons les isotopes du cérium, du néodyme et de l'hafnium. En plus d'apporter les premières données isotopiques en cérium sur des laves de Samoa, les seules représentantes des signatures isotopiques de type EM-2 dans la littérature quant aux isotopes du cérium, nous apportons des modèles de recyclage permettant de les expliquer.

L'atout de cette étude est d'observer la signature en REE des réservoirs pouvant être recyclés dans le manteau lors de la subduction. D'une part la croûte océanique et la croûte continentale inférieure sont les seuls à présenter un appauvrissement en La permettant d'évoluer sous la tendance mantellique. D'autre part, les sédiments océaniques sont les seuls à voir leur spectre de REE impacté par l'événement d'oxygénation majeur de l'océan, après lequel l'interaction avec l'eau de mer est susceptible de créer un gain ou un déficit en Ce. De tels résultats sont donc intéressants pour comprendre l'interaction des réservoirs terrestres entre eux, non plus seulement par l'extraction de la croûte continentale mais en observant l'expression de sa variabilité depuis sa formation jusqu'à son recyclage, avec la systématique lanthane-cérium.

Les modèles que nous proposons sont néanmoins à considérer qualitativement puisque les incertitudes inhérentes à nos modèles ne permettent pas d'émettre une hypothèse unique sur la composition des matériaux recyclés ni leurs proportions. Pour cela, nous devrions prendre en considération la variabilité des réservoirs que nous utilisons dans nos modèles, l'existence d'autres réservoirs pour lesquels nous manquons actuellement de contraintes pour compléter notre étude (croûte océanique inférieure, manteau sous-océanique, manteau sous-continentale), l'impact de la subduction sur le matériel recyclé, mais aussi d'autres méthodes d'interaction entre les matériaux source tels que le métasomatisme ou l'incorporation superficielle des matériaux enrichis.

Conclusions et perspectives de la thèse



Photo 6.1: Photographie d'un levé de Terre, vu depuis la Lune pendant l'expédition de 1968 d'Apollo 8 avec Frank Borman, James Lovell et William Anders. Crédit NASA (Bill Anders)

<https://earthobservatory.nasa.gov/images/82693/earthrise-revisited>

1. PRINCIPAUX RESULTATS : APPORTS DE L'ETUDE DE LA SYSTEMATIQUE LA-CE A LA COMPREHENSION DE L'EVOLUTION DE LA TERRE SILICATEE

L'objectif de cette thèse était de coupler les systématiques ^{138}La - ^{138}Ce et ^{147}Sm - ^{144}Nd pour mieux caractériser les réservoirs silicatés et ainsi mieux comprendre leur évolution depuis la formation de la Terre. Nous avons ainsi mesuré de nombreux échantillons provenant de contextes tant océaniques que continentaux, ainsi que des chondrites. Au total, c'est un apport de 135 échantillons (11 chondrites, 7 MORB, 6 lœsses, 65 OIB, 8 basaltes intra-continentaux, 4 échantillons de manteau sous-continentale et 34 échantillons de croûte continentale) documentés pour les isotopes du cérium.

La première question que nous nous étions posés était de savoir si le couplage des systématiques ^{138}La - ^{138}Ce et ^{147}Sm - ^{144}Nd permettait de trancher quant au caractère chondritique ou non chondritique de la Terre. Les mesures de chondrites nous ont permis de définir précisément la composition de la référence chondritique ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.02256577 \pm 66$ et $\text{La}/\text{Ce} = 0.387 \pm 0.022$), tandis que les mesures des MORB et OIB nous ont permis de raffiner l'extension de la tendance mantellique ($\epsilon\text{Nd} = -7.3 (\pm 0.5) \times \epsilon\text{Ce} + 0.4 (\pm 0.3)$). Tout comme il est suggéré dans la littérature pour d'autres systématiques, l'alignement de la tendance mantellique en Ce-Nd avec la composition isotopique moyenne des chondrites est cohérent avec l'hypothèse d'une Terre silicatée chondritique. Nous avons néanmoins modélisé les rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ d'une Terre superchondritique, qui expliquerait les compositions isotopiques en ^{142}Nd des échantillons terrestres, décalés par rapport aux chondrites (Boyet and Carlson, 2005). Une Terre de composition superchondritique est, elle aussi, située sur l'alignement dessiné par la tendance mantellique. Il n'est donc pas possible de confirmer ou infirmer que la Terre a des rapports de REE chondritiques.

La tendance mantellique reflète la composition actuelle du manteau terrestre. Ce dernier est supposé être le résultat d'une histoire riche, marquée notamment de l'extraction de la croûte continentale. Nous nous sommes intéressés à la composition en Ce-Nd des réservoirs silicatés. Aux extrémités de la tendance mantellique, les MORB nous donnent la composition de leur manteau source, appauvri ($\epsilon\text{Ce} = -1.1 \pm 0.6$ et $\epsilon\text{Nd} = 9.7 \pm 2.3$), et les lœsses nous donnent la composition de la croûte continentale supérieure ($\epsilon\text{Ce} = 1.8 \pm 0.3$ et $\epsilon\text{Nd} = -11.2 \pm 3.0$). Un calcul de bilan de masse impliquant la croûte continentale et le manteau source des MORB est

supposé reproduire la composition du manteau primitif, qu'il soit chondritique ou non. Pour satisfaire ce bilan, nous avons remarqué qu'il est nécessaire que la croûte continentale soit située sous la tendance mantellique. Si la croûte superficielle échantillonnée par les lœsses est localisée sur la tendance mantellique, cela implique que la croûte continentale profonde (croûtes moyenne et inférieure) soit encore plus extrême. Des modèles d'extraction de la croûte continentale supposent aussi que la croûte profonde est située en-dessous de la tendance mantellique. Nous avons mesuré pour la première fois des échantillons provenant de différentes profondeurs dans la croûte, de terrains, de régions et d'âges distincts, pour le système lanthane-cérium. En particulier, les compositions isotopiques en Ce-Nd mesurées dans les xénolithes de Sibérie semblent corroborer l'existence de portions de la croûte continentale inférieure dont la composition isotopique est significativement distincte de la tendance mantellique en Ce-Nd. Les compositions en REE d'échantillons de granulites constituant une large base de données vont également dans le sens d'un fractionnement des REE responsable d'un tel décalage des données isotopiques. La cause la plus probable est alors une modification du spectre de REE des échantillons de croûte profonde. Une croûte continentale inférieure localisée sous la tendance mantellique est alors possible, bien que nous n'en connaissions pas l'extension réelle par le biais de nos mesures et modèles actuels.

Les modèles de bilan de masse donnent alors une dimension intéressante à notre connaissance des rapports de REE des réservoirs silicatés. Un modèle de mélange entre le manteau appauvri source des MORB et la croûte continentale devrait reproduire assez bien l'effet de la différenciation et être visible par la composition des roches issues de la fusion du manteau actuel. Il ne reproduit pourtant pas entièrement la tendance mantellique. Si l'effet de l'extraction de la croûte continentale n'est pas suffisant, une solution est d'inclure l'impact du recyclage sur la composition de la tendance mantellique. Cela permettrait alors d'expliquer le décalage entre la tendance mantellique dessinée par un mélange DMM-CC et les tendances divergentes observées dans les OIB signature de type EM-1 et EM-2. Ces tendances différentes laissent envisager l'incorporation de matériaux superficiels différents dans leur source. Parmi tous les candidats, seuls la croûte continentale inférieure et les MORB sont susceptibles de développer des compositions isotopiques en cérium suffisamment basses pour expliquer les compositions isotopiques en Ce-Nd des échantillons de type EM-1. A cela s'ajoute la nécessité de recycler des sédiments océaniques dépourvus d'anomalie en cérium. Nous proposons qu'ils soient formés avant 2 Ga, c'est-à-dire avant l'événement d'oxygénation, daté entre 2 et 2.4 Ga (Holland, 2002). Le recyclage de tels sédiments permet également de reproduire la signature

isotopique du pôle EM-2, qui, eux ne nécessitent pas de la présence de croûte océanique recyclée ou de croûte continentale inférieure dans leur source.

2. PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a permis, au travers des trois études proposées, de contraindre davantage la composition isotopique en cérium des réservoirs silicatés. Malgré de nombreuses mesures dans des échantillons de nature très diverses, des inconnues subsistent.

La composition isotopique du manteau source des MORB est relativement bien mesurée grâce aux MORB. Nous n'avons pas à ce jour de mesure permettant de documenter les parties les moins fertiles du manteau superficiel. Des mesures de péridotites sous océaniques pourraient apporter des informations complémentaires sur l'état d'appauvrissement du manteau. De plus, nous avons observé de larges variations des rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ dans les MORB, de l'ordre de celles qui ont été enregistrées dans les OIB (1 unité ϵCe dans les MORB contre 1.5 unités dans les OIB, à comparer respectivement aux 3 et 12 unités ϵNd observées pour ces mêmes échantillons). Nous n'avons pas, à ce jour, d'explication. La mesure d'échantillons de croûte océanique en suivant une stratégie d'échantillonnage précise pourrait apporter davantage d'informations. D'une part, des MORB prélevés dans différents océans et dont les compositions isotopiques en Ce-Nd mais aussi en Sr-Pb permettraient de mieux observer l'impact de l'anomalie DUPAL. D'autre part, l'étude d'échantillons prélevés à distance et à proximité d'un point chaud permettrait de documenter l'effet de l'interaction plume-ride pour la systématique lanthane-cérium.

La composition isotopique de la croûte supérieure est définie par l'intermédiaires des lœsses qui ont l'avantage de moyenniser la composition des surfaces continentales tout en étant peu affectés par l'altération. Quelques roches provenant de la croûte profonde ont des compositions isotopiques qui laissent suggérer qu'un fractionnement des LREE peut survenir dans la croûte inférieure et induire des compositions isotopiques en cérium très peu radiogéniques. Les modèles que nous avons appliqués, à partir des concentrations théoriques de ce réservoir et mesurées provenant d'une large base de données, vont dans ce sens. Mais davantage de mesures dans des échantillons de croûte continentale inférieure provenant de divers contextes permettraient d'apporter de meilleures contraintes. En particulier, nos propos pourraient être

vérifiés par la mesure des rapports isotopiques d'échantillons de croûte continentale inférieure dont la composition en REE pourrait causer une forte déviation de leur composition isotopique en Ce-Nd en dehors de la tendance mantellique. Par plusieurs études de cas, il pourrait être envisageable d'observer si le fractionnement des REE est précoce dans l'histoire des roches. Des analyses des concentrations en éléments en traces dans les phases minérales, in situ, avec l'utilisation d'un système d'ablation laser couplé à un ICP-MS, ou encore des expériences de lessivage par dissolution séquentielle des échantillons, permettraient de mieux comprendre le contexte dans lequel se produit ce fractionnement. Cela permettrait notamment d'identifier l'impact de l'interaction avec un fluide, la formation de minéraux secondaires due à cette interaction, des recristallisations et des indices de diffusion des éléments dans les minéraux.

Enfin, nous connaissons encore assez mal les conditions de formation des anomalies en cérium dans les sédiments océaniques au cours de l'histoire de la Terre. Nous faisons l'hypothèse dans nos modèles de recyclage que les sédiments océaniques formés avant l'événement d'oxygénation des océans sont dépourvus d'anomalie en cérium tandis que ceux formés après en présentent une. A l'heure actuelle, nous ne sommes pas en mesure de quantifier à partir de quel degré d'oxygénation des océans se forme l'anomalie en cérium. L'étude de sédiments océaniques anciens ou de basaltes d'arcs anciens serait idéale pour dater l'apparition de l'anomalie en cérium en contexte océanique. Nous proposons néanmoins dans ce manuscrit que seul le recyclage de sédiments océaniques dépourvus d'anomalie en cérium, il y a plus de 2 Ga, sont susceptibles de reproduire les signatures de type EM-1 et EM-2 des OIB.

Bibliographie

A

- Ague, J.J., 2017.** Element mobility during regional metamorphism in crustal and subduction zone environments with a focus on the rare earth elements (REE). *Am. Mineral.* 102, 1796–1821.
- Ague, J.J., 2014.** 4.6–Fluid flow in the deep crust. *Crust Treatise Geochem.* Eds HD Holl. KK Turekian Second Ed. Elsevier-Pergamon Oxf. 203–247.
- 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.
- Allègre, C.J., Lewin, E., 1995.** Isotopic systems and stirring times of the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 136, 629–646.
- Allègre, C.J., Poirier, J.-P., Humler, E., Hofmann, A.W., 1995b.** The chemical composition of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 134, 515–526.
- Allègre, C.J., Moreira, M., Staudacher, T., 1995a.** $^4\text{He}/^3\text{He}$ dispersion and mantle convection. *Geophys. Res. Lett.* 22, 2325–2328.
- 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.
- Albarède, F., Brouxel, M., 1987.** The Sm/Nd secular evolution of the continental crust and the depleted mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 82, 25–35.
- Allègre, Claude J., Staudacher, T., Sarda, P., 1987.** Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81, 127–150.
- Allègre, C.J., Dupré, B., Lewin, E., 1986.** Thorium/uranium ratio of the Earth. *Chem. Geol.* 56, 219–227.
- Allègre, C.J., Turcotte, D.L., 1986.** Implications of a two-component marble-cake mantle. *Nature* 323, 123.
- Allègre, C.J., Hamelin, B., Provost, A., Dupré, B., 1987.** Topology in isotopic multispace and origin of mantle chemical heterogeneities. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81, 319–337.
- Allègre, C.J., Hart, S.R., Minster, J.-F., 1983.** Chemical structure and evolution of the mantle and continents determined by inversion of Nd and Sr isotopic data, II. Numerical experiments and discussion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 66, 191–213.
- Allègre, C.J., Hart, S.R., Minster, J.-F., 1983.** Chemical structure and evolution of the mantle and continents determined by inversion of Nd and Sr isotopic data, I. Theoretical methods. *Earth Planet. Sci. Lett.* 66, 177–190.
- Allègre, C.J., Hamet, J., Leyreloup, A., 1975.** Etude $87\text{Rb}/87\text{Sr}$ des enclaves catazonales remontées par les volcans néogènes du Velay. *Présence Un Socle Antécadomien Sous Massif Cent. Abstr. 3ème RAST Montp.* 8.
- Amakawa, H., Ingri, J., Masuda, A., Shimizu, H., 1991.** Isotopic compositions of Ce, Nd and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barents Seas, and the Gulf of Bothnia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 105, 554–565.
- Amakawa, H., Nozaki, Y., Masuda, A., 1996.** Precise determination of variations in the $^{131}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios of marine ferromanganese nodules. *Chem. Geol.* 131, 183–195.
- Amakawa, H., Shimizu, H., Masuda, A., 1992.** Reply to comment by H. Elderfield on “Isotopic composition of Ce, Nd and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barents Seas, and the Gulf of Bothnia.” *Earth Planet. Sci. Lett.* 111, 563–565.
- Anders, E., Grevesse, N., 1989.** Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197–214.

- Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Nigro, G.L., Bouhifd, M.A., Garbarino, G., Mezouar, M., 2011.** Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history. *Earth Planet. Sci. Lett.* 304, 251–259.
- Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K., Viladkar, S., 2008.** Where on Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth Planet. Sci. Lett.* 266, 14–28.
- Andreasen, R., Sharma, M., 2006.** Solar nebula heterogeneity in p-process samarium and neodymium isotopes. *Science* 314, 806–809.

B

-
- Barling, J., Anbar, A.D., Goldstein, S.L., 2000.** Hf-isotopes from Heard Island: A HIMU-MORB connection ? J. Conf. Abstr., Goldschmidt conference 2000 5(2).
- Barling, J., Goldstein, S.L., Nicholls, I.A., 1994.** Geochemistry of Heard Island (Southern Indian Ocean): Characterization of an Enriched Mantle Component and Implications for Enrichment of the Sub-Indian Ocean Mantle. *J. Petrol.* 35, 1017–1053.
- Barling, J., Goldstein, S.L., 1990.** Extreme isotopic variations in Heard Island lavas and the nature of mantle reservoirs. *Nature* 348, 59–62.
- Barrat, J.-A., Zanda, B., Jambon, A., Bollinger, C., 2014.** The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 71–94.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Ben Othman, D., White, W.M., Patchett, J., 1989.** The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust-mantle recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.* 94, 1–21.
- Bennett, V.C., Brandon, A.D., Nutman, A.P., 2007.** Coupled ^{142}Nd - ^{143}Nd Isotopic Evidence for Hadean Mantle Dynamics. *Science* 318, 1907–1910.
- Berger, J., Féménias, O., Coussaert, N., Mercier, J.-C.C., Demaiffe, D., 2007.** Cumulating processes at the crust-mantle transition zone inferred from Permian mafic-ultramafic xenoliths (Puy Beaunit, France). *Contrib. Mineral. Petrol.* 153, 557–575.
- Bernabei, R., Belli, P., Montecchia, F., Nozzoli, F., d'Angelo, A., Cappella, F., Incicchitti, A., Prosperi, D., Castellano, S., Cerulli, R., Dai, C.J., Tretyak, V.I., 2005.** Performances and potentialities of a $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$ scintillator. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 555, 270–281.
- Blichert-Toft, J., Frey, F.A., Albarède, F., 1999.** Hf Isotope Evidence for Pelagic Sediments in the Source of Hawaiian Basalts. *Science* 285, 879.
- Blichert-Toft, J., Albarède, F., 1997.** The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148, 243–258.
- Bohlen, S.R., Mezger, K., 1989.** Origin of Granulite Terranes and the Formation of the Lowermost Continental Crust. *Science* 244, 326.
- Bonnand, P., Lalonde, S., Boyet, M., Heubeck, C., Homann, M., Nonnotte, P., Foster, I., Konhauser, K., Köhler, I., 2020.** Post-depositional REE mobility in a Paleoproterozoic banded iron formation revealed by La-Ce geochronology: A cautionary tale for signals of ancient oxygenation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 547, 116452.
- 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.*
- Bouhifd, M.A., Boyet, M., Cartier, C., Hammouda, T., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.L., Andrault, D., 2015.** Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth: Impact of Earth's core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 413, 158–166.

- 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, 637–641.
- 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.
- Boyd, F., Pokhilenko, N., Pearson, D., Mertzman, S., Sobolev, N., Finger, L., 1997.** Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.* 128, 228–246.
- 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. *Geochem. Geophys. Geosystems* 20.
- 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.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2006.** A new geochemical model for the Earth’s mantle inferred from ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 254–268. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.07.046>
- 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., Garcia, M.O., Pik, R., Albarède, F., 2005.** A search for ^{142}Nd evidence of primordial mantle heterogeneities in plume basalts. *Geophys. Res. Lett.* 32.
- Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., Albarède, F., 2003.** ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 427–442.
- Brandon, A.D., Walker, R.J., Morgan, J.W., Norman, M.D., Prichard, H.M., 1998.** Coupled ^{186}Os and ^{187}Os evidence for core–mantle interaction. *Science* 280, 1570–1573.
- Brearley, A., Jones, A., 1998.** Planetary Materials, chap. 3, MSA.
- Brennecka, G.A., Wadhwa, M., 2012.** Uranium isotope compositions of the basaltic angrite meteorites and the chronological implications for the early Solar System. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109, 9299.
- Brennecka, G.A., Weyer, S., Wadhwa, M., Janney, P.E., Zipfel, J., Anbar, A.D., 2010.** $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Variations in Meteorites: Extant ^{247}Cm and Implications for Pb–Pb Dating. *Science* 327, 449.
- Buick, R., Thornett, J.R., McNaughton, N.J., Smith, J.B., Barley, M.E., Savage, M., 1995.** Record of emergent continental crust ~ 3.5 billion years ago in the Pilbara craton of Australia. *Nature* 375, 574–577.
- 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.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., Zipfel, J., Friedrich, J.M., Ebel, D.S., 2008.** Hf–W mineral isochron for Ca,Al-rich inclusions: Age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 6177–6197.
- Busse, F., 1983.** Quadrupole convection in the lower mantle? *Geophys. Res. Lett.* 10, 285–288.
- Byerly, B.L., Lowe, D.R., Drabon, N., Coble, M.A., Burns, D.H., Byerly, G.R., 2018.** Hadean zircon from a 3.3 Ga sandstone, Barberton greenstone belt, South Africa. *Geology* 46, 967–970.

C

- 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.
- Campbell, I.H., Allen, C.M., 2008.** Formation of supercontinents linked to increases in atmospheric oxygen. *Nat. Geosci.* 1, 554–558.
- Carlson, R.W., Garçon, M., O’Neil, J., Reimink, J., Rizo, H., 2019.** The nature of Earth’s first crust. *Chem. Geol.* 530, 119321.
- 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., 2015.** Chemical geodynamics in a non-chondritic Earth, in: *The Earth's Heterogeneous Mantle*. Springer, pp. 329–366.
- Caro, G., Bourdon, B., 2010.** Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: Consequences for the geochemical evolution of the mantle–crust system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3333–3349.
- Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitté, G., 2008.** Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* 452, 336–339.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L., Moorbath, S., 2003.** ^{146}Sm – ^{142}Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 423, 428.
- 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.
- Carter, P.J., Leinhardt, Z.M., Elliott, T., Stewart, S.T., Walter, M.J., 2018.** Collisional stripping of planetary crusts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 484, 276–286.
- Castillo, P.R., 2015.** The recycling of marine carbonates and sources of HIMU and FOZO ocean island basalts. *Lithos* 216–217, 254–263.
- Castillo, P.R., 1988.** The Dupal anomaly as a trace of the upwelling lower mantle. *Nature* 336, 667.
- Chase, C., Patchett, P., 1988.** Stored mafic/ultramafic crust and early Archean mantle depletion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 91, 66–72.
- Chauvel, C., Garçon, M., Bureau, S., Besnault, 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.
- 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.
- Chauvel, C., Blichert-Toft, J., 2001.** A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 190, 137–151.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W., Vidal, P., 1992.** HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth Planet. Sci. Lett.* 110, 99–119.
- Chen, K., Rudnick, R.L., Wang, Z., Tang, M., Gaschnig, R.M., Zou, Z., He, T., Hu, Z., Liu, Y., 2019.** How mafic was the Archean upper continental crust? Insights from Cu and Ag in ancient glacial diamictites. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Choi, S.H., Mukasa, S.B., Zhou, X.-H., Xian, X.H., Andronikov, A.V., 2008.** Mantle dynamics beneath East Asia constrained by Sr, Nd, Pb and Hf isotopic systematics of ultramafic xenoliths and their host basalts from Hannuoba, North China. *Chem. Geol.* 248, 40–61.
- Class, C., le Roex, A.P., 2008.** Ce anomalies in Gough Island lavas — Trace element characteristics of a recycled sediment component. *Earth Planet. Sci. Lett.* 265, 475–486.
- Class, C., Le Roex, A.P., 2006.** Continental material in the shallow oceanic mantle—how does it get there? *Geology* 34, 129–132.
- Class, C., Goldstein, S.L., 2005.** Evolution of helium isotopes in the Earth's mantle. *Nature* 436, 1107–1112.
- Cogné, J.-P., Humler, E., Courtillot, V., 2006.** Mean age of oceanic lithosphere drives eustatic sea-level change since Pangea breakup. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245, 115–122.
- Cohen, R., Evensen, N., Hamilton, P., O'nions, R., 1980.** U–Pb, Sm–Nd and Rb–Sr systematics of mid-ocean ridge basalt glasses. *Nature* 283, 149.
- Condie, K.C., Belousova, E., Griffin, W.L., Sircombe, K.N., 2009.** Granitoid events in space and time: Constraints from igneous and detrital zircon age spectra. *Gondwana Res.* 15, 228–242.
- Condie, K.C., 2000.** Episodic continental growth models: afterthoughts and extensions. *Tectonophysics* 322, 153–162.
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlund, Å., Wielandt, D., Ivanova, M.A., 2012.** The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* 338, 651.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse, R., 1995.** Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia. *Chem. Geol.* 119, 115–138.
- Courtillot, V., Davaille, A., Besse, J., Stock, J., 2003.** Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 205, 295–308.

D

- Dalrymple, G.B., 2001.** The age of the Earth in the twentieth century: a problem (mostly) solved. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 190, 205.
- Dauphas, N., 2017.** The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* 541, 521–524.
- Davis, A.M., 2006.** Volatile evolution and loss. *Meteor. Early Sol. Syst. II* 1, 295–307.
- de Leeuw, G.A.M., Ellam, R.M., Stuart, F.M., Carlson, R.W., 2017.** $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ inferences on the nature and origin of the source of high $3\text{He}/4\text{He}$ magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 472, 62–68.
- 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.
- Deng, Z., Chaussidon, M., Savage, P., Robert, F., Pik, R., Moynier, F., 2019.** Titanium isotopes as a tracer for the plume or island arc affinity of felsic rocks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116, 1132–1135.
- DePaolo, D.J., 1980.** Crustal growth and mantle evolution: inferences from models of element transport and Nd and Sr isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1185–1196.
- DePaolo, D.J., 1979.** Implications of correlated Nd and Sr isotopic variations for the chemical evolution of the crust and mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 43, 201–211.
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976.** Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys. Res. Lett.* 3, 249–252.
- DePaolo, D., Wasserburg, G.J., 1976.** Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. *Geophys. Res. Lett.* 3, 743–746.
- 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.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Delavault, H., Cawood, P.A., 2017.** Continental growth seen through the sedimentary record. *Sediment. Geol.* 357, 16–32.
- Dhuime, B., Wuestefeld, A., Hawkesworth, C.J., 2015.** Emergence of modern continental crust about 3 billion years ago. *Nat. Geosci.* 8, 552.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Cawood, P., 2011.** When Continents Formed. *Science* 331, 154–155.
- Dickin, A.P., 1988.** Mantle and crustal Ce/Nd isotope systematics. *Nature* 333, 403.
- Dickin, A.P., 2018.** *Radiogenic Isotope Geology*, 3rd ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- Dickin, A.P., 1987a.** La–Ce dating of Lewisian granulites to constrain the ^{138}La β -decay half-life. *Nature* 325, 337–338.
- Dickin, A.P., 1987b.** Cerium isotope geochemistry of ocean island basalts. *Nature* 326, 283–284.
- Dickin, A.P., Jones, N.W., Thirlwall, M.F., Thompson, R.N., 1987.** A Ce/Nd isotope study of crustal contamination processes affecting Palaeocene magmas in Skye, Northwest Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 96, 455–464.
- Dixon, T.H., Batiza, R., 1979.** Petrology and chemistry of recent lavas in the northern Marianas: Implications for the origin of island arc basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 70, 167–181.
- Dobosi, G., Kempton, P.D., Downes, H., Embey-Isztin, A., Thirlwall, M., Greenwood, P., 2003.** Lower crustal granulite xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary, Part 2: Sr–Nd–Pb–Hf and O isotope evidence for formation of continental lower crust by tectonic emplacement of oceanic crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 144, 671–683.
- Doucélance, R., Bellot, N., Boyet, M., Hammouda, T., Bosq, C., 2014.** What coupled cerium and neodymium isotopes tell us about the deep source of oceanic carbonatites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 407, 175–186.
- Downes, H., 1993.** The nature of the lower continental crust of Europe: petrological and geochemical evidence from xenoliths. *Phys. Earth Planet. Inter.* 79, 195–218.
- Downes, H., Dupuy, C., Leyreloup, A., 1990.** Crustal evolution of the Hercynian belt of Western Europe: Evidence from lower-crustal granulitic xenoliths (French Massif Central). *Chem. Geol.* 83, 209–231.
- Downes, H., Leyreloup, A., 1986.** Granulitic xenoliths from the French Massif Central—petrology, Sr and Nd isotope systematics and model age estimates. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 24, 319–330.
- Drake, M.J., Righter, K., 2002.** Determining the composition of the Earth. *Nature* 416, 39–44.
- Dupré, B., Allègre, C.J., 1983.** Pb–Sr isotope variation in Indian Ocean basalts and mixing phenomena. *Nature* 303, 142.
- Dupré, B., Allègre, C.J., 1980.** Pb–Sr–Nd isotopic correlation and the chemistry of the North Atlantic mantle. *Nature* 286, 17.

Dziewonski, A.M., 1984. Mapping the lower mantle: determination of lateral heterogeneity in P velocity up to degree and order 6. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 89, 5929–5952.

E-F

- Eccles, D.R., Simonetti, S.S., Cox, R., 2010.** Garnet pyroxenite and granulite xenoliths from northeastern Alberta: Evidence of ~1.5Ga lower crust and mantle in western Laurentia. *Precambrian Res.* 177, 339–354.
- Elderfield, H., Whitfield, M., Burton, J.D., Bacon, M.P., Liss, P.S., 1988.** The Oceanic Chemistry of the Rare-Earth Elements [and Discussion]. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 325, 105–126.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C.J., Greaves, M.J., Calvert, S.E., 1981.** Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 513–528.
- Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., White, W., Bourdon, B., 1997.** Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 102, 14991–15019.
- Farley, K.A., Natland, J.H., Craig, H., 1992.** Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 111, 183–199.
- Farnetani, C.G., Hofmann, A.W., Class, C., 2012.** How double volcanic chains sample geochemical anomalies from the lowermost mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 359, 240–247.
- Faure, P., Boyet, M., Bouhifd, M.A., Manthilake, G., Hammouda, T., Devidal, J.-L., 2020.** Determination of the refractory enrichment factor of the bulk silicate Earth from metal-silicate experiments on rare Earth elements. *Earth Planet. Sci. Lett.* 116644.
- Féménias, O., Coussaert, N., Berger, J., Mercier, J.-C.C., Demaiffe, D., 2004.** Metasomatism and melting history of a Variscan lithospheric mantle domain: evidence from the Puy Beaunit xenoliths (French Massif Central). *Contrib. Mineral. Petrol.* 148, 13–28.
- Féménias, O., Coussaert, N., Bingen, B., Whitehouse, M., Mercier, J.-C.C., Demaiffe, D., 2003.** A Permian underplating event in late-to post-orogenic tectonic setting. Evidence from the mafic–ultramafic layered xenoliths from Beaunit (French Massif Central). *Chem. Geol.* 199, 293–315.
- Fitoussi, C., Bourdon, B., 2012.** Silicon Isotope Evidence Against an Enstatite Chondrite Earth. *Science* 335, 1477–1480.
- Fountain, D.M., 1976.** The Ivrea—Verbano and Strona-Ceneri Zones, Northern Italy: A cross-section of the continental crust—New evidence from seismic velocities of rock samples. *Tectonophysics* 33, 145–165.
- Fukao, Y., Obayashi, M., Nakakuki, T., Deep Slab Project Group, 2009.** Stagnant slab: a review. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 37, 19–46.

G

- Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y., Schilling, J.-G., 2013.** The mean composition of ocean ridge basalts: MEAN MORB. *Geochem. Geophys. Geosystems* 14, 489–518.
- Galer, S.J.G., Goldstein, S.L., O’Nions, R.K., 1989.** Limits on chemical and convective isolation in the Earth’s interior. *Chem. Geol.* 75, 257–290.
- Galer, S., O’Nions, R., 1986.** Magma genesis and the mapping of chemical and isotopic variations in the mantle. *Chem. Geol.* 56, 45–61.
- Galer, S., O’Nions, R., 1985.** Residence time of thorium, uranium and lead in the mantle with implications for mantle convection. *Nature* 316, 778.
- Gannoun, A., Boyet, M., Rizo, H., El Goresy, A., 2011.** ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108, 7693–7697.
- Gao, Y., Ling, W., Qiu, X., Chen, Z., Lu, S., Bai, X., Bai, X., Xiujuan, Zhang, J., Yang, H., Duan, R., 2016.** Decoupled Ce–Nd isotopic systematics of the Neoproterozoic Huangling intrusive complex and its geological significance, eastern Three Gorges, South China. *J. Earth Sci.* 27, 864–873.
- 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.
- Garçon, M., 2012.** Variabilité chimique et isotopique créée par les processus sédimentaires dans les sédiments de rivière Himalayennes.

- Gaschnig**, R.M., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Kaufman, A.J., Hu, Z., Gao, S., **2014**. Onset of oxidative weathering of continents recorded in the geochemistry of ancient glacial diamictites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 408, 87–99.
- Gast**, P.W., Tilton, G., Hedge, C., **1964**. Isotopic composition of lead and strontium from Ascension and Gough Islands. *Science* 145, 1181–1185.
- Gerling**, E., **1942**. Age of the Earth according to radioactivity data. Presented at the Doklady (Proc Russian Acad Sci), pp. 259–261.
- Gervilla**, F., González Jiménez, J.M., Hidas, K., Marchesi, C., Piña, R., **2019**. Geology and metallogeny of the upper mantle rocks from the Serranía de Ronda. *Sociedad Española de Mineralogía*.
- Goldschmidt**, V.M., **1937**. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *J. Chem. Soc. Resumed* 655–673.
- Goldschmidt**, V.M., **1929**. The distribution of the chemical elements. *Nature* 124, 15–17.
- 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.
- Grauch**, R.I., **1989**. Rare earth elements in metamorphic rocks. *Geochem. Mineral. Rare Earth Elem.* 147–167.
- Greber**, N.D., Dauphas, N., Bekker, A., Ptáček, M.P., Bindeman, I.N., Hofmann, A., **2017**. Titanium isotopic evidence for felsic crust and plate tectonics 3.5 billion years ago. *Science* 357, 1271–1274.
- Griffin**, W., Nikolic, N., O'Reilly, S.Y., Pearson, N., **2012**. Coupling, decoupling and metasomatism: Evolution of crust–mantle relationships beneath NW Spitsbergen. *Lithos* 149, 115–135.

H

-
- Hacker**, B.R., Kelemen, P.B., Behn, M.D., **2015**. Continental Lower Crust. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 43, 167–205.
- Hacker**, B.R., Kelemen, P.B., Behn, M.D., **2011**. Differentiation of the continental crust by relamination. *Earth Planet. Sci. Lett.* 307, 501–516.
- Halliday**, A.N., **2004**. Mixing, volatile loss and compositional change during impact-driven accretion of the Earth. *Nature* 427, 505–509.
- Hamelin**, B., Allègre, C.J., **1985**. Large-scale regional units in the depleted upper mantle revealed by an isotope study of the South-West Indian Ridge. *Nature* 315, 196.
- Hammouda**, T., Pichavant, M., Chaussidon, M., **1996**. Isotopic equilibration during partial melting: an experimental test of the behaviour of Sr. *Earth Planet. Sci. Lett.* 144, 109–121.
- Hanan**, B., Graham, D., **1996**. Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes. *Science* 272, 991–995.
- Hanson**, G.N., **1978**. The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. *Trace Elem. Igneous Petrol.* 38, 26–43.
- Harper Jr**, C.L., Jacobsen, S.B., **1992**. Evidence from coupled ^{147}Sm – ^{143}Nd and ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics for very early (4.5-Gyr) differentiation of the Earth's mantle. *Nature* 360, 728.
- Hart**, S.R., Hauri, E.H., Oschmann, L.A., Whitehead, J.A., **1992**. Mantle Plumes and Entrainment: Isotopic Evidence. *Science* 256, 517–520.
- Hart**, S.R., **1988**. Heterogeneous mantle domains: signatures, genesis and mixing chronologies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 273–296.
- Hart**, S.R., **1984**. A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature* 309, 753.
- Hart**, S.R., **1971**. K, Rb, Cs, Sr and Ba Contents and Sr Isotope Ratios of Ocean Floor Basalts. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 268, 573–587.
- Hasenstab**, E., Tusch, J., Schnabel, C., Marien, C.S., Van Kranendonk, M.J., Smithies, H., Howard, H., Maier, W.D., Münker, C., **2020**. Evolution of the early to late Archean mantle from Hf–Nd–Ce isotope systematics in basalts and komatiites from the Pilbara Craton. *Earth Planet. Sci. Lett.* 116627.
- 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.
- Hawkesworth**, C.J., Dhuime, B., Pietranik, A.B., Cawood, P.A., Kemp, A.I.S., Storey, C.D., **2010**. The generation and evolution of the continental crust. *J. Geol. Soc.* 167, 229–248.

- Hayashi, T., Tanimizu, M., Tanaka, T., 2004.** Origin of negative Ce anomalies in Barberton sedimentary rocks, deduced from La–Ce and Sm–Nd isotope systematics. *Precambrian Res.* 135, 345–357.
- Hedge, C., Walthall, F., 1963.** Radiogenic strontium-87 as an index of geologic processes. *Science* 140, 1214–1217.
- Hirschmann, M.M., Stolper, E.M., 1996.** A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the “garnet signature” in MORB. *Contrib. Mineral. Petrol.* 124, 185–208.
- Hofmann, A.W., 1988.** Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 297–314.
- Hofmann, A.W., Jochum, K.P., Seufert, M., White, W.M., 1986.** Nb and Pb in oceanic basalts: new constraints on mantle evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 79, 33–45.
- Hofmann, A.W., White, W.M., 1982.** Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 57, 421–436.
- Hofmann, A.W., Hart, S., 1978.** An assessment of local and regional isotopic equilibrium in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 38, 44–62.
- Hole, M.J., Saunders, A.D., Marriner, G.F., Tarney, J., 1984.** Subduction of pelagic sediments: implications for the origin of Ce-anomalous basalts from the Mariana Islands. *J. Geol. Soc.* 141, 453.
- Holland, H.D., 2002.** Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3811–3826.
- Honda, M., Umemoto, S., Arnold, J.R., 1961.** Radioactive species produced by cosmic rays in Bruderheim and other stone meteorites. *J. Geophys. Res.* 1896–1977 66, 3541–3546.
- Horan, M.F., Carlson, R.W., Walker, R.J., Jackson, M., Garçon, M., Norman, M., 2018.** Tracking Hadean processes in modern basalts with ¹⁴²Neodymium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 484, 184–191.
- Huang, J., Zhao, D., 2006.** High-resolution mantle tomography of China and surrounding regions. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 111.
- Huang, S., Tschauner, O., Yang, S., Humayun, M., Liu, W., Gilbert Corder, S.N., Bechtel, H.A., Tischler, J., 2020.** HIMU geochemical signature originating from the transition zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* 542, 116323.
- Huang, S., Jacobsen, S.B., Mukhopadhyay, S., 2013.** ¹⁴⁷Sm–¹⁴³Nd systematics of Earth are inconsistent with a superchondritic Sm/Nd ratio. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 4929–4934.
- Iizuka, T., Horie, K., Komiya, T., Maruyama, S., Hirata, T., Hidaka, H., Windley, B.F., 2006.** 4.2 Ga zircon xenocryst in an Acasta gneiss from northwestern Canada: Evidence for early continental crust. *Geology* 34, 245–248.

I–J

- Ionov, D.A., Doucet, L.S., Carlson, R.W., Golovin, A.V., Korsakov, A.V., 2015b.** Post-Archean formation of the lithospheric mantle in the central Siberian craton: Re–Os and PGE study of peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 165, 466–483.
- Ionov, D.A., Carlson, R.W., Doucet, L.S., Golovin, A.V., Oleinikov, O.B., 2015a.** The age and history of the lithospheric mantle of the Siberian craton: Re–Os and PGE study of peridotite xenoliths from the Obnazhennaya kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 428, 108–119.
- Ionov, D.A., Doucet, L.S., Ashchepkov, I.V., 2010.** Composition of the lithospheric mantle in the Siberian craton: new constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East kimberlite. *J. Petrol.* 51, 2177–2210.
- Israel, C., Boyet, M., Doucelance, R., Bonnard, P., Frossard, P., Auclair, D., Bouvier, A., 2020.** Formation of the Ce–Nd mantle array: Crustal extraction vs. recycling by subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 530, 115941.
- Jackson, M.G., Becker, T.W., Konter, J.G., 2018.** Evidence for a deep mantle source for EM and HIMU domains from integrated geochemical and geophysical constraints. *Earth Planet. Sci. Lett.* 484, 154–167.
- Jackson, M.G., Becker, T.W., Konter, J.G., 2018.** Geochemistry and distribution of recycled domains in the mantle inferred from Nd and Pb isotopes in oceanic hot spots: implications for storage in the Large Low Shear Wave Velocity Provinces. *Geochim. Geophys. Geosystems* 19, 3496–3519.

- Jackson, M.G., Jellinek, A.M., 2013.** Major and trace element composition of the high $^3\text{He}/^4\text{He}$ mantle: Implications for the composition of a nonchondritic Earth. *Geochem. Geophys. Geosystems* 14, 2954–2976.
- Jackson, M.G., Carlson, R.W., 2012.** Homogeneous superchondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in the mid-ocean ridge basalt and ocean island basalt mantle. *Geochem. Geophys. Geosystems* 13.
- Jackson, M.G., Carlson, R.W., 2011.** An ancient recipe for flood-basalt genesis. *Nature* 476, 316–319.
- 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, 853–856.
- Jackson, M.G., Hart, S.R., Koppers, A.A.P., Staudigel, H., Konter, J., Blusztajn, J., Kurz, M., Russell, J.A., 2007.** The return of subducted continental crust in Samoan lavas. *Nature* 448, 684.
- Jackson, Matthew G., Kurz, M.D., Hart, S.R., Workman, R.K., 2007.** New Samoan lavas from Ofu Island reveal a hemispherically heterogeneous high $^3\text{He}/^4\text{He}$ mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 264, 360–374.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1979.** The mean age of mantle and crustal reservoirs. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 84, 7411–7427.
- Jacobsen, S.B., 1988.** Isotopic and chemical constraints on mantle-crust evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1341–1350.
- Javoy, M., 1995.** The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophys. Res. Lett.* 22, 2219–2222.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., Jaupart, C., 2010.** The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* 293, 259–268.
- 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. *Geostand. Geoanalytical Res.* 40, 333–350. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x>
- Johnson, M.C., Plank, T., 2000.** Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochem. Geophys. Geosystems* 1.
- Jweda, J., Bolge, L., Class, C., Goldstein, S.L., 2016.** High precision Sr-Nd-Hf-Pb isotopic compositions of USGS reference material BCR-2. *Geostand. Geoanalytical Res.* 40, 101–115.

K

-
- Kargel, J., Lewis, J., 1993.** The composition and early evolution of Earth. *Icarus* 105, 1–25.
- Kelvin, 1899.** The age of the earth as an abode fitted for life. *Science* 704–711.
- Kinny, P., Griffin, B., Heaman, L., Brakhfogel, F., Spetsius, Z., 1997.** SHRIMP U-Pb ages of perovskite from Yakutian kimberlites. *Geol. Geofiz.* 38, 91–99.
- Klein, E.M., Langmuir, C.H., 1987.** Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 92, 8089–8115.
- Kleine, T., Münker, C., Mezger, K., Palme, H., 2002.** Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf–W chronometry. *Nature* 418, 952–955.
- Kogiso, T., Tatsumi, Y., Nakano, S., 1997.** Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148, 193–205.
- Konter, J.G., Becker, T.W., 2012.** Shallow lithospheric contribution to mantle plumes revealed by integrating seismic and geochemical data. *Geochem. Geophys. Geosystems* 13.
- Koppers, A.A., Staudigel, H., Duncan, R.A., 2003.** High-resolution $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the oldest oceanic basement basalts in the western Pacific basin. *Geochem. Geophys. Geosystems* 4.
- Koreshkova, M.Yu., Downes, H., Levsky, L.K., Vladykin, N.V., 2011.** Petrology and Geochemistry of Granulite Xenoliths from Udachnaya and Komsomolskaya Kimberlite Pipes, Siberia. *J. Petrol.* 52, 1857–1885.
- Koreshkova, M.Yu., Downes, H., Nikitina, L.P., Vladykin, N.V., Larionov, A.N., Sergeev, S.A., 2009.** Trace element and age characteristics of zircons in granulite xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe, Siberia. *Precambrian Res.* 168, 197–212.
- Krot, A.N., Keil, K., Scott, E.R.D., Goodrich, C.A., Weisberg, M.K., 2014.** Classification of meteorites and their genetic relationships, in: *meteorites and cosmochemical processes*. pp. 1–63.
- Kurz, M.D., Jenkins, W.J., Hart, S.R., Clague, D., 1983.** Helium isotopic variations in volcanic rocks from Loihi Seamount and the Island of Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.* 66, 388–406.

Kusiak, M.A., Whitehouse, M.J., Wilde, S.A., Dunkley, D.J., Menneken, M., Nemchin, A.A., Clark, C., 2013. Changes in zircon chemistry during Archean UHT metamorphism in the Napier Complex, Antarctica. *Am. J. Sci.* 313, 933–967.

L

-
- Larsen, I.J., Montgomery, D.R., Greenberg, H.M., 2014.** The contribution of mountains to global denudation. *Geology* 42, 527–530.
- Le Douaran, S., Francheteau, J., 1981.** Axial depth anomalies from 10 to 50° north along the Mid-Atlantic Ridge: correlation with other mantle properties. *Earth Planet. Sci. Lett.* 54, 29–47.
- Le Fèvre, B., Pin, C., 2005.** A straightforward separation scheme for concomitant Lu–Hf and Sm–Nd isotope ratio and isotope dilution analysis. *Anal. Chim. Acta* 543, 209–221.
- Le Roex, A.P., Cliff, R.A., Adair, B.J.I., 1990.** Tristan da Cunha, South Atlantic: Geochemistry and Petrogenesis of a Basanite-Phonolite Lava Series. *J. Petrol.* 31, 779–812.
- Lee, S.-G., Asahara, Y., Tanaka, T., Kim, N.H., Kim, K.H., Yi, K., Masuda, A., Song, Y.S., 2010.** La–Ce and Sm–Nd isotopic systematics of early Proterozoic leucogranite with tetrad REE pattern. *Chem. Geol.* 276, 360–373.
- Lee, S.-G., Masuda, A., Shimizu, H., Song, Y.-S., 2001.** Crustal evolution history of Korean Peninsula in East Asia: The significance of Nd, Ce isotopic and REE data from the Korean Precambrian gneisses. *Geochim. J.* 35, 175–187.
- Leyreloup, A., Dupuy, C., Andriambololona, R., 1977.** Catazonal xenoliths in French Neogene volcanic rocks: constitution of the lower crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 283–300.
- Liu, C.-Q., Masuda, A., Xie, G.-H., 1992.** Isotope and trace-element geochemistry of alkali basalts and associated megacrysts from the Huangyishan volcano, Kuandian, Liaoning, NE China. *Chem. Geol.* 97, 219–231.
- Liu, C.-Q., Shimizu, H., Nakai, S., Xie, G.-H., Masuda, A., 1990.** Isotopic and trace element studies for Cenozoic volcanic rocks from western China: implication for a crust-like enriched component in the mantle. *Geochim. J.* 24, 327–342.
- Liu, D., Wilde, S.A., Wan, Y., Wu, J., Zhou, H., Dong, C., Yin, X., 2008.** New U–Pb and Hf isotopic data confirm Anshan as the oldest preserved segment of the North China Craton. *Am. J. Sci.* 308, 200–231.
- Liu, Y., Masuda, A., Inoue, M., 2000.** Measurement of isotopes of light rare Earth elements in the form of oxide ions: a new development in thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* 72, 3001–3005.
- Lodders, K., 2003.** Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* 591, 1220.
- Lodders, K., 2000.** An oxygen isotope mixing model for the accretion and composition of rocky planets. *Space Sci. Rev.* 92, 341–354.
- 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.

M

-
- Makishima, A., Masuda, A., 1994.** Ce isotope ratios of N-type MORB. *Chem. Geol.* 118, 1–8.
- Makishima, A., Masuda, A., 1993.** Primordial Ce isotopic composition of the solar system. *Chem. Geol.* 106, 197–205.
- Makishima, A., Nakamura, E., Akimoto, S., Campbell, I.H., Hill, R.I., 1993.** New constraints on the ¹³⁸La β-decay constant based on a geochronological study of granites from the Yilgarn Block, Western Australia. *Chem. Geol.* 104, 293–300.
- Makishima, A., Nakamura, E., 1991.** Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 94, 1–11.
- Makishima, A., Shimizu, H., Masuda, A., 1987.** Precise measurement of cerium and lanthanum isotope ratios. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 35, 64–72.
- Masuda, A., Shimizu, H., Nakai, S., Makishima, A., Lahti, S., 1988.** ¹³⁸La β-decay constant estimated from geochronological studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 316–322.
- Masuda, A., Nakai, S., 1983.** An examination of geochronological utility of electron capture decay of La-138. *Geochim. J.* 17, 313–314.

- Masuda, A., Nagasawa, S., 1975.** Rocks with negative cerium anomalies, dredged from Shatsky Rise. *Geochem. J.* 9, 227–233.
- McDonough, W., 2014.** 3.16 Compositional model for the Earth's core ; Karl K Turekian, Heinrich D. Holland, *Treatise on Geochemistry*.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995.** The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253.
- McKenzie, D., O'Nions, R.K., 1991.** Partial melt distributions from inversion of rare Earth element concentrations. *J. Petrol.* 32, 1021–1091.
- McKenzie, D., 1985.** The extraction of magma from the crust and mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 74, 81–91.
- Mehnert, K., 1975.** The Ivrea Zone, a model of the deep crust. *N Jb Miner. Abh* 125, 156–199.
- Meija, J., Coplen, T.B., Berglund, M., Brand, W.A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N.E., Irrgeher, J., Loss, R.D., Walczyk, T., Prohaska, T., 2016.** Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 88.
- Menzies, M., Murthy, V.R., 1980.** Nd and Sr isotope geochemistry of hydrous mantle nodules and their host alkali basalts: implications for local heterogeneities in metasomatically veined mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 46, 323–334.
- Minami, M., Shimizu, H., Masuda, A., Adachi, M., 1995.** Two Archean Sm-Nd ages of 3.2 and 2.5 Ga for the Marble Bar Chert, Warrawoona Group, Pilbara Block, Western Australia. *Geochem. J.* 29, 347–362.
- Monteux, J., Andrault, D., Samuel, H., 2016.** On the cooling of a deep terrestrial magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 448, 140–149.
- Moyen, J.-F., Paquette, J.-L., Ionov, D., Gannoun, A., Korsakov, A., Golovin, A., Moine, B., 2017.** Paleoproterozoic rejuvenation and replacement of Archaean lithosphere: Evidence from zircon U–Pb dating and Hf isotopes in crustal xenoliths at Udachnaya, Siberian craton. *Earth Planet. Sci. Lett.* 457, 149–159.
- Moyen, J.-F., Martin, H., 2012.** Forty years of TTG research. *Lithos* 148, 312–336.
- Müller, R.D., Sdrolias, M., Gaina, C., Roest, W.R., 2008.** Age, spreading rates, and spreading asymmetry of the world's ocean crust. *Geochem. Geophys. Geosystems* 9.
- Mundl, A., Touboul, M., Jackson, M.G., Day, J.M.D., Kurz, M.D., Lekic, V., Helz, R.T., Walker, R.J., 2017.** Tungsten-182 heterogeneity in modern ocean island basalts. *Science* 356, 66–69.
- Mundl-Petermeier, A., Walker, R., Fischer, R., Lekic, V., Jackson, M., Kurz, M., 2020.** Anomalous ^{182}W in high $^3\text{He}/^4\text{He}$ ocean island basalts: Fingerprints of Earth's core? *Geochim. Cosmochim. Acta* 271, 194–211.
- Münker, C., Weyer, S., Scherer, E., Mezger, K., 2001.** Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. *Geochem. Geophys. Geosystems* 2.
- Murphy, D.T., Brandon, A.D., Debaille, V., Burgess, R., Ballentine, C., 2010.** In search of a hidden long-term isolated sub-chondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ reservoir in the deep mantle: implications for the Nd isotope systematics of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 738–750.

N-O

-
- Nakai, S., Shimizu, H., Masuda, A., 1986.** A new geochronometer using lanthanum-138. *Nature* 320, 433–435.
- Nakamura, N., Tatsumoto, M., Ludwig, K.R., 1984.** Applicability of La-Ce systematics to planetary samples. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 89, B438–B444.
- Nicolas, A., Hirn, A., Nicolich, R., Polino, R., 1990.** Lithospheric wedging in the western Alps inferred from the ECORS-CROP traverse. *Geology* 18, 587–590.
- Norman, E.B., Nelson, M.A., 1983.** Half-life and decay scheme of La 138. *Phys. Rev. C* 27, 1321–1324.
- Norman, E.B., Nelson, M.A., 1983.** On the half life of ^{138}La . *Nature* 306, 503.
- Nutman, A.P., Bennett, V.C., Friend, C.R., Hidaka, H., Yi, K., Lee, S.R., Kamiichi, T., 2013.** The Itsaq Gneiss Complex of Greenland: Episodic 3900 to 3660 Ma juvenile crust formation and recycling in the 3660 to 3600 Ma Isukasian orogeny. *Am. J. Sci.* 313, 877–911.
- O'hara, M., 1985.** Importance of the 'shape' of the melting regime during partial melting of the mantle. *Nature* 314, 58–62.
- Ohno, T., Hirata, T., 2013.** Determination of Mass-Dependent Isotopic Fractionation of Cerium and Neodymium in Geochemical Samples by MC-ICPMS. *Anal. Sci.* 29, 47–53.

- O'Neil, J., Boyet, M., Carlson, R.W., Paquette, J.-L., 2013.** Half a billion years of reworking of Hadean mafic crust to produce the Nuvvuagittuq Eoarchean felsic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 379, 13–25.
- O'Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008.** Neodymium-142 Evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* 321, 1828–1831.
- O'Neill, H.St.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.
- O'Nions, R., Evensen, N., Hamilton, P., 1979.** Geochemical modeling of mantle differentiation and crustal growth. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 84, 6091–6101.
- O'Nions, R., Hamilton, P., Evensen, N., 1977.** Variations in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 34, 13–22.

P-Q

-
- Palme, H., O'Neill, H.St.C., 2014.** Cosmochemical estimates of mantle composition, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–39.
- Palme, H., 2001.** Chemical and isotopic heterogeneity in protosolar matter. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 359, 2061–2075.
- Paquette, J.-L., Barbosa, J., Rohais, S., Cruz, S., Goncalves, P., Peucat, J.-J., Leal, A., Santos-Pinto, M., Martin, H., 2015.** The geological roots of South America: 4.1 Ga and 3.7 Ga zircon crystals discovered in NE Brazil and NW Argentina. *Precambrian Res.* 271, 49–55.
- Patterson, C., 1956.** Age of meteorites and the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 230–237.
- Patterson, C., 1953.** The isotopic composition of meteoric, basaltic and oceanic leads, and the age of the Earth. Presented at the Proceedings of the Conference on Nuclear Processes in Geologic Settings, Williams Bay, Wisconsin, pp. 36–40.
- Peppard, D.F., Mason, G.W., Lewey, S., 1969.** A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2271–2272.
- Peppard, D.F., Mason, G.W., Maier, J.L., Driscoll, W.J., 1957.** Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4, 334–343.
- Peters, B.J., Carlson, R.W., Day, J.M.D., Horan, M.F., 2018.** Hadean silicate differentiation preserved by anomalous $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in the Réunion hotspot source. *Nature* 555, 89–93.
- Pin, C., Gannoun, A., Dupont, A., 2014.** Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS. *J. Anal. Spectrom.* 29, 1858–1870.
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C., Poitrasson, F., 1994.** Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* 298, 209–217.
- Plank, T., 2014.** The chemical composition of subducting sediments. *Treatise Geochem.* 4, 607–629.
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1998.** The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* 145, 325–394. [htt](#)
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1992.** Effects of the melting regime on the composition of the oceanic crust. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 97, 19749–19770. [h](#)
- Poupinet, G., Shapiro, N.M., 2009.** Worldwide distribution of ages of the continental lithosphere derived from a global seismic tomographic model. *Lithos* 109, 125–130.
- Qin, L., Carlson, R.W., Alexander, C.M.O., 2011.** Correlated nucleosynthetic isotopic variability in Cr, Sr, Ba, Sm, Nd and Hf in Murchison and QUE 97008. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7806–7828.

R

-
- Rankama, K., 1955.** Isotope geology. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar.* 77, 635–636.
- Rehkämper, M., Gärtner, M., Galer, S.J.G., Goldstein, S.L., 1996.** Separation of Ce from other rare-earth elements with application to Sm-Nd and La-Ce chronometry. *Chem. Geol.* 129, 201–208.
- Rehkämper, M., Halliday, A.N., 1998.** Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination. *Int. J. Mass Spectrom.* 181, 123–133.

- Reimink, J.R., Chacko, T., Stern, R.A., Heaman, L.M., 2016.** The birth of a cratonic nucleus: Lithogeochemical evolution of the 4.02–2.94Ga Acasta Gneiss Complex. *Precambrian Res.* 281, 453–472.
- Reimink, J.R., Davies, J.H.F.L., Chacko, T., Stern, R.A., Heaman, L.M., Sarkar, C., Schaltegger, U., Creaser, R.A., Pearson, D.G., 2016.** No evidence for Hadean continental crust within Earth's oldest evolved rock unit. *Nat. Geosci.* 9, 777–780.
- Richard, P., Shimizu, N., Allègre, C.J., 1976.** $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 269–278.
- Ritsema, J., Deuss, A., van Heijst, H.J., Woodhouse, J.H., 2011.** S40RTS: a degree-40 shear-velocity model for the mantle from new Rayleigh wave dispersion, teleseismic traveltime and normal-mode splitting function measurements. *Geophys. J. Int.* 184, 1223–1236.
- Rizo, H., Andraut, D., Bennett, N., Humayun, M., Brandon, A., Vlastélic, I., Moine, B., Poirier, A., Bouhifd, M.A., Murphy, D., 2019.** ^{182}W evidence for core-mantle interaction in the source of mantle plumes. *Geochem Perspect Lett* 11, 6–11.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., O'Neil, J., Rosing, M.T., Paquette, J.-L., 2012.** The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archaean rocks. *Nature* 491, 96–100.
- Rubin, A.E., Huber, H., Wasson, J.T., 2009.** Possible impact-induced refractory-lithophile fractionations in EL chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1523–1537.
- Rubin, K., Smith, M., Bergmanis, E., Perfit, M., Sinton, J., Batiza, R., 2001.** Geochemical heterogeneity within mid-ocean ridge lava flows: insights into eruption, emplacement and global variations in magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 188, 349–367.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2014.** Composition of the Continental Crust, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–51.
- 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.
- Rudnick, R.L., Fountain, D.M., 1995.** Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. *Rev. Geophys.* 33, 267–309.
- Rudnick, R.L., 1995.** Making continental crust. *Nature* 378, 571–578.
- Rudnick, R.L., 1992.** Xenoliths—samples of the lower continental crust. *Cont. Low. Crust* 23, 269–316.
- Rudnick, R.L., Presper, T., 1990.** Geochemistry of intermediate/- to high-pressure granulites, in: Vielzeuf, D., Vidal, Ph. (Eds.), *Granulites and crustal evolution*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 523–550.
- Russell, H.N., 1921.** A superior limit to the age of the Earth's crust. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* 99, 84–86.

S

-
- Salters, V.J.M., Mallick, S., Hart, S.R., Langmuir, C.E., Stracke, A., 2011.** Domains of depleted mantle: New evidence from hafnium and neodymium isotopes. *Geochem. Geophys. Geosystems* 12.
- Salters, V.J.M., Stracke, A., 2004.** Composition of the depleted mantle. *Geochem. Geophys. Geosystems* 5.
- Salters, V.J.M., White, W.M., 1998.** Hf isotope constraints on mantle evolution. *Chem. Geol.* 145, 447–460.
- Sato, J., Hirose, T., 1981.** Half-life of ^{138}La . *Radiochem. Radioanal. Lett.* 46, 145–152.
- Scherer, E.E., Cameron, K.L., Johnson, C.M., Beard, B.L., Barovich, K.M., Collerson, K.D., 1997.** Lu-Hf geochronology applied to dating Cenozoic events affecting lower crustal xenoliths from Kilbourne Hole, New Mexico. *Chem. Geol.* 142, 63–78.
- Schilling, J.-G., 1973.** Iceland Mantle Plume: Geochemical Study of Reykjanes Ridge. *Nature* 242, 565–571.
- Schmid, S., Zingg, A., Handy, M., 1987.** The kinematics of movements along the Insubric Line and the emplacement of the Ivrea Zone. *Tectonophysics* 135, 47–66.
- Schnabel, C., Münker, C., Strub, E., 2017.** La–Ce isotope measurements by multicollector-ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* 32, 2360–2370.
- Schreiber, H.D., Lauer, H.V., Thanyasiri, T., 1980.** The redox state of cerium in basaltic magmas: an experimental study of iron-cerium interactions in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1599–1612.
- Shatsky, V.S., Wang, Q., Skuzovatov, S.Yu., Ragozin, A.L., 2019.** The crust-mantle evolution of the Anabar tectonic province in the Siberian Craton: Coupled or decoupled? *Precambrian Res.* 332, 105388.

- Shatsky, V.S., Malkovets, V.G., Belousova, E.A., Tretiakova, I.G., Griffin, W.L., Ragozin, A.L., Wang, Q., Gibsher, A.A., O'Reilly, S.Y., 2018.** Multi-stage modification of Paleoarchean crust beneath the Anabar tectonic province (Siberian craton). *Precambrian Res.* 305, 125–144.
- Shatsky, V., Zedgenizov, D., Ragozin, A., Mityukhin, S., Sobolev, N., 2005.** Evidence for metasomatic formation of diamond in eclogite xenolith from the Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia). Presented at the Doklady earth sciences, Pleiades Publishing, Ltd.(Плеядес Паблишинг, Лтд), pp. 587–590.
- Shaw, D.M., Dostal, J., Keays, R.R., 1976.** Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 73–83.
- Shaw, D.M., Reilly, G., Muysson, J., Pattenden, G., Campbell, F., 1967.** An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian Shield. *Can. J. Earth Sci.* 4, 829–853.
- Shimizu, H., Lee, S.-G., Masuda, A., Adachi, M., 1996.** Geochemistry of Nd and Ce isotopes and REE abundances in Precambrian orthogneiss clasts from the Kamiasso conglomerate, central Japan. *Geochem. J.* 30, 57–69.
- Shimizu, H., Tachikawa, K., Masuda, A., Nozaki, Y., 1994.** Cerium and neodymium isotope ratios and REE patterns in seawater from the North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 323–333.
- Shimizu, H., Sawatari, H., Kawata, Y., Dunkley, P.N., Masuda, A., 1992.** Ce and Nd isotope geochemistry on island arc volcanic rocks with negative Ce anomaly: existence of sources with concave REE patterns in the mantle beneath the Solomon and Bonin island arcs. *Contrib. Mineral. Petrol.* 110, 242–252.
- Shimizu, H., Amano, M., Masuda, A., 1991.** La-Ce and Sm-Nd systematics of siliceous sedimentary rocks: A clue to marine environment in their deposition. *Geology* 19, 369.
- Shimizu, H., Umemoto, N., Masuda, A., Appel, P.W.U., 1990.** Sources of iron-formations in the archaean isua and malene supracrustals, West Greenland: Evidence from La-Ce and sm-nd isotopic data and REE abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1147–1154.
- Shimizu, Hiroshi, Amakawa, H., Sawatari, H., Masuda, A., 1990.** Estimation of light rare earth element patterns in original sources for rocks from their Ce and Nd isotopic ratios. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 38, 107–113.
- Shimizu, H., Mori, K., Masuda, A., 1989.** REE, Ba, and Sr abundances and Sr, Nd, and Ce isotopic ratios in Hole 504B basalts, ODP Leg 111, Costa Rica Rift. Presented at the Becker, K., Sakai, H., et al., *Proc. ODP, Sci. Results*, pp. 77–83.
- Shimizu, H., Nakai, S., Tasaki, S., Masuda, A., Bridgwater, D., Nutman, A., Baadsgaard, H., 1988.** Geochemistry of Ce and Nd isotopes and REE abundances in the Amitsoq gneisses, West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 91, 159–169.
- Shimizu, H., Makishima, A., Nakai, S., Masuda, A., 1986.** ^{138}La - ^{138}Ce geochronology of an Amitsoq gneiss, Greenland, and a Mustikkamaki pegmatite, Finland. *Terra Cogn.* 6, 145.
- 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>
- Shimojo, M., Yamamoto, S., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Aoki, K., Aoki, S., Koshida, K., 2016.** Occurrence and geochronology of the Eoarchean, ~ 3.9 Ga, Iqaluk Gneiss in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: evidence for the oldest supracrustal rocks in the world. *Precambrian Res.* 278, 218–243.
- Söderlund, U., Patchett, P.J., Vervoort, J.D., Isachsen, C.E., 2004.** The ^{176}Lu decay constant determined by Lu–Hf and U–Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 311–324.
- Solov'eva, L., Egorov, K., Gornova, M., Smirnova, E., 2004.** REE and HFSE distribution in rocks and minerals from granular peridotite xenoliths in the Udachnaya kimberlite pipe. Presented at the Doklady earth sciences, Pleiades Publishing, Ltd.(Плеядес Паблишинг, Лтд), pp. 456–460.
- Stacey, J., Kramers, J.D., 1975.** Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 26, 207–221.
- Staudigel, H., Park, K.-H., Pringle, M., Rubenstone, J., Smith, W., Zindler, A., 1991.** The longevity of the South Pacific isotopic and thermal anomaly. *Earth Planet. Sci. Lett.* 102, 24–44.
- Stracke, A., Genske, F., Berndt, J., Koornneef, J.M., 2019.** Ubiquitous ultra-depleted domains in Earth's mantle. *Nat. Geosci.* 12, 851–855.
- Stracke, A., 2012.** Earth's heterogeneous mantle: A product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chem. Geol.* 330–331, 274–299.

- Stracke, A.,** Snow, J.E., Hellebrand, E., von der Handt, A., Bourdon, B., Birbaum, K., Günther, D., **2011.** Abyssal peridotite Hf isotopes identify extreme mantle depletion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 308, 359–368.
- Stracke, A.,** Hofmann, A.W., Hart, S.R., **2005.** FOZO, HIMU, and the rest of the mantle zoo. *Geochem. Geophys. Geosystems* 6.
- Stracke, A.,** Zindler, A., Salters, V.J.M., McKenzie, D., Blichert-Toft, J., Albarède, F., Grönvold, K., **2003.** Theistareykir revisited. *Geochem. Geophys. Geosystems* 4.
- Sun, S.-s.,** McDonough, W.F., **1989.** Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 42, 313–345.
- Sun, S.-S.,** **1980.** Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 297, 409–445.

T

-
- Tanaka, M.,** Shimizu, H., Nozaki, Y., Ikeuchi, Y., Masuda, A., **1990.** $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in seawater samples. *Geochem. J.* 24, 309–314.
- Tanaka, T.,** Shimizu, H., Kawata, Y., Masuda, A., **1988.** Mantle and crustal Ce/Nd isotope systematics. *Nature* 333, 404.
- 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>
- Tanaka, T.,** Masuda, A., **1982.** The La–Ce geochronometer: a new dating method. *Nature* 300, 515–518. <https://doi.org/10.1038/300515a0>
- Tang, M.,** Chen, K., Rudnick, R.L., **2016.** Archean upper crust transition from mafic to felsic marks the onset of plate tectonics. *Science* 351, 372–375. <https://doi.org/10.1126/science.aad5513>
- Tanimizu, M.,** Hayashi, T., Tanaka, T., **2004.** Development of Ce Isotope Analysis for Cosmochemistry Using the Dynamic Multicollector Technique. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 52, 177–181. <https://doi.org/10.5702/massspec.52.177>
- Tanimizu, M.,** Tanaka, T., **2002a.** Coupled Ce–Nd isotope systematics and rare earth elements differentiation of the moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 4007–4014. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00961-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00961-4)
- Tanimizu, M.,** Tanaka, T., **2002b.** Ce–Nd–Sr Isotope Systematics of Eucrites and Lunar Rocks, in: *Origin of Elements in the Solar System*. Springer, pp. 555–572.
- 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>
- Tatsumoto, M.,** **1966.** Genetic Relations of Oceanic Basalts as Indicated by Lead Isotopes. *Science* 153, 1094–1101.
- Tatsumoto, M.,** Hedge, C.E., Engel, A.E.J., **1965.** Potassium, Rubidium, Strontium, Thorium, Uranium, and the Ratio of Strontium-87 to Strontium-86 in Oceanic Tholeiitic Basalt. *Science* 150, 886–888.
- Taylor, S.R.,** McLennan, S.M., **1995.** The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* 33, 241.
- Taylor, S.R.,** McLennan, S.M., **1985.** The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Scientific Pub., Palo Alto, CA, United States.
- Tazoe, H.,** Obata, H., and Gamo, T. (2011), Coupled isotopic systematics of surface cerium and neodymium in the Pacific Ocean, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 12, Q04004.
- 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.
- Todt, W.,** Cliff, R., Hanser, A., Hofmann, A., **1996.** Evaluation of a ^{202}Pb – ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis. *GMS* 95, 429–437.

U–V

-
- Umemoto, S.,** **1962.** Isotopic composition of barium and cerium in stone meteorites. *J. Geophys. Res.* 67, 375–379.
- Valley, J.W.,** Cavosie, A.J., Ushikubo, T., Reinhard, D.A., Lawrence, D.F., Larson, D.J., Clifton, P.H., Kelly, T.F., Wilde, S.A., Moser, D.E., **2014.** Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography. *Nat. Geosci.* 7, 219–223.

- 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.
- Vervoort, J.D., Blichert-Toft, J., 1999.** Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 533–556.
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Blichert-Toft, J., Albarède, F., 1999.** Relationships between Lu–Hf and Sm–Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 168, 79–99.
- Voice, P.J., Kowalewski, M., Eriksson, K.A., 2011.** Quantifying the timing and rate of crustal evolution: global compilation of radiometrically dated detrital zircon grains. *J. Geol.* 119, 109–126.
- Voshage, H., Hofmann, A., Mazzucchelli, M., Rivalenti, G., Sinigoi, S., Raczek, I., Demarchi, G., 1990.** Isotopic evidence from the Ivrea Zone for a hybrid lower crust formed by magmatic underplating. *Nature* 347, 731.

W

- 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, 93–100.
- Wasserburg, G., MacDonald, G.J., Hoyle, F., Fowler, W.A., 1964.** Relative contributions of uranium, thorium, and potassium to heat production in the Earth. *Science* 143, 465–467.
- Weaver, B.L., Tarney, J., 1984.** Empirical approach to estimating the composition of the continental crust. *Nature* 310, 575–577.
- Weis, D., Garcia, M.O., Rhodes, J.M., Jellinek, M., Scoates, J.S., 2011.** Role of the deep mantle in generating the compositional asymmetry of the Hawaiian mantle plume. *Nat. Geosci.* 4, 831–838.
- White, W.M., 2015.** Isotope geochemistry. John Wiley & Sons.
- White, W.M., 2015.** Isotopes, DUPAL, LLSVPs, and Anekantavada. *Chem. Geol.* 419, 10–28.
- White, W.M., Klein, E.M., 2014.** Composition of the Oceanic Crust, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 457–496.
- White, W.M., Hofmann, A.W., 1982.** Sr and Nd isotope geochemistry of oceanic basalts and mantle evolution. *Nature* 296, 821–825.
- Widom, E., Carlson, R.W., Gill, J.B., Schmincke, H.-U., 1997.** Th–Sr–Nd–Pb isotope and trace element evidence for the origin of the São Miguel, Azores, enriched mantle source. *Chem. Geol.* 140, 49–68.
- Willbold, M., 2007.** Determination of Ce isotopes by TIMS and MC-ICPMS and initiation of a new, homogeneous Ce isotopic reference material. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 1364–1372.
- Willbold, M., Stracke, A., 2010.** Formation of enriched mantle components by recycling of upper and lower continental crust. *Chem. Geol.* 276, 188–197.
- Willbold, M., Stracke, A., 2006.** Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochem. Geophys. Geosystems* 7, Q04004.
- Willig, M., Stracke, A., Beier, C., Salters, V.J.M., 2020.** Constraints on mantle evolution from Ce–Nd–Hf isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 272, 36–53.
- 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.
- Willig, M., Stracke, A., 2018.** Accurate and precise measurement of Ce isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *Chem. Geol.* 476, 119–129.
- Wise, S., Waters, R., 2007.** Certificate of analysis standard reference material® 987 Strontium Carbonate (Isotopic Standard). NIST Natl. Inst. Stand. Technol.
- Wohlbers, A., Wood, B.J., 2017.** Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 205, 226–244.
- Wohlbers, A., Wood, B.J., 2015.** A Mercury-like component of early Earth yields uranium in the core and high mantle ^{142}Nd . *Nature* 520, 337–340.
- Wood, B.J., Smythe, D.J., Harrison, T., 2019.** The condensation temperatures of the elements: a reappraisal. *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.* 104, 844–856.
- 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.
- Workman, R.K., Hart, S.R., Jackson, M.G., Regelous, M., Farley, K.A., Blusztajn, J., Kurz, M., Staudigel, H., 2004.** Recycled metasomatized lithosphere as the origin of the Enriched Mantle II (EM2) end-member: Evidence from the Samoan Volcanic Chain. *Geochem. Geophys. Geosystems* 5.

Wright, E., White, W.M., 1987. The origin of Samoa: new evidence from Sr, Nd, and Pb isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81, 151–162.

X-Y-Z

Xiao, Y.K., Liu, W.G., Zhou, Y.M., 1994. Precise measurement of the isotopic composition of cerium and its atomic weight. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 136, 181–189.

Yin, Q., Jacobsen, S., Yamashita, K., Blichert-Toft, J., Télouk, P., Albarede, F., 2002. A short timescale for terrestrial planet formation from Hf–W chronometry of meteorites. *Nature* 418, 949–952.

Yokoyama, T., Makishima, A., Nakamura, E., 1999. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chem. Geol.* 157, 175–187.

Zartman, R.E., Kempton, P.D., Paces, J.B., Downes, H., Williams, I.S., Dobosi, G., Futa, K., 2013. Lower-crustal xenoliths from Jurassic kimberlite diatremes, upper Michigan (USA): Evidence for Proterozoic orogenesis and plume magmatism in the lower crust of the southern Superior Province. *J. Petrol.* 54, 575–608.

Zhang, Y., Glass, R.S., Char, K., Pyun, J., 2019. Recent advances in the polymerization of elemental sulphur, inverse vulcanization and methods to obtain functional Chalcogenide Hybrid Inorganic/Organic Polymers (CHIPs). *Polym. Chem.* 10, 4078–4105.

Zindler, A., Hart, S., 1986. Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 14, 493–571.

Zingg, A., 1983. The Ivrea and Strona-Ceneri zones (Southern Alps, Ticino and N-Italy)—a review. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen* 63, 361–392.

Annexes

ANNEXE A : ARTICLE « *RADIOGENIC AND STABLE Ce ISOTOPE MEASUREMENTS BY THERMAL IONISATION MASS SPECTROMETRY* », PUBLIÉ EN 2019 DANS LA REVUE JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY

ANNEXE B : ARTICLE « NEW CONSTRAINTS ON THE ORIGIN OF THE EM-1 COMPONENT REVEALED BY THE MEASUREMENT OF THE LA-Ce ISOTOPE SYSTEMATICS IN GOUGH ISLAND LAVAS », PUBLIÉ EN 2019 DANS LA REVUE GEOCHEMISTRY, GEOPHYSICS, GEOSYSTEMS



Cite this: DOI: 10.1039/c8ja00362a

Radiogenic and stable Ce isotope measurements by thermal ionisation mass spectrometry

P. Bonnand, * C. Israel, M. Boyet, R. Doucelance and D. Auclair

Techniques for the separation of Cerium (Ce) from silicate matrices and for the analysis of radiogenic ($\epsilon^{138}\text{Ce}$) and mass dependent ($\delta^{142}\text{Ce}$) Ce isotope variations by Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) are presented in this study. We developed a static acquisition method associated with $10^{13} \Omega$ amplifiers that allows (i) the precise determination of the ^{140}Ce peak tailing effect on the lighter Ce isotopes and (ii) the reduction of the counting time necessary to obtain a high precision isotopic composition. The long-term reproducibility obtained for our Ce reference material (Ce_{LMV}) on the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio is $0.02257053 \pm 0.00000061$ (27 ppm, 2 s.d., $n = 48$). The new Ce_{LMV} has been calibrated against the commonly used AMES reference material ($0.02257426 \pm 0.00000068$ (30 ppm, 2 s.d., $n = 25$)). The static cup configuration also allows a more stable determination of the tailing effect from the ^{140}Ce isotope peak onto ^{136}Ce and ^{138}Ce . Finally, the $10^{13} \Omega$ amplifiers permit a better determination of the tailing effect during low voltage measurements. A new method to measure mass dependent Ce isotope variations based on the double spike method has also been developed. Uncertainty propagation calculations demonstrate that the best spike mixture is a ^{136}Ce – ^{138}Ce – ^{140}Ce triple spike. We have calibrated an in-house triple spike used to correct for the instrumental mass bias effect and fractionation of Ce isotopes during Ce separation. Numerical simulations demonstrate the effect of potential isobaric interferences from Ba, Nd and La and highlight the need for an efficient chemical separation. Two loading techniques were tested for triple spike measurements (oxide and metal). The best reproducibility for $\delta^{142}\text{Ce}$ is obtained for the metal runs and is about $\pm 0.028\%$. Although this technique has been developed for silicate matrices, the mass spectrometry method can be applied to other matrices such as carbonates. The newly calibrated Ce reference material is available to the community upon request.

Received 29th October 2018

Accepted 4th January 2019

DOI: 10.1039/c8ja00362a

rsc.li/jaas

1. Introduction

Rare Earth Elements (REEs) are a group of 17 elements (lanthanides (La to Lu), scandium and yttrium), widely used in the geoscience community because of their similar behaviour in natural systems. REEs can be found as minor or trace elements in most natural environments and are sometimes more concentrated in some minerals (*e.g.* monazite) or CeO_2 nanoparticles. The main characteristic of the REE group is that their oxidation state in most natural systems is REE^{3+} except for Ce and Eu. Europium can form Eu(II) ions under reducing conditions, and Ce is more stable as Ce(IV) under oxidizing conditions. The differences in chemical behaviour between Ce and Eu compared with the rest of the REEs have been extensively used in the literature *via* the positive and negative anomalies. For example, seawater is characterised by a large negative Ce anomaly due to the insolubility of Ce(IV) relative to other

REE(III) .¹ In this case, Ce is oxidised to Ce(IV) and is removed from seawater leaving the residue Ce depleted and therefore creating a negative Ce anomaly. Cerium anomalies have also been used in high temperature settings such as zircon crystallisation.^{2–5} Indeed, the amplitude of the Ce anomaly in zircon is directly proportional to the redox conditions and can potentially be used as an oxybarometer.^{2,3} Cerium is a lithophile element and behaves incompatibly in magmatic systems, meaning that upon melting and/or crystallisation Ce remains in the melt.

Cerium has four stable isotopes, ^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce and ^{142}Ce , with a relative abundance of 0.185%, 0.251%, 88.45% and 11.114%, respectively (Fig. 1).⁶ Cerium isotopes vary in relative abundance by two orders of magnitude, which makes analyses more challenging than, for example, Nd, which only varies by a factor of five. Indeed, ^{138}Ce and ^{136}Ce are about 400 times less abundant than the main Ce isotope (^{140}Ce). Small Ce isotopic variations observed in natural systems mean that high precision measurements are required. Furthermore, ^{138}Ce is affected by isobaric interferences from ^{138}Ba , which is the most abundant Ba isotope, and from ^{138}La , which is the least abundant La isotope. There is also an isobaric interference from ^{142}Nd onto

Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France. E-mail: pierre.bonnand@uca.fr; Tel: +33 473346783

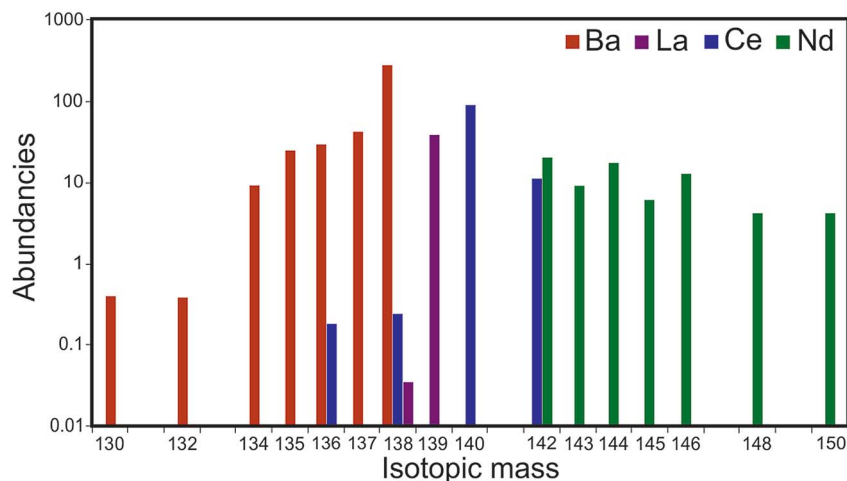


Fig. 1 Ce, Nd, La and Ba isotope abundances normalised to the primitive mantle elemental abundances.⁴⁸ Note the logarithmic scale.

¹⁴²Ce. Additionally, ¹³⁶Ce and ¹³⁸Ce are affected during measurement on a TIMS by the tailing effect from mass ¹⁴⁰Ce.⁷ The measurement of Ce isotopes at high precision is thus challenging. This requires both a good chemical separation between Ce and isobaric interference elements (mainly Ba and Nd) and a specific analytical setting.

Cerium isotopes have been previously studied for the radiogenic variations of ¹³⁸Ce.^{8–14} The La–Ce system is based on the β-decay of ¹³⁸La to stable ¹³⁸Ce. The low abundance of ¹³⁸La and its long half-life (β-decay; $t^{1/2} = 292.5 \times 10^9$ years, 14) mean that the observed variations in ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce are small (~80–1200 ppm) compared to variations in the Sm–Nd system (~6000 ppm).¹⁶ Nevertheless, the La–Ce system has been successfully applied as a geochemical tracer together with other isotopic systems (Rb–Sr, Sm–Nd, Lu–Hf, Re–Os and U–Th–Pb) and for the age determination of rocks.^{17–21} It has also been successfully used for terrestrial and lunar basalts, manganese nodules and seawater.^{22–26} Ce isotope variations can be reported in different notations.¹² In this study, we choose to report the variations in three notations:

$$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{sample}} \quad (1)$$

which is the tail, oxide and mass fractionation corrected ratio (see the text below for details).

$$^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce} = \frac{^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}}{^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{natural}}} \quad (2)$$

where the ratio ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce_{natural} is fixed to 0.01688.²³

$$\epsilon^{138}\text{Ce} = \left(\frac{^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{sample}}}{^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{LMV}}} - 1 \right) \times 10\,000 \quad (3)$$

where ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce_{LMV} is the ratio obtained for our Ames Ce reference material (Ce_{LMV}).

Mass dependent Ce isotopic variations have also been recently explored.²⁷ Due to the chemical behaviour of Ce described above, it has been suggested that Ce isotopes could be used as a redox proxy.²⁸ Mass dependent Ce isotope

measurements have been performed for natural Fe-oxides and absorption experiments.²⁹ The results suggest that Ce isotopes are fractionated during absorption onto Fe-oxyhydroxides and that isotopic fractionation occurring in natural systems could be linked to redox reactions. More recently, CeO₂ nanoparticles have also been analysed in order to characterise their impact on natural systems.³⁰ Several studies have presented analytical techniques to separate and analyse mass dependent Ce isotope variations.^{27,30} In these studies, mass dependent Ce isotope variations have been analysed with Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass (MC-ICPMS) spectrometers using the external doping technique with either Sm²⁶ or Ba.³⁰ The Ce isotopic composition is reported as the per mil variation from the Ce isotope reference material LMV using the equation

$$\delta^{142}\text{Ce} = \left(\frac{^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}_{\text{sample}}}{^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}_{\text{LMV}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (4)$$

In this study, we propose a new methodology to measure radiogenic variations of Ce isotopes. We developed a new static cup configuration on a Thermal Ionisation Mass Spectrometer (TIMS) that allows the simultaneous measurement of Ce isotopes (and their isobaric interference elements) together with four masses used to define the tailing from ¹⁴⁰Ce onto ¹³⁶Ce and ¹³⁸Ce. In comparison to previous techniques that used a multi-static acquisition method (2 to 6 lines), this new method allows the reduction of the duration of high precision measurements. We also present a new triple spike (¹³⁶Ce–¹³⁸Ce–¹⁴⁰Ce) method to measure mass dependent Ce isotope variations with a better precision than previous analytical methodologies.

2. Analytical techniques

2.1. Chemical separation

Reference materials and samples were prepared in a clean laboratory in class 100 laminar flow hoods at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont Ferrand). All acids (HCl, HNO₃

and HF) were distilled in a Savillex® DST-1000 acid still. PFA Savillex® beakers were cleaned with concentrated HNO₃ and HCl on a hotplate at 115 °C and then rinsed in ultrapure H₂O. Our high purity Ce metal reference material was bought from AMES Laboratory and will be thereafter called Ce_{LMV}. M. Willbold provided the second reference material analysed in this study (Ce_{AMES}; 6). The Ce reference material (Ce_{LMV}) was dissolved in HCl on the hotplate for 48 hours. Approximately 50 mg of whole rock basalt reference materials (BHVO-2 and BCR-2) were dissolved using concentrated HNO₃–HF–HCl acid mixtures. The fully dissolved sample was evaporated to dryness and then re-dissolved in 2.5 M HCl for chemical separation.

The chemical separation method used in this study is modified after Tazoe *et al.* (2007),³¹ Li *et al.* (2015)³² and Bellot *et al.* (2015).²⁰ Only a brief description is given here. The chemical separation developed to separate the Ce fraction from silicate matrices involved three columns. The first column procedure was used to separate the REEs from the main cations of the matrix (Fig. 2). In order to achieve this separation, the samples in 2.5 N HCl were loaded onto 1 mL of AG50 X8, 200–400 mesh resin in 10 mL Bio-Rad columns. Prior to the chemistry, the resin was cleaned with 10 mL of 6 M HCl. The REEs stuck to the resin while the main cations were eluted from the

resin. Ba was then eluted in 2 M HNO₃, and the REEs were finally eluted in 6 M HCl (Fig. 2a). The second column procedure was designed to separate Ce⁴⁺ from the other REEs using LnSpec Eichrom resin (50–100 µm) in 2 mL Bio-Rad columns.³¹ The oxidation of Ce from Ce³⁺ to Ce⁴⁺ was achieved with 0.5 mL of NaBrO₃ (20 mM) in 10 M HNO₃. Prior to the chemistry, the resin was cleaned with 5 mL of 6 M HCl. The samples were loaded onto 0.1 mL LnSpec Eichrom resin in 10 M HNO₃ + NaBrO₃ and Ce⁴⁺ stuck to the resin while the remaining REE³⁺ were eluted in the loading solution (Fig. 2b). The Ce fraction was eluted in 6 M HCl + H₂O₂. Finally, the samples were then processed through the first step of the chemistry to make sure that the Ce fraction was cleaned of any remaining matrix cations.

2.2. Mass spectrometry

Isotopic measurements were performed on a ThermoScientific Triton Plus Thermal Ionisation Mass Spectrometer (TIMS) at the Laboratoire Magmas et Volcans. The Ce reference materials were analysed in both oxide and metal forms using the double filament technique. For the oxide analyses, the Ce fraction in HCl was loaded onto the outgassed Re filament together with 0.5 µL of 1 M H₃PO₄. For the metal runs, the Ce fraction in HCl

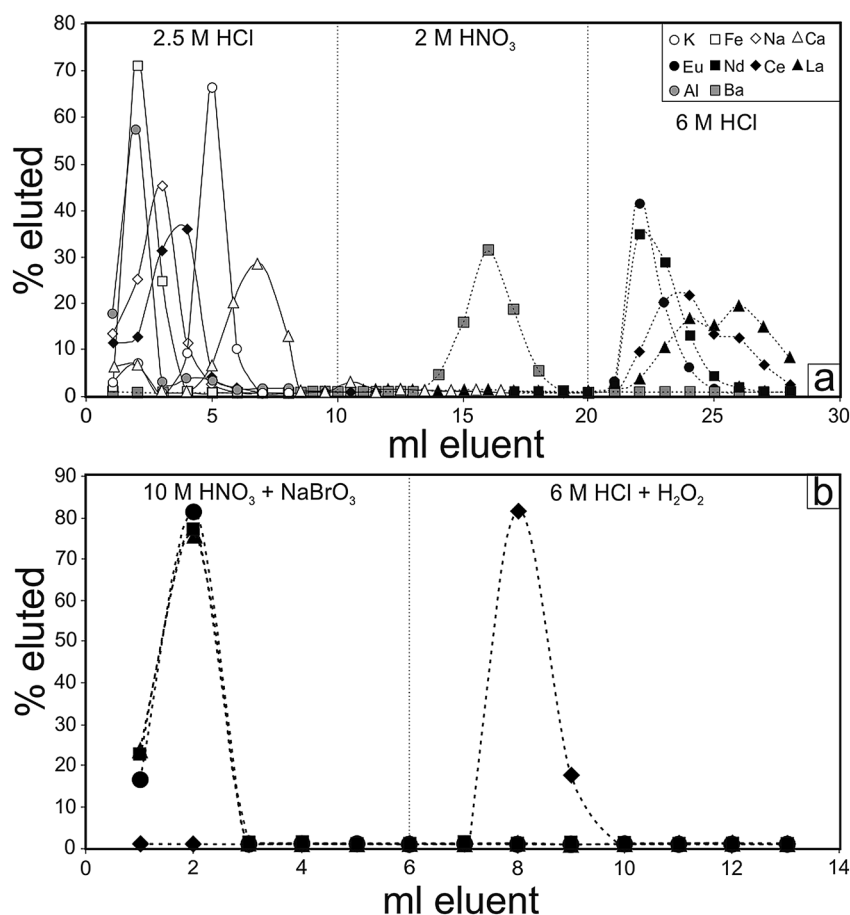


Fig. 2 Elution curves for the first (a) and second (b) steps of the purification protocol used in this study. The first step was performed using AG50 X8, 200–400 mesh in 10 mL Bio-Rad columns. The second step was performed using LnSpec Eichrom resin (50–100 µm) in 2 mL Bio-Rad columns.

was loaded onto outgassed C-doped zone refined Re filaments. Aquadag was added to the outgassed Re filament and the filament was then re-degassed. The carbon acted as a reducer and stopped the emission and ionisation of Ce oxides. During a typical Ce metal measurement, the CeO/Ce ratio was always lower than 0.002.

During the course of this study, several cup configurations have been tested (Table 1). Firstly, the Ce_{AMES} reference material was analysed using the method previously proposed to measure Ce isotopes.^{7,20} This cup configuration requires a multi-static acquisition method. The first line is for measuring Ce, Nd, La and Ba masses with ¹³⁹La¹⁶O in the central cup (Table 1). The tailing is measured on the second line after a −0.5 mass unit (MU) jump. In this configuration, both elemental and tailing signals are measured using 10¹¹ Ω resistors. For this study, we have established a new cup configuration where mass and half-mass signals are measured simultaneously. In this case, the acquisition is achieved in a static mode and different resistors can be used for both signals and tailing masses. This technique has two main advantages. First, the tailing effect on the masses ¹³⁶Ce and ¹³⁸Ce can be estimated more precisely. Second, the static acquisition method reduces the duration of our isotopic measurements by a third.

The oxide runs were performed in static mode in two main cup settings (Table 1). In the first setting (cup configurations #2 and 3), ¹⁴⁰Ce¹⁶O was not measured and the signal was adjusted to have 10 V (0.1 nA) of ¹⁴²Ce¹⁶O. In the second setting (cup configurations #4, 5 and 6), ¹⁴⁰Ce¹⁶O was measured in H2. The difference between the cup configurations in each setting is the amplifier combination (Table 1). The cup configuration #7 was designed to measure all Ce isotopes and isobaric interferences together with tailing masses. Due to the increased amount of ¹³⁶Ce and ¹³⁸Ce after spike addition, the 10¹¹ Ω and 10¹³ Ω amplifiers were used for measuring all elemental signals and tailing masses, respectively. The cup configuration #8 was

designed to measure Ce and its isobaric interference isotopes in the metal form. In this setting, all cups were associated with 10¹¹ Ω amplifiers and no tailing masses were monitored. Typical runs on the mass spectrometer consist of 27 blocks of 20 cycles with 8.462 second integration time. Each block started with a baseline measurement of 30 seconds. The gain calibrations for the 10¹⁰, 10¹¹ and 10¹² Ω resistors were performed daily using ThermoScientific software built in the gain routine (at 3.33 V). The gain calibrations for the 10¹³ Ω resistors were performed weekly (when used) with Nd signals following the ThermoScientific procedure.

2.3. The triple spike technique

The use of an isotopically enriched solution (“double spike”) to correct for fractionation of stable isotopes during sample processing and for instrumental mass bias effects has long been recognised as a powerful tool.^{33–35} This methodology has now been successfully applied to many isotope systems including Fe, Sr, Zn, Cd and Cr.^{36–39} For Ce, the double spike technique is applicable to both terrestrial and extra-terrestrial samples because the Ce isotope radiogenic and nucleosynthetic variations are small and will not generate a large influence on the spike deconvolution. Moreover, this technique allows the determination of the Ce concentration by isotope dilution.

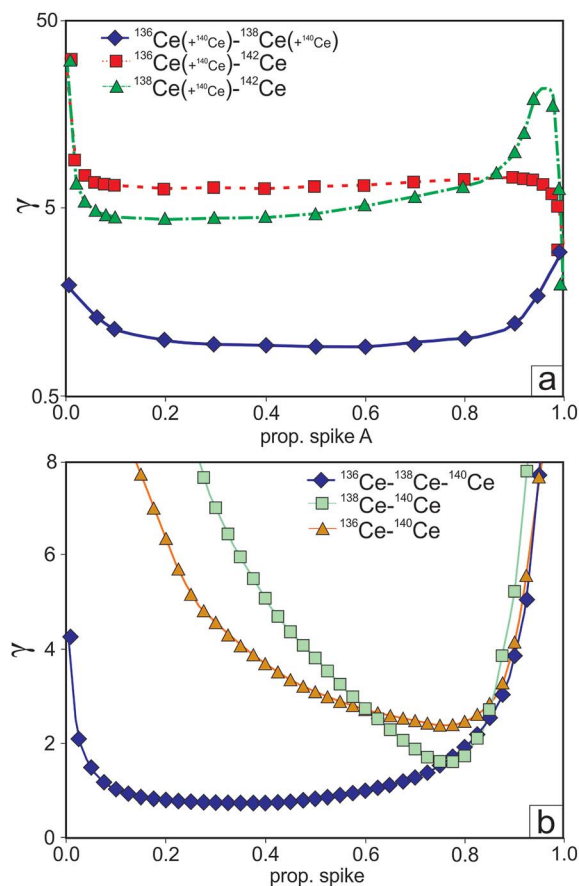
In this study, we explore the best spike composition to measure mass dependent Ce isotopic variations. Three spikes are commercially available: ¹³⁶Ce–¹⁴⁰Ce, ¹³⁸Ce–¹⁴⁰Ce and ¹⁴²Ce. The ¹⁴²Ce spike has already been used for isotope dilution measurements in previous studies. In order to optimise the spike composition carefully, a number of mixtures of commercially available spikes have been investigated (Table 2). This requires (1) establishing the most appropriate spike composition, (2) solving the double spike equations and (3) adding the appropriate amount of spike to the reference

Table 1 Cup configurations used on the Thermo-Scientific Triton plus TIMS at the Laboratoire Magmas et Volcans during the course of this study. The main isotope masses are in bold; the interference masses are in italic. ¹³⁴Ba¹⁶O is also ¹⁵⁰Sm and ¹⁵⁰Nd. ¹⁴²Ce¹⁸O is also ¹⁴³Nd¹⁶O

Run type	Config #	Lines	Collectors								Integration time (s)
			L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	
Unspiked	1	1	¹³⁴ Ba ¹⁶ O	¹³⁶ Ce ¹⁶ O	¹³⁶ Ce ¹⁷ O	¹³⁸ Ce ¹⁶ O	¹³⁹ La ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁷ O	¹⁴² Ce ¹⁸ O	8.39
		2	150	152	153	154	155	158	159	160	4.19
Unspiked	2	Ampli (Ω)	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	
		1	¹³⁴ Ba ¹⁶ O	¹³⁶ Ce ¹⁶ O	152.6	153.4	¹³⁸ Ce ¹⁶ O	154.6	¹⁴⁰ Ce ¹⁷ O	¹⁴² Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁸ O
Unspiked	3	Ampli (Ω)	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹
		1	¹³⁴ Ba ¹⁶ O	¹³⁶ Ce ¹⁶ O	152.6	153.4	¹³⁸ Ce ¹⁶ O	154.6	¹⁴⁰ Ce ¹⁷ O	¹⁴² Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁸ O
Unspiked	4	Ampli (Ω)	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹
		1	¹³⁴ Ba ¹⁶ O	¹³⁶ Ce ¹⁶ O	152.6	153.4	¹³⁸ Ce ¹⁶ O	154.6	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁸ O
Unspiked	5	Ampli (Ω)	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹¹
		1	¹³⁴ Ba ¹⁶ O	¹³⁶ Ce ¹⁶ O	152.6	153.4	¹³⁸ Ce ¹⁶ O	154.6	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁸ O
Unspiked	6	Ampli (Ω)	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹
		1	¹³⁴ Ba ¹⁶ O	¹³⁶ Ce ¹⁶ O	152.6	153.4	¹³⁸ Ce ¹⁶ O	154.6	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁸ O
Spiked	7	Ampli (Ω)	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹²
		1	¹³⁴ Ba ¹⁶ O	¹³⁶ Ce ¹⁶ O	152.6	153.4	¹³⁸ Ce ¹⁶ O	154.6	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁶ O	¹⁴² Ce ¹⁸ O
Spiked	8	Ampli (Ω)	10 ¹³	10 ¹¹	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹¹	10 ¹³	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹²
		1	¹³⁴ Ba	¹³⁶ Ce	¹³⁷ Ba	¹³⁸ Ce	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴² Ce	¹⁴³ Nd	8.39

Table 2 Spike isotopic compositions used in the theoretical calculations presented in Fig. 3. See the text for details

Spike	^{136}Ce	^{138}Ce	^{142}Ce
$^{136}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$	0.001	0.809	0.021
$^{138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$	0.745	0.015	0.021
$^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$	0.046	0.080	20.234

**Fig. 3** (a) Uncertainty magnification term (γ) for the deconvolved $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ ratio as a function of the proportion of spike A in the spike mixtures. The spike A is the first spike in the legend (for example spike A is ^{136}Ce in the spike mixture $^{136}\text{Ce}-^{142}\text{Ce}$). (b) Uncertainty magnification term (γ) for three spikes (commercially available ^{136}Ce and ^{138}Ce spikes and a 50–50% mixing of these two same spikes) versus the proportion of spike in the standard spike mixtures (see the text for details). A lower gamma (γ) value indicates a better spike mixture (a) or a better proportion of spike (b).

material. The optimisation is described by the uncertainty magnification term γ :

$$\gamma = \sigma_{\text{DS}}/\sigma_{\text{nat}}, \quad (5)$$

where σ_{DS} is the uncertainty obtained from the double spike deconvolution procedure and σ_{nat} is the uncertainty of the natural unspiked run. Our calculations are similar to those described by Galer (1999)⁴⁰ but we deconvolve the runs using the exponential mass fractionation law. The spike compositions used in the calculations are given in Table 2, and the results of the calculations are presented in Fig. 3. Three spike mixtures were investigated: $^{136}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}-^{142}\text{Ce}$, $^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}-^{142}\text{Ce}$ and $^{136}\text{Ce}-^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$. In Fig. 3, the lower uncertainty magnification term is obtained for the $^{136}\text{Ce}-^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$ triple spike. The best proportion of $^{136}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$ spike in the triple spike mixture is about 50%. In order to calculate the optimal spike/sample ratio, the deconvolution program is run using different proportions of spike and sample. We use an ion model based on the one described by Ludwig (1986)⁴¹ to calculate the uncertainty in the signal intensity of each isotope which is then propagated to calculate the uncertainty in the double spike deconvolution procedure. The uncertainty magnification term is calculated using Monte Carlo simulation in which the uncertainties of the four Ce isotope signals are used to generate 540 data points for each analysis. These points have a Gaussian distribution around the mean value. The results obtained after the Monte Carlo simulations (540 cycles) are processed through the deconvolution procedure and the uncertainty (σ_{DS}) of the deconvolved data is calculated. For the triple spike $^{136}\text{Ce}-^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$, the uncertainty magnification term is always less than 4. Fig. 3b illustrates the optimal spike/sample ratio for the two double spikes ($^{136}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$ and $^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$) and the triple spike ($^{136}\text{Ce}-^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$). It is important to note that the two double spikes can produce low uncertainty magnification terms but the proportion of spike required is high (spike/sample ratio = 0.8). The triple spike however has a more flattened uncertainty model curve, which means that not only the uncertainty magnification term is better for almost all mixtures but also optimal spiking is facilitated. The best spike/sample ratio for the triple spike is 0.33.

An in-house $^{136}\text{Ce}-^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$ triple spike was prepared from $^{136}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$ and $^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}$ cerium oxide spikes purchased from IsoFlex[®] whose enrichment factors were 42.5% and 41.6%, respectively. Two double-spike solutions were made by dissolving the Ce-oxides in 6 M HCl-H₂O₂. The Ce spikes were purchased in the oxide form, and H₂O₂ helped to reduce Ce and facilitated the dissolution. The triple spike was then prepared by mixing the double spikes in the appropriate proportions. The triple spike was calibrated by TIMS at the Laboratoire Magmas et Volcans using the loading techniques described above. The pure Ce_{LMV} reference material, the pure triple spike and spike/standard mixtures were analysed. The isotopic composition of the triple spike is then calculated by treating the pure triple spike as an unknown. The composition

Table 3 Ce isotopic composition of the triple spike calibrated in this study

	$^{136}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$	2 s.d.	$^{138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$	2 s.d.	$^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$	2 s.d.
Ce _{LMV} ($n = 48$)	0.00212484	0.00000008	0.0028412	0.0000001	0.125879	0.000005
Triple spike ($n = 21$)	0.38706	0.00003	0.39570	0.00003	0.062070	0.000005

of the triple spike was derived from 26 separate analyses and is reported in Table 3.

3. Data processing

The Ce isotopic composition of the samples and reference materials was determined offline, but baseline and gain corrections were performed online with ThermoScientific software. The deconvolution procedures used for unspiked and spiked runs are described in detail in the sections below. The deconvolution procedure for both unspiked and spiked runs can be divided into three main steps: tail correction on the masses ^{136}Ce and ^{138}Ce , oxide corrections and mass bias fractionation corrections.

3.1. Tail correction

The large dynamic range of Ce isotopes, with ^{140}Ce accounting for 88.45% of total Ce, has long been recognised as a problem for obtaining high precision Ce isotope measurements (*e.g.* 7). Indeed, the small proportion of ^{136}Ce and ^{138}Ce , 0.19% and 0.25%, respectively, means that we need to measure high intensity beams (*e.g.* 80 V (0.8 nA) for $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$) in order to obtain accurate and precise Ce isotopic compositions. It has been shown that measuring at high intensities produces a significant tailing effect on the masses ^{136}Ce and ^{138}Ce . Classically, the tailing contribution was calculated with half mass analysis (*e.g.* 7) in a dynamic sequence (cup configuration #1, Table 1). In this contribution, we developed a simultaneous measurement of the Ce isotopes and of the tailing contribution. Two cups were intercalated between masses 152 and 154, and one cup was intercalated between 154 and 156 (see Table 1, Fig. 4). This new cup configuration allows the measurement of intensities generated by the large ^{140}Ce beam on the masses 156.5 and 154.6. The intercalated cup positions were determined

by measuring the distance between the cups on large mass scans using a stable Ce beam. This step is critical in order to perform an accurate tail correction. In order to determine the contribution of the tailing on the masses ^{136}Ce and ^{138}Ce , we fitted an exponential equation through the measured masses. The increased integration time (from 4 s to 8 s) compared to that of our dynamic measurements means that the tailing contribution can be assessed more precisely. Furthermore, the static run suppresses the need for shifting the magnet and allows a more stable measurement. The uncertainty induced by a small offset in the magnet position described in detail by Willig and Stracke (2018)¹³ can therefore be avoided. The static cup configuration allows a more stable determination of the tail effect (0.6 to 0.9 ε unit) compared to previous studies (0.0 to 1.6 ε unit⁴² and 0.15 to 1.8 ε unit¹³). All ^{136}Ce and ^{138}Ce signals mentioned hereafter in the manuscript are tail corrected (unless noted otherwise).

3.2. Oxide correction and mass bias correction

During the measurement of Ce isotopes in the oxide form, the measured raw signals are the sums of the isotopes of interest and an oxide interference following the equation

$$^X\text{Ce}^{16}\text{O} = I^{(X+16)} - (X-2)\text{Ce}^{18}\text{O} \quad (6)$$

where X can be 138, 140 and 142 and $I^{(X+16)}$ is the measured intensities of the mass $X+16$ corresponding to the three oxide masses. With $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, eqn (6) can be easily expressed as

$$^X\text{Ce}^{16}\text{O} = I^{(X+16)} - (X-2)\text{Ce}^{16}\text{O} \times R \quad (7)$$

The oxide correction methodology used in this study follows a similar protocol to that of Willig and Stracke (2018)¹³ although it is adapted for the triple spike deconvolution procedure.

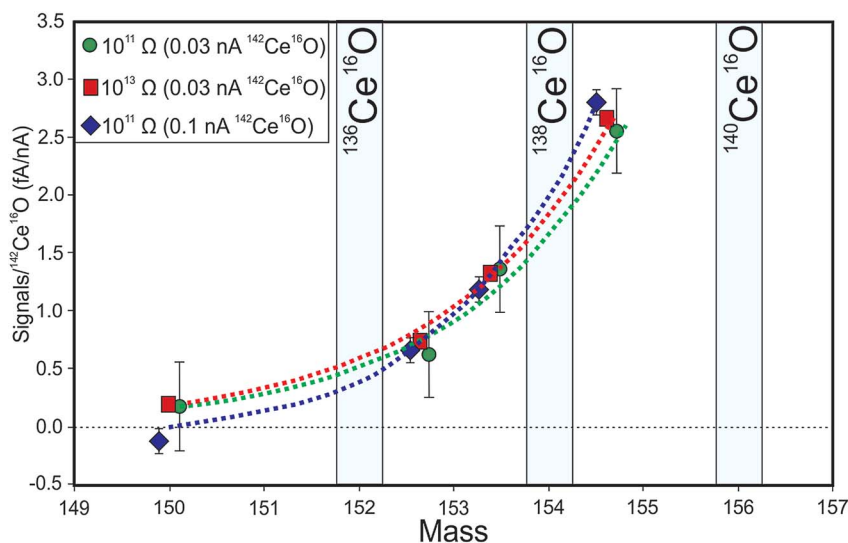


Fig. 4 Tailing measured in three analytical settings: blue is the tailing with high intensities using $10^{11} \Omega$ resistors, green is the tailing measured at low intensities using $10^{11} \Omega$ resistors and red is the tailing measured at low intensities using $10^{13} \Omega$ resistors (see the text for details). The measured intensities (fA) on the tailing masses were divided by the intensities measured on $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ for each run (~ 0.03 nA for green and red, and ~ 0.1 nA for blue). All tailing masses were measured for the same masses but for a better visibility of the tailing in the figure, the green and blue points are artificially moved by +0.1 and -0.1 mass unit, respectively.

For the unspiked runs, an iterative process was followed wherein the ratio R is assumed to be 0.00213 and signals measured on the masses 154, 156 and 158 are corrected for the contribution of $^{136}\text{Ce}^{18}\text{O}$, $^{138}\text{Ce}^{18}\text{O}$ and $^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$, respectively, following eqn (7). The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios (when measured) were corrected for mass bias fractionation using the exponential law and the $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio of 0.01688.^{43–45} Using the obtained Ce isotope intensities, the fractionation factor (β) is then determined using the exponential mass fractionation law:

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{true}}}{^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{measured}}}\right)}{\ln\left(\frac{M^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}}{M^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}}\right)} \quad (8)$$

where $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{measured}}$ is the tail and oxide corrected $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ measured ratio and $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{true}}$ is fixed to 0.01688. $M^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ and $M^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ are the atomic masses of $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ and $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$, respectively. Using the fractionation factor calculated above, a new R value can be calculated using the equation

$$R = \frac{\frac{^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}}{^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}_{\text{measured}}}}{\frac{^{136}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}_{\text{true}}}} \times \left(\frac{M^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}}{M^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}}\right)^{\beta} \quad (9)$$

where $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}_{\text{measured}}$ is the measured ratio. The new R value is then used to calculate new oxide contributions to the masses 152, 154 and 156. This iterative deconvolution is conducted until the R value reaches a plateau which is usually obtained after three iterations. The β value obtained in the last iterative step is used to calculate the corrected Ce isotopic composition. When $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ is not measured, a fixed value for the $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio is used to correct the contribution of $^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$ to $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ signals.

For the triple spiked analysis, we follow the same principle except that mass bias fractionation is solved following eqn (10):

$$F^i\left(P_{\text{sp}}^{\text{ref}}, f_{\text{nat}}, f_{\text{mix}}\right) = P_{\text{sp}}^{\text{ref}} r_{\text{sp}}^i + \left(1 - P_{\text{sp}}^{\text{ref}}\right) r_{\text{nat}}^i \left(\frac{M^i}{M^{\text{ref}}}\right)^{f_{\text{nat}}} - r_{\text{mix}}^i \left(\frac{M^i}{M^{\text{ref}}}\right)^{f_{\text{mix}}} = 0 \quad (10)$$

where r_{sp}^i is the isotope ratio of i in the spike, r_{nat}^i and r_{mix}^i are the measured isotope ratios of i in the sample and mixture, and M^i and M^{ref} are the true masses of the isotope oxides ($i + 16$). The F^i function is a closure function for the spike sample mixture, which must be equal to zero. The equation is solved using an iterative Newton–Raphson procedure that recovers the proportion of spike in the mixture ($P_{\text{sp}}^{\text{ref}}$), the fractionation factor for the spike-sample mixture (f_{mix}) and finally the fractionation factor for the sample (f_{nat}). Using the measured $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$ ratio and the mixture fractionation factor (f_{mix}), we calculated a new R value which is then used to correct for oxide interferences. The deconvolution procedure finishes when the R value

does not change, within 5 ppm, from one iteration step to the other. We then obtain our final f_{nat} value that is used to calculate the isotopic composition of the original sample. The isotope ratios for the Ce_{LMV} reference material used for referencing our isotope data (to calculate $\delta^{142}\text{Ce}$) in this study were obtained using TIMS by internal normalisation to the $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio as described above and was recalculated in the ^{140}Ce space (*i.e.* ^{140}Ce as a denominator). This yielded $^{136}\text{Ce}/^{140}\text{Ce} = 0.00212$, $^{138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce} = 0.0248$ and $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce} = 0.12588$.

For triple spike runs performed in the metal form, the same procedure was used with metal Ce intensities except that no tailing and oxide corrections were performed (see below for details).

4. Results and discussion

4.1. Separation of Ce from the sample matrix

High precision measurements of Ce isotopes by TIMS require the separation of Ce from the sample matrix in order to minimise isobaric interferences. Several methods have previously been reported to separate Ce from silicate matrices. The main problem with obtaining high precision Ce isotope measurement, especially in metal mode (see below), is the complete removal of Ba during the chromatography procedure. The efficacy of our Ce separation technique was tested using a synthetic multi-elemental solution and a certified basalt reference material (BHVO-2). Fig. 2 shows well-defined and separated elution peaks during the chromatography procedure. Importantly, interfering elements such as Ba and Nd are separated from Ce in the first and second steps of the column chemistry, respectively. After the three-step column procedure, the Ba/Ce and Nd/Ce ratios are decreased to 0.002 and 0.001, respectively. The total blank of our Ce separation procedure is about 0.5 ng, which is negligible (<0.1%) compared to the amount of Ce processed through the columns (~700 ng).

4.2. Accuracy and reproducibility of radiogenic measurements

Two Ce reference materials were analysed during the course of this study for obtaining their radiogenic Ce isotope composition. The results obtained in the different analytical setups are summarised in Table 4 and Fig. 5. Willbold (2007)⁷ demonstrated that Ce isotope measurements in the metal form were strongly affected by Ba interference most likely coming from the filaments. We therefore decided to measure radiogenic Ce isotopes in the oxide form only, testing several cup configurations. Using the multi-static cup configuration, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ obtained for the Ce_{AMES} reference material is 0.0225743 ± 0.0000005 (2 s.d., $n = 5$). For the static cup configuration without $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios obtained for the Ce_{AMES} and Ce_{LMV} reference materials are 0.0225743 ± 0.0000007 (2 s.d., $n = 25$) and 0.0225705 ± 0.0000006 (2 s.d., $n = 48$), respectively. Finally, for the static cup configuration with $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios obtained for the Ce_{AMES} and Ce_{LMV} reference materials are 0.0225746 ± 0.0000001 (2 s.d., n

Table 4 Results of the radiogenic Ce isotopic composition of two solution reference materials (Ce_{LMV} and Ce_{AMES}) and two rock reference materials together with data from the literature

Sample name	Config #	$^{142}Ce/^{16}O(v)$	$^{138}Ce/^{142}Ce$	2 s.d.	$^{138}Ce/^{136}Ce$	2 s.d.	$\epsilon^{138}Ce_{LMV}$	2 s.d.	$^{140}Ce/^{142}Ce$	2 s.d.	n	Reference
Ce_{LMV}	3	9.9	0.02257053	0.00000061	1.337116	0.000036	0.00	0.27	N/A	N/A	48	This study
Ce_{LMV}	4	9.6	0.02257056	0.00000051	1.337118	0.000030	0.01	0.23	7.94397	0.00014	7	This study
Ce_{LMV}	5	2.4	0.02257059	0.00000098	1.337120	0.000058	0.03	0.43	7.94417	0.00025	6	This study
Ce_{LMV}	6	2.77	0.02257062	0.00000097	1.337122	0.000057	0.04	0.43	7.94403	0.00018	10	This study
Ce_{AMES}	1	10.1	0.02257431	0.00000046	1.337341	0.000027	1.68	0.20	N/A	N/A	5	This study
Ce_{AMES}	2	9.55	0.02257426	0.00000068	1.337338	0.000040	1.66	0.30	N/A	N/A	25	This study
Ce_{AMES}	4	10	0.02257458	0.00000013	1.337357	0.000008	1.80	0.06	7.94416	0.00023	5	This study
Ce_{AMES}			0.02257497	0.00000050	1.337380	0.000030	1.97	0.22	N/A	N/A	35	Willbold 2007
Ce_{AMES}			0.02257468	0.00000100	1.337363	0.000059	1.84	0.44	N/A	N/A	53	Doucelance <i>et al.</i> 2014
Ce_{AMES}			0.02257320	0.00000180	1.337275	0.000107	1.18	0.80	N/A	N/A	89	Bellot <i>et al.</i> 2015
Ce_{AMES}			0.02257474	0.00000048	1.337366	0.000028	1.87	0.21	7.94333	0.00031	9	Willig and Stracke 2018
BCR-2	3	10.7	0.02256689	0.00000055	1.336901	0.000033	-1.61	0.24	N/A	N/A	5	This study
BCR-2 ^a	4	11.2	0.02256696	0.00000020	1.336905	0.000012	-1.58	0.09	7.943620	0.000025	1	This study
BCR-2			0.02256678	0.00000066	1.336894	0.000039	-1.66	0.29	N/A	N/A	3	Doucelance <i>et al.</i> 2014
BCR-2			0.02256620	0.00000070	1.336860	0.000041	-1.92	0.31	N/A	N/A	4	Bellot <i>et al.</i> 2015
BCR-2			0.02256719	0.00000063	1.336919	0.000037	-1.48	0.28	N/A	N/A	20	Willig and Stracke 2018
BHVO-2	3	8.7	0.02256489	0.00000047	1.336782	0.000028	-2.50	0.21	N/A	N/A	2	This study
BHVO-2 ^a	4	10	0.02256499	0.00000024	1.336788	0.000014	-2.45	0.11	7.943886	0.000032	1	This study
BHVO-2			0.02256550	0.00000154	1.336819	0.000091	-2.23	0.68	N/A	N/A	8	Doucelance <i>et al.</i> 2014
BHVO-2			0.02256460	0.00000170	1.336765	0.000101	-2.63	0.75	N/A	N/A	6	Bellot <i>et al.</i> 2015
BHVO-2			0.02256482	0.00000059	1.336778	0.000035	-2.53	0.26	N/A	N/A	24	Willig and Stracke 2018

^a The uncertainties are 2 standard errors.

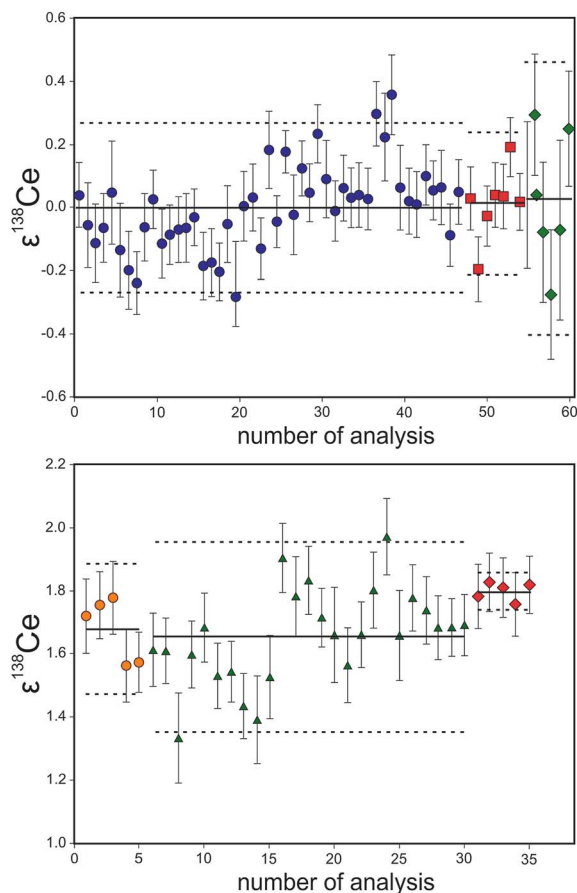


Fig. 5 Long-term reproducibility of $\epsilon^{138}\text{Ce}$ for the Ce_{LMV} (a) and Ce_{AMES} (b) reference materials: (a) the blue circle, red square and green diamond data were obtained with cup configurations #3, #4 and #5. The green diamonds were run at lower intensities. (b) The orange circles, green triangles and red diamonds data were obtained with cup configurations #1, #2 and #4, respectively. The solid and dashed lines are the mean and 2 s.d. values for each configuration used in this study.

= 5) and 0.0225706 ± 0.0000005 (2 s.d., $n = 7$), respectively. The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios obtained for both Ce reference materials in all cup configurations are always identical within uncertainty (Table 4). There is also a good agreement between our data and the literature values, but our reproducibility is better than that previously reported.^{6,12,18–20} In contrast to earlier studies, the data presented here have not been normalised to a reference analytical session which tends to improve the external reproducibility. In the cup configurations #4, 5 and 6, the $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios were also determined and we obtained $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{AMES}} = 7.94416 \pm 0.00023$ (2 s.d., $n = 5$) and $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{LMV}} = 7.94397 \pm 0.00018$ (2 s.d., $n = 7$). There is about 100 ppm difference between our value and the value reported by Willig and Stracke (2018).¹³ The difference between these values is possibly due to the use of two different mass spectrometers with various Faraday cup ages⁴⁶ and/or due to the different cup configurations (^{140}Ce measured in axial and L1 cups). However, this small difference is negligible for the correction of the contribution of $^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$ onto $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ when $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ is not measured. Two geological reference materials (BHVO-2 and BCR-2) were also

analysed for their Ce radiogenic isotopic compositions. The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios together with the $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios are given in Table 1. For BHVO-2, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios obtained are 0.0225650 ± 0.0000004 (2 s.d., $n = 2$) and 7.94389 ± 0.00003 (2 s.e., $n = 1$), respectively. For BCR-2, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios obtained are 0.0225670 ± 0.0000005 (2 s.d., $n = 5$) and 7.94362 ± 0.00003 (2 s.e., $n = 1$), respectively. The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ values presented in this study are in agreement with previous estimates of the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios for these two geological reference materials.^{13,19,20}

As described above, several cup configurations were tested during the course of this study. Each of them has advantages and inconveniences and we will now try to compare the results with previously published results and highlight the advantage of the new technique. In terms of reproducibility, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio can be measured, using the static cup configuration, at about 25 ppm, which is comparable to the reproducibility obtained for the same reference material during dynamic measurements. However, the run duration is divided by 1.5 and the amount of Ce required also decreases to 700 ng. The main advantage of the method used in this study is the ability to reduce the counting time by 30% to obtain similar internal reproducibility. If the Ce quantity is the same, the signal intensity can be increased and then the internal precision will be better since the counting statistic is the main factor limiting the internal precision. We also performed Ce isotopic measurements with 250 ng of Ce and we could run CeO at about 2.5 V (0.025 nA) of $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$. The reproducibility obtained is about 45 ppm, which is slightly higher than the optimised conditions but still acceptable for many applications. Compared to literature values, our reproducibility is similar to or better than that of recently published Ce isotope measurements (Table 1).¹³ The second advantage of the simultaneous measurement of Ce isotopes and the half mass tailing is that it does not require mass shift during the run. Finally, the main inconvenience of using our new cup configuration is the correction for Ba interference on the ^{136}Ce and ^{138}Ce isotopes. The static cup configuration uses the less abundant ^{134}Ba (~2.4%) whereas the multi-static method used the slightly more abundant ^{137}Ba (~11.2%). This reduces our ability to measure small amounts of Ba by about 4 which could potentially be a problem. However, the chemical separation presented in this study is designed to effectively separate Ba from the Ce fraction to a level well below the detection limit. Furthermore, due to the high ionization potential of BaO^{47} and the likely presence of Ba phosphate, running in oxide mode reduces the amount of emitted Ba, which means that the proposed method enables high precision Ce isotope measurements.

4.3. The utility of 10^{13} amplifiers

In previous studies, Faraday cups were always coupled with 10^{11} Ω amplifiers and this configuration allows the definition of the tailing from $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ when routine beams of 10 V (0.1 nA) of $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ were measured. One of the aims of this study is to develop a new method to measure Ce isotopes at high precision with smaller quantities. To this end, we used 10^{13} Ω resistors on the tailing masses. The signal/noise ratio of the 10^{13} Ω resistors

is supposed to be 10 times better than that of typical $10^{11} \Omega$ resistors. Thus the new amplifiers allow the measurements of small beams with better precision than typical $10^{11} \Omega$ amplifiers. In Fig. 6, the intensities measured for the tailing mass 154.5 with two different resistors are shown. The signal measured (0.35 fA) with the $10^{13} \Omega$ resistor is less noisy by a factor of five compared to that of the $10^{11} \Omega$ resistor which is comparable to the predicted improvement of ten. The standard deviation for a stable beam of 0.35 fA improves from 0.35 fA when using the $10^{11} \Omega$ amplifier and 4 second integration time to 0.25 fA ($10^{11} \Omega$ amplifier and 8 s integration time) and 0.05 fA ($10^{13} \Omega$ amplifier and 8 s integration time). For runs at high intensities (0.1 nA $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$), the tailing measured with $10^{11} \Omega$ resistors is precisely defined (Fig. 4). As expected, the tailing produced during low intensity Ce isotope measurements (0.03 nA on $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$) is much smaller than that at high intensity although its relative intensity compared to the measured Ce signals is the same (Fig. 4). Using $10^{13} \Omega$ resistors, we could define a good tailing which was more difficult with typical $10^{11} \Omega$ resistors. This indicates that it is possible to produce high precision Ce isotope measurements with lower signals than previously suggested and 250 ng Ce (~ 0.03 nA of $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$) is enough to obtain a precise $^{138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ ratio. We also performed a few experiments with ^{136}Ce and ^{138}Ce signals using $10^{13} \Omega$ resistors using the multi-static cup configuration (#1). The slow response time of these resistors means that after the jump, it was not possible for the signals to go back to the baseline values in a reasonable time. We therefore think that it is currently difficult to use $10^{13} \Omega$ resistors in dynamic measurements. The best cup configurations (#4 and #5, Table 1) for radiogenic Ce isotopic measurements are a combination of 10^{10} , 10^{11} , 10^{12} and $10^{13} \Omega$ resistors. If analysed, the main Ce peak ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$) is measured with a 10^{10} or $10^{11} \Omega$ resistor in high and low intensity runs, respectively. The second most abundant Ce mass ($^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$) is always measured with the $10^{11} \Omega$ resistor. The low intensity signals on the masses $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ and $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ are

measured using $10^{12} \Omega$ resistors. Finally, the tailing masses in cups L4, L2, L1 and H1 are measured with $10^{13} \Omega$ resistors. The best cup configuration used for the triple spike runs is a combination of 10^{11} and $10^{13} \Omega$ resistors. The Ce masses and the tailing are measured with 10^{11} and $10^{13} \Omega$ resistors, respectively.

The newly developed cup configuration allowed the determination of the tailing effect on the masses ^{136}Ce and ^{138}Ce . The lack of jump and the longer integration time of the static measurement mean that the tailing is more stable. The long-term tailing correction for the data presented in this study is $0.73 \pm 0.13 \epsilon$ which is slightly better than the reproducibility obtained per session using the multi-static cup configuration #1 (from 0.14 to 0.51).⁴² The tailing effect during analysis at low intensity (3 V $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$) is similar ($0.71 \pm 0.15 \epsilon$ unit) in size. This indicates that the newly developed cup configuration allows a more reproducible determination of the tailing effect from $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ onto the masses $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ and $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$.

4.4. Spike calibrations and mass dependent Ce isotope measurements

The triple spike was calibrated in oxide mode, and the results are presented in Table 5 and Fig. 7. Three spike mixtures were analysed, and the $\delta^{142}\text{Ce}$ values recovered using the triple spike technique are within the uncertainty of 0‰ as expected but the overall average value is slightly positive with $\delta^{142}\text{Ce}$ values ranging from -0.015 to 0.023‰ . The best reproducibility is obtained using the spike/standard mixture ratio of 0.30 and is $\delta^{142}\text{Ce} = 0.023 \pm 0.052\text{‰}$ (2 s.d., $n = 13$). However, there is no difference between the three spike-sample mixtures analysed in this study. The internal uncertainty (2 s.e.) of measurements of $\delta^{142}\text{Ce}$ in the standard-spike mixture runs is usually better than 0.015‰. The results were deconvolved with and without tail correction. In this case, the tail correction does not change the deconvolved value suggesting that the increase in intensities due to spike addition is sufficient to make the contribution of

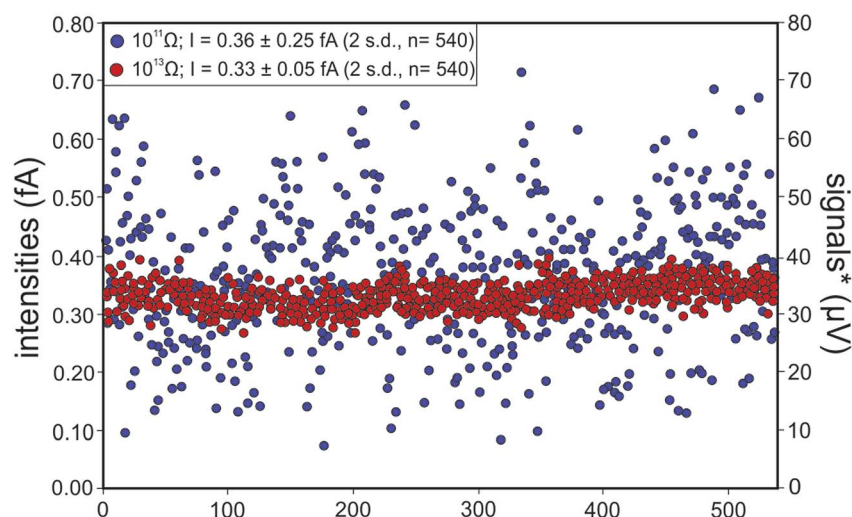


Fig. 6 Typical signals measured at the tailing mass 154.5 with $10^{11} \Omega$ (blue) and $10^{13} \Omega$ (red) amplifiers during two measurements performed with 0.1 nA on $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$. The signals expressed in voltages have been calculated relative to 10^{11} amplifiers.

Table 5 Results of triple spike runs performed using the Ce_{LMV} reference material

Sample name	Run type	cup config.	Spike/std	$\delta^{142}\text{Ce}$	2 s.d.	<i>n</i>
Ce _{LMV}	Oxide	5	0.20	0.008	0.099	4
Ce _{LMV}	Oxide	5	0.33	0.023	0.052	13
Ce _{LMV}	Oxide	5	0.50	-0.015	0.077	5
Ce _{LMV}	Metal	6	0.33	-0.083	0.028	4

tailing on the masses 154 and 156 negligible. The large difference between our internal uncertainty and our external reproducibility is difficult to understand. One possibility is that this difference originates from the oxide correction applied to the raw data. Further tests are needed to understand this observation.

A standard-spike mixture was also analysed in metal mode. In this case, no tailing correction was performed because of the increase in signal intensities with the spike addition. The main difference with the oxide run is the presence of small amounts of Ba. The Ba interference correction is important during analysis in the metal form. The cup configuration allows the measurement together with the Ce isotopes of ^{137}Ba that is slightly higher than ^{134}Ba . The Ba signals are difficult to control during TIMS measurements and are unpredictable. Several factors seem to favour Ba emission. Among them are rapid heating and a high ionisation current. However, when the Ba interference is well controlled, the reproducibility obtained on the standard-spike mixture is $\delta^{142}\text{Ce} = -0.083 \pm 0.028\text{‰}$, which is better than the reproducibility obtained in oxide mode and in the methods proposed in the literature.^{22,25} This value is slightly lower than the expected $\delta^{142}\text{Ce}$ value of 0. The main reason for this discrepancy is probably the fact that the correction procedure is different between metal and oxide analyses.

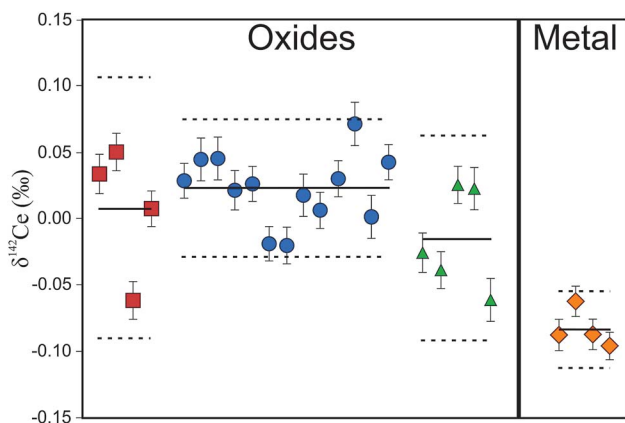


Fig. 7 Mass dependent Ce isotopic compositions ($\delta^{142}\text{Ce}$) for the Ce_{LMV} reference material. The square, circle and triangle data points are three standard-spike mixtures run in oxide mode. The orange diamonds are one standard-spike mixture run in metal mode (see the text for details). The error bars are internal uncertainties for each run. The solid and dashed lines are the mean and 2 s.d. values for the four standard-spike mixtures, respectively.

4.5. Effects of isobaric interferences

In most natural samples, Ce is present as a trace element and Ba and Nd can be present as a minor component (Ba/Ce and Nd/Ce ratios up to 200 and 30, respectively). In some rare cases such as monazite, both Ce and Nd can be present at the percent level. The Ce separation is designed to remove the matrix elements and the main isobaric interference elements but it is nevertheless important to carefully consider the potential effects of isobaric interferences from Ba on ^{136}Ce , and ^{138}Ce and Nd on ^{142}Ce . In order to correct for isobaric interferences in both unspiked and spiked runs, two key assumptions are made. Firstly, the instrumental mass bias for Ce, Ba and Nd is assumed to be the same for all elements involved. Secondly, the interfering elements are considered to have natural isotopic

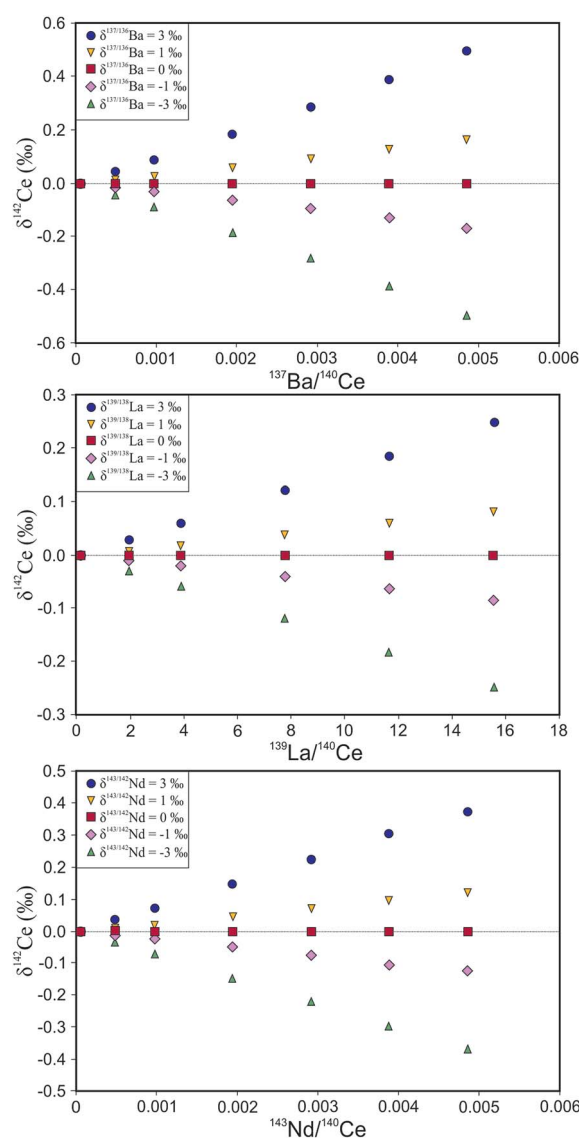


Fig. 8 Effects of "non-natural" isobaric interferences from (a) barium, (b) lanthanum and (c) neodymium on $\delta^{142}\text{Ce}$ as a function of the element/Ce ratio. The changing isotopic compositions for the interfering elements ($\delta^{137/136}\text{Ba}$, $\delta^{139/138}\text{La}$ and $\delta^{143/142}\text{Nd}$) are shown by the different symbols.

compositions because it is not possible to simultaneously determine the Ce, Ba and Nd isotopic compositions. It is well documented that cation exchange chromatography can lead to large isotopic fractionation. The chemical separation is designed to remove the isobaric interference, and the small quantities remaining in the Ce fraction is likely to be heavily fractionated.

In order to test the sensitivity of our interference corrections in the spike deconvolution procedure, we have performed some simple numerical calculations. A spiked Ce_{LMV} solution is “contaminated” with various amounts of Ba, Nd and La, whose isotopic compositions differ from the “natural” composition by -3‰ to $+3\text{‰}$. These mixtures are then fractionated using the exponential mass fractionation law by the typical TIMS Ce measurement. The resulting compositions are then put through our triple spike deconvolution procedure, which calculates the isotopic composition of the Ce_{LMV} reference material. These calculations are performed in the metal form, and the results are presented in Fig. 8. The deconvolution procedure recovers a $\delta^{142}\text{Ce}$ of 0 when the natural compositions are assumed for Ba, Nd and La, as would be expected. However, it is important to note that the recovered $\delta^{142}\text{Ce}$ values deviate from zero when non-natural values are assumed. For example, if the contaminant Ba has an isotopic composition that is fractionated from the natural composition by 1‰ and the $^{137}\text{Ba}/^{142}\text{Ce} = 0.006$, then the recovered $\delta^{142}\text{Ce}$ value is $+0.1\text{‰}$ (Fig. 8). This non-negligible interference correction should be applied with care. The chemical separation allows a good separation between Ce and its isobaric interferences. Typical silicate samples analysed in this study, after column chemistry, have $^{138}\text{Ba}/^{138}\text{Ce}$, $^{143}\text{Nd}/^{142}\text{Ce}$ and $^{139}\text{La}/^{138}\text{Ce}$ ratios of less than 0.004, 0.0001 and 0.002, respectively. The uncertainty introduced by the interference correction would be negligible even in the case of the non-natural isotopic composition of the contaminants.

5. Conclusions

A method has been developed that allows effective separation of small quantities of Ce (~ 700 ng) from silicate samples using a three-step column chemistry procedure. This chemical separation procedure allows the effective separation of Ce from Nd and Ba, two isobaric interference elements.

During the course of this study, several cup configurations were tested in order to measure radiogenic Ce isotopes at high precision. The newly developed static acquisition method allows the simultaneous measurement of the four Ce isotopes and their isobaric interferences (^{134}Ba , ^{139}La and ^{143}Nd) together with intercalated masses for tailing correction. The long term reproducibility obtained with two Ce reference materials (Ce_{LMV} and Ce_{AMES}) is about 27 ppm which is better to that of previous TIMS methodologies. The main advantage of our new configuration is the reduced counting time necessary to obtain high precision data. This also indicates that high precision measurements can be performed with smaller amounts of Ce (~ 700 ng). The use of the $10^{13} \Omega$ resistors to measure the tailing masses allows the measurements of even smaller Ce quantities (~ 250 ng) with a reproducibility of about 43 ppm.

The new analytical technique allows a more stable determination of the tailing effect on the masses ^{136}Ce and ^{138}Ce .

A triple spike method has been developed to measure mass dependent Ce isotopic variations. To this end, uncertainty models were used on three commercially available Ce spikes and the best mixture is a triple spike containing ^{136}Ce – ^{138}Ce – ^{140}Ce isotopes. The spike/standard ratio of 0.33 produces the best spiking mixture in order to reduce the uncertainty magnification produced by adding spikes to the natural samples. Two analytical methods were used to measure stable Ce isotopes on a TIMS and the runs in the metal form produce the best reproducibility. The main problem with Ce isotope measurements in the metal form is the correction for Ba interferences on ^{136}Ce and ^{138}Ce . However, the chemical separation described in this study allows an effective separation of Ba and Ce. We have also performed a number of calculations to characterise the sensitivity of our method to the interference correction and the fact that we always assume natural compositions for the interfering elements. These calculations show that a small change in the isotopic composition will have a big impact on the recovered $\delta^{142}\text{Ce}$ values. It is therefore fundamental to perfectly isolate Ce from the matrix and isobaric interference elements in order to produce accurate and precise mass dependent stable Ce isotope measurements.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We would like to thank Matthias Willbold for providing his Ce reference material (Ce_{AMES}). P. B. would like to thank Alex Halliday for giving him the spikes. The reference material Ce_{LMV} is available upon request. We would like to thank Hauke Vollstaedt and Claudie Black for helpful discussions. We would like to thank Ryan Ickert for his thorough review that has improved the quality of this manuscript. This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (Grant Agreement No 682778 – ISOREE). This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 327.

References

- 1 H. Elderfield and M. J. Greaves, *Nature*, 1982, **296**, 214–219.
- 2 A. D. Burnham and A. J. Berry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, **95**, 196–212.
- 3 D. Trail, E. B. Watson and N. D. Tailby, *Nature*, 2011, **480**, 79–82.
- 4 D. J. Smythe and J. M. Brenan, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2016, **453**, 260–266.
- 5 D. J. Smythe and J. M. Brenan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, **170**, 173–187.
- 6 K. J. R. Rosman and P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.*, 1998, **70**, 217–236.
- 7 M. Willbold, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 1364–1372.

- 8 T. Tanaka and A. Masuda, *Nature*, 1982, **300**, 515–518.
- 9 T. Tanaka, H. Shimizu, Y. Kawata and A. Masuda, *Nature*, 1987, **327**, 113–117.
- 10 P. Dickin, *Nature*, 1987, **325**, 337–338.
- 11 H. Shimizu, T. Tanaka and A. Masuda, *Nature*, 1984, **307**, 251–252.
- 12 H. Shimizu, H. Sawatari, Y. Kawata, P. N. Dunkley and A. Masuda, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1992, **110**, 242–252.
- 13 M. Willig and A. Stracke, *Chem. Geol.*, 2018, **476**, 119–129.
- 14 C. Schnabel, C. Münker and E. Strub, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 2360–2370.
- 15 M. Tanimizu, *Phys. Rev. C: Nucl. Phys.*, 2000, **62**, 017601.
- 16 S.-G. Lee, Y. Asahara, T. Tanaka, N. H. Kim, K. H. Kim, K. Yi, A. Masuda and Y. S. Song, *Chem. Geol.*, 2010, **276**(3–4), 360–373.
- 17 H. Shimizu, S. Nakai, S. Tasaki, A. Masuda, D. Bridgwater, A. P. Nutman and H. Baadsgaard, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1988, **91**, 159–169.
- 18 S. Nakai, H. Shimizu and A. Masuda, *Nature*, 1986, **320**, 433–435.
- 19 R. Doucelance, N. Bellot, M. Boyet, T. Hammouda and C. Bosq, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, **407**, 175–186.
- 20 N. Bellot, M. Boyet, R. Doucelance, C. Pin, C. Chauvel and D. Auclair, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, **168**, 261–279.
- 21 N. Bellot, M. Boyet, R. Doucelance, P. Bonnand, I. P. Savov, T. Plank and T. Elliott, *Chem. Geol.*, 2018, **500**, 46–63.
- 22 M. Tanimizu and T. Tanaka, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, **66**, 4007–4014.
- 23 A. Makishima and A. Masuda, *Chem. Geol.*, 1994, **118**, 1–8.
- 24 H. Amakawa, J. Ingri, A. Masuda and H. Shimizu, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1991, **105**, 554–565.
- 25 H. Shimizu, K. Tachikawa, A. Masuda and Y. Nozaki, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**, 323–333.
- 26 H. Tazoe, H. Obata and T. Gamo, *Geochem., Geophys., Geosyst.*, 2011, **12**, 1–14.
- 27 R. Nakada, Y. Takahashi and M. Tanimizu, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, **103**, 49–62.
- 28 R. Nakada, M. Tanaka, M. Tanimizu and Y. Takahashi, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2017, **218**, 273–290.
- 29 R. Nakada, Y. Takahashi and M. Tanimizu, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2016, **181**, 89–100.
- 30 A. Laycock, B. Coles, K. Kreissig and M. Rehkämper, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 297–302.
- 31 H. Tazoe, H. Obata and T. Gamo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 616–622.
- 32 C.-F. Li, X.-C. Wang, Y.-L. Li, Z.-Y. Chu, J.-H. Guo and X.-H. Li, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 895–902.
- 33 M. H. Dodson, *J. Sci. Instrum.*, 1963, **40**, 289–295.
- 34 F. Albarede and B. L. Beard, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2004, **55**, 113–152.
- 35 J. F. Rudge, B. C. Reynolds and B. Bourdon, *Chem. Geol.*, 2009, **265**, 420–431.
- 36 M.-A. Millet, J. A. Baker and C. E. Payne, *Chem. Geol.*, 2012, **304–305**, 18–25.
- 37 B. L. A. Charlier, I. J. Parkinson, K. W. Burton, M. M. Grady, C. J. N. Wilson and E. G. C. Smith, *Geochim. Persp. Lett.*, 2017, **4**, 35–40.
- 38 T. M. Conway, A. D. Rosenberg, J. F. Adkins and S. G. John, *Anal. Chim. Acta*, 2013, **793**, 44–52.
- 39 P. Bonnand, I. J. Parkinson, R. H. James, A.-M. Karjalainen and M. A. Fehr, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 528–535.
- 40 S. J. G. Galer, *Chem. Geol.*, 1999, **157**, 255–274.
- 41 K. R. Ludwig, *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1986, **1622**, 219–221.
- 42 N. Bellot, PhD Thesis, Université Blaise Pascal, 2016.
- 43 H. Shimizu, N. Umemoto, A. Masuda and P. W. U. Appel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, **54**, 1147–1154.
- 44 A. Makishima and E. Nakamura, *Chem. Geol.*, 1991, **94**, 1–11.
- 45 A. Makishima, H. Shimizu and A. Masuda, *Mass Spectrosc.*, 1987, **35**, 64–72.
- 46 M. Garçon, M. Boyet, R. W. Carlson, M. F. Horan, D. Auclair and T. D. Mock, *Chem. Geol.*, 2018, **476**, 493–514.
- 47 D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 75th edn, 1994.
- 48 A. W. Hofmann, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1988, **90**, 297–314.

Geochemistry, Geophysics, Geosystems

RESEARCH ARTICLE

10.1029/2019GC008228

Key Points:

- Ce isotopes suggest that the enriched mantle EM-1 sampled by the Gough Island lavas did not incorporate old subducted pelagic sediments
- Ce-Nd-Hf isotopes are more consistent with the contribution of subcontinental lithospheric material in the genesis of the EM-1 component
- Low Ce/Ce* values measured in Gough Island lavas are not explained by the incorporation of pelagic sediments in the mantle source

Supporting Information:

- Supporting Information S1

Correspondence to:

M. Boyet,
maud.boyet@uca.fr

Citation:

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. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20. <https://doi.org/10.1029/2019GC008228>

Received 25 JAN 2019

Accepted 30 APR 2019

Accepted article online 3 MAY 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

M. Boyet¹ , R. Doucelance¹ , C. Israel¹, P. Bonnand¹, D. Auclair¹, K. Suchorski¹, and C. Bosq¹

¹Laboratoire Magmas et Volcans, Université Clermont Auvergne, CNRS UMR 6524, OPGC-IRD, Clermont-Ferrand, France

Abstract Hot spot lavas show a large diversity of isotope compositions resulting from the recycling of surface material into the convective mantle. Amongst the mantle end-members, EM-1 (enriched mantle) is widely debated and scenarios involving either old pelagic sediments subducted into the deep mantle or subcontinental lithospheric material incorporated at shallow depths are commonly evoked. We selected 12 lavas from Gough Island (south Atlantic Ocean) for the measurement of ^{138}La - ^{138}Ce , ^{147}Sm - ^{143}Nd , and ^{176}Lu - ^{177}Hf isotope systems. Results show limited ranges for $\epsilon^{143}\text{Nd}$, $\epsilon^{138}\text{Ce}$, and $\epsilon^{176}\text{Hf}$ values, and Ce/Ce* do not correlate with measured isotope ratios. Cerium isotope compositions allow us to exclude the contribution of old sedimentary material carrying a negative, elemental cerium anomaly in the mantle source. Pelagic sediments are indeed characterized by strongly negative, elemental cerium anomalies and also high La/Ce ratios. Modeling a primitive mantle source contaminated by 0.4% to 2.2% of different 2.5 Ga-old pelagic components is able to reproduce the lowest Ce/Ce* values. However, the cerium isotope measurements show $\epsilon^{138}\text{Ce}$ values between -0.39 and 0.15 , too low to give support to the incorporation of recycled pelagic sediments in the mantle source of the lavas. Our results suggest that the incorporation of subcontinental lithospheric material at shallow depths during the plume ascent is a more suitable model to explain the formation of the EM-1 component. Hafnium and Nd isotopes also support this scenario. Subcontinental lithosphere sampled via kimberlites and lamproites has isotopic compositions that plot generally below the mantle array, a signature that is also seen in Gough lavas.

1. Introduction

Plate tectonics leads to the recycling of material from the surface to the Earth's interior via subduction. The penetration of cold slabs into the deep mantle has been observed via seismic tomography (Grand et al., 1997; van der Hilst et al., 1997) and can also be tracked using different geochemical proxies. For example, hafnium isotope compositions measured in lavas from several Hawaiian volcanoes have revealed the participation of old pelagic sediments in their deep source (Blichert-Toft et al., 1999). Similarly, mass independent $\Delta^{33}\text{S}$ measured in olivine-hosted sulfides from Mangaia and Pitcairn lavas are explained by the recycling of surface material that existed before the Great Oxygenation Event (GOE) in a reduced atmosphere (Cabral et al., 2013; Delavault et al., 2016). In a more general way, extreme Pb-Sr-Nd isotope signatures identified in Ocean Island Basalts (OIB) and defining the mantle end-members (HIMU, EM-1, EM-2; Zindler & Hart, 1986) have been interpreted as proof of deep recycling of surface components (Hofmann & White, 1982; White & Hofmann, 1982). Geochemical modeling involves generally recycling of old reservoirs (2 Ga) suggesting that very old materials can be preserved in the convective mantle, in agreement with dynamical model results (e.g., Chauvel et al., 1992; Tackley, 2015).

The exact nature of the different mantle components is widely discussed in the literature published over the last 30 years, and some debates are still ongoing (Jackson et al., 2018). Here we will focus on the enriched mantle called EM-1 that has been clearly identified in lavas from Gough Island, south Atlantic Ocean. Two enriched mantle components have been defined (EM-1 and EM-2). They have similar unradiogenic Nd isotope ratios but are different for Sr and Pb isotopes (Zindler & Hart, 1986). Two different origins for the EM-1 component are proposed, either (1) the involvement of subducted pelagic sediments (e.g., Chauvel et al., 1992; Eisele et al., 2002) or (2) the incorporation of continental material (sublithospheric mantle and/or lower crust) at shallow depths (Carlson et al., 1996; Class & le Roex, 2006; Escrig et al., 2005; Hawkesworth et al., 1986; Turner et al., 2017).

Previous proportion estimates made on the basis of Sr-Nd-Pb isotopes for a pelagic component in the lava sources of samples from South Atlantic Ocean islands (e.g., Gough and Tristan da Cunha) are up to 3% (le Roex et al., 1990; Weaver et al., 1986). This agrees with the more recent value of 2% that was proposed from the measurement of the $\delta^{18}\text{O}$ in the major phenocrysts present in Gough lavas (Harris et al., 2000), and also with elemental cerium anomalies recorded in Gough Island that were attributed to the participation of 0.5% of a recycled sediment component (Class & le Roex, 2008). Depletion in cerium relative to its two neighbors (La, Pr) is quantified with the Ce/Ce^* notation ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = (\text{Ce}_\text{N}/(\text{La}_\text{N}^{0.5} \times \text{Pr}_\text{N}^{0.5}))$) where Ce_N , La_N , and Pr_N are Ce, La, and Pr concentrations normalized to chondrite or Post-Archean Australian Shale values). It is commonly observed in pelagic sediments, and it reflects the particular behavior of cerium that exists under two valence states (3+ and 4+). Furthermore, it has recently been shown that only very small, elemental cerium anomalies could be generated in volcanic samples during magmatic processes such as batch melting and/or fractional crystallization (Bellot et al., 2018). The aim of the present study is to combine the measurement of rare earth elements (REE) and of several isotope systems (^{147}Sm - ^{143}Nd , ^{176}Lu - ^{176}Hf , ^{138}La - ^{138}Ce) in a series of well-characterized Gough Island lavas in order to better constrain the EM-1 end-member. The use of the ^{138}La - ^{138}Ce isotope systematics ($T_{1/2} = 292.5$ Ga; Tanimizu, 2000) is particularly well adapted since marine sediments formed in equilibrium with seawater are characterized by negative, elemental cerium anomaly. Calculations show that significant variations of their $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio can be generated in less than 100 Ma (see Figure 1 in Bellot et al., 2015). Furthermore, due to their particular REE patterns, marine sediments acquire by radiogenic ingrowth Ce-Nd isotopic signatures that strongly deviate from those of other mantle reservoirs. Thus, on a timescale of 2 Ga, even a small contribution of 1% of a sedimentary component carrier of a negative, elemental cerium anomaly is likely to be identified by measuring $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios. Calculated increases with such proportions that will be presented in detail in the discussion range from 0.5 to 12 ϵ -units depending of the composition of the sedimentary component (La/Ce ratio and REE concentrations), the mixing considered, and how it melts. If a pelagic component is indeed present in the source of Gough lavas, combining Ce isotope measurements with $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios will allow us to specify its proportions. On the other hand, the absence of coupled variations between the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio and the elemental cerium anomaly in Gough samples will favor other scenarios, in particular those involving the incorporation of subcontinental lithospheric mantle into the mantle melt source (Konter & Becker, 2012).

2. Geological Setting and Sample Selection

Gough Island is a very small island of 65 km² located in the south part of the Atlantic Ocean (400 km to the southeast of Tristan da Cunha Island), first studied by le Maitre (1962). The magmatic activity lasted about 1 Ma from the emplacement of the Lower Basalts to that of the youngest Upper Basalts at 0.13 Ma (le Roex, 1985). Lavas range from picrite basalts to trachytes. The petrology and geochemistry of the 12 samples analyzed in the present study were previously described by le Roex (1985) and Class and le Roex (2008); they were selected to cover the entire range of Ce anomalies measured in a superset of 38 samples. On average the elemental cerium anomaly measured in the 12 lavas is 0.98, and it varies from 0.94 to 1.04. Sample locations are reported on the geological map presented as Figure 1 in Class and le Roex (2008).

3. Analytical Methods

3.1. Major and REE

Major-element concentrations were determined in the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) by Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (Jobin-Yvon ULTIMA C) after sample dissolution by lithium-metaborate flux fusion. The quoted precision is calculated from the repeated measurement of the certified United States Geological Survey reference material BHVO-1 analyzed in the same conditions than Gough lavas (see supporting information Table S1).

For trace-element measurements 50 to 100 mg of samples were dissolved using a 3:1 mixture of HF and HNO₃ concentrated acids maintained during 48 hr on a hot plate at 75 °C. Once dried, samples were dissolved in 7M HNO₃ and dried again, then 6M HCl was added and beakers were placed at 90 °C for 24 hr. Once the solutions were perfectly clear, samples were split into two fractions: ~10% for the measurement of REE contents (results noted LMV1 in the manuscript); and ~90% to determine Ce-Nd-Hf isotopic compositions. All samples were also dissolved a second time using the same protocol but for REE content

Table 1

Description of the Different Chemistry Procedures Applied for the Cerium Anomaly Measurement of the Rock Standard BHVO-2 and Their Values Expressed in Percent Deviation

# experiment	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Weight BHVO-2 (g)	0.0518	0.0498	0.0495	0.0498	0.0504	0.0502	0.0526	0.0496	0.05	0.0499	0.0507
Step in HClO ₄	x	x	x	x	x						
Volume solution (mL)	20	20	5	10	30	20	20	20	20	20	20
Acid and molarity	HNO ₃ 7M	HNO ₃ 7M	HNO ₃ 7M	HNO ₃ 7M	HNO ₃ 7M	HNO ₃ 7M	HNO ₃ 7M	HCl 6M	HCl 6M	HCl 6M	HCl 6M
Final dilution	3383.99	3507.01	3453.90	3449.18	3437.48	3476.23	3448.10	3594.34	3413.40	3433.97	3391.90
$\Delta\text{Ce}/\text{Ce}^*$ (%) ^a	0.06	0.12	0.14	−0.30	−0.18	−0.04	−0.07	−0.17	−0.02	0.04	0.39

^a Ce/Ce^* (%) corresponds to the variation of the calculated cerium anomaly of BHVO-2 relative to its theoretical anomaly of 1.006 (GeoREM).

measurements only (no aliquot, results noted LMV2 in the manuscript). Different techniques of sample preparation including dissolution and dilution were tested on the BHVO-2 reference material in order to define more precisely the reproducibility and precision on the elemental cerium anomaly (see section 4.1). All measurements were performed using the LMV Agilent Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) in Clermont-Ferrand. Counts per second were calibrated using a synthetic solution (CMS) containing ~60 trace elements at 1 ppb (LMV1) or the certified rock standard BHVO-2 (LMV2). The blank and reference materials were measured every four samples. Certified rock standards BIR-1 and/or BEN were also analyzed in order to test the whole protocol (see supporting information Table S1). The method used here allows to correct for oxide interferences and for the instrumental drift if significant and to subtract the blank. Samples were measured in 0.5M-HNO₃–0.05M-HF with a dilution factor of about 3,500.

3.2. Ce-Nd-Hf Isotopes

Once dissolved, the samples were loaded on a cation resin (AG-W50 X8, 200–400 mesh, ~5 mL) in a 1M-HCl–0.1M-HF mixture. The Hf fraction was directly collected, whereas the REE fraction was purified from the major elements in 2.5M-HCl and collected in 4M-HCl. The Hf fraction was purified during a second step using 1 mL of LN-spec resin (100–150 μm) with different acids (HCl and citric acid-HNO₃-HF) and collected using a 6M-HCl–0.4M-HF solution. Details of the whole procedure are reported in Carlson et al. (2006). The Nd and Ce fractions were separated by oxidizing the cerium in Ce⁴⁺ (using the protocol inspired by Tazoe et al., 2007 and modified by Bonnand et al., 2019). Lastly Nd was separated from Sm that creates isobaric interferences on mass 144 on a LN spec column using 0.2M-HCl (Rizo et al., 2011).

Hafnium isotopes were measured on the LMV, Neptune Plus, Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) coupled to an Aridus II desolvating nebulizer system at solution concentrations ranging from 20 to 50 ppb. Instrumental mass bias effects were corrected for using an exponential law and $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$. In order to monitor the instrument performance, two synthetic solutions (JMC 475 at 20 ppb and Alfa Aesar at 30 ppb) were run every three samples. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ for JMC and Alfa Aesar are 0.282155 ± 0.000009 and 0.282189 ± 0.000006 , respectively (2SD, $n = 16$). The two rock standards BHVO-2 (two dissolutions) and BCR-2 were also measured using the same analytical protocol than Gough samples. Measured $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios for BHVO-2 (0.283092 ± 0.000003 and 0.283094 ± 0.000003) and BCR-2 (0.282861 ± 0.000004) are in good agreement with published results (see Chauvel et al., 2011 and the GeoREM compilation).

Neodymium isotopes were measured using the LMV, Triton PlusTM, Thermal Ionization Mass Spectrometer in static mode. Isotope ratios were corrected for mass fractionation using an exponential law and $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. The Nd standard JNdi-1 was measured 10 times during the entire analytical session (mass spectrometer used only for the Nd measurement of these samples during this period), and the average $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio is 0.512101 ± 0.000004 (2SD) in agreement with dynamic measurements (Garçon et al., 2018).

Cerium isotopes were also measured using the LMV, Triton PlusTM, Thermal Ionization Mass Spectrometer. The whole analytical procedure is detailed in Bonnand et al. (2019). The contribution from the ^{140}Ce peak (tailing effect) was subtracted to intensities measured at masses 136 and 138 ($\Delta^{138}\text{Ce}$, the difference

Table 2
Major- (Percent) and Trace-Element (ppm) Contents of Gough Island Lavas Together With Calculated Corium Anomalies

	ALR_6G	ALR_8G	ALR_13G	ALR_34G	ALR_38G	ALR_40G	ALR_41G	ALR_45G	ALR_46G	ALR_52G	ALR_55G	ALR_64G
	basalt	trachy basalt	trachy basalt	basaltic trachy -andesite	basalt	basalt	basalt	trachy basalt	basalt	trachy basalt	basalt	trachy basalt
Latitude S	40° 20.25'	40° 20.25'	40° 20.25'	40° 19.2'	40° 20.1'	40° 20'	40° 20'	40° 20'	40° 20'	40° 20'	40° 19.3'	40° 19.2'
Longitude W	9° 53.5'	9° 52.8'	9° 52.8'	9° 52.8'	9° 52.8'	9° 55.1'	9° 55.1'	9° 55.1'	9° 55.1'	9° 55.2'	9° 55.5'	9° 55.5'
Major element (%)												
SiO ₂	48.80	48.88	49.00	51.09	47.04	48.18	48.61	48.25	48.21	49.71	47.35	50.00
Al ₂ O ₃	14.62	15.58	15.03	17.93	11.73	10.76	8.50	14.19	11.56	14.70	11.40	14.68
Fe ₂ O ₃	11.52	11.35	10.77	8.40	12.32	12.18	11.67	12.05	12.46	11.52	12.44	11.02
MgO	5.82	4.33	5.54	3.12	12.35	12.13	14.01	7.47	11.48	6.27	12.60	6.85
CaO	9.30	8.05	8.95	6.13	8.71	9.42	12.15	8.02	8.86	7.86	9.15	8.43
Na ₂ O	2.82	3.37	3.17	4.70	2.38	2.33	1.77	3.11	2.48	3.16	2.37	3.33
K ₂ O	1.81	2.57	2.56	3.98	1.92	1.62	1.22	2.20	1.80	2.96	1.77	2.48
TiO ₂	3.27	3.92	3.37	2.38	2.69	2.63	2.32	3.34	2.82	3.21	2.84	3.09
MnO	0.15	0.15	0.15	0.13	0.16	0.16	0.17	0.16	0.17	0.16	0.17	0.15
P ₂ O ₅	0.60	0.79	0.77	1.16	0.56	0.43	0.33	0.65	0.49	0.82	0.45	0.65
Trace element (ppm)												
Li	5.27	7.50	6.60	9.15	5.82	5.31	4.64	6.91	6.31	8.31	5.99	7.21
Be	1.39	1.76	1.47	2.56	1.13	1.01	0.80	1.38	1.30	1.90	1.25	1.69
Sc	27.94	22.30	23.57	10.90	25.06	28.92	41.28	22.11	28.65	21.29	27.47	21.51
V	247	257	228	150	193	215	257	206	225	227	213	206
Cr	140	28	129	5	504	747	1,388	219	635	184	553	192
Mn	1,252	1,161	1,122	957	1,229	1,245	1,289	1,232	1,322	1,262	1,300	1,214
Co	41.2	31.4	33.7	19.7	64.1	59.7	58.6	49.8	61.6	38.7	64.6	40.6
Ni	84.3	28.5	71.2	13.3	325.7	348.7	357.5	230.7	353.0	114.0	371.2	145.5
Cu	38.1	18.9	31.3	19.3	22.5	29.5	21.8	42.2	38.4	32.7	46.7	47.0
Zn	118	118	104	98	103	107	94	122	119	123	109	111
Ga	25.5	27.1	25.1	27.3	19.1	18.6	16.0	25.1	21.9	26.8	20.0	25.1
Ge	1.95	1.88	1.72	1.64	1.76	1.89	1.71	1.89	1.91	2.00	1.83	1.89
Rb	24.7	40.6	45.8	110.3	37.9	30.1	22.5	32.7	35.7	71.4	40.7	54.1
Sr	789	783	850	1,080	712	572	414	800	628	860	632	783
Y	30.9	34.0	29.2	29.1	23.2	23.2	21.7	28.0	25.3	34.1	22.9	32.5
Zr	286	351	295	461	242	218	169	298	256	364	241	321
Nb	43.8	65.1	57.6	98.0	38.1	31.7	23.7	45.9	36.7	70.9	39.3	61.1
Mo	1.81	2.30	2.32	3.33	1.70	1.69	1.57	1.71	1.73	2.05	2.16	1.97
Sn	2.23	2.42	2.06	2.51	1.76	1.60	1.34	2.07	1.71	2.59	1.79	2.16
Ba	609	752	791	1,088	637	516	376	744	587	900	592	792
La	46.9	59.1	50.7	85.6	44.4	32.5	24.2	47.2	39.9	68.1	36.7	64.1
Ce	91.7	116.1	101.2	156.7	84.6	67.0	52.9	92.9	75.7	120.4	74.6	109.2
Pr	10.9	13.4	11.7	16.5	9.7	8.0	6.5	10.8	9.1	14.4	8.6	12.7
Nd	45.1	53.9	47.8	60.1	38.7	33.3	27.7	43.7	37.3	55.9	34.2	49.6
Sm	9.30	10.58	9.53	10.42	7.45	7.06	6.31	8.84	7.64	10.39	6.90	9.39
Eu	2.94	3.34	3.20	3.19	2.43	2.35	2.10	2.96	2.55	3.22	2.19	3.05
Gd	8.32	9.40	8.31	8.40	6.42	6.46	5.89	7.80	6.94	9.12	6.16	8.38
Tb	1.15	1.31	1.14	1.15	0.88	0.89	0.83	1.07	0.95	1.26	0.87	1.16
Dy	6.28	7.03	6.16	6.10	4.64	4.87	4.52	5.75	5.11	6.74	4.66	6.18
Ho	1.11	1.26	1.08	1.08	0.82	0.85	0.80	1.00	0.89	1.20	0.82	1.11
Er	2.82	3.22	2.76	2.82	2.09	2.14	1.98	2.53	2.28	3.11	2.09	2.89
Tm	0.36	0.41	0.35	0.36	0.26	0.27	0.25	0.32	0.28	0.39	0.27	0.35
Yb	2.17	2.45	2.10	2.24	1.54	1.57	1.46	1.93	1.70	2.36	1.63	2.11

Table 2
(continued)

	ALR_6G	ALR_8G	ALR_13G	ALR_34G	ALR_38G	ALR_40G	ALR_41G	ALR_45G	ALR_46G	ALR_52G	ALR_55G	ALR_64G
Lu	0.30	0.34	0.29	0.31	0.21	0.21	0.19	0.25	0.22	0.32	0.22	0.28
Hf	6.67	8.12	6.78	9.64	5.51	4.97	4.04	6.58	5.58	8.16	5.51	6.86
Ta	2.58	3.59	3.11	5.45	2.21	1.80	1.33	2.58	2.03	3.84	2.24	3.16
W	0.56	0.80	0.77	1.27	0.45	0.49	0.41	0.49	0.50	0.42	0.63	0.30
Pb	3.95	4.56	3.65	8.89	3.59	2.86	1.89	4.03	3.27	4.68	3.66	4.71
Th	4.31	5.97	5.38	12.22	4.01	3.07	2.21	4.29	3.46	7.16	3.99	5.65
U	0.70	1.10	1.09	2.44	0.70	0.59	0.43	0.74	0.72	1.38	0.77	1.15
Ce/Ce* LMV1	0.99	1.00	1.01	1.02	0.99	1.01	1.03	1.00	0.97	0.93	1.02	0.93
Ce/Ce* LMV2	0.97	0.98	0.99	1.05	0.97	0.97	0.98	0.98	0.96	0.93	1.00	0.93

Note. Cerium anomalies are calculated using $Ce/Ce^* = (Ce_N/(La_{0.5} \times Pr_{0.5}))$ and considering CI-chondrite values from Pourmand et al. (2012) for normalization. Ce/Ce* LMV1 is calculated from the measurement of an aliquot uptaken before the chemical separation (calibration relative to a synthetic CMS solution). Ce/Ce* LMV2 is calculated from the measurement of a second dissolution (calibration with rock standard BHVO-2). See text for more details. LMV = Laboratoire Magmas et Volcans.

between tailing-corrected and tailing-uncorrected data is 0.85 epsilon unit), and Ce isotope ratios were mass-fractionation corrected using an exponential law and $^{136}Ce/^{142}Ce = 0.01688$. Measurements of Ce reference materials Ce_{LMV} and Ce_{AMES} gave $^{138}Ce/^{142}Ce = 0.02257053 \pm 0.00000061$ (2SD, $n = 48$) and $^{138}Ce/^{142}Ce = 0.02257426 \pm 0.00000068$ (2SD, $n = 25$), respectively (Bonnand et al., 2019). $^{138}Ce/^{142}Ce$ ratios measured for the two United States Geological Survey rock standards BCR-2 and BHVO-2 are $0.02256689 \pm 0.00000055$ (2SD, $n = 5$) and $^{138}Ce/^{142}Ce = 0.02256489 \pm 0.00000047$ (2SD, $n = 2$), respectively. These values agree with previous measurements (Bellot et al., 2015; Doucelance et al., 2014; Willig & Stracke, 2018).

4. Results

4.1. Determination of the Elemental Cerium Anomaly

The range of Ce/Ce* determined for Gough Island lavas is relatively small, and the variation does not exceed 10% when considering our data and previous results of Class and le Roex (2008). To ensure a robust interpretation of the data, two parameters must be verified: (1) the analytical precision obtained by ICP-MS and (2) the chemical treatment/protocol used for the sample dissolution and for the solution preparation before ICP-MS analysis. Trace element and isotope measurements are generally combined with trace elements being determined from a small aliquot of the sample after the first dissolution. Thus, in order to address the potential problem of adding too small volumes of acid to obtain a perfect dissolution of all elements, we have tested different protocols using the BHVO-2 rock standard. The first dissolution is identical for all the tests; it uses about 50 mg of BHVO-2 and a 3:1 mixture of concentrated HF and HNO₃ acids placed in Savillex vials on a hot plate at 75 °C for 48 hr. Experiments labeled A to E were treated with HClO₄ to expel fluorides, and volumes of 7M-HNO₃ varying from 5 to 30 mL were considered to get all of the samples back in solution, whereas experiments labeled F to K excluded HClO₄ and used a constant volume of 20 mL with either 7M-HNO₃ or 6M-HCl (Table 1). For trace element measurements, nitric acid is currently used to make the concentrated stock solution. Hydrochloric acid, however, is favored when trace elements, and isotopes are measured on the same dissolution. The A to K beakers were then placed on a hot plate for 24 hr, and an aliquot was taken up and dried before MC-ICP analysis in 0.5M-HNO₃-0.05M-HF solutions with a dilution factor of 3,500. Measurements were performed using the LMV, Agilent 7500, quadrupole ICP-MS. Each solution was measured twice, and concentrations were calibrated using repeated measurements of solutions containing 62 trace elements diluted to concentrations of 1 and 10 ppb. These solutions were also used to monitor and correct for the instrumental drift over the analytical sequence. Six blanks were prepared following the same protocols and subtracted to the measurements. Results are presented in Table 1 and expressed in $\Delta Ce/Ce^*$ (%) that corresponds to the variation of the measured, elemental cerium anomaly of BHVO-2 relative to its theoretical value (1.006 given in GeoREM). The 11 experiments give similar results with a total variation lower than 1%. We conclude that the type of acid used and the final volume for the concentrated solution have no influence on the measurement of the elemental cerium anomaly. We did not identify any interference on light REE (LREE) coming from Ca perchlorates either (Longerich, 1993).

4.2. Major and REE Contents of Gough Samples

Gough Island lavas have basaltic compositions with SiO₂ and MgO contents ranging from 47.4 to 51.1 wt % and from 3.1 to 14.0 wt %, respectively. Rocks have been classified using the total alkali (Na₂O + K₂O) silica diagram. They are all basalts or trachy basalts except sample ALR34G that is in the basaltic trachy andesite field. All

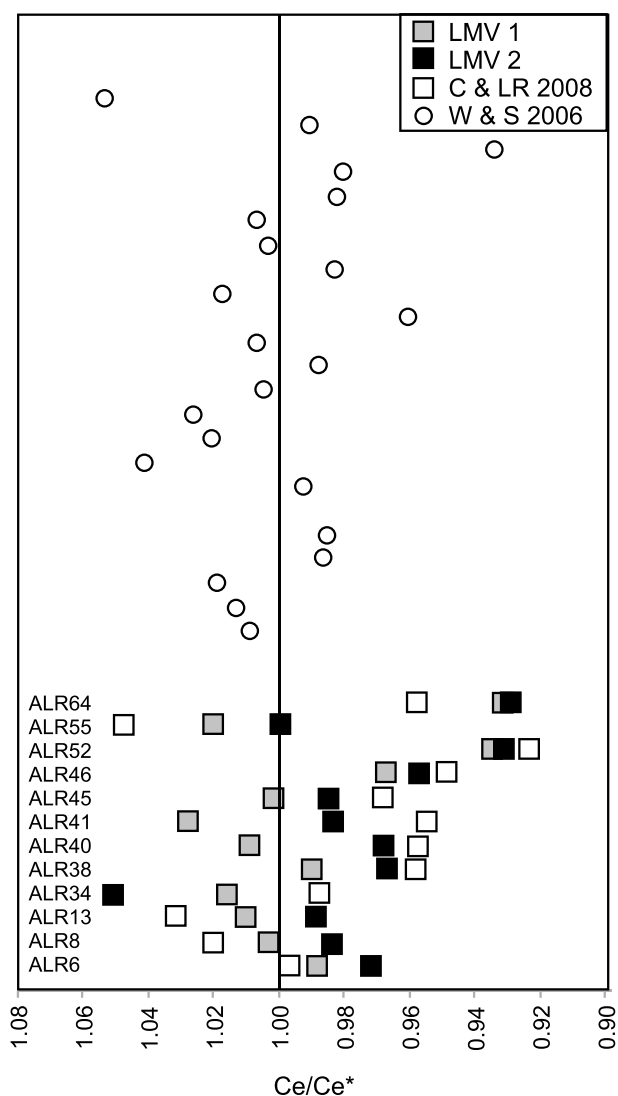


Figure 1. Elemental cerium anomalies of Gough Island lavas. Square symbols correspond to samples analyzed in this study (LMV1 and LMV2) and also measured by Class & le Roex, 2008. The names of the samples are shown on the right-hand side of the figure. Circles refer to another set of samples analyzed by Willbold & Stracke, 2006. The error is twice the average of the differences between the two LMV measurements (3.1%). LMV = Laboratoire Magmas et Volcans.

samples but one (ALR45G) have Loss on ignition < 0.7 wt % (Table 2). Our new measurements are in good agreement with analyses previously published (e.g., le Roex, 1985).

Rare earth elements have been measured with the aim of determining the cerium anomalies in these samples (Ce/Ce^*). The anomalies are relatively small (down to 0.92, see Table 2), and measurements are challenging. Calculations were made using $Ce/Ce^* = (Ce_N / (La_N^{0.5} \times Pr_N^{0.5}))$ with a normalization to CI chondrites from Pourmand et al. (2012). Using these values, calculated Ce/Ce^* generally increase by 0.01 relative to a chondritic normalization to McDonough and Sun (1995). Considering data on the CI chondrite Orgueil published by Barrat et al. (2012) gives identical results. Ce/Ce^* measured in the two standards BEN and BIR-1 are in perfect agreement with literature values with $Ce/Ce^* = 0.984 \pm 0.022$ and $Ce/Ce^* = 0.967 \pm 0.032$, respectively (the uncertainty here corresponds to the standard deviation calculated from four repeated measurements). For example, the compilation of BIR-1 measurements gives Ce/Ce^* between 0.93 and 0.99 (average value of 0.96 ± 0.04 , 2SD, $n = 11$; Pourmand et al., 2012).

Gough samples were measured twice, and results are presented in Table 2. The difference between the two calibrations (LMV1 and LMV2) is lower than 2% except for three samples (ALR34G, ALR40G, and ALR41G) for which it is up to 4.5%. The elemental cerium anomaly ranges from 0.93 to 1.05: on average it is equal to 0.98 ± 0.06 (2SD) in method 1 and to 0.99 ± 0.06 (2SD) in method 2. Our results show a greater dispersion than those obtained by Class and le Roex (2008) with differences up to 8% (sample ALR41G). Low Ce/Ce^* are systematically determined for samples ALR46G, ALR52G, and ALR64G (Figure 1). For instance, ALR52G was measured 4 times by Class and le Roex (2008), and all the determinations gave an elemental cerium anomaly of 0.92 that agrees with our value of 0.93 (two duplicates). Although the dispersion of the data is clearly more important than that observed on BHVO-2 tests, only a few samples appear to have resolved negative cerium anomalies ($Ce/Ce^* < 1$). Results obtained by Willbold and Stracke (2006) on a different series of samples coming from Gough Island are also reported in Figure 1; they are all in agreement with ours except one sample (not shown in the figure) that has a Ce/Ce^* of 0.84. This sample shows a deficiency of incompatible, fluid-mobile trace elements relative to similarly incompatible, fluid-immobile ones, strongly suggesting that its depletion in cerium is related to alteration processes. Using our data set, no correlation is identified between the elemental cerium anomaly and geochemical proxies (e.g.,

U/Th). REE patterns measured in Gough Island samples are presented in Figure 2. They show the enrichment characteristic of OIB in LREE compared to heavy REE.

4.3. Ce-Nd-Hf Isotopes

Gough samples show very small variations of the Ce, Nd, and Hf isotope ratios with $\epsilon^{143}Nd$, $\epsilon^{138}Ce$, and $\epsilon^{176}Hf$ values between -1.03 and -1.99 , -0.39 and 0.15 , and -3.1 and -1.5 , respectively (Table 3). Few samples were previously measured for Nd isotopes (Class & le Roex, 2008), and both sets of results are in good agreement with an average difference of 0.3 epsilon. Ce isotope data presented for two Gough samples in Willig and Stracke (2019) are in good agreement with our measurements. Data are presented in binary plots in Figure 3. Gough samples define a positive covariation in the ϵHf versus ϵNd plot (Figure 3a). Only sample ALR45G falls slightly outside, having a relatively high $\epsilon^{176}Hf$ (-1.79) for a low $\epsilon^{143}Nd$ (-1.99). Conversely, Gough lavas show a slight negative trend in the ϵNd versus ϵCe plot (Figure 3b). Lastly, there is no well-defined trend in the ϵHf - ϵCe plot (Figure 3c).

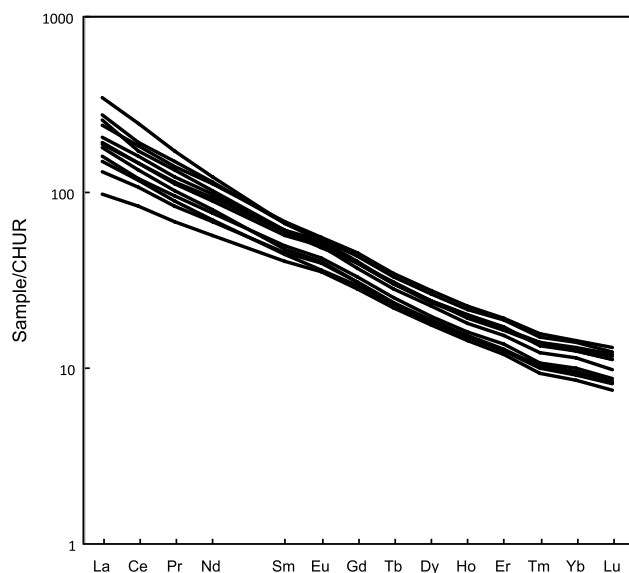


Figure 2. Rare earth element patterns of Gough lavas (the concentrations are normalized to the CHUR values of Pourmand et al., 2012). CHUR = CHondritic Uniform Reservoir.

5. Discussion

5.1. No Significant Contribution of a Recycled, Pelagic Component in the Mantle Source of Gough Lavas

The involvement of pelagic sediments in the mantle source of EM-1-like plumes may explain their specific Sr-Nd-Pb isotope signatures (Chauvel et al., 1992). Isotope modeling shows that such a component must have been recycled into the mantle via subduction a long time ago and recycling ages between 1.5 and 2.5 Ga are commonly evoked. The discovery of mass independent $\Delta^{33}\text{S}$ in samples from Mangaia and Pitcairn lavas (Pacific Ocean) increases the timescale of recycling since $\Delta^{33}\text{S}$ signatures must have been acquired before the GOE by photochemical reactions in anoxic atmosphere (Cabrál et al., 2013; Delavault et al., 2016). These two hot spots are of HIMU and EM-1 types, and they have been suggested to incorporate surface material recycling (Chauvel et al., 1992; Weaver, 1991).

Negative, elemental Ce anomalies are commonly reported in fore-arc drilled sediments and trenches having the lowest Ce/Ce* are those least fed by detrital sediments from continental erosion (Plank, 2013). In oxidizing conditions cerium exists under the 4+ valence state, whereas neighboring REE remain in the 3+ form. Thus, the negative Ce anomaly of seawater (Ce/Ce* < 1) reflects the strongly insoluble character

of Ce (IV), whereas Fe-Mn crusts and MnO clays preferentially scavenge Ce (IV) and thus have positive Ce anomalies (Ce/Ce* > 1) (Elderfield & Greaves, 1982). The cerium isotopic compositions of Gough samples do not show any correlation with the elemental cerium anomaly (Figure 4). If the mantle source of the lavas was carrying a negative cerium anomaly and had a high La/Ce ratio, it should have developed with time a radiogenic $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ signature, as illustrated by Bellot et al. (2015) for short time duration in comparison to 1.5 and 2.5 Ga usually assumed for recycling in OIB mantle sources. We have modeled the radioactive ingrowth of ^{138}Ce of three distinct, marine-sediment reservoirs having fractionated La/Ce ratios and different REE patterns (Table 4): (1) the first reservoir has the mean composition of carbonate sediments recovered at DSDP Site 495 on the subducting Cocos Plate in the middle American trench (Patino et al., 2000); (2) the second one is similar to the Pacific Authigenic Weighted Mean sediments (Hole et al., 1984) that was defined from a sequence of pelagic oozes sampled on the Nasca Plate (Leg 34); and (3) the last one averages the compositions of sediments drilled in five different trenches located far from continents (Kemadec, Tonga, Vanuatu, Marianas, and Izu-Bonin) and thus protected from detrital inputs (Plank, 2013). The three reservoirs, namely R1, R2, and R3, are characterized by low Ce/Ce* of

Table 3
 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ Measured in Gough Island Lavas

Sample	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2SE ^a	$\epsilon^{138}\text{Ce}^b$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE ^a	$\epsilon^{143}\text{Nd}^b$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2SE ^a	$\epsilon^{176}\text{Hf}^b$
ALR6G	0.0225656	0.0000004	−0.32	0.512543	0.000004	−1.69	0.282716	0.000003	−2.45
ALR8G	0.0225664	0.0000005	0.02	0.512548	0.000002	−1.60	0.282734	0.000003	−1.79
ALR13G	0.0225659	0.0000004	−0.20	0.512562	0.000003	−1.33	0.282740	0.000003	−1.58
ALR34G	0.0225664	0.0000003	0.02	0.512552	0.000003	−1.53	0.282727	0.000003	−2.06
ALR38G	0.0225666	0.0000002	0.11	0.512529	0.000005	−1.97	0.282698	0.000003	−3.08
ALR40G	0.0225663	0.0000002	−0.03	0.512535	0.000004	−1.85	0.282719	0.000003	−2.33
ALR41G	0.0225659	0.0000003	−0.19	0.512540	0.000006	−1.76	0.282723	0.000004	−2.21
ALR45G	0.0225666	0.0000002	0.09	0.512528	0.000005	−1.99	0.282734	0.000003	−1.79
ALR46G	0.0225661	0.0000003	−0.13	0.512528	0.000004	−1.99	0.282718	0.000003	−2.37
ALR52Ga	0.0225661	0.0000002	−0.09	0.512528	0.000003	−1.98	0.282707	0.000004	−2.76
ALR55G	0.0225666	0.0000003	0.13	0.512529	0.000003	−1.97	0.282705	0.000003	−2.83
ALR64G	0.0225655	0.0000004	−0.39	0.512577	0.000004	−1.03	0.282742	0.000003	−1.52

^aErrors correspond to the analytical uncertainty (2SE). ^bEpsilon values are calculated relative to CHUR data using the equation $\epsilon = (R_{\text{sample}}/R_{\text{CHUR}} - 1) \times 10^4$. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} = 0.512630$, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{CHUR}} = 0.282785$ (Bouvier et al., 2008), and $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}} = 0.02256634$ (Willig & Stracke, 2019; normalized to AMES = 0.02257426).

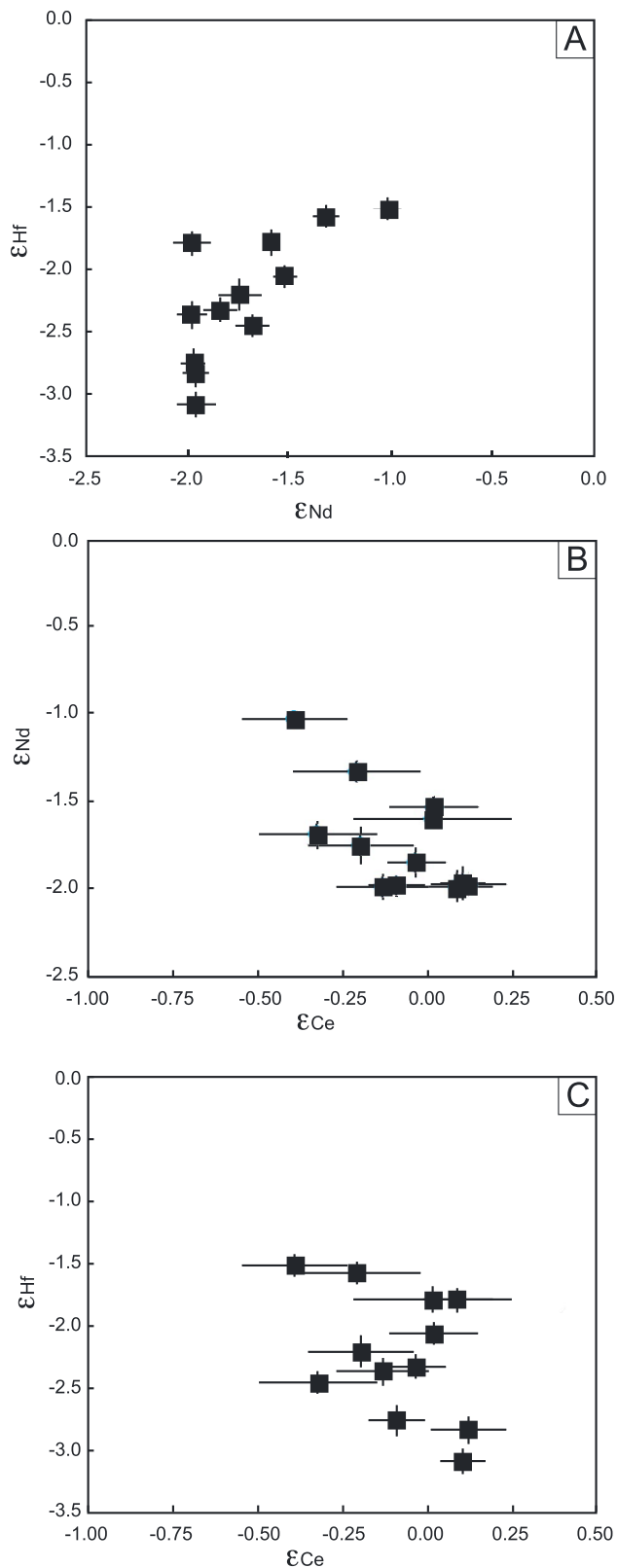


Figure 3. Ce, Nd, and Hf isotope composition of Gough Island lavas. (a) ϵ_{Hf} versus ϵ_{Nd} ; (b) ϵ_{Nd} versus ϵ_{Ce} ; (c) ϵ_{Hf} versus ϵ_{Ce} . Errors correspond to the analytical uncertainty (2SE).

0.13, 0.18, and 0.73, respectively. With time they acquire strongly radiogenic ^{138}Ce isotope compositions with deviations in epsilon as high as 140, 100, and 17 for a decay time of 2.5 Ga. The elemental cerium anomaly in the reservoir R3 is similar to that determined for biosiliceous sediments from the Mariana trench (DSP site 801) by Bellot et al. (2018). Ce/Ce^* ratios calculated for Gough Island lavas were plotted against their Sr isotope compositions by Stracke (2012). No correlation is observed, and adding our samples does not modify the previous observation (Sr isotope compositions from Class & le Roex, 2008). Tracking the participation of recycled sediments in the mantle source of Gough lavas with the elemental Ce anomaly is thus challenging, and more robust conclusions should be obtained by measuring the Ce isotope composition of the samples.

Ce/Ce^* together with isotope ratios resulting from the mixing between a deep mantle source of FOZO type (see Table 4 for trace element and isotope characteristics) and a 2.5 Ga-old subducted component is presented in Figure 5. Only the values corresponding to the range of negative cerium anomalies of Gough lavas (Ce/Ce^* down to 0.92) are reported. In the first model (Figure 5a) the FOZO source is contaminated by different proportion of sediments having R1, R2, or R3 characteristics. The mixture is considered homogeneous and then can be modeled as a solid-solid mixture. In the second model we consider the same mixtures but the approach used by Class and le Roex (2008), for example, $D = 0$ for LREE and sediment melts derived by 25% partial melting of a sediment protolith (Figure 5b). In the third model the sediments were subducted as a thin layer on top of the oceanic crust (OC) in proportion 5:95. During the melting we assume a productivity 10 times higher for sediments than for the mafic components (OC-FOZO).

The two first models lead to the same results; only the proportion of sediment changes. The proportions of the sediment component required to generate an elemental cerium anomaly of 0.92 are 1.2%, 1.6% and 2.2% for reservoirs 1, 2, and 3, respectively. In the second case the sedimentary proportion is always lower than 1%, in agreement with estimates proposed by Class and le Roex (2008). However, such proportions strongly increase the $\epsilon^{138}\text{Ce}$ relative to its initial, FOZO-like composition with maximum values reaching 4 for the most, REE-enriched sediments (reservoir R3). Gough samples have a very narrow range of isotopic composition ($\epsilon^{138}\text{Ce}$ varying from -0.39 to 0.15) and, as mentioned in the previous section, no correlation is observed between the elemental cerium anomaly and the cerium isotope composition (Figure 4). In the third model (OC-sediments-FOZO), the calculated isotope compositions are less radiogenic (Figure 5c). To reach a Ce/Ce^* value of 0.92, the sedimentary proportion is between 1.4 and 4% and the $\epsilon^{138}\text{Ce}$ increases from 0.5 to 2.8 ϵ units in function to the composition of the sediments. Mixing lines calculated using the composition of R1 and R2 sedimentary reservoirs pass through the Gough Island samples characterized by the lowest Ce/Ce^* values. However, the models fail to explain all other data. As a consequence, cerium isotopic compositions measured in EM-1-like lavas make it possible to exclude the contribution of material carrying a negative, elemental cerium anomaly in their mantle source, at least if the marine sediments have been subducted a long time ago (> 1.5 Ga). During this time period the radioactive production of ^{138}Ce is large enough to be measured in the third model (+0.5 ϵ unit for R1 and R2; +1.8 ϵ unit for R3). As a consequence, the

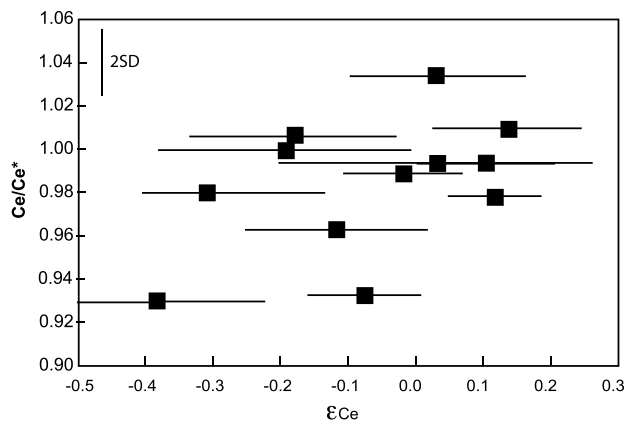


Figure 4. Elemental cerium anomaly versus ϵCe values (error bars = 2SE) of Gough Island. The elemental cerium anomaly for each sample corresponds to the mean value determined in this study (LMV1 and LMV2 in Figure 1). Error on the elemental cerium anomaly is twice the average of the differences between the two LMV measurements (3.1%). LMV = Laboratoire Magmas et Volcans.

involvement of old pelagic sediments characterized by low Ce/Ce^* values in the EM-1-like OIB sources should result in an offset of their isotopic compositions in the $\epsilon^{143}\text{Nd}$ versus $\epsilon^{138}\text{Ce}$ diagram with respect to the mantle array. However, the number of data available in the literature is not sufficient to investigate in detail this effect. The mantle array is defined from Mid Ocean Ridge Basalts and OIB data, and EM-1 samples strongly constrain the best fit line because they represent extreme points on the correlation (five measurements obtained from Gough and Tristan hot spots, Willig & Stracke, 2019).

Modern sediments are conventionally used in geochemical modeling (as done here), and it is questionable whether they represent good analogs of ancient sediments. Most Precambrian carbonate samples are stromatolites formed at shallow water depth close to continents. Samples coming from different continents including Australia (3.45 Ga, van Kranendonk et al., 2003), South Africa (2.52 Ga, Kamber & Webb, 2001) and the Canadian Shield (2.94 and 2.8 Ga, Riding et al., 2014; Satkoski et al., 2017) show fractionated La/Ce ratios due to La enrichment rather than Ce depletion. Ce/Ce^* calculations using the chondrite normalization (rather than Post-Archean Australian Shale as commonly used in sediment studies) yield values down to 0.73. However, the REE concentra-

tions of all of these rocks are extremely low with a few hundred parts per billion as maximum values. Thus, if the mantle source of OIB involved this kind of material this would not change the cerium isotopic composition of the lavas nor their Ce/Ce^* , at least if the sedimentary contribution does not exceed a few percent. The marine carbonate recycling hypothesis has been investigated in detail by Castillo (2015) in order to explain the strongly radiogenic Pb ratios coupled to unradiogenic Sr that are measured in HIMU-like basalts. Questions about the chemical signatures of marine carbonates and the preservation of chemical signatures through time are clearly raised. Marine carbonates are primarily proposed for their high U/Pb ratio, but during Archean times U may not be really abundant in seawater because of the reducing atmosphere. Like for cerium, the GOE probably marks an important transition in the behavior of all redox sensitive elements.

Table 4
Chemical and Isotopic Compositions of the Different Reservoirs Used in the Modeling (Figures 5 and 6)

	R1 ^a	R2 ^b	R3 ^c	Oceanic crust ^d	FOZO melt ^e	FOZO source ^f	kimberlite ^g	lamproite ^h
La (ppm)	8.8	25.8	44.6	3.90	38.3	2.19	221.1	7.8
Ce (ppm)	2.4	9.6	71.3	12.00	79.8	5.03	419.8	298.1
Pr (ppm)			12.4	2.07	9.8	0.70	42.0	579.9
Nd (ppm)	6.8	19.3	51.0	11.18	42.6	3.47	161.1	64.3
Hf (ppm)					5.2	0.53	8.7	232.7
Ce/Ce^*	0.15	0.20	0.74	1.03	1.01	0.99	1.06	1.02
$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	0.0228812	0.0227923	0.0226037	0.0225740	0.0225677	0.0225677		
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$					0.512950	0.512950	0.511921	0.511929
$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$					0.283050	0.283050	0.282131	0.282418

^aR1 = carbonate sediments from DSDP Site 495 (Pacific Ocean). REE contents are from Patino et al. (2000). The initial Nd isotope composition is considered to be identical to that of Proterozoic seawater (data in Derry & Jacobsen, 1988). As there are no measurements for cerium isotopes, corresponding $\epsilon^{138}\text{Ce}$ values have been calculating assuming $\epsilon\text{Nd}/\epsilon\text{Ce} \sim -10$ (such a relationship agrees with calculations made in Bellot et al., 2015 and with the MORB-OIB relationship (mantle array) defined by Willig & Stracke, 2019). At 2.5-Ga reservoirs R1, R2, and R3 have a similar cerium isotope composition ($\epsilon^{138}\text{Ce} = -0.2$). ^bR2 = Pacific Authigenic Weighted Mean sediments (PAWS, Hole et al., 1984). The Ce isotope composition is considered to be identical to that of R1 2.5-Ga ago. ^cR3 = mean composition of sedimentary material drilled in Kemadec, Tonga, Vanuatu, Marianas, and Izu-Bonin trenches (data from Plank, 2013). The Ce isotope composition is considered to be identical to that of R1 2.5-Ga ago. ^dMean oceanic crust. REE contents are from Hofmann (1988). The initial Nd isotope composition of OC is from DePaolo (1981); the corresponding $\epsilon^{138}\text{Ce}$ values at 2.5 Ga have been calculating assuming $\epsilon\text{Nd}/\epsilon\text{Ce} \sim -10$ and is equal to -0.26 . ^eREE and Hf contents are the mean values of the three most primitive samples of Rurutu, Cook-Austral Islands (namely RRT-B21, RRT-B30, and RRT305-2 that are characterized by the highest MgO content: 10.6–12.6 wt %) amongst the samples listed in GEOROC (Hauri & Hart, 1993, 1997). Nd and Hf isotope compositions are mean values measured on Rurutu young volcanics (Stracke et al., 2005); the corresponding $\epsilon^{138}\text{Ce}$ value has been calculating assuming $\epsilon\text{Nd}/\epsilon\text{Ce} \sim -10$. ^fThe FOZO source concentrations are recalculated using 5% of batch melting and bulk partition coefficient of a garnet peridotite (55% olivine, 25% clinopyroxene, 11% orthopyroxene, and 9% garnet). Dmineral-melt values are from McKenzie and O'Nions, (1991). ^gSwartuggens kimberlites, South Africa (Coe et al., 2008; Nowell et al., 2004; Smith, 1983; Smith et al., 1985). ^hLeucite Hills lamproites, Wyoming USA (Mirnejad & Bell, 2006; Salters & Hart, 1991).

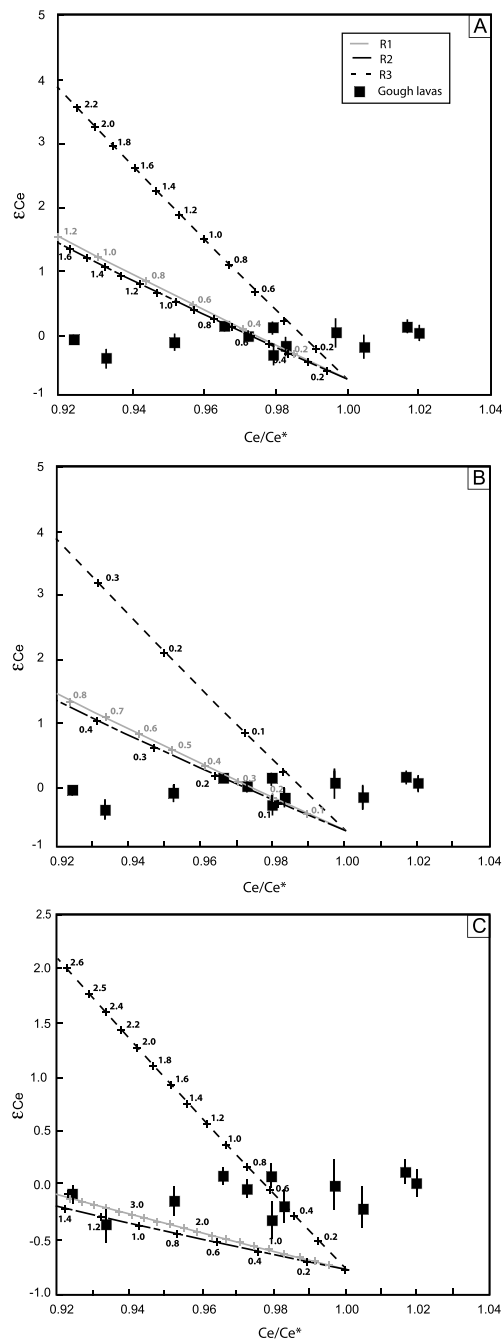


Figure 5. Modeled Ce isotope compositions together with elemental cerium anomalies of a primitive mantle source (FOZO-like) contaminated by various amounts of a 2.5 Ga-old, *pelagic component* (proportions in percent are given in the diagrams). The three sedimentary reservoirs considered in the calculations are R1: mean composition of carbonate sediments from DSDP Site 495 (Patino et al., 2000); R2: Pacific Authigenic Weighted Mean sediments (Hole et al., 1984); and R3: average composition of material drilled in Kermadec, Tonga, Vanuatu, Marianas, and Izu-Bonin trenches (Plank, 2013). (a) FOZO source + sediments; (b) FOZO source + sediment melts derived by 25% partial melting of the sediment protolith; (c) FOZO source + slab (sediments and oceanic crust in proportion 5:95). In this last case, we assume a productivity 10 times higher for sediments than for the mafic component (recycled oceanic crust-FOZO) during partial melting. More details on these reservoirs are given in the text and in Table 4.

5.2. Subcontinental Lithospheric Material in the EM-1 Component

All the hot spot *classifications* relate the Tristan da Cunha-Gough hot spot to a deep-rooted mantle plume (Boschi et al., 2007; Courtillot et al., 2003; French & Romanowicz, 2015). However, it is an exception to most deep hot spots because samples from Tristan da Cunha-Gough have low $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios similar to those of the restricted MORB range rather than high values (Kurz et al., 1982). It is also unusual in its seafloor appearance, showing an increasingly wide track toward present-day Gough and Tristan (O'Connor & Jokar, 2015). The incorporation of continental material has been proposed as origin of the EM-1 mantle component, including the shallow incorporation of subcontinental materials (e.g., Carlson et al., 1996; Class & le Roex, 2006; Konter & Becker, 2012). Mixing models developed to reproduce the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of Gough lavas are presented in Konter and Becker (2012). The required proportion of subcontinental lithosphere mantle melt or granulite melt to the deep mantle (equivalent to the FOZO component) is high (up to 50%). The upwelling of deep mantle contaminated with subcontinental material or lower crust provides an EM-1 component located at shallow depth in the mantle, explaining the correlation observed between the EM-1 occurrence and both shear wave speed anomalies at 200 km and plume depth extent (Konter & Becker, 2012). The incorporation of a large quantity of subcontinental material also explains the low $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios measured in the samples.

Gough samples have Hf-Nd isotopic compositions that plot slightly below the mantle array (Figure 6a); they are characterized by negative $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ values between -2 and -3 (the $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ notation reflects the distance to the mantle array line, see Johnson & Beard, 1993). Samples recording the largest displacements below the mantle Hf-Nd array are lamproites and kimberlites (e.g., Nowell et al., 2004; Tappe et al., 2013). Hf-Nd isotope data for lamproites and Group II kimberlites are plotted in Figure 6b. The samples are from various locations, and they show contrasted isotope compositions in the Hf-Nd isotopic space. Ages of lamproites are 0.1–3.1 Ma for Leucite Hills, 4.5–15.6 Ma for Anatolia, 143 Ma for Siberia, and 1,224 Ma for samples coming from the Dharwar craton. We did not find any data for lamproites from the South African craton in the literature or in the Geochemistry of Rocks of the Oceans and Continents (GEOROC) database. On the contrary, all plotted kimberlites from Group II are from the South African craton. More precisely, occurrences are both on- and off-craton kimberlites from the Archaean Kaapvaal craton and from the Proterozoic Namaqua-Natal belt (see sample description in Becker & le Roex, 2006). Two binary mixing models are also plotted in Figure 6b. These models consider a deep mantle source similar in compositions to FOZO interacting with a component coming from the subcontinental lithospheric mantle resembling either to (i) the average composition of Swartruggens Group II kimberlites (green curve) or (ii) the average composition of Leucite Hills lamproites (blue curve). Using an average value of worldwide samples would not really make sense especially when considering the diversity of isotopic compositions measured for lamproites. Lamproites from Leucite Hills were selected because they are the most recent samples. Although the samples from Swartruggens have the most negative $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ values amongst kimberlites, the calculated mixing curve passes slightly above the Gough field. Selecting the samples having the most negative $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ values would, however, explain the

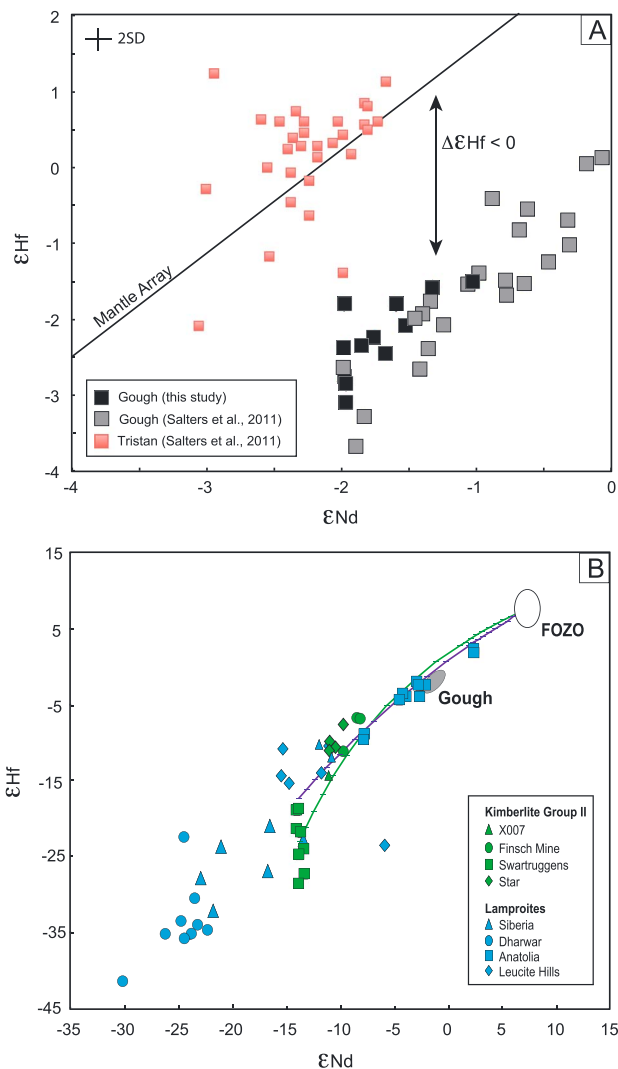


Figure 6. (a) $\epsilon_{\text{Hf}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ of samples from Gough and Tristan da Cunha Islands. Data from Salters et al. (2011) and this study. (b) $\epsilon_{\text{Hf}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ isotope mixing models between a FOZO-like mantle source and subcontinental lithospheric material. Geochemical compositions of the reservoirs are reported in Table 4. Epsilon values are calculated using CHUR data from Bouvier et al. (2008). The mantle array is defined using the equation of Vervoort et al. (2011): $\epsilon_{\text{Hf}} = 1.55 \times \epsilon_{\text{Nd}} + 1.21$. Data for South Africa Group II kimberlites: X007 from the Kuruman Kimberlite Province (Donnelly et al., 2011), Finsch Mine (Fraser et al., 1985; Nowell et al., 2004), Swartuggens (Coe et al., 2008; Nowell et al., 2004; Smith, 1983; Smith et al., 1985), and Star (Coe et al., 2008). Data for lamproites: Siberia (Davies et al., 2006), Dharwar (Chakrabarti et al., 2007), Anatolia (Prelevic et al., 2012), and Leucite Hills from Wyoming, USA (Mirnejad & Bell, 2006; Salters & Hart, 1991). Mixing has been calculated using the average value of Swartuggens kimberlites (South Africa, 150 Ma). Since no lamproite comes from South Africa, the mean value is calculated from the youngest samples that are those from Leucite Hills (0.9–3.1 Ma). Errors bars in Figure 6a are 2SD. They are smaller than the symbol size in Figure 6b.

isotopic compositions of Gough lavas. In these calculations the isotope compositions of Gough samples are roughly reproduced for proportions of kimberlite-like melts ranging from 10% to 20% and for proportions of lamproite-like melts ranging from 15% to 30%. These proportions are slightly lower than those estimated by Konter and Becker (2012) with contributions from the continental component up to 50%.

Contrary to Gough, Tristan da Cunha Island samples plot perfectly on the mantle array in the $\epsilon_{\text{Hf}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ diagram (Figure 6a). Gough and Tristan da Cunha tracks were subdivided in all isotope diagrams by Rohde et al. (2013). The Gough subtrack generally displays more enriched isotopic compositions. Spatial geochemical zonings were previously reported in hot spot tracks in the Pacific Ocean, with Hawaii being the most famous example (e.g., Abouchami et al., 2005; Farnetani & Hofmann, 2009; Weis et al., 2011). The Tristan da Cunha-Gough plume was the first example of a zoned plume located above the margin of the African superplume, and it has been proposed that the enriched source of Gough subtrack reflects the African superplume composition whereas samples from the Tristan da Cunha subtrack record a larger contribution of the surrounding depleted mantle (Rohde et al., 2013). More recently, the spatial geochemical zonation has been explained by a plume source migration with time (Hoernle et al., 2015). The enriched Gough component is present in the earlier (70–132 Ma) history of the hot spot contrary to the less-enriched Tristan. The early hot spot would tap only the low shear-wave velocity province, and with time the plume stem migrates toward the low shear-wave velocity province boundary. Here we favor instead the idea that the Gough Island lavas have incorporated a larger proportion of subcontinental lithospheric material than those from the Tristan da Cunha subtrack. The location of this component is still discussed. The participation of this component on a large spatial scale (Tristan-Gough-Discovery Rise) suggests the recycling of subcontinental lithospheric material through the lower mantle rather than interaction during the rise of the plume (Schwindrofska et al., 2016).

5.3. Origin of the Elemental Cerium Anomalies

The low Ce/Ce^* values determined for a few lavas from Gough Island cannot be explained by the recycling of trench sediments as has been done for several arc lavas (e.g., Mariana lavas, Bellot et al., 2018; Elliott et al., 1997; Hole et al., 1984). Magmatic processes (e.g., partial melting and/or fractional crystallization) are able to generate very small cerium depletion relative to its neighboring elements (Bellot et al., 2018) but cannot explain the lowest Ce/Ce^* values calculated for Gough samples. Moreover, Gough lavas do not show any correlation between their elemental cerium anomaly and geochemical proxy of crystallization (e.g., MgO , Figure 7) or trace-element ratios commonly used to identify magmatic processes.

Negative, elemental cerium anomalies are confirmed for three Gough samples. Stracke (2012) described a potential effect of alteration on the Ce/Ce^* for rare samples from Gough and Tristan da Cunha Islands having very abnormal Ce/Ce^* values lower than 0.85. For all other samples from these two islands Ce/Ce^* do not correlate with any geochemical proxy, and thus, no indication of a likely alteration effect is identified.

Depletion in cerium relative to other REE has been described in very specific climatic condition (tropical environment, Cotten et al., 1995) that are not applicable to the Gough Island. Weathering effects on REE elements are discussed in detail in Class and le Roex (2008): they are excluded to explain Ce/Ce^* values

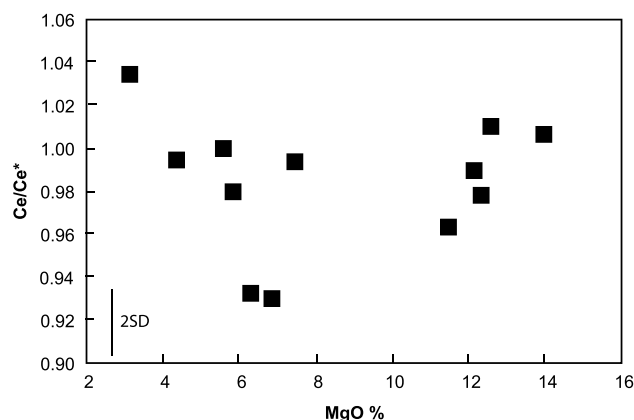


Figure 7. Cerium anomaly of Gough Island lavas as a function of the MgO content (wt %). The elemental cerium anomaly for each sample corresponds to the mean value determined in this study (LMV1 and LMV2 in Figure 1). Error on the elemental cerium anomaly is twice the average of the differences between the two LMV measurements (3.1%). LMV = Laboratoire Magmas et Volcans.

measured in Gough Island samples. A shallow-level contamination by local sediments having low Ce/Ce* values is also ruled out because Ce/Ce* are not correlated to Ce/Pb ratios. Finally, seawater has a highly negative Ce/Ce* but a very low Ce content (pmol/kg) in comparison to Gough lavas (Ce = 95 ppm). Thus, interaction with or exposition to seawater would not modify the REE pattern.

Negative, elemental cerium anomalies are reported in subcontinental lithospheric material including kimberlites and lamproites from different locations (e.g., lamproites from Anatolia or Western Australia (Fraser et al., 1985; Prelevic et al., 2012) and kimberlites from Lac de Gras area, central Slave craton, Canada (Tappe et al., 2013)). Samples from the GEOROC database considered in this study are those for which all REE and both ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{176}Lu - ^{177}Hf systematics were measured. The calculation of the elemental cerium anomaly is not trivial since the different equations used in the calculation (using La-Pr or La-Nd with an exponential or a linear interpolation) may give different results (up to 0.1) for samples characterized by very strong enrichment in LREE relative to middle REE. Amongst samples considered in Figure 6, negative Ce/Ce* anomalies are commonly reported in lamproites from Anatolia (Prelevic et al., 2012) and in samples from Leucite Hills (Mirnejad & Bell, 2006). Swarttruggens kimberlites have the lowest Ce/Ce* amongst samples from the Group II kimberlites with values down to 0.91 when they are calculated using La and Nd. It seems, therefore, possible to produce small, elemental cerium anomalies with the involvement of subcontinental lithospheric material in the source of Gough samples.

6. Conclusions

Here we present the first measurements of the La-Ce isotope systematics in a series of lavas coming from Gough Island, Atlantic Ocean. The samples have isotope signatures characteristic of the EM-1 source component, and they also present Ce/Ce* down to 0.93. Modeling a primitive mantle source contaminated by 0.4 to 2.2% of a pelagic component is able to reproduce the lowest Ce/Ce* values. However, the cerium isotope measurements show $\epsilon^{138}\text{Ce}$ values between -0.39 and 0.15 , too low to give support to the incorporation of recycled pelagic sediments in the mantle source of the lavas. Modeled isotope compositions reach values comprised between 1 and 4 $\epsilon^{138}\text{Ce}$ units for a FOZO source contaminated by different proportion (0.4% to 2.2%) of 2.5-Ga-old recycled sedimentary material. In a three-component mixture (OC-sediments-FOZO), the calculated isotope compositions are less radiogenic (0.5 to 2.8 $\epsilon^{138}\text{Ce}$ -units) and the sedimentary proportion varies from 1.4% to 4%. The near constancy of $\epsilon^{138}\text{Ce}$ values of Gough samples characterized by variable Ce/Ce* does not agree with any type of pelagic material mixing. Ce-Nd-Hf isotope compositions of Gough samples are more consistent with the contribution in proportions between 10% and 30% of subcontinental lithospheric material in the genesis of the EM-1 component. This scenario also explains both the negative $\Delta\epsilon\text{Hf}$ measured in Gough Island samples, an isotope signature more commonly recorded in lamproites and Group II kimberlites, and the slow, shallow seismic velocities identified for the Tristan da Cunha-Gough hot spot.

References

- Aouchami, W., Hofmann, A. W., Galer, S. J. G., Frey, F. A., Eisele, J., & Feigenson, M. (2005). Lead isotopes reveal bilateral asymmetry and vertical continuity in the Hawaiian mantle plume. *Nature*, 434(7035), 851–856. <https://doi.org/10.1038/nature03402>
- 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>
- Becker, M., & le Roex, A. P. (2006). Geochemistry of South African on- and off-craton, Group I and Group II kimberlites: Petrogenesis and source region evolution. *Journal of Petrology*, 47, 673–703.
- 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. *Chemical Geology*, 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168, 261–279. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.002>

Acknowledgments

All the new data are available in the main text. The GEOROC database is used for other samples presented in Figure 6 (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>). Anton the Roex is warmly thanked for giving us the samples and for his constructive reading of the manuscript. The help of Jean-Luc Piro and Mhammed Benbakkar with the mass spectrometers is gratefully acknowledged. We thank Marion Garçon for all her advice in the chemistry lab. We thank the Geological Survey of Japan for providing the isotopic standard JNdi-1. This work has further benefited from comments by Jasper Konter and Bill White and an anonymous reviewer. This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme (Grant Agreement 682778 - ISOREE). This is a Laboratory of Excellence ClerVolc contribution 348.

- Blichert-Toft, J., Frey, F. A., & Albarède, F. (1999). Hf isotope evidence for pelagic sediments in the source of Hawaiian basalts. *Science*, 285(5429), 879–882. <https://doi.org/10.1126/science.285.5429.879>
- Bonnand, P., Israel, C., Boyet, M., Doucelance, R., & Auclair, D. (2019). Radiogenic and stable Ce isotopes measurements by thermal ionisation mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(3), 504–516. <https://doi.org/10.1039/C8JA00362A>
- Boschi, L., Becker, T. W., & Steinberger, B. (2007). Mantle plumes: Dynamic models and seismic images. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8, Q10006. <https://doi.org/10.1029/2007GC001733>
- 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(1–2), 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.06.010>
- Cabral, R. A., Jackson, M. G., Rose-Koga, E., Koga, K., Whitehouse, M. J., Antonelli, M. A., et al. (2013). Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. *Nature*, 496(7446), 490–493. <https://doi.org/10.1038/nature12020>
- Carlson, R. W., Czamanske, G., Fedorenko, V., & Ilupin, I. (2006). A comparison of Siberian meimechites and kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas and flood basalts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7, Q11014. <https://doi.org/10.1029/2006GC001342>
- Carlson, R. W., Esperanca, S., & Svisero, D. P. (1996). Chemical and Os isotopic study of Cretaceous potassic rocks from southern Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 125(4), 393–405. <https://doi.org/10.1007/s004100050230>
- Castillo, P. R. (2015). The recycling of marine carbonates and sources of HIMU and FOZO ocean island basalts. *Lithos*, 216, 254–263.
- Chakrabarti, R., Basu, A. R., & Paul, D. K. (2007). Nd–Hf–Sr–Pb isotopes and trace element geochemistry of Proterozoic lamproites from southern India: Subducted komatiite in the source. *Chemical Geology*, 236(3–4), 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.10.006>
- Chauvel, C., Bureau, S., & Poggi, C. (2011). Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1), 125–143. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00086.x>
- Chauvel, C., Hofmann, A. W., & Vidal, P. (1992). HIMU-EM: the French Polynesian connection. *Earth and Planetary Science Letters*, 110(1–4), 99–119. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90042-T](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90042-T)
- Class, C., & le Roex, A. P. (2006). Continental material in the shallow oceanic mantle—How does it get there? *Geology*, 34(3), 129–132. <https://doi.org/10.1130/G21943.1>
- Class, C., & le Roex, A. P. (2008). Ce anomalies in Gough Island lavas—Trace element characteristics of a recycled sediment component. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3–4), 475–486. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.030>
- Coe, N., le Roex, A., Gurney, J., Pearson, D. G., & Nowell, G. (2008). Petrogenesis of the Swartruggens and Star Group II kimberlite dyke swarms, South Africa: Constraints from whole rock geochemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(5), 627–652. <https://doi.org/10.1007/s00410-008-0305-1>
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R. C., Dulski, P., et al. (1995). Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia. *Chemical Geology*, 119(1–4), 115–138. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00102-E](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00102-E)
- Courtillot, V., Davaile, A., Besse, J., & Stock, J. (2003). Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 205(3–4), 295–308. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)01048-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)01048-8)
- Davies, G. R., Stolz, A. J., Mahotkin, I. L., Nowell, G. M., & Pearson, D. G. (2006). Trace element and Sr–Pb–Nd–Hf isotope evidence for ancient, fluid-dominated enrichment of the source of the Aldan shield lamproites. *Journal of Petrology*, 47(6), 1119–1146. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl005>
- 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. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(46), 12,952–12,956. <https://doi.org/10.1073/pnas.1523805113>
- DePaolo, D. J. (1981). A neodymium and strontium isotopic study of the Mesozoic calc-alkaline granitic batholiths of the Sierra Nevada and Peninsular Ranges, California. *Journal of Geophysical Research*, 86(B11), 10,470–10,488. <https://doi.org/10.1029/JB086iB11p10470>
- Derry, L. A., & Jacobsen, S. B. (1988). The Nd and Sr isotopic evolution of Proterozoic seawater. *Geophysical Research Letters*, 15(4), 397–400. <https://doi.org/10.1029/GL015i004p00397>
- Donnelly, C. L., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., Pearson, N. J., & Shee, S. R. (2011). The kimberlites and related rocks of the Kuruman Kimberlite Province, Kaapvaal craton, South Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161(3), 351–371. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0536-9>
- Doucelance, R., Bellot, N., Boyet, M., Hammouda, T., & Bosq, C. (2014). What coupled cerium and neodymium isotopes tell us about the deep source of oceanic carbonatites. *Earth and Planetary Science Letters*, 407, 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.09.042>
- Eisele, J., Sharma, M., Galer, S. J., Blichert-Toft, J., Devey, C. W., & Hofmann, A. W. (2002). The role of sediment recycling in EM-1 inferred from Os, Pb, Hf, Nd, Sr isotope and trace element systematics of the Pitcairn hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(3–4), 197–212. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00601-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00601-X)
- Elderfield, H., & Greaves, M. J. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296(5854), 214–219. <https://doi.org/10.1038/296214a0>
- Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., White, W., & Bourdon, B. (1997). Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. *Journal of Geophysical Research*, 102(B7), 14,991–15,019. <https://doi.org/10.1029/97JB00788>
- Escrig, S., Doucelance, R., Moreira, M., & Allègre, C. J. (2005). Os isotope systematics in Fogo Island: Evidence for lower continental crust fragments under the Cape Verde Southern Islands. *Chemical Geology*, 219(1–4), 93–113. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.02.011>
- Farnetani, C. G., & Hofmann, A. W. (2009). Dynamics and internal structure of a lower mantle plume conduit. *Earth and Planetary Science Letters*, 282(1–4), 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.035>
- Fraser, K. J., Hawkesworth, C. J., Erlank, A. J., Mitchell, R. H., & Scott-Smith, B. H. (1985). Sr, Nd and Pb isotope and minor element geochemistry of lamproites and kimberlites. *Earth and Planetary Science Letters*, 76(1–2), 57–70. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(85\)90148-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(85)90148-7)
- French, S. W., & Romanowicz, B. (2015). Broad plumes rooted at the base of the Earth's mantle beneath major hotspots. *Nature*, 525(7567), 95–99. <https://doi.org/10.1038/nature14876>
- 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. *Chemical Geology*, 476, 493–514. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.003>
- Grand, S. P., van der Hilst, R. D., & Widiyantoro, S. (1997). High resolution global tomography: A snapshot of convection in the Earth. *GSA Today*, 7.

- Harris, C., Smith, H. S., & le Roex, A. P. (2000). Oxygen isotope composition of phenocrysts from Tristan da Cunha and Gough Island lavas: Variation with fractional crystallization and evidence for assimilation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138(2), 164–175. <https://doi.org/10.1007/s004100050015>
- Hauri, E. H., & Hart, S. R. (1993). Re-Os isotope systematics of HIMU and EMII oceanic island basalts from the South Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(2-3), 353–371. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90036-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90036-9)
- Hauri, E. H., & Hart, S. R. (1997). Rhenium abundances and systematics in oceanic basalts. *Chemical Geology*, 139(1-4), 185–205. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00035-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00035-1)
- Hawkesworth, C. J., Mantovani, M. S. M., Taylor, P. N., & Palacz, Z. (1986). Evidence from the Parana of south Brazil for a continental contribution to Dupal basalts. *Nature*, 322(6077), 356–359. <https://doi.org/10.1038/322356a0>
- van der Hilst, R. D., Widiyantoro, S., & Engdahl, E. R. (1997). Evidence for deep mantle circulation from global tomography. *Nature*, 386(6625), 578–584. <https://doi.org/10.1038/386578a0>
- Hoernle, K., Rohde, J., Hauff, F., Garbe-Schönberg, D., Homrighausen, S., Werner, R., & Morgan, J. P. (2015). How and when plume zonation appeared during the 132 Myr evolution of the Tristan hot spot. *Nature Communications*, 6(1), 7799. <https://doi.org/10.1038/ncomms8799>
- Hofmann, A. W. (1988). Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(3), 297–314. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90132-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90132-X)
- Hofmann, A. W., & White, W. M. (1982). Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 57(2), 421–436. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(82\)90161-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(82)90161-3)
- Hole, M., Saunders, A., Marriner, G., & Tarney, J. (1984). Subduction of pelagic sediments—Implications for the origin of Ce-anomalous basalts from the Mariana Islands. *Journal of the Geological Society*, 141(3), 453–472. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.141.3.0453>
- Jackson, M. G., Becker, T. W., & Konter, J. G. (2018). Evidence for a deep mantle source for EM and HIMU domains from integrated geochemical and geophysical constraints. *Earth and Planetary Science Letters*, 484, 157–167.
- Johnson, C. M., & Beard, B. L. (1993). Evidence from hafnium isotopes for ancient sub-oceanic mantle beneath the Rio Grande rift. *Nature*, 362(6419), 441–444. <https://doi.org/10.1038/362441a0>
- Kamber, B. S., & Webb, G. E. (2001). The geochemistry of Late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15), 2509–2525. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00613-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00613-5)
- Konter, J. G., & Becker, T. W. (2012). Shallow lithospheric contribution to mantle plumes revealed by integrating seismic and geochemical data. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13, Q02004. <https://doi.org/10.1029/2011GC003923>
- van Kranendonk, M., Webb, G. E., & Kamber, B. S. (2003). Geological and trace evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara craton, and support for a reducing Archaean ocean. *Geobiology*, 1(2), 91–108. <https://doi.org/10.1046/j.1472-4669.2003.00014.x>
- Kurz, M. D., Jenkins, W. J., & Hart, S. R. (1982). Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, 297(5861), 43–47. <https://doi.org/10.1038/297043a0>
- le Maitre, R. W. (1962). Petrology of volcanic rocks, Gough Islands, South Atlantic. *Bulletin Geological Society of America*, 73(11), 1309–1340. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1962\)73\[1309:POVRGI\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1962)73[1309:POVRGI]2.0.CO;2)
- Longerich, H. P. (1993). Oxychlorine ions in inductively coupled plasma mass spectrometry: Effect of chlorine speciation as Cl⁻ and ClO₄⁻. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8(3), 439–444. <https://doi.org/10.1039/ja9930800439>
- McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4), 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Mirnejad, H., & Bell, K. (2006). Origin and source evolution of the Leucite Hills lamproites: Evidence from Sr-Nd-Pb-O isotopic compositions. *Journal of Petrology*, 47(12), 2463–2489. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl051>
- Nowell, G. M., Pearson, D. G., Bell, D. R., Carlson, R. W., Smith, C. B., Kempton, P. D., & Noble, S. R. (2004). Hf isotope systematics of kimberlites and their megacrysts: New constraints on their source regions. *Journal of Petrology*, 45(8), 1583–1612. <https://doi.org/10.1093/petrology/egh024>
- O'Connor, J. M., & Jokat, W. (2015). Tracking the Tristan-Gough mantle plume using discrete chains of intraplate volcanic centers buried in the Walvis ridge. *Geology*, 43(8), 715–718. <https://doi.org/10.1130/G36767.1>
- Patino, L. C., Carr, M. J., & Feigenson, M. D. (2000). Local and regional variations in central American arc lavas controlled by variations in subducted sediment input. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138(3), 265–283. <https://doi.org/10.1007/s004100050562>
- Plank, T. (2013). The chemical composition of subducting sediments. In *Treatise on Geochemistry* (Vol. 4, 2nd ed., pp. 607–629). Amsterdam: Elsevier Ltd. <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: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology*, 291, 38–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.011>
- Prelevic, D., Akal, C., Foley, S. F., Romer, R. L., Stracke, A., & van den Bogaard, P. (2012). Ultrapotassic mafic rocks as geochemical proxies for post-collisional dynamics of orogenic lithospheric mantle: The case of southwestern Anatolia, Turkey. *Journal of Petrology*, 53(5), 1019–1055. <https://doi.org/10.1093/petrology/egs008>
- Riding, R., Fralick, P., & Liang, L. (2014). Identification of an Archean marine oxygen oasis. *Precambrian Research*, 251, 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.06.017>
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., & Rosing, M. T. (2011). Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(3-4), 267–279. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.014>
- le Roex, A. P. (1985). Geochemistry, mineralogy and magmatic evolution of the basaltic and trachytic lavas from Gough Island, South Atlantic. *Journal of Petrology*, 26(1), 149–186. <https://doi.org/10.1093/petrology/26.1.149>
- le Roex, A. P., Cliff, R. A., & Adair, B. J. I. (1990). Tristan da Cunha, South Atlantic: Geochemistry and petrogenesis of a basanite-phonolite lava series. *Journal of Petrology*, 31(4), 779–812. <https://doi.org/10.1093/petrology/31.4.779>
- Rohde, J. K., van den Bogaard, P., Hoernle, K., Hauff, F., & Werner, R. (2013). Evidence for an age progression along the Tristan-Gough volcanic track from new ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages on phenocryst phases. *Tectonophysics*, 604, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.08.026>
- Salter, V. J., Mallick, S., Hart, S. R., Langmuir, C. E., & Stracke, A. (2011). Domains of depleted mantle: New evidence from hafnium and neodymium isotopes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12, Q08001. <https://doi.org/10.1029/2011GC003617>
- Salter, V. J. M., & Hart, S. R. (1991). The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs: The Hf-isotope connection. *Earth and Planetary Science Letters*, 104(2-4), 364–380. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(91\)90216-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90216-5)
- Satkoski, A. M., Fralick, P., Beard, B. L., & Johnson, C. M. (2017). Initiation of modern-style plate tectonics recorded in Mesoproterozoic marine chemical sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209, 216–232. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.024>

- Schwindrofska, A., Hoernle, K., Hauff, F., van den Bogaard, P., Werner, R., & Garbe-Schönberg, D. (2016). Origin of enriched components in the South Atlantic: Evidence from 40 Ma geochemical zonation of the Discovery Seamounts. *Earth and Planetary Science Letters*, 441, 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.041>
- Smith, C. B. (1983). Pb, Sr and Nd isotopic evidence for sources of southern African Cretaceous kimberlites. *Nature*, 304(5921), 51–54. <https://doi.org/10.1038/304051a0>
- Smith, C. B., Gurney, J. J., Skinner, E. M. W., Clement, C. R., & Ebrahim, N. (1985). Geochemical character of southern African kimberlites: A new approach based on isotopic constraints. *Transactions Geological Society of South Africa*, 88, 267–280.
- Stracke, A. (2012). Earth's heterogeneous mantle: A product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chemical Geology*, 330, 274–299.
- Stracke, A., Hofmann, A. W., & Hart, S. R. (2005). FOZO, HIMU, and the rest of the mantle zoo. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6, Q05007. <https://doi.org/10.1029/2004GC000824>
- Tackley, P. J. (2015). *Mantle Geochemical Geodynamics, Treatise on Geophysics* (2nd ed., Vol. 7, pp. 521–585). Amsterdam: Elsevier B.V.
- Tanimizu, M. (2000). Geophysical determination of the ^{138}La β -decay constant. *Physics Review*, 62, 140–143.
- Tappe, S., Pearson, D. G., Kjarsgaard, B. A., Nowell, G., & Dowall, D. (2013). Mantle transition zone input to kimberlite magmatism near a subduction zone: Origin of anomalous Nd–Hf isotope systematics at Lac de Gras, Canada. *Earth and Planetary Science Letters*, 371, 235–251.
- Tazoe, H., Obata, H., & Gamo, T. (2007). Determination of cerium isotope ratios in geochemical samples using oxidative extraction technique with chelating resin. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(6), 616–622. <https://doi.org/10.1039/b617285g>
- Turner, S. J., Langmuir, C. H., Dungan, M. A., & Escrig, S. (2017). The importance of mantle wedge heterogeneity to subduction zone magmatism and the origin of EM1. *Earth and Planetary Science Letters*, 472, 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.04.051>
- Vervoort, J. D., Plank, T., & Prytulak, J. (2011). The Hf–Nd isotopic composition of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20), 5903–5926. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.046>
- Weaver, B. L. (1991). The origin of ocean island basalt end-member compositions: Trace element and isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters*, 104(2–4), 381–397. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(91\)90217-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90217-6)
- Weaver, B. L., Wood, D. A., Tarney, J., & Joron, J.-L. (1986). Role of subducted sediment in the genesis of ocean-island basalts: Geochemical evidence from South Atlantic Ocean islands. *Geology*, 14(4), 275–278. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1986\)14<275:ROSSIT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<275:ROSSIT>2.0.CO;2)
- Weis, D., Garcia, M. O., Rhodes, J. M., Jellinek, M., & Scoates, J. S. (2011). Role of the deep mantle in generating the compositional asymmetry of the Hawaiian mantle plume. *Nature Geoscience*, 4(12), 831–838. <https://doi.org/10.1038/ngeo1328>
- White, W. M., & Hofmann, A. W. (1982). Sr and Nd isotope geochemistry of oceanic basalts and mantle evolution. *Nature*, 296(5860), 821–825. <https://doi.org/10.1038/296821a0>
- Willbold, M., & Stracke, A. (2006). Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7, Q04004. <https://doi.org/10.1029/2005GC001005>
- Willig, M., & Stracke, A. (2018). Accurate and precise measurement of Ce isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *Chemical Geology*, 476, 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.010>
- 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 and Planetary Science Letters*, 509, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.12.004>
- Zindler, A., & Hart, S. R. (1986). Chemical geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14(1), 493–571. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.14.050186.002425>