

THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Préparée à l'UFR Science Vie Terre Environnement

Laboratoire Biogéosciences, UMR CNRS 6282

Ecole doctorale n°554

Environnements-Santé

Doctorat de Géodynamique des enveloppes supérieures

Par

CORENTIN Pauline

Evolution de l'altération continentale au cours du Crétacé supérieur sur les marges sud atlantiques de l'Afrique et de l'Amérique du sud : apports d'un nouveau traceur géochimique (systèmes isotopiques combinés Lu-Hf et Sm-Nd) couplé à la minéralogie des argiles.

Thèse présentée et soutenue à **Dijon**, le 29 avril 2022

Composition du Jury :

M, GAILLARDET Jérôme	Professeur, IPGP, Paris	Président
Mme, FAGEL Nathalie	Professeur, Université de Liège, Belgique	Rapporteur
M, FRANCE-LANORD Christian	Directeur de recherche, CRPG, Nancy	Rapporteur
Mme, ROBIN Cécile	Maître de conférence, Université de Rennes 1	Examinatrice
Mme, VIGIER Nathalie	Directeur de recherche, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche	Examinatrice
Mme, PUCEAT Emmanuelle	Maître de conférence, Université de Bourgogne Franche-Comté	Directrice de thèse
M, PELLENARD Pierre	Maître de conférence, Université de Bourgogne Franche-Comté	Codirecteur de thèse
M, GUIRAUD Michel	Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté	Invité

Sommaire

Remerciements	9
Introduction générale – Objectifs de la thèse	13
Chapitre 1 – Le Crétacé supérieur : Contexte climatique et géodynamique	17
1. Contexte paléoclimatique	19
1.1. Refroidissement du Crétacé supérieur	19
1.2. Cycle du carbone à long-terme et diminution des taux de CO ₂ atmosphérique	20
1.3. Evolution des ceintures climatiques	23
2. Contexte géodynamique	25
2.1. Paléogéographie et événements géodynamiques du Crétacé supérieur	25
2.2. L'uplift des marges sud-atlantiques	27
2.3. Accumulation sédimentaire en réponse à la dénudation	30
Chapitre 2 – Matériel et Méthodes	35
1. Intervalle de temps étudié	37
2. Sites étudiés	39
2.1. Leg 39 Site 356 (marge brésilienne)	40
2.2. Leg 207 Site 1259 (marge Guyane-Suriname)	42
2.3. Leg 159 Site 959 (marge Côte d'Ivoire-Ghana)	43
3. Les traceurs	45
3.1. Erosion mécanique et altération chimique	45
3.2. La minéralogie totale des sédiments traceur du détritisme et de la productivité primaire	47
3.3. La minéralogie des argiles traceur d'érosion mécanique et de changement des conditions d'hydrolyse	48
3.3.1. Diversité et formation des minéraux argileux	48
<u>Les minéraux argileux primaires</u>	48
<u>La smectite</u>	50
<u>La palygorskite</u>	50
<u>La kaolinite</u>	51
3.3.2. Utilisation des argiles comme traceur d'érosion mécanique et de changement des conditions d'hydrolyse	51
3.3.3. Diagenèse et authigenèse	53
3.4. La composition chimique et isotopique de la fraction détritique comme traceur de source et de l'altération chimique	55

3.4.1. Eléments majeurs et traces	55
<u>Le CIA</u>	55
<u>Les terres rares</u>	56
3.4.2. Le traçage isotopique des sources par l' $\epsilon_{Nd(t)}$	58
3.4.3. Le traçage isotopique de l'altération par le $\Delta\epsilon_{Hf(t)}$	59
4. Les méthodes d'analyses	62
4.1. <i>Minéralogie par diffraction des rayons X</i>	62
4.1.1. Roche totale	63
4.1.2. Minéralogie des argiles	64
4.2. <i>Analyses statistiques</i>	66
4.3. <i>Microscopie</i>	67
4.3.1. Microscopie optique	67
4.3.2. Microscopie à balayage	67
4.3.3. Microscopie à transmission	67
4.4. <i>Analyse des concentrations en éléments majeurs</i>	67
4.5. <i>Mesures des concentrations en terres rares et des compositions isotopiques</i>	68
4.5.1. Préparation des échantillons	68
4.5.2. Analyse des concentrations en terres rares	69
4.5.3. Analyses isotopiques	72
Chapitre 3 – Evolution de l'altération sur la marge sud-est du Brésil – Site 356	81
1. Objectifs et principaux résultats	83
2. Article 1 publié dans Chemical Geology : Hafnium-neodymium isotope evidence for enhanced weathering and uplift-climate interactions during the Late Cretaceous	85
<i>Abstract</i>	85
2.1. <i>Introduction</i>	86
2.2. <i>Setting</i>	87
2.3. <i>Material and Methods</i>	88
2.3.1. Mineralogical analyses	88
2.3.2. Geochemical analyses	89
<u>Hf-Nd isotopes</u>	89
<u>Major elements concentrations analyses and CIA</u>	91
2.4. <i>Results and Discussion</i>	91

2.4.1. Tectonic pulse during the Turonian to Santonian favouring enhanced mechanical erosion	91
2.4.2. A change in the source of sediment associated to the southeastern Brazilian margin uplift	95
2.4.3. Using Hf-Nd isotopes in clays to trace silicate weathering intensity	97
2.4.4. An increase in local hydrolysis conditions suggested by clay mineral assemblages	99
2.4.5. Enhanced weathering and tectonic uplift : a rain shadow effect?	101
2.4.6. Uplift of the South-American margin: a driver for the late Cretaceous cooling?	102
<i>Conclusion</i>	103
<i>Acknowledgments</i>	103
3. Approche statistique des données	104
4. Influence des variations eustatiques	105
Chapitre 4 – Evolution de l’altération sur la marge nord-est de l’Amérique du Sud – Site 1259	109
1. Objectifs et principaux résultats	111
2. Article 2 : Late Cretaceous erosion and weathering evolution of the northeast South American margin through mineralogical and Hf-Nd isotope proxies	113
<i>Abstract</i>	113
<i>2.1. Introduction</i>	113
<i>2.2. Setting</i>	114
<i>2.3. Material and methods</i>	115
2.3.1. Mineralogical analyses	115
2.3.2. Geochemical analyses	116
<u>Major elements concentrations analyses and CIA</u>	116
<u>Hf-Nd isotopes</u>	116
<i>2.4. Results and Discussion</i>	118
2.4.1. Significance and origin of clays	118
2.4.2. Sediment sources inferred from Nd isotopic composition	122
2.4.3. Significance of the mineralogy in relation with tectonic events	124
2.4.4. Evolution of chemical weathering, competition between climate and tectonic	125
<i>Conclusion</i>	129

Chapitre 5 – Evolution de l’altération sur la marge ouest africaine – Site 959	133
1. Objectifs et principaux résultats	135
2. Article 3 : Enhanced erosion and silicate weathering of the West African craton during the late Cretaceous evidenced by mineralogical and Hf-Nd isotope proxies	137
<i>Abstract</i>	137
2.1. <i>Introduction</i>	138
2.2. <i>Geological context</i>	139
2.3. <i>Material and methods</i>	140
2.3.1. Biostratigraphy of the Site 959	140
2.3.2. Analytical procedures	141
<u>Mineralogical analyses</u>	141
<u>Geochemical analyses</u>	142
Major elements concentrations analyses and CIA	142
REE concentrations and Hf and Nd isotopic composition	142
2.4. <i>Results</i>	144
2.4.1. Bulk sediments	144
2.4.2. Clay mineralogy	145
2.4.3. Rare earth and trace elements	147
2.4.4. Neodymium and hafnium isotopic composition	147
2.4.5. Major elements	148
2.5. <i>Discussion</i>	149
2.5.1. Influence of diagenesis and authigenesis	149
2.5.2. Origin of clay minerals	149
2.5.3. Sources of the sediments defined by $\epsilon_{Nd(t)}$	151
2.5.4. Evolution of erosion and weathering	152
2.5.5. Uplift of the West African margin : a driver for the late Cretaceous cooling?	158
<i>Conclusion</i>	159
Chapitre 6 – Synthèse	163
1. Méthodologie exploratoire	165
1.1. <i>Comparaison entre les deux protocoles de leachs</i>	166
1.1.1. Impact du protocole de leach sur les spectres de terres rares	166
1.1.2. Impact du protocole de leach sur les compositions isotopiques et les valeurs de $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$	168

1.2. Essai d'application d'une unique séquence de leach	170
1.2.1. Impact du nombre de leach sur les spectres de terres rares	170
1.2.2. Impact du nombre de leach sur les compositions isotopiques et le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$	172
1.3. Conclusion sur les tests de protocoles	173
1.4. Essai d'analyse d'une fraction enrichie en smectite	173
1.4.1. Spectres de terres rares de la fraction < 0,5 μm comparés à la fraction < 2 μm	175
1.4.2. Compositions isotopiques et $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ de la fraction < 0,5 μm comparé à la fraction < 2 μm	176
2. Comparaison des proxy d'altération : $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ et CIA	177
2.1. L'indice d'altération chimique (CIA)	177
2.2. Le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$	177
2.3. Comparaison des signaux	179
3. Facteurs de contrôles de l'altération chimique des silicates	181
4. Evolution de l'altération au Crétacé supérieur	185
Conclusion et perspectives	189
1. Conclusion	191
2. Perspectives	192
Annexes	195
Références bibliographiques	239
Liste des figures	267
Liste des tableaux	274

Remerciements

Dernière étape de ces 274 pages et non des moindres, il est temps pour moi de remercier toutes les personnes sans qui cette thèse n'aurait pas été possible.

Tout d'abord je tiens à remercier l'**école doctorale Environnements-Santé** de m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien ce sujet et permis d'obtenir une bourse. Avec mon implication dans le forum des jeunes chercheurs j'ai également pu découvrir une autre face de l'université et une interaction avec des doctorants de tous les horizons, Thierry T., Clémence et bien d'autres avec qui partager de nombreuses formations. Merci à **Thierry R.** et **Christelle** pour votre réactivité et votre soutien tout au long de la thèse. Je tiens également à remercier le programme **IODP** pour m'avoir accordé des bourses m'ayant permis de mener à bien mes analyses tout au long de la thèse et l'**ANR RISE** pour m'avoir soutenu financièrement sur les derniers mois de la thèse. Enfin, merci au laboratoire **Biogéosciences** de m'avoir accueilli tout au long de ma thèse, et même en réalité depuis mon master à travers mes stages. Cinq ans et demi dans ces murs, une grande partie de ma vie professionnelle et personnelle et surtout le début, alors merci pour tout et en particulier à **Emmanuel** pour ton écoute et ton soutien toutes ces années.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury, Pr. **Nathalie Fagel** et Dr. **Christian France-Lanord**, directeur de recherche pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et Dr. **Cécile Robin**, Pr. **Jérôme Gaillardet** et Dr. **Nathalie Vigier**, directeur de recherche d'être examinateurs. Au cours de la thèse, j'ai également été suivie par mon comité, **Germain** et **Thierry**, que je remercie chaleureusement pour leur conseils, leurs remarques et leur soutien pendant ces trois ans. Je vous remercie pour votre implications qui a mené à de beaux papiers et **Thierry**, merci pour le CIA. Enfin, je remercie Philippe Telouk, Marie-Laure Rouget et Rémi Chassagnon pour leur soutien analytique dans les autres laboratoires.

Emmanuelle, Pierre, ça y est j'ai fini ! Merci pour tout. Je suis très heureuse que vous m'ayez choisie pour cette thèse et que vous m'ayez accordé votre confiance tout du long. Merci pour votre encadrement et votre soutien. **Emmanuelle**, merci d'avoir fait en sorte qu'on puisse aller au bout en manipant toutes ces longues heures en salle blanche pour l'HF. Je voulais aussi vraiment te remercier d'avoir pris le temps de m'accompagner à Lyon à chaque fois et de m'accorder ces moments privilégiés, on aura bien travaillé et c'était chouette de pouvoir discuter avec toi sur la route. Même si tu en as vu de toutes les couleurs la fois où tu as dû m'amener aux urgences, heureusement que tu étais là et que tu as pu me gérer moi et les manip, je ne te remercierai jamais assez pour ça ! **Pierre**, merci à toi aussi d'avoir pris le temps de venir manipuler avec moi en fin de journée pour que je puisse terminer mes manip hors des horaires du labo, même si c'est vrai qu'on devrait trouver une machine pour secouer les tubes à notre place ! Merci de m'avoir prise en thèse après déjà deux ans de stages en master, tu m'auras encadré pendant tout mon passage à Dijon et j'ai vraiment apprécié tout ce travail avec toi. Je te remercie d'avoir toujours été disponible pour discuter ou encore m'aider quand j'étais en difficulté. Je vous remercie vraiment tous les deux pour votre soutien jusqu'au

bout, je suis contente que ce soit fini mais avec du recul je ne garderai que de bons souvenirs !

Je tiens également à remercier **Michel** pour son implication dans ma thèse, pour m'avoir aidé à comprendre toute la tecto et surtout pour son soutien, son enthousiasme face à mon travail et ses encouragements qui m'ont beaucoup aidé à persévérer et aussi redonner du courage. Je regrette seulement que le covid nous ait empêché de plus échanger.

Pour avoir passé de très longues journées pendant de très long mois et souvent seule dans la salle blanche, je suis heureuse de voir que les manips s'y développent et qu'il y a du monde et j'espère que ça va se poursuivre. Dans ce domaine là je tiens à remercier tout particulièrement **Nicolas** de m'avoir formée et encadrée pendant ma première année de thèse, j'ai beaucoup appris à tes côtés, et merci d'être resté disponible pour m'aider avec mon premier article par la suite. En restant dans le labo, j'en arrive à **Esteban** et **Justine** qui m'ont, pour mon plus grand bonheur, rejoint en salle blanche sur la fin de mes manips ! J'espère que j'ai réussi à bien vous former, on aura bien rigolé avec notre franglais pour arriver à se comprendre et puis il n'y a rien de mieux que des tubes à secouer pour être soudés ! **Justine...** cette thèse ne serait pas allée bien loin sans toi ! Je suis très heureuse que Pierre t'ai prise en stage pour ton master, j'y ai gagné un encadrement et quelqu'un pour m'aider au labo certes, mais surtout une amie que je vais être bien triste de quitter en partant ! Je ne te remercierai jamais assez d'avoir été mon soutien sur les argiles, de m'avoir fait toutes ces manips jusqu'à la fin et même d'avoir fini par me rejoindre en salle blanche, désolée de t'y laisser à mon tour. On dit toujours qu'on a pas 4 mains mais moi je les avais.

Il y a beaucoup de monde dans ce laboratoire et je ne peux pas vous remercier tous personnellement, mais pour ces cinq ans à Dijon, que ce soit pour les cours en master ou pour vous avoir côtoyé tous les jours pendant ma thèse, je tiens à tou vous remercier. En particulier je remercie la **plateforme GISMO** qui m'a accueilli pour les manips. Parmi les personnes impliquées au cours de ma thèse, je tiens à remercier **Emilie** pour le MEB et **Rémi** pour m'avoir aidé à comprendre mes trois lignes de codes sur R (mais j'aurais quand même fait du R moi aussi !). Un grand merci aussi à **Ludo**, même si j'ai trouvé Justine pour m'aider sur les argiles pendant la thèse, tu auras dû me supporter deux ans en master et tu as continué à m'aider et me soutenir par la suite. On aura bien rigolé, j'ai vraiment passé des bons moments au labo et nos petites discussions entre argileux avec toi, Justine et Thomas vont me manquer ! Et puis on aura passé tous les stages de master dans ton minibus et ça aussi c'était mémorable avec Morgane et les garçons. Enfin j'aimerais remercier **Jean-François**. Même si tu ne m'as encadré en thèse, j'ai commencé mon aventure à Dijon avec Pierre et toi, vous m'avez fait découvrir les argiles et j'ai eu de supers stages grâce à vous deux. Merci de m'avoir guidé pendant mon master, de m'avoir conseillé et suivi pour la thèse et de m'avoir donné la chance de publier mon premier article avec toi. Je te remercie aussi de m'avoir guidé pendant mes premiers congrès, et pour ces moments privilégiés sur le terrain et en congrès. J'espère vraiment que j'arriverai à entrer en université pour suivre ton exemple.

J'aimerais aussi remercier dans le labo toutes les personnes qui sont essentielles au bon déroulement d'une thèse sur les aspects administratifs et autres, Stéphane, Hughes et Julien pour avoir été toujours disponible pour qu'on puisse travailler correctement, et puis à la gestion Laëtitia, Corinne, Claire et en particulier **Isabelle** qui s'est occupée de moi pendant 5 ans et qui m'a bien dépatouillé de l'administratif jusqu'à la fin ! Merci aussi à Edwijis et Florence.

Avant mes années dijonnaises, je voudrais également remercier tous les gens que j'ai croisé à Montpellier pendant ma licence. Mes années de licence resteront mes meilleurs souvenirs avec des cours passionnants, des heures et des heures sur le terrain à découvrir et me passionner pour la géologie et une promo au top ! Merci en particulier à **Bénédict** et **Pierre-Olivier** pour m'avoir guidé et suivie même après mon départ. Merci Pierre-Olivier de m'avoir conseillé de venir à Dijon.

Enfin, il y a tous les copains du labo. Tous ceux qui m'ont accueilli dans mes débuts : Justine, Adeline, Margot, Morgane, Anthony, Paul, Adrien, Mathilde, Cédric et Elise notamment et avec qui j'ai vécu en quelque sorte comme une première thèse, où j'étais encore toute fraîche et le covid n'existait pas. Maintenant je suis à votre place et je vois le chemin parcouru alors merci d'avoir été là. Mention spéciale à Titine pour tous nos moments partagés, en particulier à la fin du confinement quand on avait tous besoin de revoir des copains, merci de nous avoir accueilli dans ton jardin ! Merci aussi à Cédric, je sais que ça a pas été facile pour toi et pourtant tu as eu des mots d'encouragement pour moi qui m'ont vraiment aidé à la fin de la thèse. Elise, je voulais également te remercier car même si tu es partie quand j'ai commencé, tu m'as accompagné en terrain sur la fin de ta thèse pour mon master et c'est un super souvenir que notre escapade dans les marnes, nos verres de vins jamais vide face à Jean-François et cette super tarte au pignon dont j'ai perdu la recette malheureusement. Après les confinements, comme un nouveau départ avec tous les nouveaux copains : Chris, Robin, Loulou, Ophélie, Alice, Alexandrine, Agathe, Xu, Marlisa, Rocio, Maiwen, Gaëtan, Mégane et le retour de la décompression en fin journée à rigoler à plusieurs, vous êtes tous toujours là, à me soutenir sur la fin de ma thèse alors merci. Et puis je remercie aussi tous les nouveaux qui sont arrivés sur la fin et qui m'ont redonné un peu de courage avec leur optimisme des débuts, Nathan, Julien, Alexandre, Clément, Giovanni... et pas que des thésards d'ailleurs avec Majd, Julian, Ivan et tous les autres que j'ai pu croiser pendant ces trois ans. Merci à Aurélien aussi pour avoir partagé des moments sympatiques autres que le boulot. Merci aussi à Alix, la seule qui ne soit pas du labo à Dijon, avec qui j'ai partagé le Tir à l'arc et que je suis contente de compter parmi mes amies.

Et puis il y a tous les copains qui sont partis après le master, Quentin, Lisa, Maxime, Anaëlle, Lucie, Alain, Alexandre qui nous ont bien manqué et que je remercie pour ces deux premières années dijonnaises. Mention spéciale à Thomas de la lignée des argileux dijonnaise, je suis bien contente de pouvoir partager ça avec toi même si personne ne nous comprend ! Enfin, les survivants Pierre et Morgane qui sont toujours là avec moi, il y a peu de chances qu'on se perde de vue dans la vie et je suis contente que vous ayez été là, désolée de vous laisser à mon tour, mais vous êtes entre de bonnes mains ! Morgane... je pourrais t'écrire des pages de remerciements.

Depuis le premier jour à Dijon, où je me suis assise à côté de toi, on ne s'est (presque) pas quittées, binôme un jour, binôme toujours. Peut-être qu'un jour on sera émérites ensemble dans le même bureau et qu'on continuera à être un binôme de l'enfer ! Merci d'avoir rendu ma vie à Dijon un peu plus belle, de m'avoir toujours soutenue, même en étant dans le même état que moi, de m'avoir accompagné jusqu'à Nancy pour des entretiens de thèses et d'être mon numéro d'urgence à l'hôpital ! Courage pour la fin, je serais là aussi !

Je pourrais remercier encore beaucoup de monde mais je vais terminer par mes proches. Mes copains de toujours qui croient en moi malgré le fait que j'ai choisi le monde obscur de la géologie, vous êtes toujours là et j'ai enfin fini alors je vous promets de venir passer plus de temps avec vous ! Alice, Alina, Aude, Louise, Pauline, Sarah, Baptiste, Clément, Clément et puis Clément (jamais 2 sans trois!), Cyril, Mathieu et Théo. Merci à Alexandre et Alexandre (parce que j'aime bien avoir mes amis avec les mêmes prénoms) et Gwen avec qui j'ai passé une super licence et qui sont toujours là ! Contentée qu'on ait des congrès ensemble pour se voir plus souvent les Alex !

Ma famille, mes parents, mes grands-parents, mon tonton Frédo. et mes petits monstres de frère et soeur Romane et Alexandre, merci pour tout. Merci pour votre soutien, merci de croire en moi, de m'avoir laissé choisir ma voie et de m'y avoir encouragé, merci de m'avoir aidé pour mes études jusqu'à vérifier mes espaces avant les points virgules et écouté mes entraînements à l'oral sans rien comprendre. Merci d'être ma famille et d'avoir fait de moi qui je suis, merci de m'avoir aidé à aller jusque là, j'ai hâte de revenir dans le sud profiter de vous à nouveau plus longtemps.

Enfin, Nicolas. Cinq ans à Dijon, le début de ma vie professionnelle certes mais surtout grâce à toi le début du reste de ma vie. Merci d'avoir été là et de continuer à l'être, ton soutien est ma plus grande force. J'ai hâte de l'avenir et de te retrouver. Mention spéciale à Kili qui m'aura bien embêté mais aussi bien aidé pendant ton absence. Merci pour tout, à mon tour d'être là pour ta fin de thèse.

Merci Dr. Jean-Emmanuel Hurtrez d'avoir été le premier géologue à entrer dans ma vie, merci d'avoir pris le temps à l'école de nous faire découvrir ta passion. J'aurais aimé avoir le temps de te dire que j'avais décidé de suivre ta voie, pouvoir partager ça avec toi et visiter ton labo comme tu me l'avais proposé.

Introduction générale – Objectifs de la thèse

Le climat actuel dit de type « Icehouse », avec la présence de calottes de glace permanentes aux pôles et de faibles taux de dioxyde de carbone atmosphérique (CO₂), représente une anomalie dans l'histoire de la Terre, dominée plus régulièrement par un climat global chaud de type « Greenhouse » (Stanley, 2009). La dernière transition entre ces deux types de climats débute au Crétacé supérieur et se poursuit en plusieurs phases au cours du Cénozoïque. Les dernières phases de cette transition correspondent à l'EOT (Transition Eocène-Oligocène) à ~ 33,9 Ma et au MMCT (Transition Climatique du Miocène Moyen) à ~ 14 Ma. Elles sont très étudiées car marquées par la mise en place progressive et permanente de la calotte polaire Antarctique (Kennett et Shackleton, 1976 ; Zachos *et al.*, 2001 ; Lear *et al.*, 2015 ; Herbert *et al.*, 2016). Ces phases sont toutefois entrecoupées par le dernier optimum climatique du Miocène Moyen (MMCO ; ~ 6 Ma ; Zachos *et al.*, 2001 ; Holbourn *et al.*, 2015).

Cependant, le Crétacé supérieur enregistre déjà une diminution marquée des températures à l'échelle globale entre 90 et 65 millions d'années (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017), qui signe la première phase d'un refroidissement progressif aboutissant au mode climatique actuel. Elle s'accompagne d'une diminution des taux de CO₂ dans l'atmosphère (Royer *et al.*, 2012) impliquant des processus gouvernant le cycle du carbone à long terme. Si de nombreuses études (e.g. Retallack, 2001 ; Royer, 2010 ; Wang *et al.*, 2014) ont permis de mettre en évidence l'impact de la diminution du CO₂ atmosphérique sur le refroidissement des températures, les causes de cette diminution sont encore mal comprises.

La diminution des températures au Crétacé supérieur semble contemporaine d'un épisode majeur de soulèvement tectonique des marges atlantiques marqué par plusieurs pulses. Ces derniers ont été mis en évidence à la fois par des taux de dénudation intenses de certaines marges continentales, reconnus à l'aide des données de traces de fission d'apatites, et par une augmentation drastique des flux sédimentaires, en particulier au niveau des continents africains et sud-américains (Guiraud et Bosworth, 1997 ; Gallagher *et al.*, 1999 ; Jolivet *et al.*, 2015 ; Said *et al.*, 2015). L'importance de ce soulèvement est de nature à générer des perturbations du climat, notamment en stimulant l'altération continentale.

L'étude des liens tectonique-climat au Crétacé supérieur permettra de mieux contraindre les causes du refroidissement du Crétacé supérieur et l'initiation d'un climat globalement plus froid qui fait suite à la longue période « Greenhouse » du Mésozoïque (~186 Ma) pour aboutir au régime climatique « Icehouse » moderne. L'objectif de cette thèse est donc d'explorer le rôle potentiellement déterminant des pulses tectoniques ayant généré le soulèvement des marges africaines et sud-américaines sur le refroidissement du Crétacé supérieur, à travers le rôle joué par l'altération continentale des silicates.

Parmi les puits de CO₂ atmosphérique possibles, la diminution du dégazage de CO₂ d'origine mantellique (MacKenzie *et al.*, 2016 ; Brune *et al.*, 2016) a été largement étudiée. Cependant, l'altération des silicates est également un puit majeur de CO₂ atmosphérique et la consommation de CO₂ en relation avec une augmentation de l'altération continentale peut apparaître de façon consécutive à des soulèvements sur les continents. Cela permet de questionner l'impact

potentiel de l'altération des silicates dans la diminution du CO₂ et donc des températures au Crétacé supérieur. Cette hypothèse a été relativement peu étudiée pour les périodes pré-quaternaires notamment par manque de traceurs locaux de l'altération chimique des continents. Les éléments chimiques utilisés jusqu'à présent pour tracer l'altération des silicates sur le long terme comme le strontium (Sr), l'osmium (Os), le calcium (Ca) ou encore le lithium (Li) sont dépendants de processus additionnels comme l'altération post-dépôt ou les effets de sources qui compliquent le traçage de l'altération continentale (Raymo *et al.*, 1988 ; Derry et France-Lanord, 1996). Ils présentent également une composition isotopique homogène dans l'océan qui ne permet pas d'identifier avec précision la localisation des zones altérées. Il est pourtant crucial d'identifier ces zones d'altération pour comprendre l'impact d'événements tectoniques précis sur l'altération et le climat.

Dans cette thèse, ces liens sont explorés grâce à un nouveau traceur de l'altération chimique des silicates, basé sur le couplage des systèmes isotopiques lutétium-hafnium (Lu-Hf) et samarium-néodyme (Sm-Nd) dans les argiles (Bayon *et al.*, 2016). Il est utilisé pour enregistrer l'évolution de l'altération chimique de l'Afrique et de l'Amérique du Sud au Crétacé supérieur au niveau de plusieurs sites clés. Ce traceur a été développé récemment pour les environnements actuels (Bayon *et al.*, 2016), mais n'a encore jamais été appliqué sur plusieurs séries anciennes. Cette approche est couplée à la caractérisation des assemblages argileux qui permettent à leur tour de mesurer l'importance respective de l'érosion physique et de l'altération chimique en réponse au degré de lessivage sur les continents. Les résultats obtenus sont enfin mis en parallèle des enregistrements existants de l'évolution des températures océaniques, afin de discuter de l'impact des événements tectoniques sur le refroidissement global du Crétacé supérieur.

Le manuscrit s'articule autour de six chapitres. Tout d'abord un chapitre détaillant le contexte global au Crétacé supérieur, suivi par un deuxième chapitre présentant les sites étudiés, les traceurs utilisés et les méthodes d'analyses. Par la suite, les chapitres 3, 4 et 5, sous forme d'article, concernent chacun l'étude d'un des sites clés, avec son contexte, les résultats obtenus et les interprétations qui en découlent. Enfin le chapitre 6 présente la synthèse des travaux avec une première partie de méthodologie exploratoire portant sur des tests de protocoles, une deuxième partie de réflexion sur le nouveau traceur géochimique en comparaison de l'index d'altération chimique, puis une partie sur les facteurs de contrôle de l'altération mis en avant au cours de la thèse et une enfin dernière partie traitant de l'évolution de l'altération au cours du Crétacé supérieur.

Chapitre 1

Le Crétacé supérieur : contexte climatique et géodynamique

1. Contexte paléoclimatique

1.1. Refroidissement du Crétacé supérieur

Le climat global au cours des temps géologiques est majoritairement dominé par un climat de type « Greenhouse », dépourvu de calottes polaires permanentes et marqué par des taux élevés de dioxyde de carbone atmosphérique. Ce climat prévaut également tout au long du Crétacé avec un optimum climatique au Cénomaniens-Turonien (figure 1 ; Huber *et al.*, 1995, 2002 ; Friedrich *et al.*, 2012 ; Hay *et al.*, 2012 ; O’Brien *et al.*, 2017 ; Scotese *et al.*, 2021).

Parmi les différents traceurs permettant de retracer les températures dans l’ancien, le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques et planctoniques et le TEX_{86} permettent de calculer les températures océaniques. Les températures des eaux de fonds ont ainsi été calculées et atteignent des valeurs $> 20^\circ\text{C}$ au Cénomaniens-Turonien inférieur et descendent jusqu’à $\sim 8^\circ\text{C}$ au Maastrichtien (Huber *et al.*, 2002 ; Friedrich *et al.*, 2012). Les températures enregistrées pour les eaux de surfaces sont quant à elles supérieures à 30°C jusqu’au Santonien, atteignant jusqu’à 35°C au Turonien (Bornemann *et al.*, 2008 ; O’Brien *et al.*, 2017) et pouvant descendre jusqu’à 5°C à la fin du Maastrichtien aux hautes latitudes et aux environ de 17°C aux moyennes latitudes (Schouten *et al.*, 2003 ; O’Brien *et al.*, 2017 ; Upchurch *et al.*, 2015).

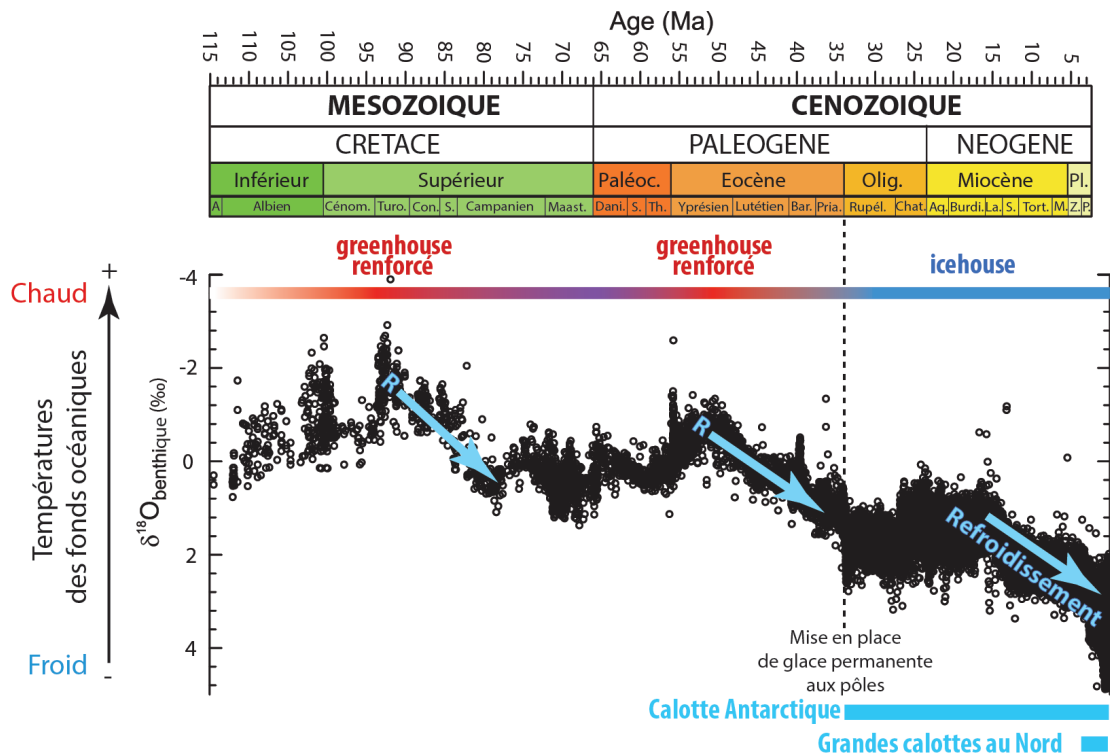


Figure 1 – Evolution des températures océaniques profondes au cours de la dernière transition Greenhouse-Icehouse en regard des phases de croissance des calottes polaires à partir de la compilation des données de Friedrich *et al.*, 2012 (figure modifiée de l’ANR RISE (Pucéat, 2020)). Abréviations : A = Aptien, Cénom. = Cénomaniens, Turo. = Turonien, Con. = Coniacien, S. = Santonien, Maast. = Maastrichtien, Dani. = Danien, S. = Sélandien, Th. = Thanétien, Bar. = Bartonien, Pria. = Priabonien, Rupél. = Rupéleins, Chat. = Chattien, Aq. = Aquitaniens, Burdi. = Burdigaliens, La. = Langhiens, S. = Serravaliens, Tort. = Tortonien, M. = Messiniens, Z. = Zancleens, P. = Plaisanciens.

Le gradient de température entre l'équateur et les pôles est moins marqué qu'à l'actuel mais évolue au cours du Crétacé supérieur (Jenkyns *et al.*, 2004 ; Amiot *et al.*, 2004 ; O'Brien *et al.*, 2017). Enfin, les températures mesurées sur les continents grâce au $\delta^{18}\text{O}$ de vertébrés terrestres varient entre 30°C à l'équateur et -5°C aux pôles entre le Campanien inférieur et le Maastrichtien moyen (Amiot *et al.*, 2004).

A la suite de l'optimum climatique du Cénomaniens-Turonien, le Crétacé supérieur enregistre le début d'un changement majeur du climat à l'échelle globale. Il est en effet marqué par une première phase de refroidissement qui constitue la première étape de transition entre un climat de type « Greenhouse » et un climat de type « Icehouse » caractérisé par la présence de glaces permanentes aux pôles comme aujourd'hui (figure 1). Les paléotempératures estimées à partir des données de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères benthiques et planctoniques, de dents de poissons ou encore de TEX_{86} ont clairement mis en évidence ce refroidissement (Douglas et Savin, 1975 ; Huber *et al.*, 1995, 2002 ; Pucéat *et al.*, 2007 ; Friedrich *et al.* 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017). Plusieurs causes ont été suggérées comme l'ouverture et l'approfondissement du passage entre l'océan Atlantique nord et l'océan Atlantique sud (Friedrich *et al.* 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017) ou encore la diminution du CO_2 atmosphérique (Pucéat *et al.*, 2007).

La compilation de ces données (figure 1, Friedrich *et al.*, 2012) montre également que ce refroidissement n'est pas uniforme. La décroissance des températures initiée vers 91 Ma s'accélère au niveau de la limite Santonien-Campanien (~85 Ma), avant une légère augmentation des températures au cours du Campanien entre ~78 Ma et ~72 Ma (figure 1, Friedrich *et al.*, 2012). Enfin, le Maastrichtien présente des variations à plus court terme avec une diminution des températures qui débute vers 72 Ma entrecoupée par un nouvel épisode de réchauffement entre 70 et 68 Ma (figure 1, Douglas et Savin, 1973 ; Barrera, 1994 ; Clarke et Jenkins, 1999 ; Friedrich *et al.*, 2012).

1.2. Cycle du carbone à long-terme et diminution des taux de CO_2 atmosphérique

Le CO_2 atmosphérique est un des principaux gaz à effet de serre qui influe sur le climat global et les températures de surfaces (Royer *et al.*, 2004 ; Wang *et al.*, 2014). Au cours du Phanérozoïque, les taux de CO_2 atmosphérique co-varient avec la température et leur augmentation traduit des périodes de réchauffement climatique (Retallack, 2001 ; Royer, 2010 ; Wang *et al.*, 2014). Dans un climat de type « Greenhouse » comme au Crétacé, les taux de CO_2 atmosphériques sont particulièrement élevés (> 500 ppm, en moyenne autour de 1000 ppm) et sont 4 à 10 fois supérieurs aux taux actuels (figure 2 ; Retallack, 2001 ; Royer *et al.*, 2004 ; Breecker *et al.*, 2009 ; Wang *et al.*, 2014 ; Upchurch *et al.*, 2015). Différents traceurs permettent de mesurer les paléo-concentrations de CO_2 atmosphérique comme l'index stomatal des feuilles fossiles (ex. Retallack, 2001 ; Breecker *et al.*, 2009), la composition isotopique en carbone des paléosols (ex. Royer, 2010) ou du phytoplancton (Freeman et Hayes, 1992 ; Fletcher *et al.*, 2008) et le $\delta^{11}\text{B}$ du carbonate de calcium (Royer *et al.*, 2001).

De nombreuses études de modélisation ont également permis de reconstruire les taux de CO_2 atmosphérique au cours du temps et par la suite de montrer leur impact sur le climat. Ces modèles permettent de reconstruire assez fidèlement les variations à long terme, mais ils sont moins adaptés pour identifier les excursions à court terme (Royer *et al.*, 2001). De ce fait, le Crétacé à longterm a été considéré comme présentant un climat de type « Greenhouse » chaud et constant, alors qu'il est en réalité marqué par des fluctuations à court terme (figure 2).

Durant le Crétacé supérieur, on observe une diminution marquée des températures accompagnée par une diminution de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère ($p\text{CO}_2$) qui suggère l'implication de processus gouvernant le cycle du carbone sur le long terme (figure 2 ; Ekart *et al.*, 1999 ; Royer, 2010 ; Wang *et al.*, 2014). L'importance de la prise en compte des taux de CO_2 atmosphérique et du cycle du carbone dans les modèles climatiques cherchant à reconstruire le climat au Crétacé, a été mis en avant par l'incapacité des premiers modèles à simuler correctement les gradients latitudinaux de températures et les températures intérieures continentales (Barron, 1983 ; Barron et Washington, 1985). Ces premiers modèles prenaient en compte la géographie, la composition en gaz à effet de serre de l'atmosphère, la distribution de l'énergie solaire, l'albédo, la configuration orbitale et l'intensité solaire. Les modèles ont donc évolué au cours du temps en améliorant la résolution de la distribution des continents et de la topographie et en intégrant de nouveaux facteurs comme la couverture végétale, la bathymétrie et les taux de CO_2 atmosphérique (De Conto *et al.*, 1999 ; Hunter *et al.*, 2008 ; Royer *et al.*, 2001).

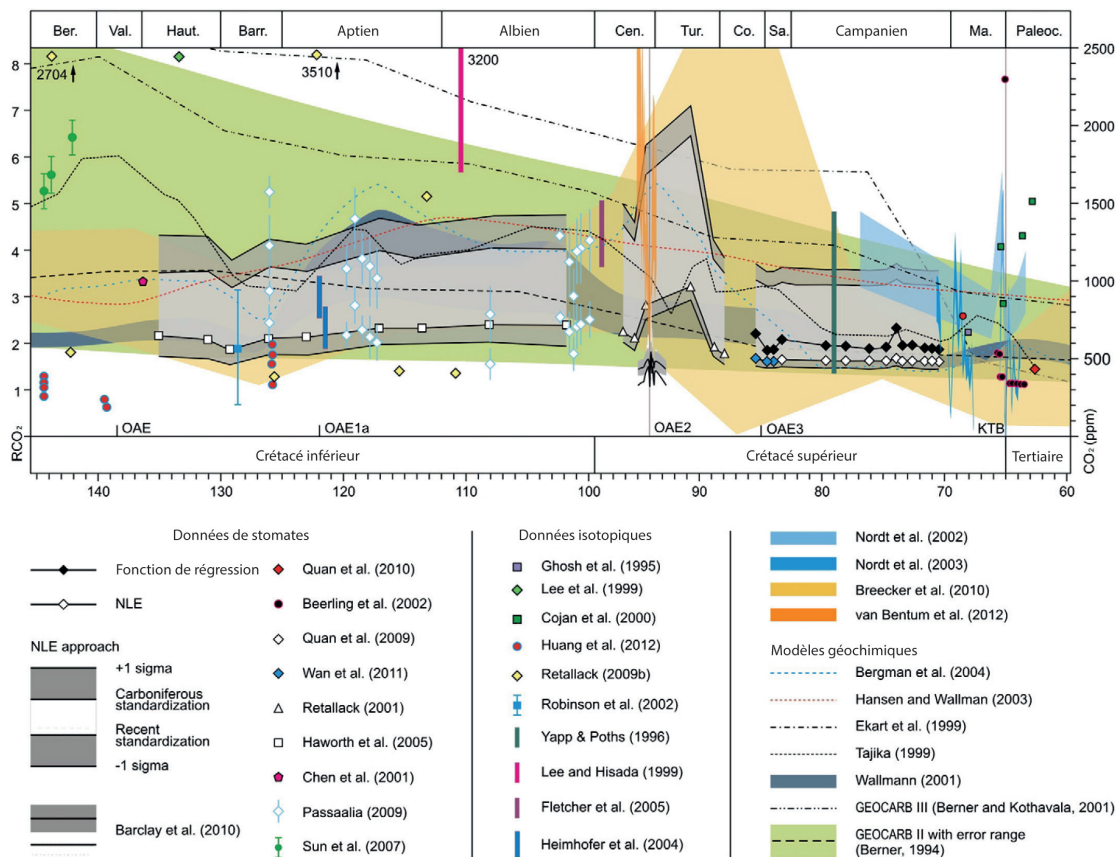


Figure 2 – Reconstruction des paléo- $p\text{CO}_2$ au Crétacé sur la base d'une compilation de données isotopiques, de plantes fossiles et de modèles géochimiques (modifié de Wang *et al.*, 2014).

Le cycle du carbone à long terme, qui agit sur une échelle de plusieurs millions d'années correspond à un échange de carbone entre les roches et les réservoirs superficiels : atmosphère-biosphère-océan-sols (Berner, 1999). Les variations à long terme du cycle du carbone sont néanmoins principalement contrôlées par le magmatisme et la tectonique (Jahren, 2002). Les sources de CO_2 atmosphérique sont principalement le volcanisme et l'accrétion océanique (Barron et Washington, 1985 ; Arthur *et al.*, 1985 ; Jarvis *et al.*, 1993 ; Royer *et al.*, 2004 ; McKenzie *et al.*, 2016). L'altération de la matière organique ancienne et l'altération des carbonates et de la matière organique enfouis rejettent également du CO_2 dans l'atmosphère (Berner et Kothavala, 2001 ; Berner ; 2006).

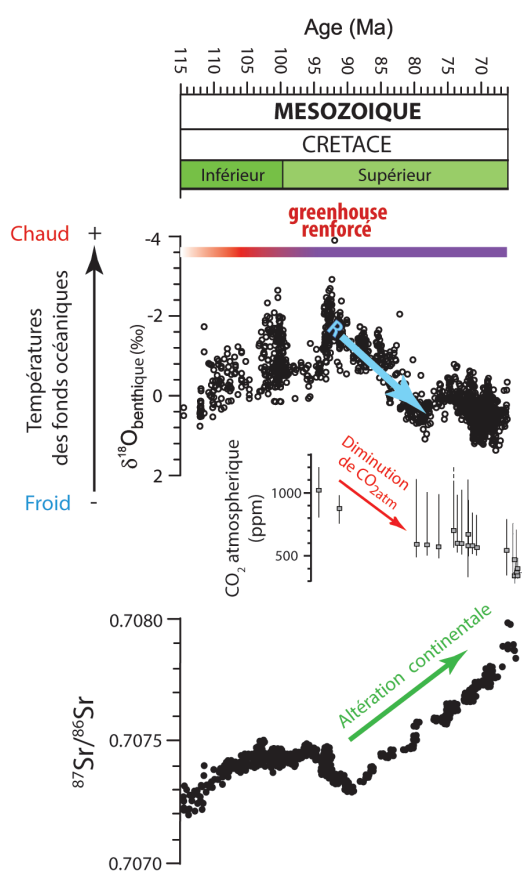


Figure 3 – Evolution des températures océaniques profondes (Friedrich *et al.*, 2012), des taux de CO_2 atmosphérique (Royer *et al.*, 2012) et du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pouvant tracer l'altération chimique (Jones et Jenkyns, 2001) au cours du Crétacé supérieur (modifié de l'ANR RISE, Pucéat, 2020).

Les principaux puits de CO_2 atmosphérique sont la photosynthèse, la séquestration du CO_2 par enfouissement de la matière organique (Arthur *et al.*, 1985 ; Jarvis *et al.*, 1993 ; Clarke et Jenkins, 1999 ; Barclay *et al.*, 2010 ; Royer *et al.*, 2004) et l'altération chimique des silicates (Otto-Bliesner, 1995 ; Berner et Kothavala, 2001 ; Royer *et al.*, 2004 ; Berner, 2006).

L'impact de l'altération des silicates sur les variations de CO_2 atmosphérique à long terme est encore mal contraint car majoritairement étudié au niveau de l'Himalaya au cours du Cénozoïque (ex. Raymo *et al.*, 1988 ; Dupont-Nivet *et al.*, 2008). Plusieurs facteurs influencent l'altération au cours du temps : la température globale, la taille des continents, leur position et leur relief, la répartition et le type de végétation et enfin l'hydrolyse des roches liée au ruissellement (runoff) et dépendant des précipitations (Barron et Washington, 1985 ; Otto-Bliesner, 1995 ; Royer *et al.*, 2004). Ces différents facteurs seront détaillés dans le chapitre 2. Hilley et Porder (2008) ont montré l'importance de ce processus en calculant que pour 1 mol de Mg ou Ca qui réagit avec 1 mol de CO_2 , 1,5 à

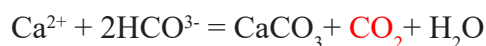
$3,3 \times 10^8$ tonnes de CO_2 par an étaient consommées par l'altération des silicates. La majorité de ces réactions ayant lieu dans les zones de montagnes actives, cela met en avant l'importance des zones tectoniquement actives dans la régulation du climat global. A partir du modèle GEO-CARBIII, l'altération des silicates est intégrée dans les modèles comme puits de CO_2 (Berner et Kothavala, 2001), mais l'impact des paléoreliefs reste encore mal estimé (Royer *et al.*, 2001).

Il est suggéré que la diminution de la $p\text{CO}_2$ au cours du Crétacé supérieur est la cause du refroidissement global des températures mais de nombreuses hypothèses restent débattues quant à l'origine des variations de la $p\text{CO}_2$. Parmi ces hypothèses, il a été montré que la diminution du dégazage du CO_2 d'origine mantellique aurait eu un impact suffisant pour faire diminuer la $p\text{CO}_2$ (Berner, 2006 ; McKenzie *et al.*, 2016). Toutefois, l'altération chimique des silicates issus des masses continentales agit également comme un puits majeur de CO_2 puisque pour 2 moles de CO_2 prélevées par l'altération des silicates, 1 mole est stockée par la précipitation des carbonates dans l'océan et 1 mole seulement est rejetée dans l'atmosphère :

Altération des silicates, exemple de l'altération de l'anorthite en kaolinite :



Précipitation des carbonates :



Bien qu'il existe des traceurs d'altération chimique, le manque de données globales et à long terme sur l'altération chimique des silicates au Crétacé supérieur nous limite à l'utilisation des compilations de Sr dans l'eau de mer pour retracer l'évolution de l'altération globale au cours de cette période. Cette compilation des isotopes de Sr dans l'eau de mer au cours du Crétacé montre une forte augmentation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, qui peut être considéré comme une intensification de l'altération chimique continentale (figure 3). La concomitance du refroidissement et de la diminution du CO_2 atmosphérique avec cette intensification de l'altération continentale (figure 3) met en avant la nécessité d'étudier de façon plus approfondie l'impact de l'altération des silicates. Le but de cette thèse est donc de retracer l'évolution de l'altération chimique des silicates au cours du Crétacé supérieur en réponse au soulèvement des marges sud atlantiques de l'Amérique du sud et de l'Afrique afin de déterminer son rôle dans la diminution du CO_2 atmosphérique et le refroidissement des températures.

1.3. Evolution des ceintures climatiques

Au cours du Crétacé supérieur les ceintures climatiques enregistrent des déplacements de leurs frontières au cours du temps engendrant des changements climatiques régionaux. La zone d'étude, regroupant les marges sud atlantiques de l'Amérique du Sud et de l'Afrique, est découpée en trois ceintures climatiques : humide (rose), aride (jaune) et chaude et humide de moyennes latitudes (vert clair) (figure 4, Chumakov *et al.*, 1995 ; Hay et Floegel, 2012 ; Boucot *et al.*, 2013). Entre le Santonien et le Maastrichtien, la zone aride diminue au profit de l'extension de la zone humide vers le sud et de la zone chaude et humide vers le nord (Chumakov *et al.*, 1995 ; Hay et Floegel, 2012). Ce changement de ceintures est plus marqué du côté africain que sud-américain.

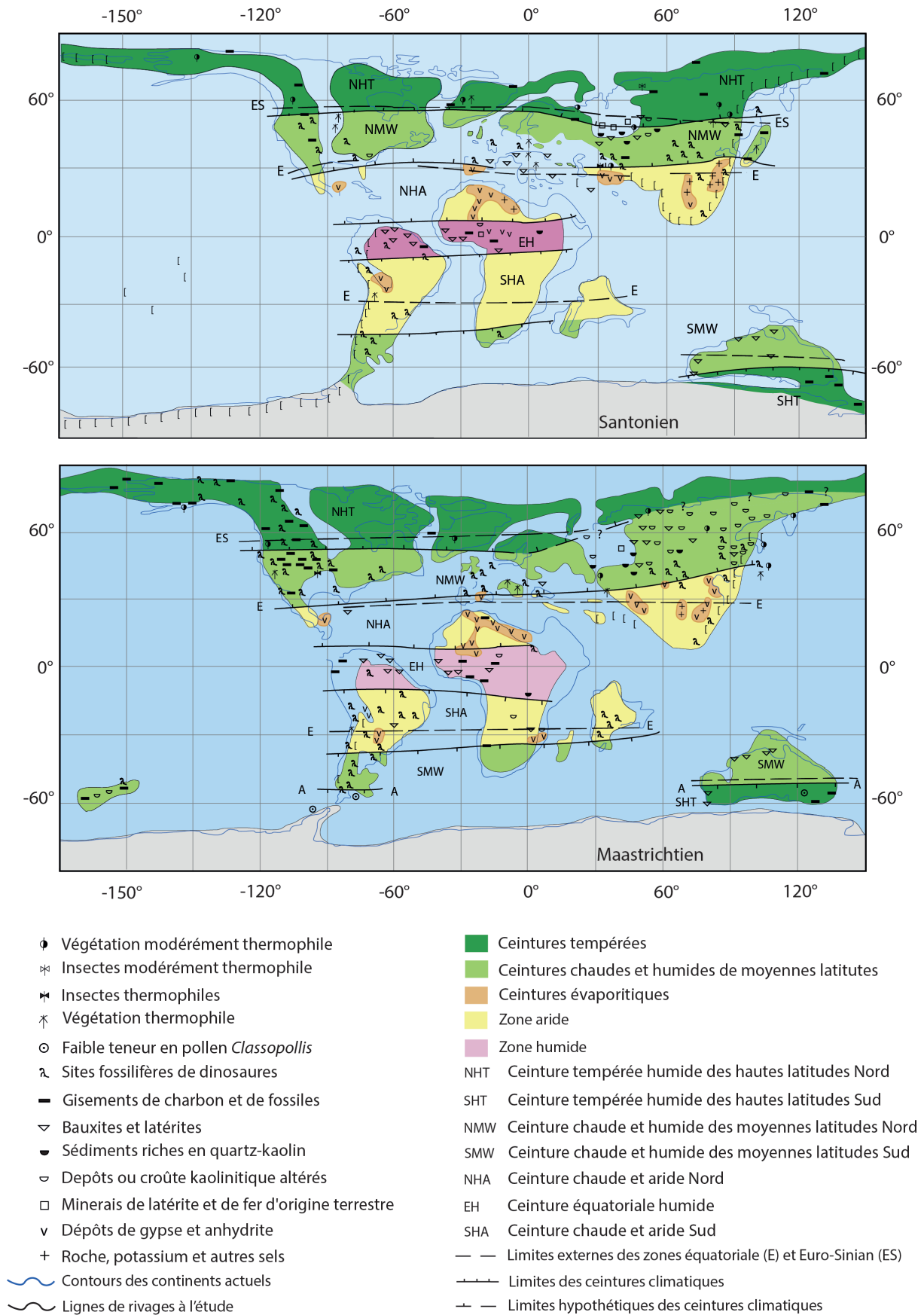


Figure 4 – Ceintures climatiques au Santonien et au Maastrichtien par Hay et Floegel (2012), modifié d'après Chumakov *et al.* (1995).

2. Contexte géodynamique

2.1. Paléogéographie et événements géodynamiques du Crétacé supérieur

Au Crétacé supérieur la majorité des océans actuels sont ouverts et les continents tendent peu à peu vers leurs positions actuelles (figure 5). La séparation entre l’Afrique et l’Amérique du Sud, qui débute aux alentours de 134 Ma dans le segment sud de l’Atlantique sud, se propage vers le nord au cours du Crétacé moyen et supérieur et engendre la remontée de l’Afrique vers le nord-est (Kley et Voigt, 2008 ; Granot et Dymont, 2015).

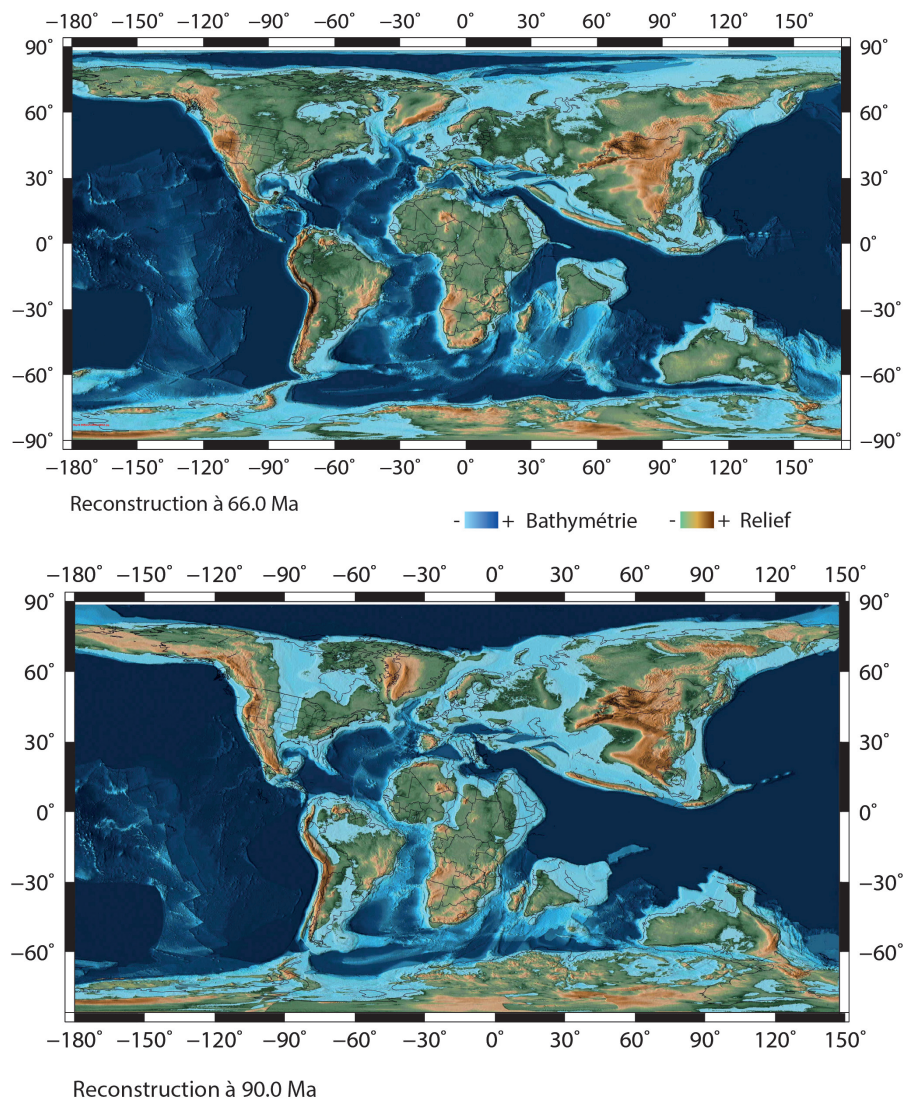


Figure 5 – Reconstructions paléogéographiques au Turonien (90 Ma) et à la limite K/T (66 Ma) issues du Palaeo-map Project (Scotese, 2016).

Les différents océans sont connectés entre eux par des passages qui vont évoluer au cours du Crétacé. Les différents passages sont situés au niveau des Caraïbes, entre le Grönland et la Norvège, au niveau de la mer Bétique et enfin un passage équatorial relie l’Atlantique nord

à l'Atlantique sud (l'EAG : « Equatorial Atlantic Gateway » ; Friedrich et Erbacher, 2006). L'ouverture de l'EAG qui a engendré la séparation finale de l'Afrique et de l'Amérique du Sud aux alentours de 95 ± 1 Ma a eu un impact majeur sur la circulation océanique (Forster *et al.*, 2007 ; Granot et Dymont, 2015). En effet, au Crétacé supérieur, deux événements anoxiques océaniques (OAE) sont enregistrés, l'OAE-2 au Cénomaniens-Turonien et l'OAE-3 au Coniacien-Santonien (März *et al.*, 2009). Ces événements sont marqués par des accumulations de matière organique sur les plateaux continentaux et dans les bassins océaniques associées à une faible oxygénation des océans (Jenkyns, 1980 ; Erbacher *et al.*, 2005 ; März *et al.*, 2009). L'ouverture de l'EAG et la mise en place d'une circulation océanique profonde qui oxygène l'océan semble avoir mis à fin à cette période marquée par les OAEs (Donnadieu *et al.*, 2016).

On trouve également de grands épisodes volcaniques qui ont pu avoir des effets notamment sur le climat global comme la mise en place des trapps du Deccan à la limite Crétacé-Tertiaire (Courtillet *et al.*, 1999 ; Nordt *et al.*, 2003 ; Wang *et al.*, 2014). Un autre vaste épisode volcanique se produit au niveau des Caraïbes engendrant la mise en place de la grande province magmatique « Caribbean-Colombian Cretaceous Large Igneous Province » encore dénommée CLIP (Caribbean Large Igneous Province) (Sinton *et al.*, 1998 ; Wegner *et al.*, 2011 ; Escuder-Viruete *et al.*, 2016). Cet épisode magmatique se produit de l'Aptien au Maastrichtien avec un pulse à la transition Turonien-Coniacien (Escuder-Viruete *et al.*, 2016).

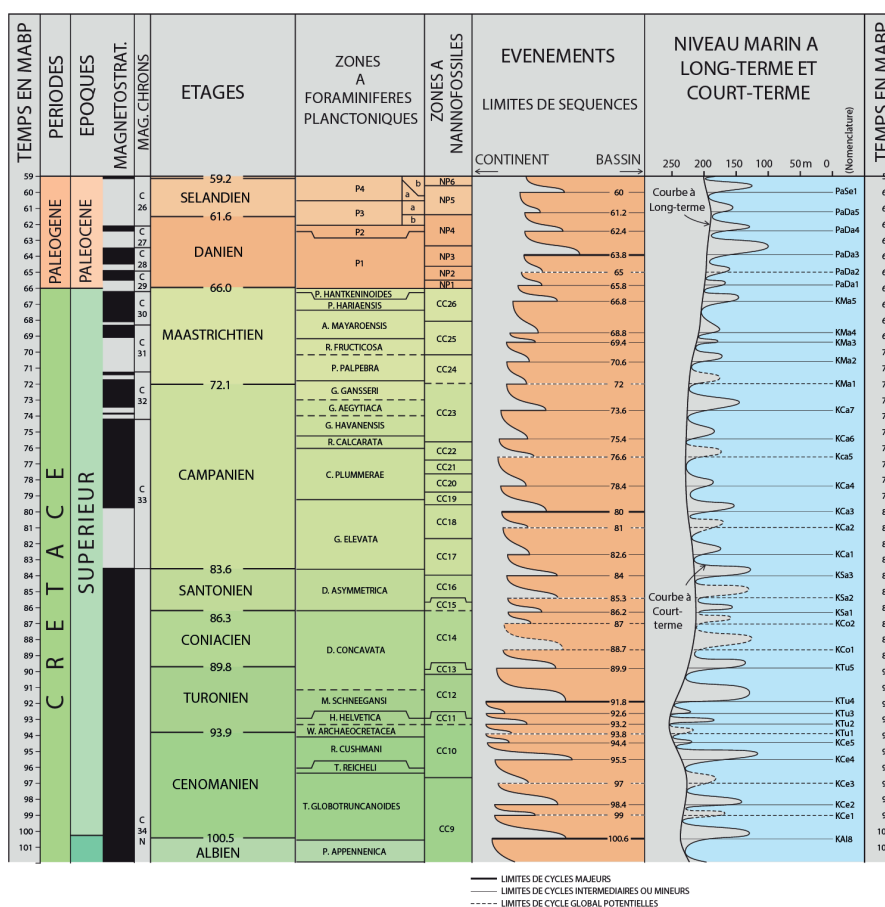


Figure 6 – Cycles eustatiques au Crétacé supérieur en parallèle des biozones de la « Geologic Time Scale » de Gradstein *et al.* (2012) (modifié de Haq, 2014).

Le niveau marin change également en suivant des variations à long et court termes (Haq, 2014 ; figure 6). A la transition Cénomanién-Turonien le niveau marin est à son maximum et baisse d'environ 60 mètres au cours du Turonien. Par la suite, il se stabilise et ne varie que de ~20 mètres jusqu'au Campanien. Enfin, au Maastrichtien, une chute progressive de ~40 à 50 mètres est enregistrée jusqu'à la fin du Crétacé (figure 6 ; Haq, 2014). Les variations à court terme, dites de 3^e ordre, sont moyennées à partir d'enregistrements dans plusieurs bassins et sont donc approximatives à l'échelle globale. Au Crétacé supérieur, il existe 27 événements notés « K- » basés sur des données stratigraphiques et les courbes isotopiques de l'oxygène qui ont permis de retracer des variations très diverses, de ~20 à ~100 mètres et d'une durée de 0,5 à 3 Ma (figure 6 ; Haq, 2014).

2.2. L'uplift des marges sud-atlantiques

Au Crétacé supérieur, les marges sud atlantiques se soulèvent à la fois en Afrique et en Amérique du Sud (Hermann *et al.*, 1998 ; Gallagher et Brown, 1999 ; Japsen *et al.*, 2012). L'intensité des soulèvements est plus marquée dans la partie sud de chaque continent et semble également plus marquée en Afrique qu'en Amérique du Sud (Gallagher et Brown, 1999 ; Green *et al.*, 2018). Plusieurs hypothèses quant à l'origine de ces soulèvements ont été proposées.

En Amérique du Sud, la marge nord-est atlantique est marquée par une grande surface d'érosion au Crétacé supérieur (surface S0) datée par la méthode argon/argon (Ar/Ar) à 71 Ma (Sapin *et al.*, 2016). Elle s'étend du nord du Brésil au Venezuela (Vasconcelos *et al.*, 1994 ; McConnell, 1968). Cette dernière est comparable avec des surfaces similaires reconnues en Afrique du Sud et en Afrique équatoriale (King, 1957). McConnell (1968) a fait l'hypothèse que ces surfaces seraient dues à un uplift général des continents africain et sud-américain. En parallèle, les données de traces de fission d'apatite (AFTA) donnent une période de dénudation du craton Guyanais au Campanien-Maastrichtien avec des pulses à 83 ± 5 Ma et 77 ± 3 Ma (Sapin *et al.*, 2016). Cette correspondance entre les AFTA et l'âge de la surface d'érosion S0 a été interprétée comme la mise en évidence d'un uplift du craton générant d'important apports sédimentaires dans les bassins adjacents (Sapin *et al.*, 2016).

La partie nord du Brésil enregistre des AFTA entre 100 et 70 Ma (Harman *et al.*, 1998 ; Morais Neto *et al.*, 2009 ; Cogné *et al.*, 2012). Harman *et al.* (1998) proposent que cette phase de dénudation est due à une baisse du niveau de base et à l'apparition de reliefs le long de la marge. La dénudation de cette zone aurait atteint ~2 à 5 km au cours de la phase post-rift avec un uplift Campanien et un pic de dénudation enregistré autour de 80 à 60 Ma (Harman *et al.*, 1998 ; Japsen *et al.*, 2012 ; Jelinek *et al.*, 2014).

Plus au sud sur la marge brésilienne (figure 7), deux importants massifs se forment au Crétacé supérieur, le Serra do Mar et le Serra da Mantiquera. Dans la région entre São Paulo et Rio de Janeiro, les données AFTA enregistrent une phase de refroidissement rapide entre 100 et 70 Ma pour le Serra do Mar et le Serra da Mantiquera (Cogné *et al.*, 2012).

Les différentes études donnent des valeurs de pulses différentes pour la mise en place de l'uplift et de la dénudation avec des âges qui augmentent avec la distance à la côte, ce qui est classique pour une marge passive (Gallagher et Brown, 1999 ; Englemann de Oliveira *et al.*, 2016). Cependant une période semble plus marquée entre 92 et 78 Ma (figure 7, Amaral, 1997 ; Hackspacher *et al.*, 2004 ; Englemann de Oliveira *et al.*, 2016). Dans la région du Ponta Grossa Arc, un « proto Serra do Mar » se serait mis en place aux alentours de 113-100 Ma par conduction latérale (Jelinek, 1999). Les traces de fissions d'apatite montrent ici des âges entre 86 à 76 Ma associés à une réactivation de la marge continentale, responsable de la subsidence maximale du bassin de Santos et de l'uplift synchrone de la côte (Jelinek, 1999). L'uplift du Serra do Mar semble bien implanté à 86 Ma. En parallèle, il est également observé de nombreuses intrusions magmatiques datées aux alentours de 90 Ma (Cogné *et al.*, 2012 ; Engelman de Oliveira *et al.*, 2016). Thompson *et al.* (1998) et Cobbold *et al.* (2001) attribuent ces remontées au point chaud de Trinidad qui se déplace vers l'est au Crétacé supérieur. Selon la première hypothèse, l'exhumation et la dénudation des reliefs seraient la conséquence d'une réactivation des zones de failles de la marge (Franco *et al.*, 2014 ; Jelinek *et al.*, 2014) en réponse au déplacement de la plateforme sud-américaine généré par le passage de l'anomalie thermique de Trinidad (Gibson *et al.*, 1995 ; Thompson *et al.*, 1998 ; Franco *et al.*, 2014 ; Karl *et al.*, 2013).

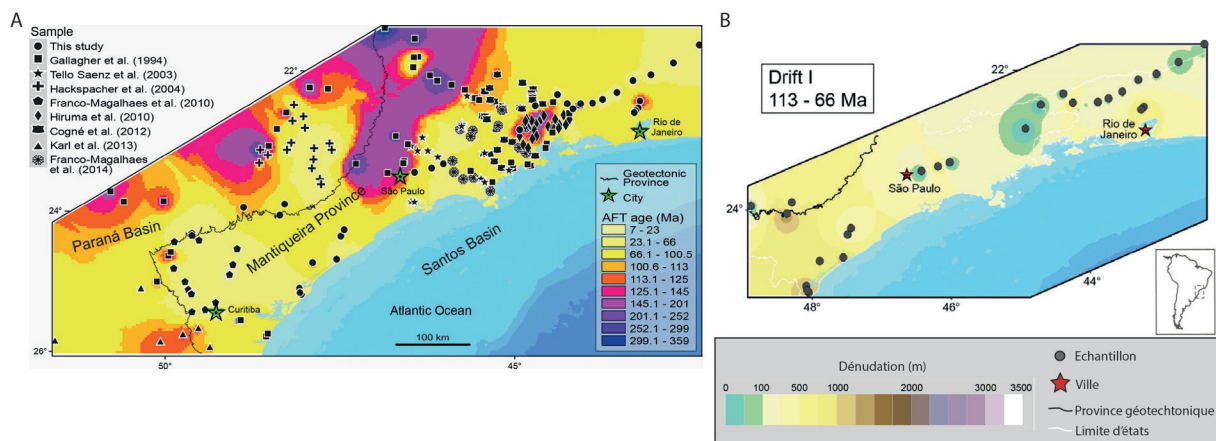


Figure 7 – A. Carte interpolative des âges de traces de fissions d'apatites (AFTA) issue de l'étude d'Englemann de Oliveira *et al.* (2016) et B. Reconstruction des taux et de la répartition de la dénudation entre 113 et 66 Ma sur la marge sud-est du Brésil (Modifié de Englemann de Oliveira *et al.*, 2016).

A plus grande échelle, des changements majeurs apparaissent au Santonien autour de 84 Ma, avec une accélération de l'ouverture de l'océan Atlantique et un maximum des taux d'expansion de l'Atlantique sud au Campanien (Fairhead et Binks, 1991 ; Guiraud et Bosworth, 1997 ; Torsvik *et al.*, 2009 ; Seton *et al.*, 2009 ; Japsen *et al.*, 2012). Du côté Pacifique, se met également en place la surrection des Andes. Cobbold *et al.* (2007) proposent alors une seconde hypothèse qui suggère que la combinaison de la poussée des rides atlantique et pacifique serait la cause des déformations exprimées sur le continent sud-américain. Le sud-est du Brésil aurait alors subi la déformation et l'exhumation d'une croûte structurellement et/ou thermiquement

affaiblie par compression à l'échelle de la plaque (Cogné *et al.*, 2012). Il est également proposé que la propagation des contraintes et la réactivation de structures préexistantes seraient la réponse à la séparation finale de l'Afrique et de l'Amérique du Sud et à une réorganisation majeure des plaques qui contrôlerait le Pulse Alcalin Peri-Atlantique (PAAP ; Matton et Jébrak, 2009). Le PAAP quant à lui serait à l'origine de l'activité magmatique le long de la marge (Matton et Jébrak, 2009 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016).

En Afrique du Sud, Tinker *et al.* (2008a) identifient une période de dénudation entre 100 et 80 Ma. Les données d'AFTA suggèrent la mise en place d'un uplift qui aurait migré d'est en ouest avec des âges autour de 95-90 Ma à l'est et 85-70 Ma à l'ouest (Braun *et al.*, 2014). Du magmatisme alcalin est également observé au cours de cette période dans tout le sud de l'Afrique (Tinker *et al.*, 2008 ; Brown *et al.*, 2014), permettant d'associer cet épisode d'uplift avec la présence d'un superplume sous le continent africain. Il est ainsi proposé que le déplacement de l'Afrique au-dessus d'un superplume aurait généré un uplift rapide d'est en ouest. En retour, cela aurait entraîné une réorganisation à l'échelle continentale du système de drainage, augmentant ainsi le potentiel érosif (Braun *et al.*, 2014 ; East *et al.*, 2020). De nombreuses études sur la marge namibienne ont également mis en évidence une dénudation intensifiée pour l'intervalle 80-75 Ma (figure 8, Gallagher *et al.*, 1999 ; Raab *et al.*, 2002 ; 2005 ; Brown *et al.*, 2014). Cette dénudation intense semble être liée à un uplift de la marge associé à une réactivation tectonique du socle qui a généré au Crétacé supérieur jusqu'à 3-5 km d'érosion (figure 8, Gallagher et Brown, 1999 ; Raab *et al.*, 2005 ; Brown *et al.*, 2014).

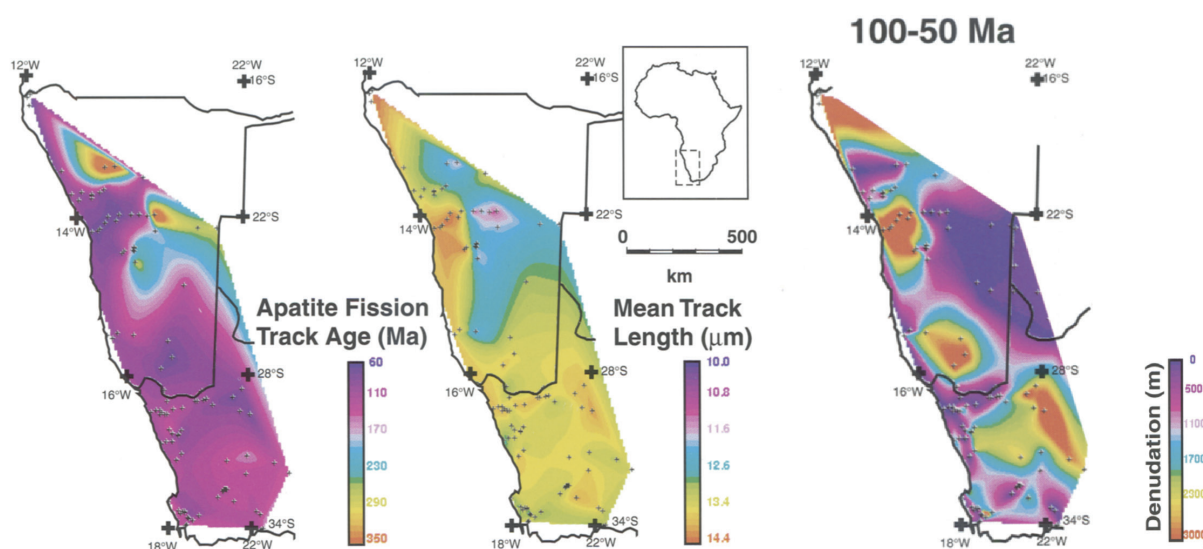


Figure 8 – Cartes d'interpolation des âges de traces de fission de l'apatite, de la longueur moyenne des traces et de la dénudation (100-50 Ma) pour l'ouest de l'Afrique australe (modifié de Gallagher et Brown, 1999). Les échantillons sont marqués par des +.

Plus au nord, les données d'AFTA disponibles définissent une phase de dénudation, entre 95 et 70 Ma en Angola (Jackson *et al.*, 2005 ; Green et Machado, 2015), entre 84 et 76 Ma au Gabon (Walgenwitz *et al.*, 1992) et entre 85 et 70 Ma en Guinée équatoriale (Turner *et al.*, 2008).

Enfin, entre le Libéria et le Cameroun il n'y a pas d'enregistrement à terre d'AFTA permettant de retracer le soulèvement du Crétacé supérieur. Cependant, la marge transformante de Côte d'Ivoire-Ghana se soulève au Santonien (Bouillin *et al.*, 1997 ; Clift *et al.*, 1997 ; Wagner et Pletsch, 1999 ; Bigot-Cormier *et al.*, 2005). Trois hypothèses sont proposées pour ce soulèvement (Ye, 2016) : une compression régionale (Guiraud et Bosworth, 1997 ; Benkhelil, 1989), un changement de direction de l'expansion océanique atlantique (Fairhead et Binks, 1991) ou une remontée mantellique (Matton et Jébrak, 2009). Cet uplift est enregistré de la marge transformante de Côte d'Ivoire-Ghana jusqu'au fossé de la Bénoué (Benkhelil, 1989 ; Bouillin *et al.*, 1997 ; Bonne, 2014 ; Ye, 2016) et peut être lié au soulèvement de l'Afrique décrit plus au sud à la même période.

Cet événement tectonique majeur identifié de l'est à l'ouest de l'Afrique et en Afrique du sud, concomitant d'un magmatisme alcalin, met ainsi en évidence un événement tectonique intracontinental (Brown *et al.*, 2014). A la même période, des phases d'uplifts similaires étant observées sur la marge atlantique de l'Amérique du Sud, une hypothèse plus globale est proposée mettant en relation ces uplifts identifiés sur les marges et la réactivation de structures d'échelle lithosphérique sous la pression d'un cisaillement résultant de l'ouverture différentielle entre l'Atlantique sud et l'Atlantique Central (Fairhead et Binks, 1991 ; Guiraud et Bosworth, 1997). De plus, comme les uplifts entre les plaques divergentes Amérique du Sud et Afrique sont synchrones, il est suggéré que les forces motrices pourraient se transmettre à grande profondeur, au niveau de l'asthénosphère (ex., Fairhead et Binks, 1991 ; Harman *et al.*, 1998 ; Japsen *et al.*, 2012).

2.3. Accumulation sédimentaire en réponse à la dénudation

En réponse à ces uplifts reconnus sur les différentes marges sud-atlantiques et à l'intensification de la dénudation, les marges enregistrent une nette augmentation des flux sédimentaires et des volumes de sédiments stockés. Du côté de l'Afrique, de nombreuses études ont permis de caractériser cette augmentation des flux détritiques (Tinker *et al.*, 2008b ; Guillocheau *et al.*, 2012 ; Braun *et al.*, 2014, Said *et al.*, 2015). A la pointe sud de l'Afrique, dans le bassin d'Outeniqua, le pic de taux d'accumulation est daté entre ~93 et 67 Ma par Tinker *et al.* (2008b) et 81 à 66 Ma par Baby *et al.* (2020) (figure 9). Cette dernière datation est valable également pour le bassin du Cap (Baby *et al.*, 2020 ; figure 9). En remontant à l'ouest, Guillocheau *et al.* (2012) et Baby *et al.* (2020) montrent une augmentation des taux et des volumes de sédiments accumulés dans le bassin Walvis-Orange avec un pic au Crétacé supérieur respectivement entre ~95 et 65 Ma et ~93,5 à 81 Ma (figure 9). De l'Angola à la Guinée équatoriale, seule la marge du Gabon enregistre un pic des taux de sédimentation au Crétacé supérieur (Lucazeau *et al.*, 2003 ; Hem, 2009). Enfin, entre la Côte d'Ivoire et le bassin de Sierra Leone-Liberia, le pic apparaît également aux alentours de 70 Ma et se prolonge jusqu'à la fin du Crétacé (Ye, 2016 ; Loparev, 2020).

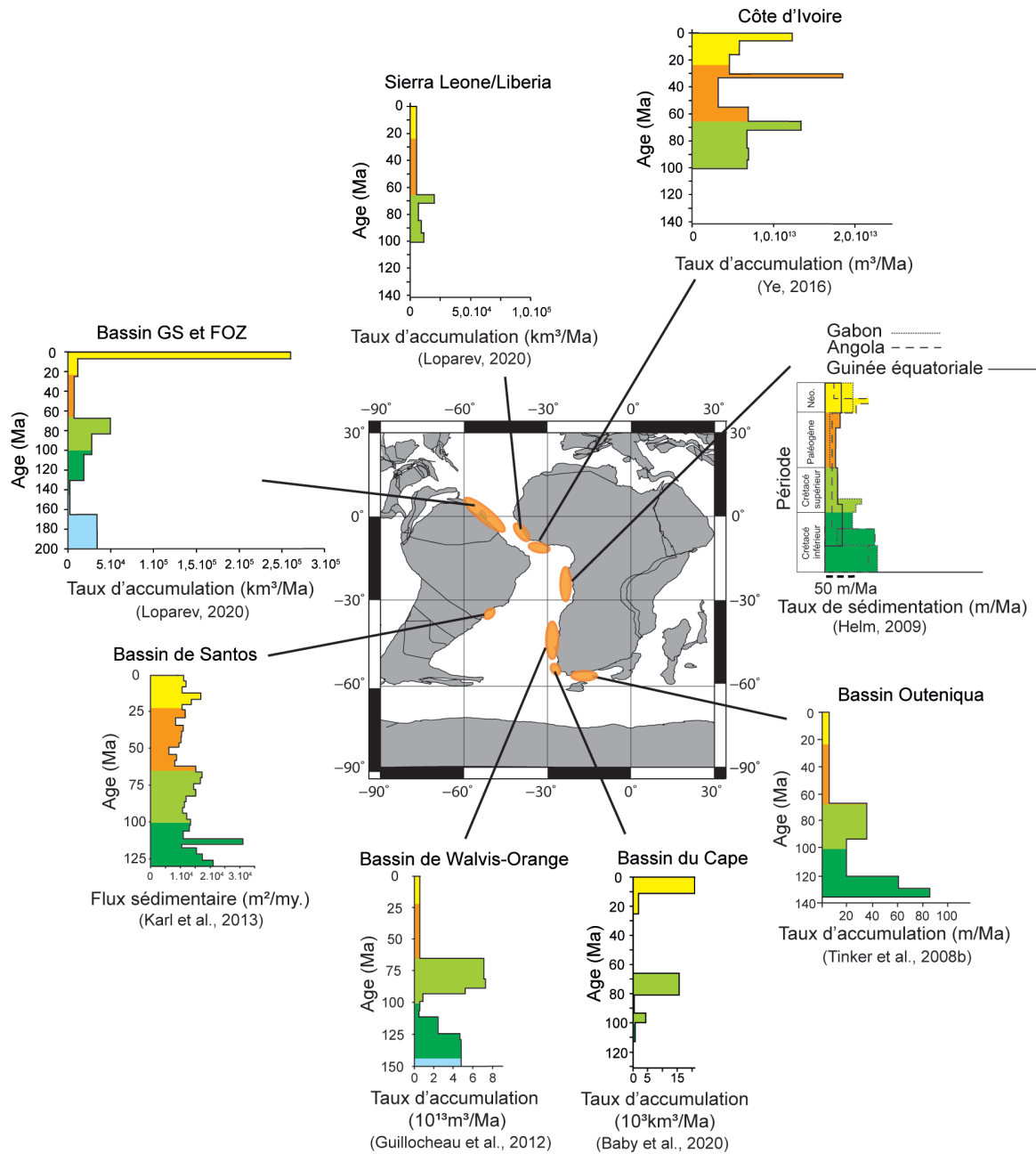


Figure 9 – Synthèse des taux d'accumulation et des flux sédimentaires calculés dans les bassins de la marge est de l'Amérique du Sud et de la marge ouest de l'Afrique avec la mise en évidence d'un événement au Crétacé supérieur.

Du côté Amérique du Sud, Loparev (2020) a calculé les taux d'accumulation et les volumes accumulés au niveau des bassins de Guyane-Suriname (GS) et du bassin Foz de Amazonas. Dans le bassin de GS, l'augmentation des flux se voit entre l'Albien supérieur et le Santonien supérieur alors que dans le bassin de Foz, l'accumulation est maximale entre le Campanien inférieur et le Maastrichtien supérieur. La figure 9 présente une compilation à l'échelle des deux bassins et montre une augmentation des taux d'accumulation au Crétacé supérieur, plus marquée au Campanien. Au nord du Brésil, le bassin de Sergipe-Alagoas enregistre une augmentation des apports clastiques au Campanien (~80 Ma ; Jelinek *et al.*, 2014), tandis qu'au

sud-est, le bassin de Santos enregistre une augmentation de la sédimentation dès le Turonien, qui culmine au Campanien (Williams et Hubbard, 1984 ; Viviers et Milward de Azevado, 1988 ; Chang *et al.*, 1992 ; Karl *et al.*, 2013 ; Franco *et al.*, 2014 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016).

La caractérisation de l'accumulation des sédiments dans les bassins met en avant un événement à l'échelle des deux marges sud de l'Atlantique au Crétacé supérieur. Cela illustre donc bien la dénudation et l'export des sédiments en réponse à l'uplift des marges africaine et sud-américaine et montre une intensité plus élevée au sud, cohérente avec les données d'AFTA.

Synthèse du chapitre 1

- . L'évolution des températures au Crétacé supérieur montre un refroidissement global entre le Turonien et la limite K/T marquant la première phase de la dernière transition entre un climat « Greenhouse » et un climat « Icehouse ».
- . Les taux de CO₂ atmosphériques, élevés au Crétacé supérieur, diminuent également au cours de la période. Cette diminution est considérée comme le principal facteur du refroidissement.
- . L'impact de l'altération des silicates sur les variations du CO₂ atmosphérique est encore mal contraint alors que l'altération globale semble augmenter au cours du Crétacé supérieur.
- . Au cours du Crétacé supérieur, les marges sud atlantiques de l'Afrique et de l'Amérique du Sud se soulèvent générant des taux de dénudation élevés et une forte accumulation de sédiments le long des marges.
- . L'objectif de la thèse sera de comprendre l'impact des soulèvements des marges africaine et sud-américaine sur le refroidissement à travers la reconstruction de l'altération des silicates au Crétacé supérieur sur ces marges.

Chapitre 2

Matériel et Méthodes

1. Intervalle de temps étudié

Le Crétacé supérieur, compris entre 100,5 Ma et 66 Ma (figure 10 ; GTS 2020) est constitué de 6 étages : le Cénomaniens, le Turonien, le Coniacien, le Santonien, le Campanien et le Maastrichtien. Le Cénomaniens n'étant pas présent dans la plupart des forages sélectionnés, il ne sera pas compris dans cette étude.

Le Turonien (93,9 à 89,39 Ma), le Coniacien (89,39 à 85,7 Ma), le Santonien (85,7 à 83,65 Ma) et le Campanien (83,65 à 72,17 Ma) sont chacun divisés en trois sous-étages inférieurs, moyens et supérieurs. Enfin le Maastrichtien (72,17 à 66,04 Ma) est divisé en deux sous-étages (figure 10 ; Gradstein *et al.*, 2020).

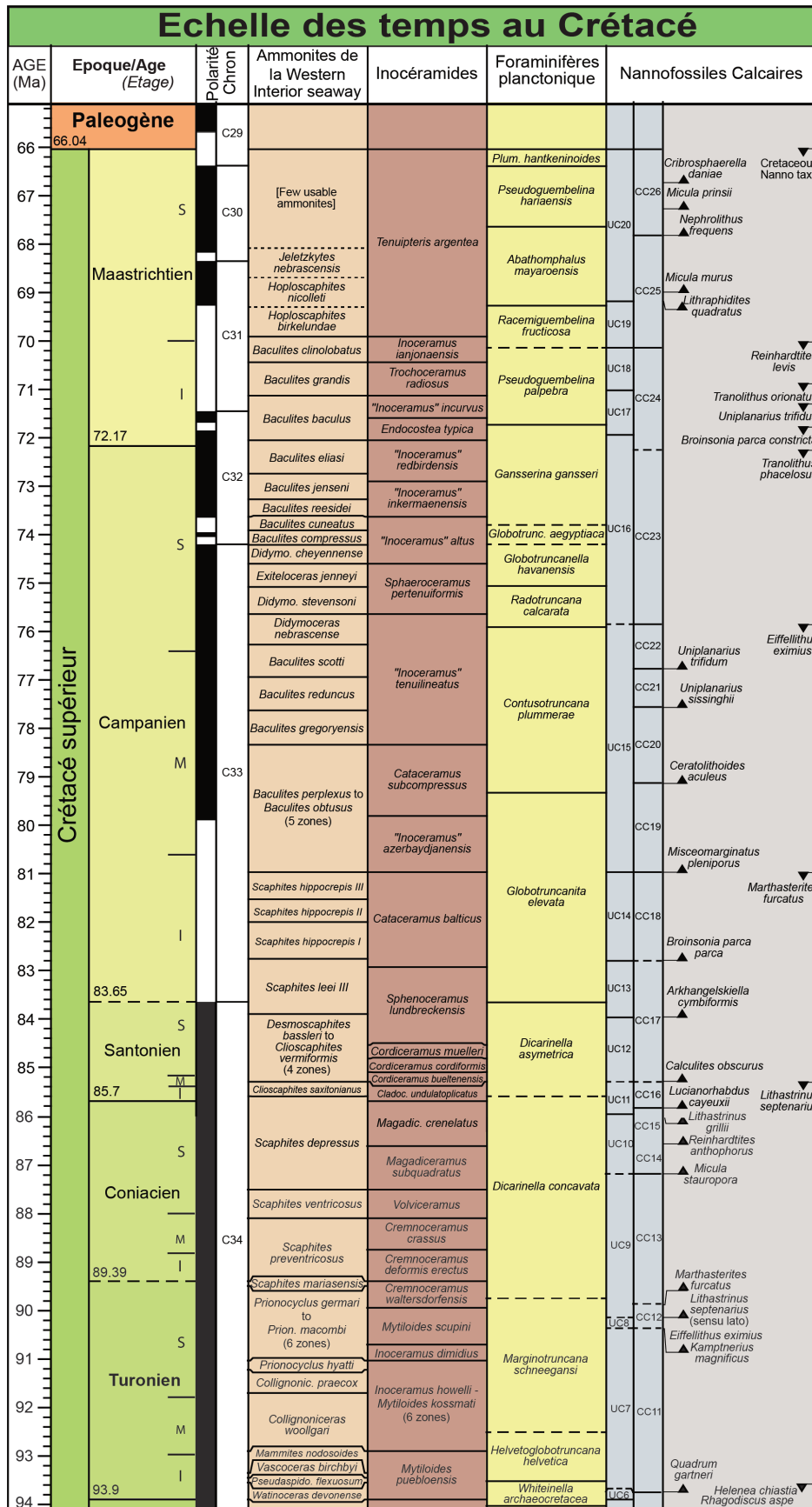


Figure 10 – Echelle des temps au Crétacé supérieur (à partir du Turonien) montrant la magnéto-stratigraphie et le découpage biostratigraphique établi à partir des ammonites de la « Western Interior Seaway », des inocéramides, des foraminifères planctoniques et des nannofossiles calcaires (« Geologic Time Scale 2020 », Gradstein *et al.*, 2020).

2. Sites étudiés

Les sites choisis pour étudier l'impact du soulèvement des marges sud atlantiques sur l'érosion mécanique et l'altération chimique sont tous des forages IODP. Ils ont été choisis de part et d'autre de l'Atlantique sud afin d'avoir une réponse sur les liens entre géodynamique et climat à l'échelle du domaine sud atlantique (figure 11). Le choix de ces forages a été établi sur plusieurs critères :

- la présence de sédiments datés du Turonien au Maastrichtien et présentant un maximum de recouvrement stratigraphique,
- une distance à la côte permettant de tracer les processus d'altération continentale tout en évitant une sédimentation détritique grossière (grès, conglomérats) et des processus sédimentaires affectant un bon enregistrement (slump, turbidite...),
- un bon calage biostratigraphique,
- une répartition des sites à différentes latitudes le long des marges sud-américaines et africaines afin de quadriller la zone d'étude,
- une répartition des sites dans différentes ceintures climatiques avec deux sites en contexte humide (1259 et 959) et un en contexte aride (356) afin de comparer l'impact du soulèvement dans des climats différents,
- des contextes géodynamiques différents (relief, activité tectonique) permettant de tester l'impact des soulèvements et des reliefs sur l'altération.

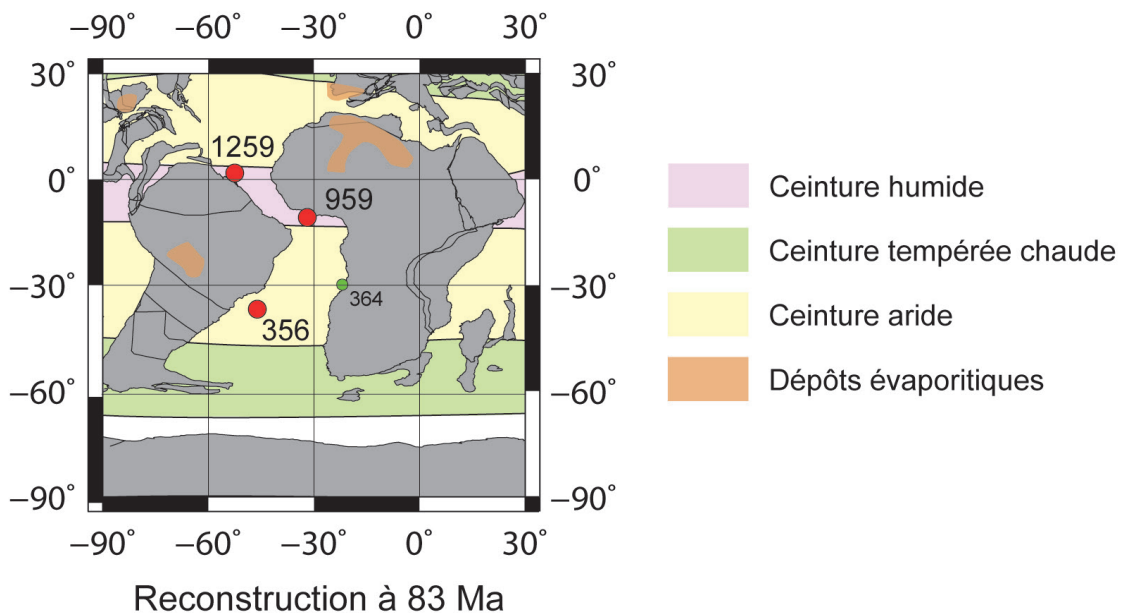


Figure 11 – Localisation des sites étudiés au cours de la thèse, en rouge, et du site 364, en vert, (Marlot, 2016 ; Pucéat *et al.*, in prep) sur une carte paléogéographique du Campanien (reconstruction paléogéographique issue de www.ods.n.de).

Un premier site d'étude, le site 364 sur la marge continentale de l'Angola (figure 11), a été étudié en 2016 (Marlot, 2016 ; Pucéat *et al.*, in prep) afin de tester le nouveau traceur géochimique Hf-Nd en combinaison de la minéralogie des argiles et de retracer l'altération

chimique des silicates sur la marge angolaise au Crétacé supérieur. Ce site se situe dans la ceinture aride au Santonien puis au niveau de la limite entre les zones aride et humide au Maastrichtien, la ceinture humide descendant fortement vers le sud à cette époque (Horrell, 1991 ; Hay et Floegel, 2012 ; Craggs *et al.*, 2012). Les trois sites étudiés au cours de cette thèse ont donc été choisis à différentes latitudes et/ou marges de l'Atlantique sud afin d'obtenir une vision complémentaire de l'altération chimique des silicates à l'échelle de l'Atlantique sud.

Les différents forages de cette étude sont calibrés à partir de la biostratigraphie des foraminifères planctoniques (Site 356), des nannofossiles calcaires (Sites 1259 et 959) et de la palynologie (959) et à partir des âges numériques de la GTS2012 (Gradstein *et al.*, 2012). Les valeurs numériques de la GTS2012 sont utilisées pour faciliter les comparaisons, avec les études paléoclimatiques notamment.

2.1. Leg 39 Site 356 (marge brésilienne)

Le site 356 (28°17.22'S, 41°05.28'W), foré à l'extrémité sud-est du plateau de São Paulo (figure 11), a été choisi en raison d'un cadre biostratigraphique bien contraint et de sa position sur la marge brésilienne à une latitude relativement comparable à celle du site 364, faisant face à d'importants reliefs à terre formés au Crétacé supérieur (Amaral, 1997 ; Hackspacher *et al.*, 2004 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016). Ce forage est cependant relativement loin des côtes (~650 km à l'actuel) et possède de nombreuses lacunes dans la récupération des carottes. Le calage biostratigraphique (figure 12.A) et le modèle d'âge (figure 12.B, 12.C) du Site DSDP 356 ont été déterminés par Kochhann *et al.* (2014). La biostratigraphie utilisée est celle de la GTS 2012 à partir de la biozonation des foraminifères planctoniques. Le modèle d'âge (figure 12.C) est construit grâce aux biozones identifiées dans le forage par Kochhann *et al.* (2014) (figure 12.B) et l'âge numérique correspondant de la GTS 2012. Trois hiatus majeurs sont présents dans ce forage (figure 12.A). Il manque en effet deux biozones à la fin du Campanien, les biozones *Globotruncana aegyptiaca* (74 - 72,97 Ma) et *Gansserina gansseri* (72,97 - 71,75 Ma) et deux biozones dans le Maastrichtien à savoir les biozones *Racemiguembelina fructicosa* (70,14 - 69,18 Ma) et *Plummerita hantkenidoides* (66,39 – 66,04 Ma) (figure 10).

Les échantillons ont été choisis dans les niveaux à sédiments fins (argilites et craies) en évitant les conglomérats afin d'optimiser la récupération d'argiles et d'analyser des sédiments contemporains de l'altération continentale. Un total de 142 échantillons a été analysé par diffraction des rayons X et 21 échantillons par spectrométrie de masse et fluorescence X (4 argilites du Turonien/Coniacien et 17 craies marneuses du Coniacien au Maastrichtien).

Les lithologies du forage sont dominées par la craie. Les carottes 40 et 39 sont constituées de conglomérats intercalés avec des argilites (figure 12.A). Les galets constituant les conglomérats sont des argilites carbonatées, des siltites riches en zéolites, des argilites ferrugineuses et des basaltes. Les intercalations sont constituées d'argilites plus ou moins carbonatées (Perch-Nielsen *et al.*, 1977). Les carottes 38 à 31 sont formées par des craies marno-calcaires (figure 12.A). Elles comportent un pourcentage d'argiles élevé.

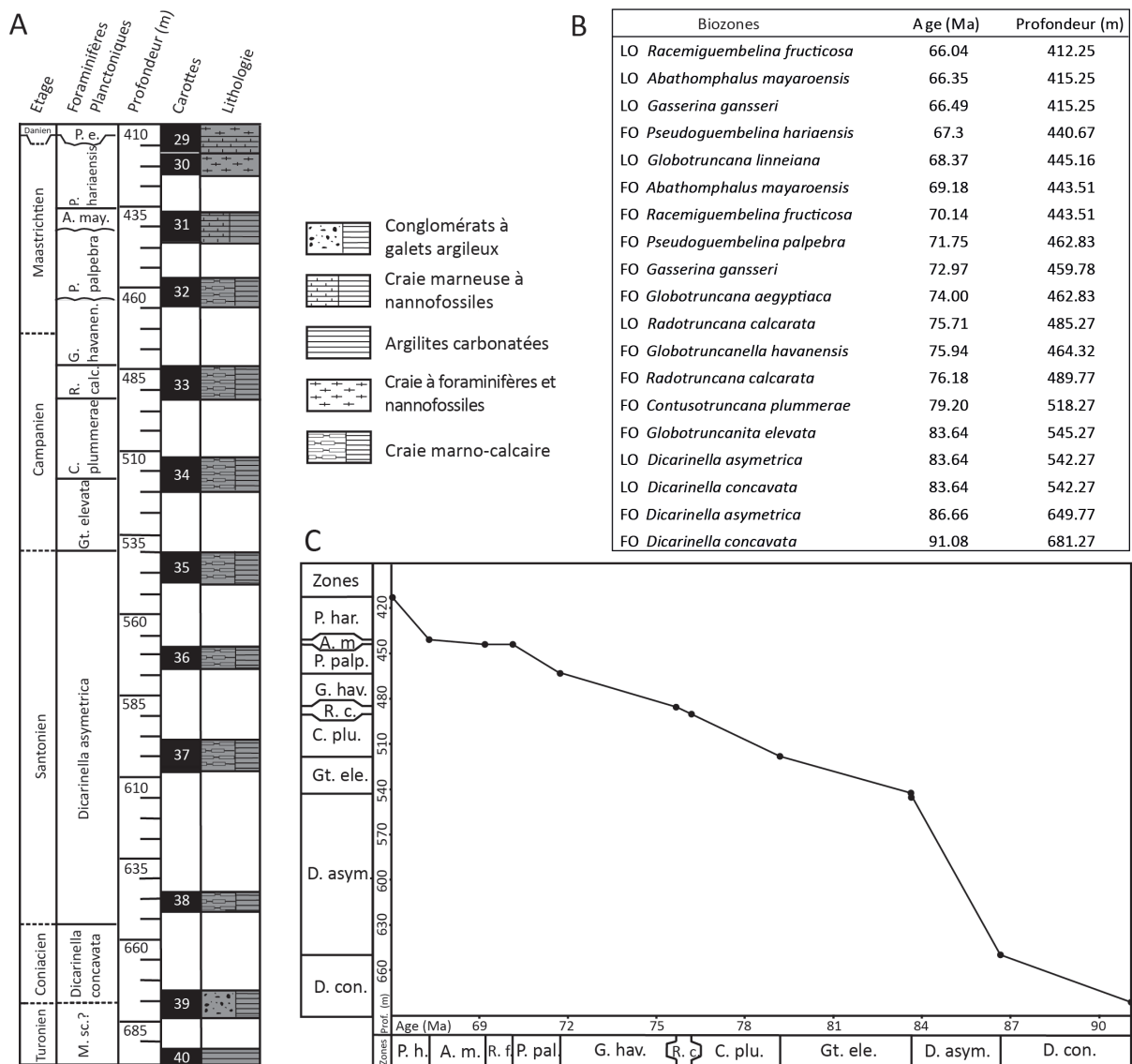


Figure 12 – Biostratigraphie, lithostratigraphie et modèle d'âge du site 356 d'après Kochhann *et al.* (2014). Les hiatus sont représentés par des traits en ondulation.

Les carottes 30 et 29 sont composées de craies à nanfossiles et foraminifères avec des intervalles présentant une composante marneuse plus élevée (figure 12.A).

Ces sédiments se sont déposés autour de 1 000 mètres de profondeur voire à des profondeurs moins élevées pour la fin du Campanien et au Maastrichtien (Perch-Nielsen *et al.*, 1977). Les sédiments du Cénomaniens et du Turonien inférieur étant absent du forage alors que l'on retrouve de l'Albien, il est suggéré soit une absence de dépôt, soit l'érosion des sédiments dans cet intervalle. Des taux de sédimentation rapides sont enregistrés au Coniacien/Santonien (2-3 cm/1 000 an) puis diminuent entre le Campanien et le Maastrichtien (1-2 cm/1000 an). C'est dans cet intervalle que sont identifiés les hiatus qui résultent soit d'une très faible accumulation de sédiments, soit d'une érosion par les courants océaniques (Perch-Nielsen *et al.*, 1977). A la base du forage, des niveaux d'argilites noires indiquent des conditions réductrices, qui ont favorisé la préservation de la matière organique. Dans la carotte 39, les conglomérats témoignent d'un apport sédimentaire par des processus gravitaires.

Le reste du forage montre des conditions oxydantes, avec un apport terrigène depuis la marge, mélangé avec la production carbonatée pélagique et biogénique.

2.2. Leg 207 Site 1259 (marge Guyane-Suriname)

Le site 1259 est situé au nord du plateau de Demerara, face au craton guyanais à ~380 km au nord du Suriname (figure 11), dans une ceinture latitudinale et climatique différente de la marges est sud-américaine. Il est proche des côtes depuis le Crétacé et sa position face à un craton, qui était déjà affleurant au Crétacé supérieur (Roddaz *et al.*, 2021), devrait permettre de s'affranchir de grands changements de sources. Le calage biostratigraphique (figure 13.A) et le modèle d'âge (figure 13.B, 13.C) du Site ODP 1259 sont issus du rapport initial de forage (Erbacher *et al.*, 2004). Le modèle d'âge (figure 13.C) est construit à partir de l'identification des biozones de nanfossiles calcaires (GTS 2012) reconnues dans le forage (figure 13.B). Pour obtenir un modèle d'âge plus précis au niveau de l'intervalle des biozones CC18-15 (Santonien-base Campanien), les zones CC15 et CC18 définies par Bornemann *et al.*, 2008 ont été utilisées.

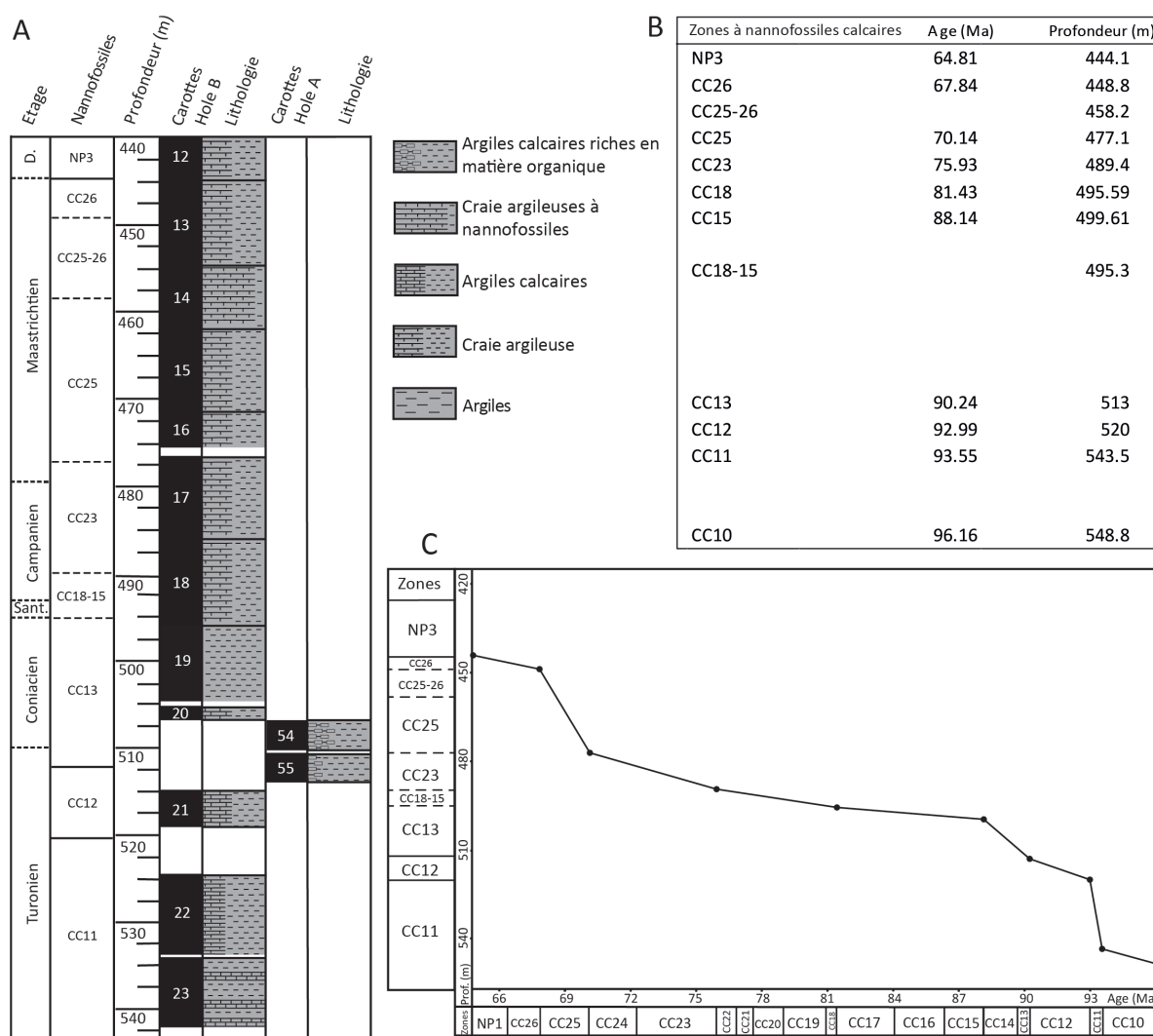


Figure 13 – Biostratigraphie, lithostratigraphie et modèle d'âge du site 1259 d'après les données de Erbacher *et al.*, 2004.

Dans ce forage, les biozones CC14, CC16-CC17, CC19-CC22 et CC24 n'ont pas été identifiées. Erbacher *et al.* (2004) suggèrent qu'une partie du Santonien est absente à cause d'un hiatus (figure 10).

Les échantillons de ce forage ont été choisis majoritairement dans le puits B car il comprend une série sédimentaire quasiment continue pour le Coniacien-Maastrichtien. Deux carottes ont été échantillonnées dans le puits A (distant de ~140 m) pour compléter le manque de sédiments à la transition Turonien-Coniacien. Ces prélèvements ont été réalisés en évitant les niveaux à zéolites, glauconie, phosphates et de remaniement. Ces niveaux ont été évités car les éléments issus de l'authigenèse, de la diagenèse ou encore d'un remaniement peuvent perturber le signal lié à l'altération continentale. Un total de 88 échantillons a été analysé par diffraction des rayons X et 23 échantillons (7 argiles calcaires du Turonien/Coniacien, 2 argiles du Coniacien et 14 craies marneuses du Santonien au Maastrichtien) par spectrométrie de masse et fluorescence X. Les sédiments du Turonien-Santonien sont principalement composés d'argilites carbonatées riches en matière organique (figure 13.A). L'intervalle Campanien-Maastrichtien est quant à lui dominé par des craies argileuses à nannofossiles (figure 13.A). Dans le Campanien, on trouve un niveau glauconitique à ~495 m (~80 cm d'épaisseur dans le puits A, entre 10 et 20 cm dans le puits B).

Les sédiments argileux du Turonien-Santonien se sont déposés dans un bassin peu profond et dysoxique. La bonne préservation de la matière organique est due à une forte productivité associée à une faible oxygénation des eaux de fonds caractéristique d'environnements confinés (Erbacher *et al.*, 2004). Au début du Campanien s'installent des conditions de mer plus ouverte qui permettent une oxygénation plus efficace des eaux de fond (Erbacher *et al.*, 2004). Le changement de faciès entre les argilites et les craies au Campanien moyen est marqué par un intervalle condensé (entre la CC115 et la CC18) caractérisé par un niveau glauconitique riche en bioclastes et quartz (Erbacher *et al.*, 2004 ; Danelian *et al.*, 2005). L'intervalle Santonien-Campanien inférieur est caractérisé par un minimum de taux de sédimentation de 0,4 m/Ma tandis que l'intervalle Campanien supérieur-Maastrichtien est marqué par des taux qui restent faibles de 4,5 m/Ma. Ces taux de sédimentation peuvent paraître étonnant au vu des apports terrigènes et de la proximité des sources et pourraient alors s'expliquer par une érosion régulière induite par des courants de fond.

2.3. Leg 159 Site 959 (marge Côte d'Ivoire-Ghana)

Le site 959 (3°37.70'N, 2°44.10'W) est situé sur le plateau de la marge Côte d'Ivoire-Ghana au sud du bassin Ivoirien (figure 11). Il a été choisi dans une ceinture climatique humide face à un craton, dans une ceinture latitudinale et climatique comparable à celle du site 1259 mais situé sur la marge ouest-africaine, dans des conditions différentes de celles du site 364. Son cadre biostratigraphique est cependant moins bien contraint. Sa position actuelle est proche de la côte (~149 km) et face au craton Ouest Africain. Le calage biostratigraphique (figure 14.A)

et le modèle d'âge (figure 14.B, 14.C) du site ODP 959 sont issus de la synthèse de Moullade *et al.* (1998). Cette synthèse est une compilation de travaux qui ont établi la biostratigraphie du forage en se basant sur les biozones de nanfossiles calcaires et les foraminifères agglutinés d'une part (Watkins *et al.*, 1998 ; Kuhnt *et al.*, 1998) et sur des données palynologiques d'autre part (Oboh-Ikuenobe *et al.*, 1998 ; Masure *et al.*, 1998). L'intervalle du Turonien supérieur au Santonien supérieur présente une succession complète de biozones de nanfossiles calcaires qui permet de construire un modèle d'âge précis et bien contraint (Watkins *et al.*, 1998). Pour le Campanien et le Maastrichtien, l'absence d'organisme calcaire induit l'absence d'un modèle d'âge précis. Cependant, la présence de foraminifères agglutinés permet d'identifier le Campanien inférieur dans les carottes 65R et 60R (Kuhnt *et al.*, 1998) tandis que la limite K/T est identifiée par l'OL de *Caudamina gigantea* et l'apparition du genre paléocène *Spiroplectamina* (Kuhnt *et al.*, 1998).

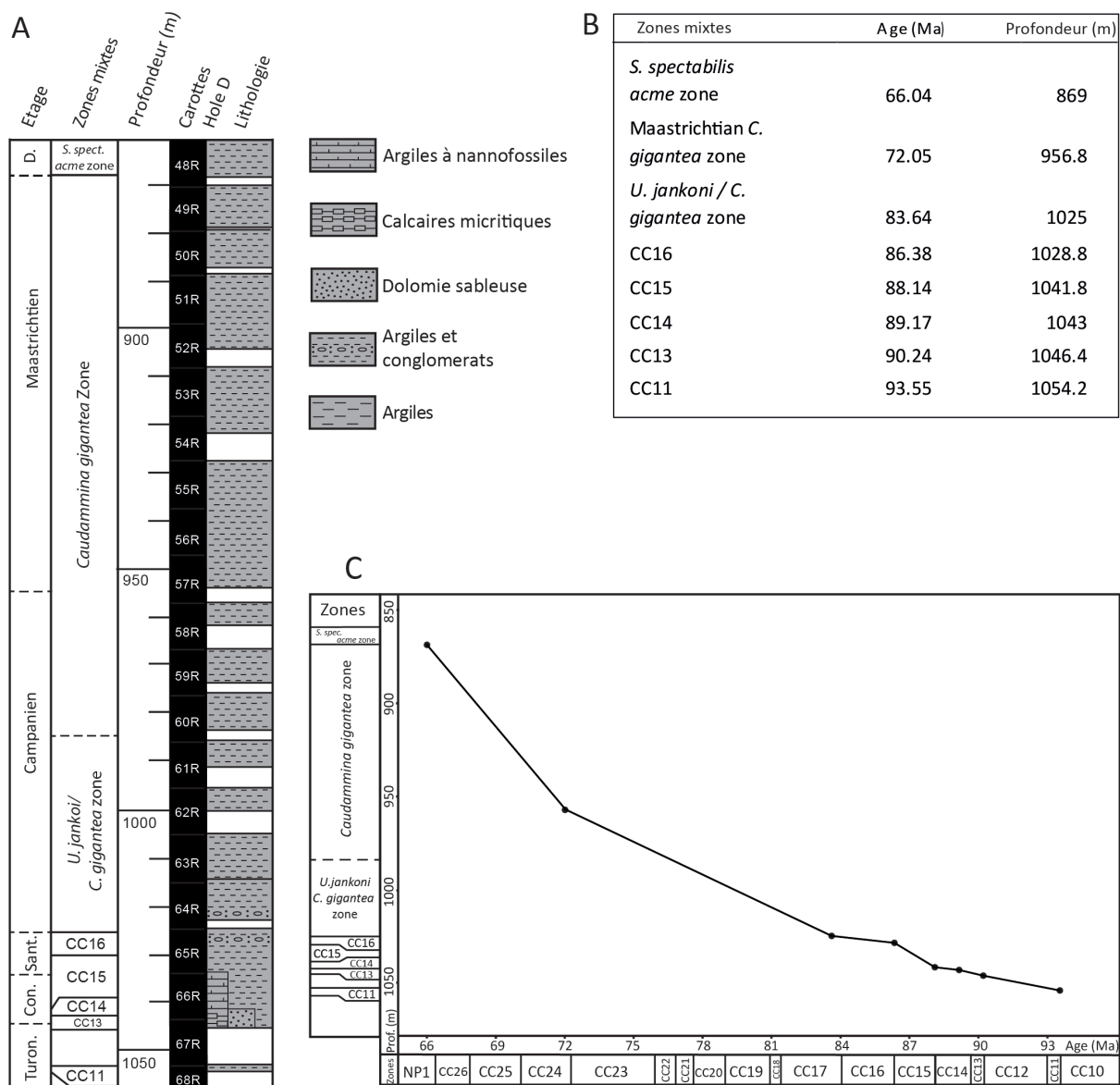


Figure 14 – Biostratigraphie et modèle d'âge du site 959 d'après la synthèse de Moullade *et al.* (1998), lithostratigraphie d'après Mascle *et al.* (1996).

Enfin, à partir des données palynologiques — notamment la présence de kystes de dinoflagellés, d'assemblages de pollens et de spores — l'identification de la limite Turonien-Coniacien, du Santonien, du Campanien inférieur et supérieur, du Maastrichtien inférieur et supérieur et du Danien (Oboh-Ikuenobe *et al.*, 1998, Masure *et al.*, 1998) a permis de préciser le modèle d'âge (Moullade *et al.*, 1998).

Le modèle d'âge (figure 14.C) est donc construit à partir de ces différentes biozones (figure 14.B) et de leur attribution numérique selon la GTS 2012. Il présente donc des âges robustes du Turonien au Santonien puis pour les limites Campanien-Maastrichtien et Maastrichtien-Danien qui sont relativement bien contraintes. Les incertitudes dans le modèle d'âge se situent à la limite Santonien-Campanien et sur les limites internes au Campanien et au Maastrichtien.

Pour ce forage, les échantillons ont été récupérés dans le puits D qui est le seul à contenir des sédiments du Crétacé supérieur. Un total de 91 échantillons a été analysé par diffraction des rayons X et 24 échantillons (24 argiles) par spectrométrie de masse et fluorescence X.

L'intervalle comportant les sédiments du Turonien au Maastrichtien est majoritairement composé d'argilites (figure 14.A). Au cours de l'intervalle Turonien-Coniacien, la ride marginale de la Côte d'Ivoire-Ghana est surélevée et l'environnement de dépôt au niveau du plateau où se situe le forage est caractérisé par une péri-plateforme peu profonde. La sédimentation est alors dominée par des calcaires micritiques et de la dolomie à composante sableuse (Strand, 1998 ; Helm, 2009 ; figure 14). Par la suite, des conditions de bassin ouvert s'installent durant la fin du Coniacien et jusqu'à la fin du Campanien et la subsidence majeure de la ride marginale induit des profondeurs d'eau élevées au niveau du plateau jusqu'à 2 000 - 3 000 mètres (Masclé *et al.*, 1996 ; Strand, 1998 ; Kuhnt *et al.*, 1998). Les argiles se sont déposées dans un environnement profond avec une sédimentation héli-pélagique bien oxygénée. Quelques intervalles marqués par des laminations caractérisent cependant des périodes d'épaississement de la colonne d'eau et de réduction de l'oxygène. Dans les carottes 64 et 65 apparaissent deux lits conglomératiques (~1 m) composés de fragments de carbonates, de fragments de coquilles, de débris de plantes, de glauconite et de calcite.

Les prélèvements ont été réalisés en évitant les niveaux conglomératiques, les zéolites, la glauconie et les phosphates présents dans le forage, afin d'éviter, comme pour les forages précédents, les contaminations authigéniques ou diagénétiques.

3. Les traceurs

3.1. *Erosion mécanique et altération chimique*

L'érosion physique est un phénomène de fragmentation des roches favorisé par les zones de pentes. Dans les zones de montagnes, les falaises littorales ou encore les déserts, les variations de températures et d'humidité influencent la fracturation des roches à travers l'action du gel-dégel, la formation de sel ou encore les cycles d'humidification/séchage. Enfin, l'activité biologique peut accentuer la fissuration et désagrégation des roches (Skinner *et al.*, 2004).

Contrairement à l'érosion mécanique qui agit en érodant la surface du régolithe, l'altération chimique intervient plus en profondeur au niveau de la roche mère (Dixon et van Blanckenburg, 2012). L'altération chimique par hydrolyse est un phénomène basé sur les réactions chimiques entre l'eau et la roche. La roche mère au contact d'une eau pauvre en ions se transforme en un complexe altéré. Les minéraux primaires, notamment les feldspaths, pyroxènes, amphiboles et micas, réagissent avec l'eau et se transforment en minéraux secondaires. L'eau résultante sera, de son côté, enrichie en ions. Les éléments chimiques les plus mobiles lors de la soustraction ionique sont Na, K, Ca, Mg et Sr suivis de Si, Mn, Ni, Cu, Co, Fe, Al. L'élément le moins mobile est l'aluminium (Dupré *et al.*, 1996 ; Canfield, 1997 ; Bouchez *et al.*, 2011).

Selon le type de roche, l'altération chimique n'aura pas la même intensité. Les roches de types volcaniques présentent notamment des taux d'altération plus élevés que les roches sédimentaires ou les granitoïdes (Louvât, 1997 ; Gaillardet *et al.*, 1999 ; Dixon et von Blanckenburg, 2012). De plus, un craton constitué de roches anciennes déjà altérées en profondeur produira des flux de Si plus faible que pour un socle récent et encore peu altéré (Hilley et Porder, 2008). Pour les silicates, l'ordre d'altération d'après Kump (2000) et Bayon *et al.* (2016) est le suivant :

Olivine → Ca-plagioclase → Pyroxène → Amphibole → Na-plagioclase → K-feldspath
→ Muscovite → Quartz

L'altération chimique est donc dépendante du temps, de la lithologie et de la solubilité des minéraux mais également de la taille des particules. Des particules de petite taille favorisent l'altération en raison de l'augmentation de la surface spécifique (Chamley, 1989). La présence d'acides organiques issus de l'activité bactériologique et un pH moyen des sols s'ajoutent à la chimie des solutions d'attaque comme facteurs influençant positivement les réactions chimiques (Chamley, 1989 ; White et Blum, 1995).

Le climat a également un impact important sur l'altération à travers les variations d'humidité et de température (Brady, 1991 ; White et Blum, 1995 ; Millot *et al.*, 2002 ; Pierrehumbert, 2002). L'augmentation des précipitations accroît la surface humide réactive des minéraux (Gaillardet *et al.*, 1999 ; White et Blum, 1985), tandis qu'une augmentation des températures favorise la cinétique des réactions d'altération des silicates (White et Blum, 1995). De forts taux de précipitations ainsi qu'une température élevée favorise l'hydrolyse et donc l'altération des silicates (Barron et Washington, 1985 ; Brady, 1991 ; White et Blum, 1995 ; Pierrehumbert, 2002). Une altération en zone aride/semi-aride est souvent limitée et les produits de l'altération sont précipités à nouveau dans les sols avant d'atteindre les rivières, tandis que dans les zones humides avec une bonne infiltration, un lessivage important va se mettre en place (Hilley et Porder, 2008). Le lessivage des sols est donc un des facteurs de l'altération chimique qui est fonction des précipitations mais également d'un drainage suffisant pour permettre une altération continue et une évacuation efficace des ions (Berner, 2006).

Enfin, une érosion mécanique accrue, facilitée en contexte tectonique actif, est considérée comme favorisant l'altération chimique. En effet, elle va à la fois conduire à l'exposition de surfaces rocheuses fraîches, à l'augmentation de la surface disponible au lessivage et à la dégradation des minéraux silicatés (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet et Mudd, 2009). Cette relation linéaire s'exprime pour de faibles taux d'érosion pour lesquels une érosion mécanique accrue engendre une augmentation de l'altération chimique, qui correspond à un régime « supply-limited » où les apports en minéraux frais sont limités (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet et Mudd, 2009). Cette relation n'est cependant linéaire que jusqu'à un seuil où, à des taux de dénudation trop élevés, les matériaux détritiques sont exportés trop rapidement du régolithe pour être efficacement altérés (régime « kinetically-limited » ; West, 2005 ; Gabet et Mudd, 2009). Dans des contextes tectoniques actifs, un taux de dénudation croissant peut conduire à une altération chimique constante voire décroissante (White et Blum, 1995 ; Gabet et Mudd, 2009 ; West, 2012).

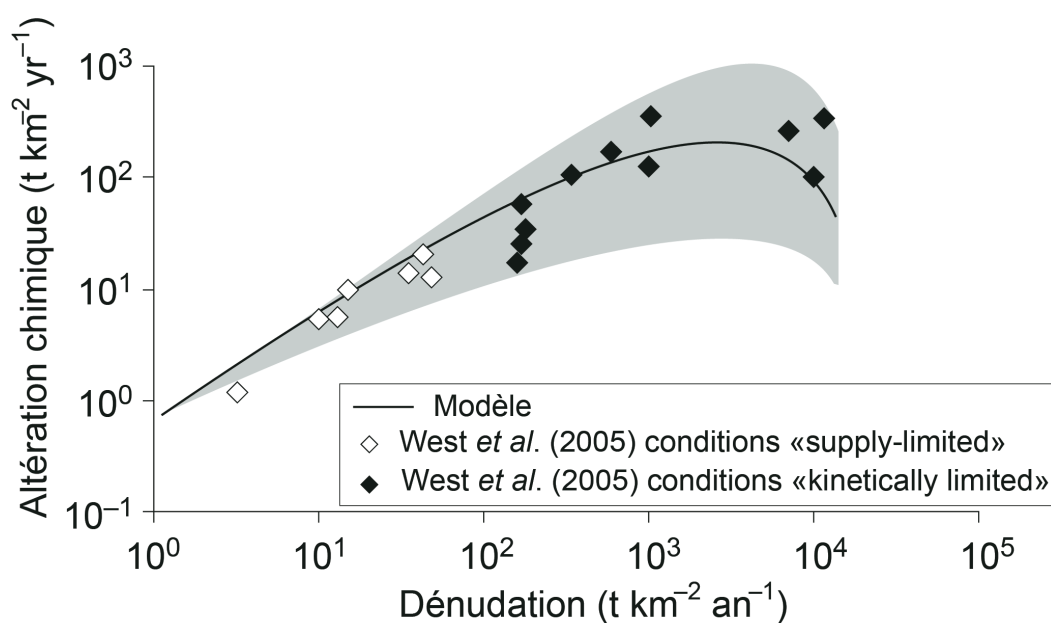


Figure 15 – Résultats issus du modèle de Gabet et Mudd (2009), comparés aux données de West *et al.* (2005) qui montrent la relation entre altération chimique et érosion mécanique (modifié de Gabet et Mudd, 2009).

Les variations des flux d'érosion et d'altération des silicates se mesurent donc à l'échelle régionale et leur intensité dépend de la lithologie, du climat et de la topographie. Cependant le climat et les taux de dénudation déterminent l'équilibre entre érosion mécanique et altération chimique.

3.2. La minéralogie totale des sédiments traceur du détritisme et de la productivité primaire

La minéralogie des sédiments, reflète les sources, les conditions de formation dépendant de l'altération chimique, les conditions de transport et de dépôt des particules formant le sédiment (Nesbitt *et al.*, 1996). Elle donne notamment des indications sur la maturité d'une roche sédimentaire dépendant du transport et des conditions climatiques (Tucker, 2001).

En premier lieu, ces sédiments sont constitués de minéraux d'origine détritique comme le quartz, les feldspaths et les argiles. Des minéraux comme le quartz et les feldspaths sont des minéraux primaires constituant les roches mères cristallines. Le quartz, faiblement altérable, est un traceur de l'érosion mécanique. Les feldspaths s'altérant en argiles peuvent également indiquer une période d'érosion mécanique intensifiée lorsqu'ils sont présents en fortes proportions dans les sédiments. Au contraire, une forte proportion d'argiles issues de l'altération peut tracer des conditions d'hydrolyse plus marquées. L'utilisation de rapports de proportions de minéraux primaires par rapport à la proportion d'argiles dans les sédiments peut ainsi permettre de tracer l'évolution de l'érosion mécanique des roches cristallines (ex. quartz/argiles, feldspaths/argiles ou encore (quartz+feldspath/argiles)).

La fraction biogène des sédiments formée par la calcite ou l'opale trace quant à elle les conditions de formations dans le domaine océanique. Le quartz peut également être d'origine biogénique. Cela s'illustre lorsqu'il est corrélé avec de l'opale ou de la clinoptilolite, qui est un minéral authigène se formant par dissolution de silice amorphe (verre volcanique, tests en opale). Ces minéraux d'origine biogénique peuvent être considérés comme des marqueurs d'une productivité primaire accrue (März *et al.*, 2009). Il est également possible pour l'opale et la clinoptilolite d'avoir une origine volcanique (Petzing et Chester, 1979 ; Hay et Sheppard, 2001).

Enfin, des minéraux comme la pyrite, le gypse ou encore la dolomite sont caractéristiques de conditions de dépôts spécifiques pouvant résulter de l'accumulation de matière organique et/ou de conditions anoxiques (e.g. pyrite), d'environnement restreints (e.g. dolomite, gypse) ou de processus diagénétiques (oxydation de la pyrite en gypse ou jarosite, dolomitisation).

3.3. La minéralogie des argiles traceur d'érosion mécanique et de changement des conditions d'hydrolyse

Pour étudier de façon plus précise les sédiments, on s'intéresse à la fraction argileuse (< 2 µm) qui concentre les minéraux argileux et permet de tracer les conditions d'hydrolyse et d'érosion mécanique des continents.

3.3.1. Diversité et formation des minéraux argileux

Les minéraux argileux primaires

L'illite et la chlorite sont des minéraux argileux dit primaires car ils sont les premiers à se former au sein de la roche saine lorsque débutent les processus de lessivage ou d'interaction fluide-roche. Ces minéraux argileux sont par conséquent les plus abondants lorsque l'érosion mécanique est dominante (figure 16 ; Weaver, 1989 ; Chamley, 1989 ; Fagel, 2007). L'illite détritique se forme par fragmentation des micas ou par altération des feldspaths donnant lieu à la séricitisation (Chamley, 1989). La chlorite est issue de l'altération des minéraux ferro-magnésiens (biotite, amphibole) parfois abondants dans les roches plutoniques ou métamorphiques et surtout volcaniques.

Dans un climat sec (chaud ou froid), l'absence de pluie et la faible hydrolyse ne permettent pas une altération chimique poussée, ce qui conduit à une abondance de minéraux argileux primaires. En climat plus tempéré, on retrouve de l'illite et de la chlorite partiellement altérées par des processus de soustractions ioniques (désalcalinisation et desilicification partielles). Dans ce cas, ces minéraux peuvent donner naissance à des interstratifiés plus ou moins complexes (illite-smectite, illite-vermiculite, chlorite-vermiculite) fréquents dans les sols des milieux tempérés (Millot, 1964).

Un cas particulier permet de former et d'exporter de plus grandes proportions de minéraux argileux primaires, il s'agit des environnements montagneux (figure 16). Les pentes accrues et le soulèvement des reliefs perturbent l'équilibre nécessaire entre les sols et les conditions météoriques pour créer une transformation poussée des minéraux argileux. Cela empêche donc le développement permanent des sols et engendre une érosion mécanique accrue du socle quel que soit le climat, ce qui permet de préserver les minéraux primaires d'une altération plus poussée et de les exporter (Robert et Chamley, 1990). L'abondance de minéraux argileux primaires dans les assemblages peut ainsi également traduire l'occurrence d'un événement tectonique associé à la formation de reliefs.

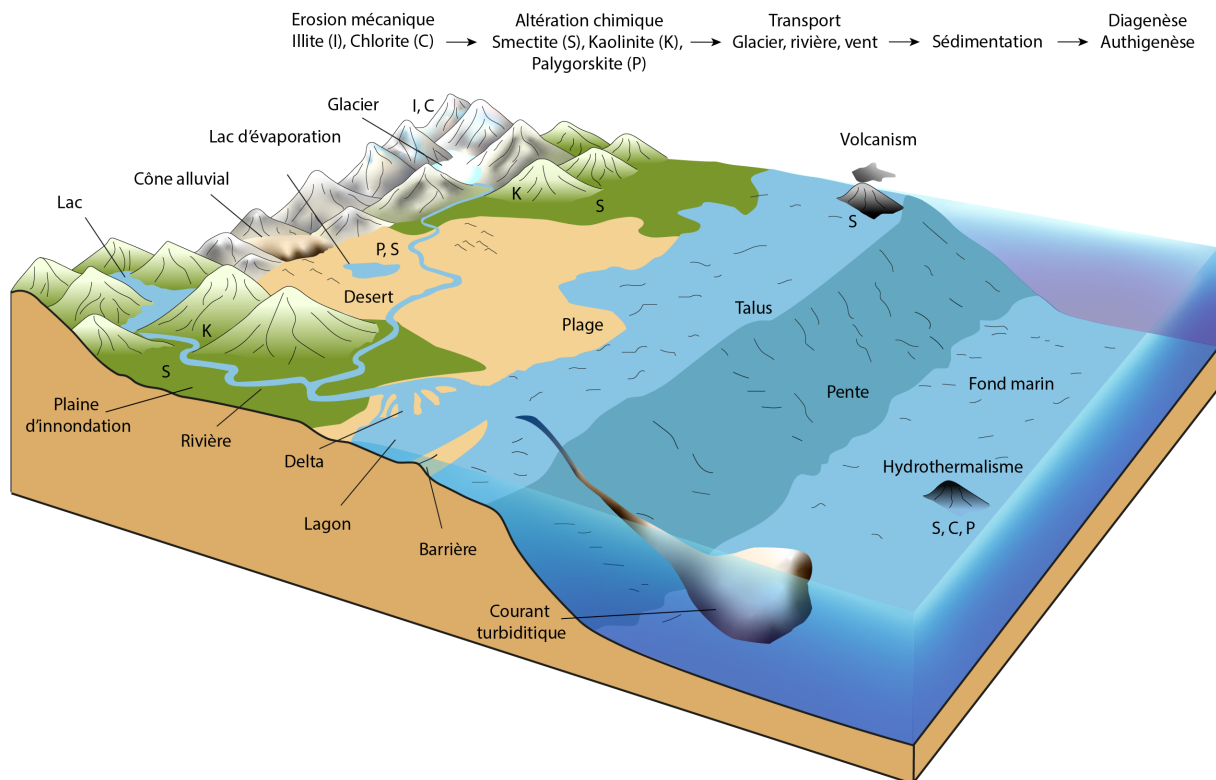


Figure 16 – Milieux de formation et environnements de dépôt des minéraux argileux (modifié d'après Fagel, 2007).

La smectite

La formation de smectite dépend de l'intensité de l'hydrolyse et de la zone climatique. C'est un minéral qui se développe préférentiellement dans des sols avec un faible drainage, sous des zones tempérées-humides (smectite dégradée) et sub-arides (Fe-smectite bien cristallisée) (figure 16 ; Robert, 1981 ; Borchardt, 1989 ; Chamley 1989 ; Thiry, 2000 ; Ruffell *et al.*, 2002). Les climats semi-arides ou chaud et à humidité contrastée sont marqués par l'alternance de périodes humides et sèches engendrant une discontinuité de l'hydrolyse, qui n'est active que pendant la saison humide. Au cours de la saison sèche, le stockage des ions libérés par l'hydrolyse permet la néoformation des smectites dans les sols, correspondant à la bisialitisation (Pédro, 1968 ; Chamley, 1989). Les smectites dégradées sont quant à elles plus abondantes dans les climats tempérés-chauds et les climats humides qui favorisent la dégradation des illites en interstratifiés et en smectite (pseudo-bisialitisation ; Chamley, 1989). Bien que moins propice à la formation des smectites, il est possible de les former en zone intertropicale si le drainage est faible et empêche l'évacuation des ions. Indépendamment du climat, les produits volcaniques sont plus facilement altérables que les autres du fait de leur porosité et du caractère amorphe des minéraux qui les constituent. Cette altération facilitée induit des conditions de formation favorables pour les minéraux argileux, notamment la smectite, dans des conditions d'alcalinité caractéristiques du milieu marin (Christidis et Huff, 2009).

La palygorskite

La palygorskite est une argile magnésienne fibreuse qui précipite principalement dans des bassins d'évaporation comme des mers intérieures, des lacs et des environnements péri-marins (figure 16 ; Callen, 1984 ; Chamley, 1989 ; Birsoy, 2002 ; Singer, 1979). Elle se forme sous des climats semi-arides ou saisonnièrement arides (Callen, 1984 ; Singer, 1979). Comme pour la smectite, l'alternance de saisons sèches et humides engendre une discontinuité de l'hydrolyse. L'altération est active lors de la saison humide et permet la libération des ions en solution, tandis que pendant la saison sèche, les ions sont stockés et transformés. Dans les environnements lacustres alcalins, la palygorskite est formée au cours de la diagenèse précoce pendant la période de dessiccation dans une eau riche en Si et Mg (Singer, 1979). Dans les environnements péri-marins, la formation de palygorskite peut résulter de l'altération de smectites dans des eaux peu profondes où la silice est en excès. La grande quantité de Si et de Mg associée à un pH compris entre 8 et 9 provoque la transformation de la smectite en palygorskite. L'apport de Si et de Mg est lié à l'altération du continent adjacent pendant les périodes humides (Singer, 1979 ; Robert, 1987 ; Chamley, 1989). On peut également former de la palygorskite dans des croûtes pédogéniques calcaires par précipitation directe à partir de la solution (Singer, 1979 ; Callen, 1984 ; Chamley, 1989). La palygorskite peut donc se former à partir de différentes lithologies du moment que les conditions d'hydrolyse et d'évaporation sont suffisantes pour permettre sa formation. Ce minéral est facilement transportable, notamment par le vent qui est un vecteur de transport efficace dans les environnements arides à semi-arides.

La kaolinite

La kaolinite est un minéral argileux résultant de l'altération des silicates sous un climat chaud et humide (Chamley, 1989 ; Thiry, 2000 ; Fagel, 2007). Ce type de climat est favorable à la genèse de la kaolinite dans les sols, qui est ensuite transportée en zone bien drainée par les précipitations (figure 16 ; Biscaye, 1965 ; Robert, 1981 ; Dixon, 1989 ; Ruffle *et al.*, 2002). Le processus de formation de kaolinite induit par une forte hydrolyse est appelé monosialitisation. La kaolinite se développe à partir de tout type de roche mais de la même façon que la smectite, elle se forme plus facilement à partir de roches volcaniques, notamment en conditions de bas pH (Bohor et Triplehorn, 1993 ; Spears, 2012). Ce minéral se retrouve également dans les cuirasses latéritiques, développées en association avec des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium (Chamley, 1989). Ces cuirasses se forment en zones équatoriale et inter-tropicale sous une altération chimique poussée (Chamley, 1989 ; Thiry, 2000).

3.3.2. Utilisation des argiles comme traceur d'érosion mécanique et de changement des conditions d'hydrolyse

Les minéraux argileux, du fait de leurs différentes conditions de formation, peuvent être utilisés comme traceur des conditions climatiques et en particulier comme traceur des variations de l'hydrolyse et de l'altération chimique des terres émergées (figure 17 ; Biscaye, 1965 ; Robert and Kennett, 1992 ; Gibson *et al.*, 1993 ; Chamley, 1997). La présence de kaolinite est caractéristique d'un climat humide et de conditions de drainage efficace tandis que la smectite et la palygorskite caractérisent principalement des climats semi-arides à faible drainage, bien que la smectite présente une plus grande variabilité de milieux de formations (figure 17). Les minéraux primaires quant à eux peuvent être présents de façon plus moins altérés dans tous les types de climats mais seront plus abondants dans les climats secs où l'hydrolyse est faible (figure 17).

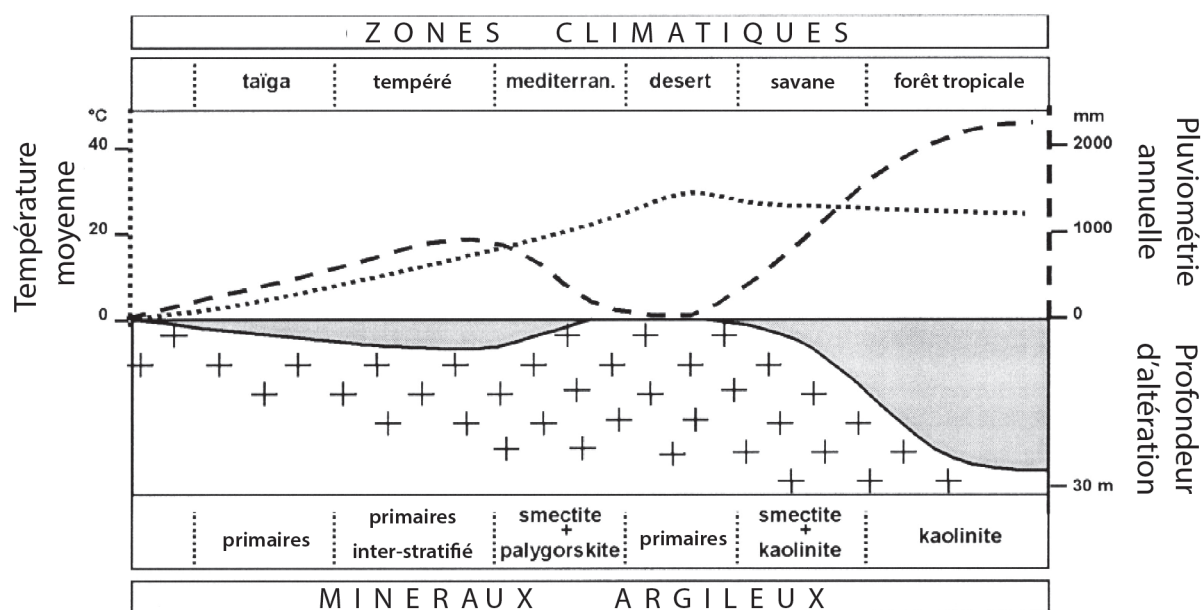


Figure 17 – Répartition des minéraux argileux dans les sols selon les zones climatiques, la température moyenne, la pluviométrie annuelle et la profondeur d'altération d'après Thiry (2000) modifié de Pédro (1968).

Une abondance élevée en minéraux primaires peut également être le traceur d'une érosion mécanique importante dans des environnements à forts reliefs et les zones tectonique actives, pour lesquelles ces minéraux sont exportés rapidement et n'ont pas le temps d'être altérés.

La composition des assemblages argileux est donc considérée comme reflétant les conditions d'hydrolyse, et dans certains cas d'érosion mécanique, en fonction des minéraux présents dans l'assemblage, de leurs proportions relatives et de l'évolution au cours du temps de ces proportions. Pour les périodes anciennes, ces assemblages argileux peuvent être analysés dans des environnements continentaux (lacs) ou dans des environnements marins (fonds océaniques).

Il existe cependant des limites à prendre en compte lors de l'étude des assemblages argileux qui peuvent altérer ou se superposer au signal paléoclimatique. En effet, après leur formation sur le continent et leur transport par l'eau à travers les rivières et les fleuves ainsi que par le vent, les argiles se déposent sur les fonds océaniques. Lors du transport et du dépôt, elles se comportent différemment en fonction de leur taille, de leur forme et de leur flottabilité. Cela induit une sédimentation différentielle des minéraux argileux. La kaolinite se dépose préférentiellement près de la côte en domaine continental, l'illite se dépose ensuite dans la zone de transition avec le domaine océanique alors que la smectite s'accumule plus particulièrement dans le domaine océanique (Weaver, 1958 ; Whitehouse *et al.*, 1960 ; Gibbs, 1977 ; Robert, 1980 ; Ruffel *et al.*, 2002). La meilleure flottabilité des smectites, due leur petites tailles, leurs formes floconneuses et leurs faibles densités induit leur dépôt dans les zones les plus éloignées. Il en va de même pour la palygorskite. L'étude des assemblages argileux doit donc prendre en compte le contexte de dépôt et la distance du site étudié par rapport à la côte, qui peuvent expliquer en partie les proportions relatives des minéraux. La présence de kaolinite et d'illite dans le domaine océanique profond permet donc de tracer un apport accru des particules les plus grossières au sein des sédiments terrigènes fins, mécanisme qui peut être favorisé par des variations tectoniques ou eustatiques (Chamley, 1989, Deconinck *et al.*, 1985 ; Pellenard *et al.*, 1999 ; Pellenard et Deconinck, 2006 ; Godet *et al.*, 2008). Les courants océaniques peuvent également disperser les apports terrigènes et les transporter sur de grandes distances, ce qui peut avoir un impact sur la répartition des particules argileuses (Biscaye, 1965 ; Gingele *et al.*, 2004). Un autre aspect pouvant impacter le signal paléoclimatique est l'existence de conditions particulières de formation d'argiles sur des substrats volcaniques facilement dégradables (ex. abondance de smectites formées par dégradation des produits volcaniques indépendamment du climat). Enfin, des formations sédimentaires plus anciennes peuvent être érodées, notamment en contexte tectonique actif et biaiser l'interprétation climatique en remaniant des minéraux argileux formés antérieurement (Singer, 1984 ; Deconinck et Vanderaveroet, 1996 ; Thiry, 2000, Dera *et al.*, 2009 ; Bougeault *et al.*, 2017). L'érosion de ces formations anciennes étant enregistrée dans les dépôts argileux des bassins sédimentaires, ceux-ci peuvent par ailleurs être utilisés pour détecter ce type de changement de source de sédiments (Singer, 1984 ; Thiry, 2000).

Ces différentes limites illustrent donc la nécessité de prendre en compte le contexte régional d'un point de vue des sources, de la tectonique et de l'eustatisme, ainsi que la situation du site

d'étude afin de déterminer dans quelle mesure le signal paléoclimatique peut être impacté et de déterminer les différents facteurs que tracent les variations des assemblages argileux. L'utilisation des assemblages argileux comme traceur des changements locaux enregistrés à terre, nécessite dans tous les cas de s'assurer de leur origine détritique et non diagénétique. Il est en effet possible de transformer les minéraux argileux après leur dépôt au cours de la diagenèse d'enfouissement dans le domaine océanique et/ou de former des minéraux argileux par authigenèse dans des conditions particulières lors des interactions fluides-roches post-dépôts.

3.3.3. Diagenèse et authigenèse

Des smectites authigènes peuvent se former en domaine océanique par altération de matériaux volcaniques formant des smectites alumino-ferrique et sous influence hydrothermale formant des smectites magnésiennes (Robert, 1987 ; Chamley, 1989 ; Weaver, 1989 ; Thiry et Jacquin, 1993 ; Jeans *et al.*, 2000 ; Pellenard *et al.*, 2003 ; Huff, 2016). Cependant, il s'agit d'un effet local qui forme ce type de smectites à proximité de sources volcaniques et des zones hydrothermales mais qui n'affecte pas les sédiments lorsque l'on s'en éloigne (Robert, 1987). Ces smectites authigènes de par leur composition chimique et leur morphologie spécifiques diffèrent des smectites détritiques (Setti *et al.*, 2004).

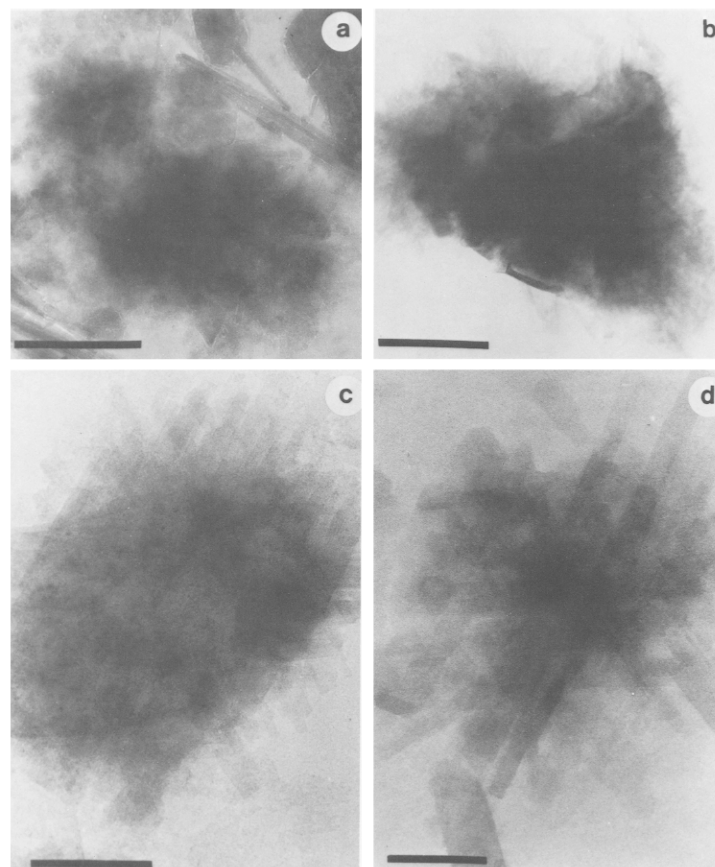


Figure 18 – Images au microscope électronique à transmission de différents types de smectites (Clauer *et al.*, 1990). (a) Particules floconneuses associées à des fibres de palygorskite, échelle = 0,5 μm ; (b) particules floconneuses entourées de fines fibres, échelle = 1 μm ; (c) assemblage de particules mixtes : particules floconneuses entourées de larges lattes, échelle = 0,5 μm ; (d) particules lattées, échelle = 0,2 μm .

Il est également possible de former des palygorskites par altération hydrothermale des basaltes, des verres volcaniques ou des smectites (Singer, 1979 ; Callen, 1984 ; Chamley, 1989). Ce minéral peut enfin se former dans les fonds marins par réaction entre la silice biogène et l'eau interstitielle (Couture, 1977 ; Daoudi, 2004 ; Thiry et Pletsch, 2011).

Cela induit cependant des conditions particulières telles que l'apport d'eaux riches en Mg et Si, la présence de verre volcanique ou de débris basaltiques ou encore de smectite (Callen, 1984 ; Singer, 1979). La glauconite est également un minéral authigène qui s'apparente à une illite riche en fer et potassium. C'est un minéral qui est supposé se former par transformation de smectites dans des environnements présentant de faibles taux de sédimentation et qui est souvent associé à des hiatus ou de fortes condensations (Odin et Mather, 1981 ; Chamley, 1989).

La diagenèse des minéraux argileux s'exprime quant à elle principalement lors de l'enfouissement. La diagenèse précoce va faiblement intervenir. Cette dernière peut se marquer par la transformation de smectites détritiques en smectites lattées (Holtzapffel *et al.*, 1985 ; Steinberg *et al.*, 1987 ; Clauer *et al.*, 1990 ; Thiry et Jacquin, 1993). La transformation étant progressive, il est plus courant de trouver des smectites partiellement lattées (seulement la bordure des minéraux) que des smectites entières lattées (figure 18). Cette transformation minéralogique ne change pas la proportion de smectite dans les assemblages et la composition chimique entre les deux types est identique ou très similaire (Chamley, 1989 ; Clauer *et al.*, 1990). La présence de smectites lattées dans les assemblages minéralogiques ne modifie pas de façon significative le signal détritique. L'impact de la diagenèse sur les minéraux argileux est donc limité pour un enfouissement faible à modéré mais présente un impact important à partir de 2 km d'enfouissement et pour des températures supérieures à 60°/80°C (Chamley, 1989 ; Fagel, 2007). Il est considéré que la smectite se transforme en illite dans un environnement potassique ou en chlorite dans un environnement magnésien (Merriman et Frey, 1999 ; Lanson *et al.*, 2009 ; Środoń *et al.*, 2009 ; Dellisanti *et al.*, 2010). La kaolinite se transforme en dickite dans des conditions acides ou se désagrège et sert à la cristallisation de chlorite et d'illite dans des conditions basiques (Chamley, 1989). Des sédiments fortement enfouis présentent donc un assemblage dominé par l'illite et la chlorite et caractérisé par l'absence de la smectite et de la kaolinite (Fagel, 2007).

L'hydrothermalisme peut cependant provoquer ou accélérer la diagenèse par l'augmentation des températures à des faibles profondeurs et la circulation de fluides riches en ions. Cela peut donc induire une transformation des minéraux dans les sédiments à partir d'un échange d'ions avec les fluides ou former de nouveaux minéraux argileux grâce à l'interaction des fluides avec les roches du fond océanique. Bien que la néoformation de smectite et sa transformation par la diagenèse précoce soit possible dans le domaine océanique, dans la majorité des cas la smectite porte un signal détritique. De plus, la palygorskite, souvent considérée comme trop fragile pour être conservée dans les assemblages argileux est en réalité résistante au transport et ses faibles proportions dans les assemblages peuvent s'expliquer par la sous-estimation de ce minéral par diffraction des rayons X (Pletsch, 2001 ; Ouhadi *et al.*, 2003).

Ces phénomènes restant limités et les sédiments étudiés n'ayant souvent pas subi de diagenèse d'enfouissement poussée, la majeure partie des assemblages argileux est détritique et peut être utilisée comme traceur de l'érosion mécanique et des changements climatiques. Pour cela on utilisera préférentiellement les proportions relatives des minéraux argileux ainsi que des ratios minéralogiques pour se focaliser sur leur évolution et s'affranchir des valeurs absolues. Dans chaque étude, la diagenèse et l'authigenèse seront préalablement vérifiées et discutées avant l'interprétation des données en tant que traceur d'érosion et du climat.

3.4. La composition chimique et isotopique de la fraction détritique comme traceur de source et de l'altération chimique

La composition chimique et isotopique de la fraction détritique des sédiments provenant de l'érosion et de l'altération du continent peut également être utilisée en tant que traceur de source des sédiments et de l'intensité de l'altération chimique.

3.4.1. Eléments majeurs et traces

Les éléments majeurs et traces mesurés dans la fraction détritique des sédiments, déposés en milieux marins, peuvent permettre de déterminer la nature, crustale ou mantellique, de la roche source des sédiments.

Cette application des éléments majeurs et traces est basée sur leur répartition en deux groupes distincts, les LILE (Large-Ion Lithophile Elements) et les HFSE (High Field Strength Elements), incluant en particulier les terres rares, le zirconium et l'hafnium. Le comportement de ces deux groupes est similaire lors de la fusion partielle. Leur incompatibilité avec les phases solides va générer leur incorporation dans les produits de la fusion partielle et entraîner leur forte concentration dans les roches crustales (Hoffmann, 1988). La différenciation entre ces deux groupes se fait ensuite au cours des processus post-magmatiques. Les HFSE présentent une charge élevée pour un petit rayon ionique, ce qui va les conduire à s'associer aux anions et être immobiles et donc résistants face au métamorphisme ou à l'altération hydrothermale (Hoffmann, 1988 ; Mc Lennan *et al.*, 1993). Les concentrations en HFSE mesurées dans la fraction détritique des sédiments sont donc considérées comme représentatives des concentrations de la roche source. Au contraire, les LILE présentent une plus grosse taille et une meilleure mobilité en solution. Cela les rend moins résistants face à l'altération hydrothermale et au lessivage (Hoffmann, 1988 ; Mc Lennan *et al.*, 1993). Les concentrations en LILE mesurées dans la fraction détritique des sédiments sont donc considérées comme reflétant en partie l'altération subie par la roche source et peuvent être utilisées dans des rapports élémentaires entre éléments mobiles et immobiles ou utilisées dans le calcul de l'index d'altération chimique (CIA).

Le CIA

L'indice d'altération chimique, le CIA (« Chemical Index of Alteration »), est utilisé pour mesurer l'intensité du degré d'altération chimique des roches (Mc Lennan *et al.*, 1993). Il est interprété comme la mesure de l'étendue de la transformation des feldspaths, qui contiennent des

éléments mobiles comme le Ca, Na et K, en minéraux argileux riches en Al (Nesbitt et Young, 1982). Son équation est $CIA = Al_2O_3 / [Al_2O_3 + Na_2O + CaO^* + K_2O] \times 100$ où le CaO* représente la proportion de CaO dans la fraction silicatée des sédiments.

Le CIA étant calculé à partir de la fraction totale des sédiments, présentant de relativement fortes proportions de carbonates dans les échantillons de ce travail, nous utiliserons donc la méthode de Mc Lennan (1993) qui consiste à remplacer CaO* par Na₂O dans le calcul.

Dans les roches sédimentaires, les valeurs de CIA peuvent varier entre des valeurs représentatives de minéraux peu altérés et proches de la roche source (de 35 à 55) jusqu'à des valeurs représentant des minéraux d'altération comme la kaolinite (jusqu'à 100) (Nesbitt et Young, 1982). L'utilisation de ce traceur est cependant limitée dans certains contextes car il est impacté par les changements de sources ou le tri minéralogique au cours du transport (Fantasia *et al.*, 2019).

Les terres rares

Parmi les éléments chimiques immobiles utilisés comme traceur de source on trouve les terres rares (Mc Lennan, 1989). Ces dernières sont classées en trois catégories, les terres rares légères (LREE : Light Rare Earth Element), les terres rares intermédiaires (MREE : Middle Rare Earth Element) et les terres rares lourdes (HREE : Heavy Rare Earth Element). Les LREE sont composées par le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr) et le néodyme (Nd) ; les MREE sont composées par le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd) et le terbium (Tb) et enfin, les HREE sont composées par le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutécium (Lu).

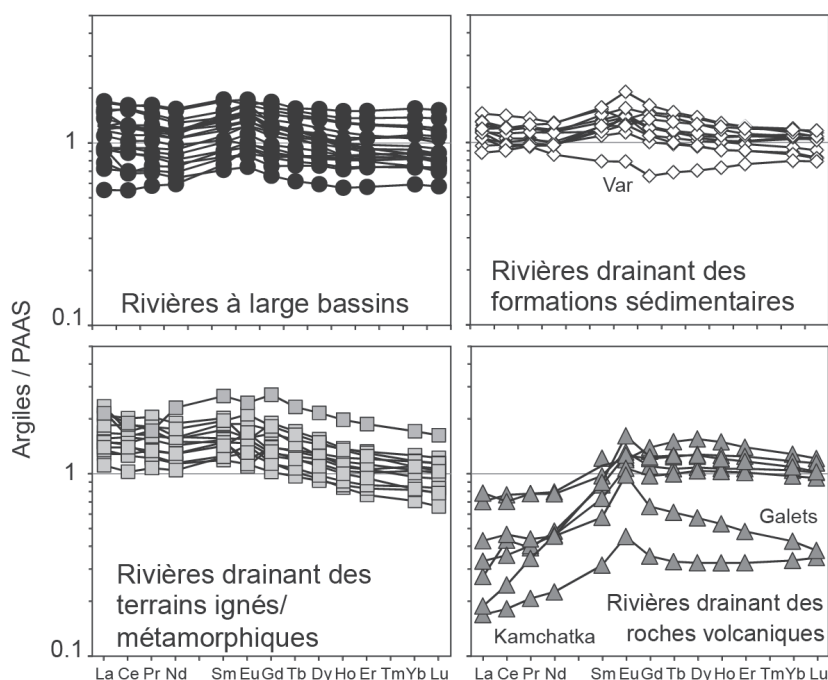


Figure 19 – Compilation à l'échelle globale des spectres de terres rares de la fraction argileuse des argiles de rivières normalisées au PAAS (modifié de Bayon *et al.*, 2015).

Les concentrations en terres rares mesurées dans un échantillon sont généralement normalisées à la composition géochimique moyenne de la croûte continentale représentée par la composition des shales australiennes post-archéenne (PAAS : Post-Archean Australian Shales) (Taylor et Mc Lennan, 1985) ce qui permet d'interpréter la forme du spectre de terres rares. La forme du spectre présente des caractéristiques, d'anomalie positive ou négative de certains éléments, d'enrichissements en terres rares lourdes, intermédiaires ou légères, en fonction du sédiment analysé et du type de roche source (Mc Lennan, 1993). Bayon *et al.* (2015) ont défini les spectres de terres rares représentatifs des argiles de rivières issues de rivières drainant de larges bassins, de rivières drainant des formations sédimentaires, des terrains composés de roches ignées et métamorphiques ou enfin des roches volcaniques (figure 19). Les spectres des trois premiers types de rivières présentent des spectres relativement plats tandis que les rivières drainant des roches volcaniques présentent des spectres appauvris en LREE et enrichis en HREE (figure 19).

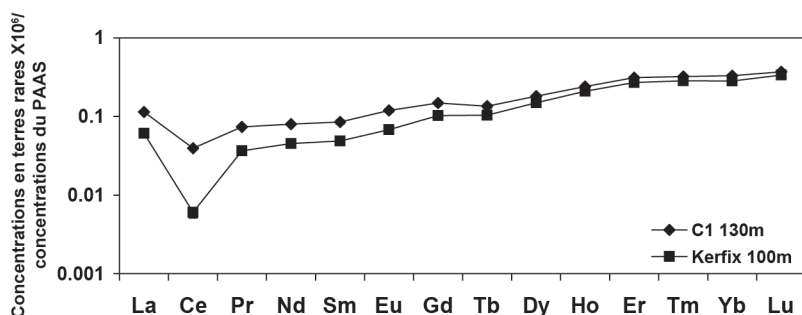


Figure 20 – Spectres d'eau de mer mesurés dans deux stations au niveau du plateau de Kerguelen (C1 et Kerfix) par Zhang *et al.* (2008).

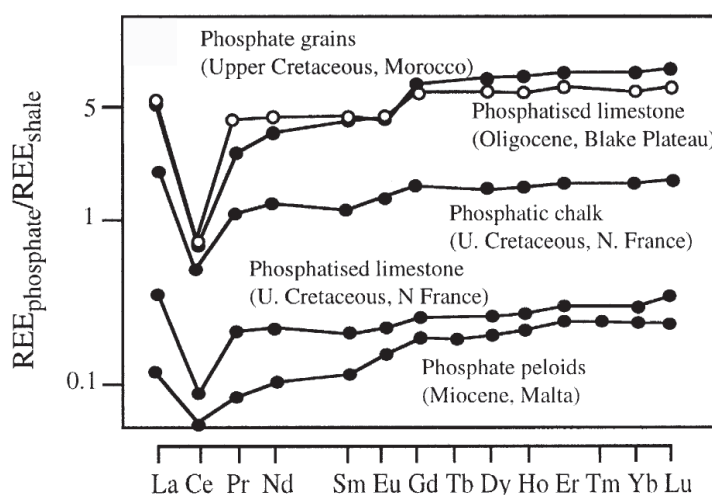


Figure 21 – Archives enregistrant un spectre typique d'eau de mer (modifié de Shields et Stille, 2001).

On peut également utiliser l'Eu et le Ce pour apporter des informations complémentaires. L'anomalie en Eu, Eu/Eu^* ($Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ avec X_N qui représente la concentration élémentaire de l'élément normalisée à celle du CHUR, Condie, 1993) caractérise l'origine felsique ($0,32 < Eu/Eu^* < 0,83$) ou basique ($0,7 < Eu/Eu^* < 1,02$) de la roche (Cullers, 2000).

De son côté, l'anomalie en Ce (Ce/Ce^*) représente l'influence de l'eau de mer dans un échantillon (figure 20, 21) car c'est un élément qui s'oxyde en Ce^{4+} en contexte aqueux oxygéné, contrairement aux autres terres rares qui ont des cations essentiellement trivalents (Piper, 1974). Une forte influence d'eau de mer engendre donc une anomalie négative en Ce. Un spectre d'eau de mer est également caractérisé par un enrichissement en terres rares lourdes (figure 20, 21).

Ainsi la forme du spectre de terres rares peut être utilisée pour détecter une éventuelle influence d'argiles authigènes formées dans l'eau de mer au niveau des sites d'études, de telles argiles incorporant alors le spectre de terres rares de l'eau de mer, très différent de celui, plat, des argiles détritiques.

3.4.2. Le traçage isotopique des sources par l' $\epsilon_{Nd(t)}$

Après transport par les rivières, le vent ou les courants, les minéraux altérés sur le continent se déposent dans l'océan. Il est admis que ces minéraux conservent la signature isotopique en néodyme de la roche source au cours de l'altération continentale et des processus sédimentaires post-dépôt car c'est un élément immobile peu sensible à l'altération (Goldstein *et al.*, 1984 ; Bayon *et al.*, 2002 ; Bayon *et al.*, 2016). Le système isotopique samarium-néodyme est donc souvent utilisé afin de tracer la provenance géographique des sédiments et les mécanismes de transport grâce à leur composition isotopique en néodyme (Goldstein et Hemming, 2003 ; Bayon *et al.*, 2002 ; Bayon *et al.*, 2016).

Le samarium (Sm) et le néodyme (Nd) sont des terres rares dont le fractionnement élémentaire se produit au cours de la différenciation du manteau et de la croûte par cristallisation fractionnée ou fusion partielle (McCulloch et Wasserburg, 1978 ; DePaolo, 1988 ; White, 2015 ; Feng, 2021). Le samarium (Sm) est une terre rare intermédiaire qui possède cinq isotopes stables, ^{144}Sm , ^{149}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm et ^{154}Sm ainsi que deux isotopes radioactifs, ^{147}Sm et ^{148}Sm . Le néodyme est une terre rare légère qui possède cinq isotopes stables, ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd et ^{148}Nd ainsi que deux isotopes radioactifs ^{144}Nd et ^{150}Nd dont la longue demi-vie permet de les considérer comme stable à l'échelle géologique ($2,29 \times 10^6$ Ga et $6,8 \times 10^9$ Ga respectivement ; Feng, 2021). L'affinité du Sm et du Nd avec les phases liquides au cours de la fusion partielle et de la cristallisation fractionnée amène à des compositions en Sm et Nd différentes selon le type de roche, les roches d'origine mantellique étant enrichies en Sm et les roches d'origine crustales appauvries en Sm.

Le ^{147}Sm (demi-vie : 106 Ga) se désintégrant en ^{143}Nd , l'évolution de la composition isotopique du Nd au cours du temps d'une roche s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} = \frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}_0 + \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} (e^{\lambda t} - 1)$$

avec $^{143}Nd_0$: abondance initiale en ^{143}Nd ,

t : âge du système,

λ : constante de désintégration radioactive du ^{147}Sm en ^{143}Nd , égale à $6,54 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$ (Lugmair et Marti, 1977).

Dans cette thèse, le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ a été calculé à partir des concentrations de Nd et de Sm mesurées pour chaque échantillon ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = \text{Sm}/\text{Nd} \times 0,6049$).

Le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est plus élevé pour des roches d'origine mantellique qui sont initialement enrichies en ^{147}Sm et qui au cours du temps se désintègre et enrichi les roches en ^{143}Nd . Pour les roches de la croûte continentale, ce rapport sera plus faible car elles sont initialement appauvries en ^{147}Sm . Le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ augmente au cours du temps et sa valeur à un instant t varie donc selon l'âge et le type de roche.

Les différences de rapport isotopique des roches sont exprimées par la notation standard $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$, représentant la déviation du rapport isotopique mesuré dans un échantillon par rapport à la composition isotopique du CHUR (Chondritic Uniform Reservoir, DePaolo et Wassenburg, 1976b) :

$$\varepsilon_{\text{Nd}(t)} = \left(\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{ech}(t)}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}(t)}} - 1 \right) \times 10^4$$

avec $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$: composition en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ d'un échantillon,

t : âge pour lequel on mesure l' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$,

ech = échantillon

CHUR = Chondritic Uniform Reservoir

Le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du CHUR (Chondritic Uniform Reservoir) à un temps t doit également être corrigé en utilisant une valeur actuelle de 0,512630 et un rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de 0,1960 (Bouvier *et al.*, 2008).

Une fois l' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ obtenu pour les échantillons, il pourra être comparé avec l' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ des roches à l'affleurement calculé pour la période étudiée pour discuter les sources des sédiments étudiés.

3.4.3. Le traçage isotopique de l'altération par le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)}$

Des études récentes sur des environnements modernes ont montré que la combinaison des systèmes isotopiques Lu-Hf (lutécium-hafnium) et Sm-Nd dans les argiles peut être utilisée pour tracer les changements dans l'altération chimique continentale des silicates (Bayon *et al.*, 2009a, 2016). Le lutécium (Lu) est une terre rare lourde qui possède un isotope stable, ^{175}Lu et de nombreux isotopes radioactifs dont un à longue demi-vie, ^{176}Lu (demi-vie : 36 Ga), qui se désintègre en ^{176}Hf . L'hafnium quant à lui, n'est pas une terre rare et possède de nombreux isotopes, dont le ^{176}Hf , radiogénique, et le ^{177}Hf . Ce sont ces deux isotopes qui sont utilisés pour le traçage des processus d'altération.

Le système Lu-Hf se comporte de la même manière que le système Sm-Nd lors des processus magmatiques. L'affinité du Lu et de l'Hf avec les phases liquides au cours de la fusion partielle et de la cristallisation fractionnée amène à des compositions en Lu et Hf différentes selon le type de roche, les roches d'origine mantellique étant enrichies en Lu et les roches d'origine

crustales appauvries en Lu. Les roches d'origine mantelliques ont ainsi une composition plus radiogénique, exprimée par un rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et un ϵ_{Hf} plus élevé que les roches d'origine crustale.

L'évolution de la composition isotopique de l'Hf au cours du temps dans une roche, est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{{}^{176}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} = \frac{{}^{176}\text{Hf}_0}{{}^{177}\text{Hf}_0} + \frac{{}^{176}\text{Lu}}{{}^{177}\text{Hf}} (e^{\lambda t} - 1)$$

avec ${}^{176}\text{Hf}_0$: abondance initiale en ${}^{176}\text{Hf}$,

t : âge du système,

λ : constante de désintégration radioactive de ${}^{176}\text{Lu}$ en ${}^{176}\text{Hf}$, égale à $1,867 \times 10^{-11} \text{ an}^{-1}$ (Söderlund *et al.*, 2004).

La composition isotopique en Hf de chaque minéral dépend de l'âge du minéral, de son rapport initial ${}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$ et du rapport ${}^{176}\text{Lu}/{}^{176}\text{Hf}$ (Bayon *et al.*, 2006). Comme pour le néodyme, la déviation du rapport isotopique mesuré dans un échantillon par rapport à la composition isotopique du CHUR est exprimée par la notation standard :

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

avec $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$: composition en ${}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$ d'un échantillon,

t : âge pour lequel on mesure la déviation de $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$,

ech = échantillon

CHUR = Chondritic Uniform Reservoir, avec $({}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} = 0,282785$ et

$({}^{176}\text{Lu}/{}^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} = 0,1424$; (Bouvier *et al.*, 2008).

Les systèmes Lu-Hf et Sm-Nd se comportent de manière similaire au cours des processus magmatiques, résultant en des roches terrestres qui présentent une large corrélation $\epsilon_{\text{Nd}} - \epsilon_{\text{Hf}}$ (« Terrestrial array » sur la figure 22 ; Vervoort *et al.*, 1999). Les roches dérivées du manteau sont caractérisées par une composition radiogénique, exprimée par des valeurs d' ϵ_{Nd} et d' ϵ_{Hf} élevées, tandis que le matériel crustal ancien présente une composition peu radiogénique, exprimée par des valeurs d' ϵ_{Nd} et d' ϵ_{Hf} faibles (figure 22). Lors des processus d'altération, ces deux systèmes vont cependant se découpler (ex. van de Fliert *et al.*, 2007). Au cours de l'altération, le Sm et le Nd ne vont pas être fractionnés significativement, ce qui implique que les produits d'altération vont conserver le signal isotopique de la roche source (Rickli, 2013).

Au contraire, les processus d'altération et de transport des sédiments génèrent des produits d'altération ayant une composition isotopique en hafnium différente de la roche source. La corrélation en ϵ_{Nd} et ϵ_{Hf} de ces produits d'altération (c.-à-d. la fraction argileuse) représentée dans la figure 22 est appelée « Clay array » (Bayon *et al.*, 2016). Elle diffère de la « Seawater array »

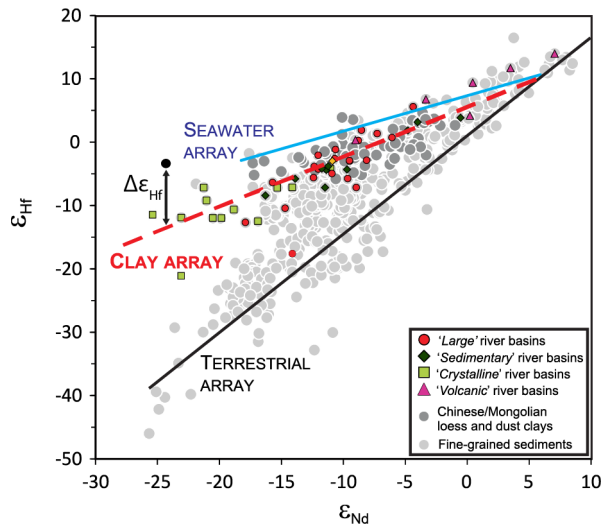


Figure 22 – Compilation à l'échelle globale des compositions isotopiques en Nd et Hf pour les argiles de rivières (modifié de Bayon *et al.*, 2016). La « Clay array » correspond à la corrélation de l' ϵ_{Hf} et de l' ϵ_{Nd} de la fraction fine des sédiments (Bayon *et al.*, 2016 ; $\epsilon_{Hf} = 0.78 \times \epsilon_{Nd} + 5,23$). Le graphique représente également la « Seawater array » (Albarède *et al.*, 1998) et la « Terrestrial array » (Vervoort *et al.*, 1999). Le $\Delta\epsilon_{Hf}$ correspond à l'écart des échantillons par rapport à la « Clay array » et reflète le degré d'altération de la fraction fine des sédiments.

(figure 22), définie par la composition radiogénique en ϵ_{Hf} des oxydes de fer et de manganèse (Albarède *et al.*, 1998) et de la « Terrestrial array » (figure 22), composée par les basaltes océaniques, les roches crustales continentales et les sédiments (Vervoort *et al.*, 1999).

Cette différence de composition en Hf est due au fait que l' ϵ_{Hf} décroît du minéral le moins résistant à l'altération au minéral le plus résistant (figure 23 ; Bayon 2006 ; Rickli, 2013). Les minéraux accessoires très radiogéniques (apatite et sphène) sont moins résistants que les minéraux moins radiogéniques comme les feldspaths ou les zircons (excepté pour les grenats ; figure 23). Pour les roches silicatées, la composition isotopique en Hf des produits d'altérations est ainsi contrôlée en partie par la dissolution préférentielle de minéraux enrichis en ^{176}Hf .

D'autre part, une grande partie du découplage entre l' ϵ_{Nd} et l' ϵ_{Hf} provient du tri des minéraux

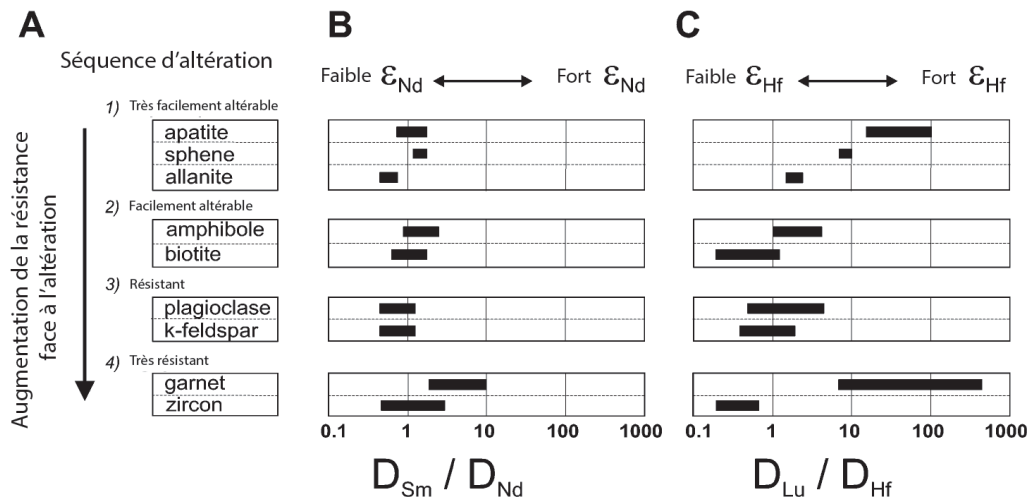


Figure 23 – Représentation du lien entre les isotopes de l'Hf et l'intensité de l'altération des silicates (modifié de Bayon *et al.*, 2006). A) Séquence d'altération d'une roche granitique, B) Rapports des coefficients de partage minéral-liquide Sm-Nd, C) Rapports des coefficients de partage minéral-liquide Lu-Hf.

lors du transport et du dépôt des sédiments qui se traduit par un enrichissement préférentiel en zircons de la fraction grossière des sédiments, du fait de leur forte densité (Vervoort *et al.*, 1999 ; van de Flierdt *et al.*, 2007 ; Aarons *et al.*, 2013 ; Garçon *et al.*, 2013 ; Chauvel *et al.*, 2014).

Les zircons dominent le bilan Hf dans les sédiments terrestres dès lors qu'ils sont présents, étant caractérisés par des concentrations très élevées en Hf. Ce contrôle de la proportion de zircons, dans le sédiment, sur la composition isotopique de l'Hf de la fraction détritique est appelé « effet zircon ». Leur composition isotopique en ϵ_{Hf} est cependant très faible (peu radiogénique). En revanche, la composition isotopique en Hf de la fraction fine argileuse, qui est pauvre en zircon, est généralement caractérisée par des valeurs en ϵ_{Hf} plus radiogéniques (Bayon *et al.*, 2016).

En effet, la différence d'altérabilité des minéraux (figure 23) engendre la dissolution préférentielle des minéraux altérables riches en Lu, ce qui conduit à la libération d'Hf radiogénique en solution et à son incorporation dans les argiles formées dans les sols (Bayon *et al.*, 2006 ; 2016). Associée à « l'effet zircon », la contribution relative des argiles radiogéniques dans la fraction fine $< 2 \mu\text{m}$ des sédiments par rapport aux minéraux primaires à grains fins avec une composition isotopique en Hf moins radiogénique, peut également impacter l' ϵ_{Hf} de la fraction argileuse des sédiments. Une altération accrue conduit alors à un écart plus important de l' ϵ_{Hf} par rapport à la droite des argiles. Cet écart « vertical » de l' ϵ_{Hf} par rapport à la « Clay array » est notée $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ (figure 22) et peut donc être interprété comme reflétant la contribution relative des minéraux détritiques primaires non altérés avec un faible ϵ_{Hf} et des minéraux argileux secondaires avec un fort ϵ_{Hf} . Ainsi, au sein de la fraction argileuse appauvrie en zircon des sédiments fluviaux, il a été montré que le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ fournit des informations sur l'intensité de l'altération chimique des silicates dans les régions sources correspondantes et qu'une augmentation du $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ trace une altération chimique plus intense (Bayon *et al.*, 2016).

4. Les méthodes d'analyses

4.1. Minéralogie par diffraction des rayons X

Les analyses minéralogiques ont été réalisées au laboratoire Biogéosciences (UMR 6282 CNRS), de l'Université de Bourgogne. Deux diffractomètres à rayons X (DRX) ont été utilisés. Le premier est un diffractomètre D4 Endeavor, Bruker AXS, utilisant une anode de type $\text{Cu}\alpha\text{K1}$, un filtre Ni, un détecteur LynxEye et un générateur avec une tension de 40 kV sous une intensité de 25 mA. Il a permis l'analyse des Sites 356 et 1259. Le second appareil est un diffractomètre D8 Endeavor, Bruker AXS, utilisant une anode de type $\text{Cu}\alpha\text{K1}$, un détecteur LynxEye XE-T un générateur avec une tension de 40 kV sous une intensité de 25 mA. Il a permis l'analyse du Site 959 et des échantillons de la partie méthodologie exploratoire. Au total, 335 échantillons ont été analysés en minéralogie.

4.1.1. Roche totale

Pour analyser la minéralogie de la roche totale, un fragment d'échantillon est broyé modérément à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée dans un portoir adapté et légèrement tassé avec une lame en verre, en faisant attention à ne pas orienter les minéraux en tournant la lame.

Enfin la poudre est placée dans le diffractomètre pour être analysées et obtenir un diffractogramme. Le balayage du goniomètre s'étend de 2° à 65° pour toutes les analyses. Après avoir identifiés les minéraux présents dans les échantillons (tableau 1), leurs proportions relatives ont été quantifiées avec le logiciel MacDiff 4.2.5. (Petschick, 2001) en se basant sur la position et l'aire des pics principaux de diffraction (tableau 1). Les pourcentages entre minéraux sont ensuite calculés en utilisant les aires des réflexions principales de chaque minéral.

Les proportions de calcite ont été ajustées par rapport à la littérature en multipliant l'aire de la calcite par un facteur de 0,4 et l'aire du quartz par un facteur de 1,2. Ces coefficients ont été définis pour le site 356 et utilisés par la suite pour tous les sites afin d'homogénéiser le protocole. Toutefois, dans la suite du travail, les rapports d'aires de pic seront utilisés plutôt que les pourcentages qui restent des données semi-quantitatives et non des valeurs absolues. Les interprétations seront axées sur l'évolution des signaux, notamment avec des rapports d'aire de pics comme Quartz/Argiles, Feldspaths/Argiles ou (Quartz/K-Feldspath)/Argiles comme indicateur de détritisme ou encore (Opale+Clinoptilolite)/Calcite comme indicateur de productivité primaire.

Minéraux	Pic mesuré en Å
Argiles (Smectite + Illite) / micas	14-10
Clinoptilolite	8.95
Gypse	7.56
Kaolinite + Chlorite	7
Jarosite	5.93
Argiles	4.49
Quartz	4.26
Opale	4.08
Feldspath Potassique	3.25
Plagioclase	3.19
Natrojarosite	3.06
Calcite	3.03
Dolomite	2.89
Pyrite	2.70

Tableau 1 – Minéraux identifiés dans les sites en roche totale et pics utilisés pour la semi-quantification.

4.1.2. Minéralogie des argiles

L'analyse de la fraction argileuse par diffraction des rayons X suit le protocole de Holtzapfel (1985) dans le but d'obtenir une identification et une quantification des minéraux argileux contenus dans les échantillons. La fraction choisie pour l'analyse des argiles est la fraction inférieure à 2 μm qui est susceptible de concentrer des minéraux argileux comme la smectite, l'illite, la kaolinite, la chlorite, la palygorskite ou des interstratifiés variés (Windom, 1976, Moore et Reynolds, 1997).

Afin d'isoler la fraction inférieure à 2 μm , l'échantillon est broyé dans un mortier. La poudre obtenue est ensuite transférée en erlenmeyer avec de l'eau osmosée et mise sur agitateur magnétique afin d'homogénéiser. L'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,2 N permet la décarbonatation des échantillons. Si les échantillons sont très carbonatés, on peut également ajouter quelques gouttes d'HCl à 37 %. Cette décarbonatation a pour but de faciliter la défloculation des argiles. Une fois que la solution atteint un pH acide, il faut laisser décanter pour pouvoir rincer les échantillons à l'eau osmosée en les centrifugeant deux fois 10 min. Enfin ils sont transférés en pots de 200 ml. La séparation de la fraction argileuse est ensuite réalisée par prélèvement de la fraction inférieure à 2 μm . Pour cela, il faut agiter les pots pour mettre les particules en suspension de façon homogène à un temps $t = 0$. Au bout de 1 h 35, suivant la loi de Stokes simplifiée : $t = 190x/d^2$ (t = temps de sédimentation (min), d = diamètre des particules (μm), x = profondeur de descente des particules de diamètre d (en cm)), il faut prélever les deux centimètres supérieurs de la suspension à l'aide d'une seringue. Ces prélèvements une fois centrifugés donnent une pâte qu'il faut étaler sur des lames rainurées, afin d'orienter les minéraux argileux de telle sorte que les réflexions 001 seront privilégiées lors de l'analyse par diffraction (tableau 2).

Ces lames sont analysées suivant les trois traitements recommandés par Moore et Reynolds (1997). Tout d'abord elles sont analysées de façon dites « normale » après avoir fait sécher la pâte à l'air ambiant (figure 24). Ensuite, elles sont mises dans une cloche à vide saturée en éthylène-glycol pendant la nuit afin que les molécules d'eau dans l'espace interfoliaire soient remplacées par des molécules d'éthylène glycol. Cela va permettre d'augmenter les distances interréticulaires et ainsi faire « gonfler » les argiles, ce qui aura notamment comme impact de décaler la position du pic principal $d_{(001)}$ des feuillets smectitiques de 15 Å à 17 Å (figure 24). Le dernier traitement consiste à chauffer les lames au four à 490° C afin de provoquer la déshydratation des minéraux contenant des molécules d'eau vers 100-120° C (smectite, vermiculite) et la déshydroxylation de certains minéraux vers 500° C (kaolinite) (figure 24). Pour chaque traitement on obtient un diffractogramme avec un balayage du goniomètre qui s'étend de 2,5° à 28°.

La comparaison des trois courbes permet de déterminer la nature et les proportions relatives des minéraux présents dans la fraction argileuse des échantillons, par traitement manuel ou informatique. Les proportions relatives des minéraux ont été quantifiées avec le logiciel MacDiff 4.2.5 (Petschick, 2001) en utilisant le diffractogramme saturé en éthylène-glycol. Le calcul se base sur la position et l'aire des pics principaux de diffraction $d_{(001)}$.

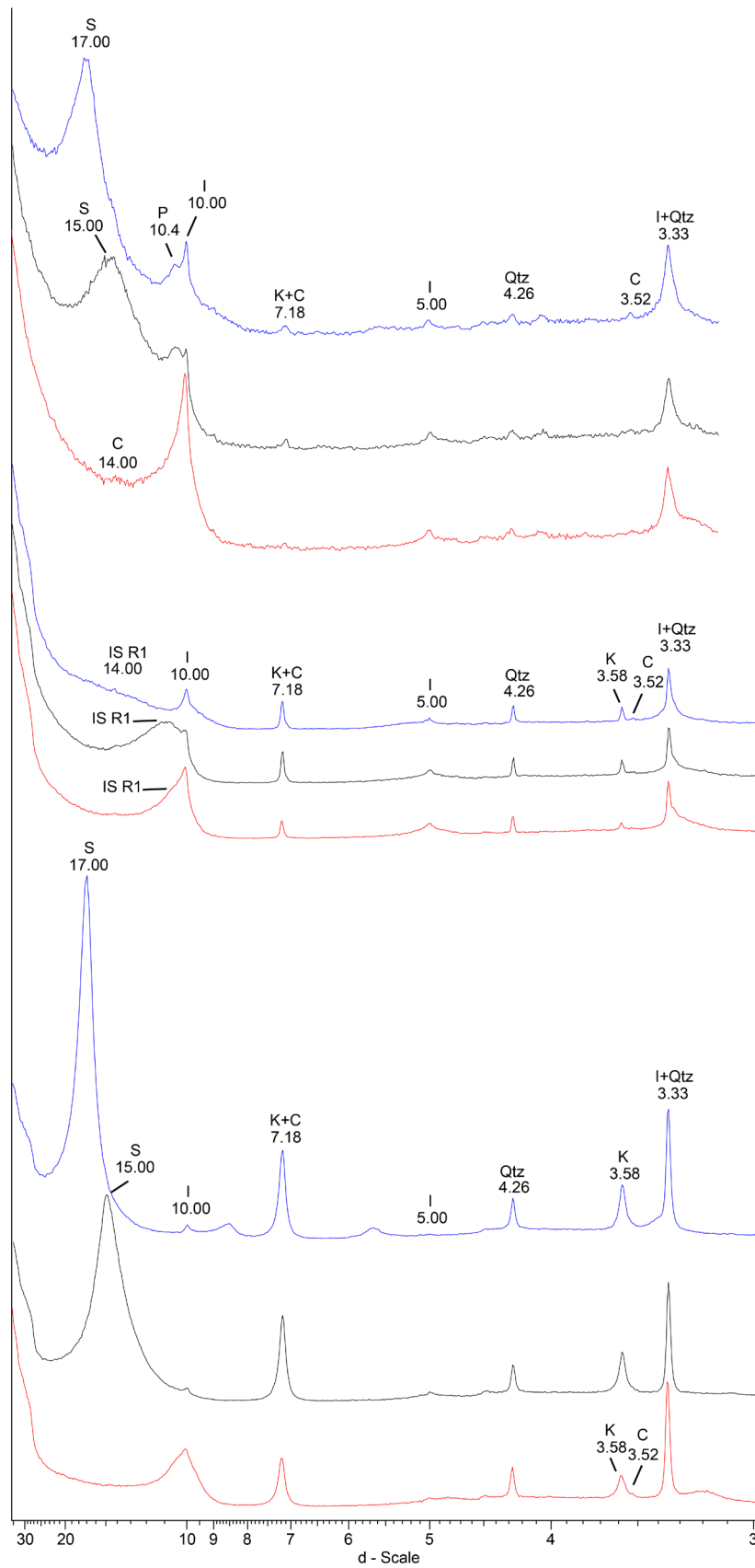


Figure 24 – Diffractogrammes obtenus pour les échantillons 959-50r4w51 (bas), 959-67r1w71 (milieu), 356-35r5w119 (haut) avec en noir le traitement « normal », en bleu celui à l'éthylène-glycol et en rouge celui au chauffage. Les minéraux identifiés sont : S = smectite, I = illite, K = kaolinite, C = chlorite, IS R1 = interstratifié illite-smectite de type R1 et Qtz = quartz.

Les pourcentages et les différents rapports entre minéraux sont ensuite calculés en utilisant les aires des pics $d_{(001)}$ de chaque minéral. Pour certains minéraux dont les positions sont proches, il faut intégrer au programme une déconvolution. C'est le cas pour séparer les interstratifiés IS R0 (smectite) des interstratifiés IS R1, pour séparer la palygorskite et l'illite et enfin pour séparer les pics $d_{(002)}$ de la kaolinite et $d_{(004)}$ de la chlorite sur leurs pics (respectivement à 3,58 et 3,52 Å ; tableau 2)).

Minéraux	Pic mesuré en Å
IS R0 / Smectite	17
IS R1	14
Palygorskite	10.4
Illite	10
Kaolinite + Chlorite	7
Kaolinite	3.58
Chlorite	3.52

Tableau 2 – Minéraux identifiés de la fraction argileuse et pics utilisés pour la semi-quantification dans les conditions de saturation à l'éthylène-glycol.

Pour calculer les proportions de kaolinite et de chlorite il faut également reporter la proportion entre K et C vu par les pics d_{004} et d_{002} dans l'aire du pic à 7 qui correspond à la somme des aires de diffraction des deux minéraux. Les répliques d'échantillons et la procédure interne de quantification à l'aide du logiciel MacDiff sur des mélanges de minéraux argileux dans des proportions connues permettent d'estimer l'incertitude des proportions relatives des minéraux à moins de 5 %.

4.2. Analyses statistiques

L'analyse SiZer dans R studio (« Significance of Zero crossings of smoothed estimates », Marron et Chaudhuri, 1998) consiste à analyser la dérivée d'une courbe lissée. Cette courbe est obtenue à partir d'une régression de type kernel. Dans la thèse, cette méthode est utilisée sur les ratios de minéraux afin de définir les changements significatifs des teneurs en minéraux. Les courbes obtenues par la méthode SiZer présentent un intervalle de confiance à 95%. Les résultats de l'analyse sur la dérivée seconde de la morphologie des courbes peuvent quant à eux être présentés sous forme de carte SiZer. Ces cartes permettent d'obtenir des précisions lorsque les variations sont faibles et qu'il faut vérifier si elles sont significatives. Les changements significatifs des courbes sont représentés par différentes couleurs sur la carte. Les augmentations significatives sont indiquées en rouge et les diminutions significatives en bleu. Les surfaces grises sont interprétées comme statistiquement non significatives.

4.3. Microscopie

4.3.1. Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour observer des frottis sédimentaires afin de vérifier la présence ou non de glauconie. Pour confectionner ces frottis, il faut prélever un morceau de quelques millimètres d'un échantillon et le déliter dans une goutte d'eau sur une lame de verre. Après avoir fait évaporer l'eau sur une plaque chauffante, il faut faire chauffer sur le frottis une goutte de baume du Canada pour le liquéfier. Lorsque le baume est assez liquide, on pose une lamelle en verre par-dessus et on laisse polymériser la résine. Les frottis ont été observés par la suite avec un Macroscopie Nikon AZ100 au laboratoire Biogéosciences.

4.3.2. Microscopie à balayage

Pour le site 1259, cinq fragments d'échantillons ont été observés au Laboratoire Biogéosciences avec un Microscopie Électronique à Balayage Jeol JSM-IT100LA, équipé d'une sonde EDS pour la cartographie chimique élémentaire, afin de confirmer la nature détritique ou authigène de certains minéraux comme l'opale et la clinoptilolite. Pour observer au MEB il faut des fragments de roche de quelques millimètres posés sur des plots et qui sont métallisés, dans le cas présent à l'or.

4.3.3. Microscopie à transmission

Pour chaque site, trois ou quatre échantillons ont été observés au microscope électronique à transmission (MET) afin d'observer la forme et la taille des minéraux argileux.

Pour cela, la fraction $< 2 \mu\text{m}$ des échantillons choisis est prélevée. Quelques gouttes de ce prélèvement doivent être dispersées dans 2 ml d'une solution de butylamine à 2 %. Enfin, une goutte de cette préparation est déposée sur une grille formvar Cu avec film en carbone pour MET. L'observation des échantillons a été réalisée sur un JEOL JEM 2100F équipé d'un Bruker XFlash Detector 5030 spectromètre pour analyses chimiques EDX au sein de la plateforme analytique ARCEM de l'Université de Bourgogne pour le site 356 et un MET Hitachi 7800 avec filament tungstène et une résolution de 0,36 nm à l'INRAE de Dijon pour les sites 1259 et 959.

4.4. Analyse des concentrations en éléments majeurs

L'abondance des éléments majeurs est mesurée sur la roche totale réduite en poudre. Les éléments mesurés sont SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Cr_2O_3 , P_2O_5 et NiO . Ces mesures ont été réalisées par fluorescence aux rayons X (WD-XRF) à l'Université de Lausanne, à l'aide d'un spectromètre PANalytical AxiosmAX à dispersion de longueur d'onde muni d'un tube à rayons X Rh de 4 kW. Les analyses ont été effectuées sur des perles préparées à partir de 1,2 g d'échantillon calciné mélangé à du lithium-tétraborate (mélange 1:5). Les étalonnages XRF sont basés sur 21 matériaux de référence internationaux de roches silicatées. Les limites de détection dépendent de l'élément concerné, mais se situent entre 20 et 80 ppm pour les principaux éléments. Les échantillons n'étant pas lavés préalablement à l'eau, il se peut

que le Na soit légèrement surestimé par la présence de sel marin lié aux eaux de porosité. Ceci entraîne essentiellement une surestimation du Na

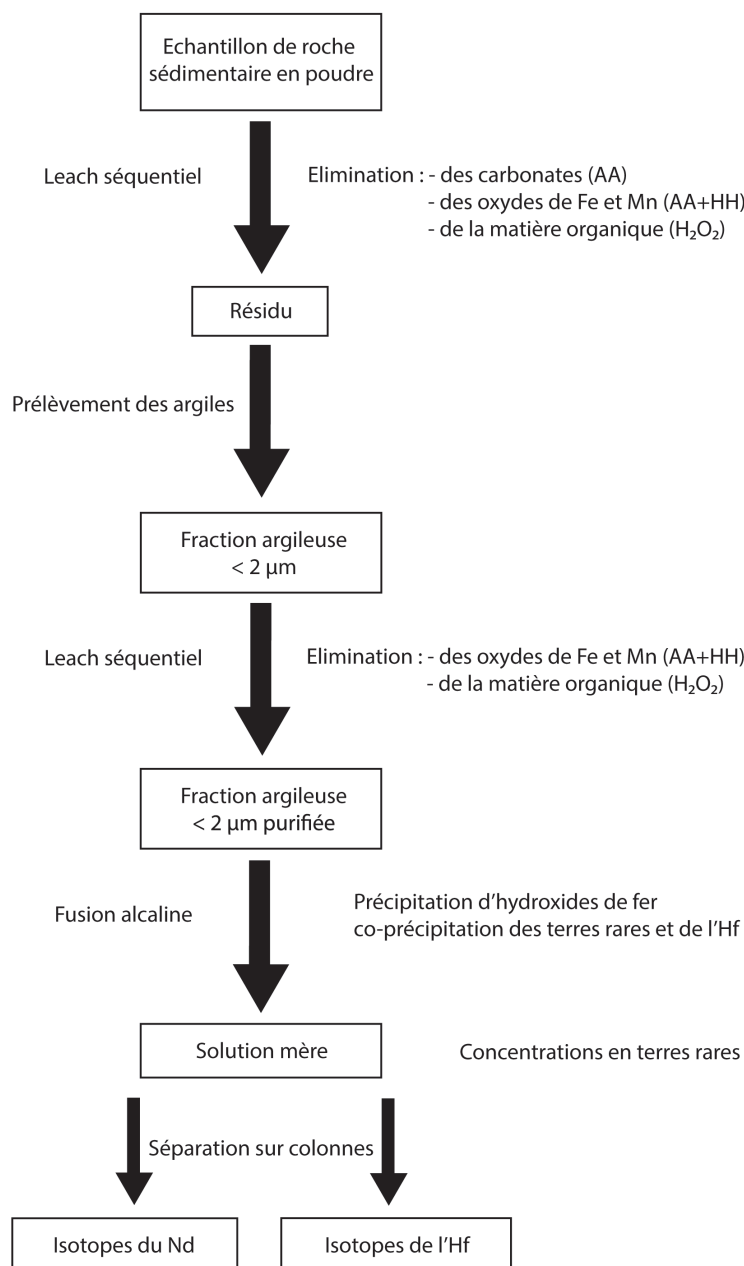


Figure 25 – Schéma fonctionnel montrant la séquence de la procédure expérimentale.

4.5. Mesures des concentrations en terres rares et des compositions isotopiques

4.5.1. Préparation des échantillons

Un total de 89 échantillons a été analysé pour leur concentration en terres rares et leurs compositions isotopiques en hafnium et en néodyme. La première étape consiste à broyer 1,5 grammes d'échantillon dans un mortier en agate. Les poudres obtenues sont ensuite transférées dans des pots en téflons savillex et soumises à différentes étapes de leaching. Les carbonates sont éliminés avec une solution de 10 % v/v d'acide acétique (AA) qui agit pendant une nuit, puis les

phases d'oxyhydroxyde Fe-Mn sont retirées avec une solution d'hydroxylamine hydrochloride 0,05 M (HH) dans 15 % d'AA pendant 6 h et enfin la matière organique est attaquée avec 5 % d' H_2O_2 pendant une nuit (figure 25). Entre chacune de ces étapes, les échantillons sont centrifugés dans des tubes en plastiques plusieurs fois afin de rincer et de s'assurer de l'élimination du réactif précédent. Ce protocole est adapté de Bayon *et al.* (2002). La fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) est ensuite isolée par décantation pendant 95 min suivant la loi de Stokes. La décantation se fait dans des tubes de 50 ml et elle est répétée plusieurs fois afin de récupérer assez de matériel pour la suite des analyses. Une deuxième série de leaching est appliquée à la fraction argileuse, afin d'améliorer l'élimination des oxyhydroxydes de Fe-Mn et de matière organique résiduelle (figure 25). Pour cette étape, on réalise de nouveau une attaque de 6h avec une solution de 0,05 M d'HH dans de l'AA à 15 % puis une attaque pendant la nuit dans une solution de 5 % d' H_2O_2 avec rinçage par centrifugation des échantillons après chaque étape. Pour finir, les échantillons sont mis à sécher à l'étuve à 45° C pour obtenir une poudre.

La fraction argileuse purifiée ainsi que des matériaux de références certifiés de la United States Geological Survey (BCR-1, BCR-2, BIR-1, MAG-1, BHVO-2) sont ensuite dissout par fusion alcaline conformément au protocole de Bayon *et al.* (2009b). Environ 75 mg (50 mg au minimum) d'argile séchée est placé dans un creuset en carbone avec 50 ng de Tm (poids connu utilisé comme étalon interne pour la quantification des éléments traces selon la méthode développée par Barrat *et al.* (1996)). Au moins un blanc est ajouté à chaque série de fusion pour lequel on met seulement 200 μl de fer dans le creuset au départ et qui subit ensuite le même protocole que pour les échantillons. Sont ensuite ajoutés du Na_2O_2 (1,2 g) et du NaOH (0,6 g) dans le creuset et le tout est chauffé dans un four à 650 °C pendant 12 min. L'ajout d'eau ultrapure dans le creuset dès la sortie du four permet la coprécipitation d'hydroxydes de Fe (figure 25). Après centrifugation, les hydroxydes de Fe contenant les éléments traces réactifs tels que les terres rares et l'hafnium, sont dissout dans 3 ml d'HCl 4M et stockés en flacon. Pour préserver l'Hf dans les échantillons, 1,6 ml sont prélevés dans les flacons et placés dans un savillex avec de l'acide fluoridrique (HF).

4.5.2. Analyse des concentrations en terres rares

Les concentrations d'éléments traces (terres rares, Hf et Zr) ont été déterminées par spectrométrie de masse à plasma couplé par induction (ICP-MS) avec un Thermo Scientific X-Series II au Pôle Spectrométrie Océan (Brest, France). Les mesures ont été effectuées sur des solutions d' HNO_3 2 % préparées à partir d'aliquotes des solutions mères de HCl 4M contenant les échantillons avec un facteur de dilution total d'environ 3000, selon la procédure de Barrat *et al.* (1996) et Bayon *et al.* (2009). La solution d' HNO_3 utilisée pour diluer les échantillons contient également de l'indium (In) afin de pouvoir corriger de la dérive de la machine. Cette correction de dérive est nécessaire pour des méthodes de corrections des concentrations élémentaires alternatives à la méthode du Tm, basées par exemple sur des étalons de calibration interne de BHOV-2 ou de solution multi-élémentaire. Des détails sur les masses élémentaires mesurées,

les corrections des interférences polyatomiques et la méthode de quantification sont détaillées dans Bayon *et al.* (2009) et Freslon *et al.* (2011). Les concentrations calculées ont ensuite été normalisées par rapport au PAAS (Taylor et Maclennan, 1985). La reproductibilité et la précision externe ont été estimées en analysant 2 à 4 répliques de plusieurs matériaux de référence certifiés de la United States Geological Survey (BCR-1, BCR-2, BIR-1, MAG-1, BHVO-2). Les mesures des standards pour les 4 séquences d'analyses réalisées au cours de la thèse sont reportées dans les tableaux 3, 4, 5 et 6. Un spike de Tm ayant été ajouté à chaque échantillon, les concentrations mesurées de cet élément ne reflètent pas celle des échantillons, qui est calculée à partir des concentrations d'Er et Yb normalisées au PAAS ($Tm^* = 0.41 \times ([Er]/2.85 + [Yb]/2.82)/2$). La méthode du Tm s'appuie sur l'ajout d'une quantité connue de Tm dans chaque échantillon et repose sur l'encadrement des échantillons, et des standards traités comme les échantillons, par une solution de BHVO-2 non spikée. Si cette solution est contaminée, les concentrations calculées à partir de la méthode du Tm seront faussées pour l'ensemble des standards et échantillons. Par précaution, une solution étalon multi-élémentaire à différentes concentrations est systématiquement analysées dans chaque séquence d'analyse. Au préalable, dans les deux méthodes de calculs des concentrations, les valeurs brutes mesurées par la machine ont été corrigées par rapport aux interférences. Cette méthode de correction basée sur l'ajout d'un spike de Tm a été mise en place par Barrat *et al.* (1996) afin de palier aux pertes d'éléments pendant le processus de séparation des terres rares et de la matrice. Cet élément présentant peu d'interférences avec les autres terres rares a été jugé le plus apte à être utilisé (Barrat *et al.*, 1996).

Les concentrations des éléments pour les sites 356, 1259 et pour la dernière séquence d'analyse des sites 364 et 959, ont été corrigés des interférences avec les autres éléments puis calculées en s'appuyant sur le spike de thulium (Barrat *et al.*, 1996 ; Bayon *et al.*, 2009). Pour le forage 959, la déviation par rapport à la valeur de référence de la solution de BHVO-2 non spikée était supérieur à 30 % pour plusieurs éléments. Les concentrations en élément trace des échantillons ont donc été calculées en s'appuyant sur la solution multi-élémentaire. Les erreurs restent cependant plus élevées pour certains éléments, potentiellement dû aux faibles concentrations en éléments traces mesurées dans ce site.

Pour le site 356, tous les standards ont une reproductibilité analytique inférieure à 3 % RSD et avec une déviation par rapport à la valeur de référence inférieure à 6 % pour tous les éléments mesurés (tableau 3). Pour le site 1259, tous les standards ont une reproductibilité analytique inférieure ou égale à 2 % et une déviation par rapport à la valeur de référence inférieure à 9 % pour tous les éléments (tableau 4). Pour le site 959, la reproductibilité analytique des standards est inférieure à 6 % pour tous les éléments et la déviation par rapport à la valeur référence est majoritairement inférieure à 10 %. Certains éléments présentent cependant des erreurs plus marquées comme le Pr, le Tb, l'Ho et l'Hf avec des valeurs pour certains standards qui varient entre 12 et 22 %. Enfin, le Lu est marqué par les erreurs les plus fortes jusqu'à 36 % pour le BHVO-2.

Les mesures des standards des analyses réalisées sur les sites 364 et 959 dans le cadre de l'étude méthodologique exploratoire présentent une reproductibilité analytique inférieure à 3 %, sauf pour

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm*	Yb	Lu	Hf	Zr
<u>BHVO-2 (Basalte)</u>																
Réplicat-1	15.5	38.2	5.35	24.24	6.09	2.04	6.23	0.94	5.32	0.99	2.54	0.33	2.04	0.28	4.5	173
Réplicat-2	15.5	37.5	5.29	24.11	5.94	2.02	6.20	0.93	5.23	0.98	2.48	0.32	2.01	0.27	4.3	171
Réplicat-3	15.2	37.4	5.28	23.87	5.94	2.00	6.07	0.93	5.21	0.98	2.51	0.33	1.99	0.27	4.3	169
Réplicat-4	15.7	38.4	5.40	24.39	6.06	2.05	6.24	0.95	5.33	1.00	2.53	0.33	2.03	0.28	4.4	175
valeur moyenne	15.5	37.9	5.3	24.2	6.0	2.0	6.2	0.9	5.3	1.0	2.5	0.33	2.0	0.3	4.4	171.8
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	1.2	1.3	1.0	0.9	1.3	1.1	1.3	0.9	1.2	0.9	1.0	1.0	1.1	2.3	1.7	1.5
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	15.2	37.5	5.34	24.27	6.02	2.04	6.21	0.94	5.28	0.99	2.51	0.33	1.99	0.28	4.5	171
<i>% Déviation</i>	1.8	0.9	-0.2	-0.5	-0.2	-0.7	-0.4	-0.3	-0.1	-0.3	0.2	-2.1	1.2	0.0	-1.9	0.4
<u>BCR-1 (Basalte)</u>																
Réplicat-1	26.1	55.3	6.99	29.09	6.60	1.94	6.87	1.08	6.51	1.33	3.73	0.52	3.47	0.52	5.0	191
Réplicat-2	26.3	55.8	7.05	29.33	6.68	1.97	6.85	1.10	6.61	1.35	3.76	0.52	3.50	0.53	5.0	193
valeur moyenne	26.2	55.6	7.0	29.2	6.6	2.0	6.9	1.1	6.6	1.3	3.7	0.5	3.5	0.5	5.0	192.4
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	0.5	0.7	0.7	0.6	0.8	1.1	0.2	1.2	1.1	0.9	0.6	0.6	0.5	1.5	0.5	0.7
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	25.5	53.9	6.77	28.68	6.60	1.96	6.73	1.06	6.39	1.27	3.66	0.54	3.38	0.50	4.9	190
<i>% Déviation</i>	2.9	3.0	3.7	1.8	0.6	-0.1	2.0	2.2	2.6	5.8	2.4	-2.3	3.1	4.7	2.1	1.1
<u>BCR-2 (Basalte)</u>																
Réplicat-1	26.6	55.7	7.07	29.52	6.76	1.98	6.97	1.10	6.64	1.36	3.80	0.53	3.54	0.52	5.1	194
Réplicat-2	26.3	54.9	6.95	28.75	6.63	1.94	6.69	1.08	6.47	1.31	3.69	0.52	3.46	0.51	4.9	192
Réplicat-3	25.8	54.1	6.86	28.54	6.53	1.92	6.71	1.06	6.46	1.31	3.62	0.51	3.44	0.51	4.9	190
valeur moyenne	26.3	54.9	7.0	28.9	6.6	1.9	6.8	1.1	6.5	1.3	3.7	0.52	3.5	0.5	4.9	192.1
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	1.6	1.5	1.5	1.8	1.7	1.7	2.4	1.9	1.5	1.9	2.5	2.0	1.6	1.8	2.2	1.1
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	25.1	53.1	6.83	28.26	6.55	1.99	6.81	1.08	6.42	1.31	3.67	0.53	3.39	0.50	5.0	187
<i>% Déviation</i>	4.7	3.4	2.0	2.4	1.4	-2.1	-0.3	0.6	1.5	1.0	0.9	-2.7	2.7	1.8	-0.6	3.0
<u>BIR-1 (Basalte)</u>																
Réplicat-1	0.6	1.9	0.37	2.36	1.09	0.52	1.90	0.37	2.64	0.58	1.76	0.25	1.70	0.26	0.6	15
Réplicat-2	0.6	1.9	0.37	2.32	1.05	0.51	1.94	0.37	2.53	0.57	1.69	0.24	1.67	0.25	0.6	14
Réplicat-3	0.6	1.8	0.37	2.30	1.07	0.51	1.91	0.36	2.52	0.58	1.69	0.24	1.68	0.25	0.6	14
Réplicat-4	0.6	1.8	0.36	2.27	1.04	0.51	1.84	0.36	2.50	0.57	1.66	0.24	1.65	0.25	0.6	14
valeur moyenne	0.6	1.9	0.4	2.3	1.1	0.5	1.9	0.4	2.5	0.6	1.7	0.24	1.7	0.3	0.6	14.3
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	1.2	1.4	1.5	1.6	2.1	1.2	2.2	1.1	2.4	1.2	2.4	1.8	1.3	1.9	1.5	1.9
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	0.6	1.9	0.37	2.40	1.11	0.52	1.81	0.36	2.54	0.57	1.68	0.26	1.63	0.25	0.6	15
<i>% Déviation</i>	-3.2	-3.3	-0.7	-3.5	-4.5	-1.7	5.0	0.5	0.1	0.7	1.1	-4.7	2.6	1.7	2.8	-3.6
<u>MAG-1 (Marine mud)</u>																
Réplicat-1	44.4	90.9	10.41	38.34	7.36	1.45	5.74	0.92	5.22	1.02	2.78	0.39	2.67	0.39	3.5	128
Réplicat-2	43.8	90.1	10.30	38.09	7.32	1.43	5.71	0.92	5.18	1.00	2.77	0.39	2.65	0.38	3.5	127
Réplicat-3	44.9	91.5	10.54	38.93	7.40	1.45	5.86	0.93	5.28	1.02	2.80	0.39	2.66	0.39	3.5	129
valeur moyenne	44.4	90.9	10.4	38.5	7.4	1.4	5.8	0.9	5.2	1.0	2.8	0.39	2.7	0.4	3.5	127.9
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	1.3	0.8	1.1	1.1	0.5	0.9	1.4	0.8	1.0	0.9	0.5	0.4	0.5	1.6	0.7	1.2

Tableau 3 – Concentrations en terres rares, Hf et Zr pour les standards mesurés dans le site 356 comparées aux valeurs publiées par Jochum *et al.* (2016) avec la reproductibilité analytique et le pourcentage de déviation.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm*	Yb	Lu	Hf	Zr
<u>BHVO-2 (Basalte)</u>																
Réplikat-1	15.9	39.4	5.62	25.53	6.33	2.14	6.52	0.98	5.54	1.03	2.66	0.34	2.06	0.28	4.6	177
Réplikat-2	16.5	40.5	5.75	26.17	6.47	2.18	6.63	1.00	5.58	1.04	2.68	0.34	2.09	0.29	4.7	180
Réplikat-3	16.3	40.5	5.77	26.25	6.50	2.21	6.63	1.01	5.65	1.07	2.69	0.35	2.15	0.30	4.8	181
Réplikat-4	16.2	41.0	5.72	26.12	6.43	2.18	6.52	1.00	5.57	1.04	2.65	0.34	2.08	0.28	4.7	180
valeur moyenne	16.2	40.4	5.7	26.0	6.4	2.2	6.6	1.0	5.6	1.0	2.7	0.34	2.1	0.3	4.7	179.5
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	1.5	1.7	1.1	1.3	1.2	1.2	1.0	1.1	0.8	1.4	0.7	1.1	1.7	2.0	1.5	1.0
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	15.2	37.5	5.34	24.27	6.02	2.04	6.21	0.94	5.28	0.99	2.51	0.33	1.99	0.28	4.5	171
% Déviation	6.6	7.6	7.0	7.2	6.8	6.6	6.0	6.3	5.8	5.8	6.4	2.8	5.0	4.1	4.6	4.8
<u>BCR-2 (Basalte)</u>																
Réplikat-1	26.5	56.3	7.23	30.03	6.87	2.00	7.05	1.12	6.71	1.38	3.80	0.53	3.55	0.51	5.1	195
Réplikat-2	26.3	56.2	7.19	29.89	6.82	2.01	6.95	1.11	6.68	1.36	3.75	0.53	3.55	0.52	5.1	193
Réplikat-3	27.1	57.7	7.37	30.71	6.98	2.06	7.10	1.13	6.71	1.38	3.88	0.54	3.60	0.53	5.2	201
Réplikat-4	26.5	56.7	7.24	29.98	6.83	2.02	7.06	1.11	6.71	1.37	3.82	0.53	3.53	0.52	5.1	196
valeur moyenne	26.6	56.7	7.3	30.2	6.9	2.0	7.0	1.1	6.7	1.4	3.8	0.53	3.6	0.5	5.2	196.0
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	1.5	1.5	1.3	1.5	1.2	1.5	1.1	1.1	0.3	0.8	1.7	1.3	0.8	1.8	1.0	2.1
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	25.1	53.1	6.83	28.26	6.55	1.99	6.81	1.08	6.42	1.31	3.67	0.53	3.39	0.50	5.0	187
% Déviation	6.3	6.8	6.4	6.9	5.3	1.8	3.2	3.9	4.3	4.6	3.7	-0.2	5.1	3.3	3.7	5.1
<u>BIR-1 (Basalte)</u>																
Réplikat-1	0.6	1.9	0.39	2.41	1.12	0.54	1.92	0.38	2.68	0.60	1.79	0.25	1.72	0.26	0.6	15
Réplikat-2	0.6	1.9	0.38	2.44	1.13	0.54	1.96	0.38	2.66	0.60	1.78	0.25	1.74	0.26	0.6	14
Réplikat-3	0.6	1.9	0.38	2.47	1.14	0.54	1.97	0.39	2.70	0.60	1.80	0.25	1.72	0.26	0.6	15
Réplikat-4	0.6	1.9	0.38	2.45	1.12	0.54	1.94	0.38	2.69	0.59	1.76	0.25	1.71	0.25	0.6	14
valeur moyenne	0.6	1.9	0.4	2.4	1.1	0.5	1.9	0.4	2.7	0.6	1.8	0.25	1.7	0.3	0.6	14.6
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	0.5	1.1	0.8	1.0	0.8	0.4	1.0	1.5	0.6	0.7	0.9	0.7	0.7	1.3	0.8	1.2
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	0.6	1.9	0.37	2.40	1.11	0.52	1.81	0.36	2.54	0.57	1.68	0.26	1.63	0.25	0.6	15
% Déviation	-2.4	-0.2	2.5	2.0	1.3	4.1	7.5	5.3	5.3	5.0	6.0	-0.9	5.8	3.8	8.2	-1.2
<u>MAG-1 (Marine mud)</u>																
Réplikat-1	44.4	92.6	10.66	39.38	7.46	1.47	6.14	0.94	5.30	1.04	2.83	0.40	2.65	0.38	3.6	128
Réplikat-2	44.7	95.5	10.65	39.65	7.54	1.48	6.09	0.96	5.37	1.03	2.81	0.39	2.63	0.39	3.7	128
Réplikat-3	44.8	95.0	10.71	39.64	7.54	1.48	6.17	0.95	5.29	1.03	2.82	0.39	2.64	0.39	3.6	129
valeur moyenne	44.6	94.4	10.7	39.6	7.5	1.5	6.1	1.0	5.3	1.0	2.8	0.39	2.6	0.4	3.6	128.4
<i>Reproductibilité (%RSD₂)</i>	0.5	1.6	0.3	0.4	0.6	0.2	0.6	0.8	0.8	0.5	0.3	0.3	0.3	1.0	1.6	0.5

Tableau 4 – Concentrations en terres rares, Hf et Zr pour les standards mesurés dans le site 1259 comparées aux valeurs publiées par Jochum *et al.* (2016) avec la reproductibilité analytique et le pourcentage de déviation.

le BCR-2 pour lequel elle est inférieure à 5 %, pour tous les éléments. La déviation par rapport à la valeur certifiée est inférieure à 11 % pour tous les éléments.

4.5.3. Analyses isotopiques

Les fractions d'hafnium et de néodyme purifiées ont été isolées à partir des solutions mères par chromatographie ionique conventionnelle à l'aide de colonnes de résine, suivant le protocole décrit dans Chu *et al.* (2002) et Bayon *et al.* (2012). Pour 8 échantillons, 1 blanc et 1 standard (BHVO-2 ou BCR-2) ont également suivi le protocole de purification sur colonnes de résine et ont ensuite été analysés pour mesurer leurs compositions isotopiques en Nd et en Hf.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm*	Yb	Lu	Hf	Zr
BHVO-2 (Basalte)																
Réplicat-1	16.7	41.3	5.84	27.13	6.76	2.28	7.13	1.09	5.95	1.17	2.89	0.37	2.27	0.39	5.2	186
Réplicat-2	15.3	38.3	5.40	25.18	6.32	2.13	6.44	1.01	5.51	1.08	2.64	0.34	2.09	0.36	4.8	169
Réplicat-3	16.9	42.3	5.99	27.87	6.97	2.36	7.09	1.13	6.04	1.19	2.92	0.38	2.30	0.39	5.3	186
Réplicat-4	15.6	38.6	5.52	25.46	6.36	2.15	6.52	1.02	5.50	1.07	2.65	0.34	2.07	0.36	4.7	170
valeur moyenne	16.1	40.1	5.7	26.4	6.6	2.2	6.8	1.1	5.8	1.1	2.8	0.36	2.2	0.4	5.0	177.7
Reproductibilité (%RSD ₂)	4.8	5.0	4.8	4.9	4.8	4.9	5.4	5.4	5.0	5.4	5.4	5.4	5.5	4.8	5.6	5.2
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	15.2	37.5	5.34	24.27	6.02	2.04	6.21	0.94	5.28	0.99	2.51	0.33	1.99	0.28	4.5	171
% Déviation	6.2	6.9	6.5	8.8	9.6	9.2	9.5	13.1	8.9	14.3	10.6	7.0	9.4	35.9	12.0	3.8
BCR-2 (Basalte)																
Réplicat-1	24.3	52.4	6.62	28.17	6.51	1.93	6.84	1.09	6.39	1.33	3.67	0.51	3.37	0.57	5.1	181
Réplicat-2	25.8	55.7	7.10	30.11	6.95	2.07	7.27	1.16	6.83	1.43	3.96	0.55	3.64	0.60	5.4	191
Réplicat-3	26.0	56.3	7.09	30.21	6.93	2.08	7.15	1.16	6.78	1.43	3.91	0.54	3.60	0.59	5.3	189
Réplicat-4	24.7	53.5	6.76	28.90	6.64	1.96	6.77	1.10	6.42	1.34	3.72	0.51	3.37	0.56	5.0	179
valeur moyenne	25.4	54.8	6.9	29.5	6.8	2.0	7.1	1.1	6.7	1.4	3.8	0.53	3.5	0.6	5.3	187.1
Reproductibilité (%RSD ₂)	3.7	3.9	4.0	3.9	3.7	4.2	3.1	3.7	3.6	4.1	4.1	4.1	4.1	3.1	3.2	3.0
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	25.1	53.1	6.83	28.26	6.55	1.99	6.81	1.08	6.42	1.31	3.67	0.53	3.39	0.50	5.0	187
% Déviation	1.2	3.2	1.6	4.4	3.8	1.8	4.1	5.6	3.8	6.5	4.8	0.1	4.2	16.3	5.7	0.3
BIR-1 (Basalte)																
Réplicat-1	0.6	1.9	0.43	2.47	1.16	0.58	1.98	0.45	2.68	0.67	1.87	0.26	1.77	0.33	0.7	14
Réplicat-2	0.6	1.8	0.42	2.39	1.13	0.57	1.92	0.44	2.64	0.66	1.83	0.26	1.74	0.33	0.7	14
Réplicat-3	0.6	1.9	0.43	2.43	1.14	0.56	1.94	0.43	2.64	0.65	1.79	0.25	1.72	0.32	0.7	14
Réplicat-4	0.6	1.9	0.42	2.40	1.17	0.57	1.92	0.44	2.67	0.66	1.79	0.25	1.73	0.32	0.7	14
valeur moyenne	0.6	1.9	0.4	2.4	1.2	0.6	1.9	0.4	2.7	0.7	1.8	0.26	1.7	0.3	0.7	14.1
Reproductibilité (%RSD ₂)	1.0	2.1	0.8	1.5	1.5	1.4	1.3	1.5	0.6	0.9	2.1	1.8	1.4	1.1	1.8	1.8
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	0.6	1.9	0.37	2.40	1.11	0.52	1.81	0.36	2.54	0.57	1.68	0.26	1.63	0.25	0.6	15
% Déviation	1.8	-1.5	14.5	1.2	3.4	9.8	7.4	21.8	4.5	15.4	8.2	0.5	6.7	31.7	16.6	-4.8
MAG-1 (Marine mud)																
Réplicat-1	40.9	86.4	9.71	36.95	7.07	1.41	6.07	0.94	5.06	1.03	2.75	0.38	2.56	0.44	3.5	121
Réplicat-2	40.7	84.3	9.76	36.63	7.04	1.40	6.01	0.92	4.99	1.03	2.70	0.38	2.52	0.43	3.5	119
valeur moyenne	40.8	85.4	9.7	36.8	7.1	1.4	6.0	0.9	5.0	1.0	2.7	0.38	2.5	0.4	3.5	120.1
Reproductibilité (%RSD ₂)	0.3	1.7	0.4	0.6	0.3	0.5	0.7	1.6	0.9	0.1	1.3	1.3	1.3	0.9	1.2	1.5

Tableau 5 – Concentrations en terres rares, Hf et Zr pour les standards mesurés dans le site 959 comparées aux valeurs publiées par Jochum *et al.* (2016) avec la reproductibilité analytique et le pourcentage de déviation.

Pour isoler en premier lieu les terres rares, les colonnes contenant la résine AG-50-X8 (3 ml) sont nettoyées avec de l'eau ultrapure (11 ml) et de l'HNO₃ 6M (19 ml).

Les colonnes sont ensuite conditionnées avec de l'HCl 4M (3 ml) et les échantillons sont chargés (900 µl) sur la résine et élués avec de l'HCl 4M (8 ml) et de l'HNO₃ 6M distillé 2 fois (2 ml). Enfin, les échantillons sont collectés dans de l'HNO₃ 6M distillé 2 fois (8 ml). Après la collecte des échantillons, les colonnes sont de nouveau rincées avec de l'HNO₃ 6M (16 ml) et de l'eau ultrapure (16 ml). Pour isoler le Nd, les solutions collectées à la sortie des premières colonnes sont évaporés durant une nuit à 75°C et les échantillons sont repris en HCl 0,25 M.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm*	Yb	Lu	Hf	Zr
BHVO-2 (Basalte)																
Réplicat-1	14.9	36.1	5.09	23.05	5.82	1.98	6.13	0.94	5.26	1.01	2.56	0.34	2.15	0.30	4.2	162
Réplicat-2	15.1	36.2	5.11	23.28	5.82	1.99	6.12	0.94	5.26	1.00	2.58	0.34	2.10	0.30	4.2	166
Réplicat-3	15.9	37.8	5.38	24.54	6.14	2.11	6.45	0.97	5.56	1.05	2.73	0.36	2.23	0.31	4.4	170
Réplicat-4	15.5	37.0	5.25	23.90	5.95	2.04	6.34	0.97	5.49	1.04	2.66	0.35	2.20	0.31	4.3	167
valeur moyenne	15.3	36.8	5.2	23.7	5.9	2.0	6.3	1.0	5.4	1.0	2.6	0.35	2.2	0.3	4.3	166.3
Reproductibilité (%RSD ₂)	2.7	2.2	2.6	2.8	2.6	2.9	2.6	2.0	2.9	2.4	2.9	2.7	2.7	2.0	2.5	2.1
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	15.2	37.5	5.34	24.27	6.02	2.04	6.21	0.94	5.28	0.99	2.51	0.33	1.99	0.28	4.5	171
% Déviation	0.9	-2.0	-2.5	-2.4	-1.5	-0.6	0.9	1.7	2.1	3.9	4.9	3.6	8.7	10.5	-4.4	-2.9
BCR-2 (Basalte)																
Réplicat-1	23.8	49.4	6.24	26.04	6.03	1.81	6.45	1.01	6.18	1.28	3.61	0.51	3.47	0.51	4.4	169
Réplicat-2	26.3	54.5	6.87	28.56	6.58	1.97	6.87	1.09	6.73	1.39	3.89	0.55	3.76	0.56	4.8	188
Réplicat-3	25.0	51.5	6.54	27.26	6.28	1.88	6.67	1.06	6.37	1.33	3.74	0.53	3.61	0.54	4.6	176
Réplicat-4	27.3	55.9	7.11	29.51	6.84	2.03	7.26	1.13	6.90	1.43	4.03	0.57	3.86	0.58	5.0	195
valeur moyenne	25.0	51.8	6.6	27.3	6.3	1.9	6.7	1.1	6.4	1.3	3.7	0.53	3.6	0.5	4.6	177.3
Reproductibilité (%RSD ₂)	4.8	5.0	4.8	4.6	4.4	4.3	3.2	3.8	4.3	4.2	3.7	3.9	4.0	4.6	4.1	5.4
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	25.1	53.1	6.83	28.26	6.55	1.99	6.81	1.08	6.42	1.31	3.67	0.53	3.39	0.50	5.0	187
% Déviation	-0.2	-2.5	-4.0	-3.4	-3.8	-5.1	-2.2	-2.2	0.1	1.5	2.0	-0.4	6.4	7.1	-7.1	-4.9
BIR-1 (Basalte)																
Réplicat-1	0.6	1.7	0.35	2.17	1.01	0.49	1.74	0.36	2.53	0.57	1.70	0.25	1.70	0.26	0.5	14
Réplicat-2	0.6	1.7	0.34	2.17	1.01	0.48	1.76	0.34	2.50	0.57	1.72	0.25	1.74	0.26	0.5	13
Réplicat-3	0.5	1.7	0.34	2.16	1.02	0.48	1.76	0.35	2.54	0.58	1.76	0.25	1.73	0.26	0.6	13
Réplicat-4	0.6	1.7	0.34	2.18	1.02	0.49	1.81	0.36	2.54	0.58	1.74	0.25	1.76	0.27	0.6	13
valeur moyenne	0.6	1.7	0.3	2.2	1.0	0.5	1.8	0.4	2.5	0.6	1.7	0.25	1.7	0.3	0.5	13.5
Reproductibilité (%RSD ₂)	1.4	1.6	1.5	0.5	0.7	0.8	1.8	1.9	0.6	0.5	1.6	1.4	1.4	1.0	1.5	3.9
Valeurs de référence (Jochum et al., 2016)	0.6	1.9	0.37	2.40	1.11	0.52	1.81	0.36	2.54	0.57	1.68	0.26	1.63	0.25	0.6	15
% Déviation	-10.7	-10.8	-8.3	-9.6	-8.9	-6.6	-2.3	-2.8	-0.6	0.8	2.9	-2.2	6.1	6.1	-6.1	-9.0
MAG-1 (Marine mud)																
Réplicat-1	45.4	92.4	10.42	38.21	7.35	1.45	6.42	0.95	5.35	1.05	2.86	0.41	2.79	0.41	3.4	128
Réplicat-2	45.6	93.9	10.45	38.80	7.44	1.47	6.42	0.97	5.36	1.07	2.93	0.42	2.84	0.42	3.5	128
valeur moyenne	45.5	93.1	10.4	38.5	7.4	1.5	6.4	1.0	5.4	1.1	2.9	0.41	2.8	0.4	3.4	128.0
Reproductibilité (%RSD ₂)	0.3	1.1	0.2	1.1	0.9	1.2	0.0	1.8	0.2	1.1	1.9	1.5	1.1	1.6	1.7	0.4

Tableau 6 – Concentrations en terres rares, Hf et Zr pour les standards mesurés dans le site 364 et 959 comparées aux valeurs publiées par Jochum *et al.* (2016) avec la reproductibilité analytique et le pourcentage de déviation.

Les colonnes contenant de la résine Ln-spec (1 ml) sont nettoyées avec de l'HCl 6M (6 ml) et de l'eau ultrapure (3 ml) puis conditionnées avec de l'HCl 0,25 M (2 ml).

Les échantillons sont chargés (200 µl) et élués avec le même acide (3,8 ml). Pour finir, le Nd est collecté dans des saviges propres dans de l'HCl 0,25M (3 ml) et les colonnes sont nettoyées avec de l'HCl 4M (6 ml) et de l'eau ultrapure (2 ml). Les solutions collectées à la sortie de ces deuxièmes colonnes sont évaporées et les échantillons sont repris en HNO₃ 2 % pour l'analyse isotopique.

Pour isoler les terres rares dans le protocole de l'Hf, les colonnes sont chargées avec de la

résine AG-1X-8 (1 ml) et nettoyées à l'eau ultrapure (6 ml) et avec une solution de HCl 6M + 1M HF (12 ml). Les échantillons sont quant à eux évaporés et repris avec de l'HF 4M (1,6 ml). Les colonnes sont ensuite conditionnées avec de l'HF 4M (6 ml) et les échantillons sont chargés et élués avec le même acide (12 ml). Enfin les terres rares sont collectées dans des saviglax propres avec de l'HCl 4M+ 1M HF (8 ml) et la résine est jetée. Les échantillons sont ensuite évaporés et repris avec de l' NH_3 concentré distillé 2 fois. Ces échantillons sont eux-mêmes laissés en distillation deux fois avant d'être évaporés et repris avec de l'HCl 2,2 M. Les colonnes de séparation de l'Hf qui sont constituées de résine Ln-spec (1 ml), sont nettoyées avec de l'eau ultrapure (6 ml) et de l'HCl 6M (12 ml) puis conditionnées avec de l'HCl 2,2 M (6 ml). Enfin, les échantillons sont chargés (400 μl) et élués avec de l'HCl 2,2M + 1% H_2O_2 (4,2 ml) puis de l'HCl 6M (15 ml). L'Hf est collecté dans des saviglax propres avec de l'HF 1M (7 ml). Les colonnes sont rincées avec de l'eau ultrapure (6 ml) et de l'HCl 6M (18 ml) avant d'être stockées. Les solutions sont évaporées et les échantillons repris avec une solution d' HNO_3 2 % + 1,5 mmol HF pour l'analyse isotopique.

Les mesures isotopiques de l'hafnium et du néodyme ont été effectuées sur un MC-ICP-MS Neptune Plus (Thermo Scientific) à l'ENS de Lyon (France), en utilisant une méthode de bracketing standard. Le biais de masse instrumental a été corrigé avec la loi exponentielle, en utilisant $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$ et $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,7325$.

Les compositions isotopiques en Hf ont été déterminées à l'aide d'une méthode de bracketing échantillons/standards, en analysant des solutions standards de JMC 475 ayant une concentration similaire à celle des échantillons analysés (tableau 7, figure 26 ; Blichert-Toft *et al.*, 1997). La reproductibilité externe a été calculée grâce aux répétitions de JMC 475. Les standards BHVO-2 et BCR-2 traités avec chaque série d'échantillons fournissent également un contrôle sur l'ensemble des analyses effectuées.

De la même façon, les compositions isotopiques en Nd ont été déterminées en analysant des solutions standard de JNdi-1 avec des concentrations comparables aux échantillons tous les deux ou trois échantillons (tableau 7, figure 27 ; Tanaka *et al.*, 2000) à l'aide d'une méthode de bracketing standard. La reproductibilité externe de la méthode a été calculée grâce aux répétitions de JNdi-1. Les standards BHVO-2 et BCR-2 traités avec chaque série d'échantillons fournissent également un contrôle sur l'ensemble des analyses effectuées.

Ces données sont reportées dans le tableau 7 avec les valeurs de références des compositions isotopiques en néodyme pour le BHVO-et le BCR-2 issues de Weis *et al.* (2006) et celle en hafnium pour le BHVO-2 issue de Weis *et al.* (2005).

	Néodyme	Hafnium
Valeurs de référence BHVO-2	0.512990 ± 0.000010	0.283096 ± 0.000020
Valeurs de référence BCR-2	0.512638 ± 0.000015	-
Site 356		
BHVO-2 (1)	0.512983 ± 0.000005	0.283104 ± 0.000006
BHVO-2 (2)	0.512991 ± 0.000005	0.283094 ± 0.000005
BHVO-2 (3)	0.512983 ± 0.000005	0.283100 ± 0.000005
BCR-2 (1)	0.512635 ± 0.000004	0.282870 ± 0.000005
BCR-2 (2)	0.512629 ± 0.000006	0.282868 ± 0.000005
BCR-2 (3)	0.512639 ± 0.000005	-
Jndi-1 moy. / JMC 475 moy.	0.512115 ± 0.000012	0.282163 ± 0.000007
Valeur moyenne des blancs (pg)	22	25
Site 1259		
BHVO-2 (1)	0.512986 ± 0.000005	0.283101 ± 0.000004
BHVO-2 (2)	0.512986 ± 0.000008	0.283115 ± 0.000005
BHVO-2 (3)	0.512979 ± 0.000005	0.283109 ± 0.000005
BCR-2 (1)	0.512645 ± 0.000005	0.282887 ± 0.000006
BCR-2 (2)	0.512645 ± 0.000005	0.282889 ± 0.000007
BCR-2 (3)	0.512641 ± 0.000005	-
Jndi-1 moy. / JMC 475 moy.	0.512115 ± 0.000007	0.282163 ± 0.000008
Valeur moyenne des blancs (pg)	6	10
Site 959		
BHVO-2 (1)	0.512989 ± 0.000005	0.283116 ± 0.000006
BHVO-2 (2)	0.512984 ± 0.000008	0.283108 ± 0.000007
BHVO-2 (3)	0.512985 ± 0.000005	0.283101 ± 0.000005
BCR-2 (1)	0.512631 ± 0.000005	0.282873 ± 0.000004
BCR-2 (2)	0.512636 ± 0.000005	0.282867 ± 0.000005
Jndi-1 moy. / JMC 475 moy.	0.512115 ± 0.000011	0.282163 ± 0.000016
Valeur moyenne des blancs (pg)	3	1
Site 364/959 tests		
BHVO-2 (1)	0.512991 ± 0.000005	0.283101 ± 0.000005
BHVO-2 (2)	0.512985 ± 0.000006	0.283102 ± 0.000008
BHVO-2 (3)	0.512997 ± 0.000005	0.283098 ± 0.000005
BCR-2 (1)	0.512643 ± 0.000006	0.282866 ± 0.000005
BCR-2 (2)	0.512638 ± 0.000006	0.282875 ± 0.000006
BCR-2 (3)	0.512645 ± 0.000006	0.282871 ± 0.000006
Jndi-1 moy. / JMC 475 moy.	0.512115 ± 0.000010	0.282163 ± 0.000013
Valeur moyenne des blancs (pg)	6	10

Tableau 7 – Valeurs des standards de BHVO-2, de BCR-2, moyennes des blancs et moyennes de Jndi-1 et JMC 475 mesurées par isotopie dans chaque séquence d'analyse.

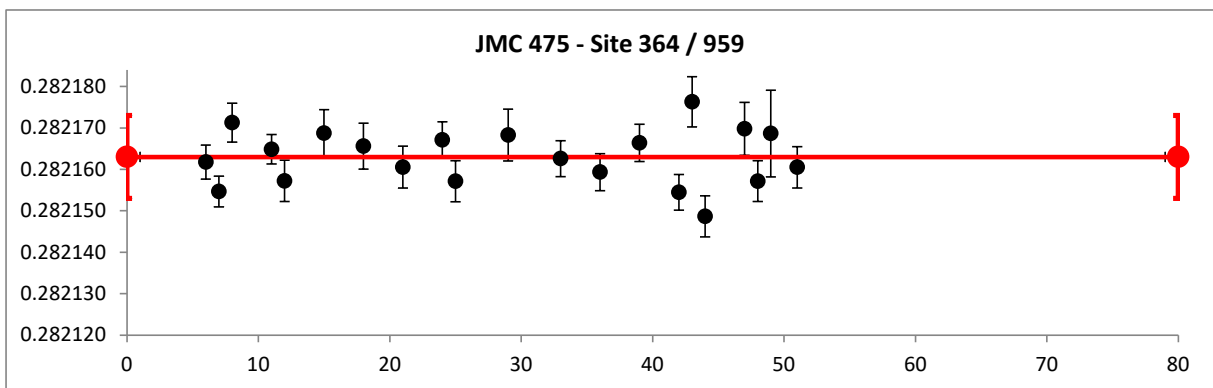
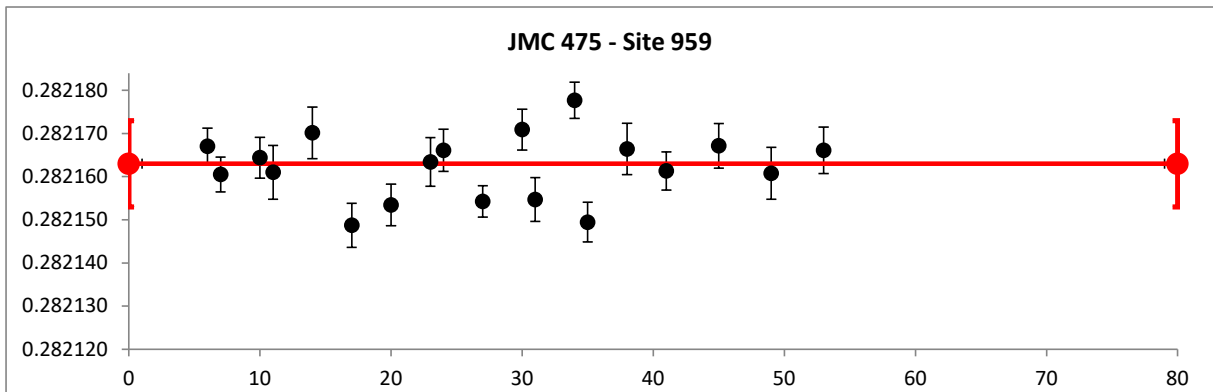
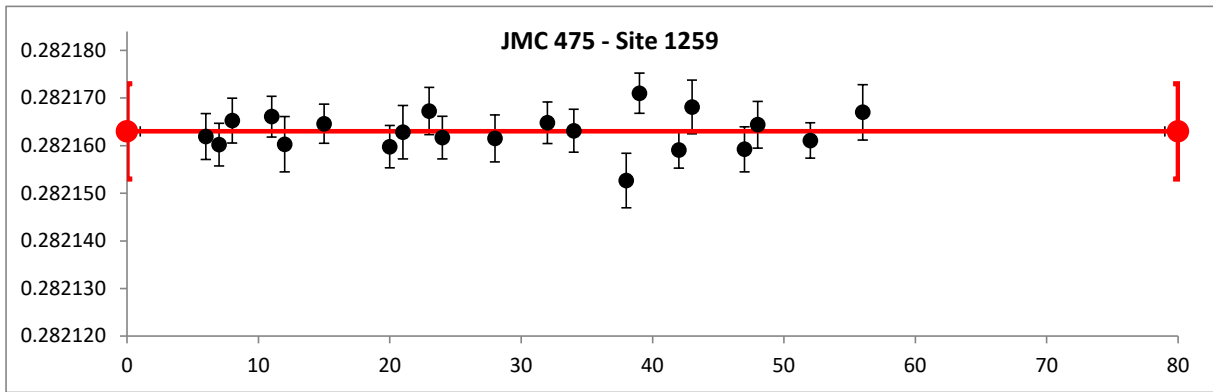
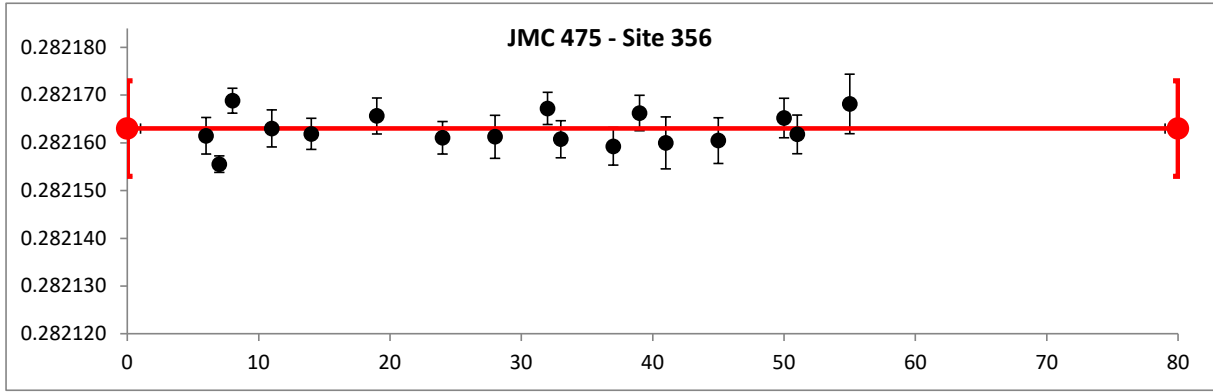


Figure 26 – Suivi du standard JMC 475 au cours des quatre séquences d’analyses.

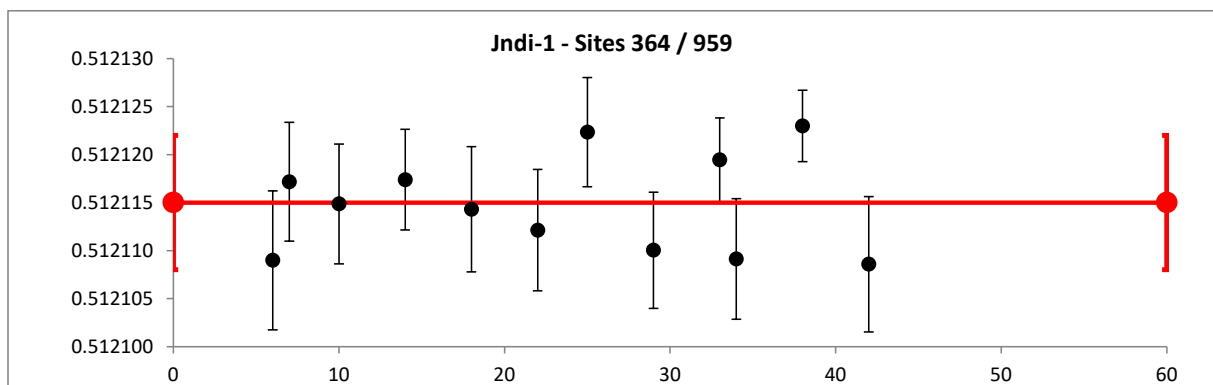
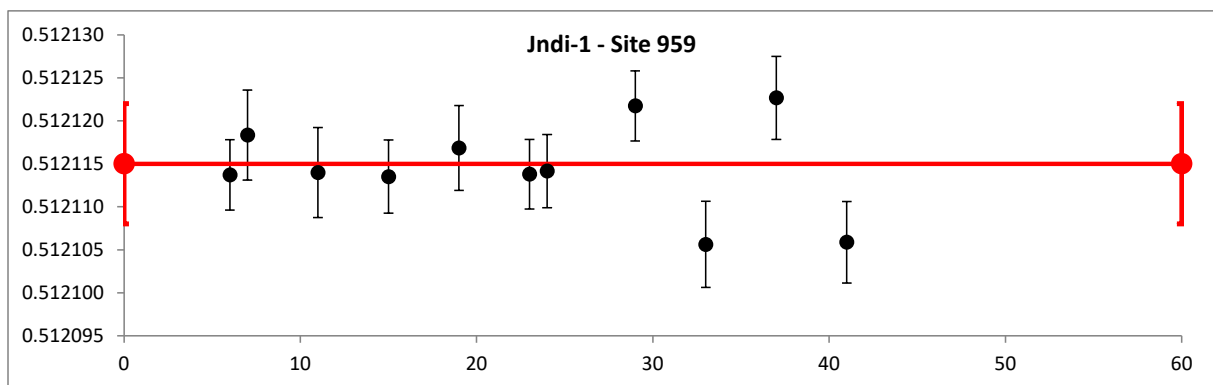
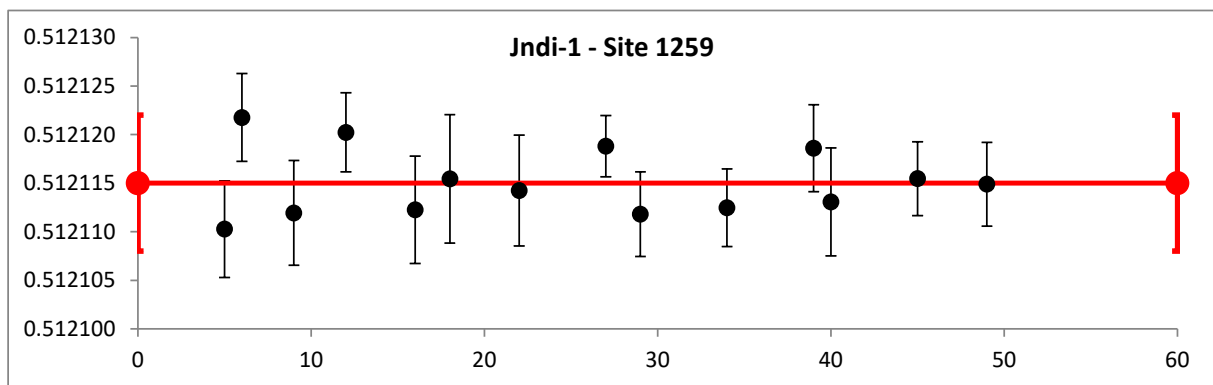
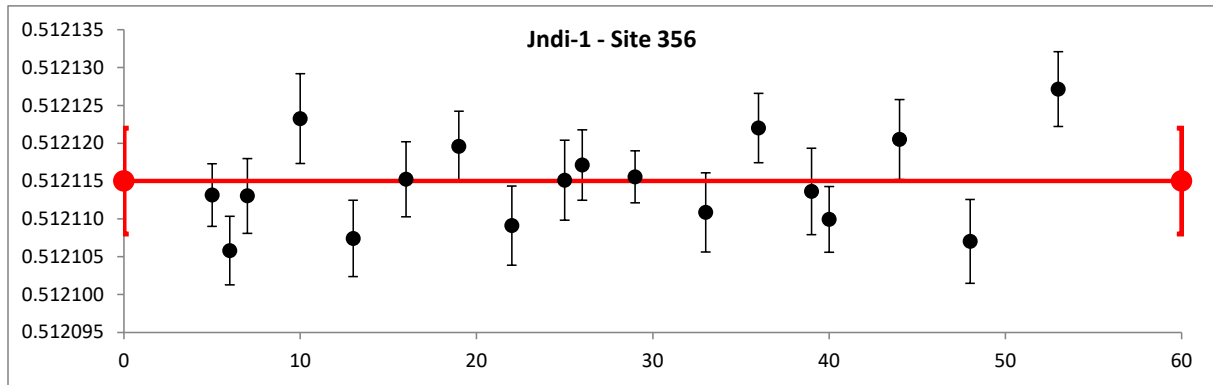


Figure 27 – Suivi du standard Jndi-1 a cours des quatre séquences d'analyses.

Synthèse du chapitre 2

. Trois forages IODP contenant des sédiments du Crétacé supérieur ont été choisis le long des marges sud-américaine et africaine.

. L'altération chimique peut être favorisée par une intensification de l'érosion mécanique, notamment en contexte tectonique actif, jusqu'à un seuil pour lequel une érosion mécanique trop intense ne permet plus d'altérer les roches.

. La minéralogie de la roche totale a été utilisée comme traceur de détritisme, de productivité primaire ou encore des conditions post-dépôt.

. Les différentes conditions de formation des minéraux argileux permettent de les utiliser comme traceur des conditions d'hydrolyse et de l'érosion mécanique. Les minéraux argileux primaires (illite, chlorite) sont favorisés par des climats secs ou des périodes d'érosion mécanique intensifiées, notamment en contexte tectonique actif. Les minéraux argileux secondaires comme la smectite, la palygorskite et la kaolinite tracent les variations d'hydrolyse.

. En géochimie, la composition isotopique du Nd est considérée comme un traceur de sources des sédiments car que les produits d'altérations conservent la signature isotopique en néodyme de la roche mère.

. Dans fraction fine des sédiments, une forme plate du spectre des terres rares permettra de caractériser la fraction argileuse tandis qu'un enrichissement en HREE et une anomalie négative en Ce tracera une potentielle influence de l'eau de mer.

. L'index d'altération chimique (CIA) sera utilisé comme traceur de l'altération chimique des continents complémentaire alors que le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}}$, traceurs local de l'altération chimique sur les continents ser privilégié.

. La combinaison des traceurs minéralogiques et géochimiques permet de reconstruire l'évolution de l'érosion et de l'altération chimique des marges étudiées au cours du temps en réponse aux événements tectoniques et aux changements climatiques.

Chapitre 3

Evolution de l'altération sur la marge sud-est du Brésil - Site 356

1. Objectifs et principaux résultats

Dans le contexte du refroidissement du climat au Crétacé supérieur et des diminutions des taux de CO₂ dont les causes sont encore débattues (Royer, 2010 ; Friedrich *et al.*, 2012), le rôle des soulèvements tectoniques comme pompes à CO₂ atmosphérique est encore peu étudié.

La phase majeure de soulèvement de la marge est de l'Amérique du Sud et son impact potentiel sur la diminution des taux de CO₂ atmosphérique et des températures au Crétacé supérieur n'a cependant pas encore été exploré.

Dans ce chapitre, les liens entre tectonique, altération et climat au niveau de la marge sud-est du Brésil sont explorés grâce à l'application du nouveau traceur d'altération $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$. L'association de ce nouveau traceur à l'étude minéralogique de la roche totale, des argiles et à la mesure des concentrations en éléments majeurs et traces a pour objectif de reconstruire les variations de l'altération chimique des silicates sur la marge sud-est du Brésil, en réponse au soulèvement de l'Amérique du Sud au Crétacé supérieur. Ces analyses ont été appliquées aux sédiments du site DSDP 356 foré au large du Brésil. Ce site se situe sur la bordure sud-est du plateau de São Paulo, proche du bassin de Santos (Perch-Nielsen *et al.*, 1977). Au Crétacé supérieur, la marge sud-est brésilienne se situait dans une ceinture climatique aride (Hay et Floegel, 2012). Ce site a été choisi en premier lieu car il présentait le meilleur calage biostratigraphique et qu'il se situait face à une marge ayant subi un soulèvement très important au Crétacé supérieur, ayant généré de forts taux de dénudation et un relief important (Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016). Il était donc susceptible d'enregistrer le pulse tectonique et les variations de l'altération chimique.

Les nouvelles données minéralogiques et géochimiques ((I+C)/S, (Q+FK)/Clay et Ti/Al) ont permis de mettre en évidence une période d'érosion mécanique accrue au cours de l'intervalle Turonien-Santonien, associée à des apports détritiques plus importants sur la marge sud-est brésilienne. Cette érosion intensifiée semble donc liée au soulèvement de la marge brésilienne et indiquerait un pulse tectonique entre 92 Ma et 84 Ma, affinant ainsi l'intervalle suggéré par les données AFTA.

En réponse au pulse tectonique, la source des sédiments change et l' $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ diminue au cours du Santonien et du Campanien, passant de valeurs d'environ -8 unités- ϵ au cours du Turonien-Coniacien à des valeurs moins radiogéniques autour de -11 unités- ϵ dans le Maastrichtien. La composition isotopique en Nd de la fraction argileuse est issue d'un mélange des différentes sources présentes sur le continent. Au cours du Turonien-Coniacien, la contribution des sources radiogéniques du bassin de Paraná et de la province basaltique de Paraná-Etendeka est plus importante. La diminution observée des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ à partir du Santonien met en évidence un changement de provenance des sédiments, marqué par une contribution décroissante des sources sédimentaires radiogéniques mentionnées ci-dessus et un afflux plus important du socle Archéen-Paléoproterozoïque peu radiogénique.

La minéralogie des argiles montre une dominance de la smectite dans la fraction détritique fine, caractéristique des assemblages argileux des sédiments marins au Crétacé supérieur.

L'évolution des minéraux est illustrée par une diminution marquée du rapport palygorskite/illite qui est interprété comme la transition entre des conditions semi-arides et des conditions plus hydrolysantes tout au long de l'intervalle Turonien à Maastrichtien, avec une accélération pendant le Campanien. Cette évolution est cohérente avec l'augmentation des proportions de smectites dans les assemblages argileux et l'apparition progressive de la kaolinite à la fin du Maastrichtien.

En cohérence avec cette augmentation de l'hydrolyse, le $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ enregistre une augmentation de l'altération chimique des silicates dans le sud-est du Brésil, entre ~85 et 70 Ma. Le CIA, qui augmente en parallèle conforte cette interprétation.

La combinaison des données minéralogiques, du CIA et des données isotopiques Hf-Nd trace l'existence d'un climat semi-aride au cours de l'intervalle Turonien-Santonien, au cours duquel la désagrégation physique des roches était maximale en réponse au soulèvement de la marge brésilienne. A partir de la fin du Santonien, la mise en place d'un climat orographique a ensuite permis l'apparition de conditions localement plus hydrolysantes, favorisant ainsi l'altération chimique. Cette augmentation de l'altération chimique des silicates est concomitante de l'accélération du refroidissement global du climat enregistré au Campanien.

Le soulèvement de la marge brésilienne pourrait donc, en changeant les conditions climatiques locales, avoir contribué au refroidissement du Crétacé supérieur à travers l'intensification de l'altération chimique des silicates qui a pu jouer comme pompe à CO_2 .

2. Article 1 : Hafnium-neodymium isotope evidence for enhanced weathering and uplift-climate interactions during the Late Cretaceous

Pauline Coarentin^{1*}, Emmanuelle Pucéat¹, Pierre Pellenard¹, Nicolas Freslon^{1,2},
Michel Guiraud¹, Justine Blondet¹, Thierry Adatte³, Germain Bayon⁴

¹Biogéosciences, UMR 6282 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 21000 Dijon, France

²ISTO - Université d'Orléans, CNRS, BRGM, UMR 7327, F-45071, Orléans, France

³Institute of Earth Sciences, Géopolis, University of Lausanne, Lausanne, Switzerland

⁴IFREMER, Unité de Recherche Géosciences Marines, F-29280 Plouzané, France

*Corresponding author : pauline.coarentin@u-bourgogne.fr, Biogéosciences, UMR 6282 CNRS,
Université Bourgogne Franche-Comté, 6 bvd Gabriel, 21000 Dijon, France.

Publié dans *Chemical Geology* 591, 5 Mars 2022, 12074, <https://doi.org/10.1016/j.chem-geo.2022.120724>):

Highlights

- First use of paired Hf-Nd isotopes to constrain continental weathering in deep-time
- Enhanced chemical weathering followed the South American margin uplift.
- Rain shadow effect linked to uplift favored chemical weathering and CO₂ consumption.
- Tectonic uplift contributed to the late Cretaceous cooling.
- Enhanced continental weathering contributed to last greenhouse-to-icehouse transition.

Abstract

The processes initiating the first cooling step of the last greenhouse-to-icehouse transition, from 90 million years ago (Ma) onward still remain enigmatic. While the combination of mountain uplift and continental weathering has been proposed as a major sink for atmospheric CO₂ and a climate driver over geological timescales, this hypothesis is much debated and its potential importance in triggering the late Cretaceous global cooling is yet to be explored. In this work, we combined clay mineralogy, trace and major element concentrations, and a new proxy of silicate weathering intensity based on Nd and Hf isotopes ($\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$) to explore the potential links between the uplift of the Brazilian margin, silicate weathering and climate evolution during the late Cretaceous. Our new $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ proxy data suggest - for the first time - that marked increase of silicate weathering intensity occurred in southeast Brazil during the late Cretaceous, from ~ 85 to 70 Ma, related to the tectonic uplift affecting the eastern South American margin at that time. Combined with clay mineralogical analyses, our Hf-Nd isotope data further suggests the existence of a relatively arid local climate during the Turonian-Santonian interval, during which physical disaggregation of rocks most likely prevailed, accompanying the uplift

of the Brazilian margin. From the Santonian, we propose that the exposure of new high-elevation regions favoured instead locally enhanced precipitations and more hydrolysing conditions, thereby promoting chemical weathering and atmospheric CO₂ drawdown. Altogether, our multi-proxy investigation suggests that the uplift of the Brazilian margin could have contributed to the late Cretaceous cooling, potentially playing a key role in the onset of the last greenhouse-to-icehouse transition.

Keywords: Paleoclimate – Tectonic-climate interaction – Isotope geochemistry – Clay mineralogy – Brazilian margin.

2.1. Introduction

The late Cretaceous period experienced a pronounced long-term cooling marking the very first step of the last greenhouse to icehouse transition, which culminated at the Eocene/Oligocene boundary (ca. 33 Ma) with the onset of icehouse climate conditions (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017). Understanding the processes that drove global cooling at that time is fundamental as they may still contribute to maintain our modern climate into this mode. The late Cretaceous long-term cooling was accompanied by a decrease in atmospheric CO₂ levels (*p*CO₂), hence implying a close connection with the long-term carbon cycle (Royer, 2010). Over million-year timescales, the global carbon cycle is governed by atmospheric CO₂ inputs from mid-ocean ridges, large igneous provinces (LIPs) and continental arc volcanic activity, and CO₂ consumption related to continental silicate weathering and preservation of organic matter (Bernier *et al.*, 1983 ; McKenzie *et al.*, 2016). While a reduction in mantle CO₂ outgassing likely contributed to the observed *p*CO₂ decrease during this period (McKenzie *et al.*, 2016), the occurrence of a major uplift phase in South America at that time, extending from Guyana to southern Brazil (McConnell, 1968 ; Harmann *et al.*, 1998 ; Gallagher & Brown, 1999), suggests that continental weathering could have played a role in the late Cretaceous *p*CO₂ decrease and climate cooling.

Over the last decades, the potential role of orogenesis on climate has been repeatedly pointed out, as mountain uplift typically promotes mechanical erosion and high chemical dissolution rates (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet & Mudd, 2009). During the late Cretaceous, a major exhumation phase of the southeast American margin occurred (Gallagher & Brown, 1999 ; Franco-Magalhaes *et al.*, 2010 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016). This major tectonic event was subsequently followed by intense erosional processes, as inferred from apatite fission track data, which suggest erosion of up to 3 km of crust in Brazil (Gallagher & Brown, 1999 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016) and the accumulation of thick sediment deposits on adjacent continental margins (Modica & Brush, 2004 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016). Extensive mountain building at that time was most likely associated with enhanced continental chemical weathering of uplifted rocks, which could have driven active CO₂ consumption contributing to the late Cretaceous cooling. Yet this hypothesis has never been investigated so far.

Several isotopic proxies have been used to reconstruct the long-term evolution of silicate weathering, such as Sr, Os, Ca, or Li isotopes, using both carbonate record of ancient seawater chemistry and detrital sediments (Raymo *et al.*, 1988 ; Derry & France-Lanord, 1996 ; Peucker-Ehrenbrinck & Ravizza, 2000). While providing interesting constraints on past weathering conditions, these proxies are also crucially dependent of additional processes, such as post-depositional alteration or various source effects, which complicate their use to track past changes in continental weathering (Raymo *et al.*, 1988 ; Derry & France-Lanord, 1996). In addition, the residence time of these elements in seawater is much higher than the oceanic mixing time, meaning that they display a homogeneous isotopic composition in the ocean, thereby preventing one to determine the region experiencing major chemical weathering changes at that time. Identifying the specific areas subject to major chemical weathering changes is however crucial for our understanding of the climate-tectonic links as it allows to explore the response of continental weathering to particular tectonic events occurring within different climatic belts.

In this study, we explored the potential links between tectonics, weathering and climate during the late Cretaceous using a new proxy for continental silicate weathering based on coupled measurements of hafnium and neodymium radiogenic isotopes in the clay-size fractions of fine-grained detrital sediments (Bayon *et al.*, 2016). This new approach, complemented by clay mineral and elemental analyses, was applied here to sediments recovered from DSDP Site 356 offshore the Brazilian margin, with the aim to reconstruct the response of continental chemical weathering to the late Cretaceous uplift of the South American margin.

2.2. Setting

The southeastern Brazilian margin (Fig. 1.A ; Fig. 1.B) is composed of the offshore Campos, Santos and Pelotas sedimentary basins, in addition to a narrow coastal plain that is bordered by the high-elevation regions of the Serra do Mar and the Serra da Mantiqueira (Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016 ; Fig. 1.B). The studied DSDP site 356 is located on the southeast border of the São Paulo Plateau, close to the Santos Basin (Perch-Nielsen *et al.*, 1977 ; Kumar *et al.*, 1979 ; Fig. 1.B).

During the late Cretaceous, Site 356 is thought to have been located within an arid climatic zone at 30°S (Basilici *et al.*, 2009 ; Hay *et al.*, 2012 ; Fig. 1.A). Studied samples were collected in fine sediments (mudstone or marly chalk) along three lithostratigraphical units (Fig. 2 ; Supplementary Table 1): (1) the Turonian/Coniacian, composed of clay-pebble conglomerate interbedded with mudstones, (2) the Santonian to mid-Maastrichtian, composed of marly-calcareous chinks and (3) the end of the Maastrichtian characterized by nannofossil-and foraminifer-rich marly-chalk. These sediments were deposited on an offshore margin at a paleodepth estimated at about 1000 m or less (Perch-Nielsen *et al.*, 1977), under direct influence of terrigenous inputs from the adjacent continental margin (Gallagher & Brown, 1999 ; Kumar & Gambôa, 1979).

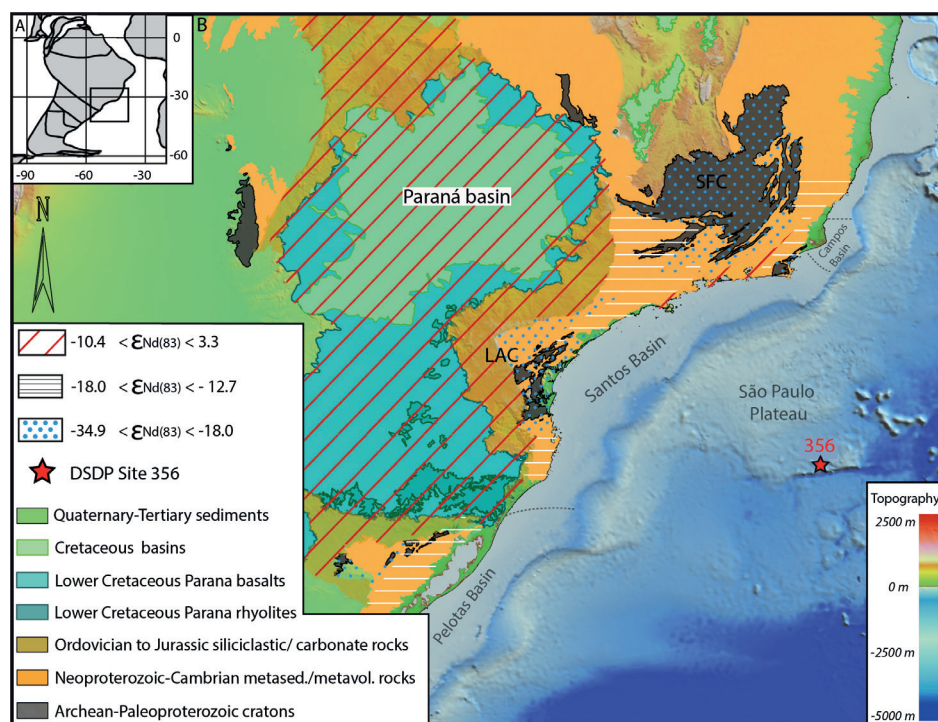


Figure 1 – A. Palaeogeographic map of the South American continent for the Campanian (80 Ma, modified from Hay *et al.*, 1999) showing the studied zone. B. Map of the southeastern Brazilian margin with the compiled $\epsilon_{Nd(t)}$ values from the literature and calculated at 83 Ma (Supplementary Table 2). Abbreviations : SFC = São Francisco Craton, LAC = Luis Alves Craton.

The sediment source regions include an 1) Archean basement mostly exposed north of Site 356 (São Francisco Craton) and in the Luis Alves Craton, both mainly composed of granitoids, 2) Neoproterozoic basement composing the main part of the coast and 3) various Phanerozoic siliciclastic and carbonaceous rocks from the inland Paraná Basin and the Paraná-Etendeka basaltic province (~130 Ma) (Franco-Magalhaes *et al.*, 2010 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016 ; Fig. 1.B ; Supplementary Table 2). Metasedimentary and metavolcanic rocks, composed among others of granitoids, orthogneisses, metapelites or migmatites, form the units from the Archean to the Cambrian (Franco-Magalhaes *et al.*, 2010 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016 ; the detailed lithology is provided in Supplementary Table 2).

2.3. Material and Methods

A total of 142 samples from Site 356 were analysed, spanning a period from the late Turonian (93.26 Ma) to the early Paleogene (65.98 Ma). The age model is based on Kochhann *et al.* (2014) and Gradstein *et al.* (2012).

2.3.1. Mineralogical analyses

X-ray diffraction (XRD) measurements for bulk sediment and clay (<2 μ m) mineralogy were performed using a Bruker Endeavor D4 diffractometer equipped with a Lynxeye detector, CuK α radiations and Ni filter, under 40 kV voltage and 25 mA intensity, at the Biogeosciences Laboratory (University of Burgundy, France).

The clay fraction was isolated and XRD analyses performed using three treatments as recommended by Moore & Reynolds (1997). Mineral phases were identified and quantified with the software MacDiff 4.2.5 using respectively the position of mean diffraction peaks and area of their main diffraction peak. Estimated proportions of clay mineral were performed on ethylene glycol solvated preparations using their main diffraction (d001) peak. The palygorskite/illite ratio (P/I) and the (illite+chlorite)/smectite ratio ((I+C)/S) are calculated using the main diffraction peak area of each mineral. Replicate analyses of samples and the internal procedure of quantification using MacDiff on mixtures of clay minerals in known proportions allow to estimate the uncertainty of the relative proportions of the clay minerals as 5%.

The clay fraction < 2µm of 4 samples was dispersed in distilled water and butylamine solution and then deposited on a carbon formvar Cu grid for Transmission electron microscopy (TEM) observations. Images of clay particles were performed using a JEOL JEM 2100F at the ARCEN analysis centre of the Université de Bourgogne equipped with a Bruker XFlash Detector 5030 spectrometer for EDX chemical analyses.

2.3.2. Geochemical analyses

Hf-Nd isotopes

A total of 21 samples (4 mudstone samples from Turonian/Coniacian and 17 marly - chalk samples from Coniacian to Maastrichtian) were selected for geochemical analyses. After grinding, about 1.5 g of bulk samples were treated with a sequential leaching procedure that successively remove carbonates (with 10% v/v acetic acid (AA) ; overnight), Fe-Mn oxyhydroxide phases (with 0.05 M hydroxylamine hydrochloride solution (HH) in 15 % AA ; 6 h) and organic matter (with 5% H₂O₂ ; overnight), derived from Bayon *et al.* (2002). The clay fraction (< 2 µm) was then isolate after decantation of the suspension during 95 min following Stokes law. A second round of sequential leaching was further applied to isolated clay fractions, in order to achieve quantitative removal of both Fe-Mn oxy-hydroxides and organic matter.

Clay-size samples and 5 certified reference materials from the United States Geological Survey (BCR-1, BCR-2, BIR-1, MAG-1, BHVO-2) were digested by alkaline fusion following the protocol of Bayon *et al.* (2009b). About 75 mg of dried powdered clays were placed into a glassy carbon crucible, together with a Tm spike (a known weight around 50 ng which is used as an internal standard for the trace elements quantification according to the method developed by Barrat *et al.*, 1996) and digested with Na₂O₂ (1.2 g) and NaOH (0.6 g) within a muffle furnace at 650°C for 12 min. Subsequent addition of ultrapure water to the resulting melt resulted in co-precipitation of Fe hydroxides. After centrifugation, all co-precipitated Fe hydroxides (containing reactive trace elements such as rare earth elements and hafnium) were dissolved with 3 ml HCl 4M and stored for subsequent analyses (i.e. called mother solutions thereafter).

Trace element concentrations (i.e. REE, Hf and Zr) were determined in samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on a Thermo Scientific X-Series II at the Pole Spectrométrie Ocean (Brest, France). Measurements were performed on 2% HNO₃ solu-

tions prepared from an aliquot of the mother solutions with a total dilution factor of about 3000, following the procedure of Barrat *et al.* (1996). Details about measured elemental masses, poly-atomic interference corrections and the quantification method are available in Freslon *et al.* (2011). External reproducibility and accuracy were estimated by analysing 2 to 4 replicates of 5 certified reference materials from the United States Geological Survey (BCR-1, BCR-2, BIR-1, MAG-1, BHVO-2), presented in supplementary material Table 3. Analytical reproducibility was better than 3% for all elements. Deviations to the reference values for BHVO-2, BCR-1, BCR-2 and BIR-1 (Jochum *et al.*, 2016) were always < 6% RSD.

Purified hafnium and neodymium fractions were isolated from mother solutions by conventional ion chromatography using columns packed with AG-1X-8 resin for Hf and AG-50-X8 resin for Nd to isolate REE, then using Ln spec resin for both Hf and Nd, following the protocol described in Chu *et al.* (2002) and Bayon *et al.* (2012). Hafnium and neodymium isotopic measurements were performed on a MC-ICP-MS Neptune Plus (Thermo Scientific) at the ENS of Lyon (France), using a sample-standard bracketing method. The instrumental mass bias were corrected with the exponential law, using $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ and $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$. Nd and Hf procedural blanks were respectively better than 22 pg and 25 pg.

Hf isotopic compositions were determined using a sample-standard bracketing method, analysing JMC 475 standard solutions having similar concentration than analysed samples. Mass-bias corrected values for $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ were normalized to a JMC 475 value of 0.282163 (Blichert-Toft *et al.*, 1997). Repeated analyses of bracketed JMC 475 standard during the analytical session gave a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282163 ± 0.000007 (2 s.d., n = 17, 30, ppb solution), corresponding to an external reproducibility of $\pm 0.25\epsilon$ (2 s.d.). The overall analytical reproducibility and accuracy of the method was estimated by 3 replicates of the BHVO-2 reference material, which gave a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ value of 0.283099 ± 0.000005 (2 s.d., n = 3), in agreement with the reference values of 0.283096 ± 0.000020 (Weis *et al.*, 2005). The data are expressed with the standard epsilon notation $\epsilon_{\text{Hf}(t)} = [((^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{sample}} / (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}}) - 1] * 10^4$, corrected for the radioactive decay of ^{176}Lu to ^{177}Hf using the Hf and Lu concentrations measured for each sample ($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = \text{Lu}/\text{Hf} * 0.1424$), the absolute age (t) calculated for each sample based on the age model of Kochhann *et al.* (2014) and the timescale of Gradstein *et al.* (2012), and the ^{176}Lu radioactive decay constant λ ($1.867 \times 10^{-11} \text{ an}^{-1}$; Söderlund *et al.*, 2004). The CHUR (CHondritic Uniform Reservoir) $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio was corrected using a present-day value of 0.282785 and a $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.0336 (Bouvier *et al.*, 2008).

Nd isotopic compositions were determined by analysing JNdi-1 standard solutions with comparable concentrations every two or three samples. Mass-bias corrected values for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ were normalized to a JNdi-1 value of 0.512115 (Tanaka *et al.*, 2000) using a sample-standard bracketing method. Analyses of the bracketed JNdi-1 standard during the analytical session gave a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.512115 ± 0.000012 (2 s.d., n = 18, 50 ppb solution), corresponding to an external reproductibility of $\pm 0.23\epsilon$ (2 s.d.). Analyses of BHVO-2 and BCR-2 reference materials gave a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ value of 0.512986 ± 0.000005 (2 s.d., n = 3), close to the published

values of 0.512990 ± 0.000010 (Weis *et al.*, 2006), and of 0.512634 ± 0.000005 (2 s.d., $n = 3$), close to the published values of 0.512638 ± 0.000015 (Weis *et al.*, 2006), respectively. The data are reported in the standard epsilon notation $\epsilon_{Nd(t)} = [((^{143}Nd/^{144}Nd)_{sample}/(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}) - 1] * 10^4$, corrected for the radioactive decay of ^{147}Sm to ^{143}Nd based on the Nd and Sm concentrations measured for each sample ($^{147}Sm/^{144}Nd = Sm/Nd * 0.6049$), the absolute age (t) calculated for each sample and the ^{147}Sm radioactive decay constant λ ($6.54 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$; Lugmair & Marti, 1977). The CHUR (CHondritic Uniform Reservoir) $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratio were also corrected using a present-day value of 0.512630 and a $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratio of 0.1960 (Bouvier *et al.*, 2008).

Major elements concentrations analyses and CIA

Whole-rock major element abundances (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Cr_2O_3 , P_2O_5 and NiO) were determined by X-ray fluorescence (XRF) at the University of Lausanne, using a wavelength-dispersive PANalytical AxiosmAX spectrometer fitted with a 4 kW Rh X-ray tube. The analyses were performed on fused disks prepared from 1.2 g of calcined sample powder mixed with Lithium-Tetraborat (1:5 mixture). The XRF calibrations are based on 21 international silicate rock reference materials. The data are reported on a loss of ignition (LOI)-free basis (Supplementary Table 1). The limits of detection depend on the element concerned but are in the range 20 to 80 ppm for major elements.

The CIA ($Al_2O_3/[Al_2O_3 + Na_2O + CaO^* + K_2O]$) x 100, where CaO^* represents the amount of CaO in the silicate fraction of the sediments is used as a proxy of chemical weathering intensity and is generally interpreted as the extent to which feldspar, which contains relatively mobile Ca, Na and K, has been transformed into Al-rich clay minerals (Nesbitt & Young, 1982).

Because our sample are carbonate-rich (in the 29-62 % range, except for one samples (40r2w110) that yield 0.35 %), detrital CaO contents were estimated using the method of McLennan (1993), which consists in replacing CaO^* by Na_2O .

2.4. Results and Discussion

2.4.1. Tectonic pulse during the Turonian to Santonian favouring enhanced mechanical erosion

The large tectonic uplift that affected the eastern South American margin during the late Cretaceous, and gave birth to the Serra do Mar and the Serra da Mantiquera, occurred during the 92 to 70 Ma time interval (Gallagher & Brown, 1999 ; Franco-Magalhaes *et al.*, 2010 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016). Following uplift, enhanced mechanical erosion typically results in the export of coarser siliciclastic material (feldspar, micas and quartz), primary clay minerals (e.g. illite, chlorite, cf. Chamley, 1989) and heavy accessory minerals (e.g. ilmenite, rutile) that influence bulk sediment geochemical signatures, such as the Ti/Al ratio. Heavy accessory minerals tend to be enriched in Ti, and the Ti/Al ratio is thus classically used as an indicator of enhanced physical erosion, reflecting the increasing contribution of coarse-grained detrital particles in the sediment deposited at margins (e.g. Zabel *et al.*, 1999 ; Chen *et al.*, 2013 ; Fantasia

et al., 2019 ; Fig. 3). Therefore, these mineralogical and geochemical proxies can be used here to help refining the timing of the tectonic pulse affecting the southeastern Brazilian margin. Illite (I) and chlorite (C) are considered as primary clay minerals resulting from mechanical erosion of igneous and old sedimentary rocks, associated to limited chemical weathering, such as what is commonly observed under dry climate conditions and/or in active tectonic settings where minerals are removed too fast from source rock regions (Chamley, 1989). By contrast, smectites (S) are formed in soils by more intense chemical weathering of silicate minerals (bisiialitisation), under semi-arid or temperate-humid climate (Chamley, 1989 ; Ruffel *et al.*, 2002). Thus, a tectonic uplift episode is expected to result in an increase in the proportion of primary clay minerals in the clay assemblages transported and deposited offshore, reflected by high (I+C)/S ratio (Fig. 3). To a first approximation, this ratio can thus be used to infer the intensity of erosion following uplift.

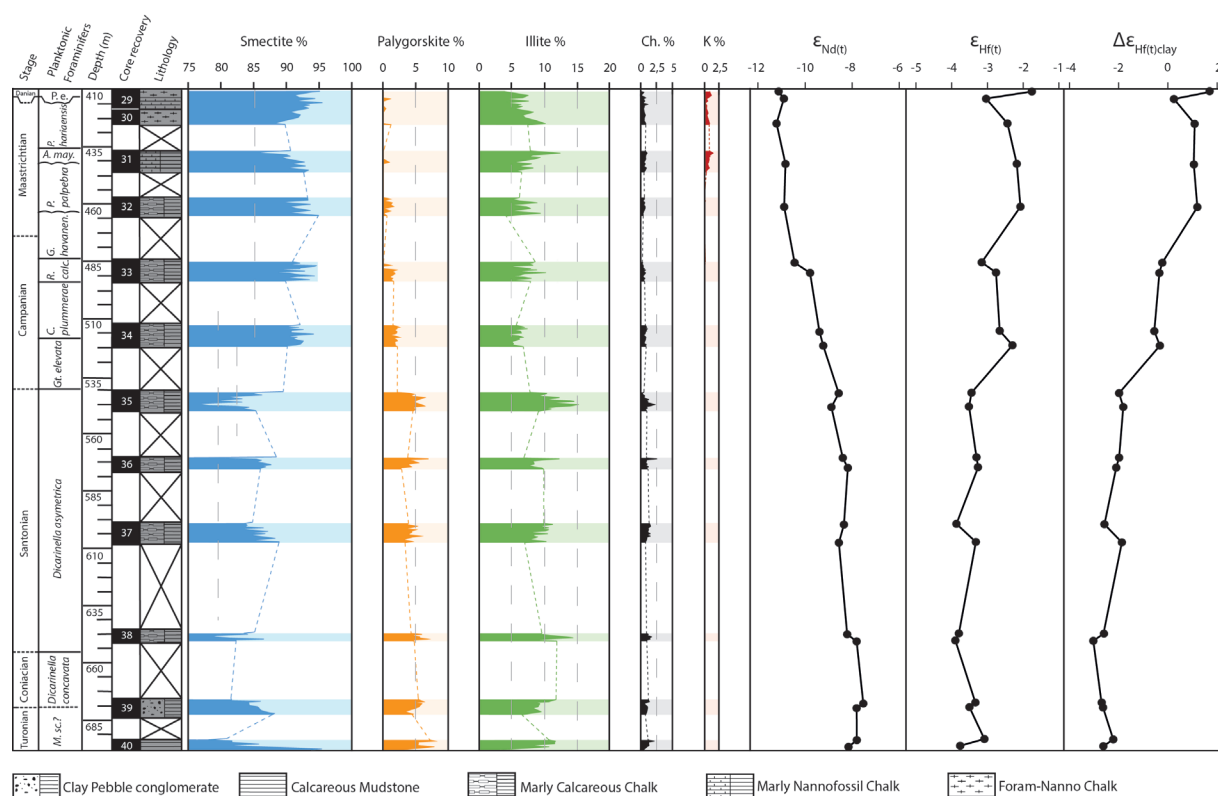


Figure 2 – Lithology, biostratigraphy, clay mineralogy, $\epsilon_{Nd(t)}$, $\epsilon_{Hf(t)}$ and $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ of the Site DSDP 356. Abbreviations : *P.e.* = *Parvularugoglobigerina eugubina* ; *P. hariaensis* = *Pseudoguembelina hariaensis* ; *A. may.* = *Abathomphalus mayaroensis* ; *P. palpebra* = *Pseudoguembelina palpebra* ; *G. havavanen.* = *Globotruncanella havanensis* ; *R. calc.* = *Radotruncana calcarata* ; *C. plummerae* = *Contusotruncana plummerae* ; *Gt. Elevata* = *Globotruncanita elevata* ; *M. sc.* = *Marginotruncana schneegansi*.

In agreement with previous study (Robert, 1981 ; Zimmerman *et al.*, 1977), the clay mineral assemblage at Site 356 is mainly composed of smectite (76 to 95% of the assemblage), followed by illite (up to 15%), palygorskite (up to 8%), and traces of chlorite and kaolinite (Fig. 2 ; Supplementary Table 1). The overabundance of smectite is a common feature of upper Cretaceous marine sediments, which was shown to be mainly of terrigenous origin (Robert, 1981 ; Chamley, 1989).

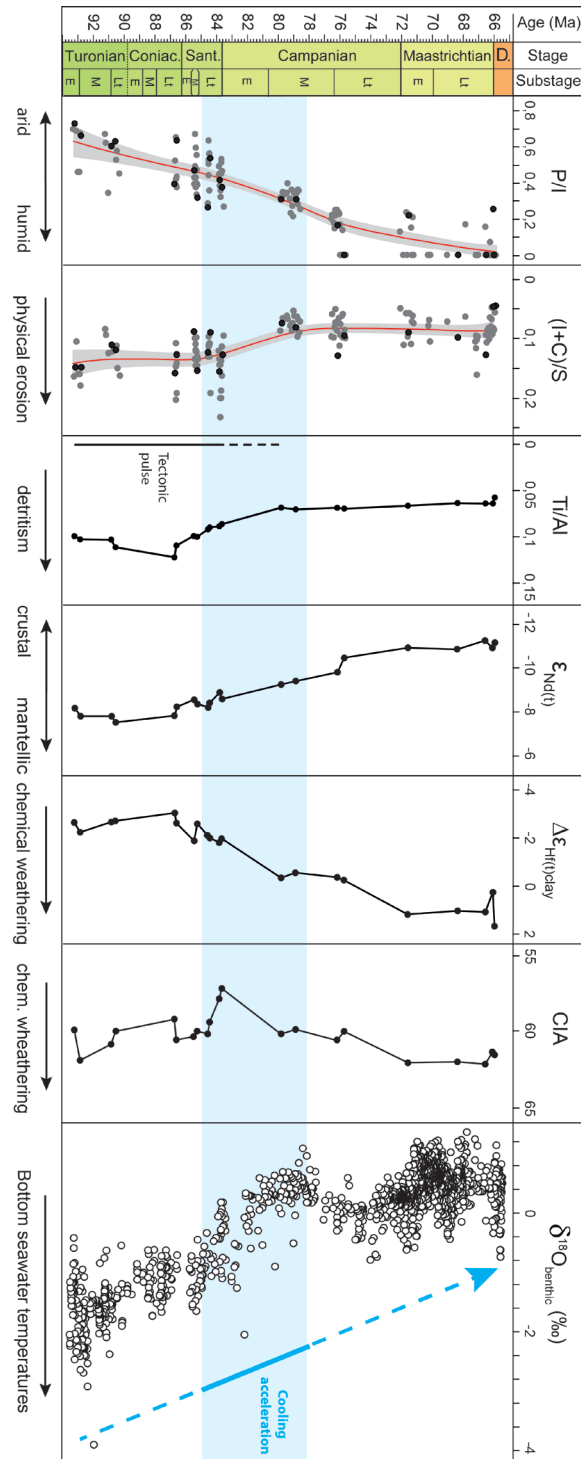


Figure 3 – Evolution of the Palygorskite/Illite (P/I), (Illite+Chlorite)/Smectite ((I+C)/S), Ti/Al, $\epsilon_{Nd(t)}$, $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and CIA of the Site 356 during the Upper Cretaceous along the $\delta^{18}O_{benthic}$ from Friedrich *et al.* (2012). The grey dots correspond to the samples analyses by XRD only, the black dots correspond to the samples for which both geochemical and mineralogical analyses have been conducted. The white dots corresponds to the data of the literature. The cooling of the temperatures is indicated by a blue dotted arrow with the cooling acceleration marked by a bold mark and a blue banner. Smoothed curves with their 95% confidence interval have been calculated using Kernel regressions for P/I and (I+C)/S ratios, with a bandwidth of 5 m.y. representing maximal time resolution. Abbreviations : Coniac. = Coniacian, Sant. = Santonian, D. = Danian, E = Early, M = Middle, Lt = Late, chem. = chemical. Note the increase in chemical weathering indicated by both $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ values and CIA from the Santonian onward, that follows the main uplift phase of the margin identified by high (I+C)/S and Ti/Al ratios.

The detrital origin of smectites at Site 356 is further supported by their morphology as observed with TEM displaying a flaky shape characteristic of detrital particles (Fig. 4), in contrast to authigenic smectite, which typically exhibits lath-shape overgrowths (Clauer *et al.*, 1990). Palygorskite also displays features typical of a detrital origin, as inferred from short and broken fibres (Fig. 4), which attest that clay minerals in the sediment are mostly inherited from nearby continental landmasses.

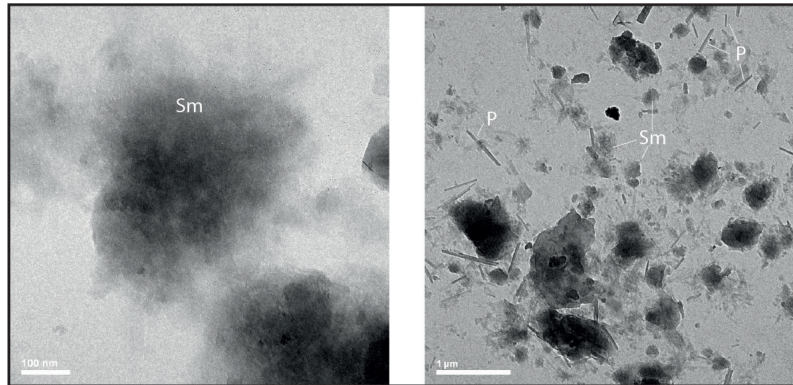


Figure 4 – Transmission electron micrographs (TEM) of detrital particles of smectite with flake shape (left, sample 29r2w89) and short fibres of detrital palygorskite with smectite particles (right, sample 37r1w83).

The rare earth element (REE) composition of the clay-size fraction of sediments additionally point towards a detrital origin for the clays, since no enrichment of heavy rare earth elements (HREE) nor negative cerium anomaly were observed (Fig. 5), as it would have been otherwise expected in the presence of authigenic clays (Fagel, 1992 ; Bayon *et al.*, 2015).

As already pointed out by Zimmerman (1977) and Robert (1981), late diagenesis at Site 356 is unlikely to have affected clay mineral assemblages, as inferred from the presence of clay minerals that are sensitive to burial diagenesis, such as smectite and palygorskite.

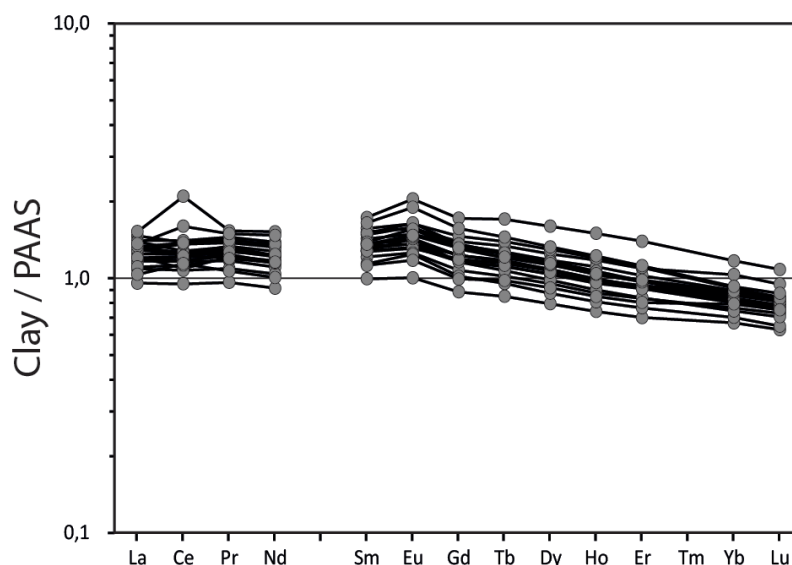


Figure 5 – Shale-normalized (PAAS ; Taylor and McLennan, 1985) REE patterns for the clay fraction of the Site 356.

Therefore, we interpret hereafter the (I+C)/S ratio as reflecting the importance of mechanical erosion processes relative to chemical weathering processes affecting the adjacent margin.

Despite limited downcore variation in the proportion of illite and chlorite relative to smectite, the (I+C)/S ratio decreases significantly between the Santonian and Middle Campanian (Fig. 3). The observed decrease in the proportion of primary clay minerals during this interval likely results from a decrease of mechanical erosion and/or an increase in chemical weathering intensity.

A decrease in mechanical erosion is further supported by the bulk sediment Ti/Al ratio, which similarly decreases during the Santonian to Middle Campanian time interval, together with the observed depletion in quartz (Q) and K-feldspar (FK) relative to clays in the bulk sediment (Fig. 3 ; Supplementary Fig. S1, Fig. S2), hence also suggesting lower denudation rates. In contrast, higher denudation rates during the earlier Turonian to Santonian are supported both by higher (I+C)/S and (Q+FK)/Clay values (Supplementary Fig. S1, Fig. S2) and higher bulk sediment Ti/Al values. Altogether, the above mineralogical and geochemical evidence thus suggest that enhanced mechanical erosion prevailed during the Turonian to the Santonian interval, associated with enhanced detrital inputs being delivered to the nearby southeastern Brazilian margin. Linking enhanced erosion to the uplift of the southeastern Brazilian margin, our new data would then highlight a tectonic pulse of the margin during the Turonian to the Santonian (92 Ma to around 84 Ma), thus refining the overall interval suggested by AFTA data (Gallagher & Brown, 1999 ; Franco-Magalhaes *et al.*, 2010 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016).

2.4.2. A change in the source of sediment associated to the southeastern Brazilian margin uplift

Following this tectonic pulse, a change in the geographic provenance of the sediment deposited at Site 356 is shown by a decrease in clay $\epsilon_{Nd(t)}$ during the Santonian and Campanian, from values of about -8 ϵ -units during the Turonian-Coniacian to more unradiogenic values of about -11 ϵ -units in the Maastrichtian (Fig. 2 ; Fig. 3). Although the contribution of volcanogenic material may be overestimated in the clay-size fraction of river-borne sediments (Garçon and Chauvel, 2014 ; Bayon *et al.*, 2015), the fine-grained detrital material eroded transported by rivers is generally assumed to provide a reliable estimate of the Nd isotope composition of the exposed source rocks in corresponding catchments (Frank, 2002 ; Goldstein *et al.*, 2003). The Nd isotopic composition of detrital sediments has thus be widely used as a tracer of sediment provenance (e.g. Frank, 2002).

Based on seismic stratigraphy in the São Paulo Plateau and Santos Basin, Kumar & Gambôa, (1979) showed that the sediments deposited at Site 356 come from the erosion of the adjacent southeastern Brazilian margin. We have completed the compilation of $\epsilon_{Nd(t)}$ data initiated by Mantovanelli *et al.* (2018) of the Brazilian margin (Supplementary Table 2 ; Fig. 1.B). The compilation reveals that the southeastern Brazilian margin encompasses a wide range of Nd isotope compositions that defines three potential source end-members represented on figure 1

(Fig. 1.B ; Mantovanelli *et al.*, 2018 ; Supplementary Table 2). The first group corresponds to the most radiogenic (high ϵ_{Nd}) values, ranging between -10.4 to +3.3 ϵ -units, and is composed of the Paraná Basin (Fig. 1.B), the Paraná-Etendeka basaltic province, the Rio Negro Magmatic Arc and some other Proterozoic formations with juvenile source material (e.g. Neoproterozoic juvenile Cambai magmatic arc complex ; Supplementary Table 2). The second group yields values ranging between -18.0 and -12.7 ϵ -units and corresponds to the Mesoproterozoic-Neoproterozoic basement (Fig. 1.B). Finally, the third group shows quite unradiogenic values ranging from -34.9 to -18.0 ϵ -units associated with the Archean-Paleoproterozoic cratons (São Francisco Craton, Luis Alves Craton, Fig. 1.B) and other Proterozoic formations with older magmatic sources, particularly in the Ponta Grossa Arch (Fig. 1.B).

The clay fraction at Site 356 reflects a mixture of these different sources, with a more pronounced contribution of the quite radiogenic Paraná Basin and Paraná-Etendeka basaltic province during the Turonian to Coniacian interval. The observed decrease in $\epsilon_{Nd(t)}$ values down to -11.2 ϵ -units during the Santonian to Maastrichtian highlights a change in sediment provenance, associated with decreasing contribution of the above mentioned radiogenic sedimentary sources to the sediment deposited at the studied site. This change in the source of the sediment deposited at Site 356 could have also partly contributed to the observed Ti/Al decrease starting from the Santonian. Indeed, variations in bulk sediment Ti/Al ratio could be partly driven by changes in the relative contribution of mafic/felsic rock sources. This is because Ti is typically more concentrated in mafic/volcanic rocks (Rudnick and Fountain, 1995), hence leading to higher Ti/Al ratios in sediments resulting from the erosion of mafic rocks (Chen *et al.*, 2011). Thus, the observed decrease in the relative contribution of mafic detrital material from the Santonian onward, as inferred from the shift towards lower $\epsilon_{Nd(t)}$ values, may have also contributed to the decrease in Ti/Al ratio from the Santonian.

Most likely, the observed shift in sediment provenance after the Coniacian was driven by the tectonic reorganization that affected the southeastern Brazilian margin during the Turonian to Santonian. This uplift was associated with a westward tilt of the margin, which probably modified the drainage pattern and, as a consequence, resulted in reduced export of the sediment load from the Paraná-Etendeka inland province. Changes in the drainage pattern is further supported by evidence for the development of the Paraíba do Sul River that drained the Neoproterozoic basement during the late Cretaceous, which could also have resulted in a greater contribution of unradiogenic terrigenous material to the adjacent oceanic basins (Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016 ; Modica & Brush, 2004). Additionally, the tectonic reorganization could have favored the development of floodplains in the foreland area of the freshly exposed mountain range, which could have promoted more intense chemical weathering and formation of secondary minerals such as smectites (Bouchez *et al.*, 2012).

2.4.3. Using Hf-Nd isotopes in clays to trace silicate weathering intensity

Enhanced mechanical erosion is considered to promote chemical weathering as it leads to exposure of fresh rock surfaces (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet & Mudd, 2009). Yet, in active tectonic settings characterized by high denudation rates, the rate of export of detrital material can be more rapid than silicate mineral dissolution, leading to chemical weathering rates that remain constant or may even decrease with increasing denudation rates (White & Blum, 1995 ; Gabet & Mudd, 2009 ; West, 2012). Additionally, climatic parameters such as temperature and precipitation also play a major role in controlling chemical weathering rates (Brady, 1991 ; White & Blum, 1995).

Recent studies in modern environments have shown that the combined Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in clays can be used to track changes in continental chemical weathering (Bayon *et al.*, 2009a, 2016). Both Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems behave similarly during magmatic processes, resulting in terrestrial rocks that display a broad correlation in a $\epsilon_{Nd} - \epsilon_{Hf}$ plot (“Terrestrial array” on Fig. 6 ; Vervoort *et al.*, 1999), where mantle-derived rocks are characterized by radiogenic (high) ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} composition, while old crustal material displays unradiogenic (low) ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} values. However, the Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems are decoupled during weathering processes. A large part of the ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} decoupling during surface processes arises from mineral sorting during sediment transport and deposition (Vervoort *et al.*, 1999 ; Chauvel *et al.*, 2014), which result in preferential enrichment of zircons into coarse-grained sediment fractions. Zircons dominate the Hf budget in terrestrial rocks and sediments, being typically characterized by very low ϵ_{Hf} (unradiogenic) compositions.

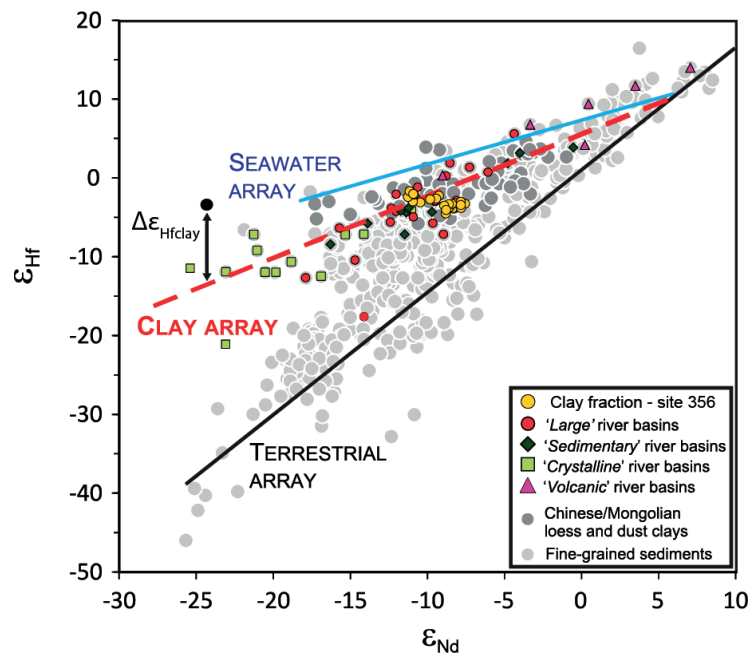


Figure 6 – Nd and Hf isotopic composition of the Site 356 plotted on the Nd and Hf composition of World River clays compilation from Bayon *et al.*, 2016. The clay array correspond to the correlation displayed by clay ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} (Bayon *et al.*, 2016). Note that the samples analyzed in this work plot along the clay array. The $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ corresponds to the departure of a sample’s clay ϵ_{Hf} to the clay array and reflects the degree of alteration of river clays.

By contrast, the Hf isotopic composition of the fine-grained zircon-poor clay-size fractions of sediment is generally characterized by more radiogenic ϵ_{Hf} values plotting above the Terrestrial Array. The correlation displayed by clay ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} in a $\epsilon_{\text{Nd}} - \epsilon_{\text{Hf}}$ plot, the so-called ‘‘Clay Array’’ (Fig. 6 ; Bayon *et al.*, 2016) is thus distinct from the Terrestrial Array.

As a consequence, any ‘vertical’ departure of clay ϵ_{Hf} from the Clay Array in the $\epsilon_{\text{Nd}} - \epsilon_{\text{Hf}}$ plot ($\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$; Fig. 6) can be interpreted as reflecting the relative contribution of unweathered primary detrital minerals with low ϵ_{Hf} values and of secondary clay minerals with high ϵ_{Hf} . Indeed, whereas weathering products generally display similar Nd isotope composition, Lu-rich mineral phases are preferentially dissolved during chemical weathering (Bayon *et al.*, 2006 ; Dausmann *et al.*, 2019), leading to significant release of dissolved radiogenic Hf fraction that can be subsequently incorporated in the secondary clay minerals formed in soils (Bayon *et al.*, 2016). Enhanced silicate chemical weathering both promotes the release of radiogenic Hf in solution and increases the relative contribution of radiogenic secondary clays in the $< 2\mu\text{m}$ fraction of sediments relative to fine-grained primary minerals with less radiogenic Hf isotopic composition, which both results in an increase of $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$. Thus within the zircon-depleted clay-size fraction of river sediments, it has been shown that $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ provides information on chemical weathering intensity in corresponding source regions (Bayon *et al.*, 2016). Zr concentrations in our analysed $< 2\mu\text{m}$ fractions (184 ppm on average and not higher than 258 ppm) are within the range of modern zircon-poor clay-size fractions (Bayon *et al.*, 2016). Importantly, no significant correlation is observed in our data between $\epsilon_{\text{Hf(t)}}$ values and Zr concentrations (Fig. 7), nor between $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ and Zr concentrations, hence implying that the evolution of ϵ_{Hf} and $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ in our sediment record is unlikely to be driven by the presence of zircons in the analysed clay fractions.

Measured $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ values increase during the Santonian and Campanian, from ~ 3.0 ϵ -units in the Turonian and Coniacian to about 1.7 ϵ -units in the Maastrichtian (Fig. 2 ; Fig. 3).

A strong correlation can be noted between $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ and $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ (Fig. 7), which could possibly indicate a link between $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ and the source of the eroded sediments. Presumably, the alteration of old crustal material could release more radiogenic Hf than weathering of younger crustal material due to increasing ϵ_{Hf} differences between rock-forming minerals with time. This effect certainly explains the increasing offset of clay $\epsilon_{\text{Hf(t)}}$ from the Terrestrial Array with increasing age of the source crustal rock (i.e. with lower ϵ_{Nd} values) (Fig. 6). However, $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ represents the departure of $\epsilon_{\text{Hf(t)}}$ from the Clay Array and the distribution of $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ in modern world river clays does not appear to be controlled by the age of corresponding source rocks, but instead by environmental parameters and chemical weathering intensity (Bayon *et al.*, 2016). Thus, although a possible source control on $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ cannot be entirely excluded at this point, we are confident that the observed $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ variability at Site 356 is not primarily driven by the mean age of corresponding source rocks. This is further supported by the fact that $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ does not correlate with the sediment lithology at Site 356 (Fig. 2 ; Supplementary Table 1).

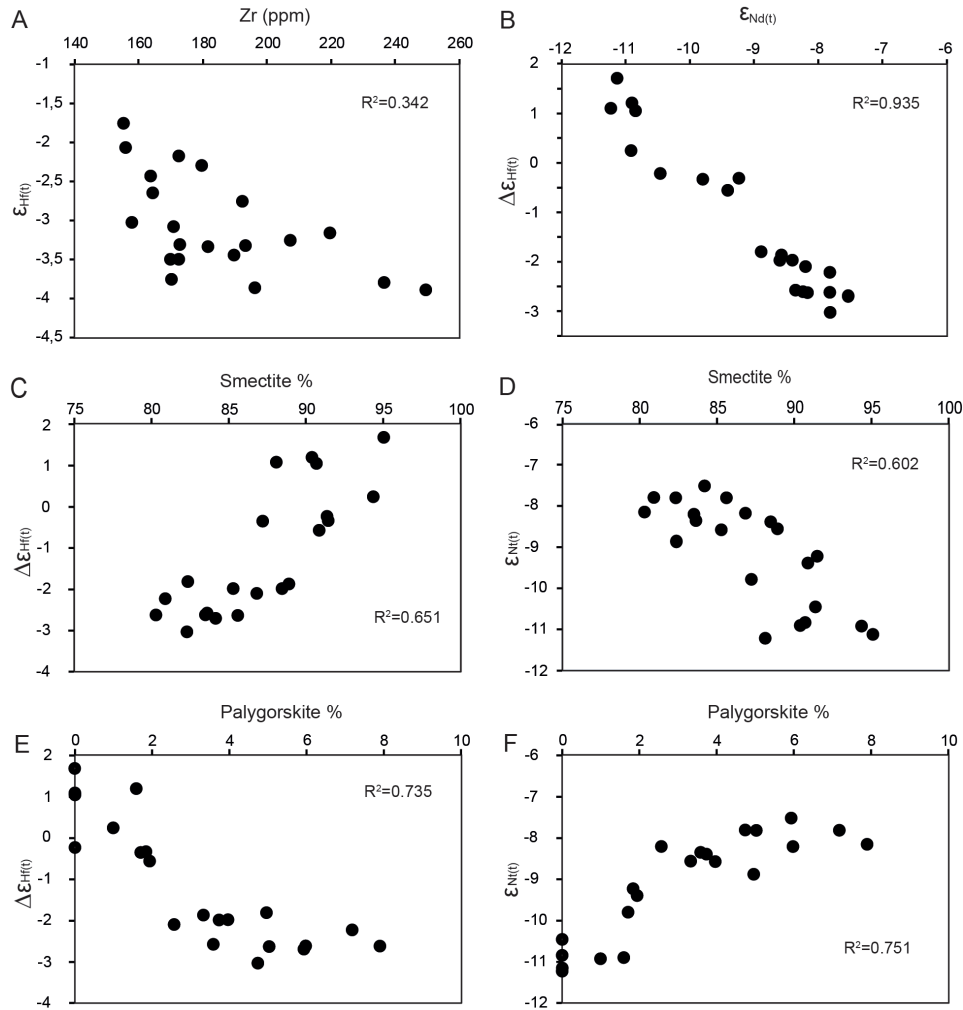


Figure 7 – A. Correlation between the $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ and Zr concentration. B. Correlation between $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ and $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$. C. Correlation between $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ and the smectite content. D. Correlation between $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ and the smectite content. E. Correlation between $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ and the palygorskite content. F. Correlation between $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ and the palygorskite content.

Most likely, the apparent relationship between $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ and $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ indicates that the uplift of the southeastern Brazilian margin was accompanied by a progressive change in the source of the sediment exposed to erosion, leading to a shift of $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ from the Santonian (Fig. 2 ; Fig. 3), due possibly to a westward tilt of the margin and reorganization of the drainage pattern ; but also, simultaneously, leading to locally more intense hydrolyzing conditions, which resulted in more intense chemical weathering and thus higher $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)}$.

2.4.4. An increase in local hydrolysis conditions suggested by clay mineral assemblages

A change in hydrolysis conditions, initiating during the Turonian and accelerating during the Campanian, is also supported by the evolution of clay mineralogical assemblages. Clay minerals have been used by many authors for paleoenvironmental reconstructions and can provide some insights on the evolution of humidity/aridity conditions on the South American eastern margin (e.g. Chamley, 1989 ; Ruffel *et al.*, 2002 ; Dera *et al.*, 2009 ; Chenot *et al.*, 2018 ; Fantasia *et al.*, 2019). At Site 356, the presence of smectite-rich clay mineral assemblages is consistent with a warm, semi-arid and seasonal climate, which would have resulted in the formation of

smectite in soils from the nearby continent. The clay assemblages are also marked by higher proportions (up to 8 %) of palygorskite from the Turonian to Santonian, although the proportions are probably underestimated here due to the diffraction pattern of such fibrous magnesium clays (e.g. Pletsch, 2001 ; Ouhadi *et al.*, 2003 ; Fig. 2, Fig. 4). Palygorskite precipitates principally in evaporative basins, such as in inland seas, lakes and other peri-marine environments under sub-arid or seasonally arid conditions (Callen, 1984 ; Chamley, 1989). Some cases of authigenic precipitation of fibrous clays in the marine environment are however well known in Upper Cretaceous sediments (Callen, 1984 ; Daoudi, 2004). Yet as described in section 4.1, TEM observation shows short and broken palygorskite fibres, clearly attesting of the detrital origin of this mineral at Site 356.

The evolution of clay mineralogy at Site 356 shows a marked decrease of the palygorskite/illite ratio (P/I ; Fig. 3), which we interpret here as reflecting a shift from arid to more hydrolysing conditions throughout the Turonian to Maastrichtian interval, with an acceleration during the Campanian. This evolution is consistent with the increase in smectite proportions in the clay assemblages and the decrease of the (I+C)/S ratio (Fig. 2, Fig. 3). To some extent, a change in the source of sediments could also potentially drive changes in clay mineral assemblages. Yet at this site, the observed increase in smectite proportions cannot result from a change in the source of sediments, which would require an increasing proportion of mafic rock source erosion and weathering (Chamley 1989 ; Ruffel *et al.*, 2002) that is not supported by the evolution of $\epsilon_{Nd(t)}$ during this interval. Higher proportions of smectite after the Santonian is thus better explained by more hydrolysing conditions, also consistent with the decrease of palygorskite contents (Fig. 2 ; Fig. 3). A climatic evolution towards more humid conditions is additionally supported by the progressive apparition of kaolinite, though in small proportions, during the Maastrichtian (Robert & Chamley, 1987 ; Fig. 2). Kaolinite is a clay mineral commonly associated to intense chemical weathering under hot and wet climate with optimal drainage conditions (Chamley, 1989 ; Thiry, 2000 ; Ruffel *et al.*, 2002). This change in clay mineralogical assemblages, that is most pronounced after the Santonian, occurred at the end of the uplift pulse of the nearby Brazilian margin as depicted by the high (I+C)/S and Ti/Al evolution in the Turonian to Santonian interval (Fig. 3).

Interestingly, a strong correlation can also be observed between clay $\epsilon_{Nd(t)}$ values and smectite and palygorskite proportions (Fig. 7). As detrital fraction $\epsilon_{Nd(t)}$ is not impacted by changes in hydrolysing conditions, the negative correlation with smectite proportions and positive correlation with palygorskite proportions may only result from a temporal coincidence between change in the source of sediments impacting $\epsilon_{Nd(t)}$ but not clay assemblages and a change in hydrolysing conditions favouring smectite formation. By contrast the positive correlation displayed by $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and smectite contents and its negative correlation with palygorskite contents in clays (Fig. 7) highlight the dependence of $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ to hydrolysing conditions, coherent with the strong relationships observed between $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and mean annual precipitations in modern environments (Bayon *et al.*, 2016).

The apparent co-evolution of sediment provenance and local hydrolysis / chemical weathering intensity hence supports the view that the correlation between $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ and $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ is most likely coincidental. We therefore interpret hereafter the observed increase in $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ values during the Santonian and Campanian as reflecting an intensification of chemical weathering on the nearby continent.

2.4.5. Enhanced weathering and tectonic uplift : a rain shadow effect?

The Chemical Index of Alteration (CIA) determined from major element concentrations provides additional support for an evolution of chemical weathering during the studied interval. The CIA measures the degree of mobile element depletion relative to immobile elements during chemical weathering (Nesbitt & Young, 1982). This index is however also controlled by sediment source and mineralogical sorting during sediment transport (Fantasia *et al.*, 2019), which impedes its application to various geological settings. At Site 356, $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ values indicate a change in the source of sediments, with a larger contribution of mafic rocks from the Parana-Etendeka Province during the Turonian to Coniacian, that decreases from the Santonian onward. This change in sediment provenance would be expected to decrease CIA values, as Na and K, used here in our CIA calculation (see methodology section), are usually more abundant in crustal material than in mantellic material. An increasing proportion of old crustal material at Site 356 through time, as inferred from decreasing ϵ_{Nd} values, should have been accompanied by lower CIA values, hence opposite to what is observed here (Fig. 3). As a consequence, the CIA evolution observed at Site 356, although being moderate, provides additional support in favor of an increase in chemical weathering intensity from the Santonian to Maastrichtian. Based on the new overall dataset, combining clay mineralogical assemblages, Ti/Al, CIA and $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$, we thus propose here that the tectonic pulse would have occurred in a relatively arid climate that would have limited chemical weathering despite potentially high erosion rates. The onset of the relief parallel to the coast could have promoted the establishment of a locally more hydrolysing climate on the eastern side of the relief, evidenced by increasing proportions of smectites and decreasing proportions of palygorskite, and thus enhanced chemical weathering as depicted by $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$, supported by CIA, from the Santonian onward. Indeed, the formation of a relief could favour condensation of the clouds formed in the nearby ocean as the air becomes cooler with altitude (rain shadow effect). This tectonic uplift event has already been linked to a change in local climate by Garcia *et al.* (2005), Basilici *et al.* (2009) and Fernandes & Magalhães (2015) in their studies of the Bauru Basin. These authors interpreted the increasing aridity observed during the late Cretaceous in the Bauru Basin, located inland, as a consequence of a rain shadow effect with clouds blocked eastward by the forming relief. If such an effect could have increased aridity inland, it would have promoted a more humid climate and subsequent chemical weathering on the eastern flank of the newly created relief, or in active floodplains that may have progressively developed in the relief foreland area. The role of floodplains in chemical weathering of eroded material from tectonically active mountain belts has been repeatedly put

forward, based on the long transfer time of sediments in these lowland areas (e.g. Bouchez *et al.*, 2012 ; Bayon *et al.*, 2020), in the modern Andes or Himalaya areas. This process could also have contributed to enhance chemical weathering of the erosional product from the Brazilian margin.

Importantly, our new data set indicate that the increase in chemical weathering intensity at the Brazilian margin during the Santonian and Campanian postdates the main uplift phase and erosional event identified in the Turonian to Santonian. While tectonic uplift was most likely accompanied by higher denudation rates, the presence of thin soils and kinetically-limited weathering conditions would have presumably resulted in weak-to-moderate degrees of chemical weathering intensity during the uplift phase.

2.4.6. Uplift of the South-American margin: a driver for the late Cretaceous cooling?

Temperature also plays a major role in silicate weathering reactions (Brady, 1991 ; White & Blum, 1995). The late Cretaceous period experienced a major long-term climate cooling from the Turonian onward, with an acceleration from the Santonian to the middle Campanian that affected all latitudes (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017 ; Fig. 3). In South America, this cooling period is documented in various sedimentary records from Demerara Rise, along the French Guiana margin, and at Site 511 on the Falkland Plateau (Huber *et al.*, 1995 ; O'Brien *et al.*, 2017), but no regional temperature record is available for the studied area.

Considering the positive relationship that exists between silicate weathering and temperature, the observed cooling that occurred from the Turonian onward would be expected to hamper silicate weathering. On the contrary, our $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ data rather point to an increase in chemical weathering intensity of the Brazilian margin during the late Cretaceous, from the Santonian to the Maastrichtian that represents the coolest interval of the late Cretaceous. Thus, this increase in chemical weathering intensity appears unlikely to have been driven by the long-term climate evolution, but is better explained by regionally enhanced hydrolysing conditions promoted by relief formation and associated rain shadow effect.

Conversely, the coincidental occurrence of the increase in the intensity of chemical weathering in eastern South America inferred from our data at a time of global climate cooling suggests that the tectonic uplift of the eastern South American margin could have contributed to drive climate change during the late Cretaceous. Interestingly, the onset of $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ increase depicted from the Santonian onward coincides to or slightly predates the cooling acceleration recorded during the late Santonian to middle Campanian recorded at the global scale by benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 3). Insights on the role of mountain uplifts on global climate through silicate weathering and associated CO_2 drawdown largely rely on case studies taken from the late Cenozoic period and the uplift of the Himalayan-Tibetan Plateau (e.g. Raymo *et al.*, 1988 ; Dupont-Nivet *et al.*, 2008). While the role of uplift-driven silicate weathering on long-term climate change has been recently challenged (e.g. Willenbring & von Blanckenburg, 2010 ; Norton & Schlunegger, 2017), our new data re-emphasize the potential relevance of the

uplift-climate hypothesis in the case of the late Cretaceous cooling and its possible link to the uplift of the southeastern South American margin. Although further studies would be required to validate this hypothesis and estimate the magnitude of the impact of silicate weathering on global climate change, our study represents an important step in the attempt to better understand the origin of the late Cretaceous climate cooling and its relationship to long-term changes in continental chemical weathering.

Conclusion

The combined Sm-Nd and Lu-Hf isotope systems, expressed by $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$, are successfully applied here for the first time to Cretaceous sediments to track variations in continental weathering intensity. In this work, both clay mineralogy and $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ highlight a marked increase in chemical weathering of the nearby eastern South American margin from the Santonian to the Maastrichtian. This increase slightly postdates an episode of enhanced mechanical erosion likely linked to the uplift of the nearby Brazilian margin evidenced during the Turonian to Santonian interval by higher proportions of primary clay minerals (illite and chlorite), by higher Ti/Al values and by higher proportions of quartz and feldspar in the bulk sediment. Uplift of the Brazilian margin would have led to the establishment of a locally more hydrolyzing climate on the eastern side of the formed relief (rain shadow effect), supported by decreasing palygorskite and increasing smectite proportions in sediments, enhancing chemical weathering of the margin. The development of floodplains in the foreland area of this relief could also have played a role in promoting efficient chemical weathering of erosional products favouring smectite formation.

Importantly, the depicted increase in chemical weathering of the Brazilian margin is concomitant to a marked acceleration of the overall climate cooling recorded in the Campanian, highlighting for the first time a potentially important role of the eastern South American margin tectonic uplift in this climate decline. Our data thus provide new support to the uplift-climate hypothesis in deep time that still largely relies on the Himalayan-Tibetan uplift and Cenozoic cooling.

Acknowledgments

We thank IODP for allowing us to access the material. IODP France and ANR RISE funded the project. We also thank Rémi Chassagnon of the ARCEN analysis centre of the Université de Bourgogne, Ludovic Bruneau of the Biogéosciences Laboratory, Marie-Laure Rouget of the Pole Spectrométrie Océan in Brest and Philippe Telouk of the ENS Lyon for the analytical support.

3. Approche statistique des données

Les ratios (P/I), (Q+FK)/Clays et (I+C)/S ont été utilisés pour étudier les variations minéralogiques dans la fraction grossière et la fraction argileuse des sédiments (figure 28). Afin de tracer des courbes de tendances statistiquement correctes, le package SiZer du logiciel R studio a été utilisé. Le rapport (Q+FK)/Clays, utilisé comme traceur du détritisme, correspond aux proportions relatives de quartz et de feldspaths potassiques par rapport à la proportion d'argiles. Les plagioclases comme les albites qui pourraient résulter en partie de néoformation sur le continent ou lors de la diagenèse ne sont pas pris en compte dans ce proxy minéralogique lié au détritisme (Thomas, 1986 ; De Ros *et al.*, 1994). Ce rapport est considéré comme un traceur fiable du détritisme, car la fraction plus grossière composée de quartz et de minéraux sensibles à l'altération comme les feldspaths potassiques, augmente lorsque la dénudation des roches mères est intensifiée.

Les ratios P/I et (I+C)/S, interprétés dans l'article respectivement comme un traceur d'humidité/aridité et du détritisme, montrent des variations marquées qui sont confirmées comme statistiquement significative grâce aux cartes SiZer. La diminution du ratio P/I est significative tout au long de l'intervalle (zone bleu) tandis que la diminution du ratio (I+C)/S est significative sur le long terme entre le Turonien et le Campanien (figure 28). A plus court terme, cette diminution est accentuée à la transition Santonien-Campanien. Enfin, le ratio (Q+FK)/Clays présente une légère diminution des valeurs à partir du Santonien (figure 28). Cette diminution étant faiblement marquée, la carte SiZer permet de confirmer qu'elle est statistiquement significative à partir du Campanien moyen, justifiant l'utilisation du ratio (Q+FK)/Clays comme traceur de détritisme dans l'article.

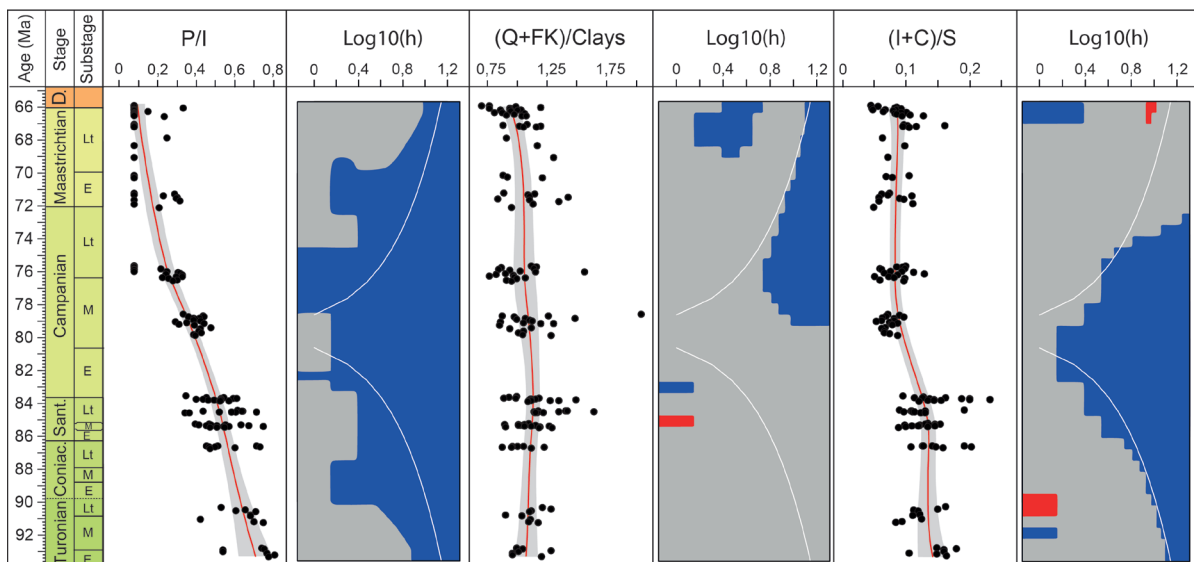


Figure 28 – Évolution des ratios Palygorskite/Illite (P/I), (Illite+Chlorite)/Smectite ((I+C)/S) et Quartz+Feldspaths potassiques/Argiles ((Q+FK)/Clays) du Site DSDP 356 au cours du Crétacé supérieur. Les courbes lissées avec leur intervalle de confiance à 95% ont été calculées à l'aide d'une régression de type Kernel pour les trois ratios, avec une largeur de bande de 5 Ma. Bleu = diminution significative, Rouge = augmentation significative, Gris = non statistiquement significatif. Abréviations : Coniac. = Coniacien, Sant. = Santonien, D. = Danien, E = « Early », M = « Middle », Lt = « Late ».

4. Influence des variations eustatiques

Dans le cadre de l'article, les variations eustatiques n'ont pas été discutées car elles ne semblent pas impacter les variations des assemblages minéralogiques argileux. L'article s'est donc focalisé sur l'impact de la tectonique et du climat. Cependant, les variations eustatiques sont un facteur qu'il faut prendre en compte lors de l'étude des assemblages minéralogiques grossiers et fins et qui va donc être développé dans cette partie.

Le cadre séquentiel du site 356 et du plateau de Sao Paulo n'étant pas décrit dans la littérature, on se rapporte au cadre séquentiel du bassin de Santos qui se situe entre le plateau et le continent. D'après Williams et Hubbard (1984) et Contreras *et al.* (2010), du Turonien au Maastrichtien le bassin enregistrerait une grande tendance régressive. D'autres études décrivent la mise en place d'une transgression majeure au Maastrichtien favorisant l'accumulation des sédiments terrigènes fins dans le bassin et réduisant les apports sur le plateau (McCoy et Zimmerman, 1977 ; Kumar et Gambôa, 1979). D'un point de vue global, après une période d'ennoiement maximale pour le Crétacé à la transition Cénomaniens-Turonien, une régression majeure se met en place au cours du Turonien, puis au Santonien-Campanien, une transgression majeure associée à des conditions d'océan ouvert apparaît. Cette transgression est associée à l'apparition d'une sédimentation carbonatée sur le plateau (Supko et Perch Nielsen, 1977 ; Haq, 2014) bien que des apports détritiques importants perdurent jusqu'à la fin du Crétacé (Supko et Perch Nielsen, 1977).

Cette sédimentation carbonatée s'observe dans le forage à partir du Santonien avec l'apparition des craies marno-calcaires. Les proportions d'argiles diminuent entre le Turonien (> 40 %) et le début du Santonien (< 40%), probablement en réponse à ce changement de sédimentation qui devient plus carbonatée (figure 29). Par la suite, les proportions diminuent de nouveau au Maastrichtien (~20 %) alors que les proportions de calcite augmentent fortement (figure 29). Il semble que les phases de diminution des proportions d'argiles correspondent aux phases de transgressions décrites dans la littérature plutôt qu'à des phases de régression comme celles décrites dans le bassin (Williams et Hubbard, 1984 ; Contreras *et al.*, 2010). Les apports détritiques terrigènes seraient alors plus faibles au cours du temps. Ces observations peuvent amener à penser que les variations d'argiles seraient alors dominées par les variations eustatiques. Cependant, les proportions d'illite et de palygorskite ne diminuent qu'à partir de la fin du Santonien, se poursuivant dans la phase carbonatée (article 1, figure 2). Par la suite, la présence d'illite se maintient jusqu'à la fin de l'intervalle. La palygorskite étant un minéral qui s'exporte plus loin que l'illite, au même titre que la smectite, du fait de leur petite taille et de leur meilleure flottabilité, sa disparition au cours du Crétacé supérieur n'est probablement pas due aux variations eustatiques. Enfin, la présence de kaolinite à la fin de la section (article 1, figure 2) n'est pas cohérente avec une période de transgression car c'est un minéral qui se dépose préférentiellement proche des côtes. Les variations des minéraux argileux résultent ainsi principalement des variations de l'hydrolyse en lien avec le climat et de l'érosion mécanique en lien avec la tectonique sur le site d'étude de la marge brésilienne.

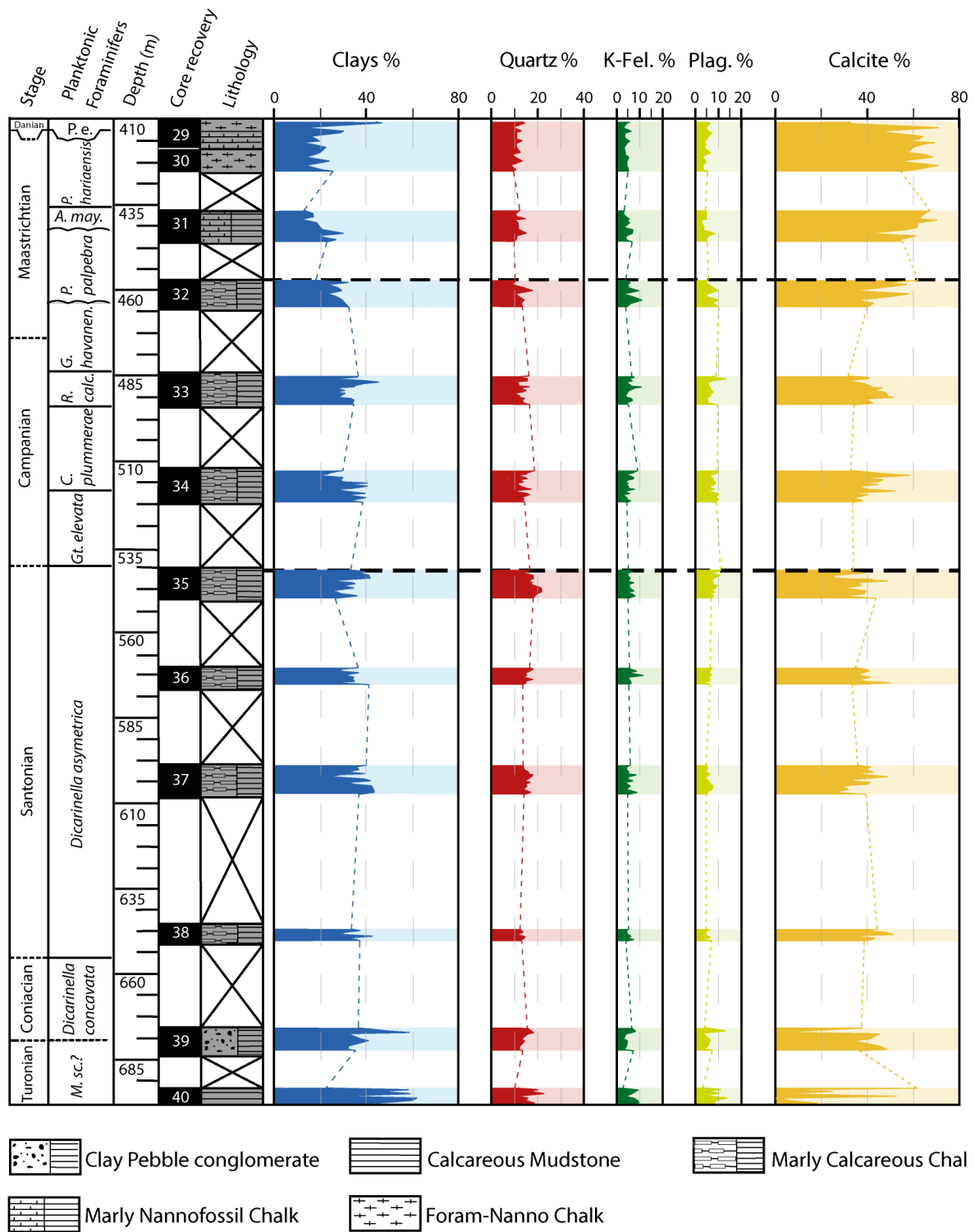


Figure 29 – Lithologie, biostratigraphie et minéralogie du Site DSDP 356. Abréviations: *P.e.* = *Parvularugoglobigerina eugubina* ; *P. hariaensis* = *Pseudoguembelina hariaensis* ; *A. may.* = *Abathomphalus mayaroensis* ; *P. palpebra* = *Pseudoguembelina palpebra* ; *G. havanensis* = *Globotruncanella havanensis* ; *R. calc.* = *Radotruncana calcarata* ; *C. plummerae* = *Contosotruncana plummerae* ; *Gt. Elevata* = *Globotruncanella elevata* ; *M. sc.* = *Marginotruncana schneegansi*.

Synthèse du chapitre 3

. La combinaison des systèmes isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf a permis de tracer les variations d'intensité de l'altération chimique des silicates de la marge sud-est brésilienne au Crétacé supérieur.

. Le proxy $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$, la minéralogie des argiles et le CIA ont mis en évidence une augmentation de l'altération chimique entre le Santonien et le Maastrichtien.

. Cette altération intensifiée apparaît à la suite d'un épisode d'érosion mécanique accrue lié au soulèvement de la marge au cours de l'intervalle Turonien-Santonien. L'enrichissement du rapport Ti/Al, des minéraux argileux primaires et des proportions de quartz et feldspath dans cet intervalle permettent de définir un épisode de dénudation intensifié en réponse à un épisode tectonique régional.

. Le soulèvement de la marge brésilienne semble avoir induit la mise en place d'un climat orographique localement plus hydrolysant sur le versant est du relief, comme l'indique la diminution des proportions de palygorskite et l'augmentation de la smectite dans les sédiments. Ces conditions plus hydrolysantes auraient alors permis d'augmenter l'altération chimique des silicates.

. Cette altération intensifiée est concomitante d'une accélération marquée du refroidissement climatique global enregistré au Campanien, suggérant un possible impact de la tectonique de la marge sud-ouest atlantique sur le climat du Crétacé supérieur.

Chapitre 4

Evolution de l'altération sur la marge nord-est de L'amérique du Sud - Site 1259

1. Objectifs et principaux résultats

Après avoir étudié les liens entre tectonique et climat dans un contexte aride et pour une forte intensité de soulèvement sur la marge brésilienne (chapitre 3), un nouveau site a été choisi sur la marge nord-est de l'Amérique du Sud, sous un climat chaud et humide avec une intensité de soulèvement plus faible. Dans ce travail, les sédiments marins du site ODP 1259, situé sur le plateau de Demerara, ont été analysés avec les mêmes traceurs géochimiques et minéralogiques que pour le site 356 ; en utilisant le $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ et le CIA comme traceurs de l'intensité de l'altération chimique des silicates en association avec le néodyme comme traceur de source. Les changements d'hydrolyse et d'érosion mécaniques sont également approchés par la minéralogie des argiles et de la roche totale. Ce site a été choisi dans un second temps afin de poursuivre l'étude de la marge est de l'Amérique du Sud et de comparer la réponse de l'altération chimique au soulèvement de la marge dans un contexte différent du Brésil. Contrairement au premier site, sa localisation face à un craton devrait également permettre de s'affranchir des changements de sources. Les sites de Demerara Rise sont également très étudiés pour leur enregistrement de l'OAE 2 et des températures océaniques au Crétacé (Erbacher *et al.*, 2005 ; Danelian *et al.*, 2005 ; Friedrich et Erbacher, 2006 ; Bornemann *et al.*, 2008 ; März *et al.*, 2009). Les températures de surfaces calculées (SST) atteignent par exemple 36°C en moyenne au Turonien, 34°C en moyenne à la transition avec le Coniacien et enfin un minimum de 33°C à la transition Santonien-Campanien, ce qui indique un climat chaud qui refroidit légèrement au court du temps (Bice *et al.*, 2006 ; Forster *et al.*, 2007 ; Bornemann *et al.*, 2008).

Les données minéralogiques acquises pour le site 1259 montrent une dominance de smectite d'origine détritique dans les assemblages, comme pour le site 356, qui est caractéristique de la sédimentation détritique fin du Crétacé supérieur dans le domaine atlantique (Robert, 1981 ; Chamley, 1989). Si la majorité des argiles est d'origine détritique, trois niveaux analysés présentent cependant une anomalie en Ce, une forme de spectre de terres rares légèrement enrichie en HREE et des valeurs en $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ plus radiogéniques, qui suggèrent un potentiel mélange avec des smectites authigènes. Ces niveaux pourraient refléter l'altération de verres volcaniques en smectites dans le milieu marin comme cela a été classiquement identifié pour le Crétacé supérieur (Deconinck et Chamley, 1995). La présence de glauconie dans l'un de ces niveaux suggère également une période de faible taux de sédimentation qui favorise l'authigenèse des minéraux argileux.

Alors que la kaolinite s'est probablement formée à terre dans les sols latéritiques des zones de reliefs du craton guyanais (Théveniaut *et al.*, 2002), son exportation vers le plateau a pu être entravée par un dépôt préférentiel dans les zones proximales. À l'inverse, grâce à sa meilleure flottabilité, la smectite qui s'est probablement formée dans les faibles reliefs du domaine continental a pu être transportée jusqu'au plateau. Les illites et les palygorskite, qui co-varient, semblent quant à elles issues de l'érosion d'anciennes séries sédimentaires mésozoïques bordant le craton, notamment dans le bassin de Takutu. Bien que les proportions d'illites soient relativement faibles (8 % maximum), leurs valeurs sont plus élevées au Turonien et augmentent

de nouveau légèrement au cours de l'intervalle Coniacien-Campanien, couplées à une légère augmentation des feldspaths. Ces enrichissements en minéraux faiblement altérés sont temporellement cohérent avec les pulses tectoniques du craton et semblent tracer une érosion mécanique intensifiée. L'intensification de la dénudation pourrait également expliquer la présence d'opale dans les assemblages minéralogiques du Campanien qui caractériserait un export de nutriment plus important favorisant la productivité primaire.

Le craton majoritairement constitué de granitoïdes et gneiss paléoprotozoïques, est considéré comme étant la principale source des sédiments déposés sur le plateau de Demerara. Les valeurs de $\epsilon_{Nd(t)}$, relativement faibles, en accord avec les sources définies, enregistrent une diminution des valeurs entre le Turonien et le Campanien, de -13,8 à -17,5 unité- ϵ suivie d'une légère augmentation au cours du Maastrichtien jusqu'à -15,6 unité- ϵ . Les valeurs plus radiogéniques du Turonien pourraient refléter une plus grande contribution de matériel issu des « greenstone belts » ou des dykes jurassiques dans les sédiments analysés. Cependant, bien que des tendances soient observées dans le signal du Nd, ces variations restent de faible ampleur et les sédiments ne sont pas marqués par des changements de sources majeurs.

Au contraire, le $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ enregistre des variations plus marquées. Dans un premier temps, de la fin du Turonien au Santonien, l'altération chimique des silicates diminue avec des valeurs de $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ qui passent de -1,3 à -5,05 unités- ϵ . Par la suite, entre le Campanien et la fin du Maastrichtien, les valeurs atteignent -0,1 unité- ϵ , indiquant une augmentation de l'altération. Ces variations sont confortées par le CIA qui augmente également à la même période.

Les données acquises au cours de l'étude du site 1259 indiquent que l'altération des silicates s'est intensifiée sur la marge nord-est de l'Amérique du Sud au cours du Campanien moyen et du Maastrichtien, probablement en réponse au pulse tectonique ayant affecté le craton guyanais à la même période. Au contraire, nos données suggèrent que le climat est le principal facteur de contrôle de l'évolution de l'altération chimique, de la fin du Turonien au début du Campanien, une période de relative quiescence tectonique. Dans ce contexte, il semble donc que l'apparition d'un pulse tectonique favorisant l'altération chimique des silicates puisse être considéré comme un puits de CO_2 atmosphérique. Bien que la phase principale de soulèvement de la marge nord-est de l'Amérique du Sud soit postérieure à la mise en place du refroidissement du Crétacé supérieur et ne peut donc pas être considérée comme un facteur déclencheur il est possible qu'elle ait pu agir comme un facteur de stabilisation du climat en participant à maintenir des températures plus froides.

2. Article 2 en préparation : Late Cretaceous erosion and weathering evolution of the northeast South American margin through mineralogical and Hf-Nd isotope proxies

Pauline Corentin¹, Emmanuelle Pucéat¹, Pierre Pellenard¹, Michel Guiraud¹,
Justine Blondet¹, Germain Bayon², Thierry Adatte³

¹Biogéosciences, UMR 6282 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 21000 Dijon, France

²IFREMER, Unité de Recherche Géosciences Marines, F-29280 Plouzané, France

³Institute of Earth Sciences, Géopolis, University of Lausanne, Lausanne, Switzerland

Abstract

The causes of the global temperature decrease that initiated the last greenhouse-icehouse transition about 90 million years ago are still being debated. Among the potential processes driving the long-term climate evolution ($> 1\text{Ma}$), this study investigates the possible impact of tectonic uplift and subsequent continental silicate weathering on the atmospheric CO_2 drawdown observed in the late Cretaceous.

We analysed a marine sediment record from the Demerara margin, using Nd and Hf isotopes in clay-size detrital fractions ($\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$) as a proxy of silicate weathering intensity, together with clay mineralogy and major element abundances to reconstruct the evolution of tectonic uplift and chemical weathering intensity in northeastern South American during the late Cretaceous. Our data indicate that silicate weathering intensified at the northeastern South American margin during the middle Campanian and the Maastrichtian, concomitant with an uplifting phase of the Guiana craton. We propose that the tectonic pulse highlighted by apatite fission track data, argon/argon dating and our ratios of primary mineral, caused a marked increase in chemical weathering intensity, which presumably acted as a sink for atmospheric CO_2 . By contrast, during a period of relative tectonic quiescence from the end of the Turonian to the early Campanian climate was the main driver controlling the evolution of chemical weathering intensity. While the main phase of weathering induced by the uplift of the northeastern South American margin appear to postdate the onset of temperature decrease, and hence cannot be considered as the main trigger of the late Cretaceous cooling, we suggest that it could have acted as an additional factor stabilizing colder climate conditions at that time.

2.1. Introduction

The late Cretaceous is a period marked by major tectonic and climatic changes. While a global decrease of seawater temperature from the Turonian to the Maastrichtian is recorded by Tex_{86} and foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ dataset at all latitudes, its cause remains unclear (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017). A pronounced decrease in atmospheric CO_2 levels ($p\text{CO}_2$) at that

time (Wang *et al.*, 2014) indicates that the late Cretaceous climate cooling was closely related to the global long-term carbon cycle. The same period was also characterized by major tectonic events such as the uplift of the West African and east South-American margins (Hermann *et al.*, 1998 ; Gallagher & Brown, 1999 ; Japsen *et al.*, 2012 ; Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016 ; Green *et al.*, 2017, 2018), which could have impacted carbon cycle through enhanced chemical weathering and mechanical erosion during relief formation.

Indeed, among the processes driving the long-term carbon cycle, silicate chemical weathering of the continents acts as a major sink of atmospheric CO₂ over million-year timescale. Chemical weathering depends on climatic parameters such as temperature and precipitation (White & Blum, 1995), but also on mechanical erosion rates. Continuous exposure of fresh rock surfaces by mechanical erosion promotes chemical weathering (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet & Mudd, 2009), up to a threshold where, at high denudation rates, detrital material is exported too rapidly to further sustain silicate weathering in soils (West *et al.*, 2005 ; Gabet & Mudd, 2009). In active tectonic settings, such kinetically-limited weathering regimes typically lead to near-constant chemical weathering rates with increasing denudation rates (White & Blum, 1995 ; Gabet & Mudd, 2009 ; West, 2012). While the relationship between tectonic uplift and silicate weathering, and the net impact of mountain erosion on atmospheric carbon concentrations, appear not straightforward, the major uplift phase of the South Atlantic margins during the late Cretaceous could have played a role in the long-term atmospheric CO₂ decrease and global cooling. Yet, this process remains to be explored.

In this study, we explore the response of silicate weathering to the uplift of the northeastern margin of the South American continent, which occurred during the late Cretaceous from Guiana to Brazil (McConnell, 1968 ; Harman, 1998 ; Morais Neto *et al.*, 2009 ; Japsen *et al.*, 2012 ; Green *et al.*, 2018), using both geochemical and mineralogical analyses of drilled marine sediments recovered at IODP Site 1259 (Demerara Rise). We use a new multiproxies approach based on the measurement of Hf and Nd isotope compositions in clay-size fractions, combined with other geochemical and mineralogical data, which collectively allow us to reconstruct regional changes in continental weathering (Bayon *et al.*, 2016 ; Coarentin *et al.*, 2022). Recently, the same approach has been successfully applied to track the late Cretaceous evolution of silicate weathering along the southeastern Brazilian margin (Coarentin *et al.*, 2022). That study showed that the onset of the relief in an arid climatic belt favoured mechanical erosion until the altitude were high enough to induce orographic climate promoting enhanced silicate chemical weathering (Coarentin *et al.*, 2022).

2.2 Setting

This study was performed on marine sediments from Site 1259, retrieved from Demerara Rise at 2354 meters (Fig. 1), which exhibits upper Cretaceous sediments from the Cenomanian to the Maastrichtian (Erbacher *et al.*, 2004). The samples were collected from two lithostratigraphical units: 1) a Turonian to Santonian interval composed of laminated calcareous claystone

with organic matter, clayey chalk and limestone and 2) a Campanian to late Maastrichtian interval, composed of nannofossil-rich clayey chalk, calcareous siltstone and glauconitic claystone (Fig. 2 ; Supplementary Table 2 ; Erbacher *et al.*, 2004). These sediments were deposited in a marine setting evolving from a shelf environment in the Cenomanian to an upper bathyal conditions in the early Campanian (Erbacher *et al.*, 2005) under direct influence of terrigenous fluxes from the adjacent continental margin (März *et al.*, 2009).

The Demerara Rise, surrounded by the Guiana/Suriname (GS) and the Foz do Amazonas (FOZ) basins, is located on the northeastern South American margin (Fig. 1.A, 1.B), near the Guiana, Suriname and French Guiana coastal regions (Fig. 1.B). Onshore, the Guiana Shield is the main continental landmass providing inputs of detrital sediment (Roddaz *et al.*, 2021 ; Fig. 1.B). During the late Cretaceous, this area was a low relief passive margin located in a humid equatorial climatic belt (Hay & Floegel, 2012 ; Sapin *et al.*, 2016).

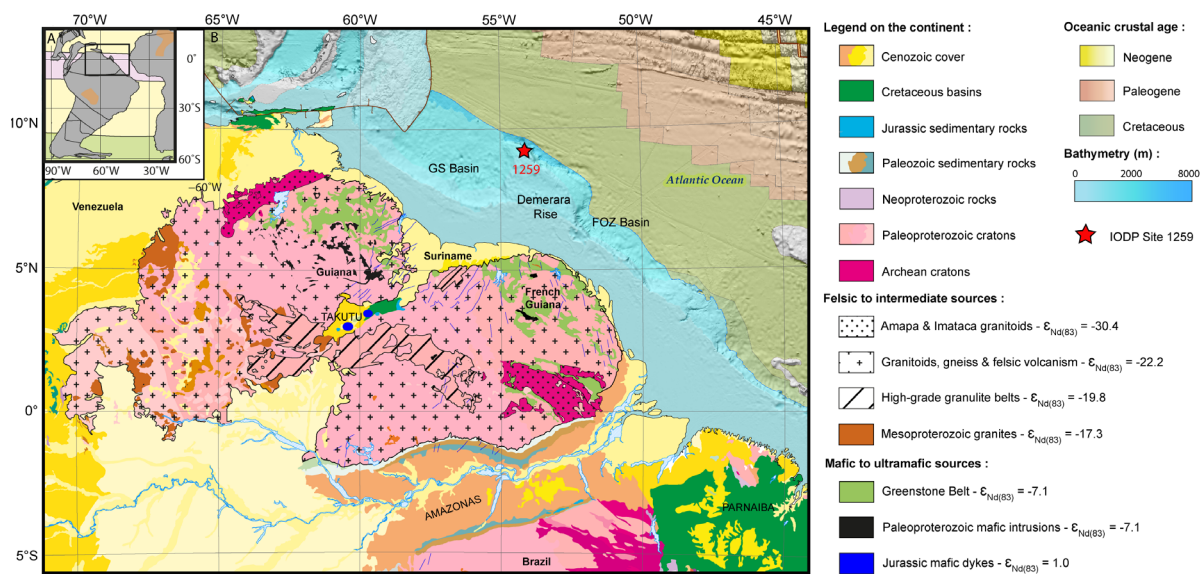


Figure 1. – A. Palaeogeographic map of the South American continent for the Campanian (80 Ma ; Friedrich *et al.*, 2012). B. Geological map of the northeastern Brazilian margin with the main $\epsilon_{Nd(t)}$ units of the Guiana Shield from Roddaz *et al.*, 2021 calculated at 83 Ma and location of site 1259.

2.3. Material and methods

A total of 88 samples from Site 1259 were analysed, spanning a period from the late Turonian to the late Maastrichtian. The age model is based on the biostratigraphy published in Erbacher *et al.* (2004) and Gradstein *et al.* (2012).

2.3.1. Mineralogical analyses

Bulk sediment and clay (< 2 μm) mineralogical analyses were performed at the Biogeochemistry Laboratory (University of Burgundy, France) using X-ray diffraction (XRD) with a Bruker Endeavor D4 diffractometer equipped with a Lynxeye detector, $\text{CuK}\alpha$ radiations and Ni filter, under 40 kV voltage and 25 mA intensity.

The isolated clay fraction was analysed using the three treatments recommended by Moore and Reynolds (1997). Identification and semi-quantification of the mineral phases were performed with the software MacDiff 4.2.5 (Petschick, 2001) using the position of mean diffraction peaks and the area of their main diffraction peaks, respectively. For the clay minerals, the proportions were estimated after ethylene glycol solvated preparation using the main diffraction (d001) peak.

The (illite+chlorite)/smectite ((I+C)/S), (Opal+Clinoptilolite)/Calcite ((O+C)/Ca) and Feldspar/Clays (Feld./Clays) ratios were calculated using the (d001) peak area of each mineral. The uncertainty of the relative proportions of the clay minerals is estimated as < 5%, based on replicate analyses of samples and the internal procedure of quantification using MacDiff on mixtures of clay minerals in known proportions.

The clay fractions of 3 samples were dispersed in distilled water and butylamine solution, and deposited on a carbon formvar Cu grid for Transmission Electron Microscopy (TEM) observations. Images of clay particles were performed using a MET Hitachi 4800 at the INRAE of the University of Burgundy (France).

2.3.2. Geochemical analyses

Major elements concentrations analyses and CIA

X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) was used to determine whole-rock major element abundances (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, Cr₂O₃, P₂O₅ and NiO) at the University of Lausanne, using a wavelength-dispersive PANalytical AxiosMAX spectrometer fitted with a 4 kW Rh X-ray tube. Fused disks were prepared from 1.2 g of calcined sample powder mixed with lithium tetraborate (1:5 mixture) for the analyses. A number of 21 international silicate rock reference materials was used for the calibration. The data are reported on a loss of ignition (LOI)-free basis (Supplementary Table 1). The limits of detection are in the range 20 to 80 ppm for major elements depending on the element concerned.

The chemical index of alteration (CIA) was calculated and used as a proxy of chemical weathering intensity (Nesbitt & Young, 1982). Because our sample are carbonate-rich (14-91 % of range), detrital CaO contents were estimated using the method of McLennan (1993), which consists in replacing CaO* by Na₂O in the following calculation : $(Al_2O_3/[Al_2O_3 + Na_2O + CaO* + K_2O]) \times 100$ (where CaO* represents the amount of CaO in the silicate fraction of the sediments). The CIA is generally interpreted as the extent to which feldspar, which contains relatively mobile Ca, Na and K has been weathered and transformed into Al-rich clay minerals (Nesbitt & Young, 1982).

Hf-Nd isotopes

Following the protocol described in Bayon *et al.* (2002) and modified in Coentrin *et al.* (2022), a total of 23 samples (8 samples collected in claystones and 15 samples collected in chalks) were selected for geochemical analyses. This protocol includes a sequential leaching procedure that successively removes carbonates, Fe-Mn oxyhydroxides and organic matter. Then, the clay-size detrital fraction (< 2µm) is separated from the residual sediments by decan-

tation and submitted to a second leaching procedure. Following clay extraction, about 65 mg of dry powdered samples were digested by alkaline fusion after addition of a Tm spike (around 50 ng according to the method developed by Barrat *et al.*, 1996).

Finally, ion exchange chromatography was used to isolate purified Nd and Hf fractions using columns packed with AG-50-X8 and Ln-Spec resin for Nd and AG1-X8 and Ln-Spec for Hf, following the protocol of protocol described in Chu *et al.* (2002) and Bayon *et al.* (2012), respectively.

REE, Hf and Zr concentrations were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on a Thermo Scientific X-Series II at the Pôle Spectrométrie Océan (Brest, France). Measurements were performed on aliquots of the stored samples solutions diluted in 2% HNO₃ solutions with a total dilution factor of about 3000, following the procedure of Barrat *et al.* (1996). Details about measured elemental masses, poly-atomic interference corrections and the quantification method are given in Bayon *et al.* (2009b). External reproducibility and accuracy were estimated by replicate analyses of four certified reference materials from the United States Geological Survey (BCR-2, BIR-1, MAG-1, BHVO-2 ; Supplementary Table 3). Analytical reproducibility was better than 2% for all elements. Deviations to the reference values for BHVO-2, BCR-2 and BIR-1 (Jochum *et al.*, 2016) were always < 10% RSD.

Hafnium and neodymium isotope compositions of studied samples were measured on a MC-ICP-MS Neptune Plus (Thermo Scientific) at the ENS of Lyon (France) with a sample-standard bracketing method, using concentration-matched solutions of JMC475 and JNdi-1 standards, respectively. The instrumental mass bias were corrected with the exponential law, using $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ and $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$. Nd and Hf procedural blanks were respectively better than 6 pg and 10 pg.

The analytical session gave a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282163 ± 0.000008 (2 s.d., n = 21, 35, 30 or 20 ppb solution), corresponding to an external reproducibility of $\pm 0.28\epsilon$ (2 s.d.) based on repeated analyses of bracketed JMC 475 standard. Replicate analyses of the BHVO-2 reference material gave a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ value of 0.283108 ± 0.000005 (2 s.d., n=3), in agreement with the reference values of 0.283096 ± 0.000020 (Weis *et al.*, 2005).

The analytical session gave $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.512115 ± 0.000007 (2 s.d., n = 14, 40 ppb solution), corresponding to an external reproducibility of $\pm 0.14 \epsilon$ (2 s.d.) based on repeated analyses of bracketed JNdi-1 standard. Repeated analyses of BHVO-2 and BCR-2 reference material gave respectively a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ value of 0.512984 ± 0.000006 (2 s.d., n = 3) and 0.512643 ± 0.000005 (2 s.d., n = 3), respectively, agreeing well with published values of 0.512990 ± 0.000010 and 0.512638 ± 0.000015 (Weis *et al.*, 2006).

The Hf isotope data are reported using the standard notation $\epsilon_{\text{Hf}(t)} = [((^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{sample}} / (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}}) - 1] \times 10^4$, corrected for the radioactive decay of ^{176}Lu to ^{177}Hf based on Hf and Lu concentrations measured for each sample ($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = \text{Lu}/\text{Hf} \times 0.1424$), the absolute age (t) calculated using the age model of Erbacher *et al.* (2004) and the timescale of Gradstein *et al.* (2012), and the ^{176}Lu radioactive decay constant λ ($1.867 \times 10^{-11} \text{ an}^{-1}$; Söderlund *et al.*,

2004). The initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of the CHondritic Uniform Reservoir was calculated using the present-day CHUR value of 0.282785 and a $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.0336 (Bouvier *et al.*, 2008).

The Nd isotope data are reported using the standard notation $\varepsilon_{\text{Nd}(t)} = [((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}) - 1] \times 10^4$ corrected for the radioactive decay of ^{147}Sm to ^{143}Nd based on measured Nd and Sm concentrations ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = \text{Sm}/\text{Nd} \times 0.6049$), the absolute age (t) and the ^{147}Sm radioactive decay constant λ ($6.54 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$; Lugmair & Marti, 1977). The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of CHUR was calculated using the present-day value of 0.512630 and a $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.1960 (Bouvier *et al.*, 2008).

2.4. Results and Discussion

2.4.1. Significance and origin of clays

Clay mineralogy data show that the clay-size fractions at Site 1259 sediments are mainly composed of smectite (~85 to 100 %), with minor amounts of illite and palygorskite (both up to ~8 %), and traces of kaolinite and chlorite (Fig. 2). The chlorite content being lesser than 1 % is not represented.

The large amount of smectite is a common feature of upper Cretaceous marine sediment sequences, which was shown to be mainly of detrital origin (Robert, 1981 ; Chamley, 1989). However, three samples in our study display a slight enrichment in heavy rare earth elements (HREE) and a slight negative cerium anomaly (between about 0.7 and 0.5), which could possibly indicate the influence of seawater signal associated with authigenic clay formation (Fagel *et al.*, 1992 ; Fig. 3). These samples also yield more radiogenic (less negative) ε_{Nd} values (Fig. 2), hence presumably pointing toward a partial seawater Nd imprint in the clay-size fractions from these stratigraphic levels, at 494.26 m, 494.74 m and 506.05 (Fig. 2). Taken together, these findings suggest the potential presence of authigenic smectite in these sediment intervals possibly related with the post-depositional alteration of volcanogenic material linked with active volcanism from the CLIP (Caribbean Large Igneous Province) and/or the Bahamas hot spot (Roddaz *et al.*, 2021). Sporadic excursions of Nd toward more radiogenic values have also been reported by Roddaz *et al.* (2021), interpreted as reflecting either an increase in the proportion of radiogenic material eroded from ancient mafic sources exposed on the continent, or as the occurrence of volcanogenic inputs. Our data, showing slight negative Ce anomalies associated to the positive Nd isotope excursions, rather support the later hypothesis.

The core containing the most radiogenic sample (Core 18 section 7 at 494.26 meters ; Fig. 2) also contains, according to the literature, a glauconitic level interpreted as an evidence of very low sedimentation rates (Friedrich & Erbacher, 2006 ; Nederbragt *et al.*, 2007 ; März *et al.*, 2009). This condensed interval is also characterized by the hiatus observed between the Coniacian and the Campanian and marked the transition between the claystone and the marly-chalks (Fig. 2). This particular event could be induced by the Santonian-Campanian transgression leading to more open oceanic conditions (Haq, 2014).

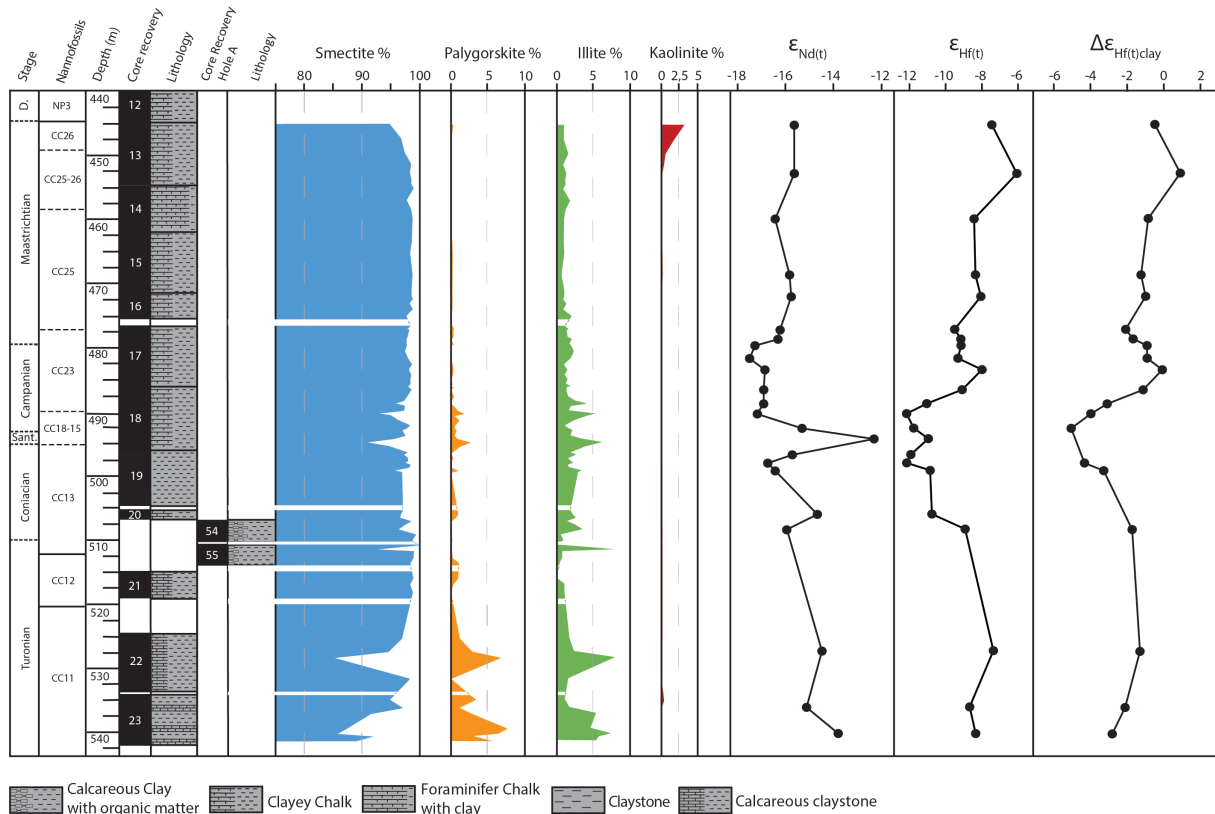


Figure 2 – Lithology, biostratigraphy, clay mineralogy, $\epsilon_{Nd(t)}$, $\epsilon_{Hf(t)}$ and $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ of the Site ODP 1259. Abbreviations : Sant. = Santonian, D. =Danian.

The observation of smear slides, performed on two samples from the bottom of the core, including the sample presenting the higher Nd values, clearly show glauconite minerals (Fig. 4.A), confirming authigenesis in this level. Low sedimentation rates and a decrease of detrital supply to the site would favoured the formation of authigenic smectites and glauconite, potentially enhanced by in situ weathering of volcanogenic material deposited during this period.

Apart from these 3 samples, all other clay-size fractions present flat rare earth element (REE) patterns and the absence of any cerium anomaly (Ce/Ce^* above 0.7 ; Roddaz *et al.*, 2021 ; Fig. 3), which indicate a detrital origin for the late Cretaceous clays at Demerara Rise, as already pointed out by Roddaz *et al.* (2021). This is further supported by TEM observations, which reveal the presence of flaky shape clay particles, with no evidence of lath-type overgrowths that would have indicated clay authigenesis (Fig. 4.B ; Clauer *et al.*, 1990). This is also coherent with the interpretation of März *et al.* (2009), who showed, based on major and trace element composition, that detrital sediments deposited at the Demerara Rise during the late Cretaceous were essentially derived from the erosion of the adjacent Guiana-Suriname margin.

Clay mineral assemblages do not present major changes along the studied interval. The Turonian samples present the highest proportions of illite and palygorskite, up to 8%, which then decrease and remain < 5% from the Coniacian to the Maastrichtian apart from a slight increase in illite during the Coniacian-Campanian interval (Fig. 2).

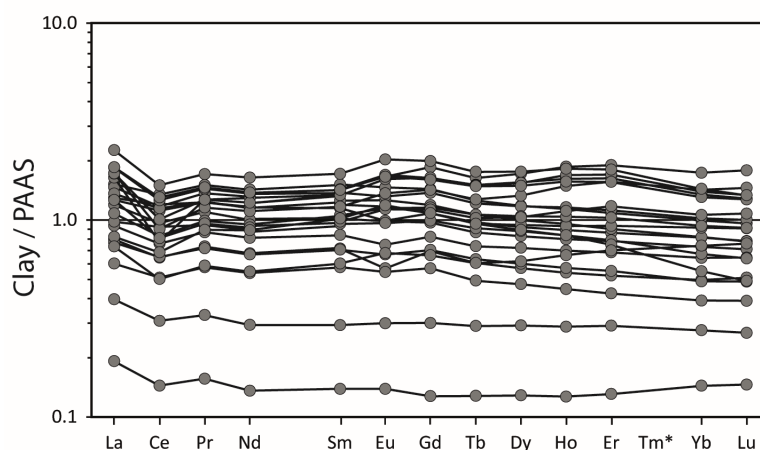


Figure 3 – Shale-normalized (PAAS ; Taylor and McLennan, 1985) REE patterns for the clay fraction of the Site 1259.

The presence of glauconite has been described in the section (Erbacher *et al.*, 2004), which could possibly lead to an overestimation of illite contents. However, smear slide observations show that only the core 18 is marked by the presence of glauconite and that the other levels displaying high illite contents do not contain glauconite, hence confirming its detrital origin. Palygorskite in marine sediments can also have a detrital or an authigenic origin, but TEM observations show short and broken palygorskite fibres characteristic of a detrital origin (Fig. 1.A). Thus, clay minerals at Site 1259 appear mostly inherited from nearby continental landmasses, with only limited influence of authigenesis along the studied sediment sequence.

Illite and chlorite are generally considered as primary clay minerals resulting from the erosion of igneous, metamorphic and old sedimentary rocks showing limited degree of chemical weathering intensity. They typically form under relatively dry climate conditions or in active tectonic settings characterized by limited chemical weathering processes (Chamley, 1989). Under more humid climate conditions, (semi-arid or alternation of wet and dry seasons) enhanced chemical weathering of silicate minerals leads to the formation of smectite in soils (bisialitisation ; Chamley, 1989 ; Ruffel *et al.*, 2002). Sub-arid or seasonally arid conditions can also favour the formation of palygorskite that precipitates in evaporative basins, such as inland seas, lakes or other peri-marine environments (Callen, 1984 ; Chamley, 1989 ; Daoudi 2004).

In northeastern South America, warm and humid conditions most likely prevailed during the late Cretaceous, as inferred from combined field data and climate model investigations (Théveniaut *et al.*, 2002 ; Hay & Floegel, 2012), coherent with the observed dominance of pedogenic smectite at the Demerara Rise. The fact that only limited amounts of kaolinite were detected during the Maastrichtian at this equatorial site raises questions. The absence of kaolinite at the studied site could reflect a differential settling effect in seawater, because kaolinite is coarser than smectite particles (Godet *et al.*, 2008). While kaolinite was probably formed onshore in lateritic soils of the Guiana Shield and crust in areas with reliefs (Thiry, 2000 ; Ruffel *et al.*, 2002), its net export to the nearby continental margins could have been hampered by preferential deposition in the flooded shelf area (März *et al.*, 2009).

Conversely, due to their smaller size, continental smectites were likely formed in flatter topography and extended continental areas would have been transported to more distal marine environments. Such a gradient in smectite vs kaolinite proportions due to differential settling from the continental plateau to the oceanic basins has been previously observed in modern environments (Chamley, 1989). Another possibility would be that climate was not sufficiently humid throughout the year to provide either monsoialitisation or allitisation (e.g. bauxite) and formation of abundant kaolinite-rich soils. However, this latter hypothesis is in contradiction with evidence of an extensive lateritization phase on the Guiana Shield during the late Cretaceous (Théveniaut *et al.*, 2002).

The co-evolution of illite and palygorskite contents during the Turonian could either indicate reworking of clay minerals derived from old sedimentary and igneous rocks or, alternatively, be linked to enhanced eolian activity, as it is known that palygorskite can be easily transported by winds in sub-arid evaporitic environments (Pletsch *et al.*, 1996 ; Knidiri *et al.*, 2014). In this case, the higher palygorskite proportions recorded at Demerara Rise could indicate the existence of more arid episodes during the Turonian. Alternatively, palygorskite and illite could also come from the erosion of old Mesozoic sediments derived from sedimentary basins bordering the Guiana Craton, including the Takutu Basin (Fig. 1B).

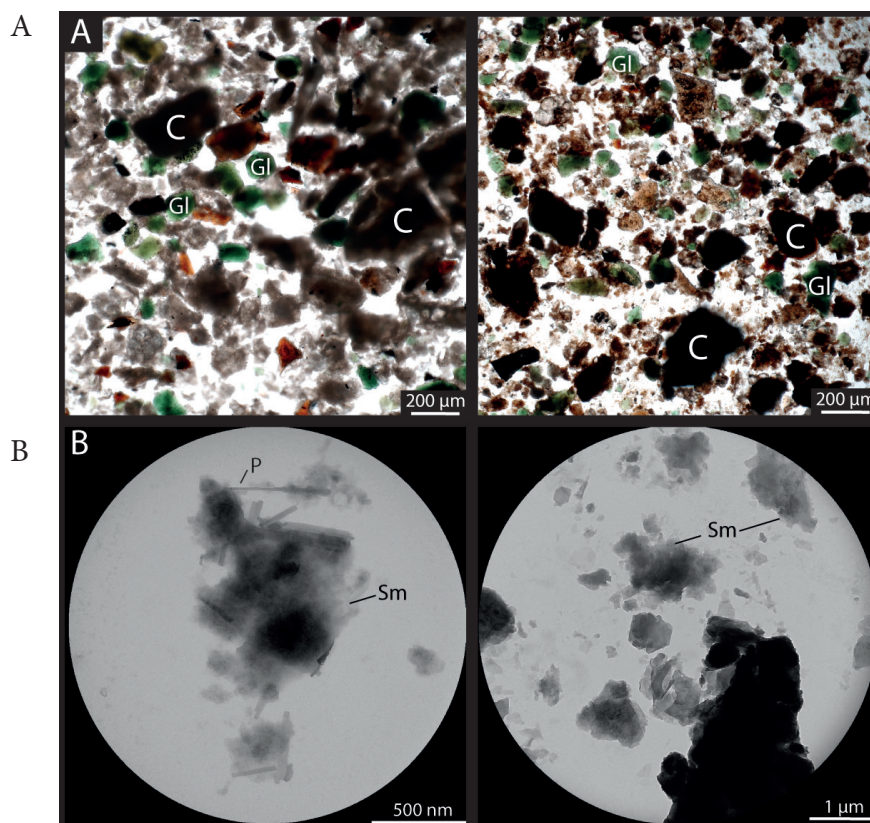


Figure 4 – A. Smear slides of the samples 18r7w31 (left) and 18rCCw3 (right) containing clay minerals (dark brown) noted “C” and glauconite minerals (green) noted “Gl”. B. Transmission electron micrographs (TEM) of detrital particles of smectite with flake shape (left, sample 22r3w100) and short fibres of detrital palygorskite with smectite particles (right, sample 18r7w80).

Indeed, palygorskite is commonly associated with the Jurassic and early Cretaceous evaporitic lacustrine environments that formed during the opening of the Central Atlantic (Crawford *et al.*, 1984 ; Castro *et al.*, 2021). The erosion of such Mesozoic basins during the Turonian would be consistent with the pre-Coniacian catchment areas defined by Roddaz *et al.* (2021) based on ϵ_{Nd} and trace elements analyses.

2.4.2. Sediment sources inferred from Nd isotopic composition.

The fine-grained detrital material that is eroded from the exposed continental crust and subsequently transported by rivers, is assumed to provide a Nd isotopic composition representing of that corresponding catchment areas (Frank, 2002 ; Goldstein *et al.*, 2003). In our dataset, apart from 3 samples showing evidence for the presence of authigenic clays that will not be used thereafter, all other studied clay-size fractions at Site 1259 present geochemical and petrographical features typical of a detrital origin, meaning that they can be used to discuss the provenance of the upper Cretaceous sediments deposited on Demerara Rise.

The Nd isotope composition of studied samples present a trend toward unradiogenic values decreasing from -13.8 in the Turonian to -17.5 ϵ -unit in the Campanian (Figs. 2, 5), followed by a slight increase during the Maastrichtian, up to -15.6 ϵ -unit.

In order to discuss about sediment provenance, we use the regional ϵ_{Nd} compilation of detrital sources published by Roddaz *et al.* (2021), recalculating their corresponding $\epsilon_{Nd(t)}$ values at 83 Ma in order to compare them to our dataset (Fig. 1).

The units forming the Guiana Craton display the most unradiogenic values (Fig. 1). Three units can be distinguished: 1) the Archean Amapa & Imataca granitoids (AAIG), with an average $\epsilon_{Nd(t)}$ value of -30.4 ϵ -unit (from -41.5 to -1.5), 2) the Paleoproterozoic granitoids, gneiss and felsic volcanism (PGGF), with an average $\epsilon_{Nd(t)}$ value of -22.2 ϵ -unit (from -41.5 to 30.5) and 3) the Paleoproterozoic high-grade granulite belts (PHGB), with an average $\epsilon_{Nd(t)}$ value of -19.8 ϵ -unit (from -35.4 to -1.8). The overlying Mesoproterozoic granites (MG) present an average $\epsilon_{Nd(t)}$ value of -17.3 ϵ -unit (from -20.0 to -14.5). Finally, three different sources are characterized by more radiogenic values : the Greenstone Belt (GB) and the Paleoproterozoic mafic intrusions (PMI) yielding values around -7.1 ϵ -unit (from -17.6 to 4.3) and the Jurassic mafic dykes (JMD) present values around 1.0 ϵ -unit (from -4.1 to -6.0).

Our detrital clay $\epsilon_{Nd(t)}$ values range between -17.5 and -14 ϵ -units (Fig. 2, 5). These values, presenting a mean of -16.08 and a standard deviation of 0.91, do not present any major trend. They also agree well with those reported by Roddaz *et al.* (2021) in a more proximal site belonging to the same area from an industrial well, ranging between about -20 and -13.5. The edge of the Guiana Shield forming the Atlantic margin border is mainly composed of Paleoproterozoic granitoids and gneisses (PGGF) that likely formed the main source of the detrital material brought to Site 1259, with a contribution of more radiogenic greenstone belts (GB) that varied through time.

The slightly more radiogenic composition of clays during the Turonian could reflect a larger contribution of material derived from the greenstone belts (-7.1 ϵ -units ; Fig.1) or from Jurassic

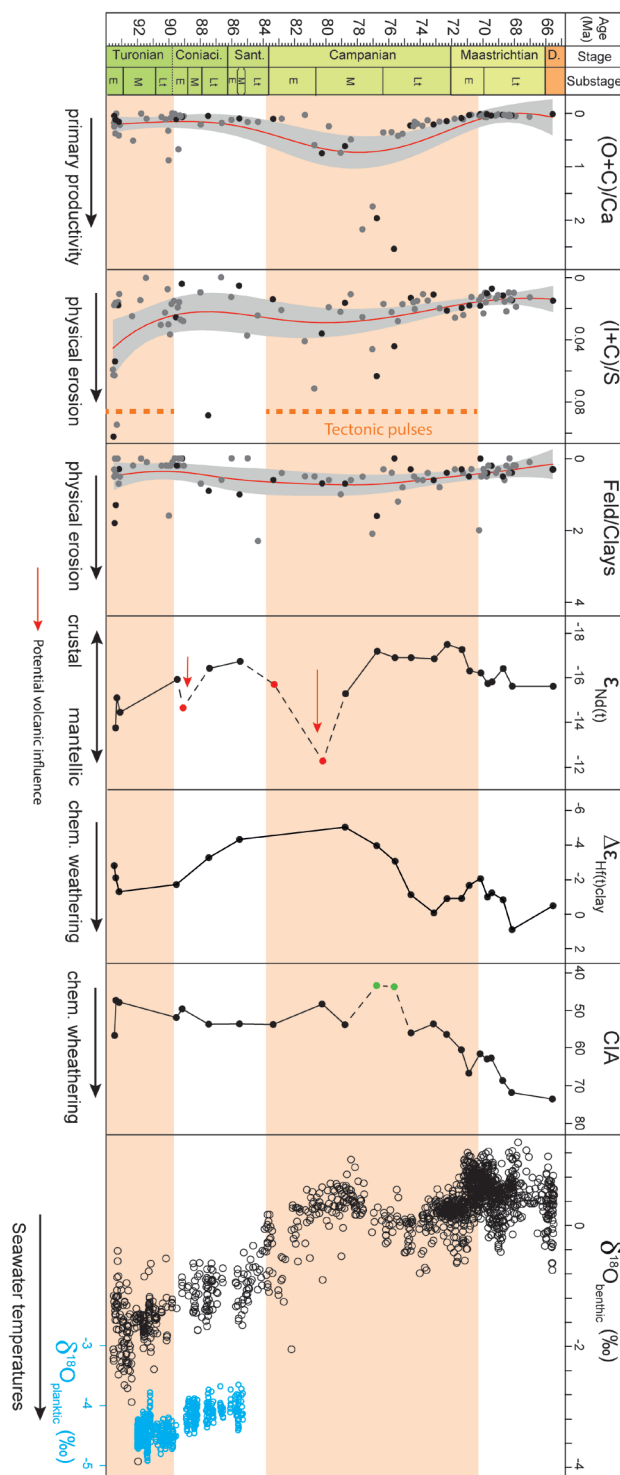


Figure 5 – Evolution of the (Opal+Clinoptilolite)/Calcite ((O+C)/Ca), (Illite+Chlorite)/Smectite ((I+C)/S), Feldspar/clays (Feld/Clays), $\epsilon_{Nd(t)}$, $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and CIA of the Site 1259 during the Upper Cretaceous along the global $\delta^{18}O_{benthic}$ (Friedrich *et al.*, 2012) and the local $\delta^{18}O_{planktic}$ (Bornemann *et al.*, 2008). The grey dots correspond to the samples analyses by XRD only, the black dots correspond to the samples for which both geochemical and mineralogical analyses have been conducted. The white and blue dots corresponds to the data of the literature. Finally, the red and green dots are considered as particular values that are discussed in the text. Smoothed curves with their 95% confidence interval have been calculated using Kernel regressions for (O+C)/Ca, (I+C)/S and Feld/Clays ratios, with a bandwidth of 5 m.y. representing maximal time resolution. Abbreviations : Coniac. = Coniacian, Sant. = Santonian, D. = Danian, E = Early, M = Middle, Lt = Late, chem. = chemical.

mafic dykes (1 ϵ -units ; Fig. 1) in the detrital fraction deposited at this site, which would have decreased from the Turonian to the Campanian.

Apart from the likely decrease of radiogenic rocks contribution to the detrital fraction deposited at Site 1259 from the Turonian to the Coniacian, no major change in the source of sediments is thus depicted in the Nd isotope signal

2.4.3. Significance of the mineralogy in relation with tectonic events

Uplift pulses recorded during the Turonian and the Campanian to Early Maastrichtian interval in the studied area (Fig. 5, Sapin *et al.*, 2016) express the major tectonic phase affecting the eastern South American margin. Argon/argon (Ar/Ar) dating of the late Cretaceous planation surface S0 (McConnell, 1968 ; Sapin *et al.*, 2016) yields an age of 71 Ma, and apatite fission track data (AFTA) yield ages of 77 ± 3 Ma, 83 ± 5 Ma and 99 ± 9 Ma for the pulses (Fig. 5 ; Sapin *et al.*, 2016). In the FOZ basin, the highest terrigenous accumulation rates occurred during the Campanian-Maastrichtian interval (83-66 Ma ; Loparev, 2020), associated with the main uplift phase.

To some extent, the evolution in relative proportions of primary clay minerals (illite, chlorite) versus secondary clay minerals (smectite, kaolinite) can provide information on tectonic uplift patterns along continental margins, with moderate created reliefs being associated with increasing proportions of primary mineral assemblages. As discussed above, the dominance of smectite in studied clay fractions (85 to 100% ; Fig. 2) is likely due to a differential settling effect that would have resulted in the preferential transport via surface currents of small-size smectite to the Demerara Rise. Primary coarser clay minerals such as illite and chlorite were most likely preferentially deposited in proximal flooded shelf areas and the GS and FOZ basins rather than on the topographic relief of the Demerara Plateau (Fig. 1). This would be coherent with geochemical data and sedimentary fluxes reported by März *et al.* (2009) and Loparev (2020), indicating a starvation of the Demerara Plateau at this time and preferential deposition of coarse sediments in the flooded shelf area and in the GS and FOZ basins. During the Turonian, the higher content of palygorskite and illite, supposed to be eroded from old Mesozoic sediments, could be indicative of higher erosion rates. A slight increase in illite proportions is also recorded during the Coniacian-Campanian interval, with a maximum value being reached around 80 Ma ago, coupled with slightly higher feldspar contents in the bulk sediment (Fig. 6). This is also illustrated by the variations of the (I+C)/S and Feld/Clays ratio in figure 5.

A large increase in quartz proportions in the bulk sediment appears in the Santonian-Campanian interval, however this increase is also matched by higher opal contents (up to 58% of the bulk sediment fraction, Fig. 6). As quartz may also have a biogenic origin, its concomitant evolution with opal suggest that the increase of quartz is likely associated to biogenic processes. The assemblages are probably composed by mixed detrital and biogenic quartz, impeding its use to track variations in detrital inputs. Zeolites (i.e. clinoptilolite, Fig. 6) and opal (figure 30) were indeed formed authigenically by dissolution of amorphous SiO_2 most likely derived from

dissolution-precipitation of siliceous organisms (März *et al.*, 2009). We decided to calculate the ratio (Opal+Clinoptilolite)/Calcite ((O+C)/Ca ; Fig. 5) in order to track the variability of marine primary productivity, as it was demonstrated that clinoptilolite was a good proxy of enhanced biogenic silica productivity (e.g. Karpoff *et al.*, 2007). Although limited, the slight increase in both primary clay minerals and coarse particles (feldspar ; Fig. 5, 6) could reflect enhanced mechanical erosion of the margin, which would be consistent with the timing of the pulses from the main tectonic phase and higher sedimentation rates in the GS and FOZ basins during this interval (Sapin *et al.*, 2016 ; Loparev, 2020 ; Fig. 1). Presumably, at that time, enhanced tectonic activity along the northeastern South American margin would have probably been accompanied by enhanced erosional fluxes and export of nutrient to seawater, which would have driven enhanced biosiliceous marine productivity inferred from the occurrence of opal and the increase of the (O+C)/Ca ratio (Fig. 3 ; Fig. 5). However, we cannot exclude that silicate production could be driven by aerial explosive volcanism activity (Frogner *et al.*, 2001; Stokke *et al.*, 2021).

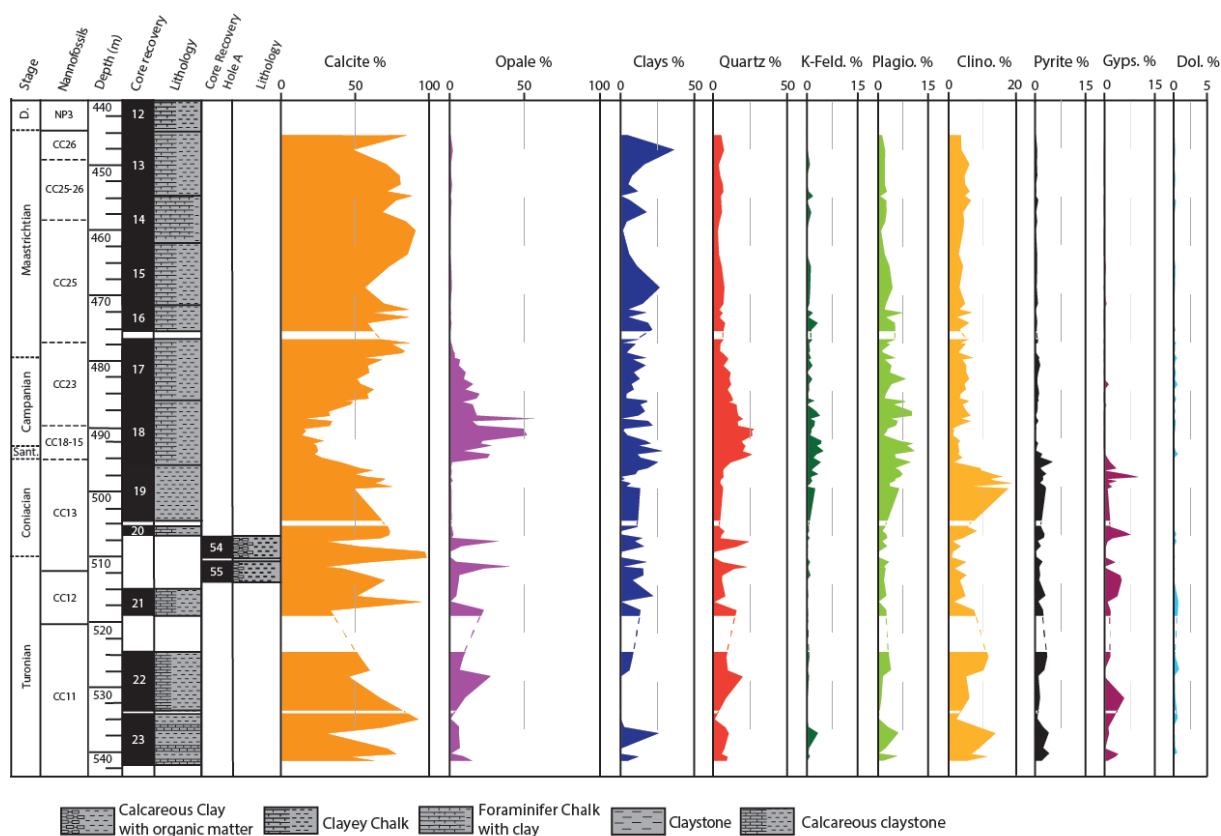


Figure 6 – Lithology, biostratigraphy and mineralogy of the Site 1259. Abbreviations : Sant. = Santonian, D. = Danian.

2.4.4. Evolution of chemical weathering, competition between climate and tectonic.

In order to track the impact of the tectonic uplift, inferred from Ar/Ar dating of planation surfaces and by AFTA, on the evolution of chemical weathering intensity in NE South America, we now consider our Nd and Hf isotope data of studied clay-size fractions.

The combined use of Nd and Hf isotopes in fine-grained sediment records is a powerful proxy to track changes in continental chemical weathering (Bayon *et al.*, 2012 ; Fontanier *et al.*,

2018 ; Corentin *et al.*, 2022). The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems behave similarly during magmatic processes (« Terrestrial array » ; Fig. 7), but they are decoupled during Earth surface processes, including chemical weathering and sediment transport (Vervoort *et al.*, 1999 ; Bayon *et al.*, 2016 ; Garçon *et al.*, 2013 ; Garçon et Chauvel, 2014 ; Chauvel *et al.*, 2014).

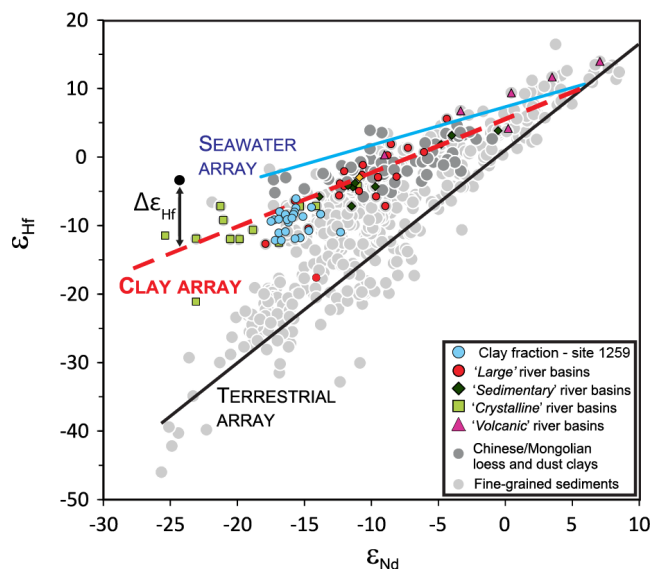


Figure 7 – Nd and Hf isotopic composition of the Site 1259 plotted on the Nd and Hf composition of World River clays compilation from Bayon *et al.*, 2016. The clay array correspond to the correlation displayed by clay ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} (Bayon *et al.*, 2016). $\Delta\epsilon_{Hf}$ corresponds to the departure of a sample's clay ϵ_{Hf} to the clay array and reflects the degree of alteration of river clays.

The « terrestrial array » illustrates the correlation of ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} values of most terrestrial rocks (Fig. 6; Vervoort *et al.*, 1999 ; Vervoort *et al.*, 2011), with a radiogenic end-member (high ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} composition) characteristic of mantle-derived rocks and an unradiogenic end-member (low ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} values) characteristic of old crustal material. This decoupling is partly due to mineral sorting that induced an enrichment of the coarse-grained sediment fraction in zircons characterized by high Hf concentrations and very low ϵ_{Hf} (unradiogenic) compositions (Vervoort *et al.*, 1999 ; Chauvel *et al.*, 2014). By contrast, clay-size fractions of sorted sediments are typically depleted in zircons and hence are systematically shifted towards more radiogenic ϵ_{Hf} values compared to coarser sediment fractions, defining a so-called « clay array » (Bayon *et al.*, 2016 ; Fig. 7). Additionally, the mineral phases most susceptible to chemical weathering on continents are typically enriched in Lu relative to Hf, hence leading to the preferential release of radiogenic Hf during weathering (Bayon *et al.*, 2006 ; Bayon *et al.*, 2016 ; Dausmann *et al.*, 2019). Upon formation of secondary clay minerals in soils, a fraction of dissolved radiogenic Hf can be incorporated in clays (Bayon *et al.*, 2016). As a result, clay-size fractions derived from intensively weathered soils are associated with more radiogenic clay ϵ_{Hf} signatures, which partly reflect an increase in the relative proportion of secondary clay minerals (high ϵ_{Hf}) relative to unweathered primary detrital mineral (low ϵ_{Hf}). In fine-grained sediment records, a more intense chemical silicate weathering hence results in a vertical departure of clay ϵ_{Hf} from the

« clay array », noted $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ (Fig. 7 ; Bayon *et al.*, 2016). Note that $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ has not been calculated for the 3 samples presenting evidence of a seawater imprint on the clay fraction Nd isotope signal linked to the presence of authigenetic clays.

The analysed clay fraction presents low zirconium (Zr) concentrations (between 42 and 157 ppm), in the range of modern clay-size fractions separated from river sediments (Bayon *et al.*, 2016). Additionally, there is no significant correlation between ϵ_{Hf} values and Zr concentrations ($R^2 : 0.23$; Fig. 8), nor between $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ and Zr concentrations. This observation indicates that the $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ evolution of studied clays is not controlled by the presence of residual zircons in the isolated $< 2\mu\text{m}$ sediment fraction, but rather reflects variations in silicate weathering intensity of the catchment area.

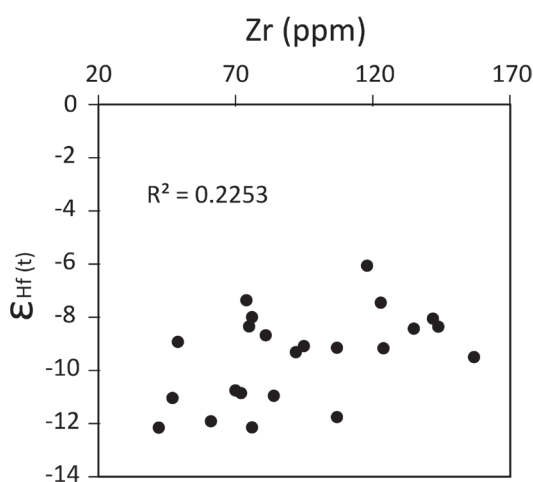


Figure 8 – Correlation between the $\epsilon_{\text{Hf(t)}}$ and Zr concentration for the samples of the Site 1259.

Calculated $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ values at Demerara Rise decrease from the end of the Turonian to the Santonian or beginning of Campanian, from -1.3 to -5.05 ϵ -units, pointing to a decrease in chemical weathering intensity in surrounding catchment regions (Fig. 2, 5 ; Bayon *et al.*, 2016). Then, $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ values increase during the Campanian until the end of Maastrichtian up to -0.1 ϵ -units, highlighting a marked increase in regional silicate weathering intensity (Fig. 2, 5). Superposed on this trend, a slight decrease in $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ values, reflecting an interval of lower weathering intensity, is also recorded during the late Campanian and Early Maastrichtian, of about 2 ϵ -units (Fig. 2, 5).

The Chemical Index of Alteration (CIA) was also measured at Site 1259 from major elements concentrations. Although this proxy can be influenced by sediment source and mineral sorting (Fantasia *et al.*, 2019), it can provide an additional estimation of the degree of mobile element depletion relative to immobile elements during chemical weathering (Nesbitt & Young, 1982). At Site 1259, no major change of sediment provenance occurred during the late Cretaceous interval but the sedimentary assemblages in the Campanian are marked by higher opal and quartz contents increasing the rates of Si. The CIA calculated for the two samples with higher content of biogenic minerals presents very low values under 50.

Those results suggest that the higher contents of Si in the sediments has diluted the signal of Al impeding the use of the CIA as a weathering proxy at that time. The net increase of the CIA values that follows from 56 to 74, however can be interpreted as a major increase of chemical weathering intensity from the Middle Campanian to the Late Maastrichtian, in agreement with the interpretation based on $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$.

Over long timescales, the evolution of continental chemical weathering is likely to be controlled by both climate (temperature, precipitation) and tectonic activity. Increasing temperature and precipitation favour the kinetics of silicate weathering reactions and increase the wetted reactive surface areas of minerals, enhancing silicate dissolution rates of silicate minerals (Berner *et al.*, 1983 ; Barron et Washington, 1985 ; White and Blum, 1995 ; Gaillardet *et al.*, 1999 ; Pierrehumbert, 2002). Active tectonic settings associated with high denudation rates enhancing mechanical erosion, can also promote high chemical weathering rates by favouring both the disaggregation of silicate minerals and renewing the exposure of fresh rock surfaces available to weathering. The relationship between mechanical erosion and chemical weathering is however not straightforward. Indeed, under supply-limited weathering conditions, the rate of chemical weathering is proportionally related to denudation rates (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet & Mudd, 2009). In contrast, under kinetically-limited weathering conditions, detrital material is removed too fast from the regolith, and higher denudation rates are not accompanied by higher chemical weathering rates (West *et al.*, 2005 ; Gabet & Mudd, 2009).

The evolution of chemical weathering intensity depicted by $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ matches relatively well the evolution of ocean temperature inferred from both planktic foraminifera at Demerara Rise (Fig. 5 ; Bornemann *et al.*, 2008) and the global $\delta^{18}\text{O}$ compilation of benthic foraminifera (Fig. 5 ; Friedrich *et al.*, 2012). Chemical weathering in northeastern South America markedly decreases during the climate cooling recorded from the end of the Turonian to the early Campanian, suggesting a climatic control of this evolution, as lower temperatures limits silicate weathering reactions (Fig. 5 ; White & Blum, 1995). Similarly, the cooling recorded in the latest Campanian and early Maastrichtian appears to be also associated with a decrease, although more limited, of continental weathering (Fig. 5). However, if a slight warming is observed in the foraminifera dataset during the middle and late Campanian, temperatures remain markedly lower in the late Campanian and Maastrichtian than during the Turonian whereas chemical weathering displays a large increase with $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ values exceeding those recorded during the Turonian. Thus for the middle Campanian to Maastrichtian interval, global temperature evolution cannot fully explain the chemical weathering record, but requires the involvement of an additional process enhancing silicate weathering. Throughout the studied interval, there is no evidence reported for marked changes in precipitation amounts, with the nearby margin remaining within a humid climatic belt as evidenced by the occurrence of laterites and bauxites throughout the late Cretaceous (Théveniaut *et al.*, 2002 ; Hay & Floegel, 2012). Thus it is unlikely for the marked increase in chemical weathering to be due to local climate changes in precipitation.

During the Campanian, the northeastern margin registered several tectonic pulses that led to the uplift of the craton (Sapin *et al.*, 2016 ; McConnell, 1968).

This uplift most likely drove enhanced mechanical erosion as suggested by the slight increase in illite and feldspar at Site 1259 and which, in a permanent humid climatic belt, could have favoured silicate weathering as well (West *et al.*, 2005 ; Gabet & Mudd, 2009). The occurrence of a major uplift phase concomitant with a the large increase in $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ (Fig. 5), with values exceeding those recorded in the Turonian despite markedly lower temperatures, strongly points towards tectonic as the main driver of chemical weathering variability in northeastern South America during the middle Campanian to Maastrichtian interval. By contrast, from the end of the Turonian to the early Campanian interval, where tectonic is less active, climate evolution appears to be the main driver of the regional chemical weathering evolution. Altogether, our new dataset thus suggests a dominant role of tectonic processes on continental weathering when occurring within a humid climatic context, while the impact of temperature evolution appears less prominent. These findings contrast with previous inferences based on Site 356 offshore Brazil, which showed that under semi-arid climate conditions, chemical weathering did not respond to the tectonic uplift of the Brazilian margin until local climate evolved toward more hydrolysing conditions (Corentin *et al.*, 2022).

Variations in continental weathering can also impact global climate through atmospheric CO_2 drawdown by silicate weathering reactions. Combined Hf-Nd and clay mineralogical data from Site 356 offshore Brazil have recently highlighted an increase in silicate weathering along the Brazilian margin from the Santonian onward, which coincided with an acceleration of the late Cretaceous global climate cooling. At Site 1259, the marked increase in chemical weathering affecting the northeastern South American margin initiated during the middle Campanian and followed the main global cooling phase recorded by foraminifera $\delta^{18}\text{O}$. Therefore, although the northern South American margin uplift could not have triggered the long-term climate cooling either, it could have participated to maintain cooler conditions in the late Campanian and Maastrichtian through atmospheric CO_2 drawdown by silicate weathering reactions. Altogether, the data from Site 356 and our new data from Site 1259 hints to a possible important impact of the late Cretaceous uplift affecting a large part of eastern South America on the long-term cooling recorded during this period.

Conclusion

The new $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ proxy based on the combined Sm-Nd and Lu-Hf isotopes systems, was applied to reconstruct the evolution of continental silicate weathering intensity at the northeastern South-American margin during the late Cretaceous.

The variability of $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ indicates that chemical weathering intensity generally followed the evolution of global seawater temperatures, except during the early Turonian and the middle Campanian to Maastrichtian interval where inferred chemical weathering signal exceeded that recorded in the Turonian despite occurring under markedly lower temperatures.

During the Campanian to early Maastrichtian, an uplift of the margin inferred from previous evidence was accompanied by slight increase in primary clay minerals and feldspars.

We propose that this phase of regional uplift, presumably associated with higher denudation rates, drove the intensification of chemical weathering intensity at that time. While tectonics appears as the main driver of the evolution of continental weathering during the early Turonian and the middle Campanian to Maastrichtian, chemical weathering during the end of the Turonian to the early Campanian period, marked by less active tectonic activity, was likely influenced by climate.

Our dataset bring new constraint on the competition of tectonics and climate on the long-term evolution of continental chemical weathering through time. Under humid climate conditions, tectonics appears to play a major role in controlling silicate weathering, while the impact of temperature appears less prominent. Moreover, this study highlights the coupling of erosion and weathering for moderate uplift with low relief. Overall, the study of the effect of tectonic uplift on chemical weathering along the eastern margin of South America, from Brazil to Guiana, suggests that it could have an impact on the late Cretaceous cooling through atmospheric CO₂ drawdown by silicate weathering reactions.

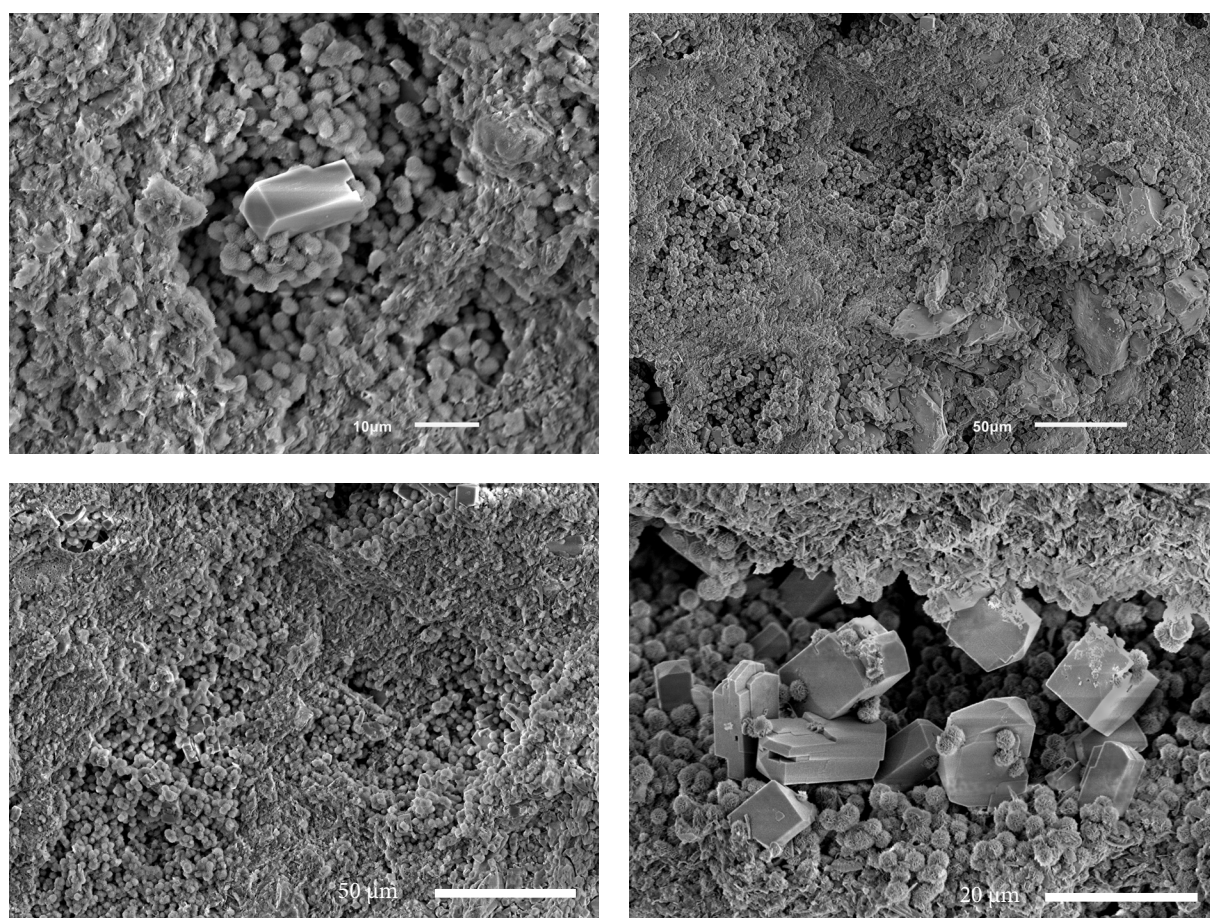


Figure 30 – Clichés au microscope électronique à balayage de l'échantillon 18r2w148 illustrant la matrice argileuse dont les cavités sont comblées par des lépisphères d'opale et des zéolites authigènes.

Synthèse du chapitre 4

. La combinaison des systèmes isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf a permis de tracer les variations d'intensité de l'altération chimique des silicates de la marge nord-est de l'Amérique du Sud au Crétacé supérieur.

. Le traceur $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ et le CIA ont mis en évidence une augmentation de l'altération chimique entre le Campanien et le Maastrichtien.

. Au Turonien et pendant l'intervalle Campanien-Maastrichtien inférieur, des pulses tectoniques générant un léger uplift du craton semblent s'accompagner d'une légère augmentation de l'érosion mécanique.

. Les variations du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ semblent indiquer que dans un climat humide, lors de périodes de quiescence tectonique, l'altération chimique des silicates est principalement contrôlée par le climat, tandis qu'en période de pulses tectoniques, une faible augmentation de l'érosion mécanique favorise l'altération chimique.

. La comparaison des sites 356 (Brésil) et 1259 (Craton Guyanais) permet d'approfondir la compréhension des liens entre tectonique et climat sur le long terme. Dans un contexte humide avec une faible intensité de la tectonique générant de faibles reliefs, on observe un couplage entre érosion mécanique et altération chimique. Au contraire, sous un climat semi-aride, l'apparition d'un pulse tectonique favorise l'érosion mécanique mais ne permet pas d'augmenter l'altération chimique, ces processus sont alors découplés.

. Bien que les sites 356 et 1259 présentent des réponses différentes de l'altération chimique face à l'uplift de la marge est de l'Amérique du Sud, ils présentent tous les deux une augmentation de cette altération chimique des silicates en réponse à un ou plusieurs pulses tectoniques.

. Enfin, le soulèvement tectonique de la marge orientale de l'Amérique du Sud au Crétacé supérieur, en favorisant l'altération chimique pourrait avoir eu un impact sur le refroidissement du Crétacé supérieur par soustraction du CO_2 atmosphérique lors des réactions d'altération des silicates.

Chapitre 5

Evolution de l'altération sur la marge ouest africaine - Site 959

1. Objectifs et principaux résultats

Sur la marge est de l'Amérique du Sud, au niveau du Brésil (chapitre 3) et de la marge nord-est (chapitre 4), les pulses tectoniques ayant généré un uplift des marges sont considéré comme le facteur contrôlant l'intensification de l'altération chimique des silicates. Les processus en jeu sont cependant différents du fait des disparités entre les contextes avec un uplift important dans un climat aride d'une part (marge brésilienne) et un uplift de faible intensité dans un climat humide d'autre part (marge guyanaise). L'évolution de l'altération chimique sur la marge ouest de l'Afrique ayant déjà été retracée à partir de l'étude du site 364 sur la marge de l'Angola (Marlot, 2016 ; Pucéat *et al.*, in prep.), le dernier site a été choisi plus au nord sur la marge ouest Africaine afin de compléter les données de l'Atlantique sud. Le site 959, sur la marge Côte d'Ivoire-Ghana est situé, comme le site 1259, face à un craton Archéen-Paléoprotérozoïque soumis à un climat tropical humide et une intensité faible à modérée d'un soulèvement lié à la tectonique au Crétacé supérieur (Ye, 2016). Sa localisation face à un craton devrait également permettre de s'affranchir des changements de sources tout comme le site 1259. Cependant, ce site présente un calage biostratigraphique moins complet que les sites précédents ne permettant pas de préciser les variations à l'échelle des sous-étages (Moullade *et al.*, 1998).

Dans ce travail, les traceurs géochimiques et minéralogiques utilisés sur les deux premiers sites ont de nouveau été appliqués sur les sédiments marins du site ODP 959 afin de tracer l'évolution de l'érosion mécanique et de l'altération chimique de la marge ouest Africaine au Crétacé supérieur. Situé en bordure du « Deep Ivorian Basin » proche de la ride marginale de Côte d'Ivoire-Ghana (Masclé *et al.*, 1996), ce site a été fortement étudié notamment en raison de son enregistrement de l'OAE 3 au Coniacien-Santonien (Hofmann *et al.*, 2003 ; Beckmann *et al.*, 2005).

Le site 959 présente, comme pour les deux autres sites, une sédimentation détritique dominée par la smectite. L'observation des particules argileuses au MET révèle cependant la présence discrète de fines lattes en bordure des smectites témoignant de transformation légère des argiles détritiques. Cela ne change cependant pas le caractère détritique des smectites et l'utilisation des traceurs géochimiques comme le montre les spectres de terres rares plats sans anomalies en cérium qui montre une absence d'authigenèse. Les assemblages argileux identifiés dans le site 959 montrent cependant des variations dans les proportions des minéraux argileux au cours du Crétacé supérieur. A la base de la série, la présence d'un niveau présentant un assemblage diversifié en minéraux argileux associé à de plus grandes proportions de minéraux grossiers comme le quartz ou les feldspaths caractérise un niveau de remaniement correspondant à la limite Turonien-Coniacien. La suite de la série est marquée par une sédimentation détritique classique composée d'une proportion croissante de minéraux argileux suivant l'augmentation du niveau marin et l'approfondissement du site. Au Maastrichtien, cependant, la proportion de kaolinite augmente jusqu'à 20 %, probablement en relation avec l'érosion de cuirasses latéritiques anciennes soumise à un lessivage plus intense.

La minéralogie totale de la série sédimentaire, exprimée notamment par les rapports Quartz/Argiles et Felsdpaths/Argiles, permet de suivre l'évolution de l'érosion mécanique du craton. Ces deux ratios, associés au ratio (Illite+Chlorite)/Smectite, augmentent à partir du Santonien jusqu'au milieu du Campanien et diminuent à la fin du Campanien. Ils tracent ainsi un pulse d'érosion mécanique interprété comme la réponse à des mouvements tectoniques ayant induit un uplift du craton compatible avec les données AFTA qui enregistrent un uplift de la ride durant le Crétacé supérieur (Bouillin *et al.*, 1997 ; Clift *et al.*, 1997 ; Bigot-Cormier *et al.*, 2005).

En parallèle de cet événement érosif, une augmentation du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$, entre -7,02 et -2,60 unité- ε , indique une intensification majeure de l'altération chimique des silicates qui semble induite par le pulse et indiquerait une corrélation entre érosion mécanique et altération chimique caractéristique d'un régime de type « supply-limited ». Les variations de l'altération semblent continuer à suivre celles de l'érosion mécanique jusqu'au Maastrichtien, où une légère augmentation d' ~ 1 unité- ε du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ apparaît sans événement érosif. Pour cet intervalle il est proposé que l'apport de kaolinite dans l'assemblage argileux pourrait avoir légèrement perturbé le signal mais ne tracerait pas ici une augmentation de l'altération chimique. Dans cette étude, le CIA a également été mesuré. Considéré comme un traceur d'altération, il est cependant sensible aux changements de sources et au tri minéralogique. Pour le site 959, le CIA présente une évolution très similaire à la proportion d'argile dans la roche totale et au rapport Al/Si qui semble indiquer un contrôle du CIA par l'augmentation de la proportions d'argiles dans le sédiment plutôt que par l'altération.

Enfin, le craton est divisé entre une unité Archéenne constituée de TTG (tonalites, trondjemites, granodiorites) qui présente des valeurs faiblement radiogéniques et une unité Paléoproterozoïque composée de deux principales lithologies, des granitoides peu radiogéniques et des formations volcaniques et sédimentaires radiogéniques. A l'est du craton, le bassin de la Volta et la chaîne des Dahomeyides présentent des valeurs intermédiaires. Les valeurs de $\varepsilon_{\text{Nd(t)}}$ relativement faibles, en accord avec les sources définies, n'enregistrent pas de variations majeures excepté pour l'intervalle remanié qui atteint -18,3 unité- ε , mais qui s'explique par un remaniement de matériel non contemporain de l'altération depuis la ride marginale de Côte d'Ivoire-Ghana. Les faibles variations sont considérées comme une variations de l'érosion avec des sources plus ou moins radiogéniques.

Pour le site 959, il semble donc que l'apparition d'un pulse tectonique aurait généré une augmentation de l'érosion mécanique favorisant l'altération chimique des silicates. De la même façon que pour les marges précédemment étudiées, cet événement tectonique du Crétacé supérieur pourrait avoir eu un impact sur le refroidissement du Crétacé supérieur par soustraction du CO_2 atmosphérique lors des réactions d'altération des silicates. D'autant plus que cette augmentation de l'altération chimique des silicates est concomitante de l'accélération du refroidissement global du climat enregistré au Campanien.

2. Article 3 : Enhanced erosion and silicate weathering of the West African craton during the late Cretaceous evidenced by mineralogical and Hf-Nd isotope proxies

Pauline Corentin¹, Emmanuelle Pucéat¹, Pierre Pellenard¹, Michel Guiraud¹,
Justine Blondet¹, Germain Bayon², Thierry Adatte³

¹Biogéosciences, UMR 6282 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 21000 Dijon, France

²IFREMER, Unité de Recherche Géosciences Marines, F-29280 Plouzané, France

³Institute of Earth Sciences, Géopolis, University of Lausanne, Lausanne, Switzerland

Abstract

A long-term cooling is depicted from the Turonian to the K/T boundary by oceanic temperature reconstructions. This decrease in temperatures was interpreted as the result of a decrease in atmospheric CO₂ levels that was identified at the same time. The causes of this evolution of atmospheric CO₂ are however still debated. The possible implication of silicate chemical weathering as a sink of CO₂ is approached in this study through the reconstruction of its evolution on the West African margin with the use of the new $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$. This proxy, based on the coupled isotopic systems of Hf and Nd measured in the clay fraction of the sediments, is used to track local silicate chemical weathering. It was associated to clay mineralogy and other mineralogical and geochemical proxy in order to assess the variations of mechanical erosion and climate. The mechanical erosion was approach in this study to explore the tectonic movements of the craton and the potential impact of uplift on the weathering.

Our $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ data indicate that silicate weathering intensified on the West African Craton during the Santonian to the middle of the Campanian, concomitantly to a pulse of mechanical erosion depicted by Quartz/Clays and Feld./Clays ratios. These correlation suggest that erosion drive weathering. Moreover, the pulse, and thereby the increase in chemical weathering seems to be induce tectonical movements of the craton that sustained uplift and/or topography over the area. In the Maastrichtian, we propose that the increase in kaolinite that postdate the main weathering phase would rather be due to the erosion of ancient lateritic crusts forming the topographic heights of the craton.

Finally, this study brings new insights on the links between climate, tectonic and weathering as the major increase in chemical weathering is concomitant to the acceleration of the global cooling in the late Cretaceous, suggesting a possible impact of this event on the late Cretaceous cooling through atmospheric CO₂ drawdown by silicate weathering reactions.

2.1. Introduction

Ocean temperature reconstructions for the late Cretaceous, mostly based on $\delta^{18}\text{O}$ or TEX_{86} , depict a major long-term cooling from the Turonian to the K/T boundary (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017). In parallel, several studies based on proxies or models highlight a decrease in atmospheric CO_2 levels (Freeman and Hayes, 1992 ; Retallack, 2001 ; Royer, 2010 ; Hunter *et al.*, 2008). By contrast, the evolution of the hydrological cycle is much less constrained for this period, despite its key role on chemical weathering and erosional processes. Indeed, an increase in precipitations will favoured the dissolution rates of silicate minerals (White and Blum, 1995). Both can be approached through mineralogical and geochemical studies of terrigenous sediments deposited in sedimentary basin in front of landmasses where such continental processes have played. These sediments provide indeed important records of the evolution of the margins, including notably climatic variations and tectonic events that affect reliefs and drainage area changes that are major parameters triggering erosion and terrigenous fluxes.

As chemical weathering of silicate minerals is a major sink of atmospheric CO_2 , assessing its variations during the late Cretaceous could lead to a better understanding of the impact of this process in the global long-term decrease of $p\text{CO}_2$ and temperatures. Chemical weathering depends on temperature and precipitations (White & Blum, 1995) but also on mechanical erosion rates. Indeed, mechanical erosion favours a continuous exposure of fresh rocks and increase the alterable surface, promoting chemical weathering (Raymo & Ruddiman, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet & Mudd, 2009). However, at high denudation rates, the export of detrital material can be too quick and therefore prevent an optimal chemical weathering (kinetically-limited regime ; West, 2005 ; Gabet and Mudd, 2009).

The impact of silicate chemical weathering is already taken into account in different climate models (Bernier et Kothavala, 2001 ; Bernier, 2006 ; Godd ris *et al.*, 2017) but suitable records of the evolution of continental weathering, required to assess the reliability of model predictions, remain scarce. Moreover, the proxies commonly used to assess chemical weathering are not local proxies or unequivocal and are sometimes dependent of additional processes such as source effects or post-depositional alteration (e.g. Sr, Os, Ca or Li ; Raymo *et al.*, 1988 ; Derry & France-Lanord, 1996 ; Peucker-Ehrenbrinck & Ravizza, 2000).

In order to quantify the possible impact of silicate chemical weathering on the late Cretaceous global cooling, it is necessary to identify local changes in key regions. The targeted regions are the eastern south-American and West African margins that underwent major uplifts during this period (Gallagher *et al.*, 1999 ; Raab *et al.*, 2002 ; Morais Neto *et al.*, 2009 ; Jaspens *et al.*, 2012 ; Brown *et al.*, 2014 ; Green *et al.*, 2018). Indeed, uplifted regions are supposed to increase mechanical erosion, which could enhanced silicate chemical weathering and therefore be a powerful sink of CO_2 (e.g. Raymo *et al.*, 1988 ; Raymo and Ruddiman, 1992 ; Dupont-Nivet *et al.*, 2008 ; Maffre *et al.*, 2018 ; Corentin *et al.*, 2022).

In this study, we explore the evolution of silicate weathering of the West African Craton from mineralogical and geochemical analyses of sediments from IODP site 959 (Ivory Coast). We applied here a new proxy that relies on the coupled Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in clays that we combined to mineralogical and elemental geochemical analyses. This geochemical proxy allows local changes in silicate chemical weathering on the continent to be tracking (Bayon *et al.*, 2016 ; Corentin *et al.*, 2022) and was already successfully applied on the southeastern Brazilian and northeastern South American continental margins during the late Cretaceous uplift of the margins (Corentin *et al.*, 2022 ; Corentin *et al.*, in prep.).

2.2. Geological context

The site 959 (3°37.70'N, 2°44.10'W) is located south of the Deep Ivorian Basin near the top of the Cote d'Ivoire-Ghana Marginal Ridge (CIGMR) on a small plateau (figure 1 ; Mascle *et al.*, 1996). The CIGMR is located along the Romanche oceanic transform fault (Bouillin *et al.*, 1997) and presents 130 km long steep northeast striking slope extending towards the southeast along the marginal basement ridge, which dips toward oceanic abyssal plain of the Gulf of Guinea (Bouillin *et al.*, 1997 ; Wagner & Pletsch, 1999). The recovery of cores exhibits upper Cretaceous sediments from the Cenomanian to the Maastrichtian (Mascle *et al.*, 1996 ; Moullade *et al.*, 1998). During the Turonian-Coniacian interval, the CIGMR was elevated and the depositional environment was characterised by a shallow peri-platform providing sandy dolomite at site 959 (Benkhelil *et al.*, 1998 ; Strand, 1998 ; Helm, 2009 ; figure 2). Afterwards, basinal conditions settled during the late Coniacian and during the late Campanian, the major subsidence of the CIGMR inducing a deepening of the plateau with likely water depth down to 2500-3000 m (Mascle *et al.*, 1996 ; Benkhelil *et al.*, 1998 ; Strand, 1998 ; Kuhnt *et al.*, 1998). A major paleoceanographic event is recorded in the Site 959, the Lower Campanian Event, corresponding to a radiolarian bloom (Kuhnt *et al.*, 1992) suggesting that the site was submitted to deep-water circulation at that time (Moullade *et al.*, 1998).

The studied sediments spanned from the Turonian to the Maastrichtian and are composed of two lithological units (figure 2) : 1) the lower Turonian to lower Coniacian with sandy limestone, sandy dolomite and calcareous sandstones and 2) the lower Coniacian to upper Maastrichtian with black claystone (Mascle *et al.*, 1996). Two conglomeratic beds appear in the section 64 and 65 and were avoided during the sampling as well as zeolitic, glauconitic and phosphatic levels. Phosphatic hardgrounds mark hiatuses during the studied interval, with the older one at the Coniacian-Santonian boundary (Mascle *et al.*, 1996 ; Watkins *et al.*, 1998).

A major regional unconformity, identified from the Santonian to the early Campanian (“Senonian unconformity”) on the Ivory Coast and Ghana-Benin margins (Ye *et al.*, 2019) is thought to have eroded part of the deposited sediments (Helm, 2009).

Onshore, the West African craton constitutes the adjacent margin and the main source of the terrigenous sediments. It was located near the equator from the Jurassic to the late Cretaceous (Hay & Floegel, 2012 ; Helm, 2009) under warm and humid conditions that favoured weathe-

ring and lateritic crusts formation (Beauvais & Chardon, 2013 ; Chardon *et al.*, 2016 ; Ye *et al.*, 2019). This craton is composed of two main units (figure 1). On the western part, the Archean unit of the Leo-Mann shield is mainly composed of TTG (tonalites, trondjemites, granodiorites Kouamelan, 2011). On the eastern part, the Paleoproterozoic unit of the Leo-Mann shield present a bimodal lithology with the Birrimian granitoides and the Birrimian volcanic and sedimentary formations (Taylor *et al.*, 1992 ; Gasquet *et al.*, 2003 ; Tapsoba *et al.*, 2013). The studied area also present two additional structures, the Volta Basin and the Dahomeyan Belt (figure 1). The Dahomeyan Belt corresponds to diverse type of rocks dominated by granitoides (Kalsbeek *et al.*, 2012 ; 2020) and the Neoproterozoic-Paleozoic Volta Basin, considered as a foreland basin of the belt is filled with sandstones and mudstones (Kalsbeek and Frei, 2010 ; Anani *et al.*, 2012). Finally, the western part of the craton is marked by Mesozoic plutons corresponding to the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP ; 200 Ma) and by early Cretaceous kimberlites (figure 1 ; Mc Hone, 2003 ; Deckart *et al.*, 2005 ; Grimaud, 2014).

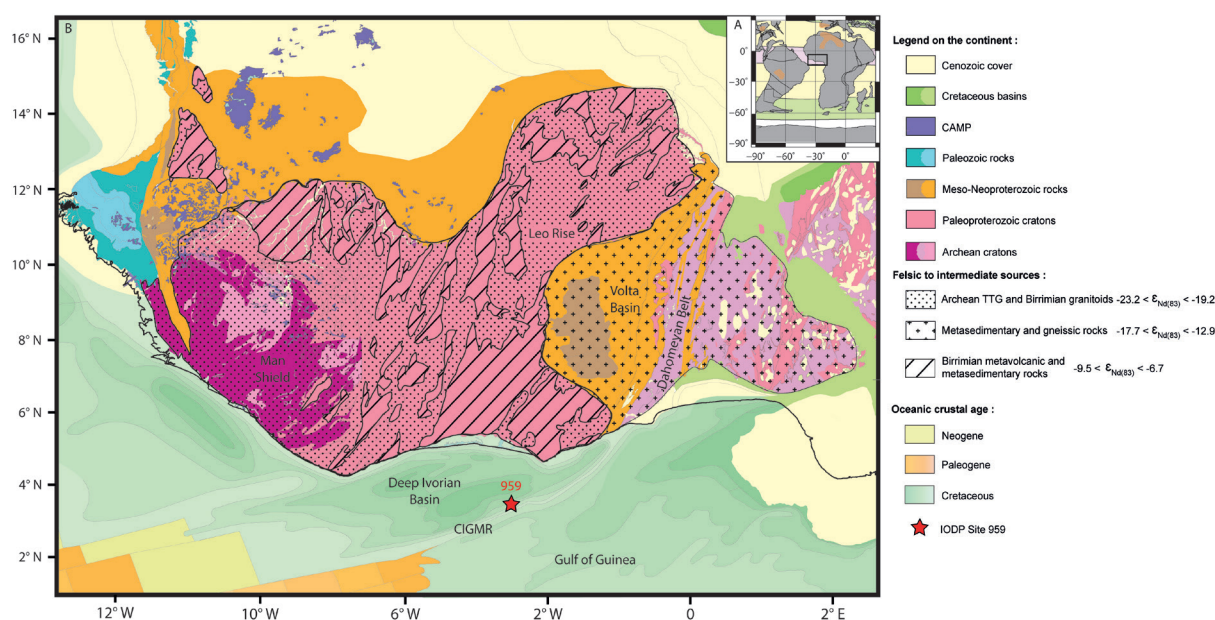


Figure 1 – A. Palaeogeographic map of the African continent for the Campanian (83 Ma, from www.ods.de) showing the studied zone. B. Actual map of Côte d'Ivoire-Ghana margin with the compiled $\epsilon_{Nd(t)}$ values from the literature and calculated at 83 Ma (Supplementary Table 2).

2.3. Material and methods

2.3.1. Biostratigraphy of the Site 959

Watkins *et al.* (1998) and Kuhnt *et al.* (1998) established the biostratigraphy of the borehole based on calcareous nannofossils biozones and agglutinated foraminifers respectively while Oboh-Ikuenobe *et al.* (1998) and Masure *et al.* (1998) established it with palynological data. Finally, Moullade *et al.* (1998) compiled all of these studies to present a precise and complete biostratigraphy of the Site 959. In order to define the age model of the Site 959 we used that compilation.

The late Turonian to late Santonian interval presents a complete succession of calcareous nannofossils biozones that allows constructing a well-constrained age model (Watkins *et al.*, 1998). For the Campanian and Maastrichtian, the lack of calcareous organism induces however the absence of an accurate age model for these periods. However, the presence of agglutinated foraminifers in cores 65R and 60R from Site 959 characterises lower Campanian sediments (Kuhnt *et al.*, 1998). A radiolarian rich level identified in cores 61R seems to correspond to the early Campanian paleoceanographic event (Kuhnt *et al.*, 1998). Finally, the K/T boundary is identified by the LO of *Caudamina gigantea* and the appearance of the Paleocene genus *Spiroplectammina* (Kuhnt *et al.*, 1998). From the palynological data, the presence of dinoflagellate cyst, pollen and spore assemblages allows to identify the Turonian-Coniacian boundary, the Santonian, the early and the late Campanian, the early and the late Maastrichtian and the Danian (Oboh-Ikuenobe *et al.*, 1998 ; Masure *et al.*, 1998).

Our age model will then present robust ages from the Turonian to the Santonian and relatively well established Campanian-Maastrichtian and Maastrichtian-Danian boundaries. More uncertainties subsisted for the Santonian-Campanian boundary and for the Campanian and the Maastrichtian. Most of the studies, on paleotemperatures notably, are using the geological timescale from 2012 and in order to compared our results with those studies, we used the same timescale to constrained our age model.

2.3.2. Analytical procedures

The samples were collected in Hole D of the site 959, which was the only one with upper Cretaceous sediments. A total of 91 samples were analysed for mineralogy using X-Ray diffraction (XRD) and 24 samples for geochemistry using X-Ray fluorescence for elemental geochemistry and mass spectrometry for isotopic geochemistry.

Mineralogical analyses

Mineralogical analyses were performed at the Biogeosciences Laboratory (University of Burgundy, France) using X-ray diffraction with a Bruker AXS Endeavor D8 diffractometer equipped with a LynxEye XE-T detector, Cu α K1 radiations and Ni filter, under 40 kV voltage and 25 mA intensity.

The first step consists on the determination of each mineralogical phase present in the sediment by analysing bulk sediment powders. Then the isolated clay fraction was analysed using the three treatments recommended by Moore and Reynolds (1997). In order to recover the clay fraction (< 2 μ m), the samples were first decarbonated with a 0.2N HCl solution or 30% HCl for the samples with the highest rate of carbonates. Then the decantation of the clay fraction for 1:35 following Stocke's law leads to its extraction with a syringe. This fraction was centrifuged 40 minutes. Finally, the clay recovered was smeared on oriented glass slides and run in the diffractometer. Identification and semi-quantification of the mineral phases were performed with the software MacDiff 4.2.5 (Petschick, 2001) using respectively the position of mean diffraction peaks and areas of their main diffraction peaks.

For the clay minerals, the proportions were estimated on ethylene glycol solvated preparation using the main diffraction (d_{001}) peak.

For each sample, (illite+chlorite)/smectite ((I+C)/S), kaolinite/smectite (K/S), Quartz/Clays and Feldspar/Clays (Feld./Clays) ratios were calculated using their main diffraction peak area. Replicate analyses of samples and the internal procedure of quantification using MacDiff allows to estimate that the uncertainty of the relative proportions of the clay minerals is < 5%.

Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were made on the clay fraction of 3 samples that was dispersed in distilled water and butylamine solution, and deposited on a carbon formvar Cu grid, in order to observe shape of clay minerals and discuss authigenesis effects.

Geochemical analyses

Major elements concentrations analyses and CIA

Major element abundances (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Cr_2O_3 , P_2O_5 and NiO) were determined on whole-rock samples with X-ray fluorescence. The measurements were made using a wavelength-dispersive PANalytical AxiosmAX spectrometer fitted with a 4 kW Rh X-ray tube at the University of Lausanne. For the analyses, fused disks were prepared from a mixing of 1.2 g of calcined sample powder and Lithium-Tetraborat (1:5 mixture). The calibrations were performed with 21 international silicate rock reference materials. The data are reported on a loss of ignition (LOI)-free basis (Supplementary Table 1). The limits of detection for major elements are in the range 20 to 80 ppm but depend on the element concerned.

Those elements are used to calculate the CIA, which is considered a proxy of chemical weathering intensity (Nesbitt & Young, 1982). Because half of our sample present a carbonate component (11-19 % of range), the method of McLennan (1993) was used to estimate detrital CaO contents. This method consists in replacing CaO^* by Na_2O in the following calculation : $(\text{Al}_2\text{O}_3 / [\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}^* + \text{K}_2\text{O}]) \times 100$ (where CaO^* correspond to the amount of CaO in the silicate fraction of the sediments). The CIA is supposed to reflect the extent to which feldspar, which contains relatively mobile Ca, Na and K, has been transformed into Al-rich clay minerals (Nesbitt & Young, 1982).

REE concentrations and Hf and Nd isotopic composition

A total of 24 samples (3 samples collected in micritic limestone and 21 samples collected in claystones) were selected and analysed following the protocol described in Bayon *et al.*, 2002 and slightly modified in Corentin *et al.* (2022) for geochemical analyses. The first step of this protocol consists to remove carbonates, Fe-Mn oxyhydroxides and organic matter with a sequential leaching procedure applied on bulk sediment powder. Then a second leaching procedure is applied to the clay fraction (< 2 μm) after its separation from the leached sediments by decantation. After the two leachings, about 75 mg of dried powdered clays with a Tm

spike (According to the protocol of Bayon *et al.* (2009b) and with ~50 ng according to Barrat *et al.* (1996)) were dissolved by alkaline fusion with precipitation of Fe hydroxides concentrating rare earth elements and hafnium. The products of the alkaline fusion was then centrifuged and all co-precipitated Fe were dissolved with 3 ml HCl 4M and stored for analyses.

Measurements of REE, Hf and Zr concentrations were performed on aliquots of the stored samples solutions diluted in 2% HNO₃ solutions following the procedure of Barrat *et al.* (1996) with a total dilution factor of about 3000, by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on a Thermo Scientific X-Series II at the Pôle Spectrométrie Océan (Brest, France). The elemental masses, poly-atomic interference corrections and the quantification method are described in Bayon *et al.* (2009b) and Freslon *et al.* (2011). Four certified reference materials from the United States Geological Survey (BCR-2, BIR-1, MAG-1, BHVO-2; Supplementary Table 3) were used to estimated external reproducibility and accuracy, by analysing 3 to 4 replicates. Analytical reproducibility was better than 6 % for all the elements and the deviation to the reference values (Jochum *et al.*, 2016) were $\leq 15\%$ for the majority of the elements except for Lu that was up to 36 % for BHVO-2.

Finally, in order to isolate purified Nd and Hf fraction, column ion chromatography was performed following the protocol described in Chu *et al.* (2002) and Bayon *et al.* (2012) using columns packed with AG-50-X8 and Ln-Spec resin for Nd, and AG1-X8 and Ln-Spec for Hf.

Measurements of the purified hafnium and neodymium isotope compositions were performed on a MC-ICP-MS Neptune Plus (Thermo Scientific) at the ENS of Lyon (France) using a sample-standard bracketing method. The instrumental mass bias were corrected with the exponential law, using $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ and $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$. Nd and Hf procedural blanks were respectively better than 3 pg and 1 pg.

Repeated analyses of JMC 475 for the Hf and JNdi-1 for the Nd with similar concentration than the analysed samples are used for the sample-standard bracketing method. The analytical session display $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282163 ± 0.000016 (2 s.d., n = 20, 15, 20 or 25 ppb solution), corresponding to an external reproducibility of $\pm 0.57 \text{ } \epsilon$ (2 s.d.) based on repeated analyses of bracketed JMC 475 standard. Three replicates of BHVO-2 gave a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ value of 0.283108 ± 0.000006 (2 s.d., n = 3), which is coherent with the reference values of 0.283096 ± 0.000020 (Weis *et al.*, 2005). The analytical reproducibility and accuracy of the method was estimated based on those replicates.

The analytical session display $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.512115 ± 0.000011 (2 s.d., n = 11, 40 ppb solution), corresponding to an external reproducibility of $\pm 0.21\epsilon$ (2 s.d.) based on JNdi-1 repeated analyses. Three replicates of BHVO-2 and two of BCR-2 gave respectively a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ value of 0.512986 ± 0.000006 (2 s.d., n = 3), which is coherent with published values of 0.512990 ± 0.000010 (Weis *et al.*, 2006), and of 0.512634 ± 0.000012 (2 s.d., n=2), accordingly to the published values of 0.512638 ± 0.000015 (Weis *et al.*, 2006). The analytical reproducibility and accuracy of the method was estimated based on those replicates.

The standard notation $\epsilon_{\text{Hf}(t)} = [((^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{sample}} / (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}}) - 1] \times 10^4$ is used to express the Hf data. The calculation is corrected for the radioactive decay of ^{176}Lu to ^{177}Hf with measured Hf and Lu concentrations of each sample ($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = \text{Lu}/\text{Hf} \times 0.1424$), the absolute age (t) (age model of Moullade *et al.* (1998) and timescale of Gradstein *et al.* (2012)) and the ^{176}Lu radioactive decay constant λ ($1.867 \times 10^{-11} \text{ an}^{-1}$; Söderlund *et al.*, 2004). A present-day value of 0.282785 and a $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.0336 (Bouvier *et al.*, 2008) is used to correct the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of the CHUR (CHondritic Uniform Reservoir).

The standard notation $\epsilon_{\text{Nd}(t)} = [((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}) - 1] \times 10^4$ is used to express the Nd data. The calculation is corrected for the radioactive decay of ^{147}Sm to ^{143}Nd with measured Nd and Sm concentrations of each sample ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = \text{Sm}/\text{Nd} \times 0.6049$), the absolute age (t) and the ^{147}Sm radioactive decay constant λ ($6.54 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$; Lugmair & Marti, 1977). A present-day value of 0.512630 and a $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.1960 (Bouvier *et al.*, 2008) is used to correct the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the CHUR (CHondritic Uniform Reservoir).

2.4. Results

2.4.1. Bulk sediments

The bulk sediment assemblages are composed of clays (5 to 77%), quartz (4 to 63%), dolomite (0 to 83%), K-feldspar (0 to 19%), plagioclase (0 to 25%), calcite (0 to 24%), gypsum (0 to 10%) and traces of pyrite (0 to 3%) and jarosite (0 to 2%).

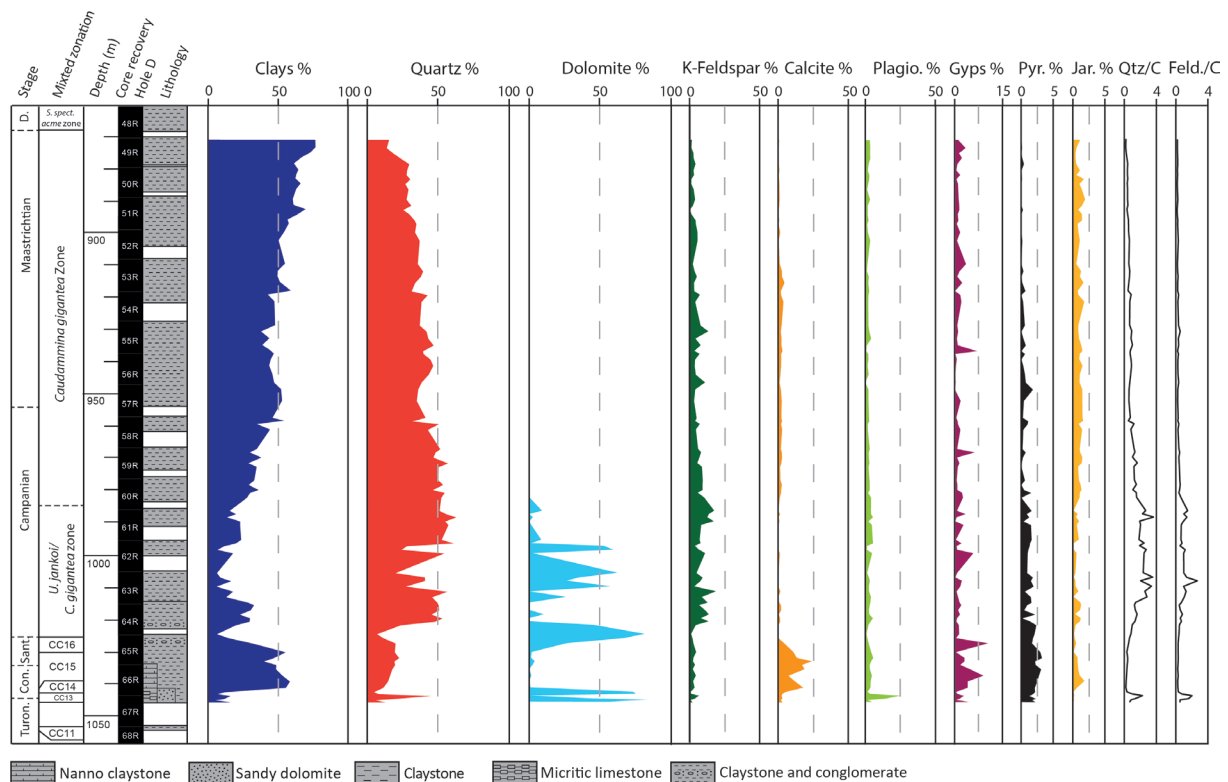


Figure 2 – Lithology, biostratigraphy and mineralogy of the DSDP Site 959. Abbreviations: *U. jankoi* = *Uvigerinammmina jankoi*, *C. gigantea* = *Caudammmina gigantea*, *S. spect.* = *Spiroplectammmina spectabilis*, Pyr. = pyrite, Jar. = jarosite.

Clays, quartz and dolomite are the main mineralogy of sediment, yet dolomite is only present from 1045.94 to 986.51. An inverse relationship can be easily observed between quartz and clay proportions throughout the core (figure 2). Clay proportions decrease from the Turonian to the early Campanian, then increase until the end of the Maastrichtian. By contrast, quartz proportions increase from the Turonian to the early Campanian and then decrease until the end of the Maastrichtian. K-feldspar variations are similar to quartz variations, yet feldspar content are in lower proportions (up to 19 %). The plagioclase, gypsum, pyrite and jarosite contents are below 5% except for rare intervals. A singular sample with 25 % of plagioclase is however observed at the base of the borehole correlated with a high content of quartz. Calcite content is relatively low at that site with a sole interval displaying higher proportions, up to 24 %, during the Coniacian and Santonian. Dolomite content is highly variable from the Turonian to the Campanian and absent thereafter but any specific trend can be observed.

Two ratios were calculated to assess the evolution of detritism, the Quartz/Clays ratio and the Feldspar/Clays ratio (figure 2). Both ratios indicates the presence of a peculiar event in the early Coniacian and during the Campanian marked by higher values.

2.4.2. Clay mineralogy

Clay mineral assemblages are composed of smectite, illite, kaolinite, chlorite and illite-smectite (IS) R1 type mixed-layers. Smectite is the main representative species yet clay mineralogy evolution shows four specific intervals.

The first interval, from 1045.94 m to 1043.46 m (figure 3), marked by a quite diversified assemblage, presents the lowest proportions of smectite (19 to 59 %), accompanied by illite, kaolinite and is the only interval recording IS mixed-layer and chlorite. The second interval, from 1042.81 m to 982.41 m (figure 3) is marked by small proportion of illite (1 to 12 %) and the absence of other species except smectites that dominate the signal. The third interval (figure 3), from 980.91 to 944.11, is marked by a sedimentation dominated by smectite (98 to 100 %). Finally, the apparition of kaolinite at 941.41 m marked the last interval where kaolinite reach 20 % (figure 3).

Two ratios ((I+C)/S and K/S) were calculated to respectively highlight the variations of illite and kaolinite proportions in the studied sediments. The ratio (I+C)/S correponds to the variations of primary minerals compared to secondary minerals while the K/S ratio represent the variations of the input of kaolinite compared to smectite which dominate the signal. Both ratios present higher values at the base of the borehole, in the early Coniacian, corresponding to the first interval identified that presents a diversified clay mineral assemblage (figure 3). The (I+C)/S and K/S ratios present higher values during the first interval at the base of the borehole, corresponding to the peculiar event identified with the bulk mineralogy. Then, in the other sections of the site, the (I+C)/S ratio is higher during the Santonian and the first part of the Campanian (corresponding to interval 2 ; figure 3) with a decreasing trend, except for one value in the Campanian. The K/S ratio presents an increasing trend, with higher values in the Maastrichtian (interval 4 ; figure 3).

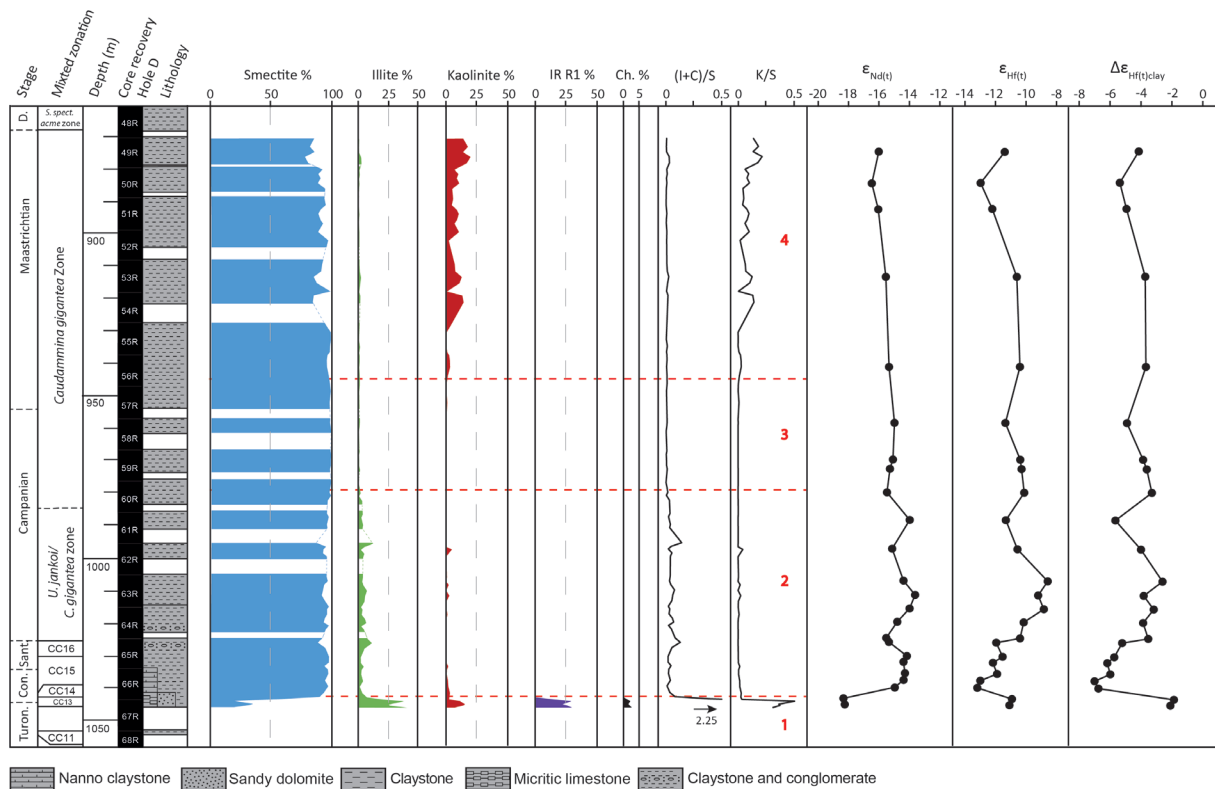


Figure 3 – Lithology, biostratigraphy, clay mineralogy, (Illite + Chlorite)/Smectite ((I+C)/S) ratio, Kaolinite/Smectite (K/S) ratio, $\epsilon_{Nd(t)}$, $\epsilon_{Hf(t)}$ and $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ of the Site ODP 959. Abbreviations: Turon. = Turonian, Con. = Coniacian, Sant. = Santonian, D. = Danian, *U. jankoi* = *Uvigerinamina jankoi*, *C. gigantea* = *Caudammina gigantea*, *S. spect.* = *Spiroplectamina spectabilis*, Ch. = chlorite.

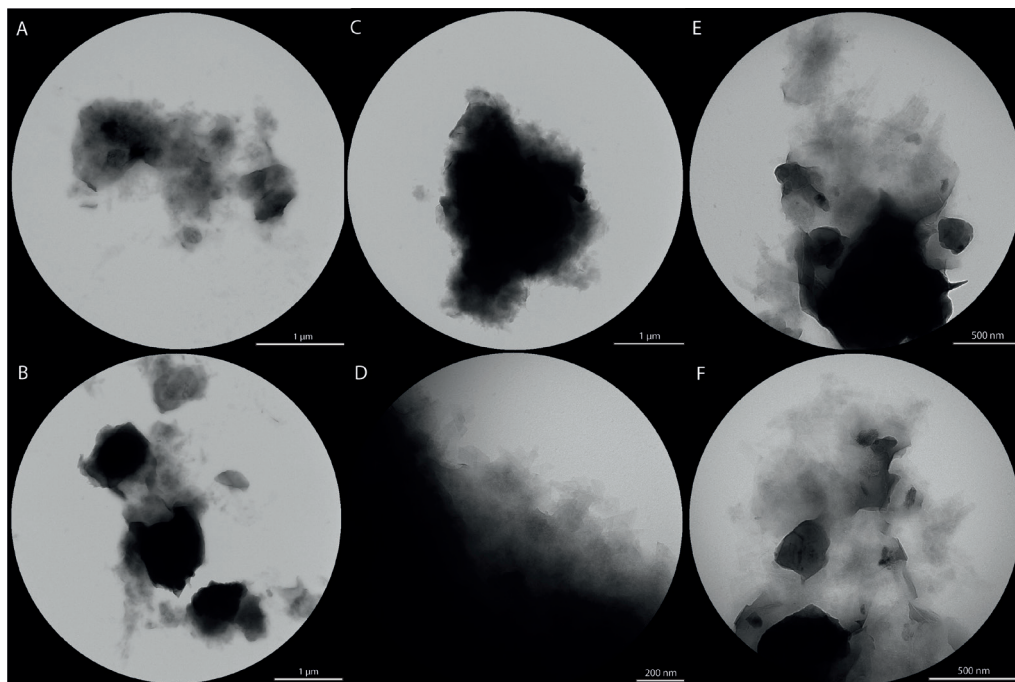


Figure 4 – Transmission electron micrographs (TEM) of detrital particles of smectite with flaky shapes with some lath type overgrowths on the border and poorly crystallised illite and kaolinite. A & B) sample 49r5w61, C) sample 67r2w14, D) sample 67r2w14 zoom on lath-type overgrowths, E & F) sample 55r5w41.

TEM observations from 3 samples and in situ chemical analyses by EDX allow the confirmation of recognised clay species by XRD. Observed illite and kaolinite crystallites do not provide any well cristalized forms while smectite display flaky shape particles with some lath-type overgrows on the border (figure 4).

2.4.3. Rare earth and trace elements

The rare earth and trace elements concentrations are reported in Supplementary Table 1. For the main part of the elements, concentrations are higher at the bottom and at the top of the studied interval and markedly lower in between. The analysed clay fraction displays zirconium (Zr) concentrations between 24 and 129 ppm that are in the range of modern zircon-poor clay-size fraction (Bayon *et al.*, 2016).

REE concentrations normalized to Post-Archean average Australian Shale (PAAS ; Taylor et McLennan, 1985) display a relatively flat patter, with no cerium anomaly and no enrichment in heavy rare earth element (HREE) except for the samples displaying the lowest REE concentrations for which uncertainties may be higher (figure 5).

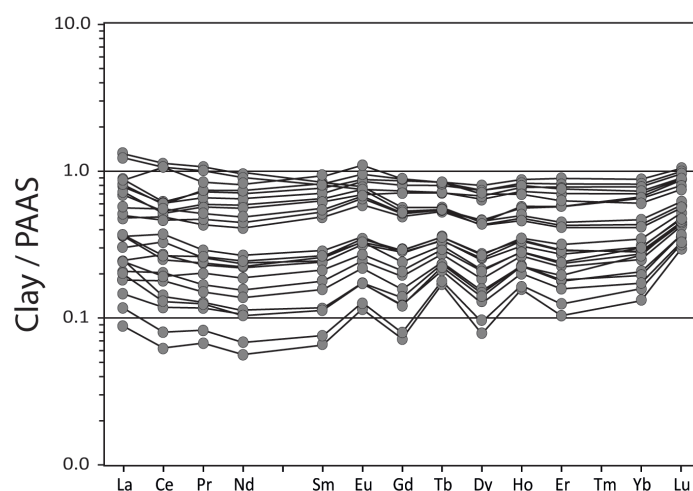


Figure 5 – Shale-normalized (PAAS ; Taylor & McLennan, 1985) REE patterns for the clay fraction of the Site 959.

2.4.4. Neodymium and hafnium isotopic composition

The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios, expressed in the standard notation $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ and $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ are available in Supplementary Table 1. The sediments analysed in this study present $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ between -18.34 and -13.62 ϵ -units and $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ between -13.20 and -8.59 ϵ -units (figure 6). Finally, the calculated $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ encompasses values between -7.02 to -1.86 ϵ -units.

The $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ of clay minerals remains relatively constant throughout the studied interval, within the -14 to -15 ϵ -units range from the Coniacian to Campanian, although values slightly decrease down to -16 in the Maastrichtian (figure 7). Two values present more unradiogenic Nd isotope composition, down to -18 ϵ -units, in the Turonian-Coniacian interval.

The $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ present two values around -11 ϵ -units at the base of the borehole in the Turonian-Coniacian interval (figure 7).

Then, the trend of the signal increases from the Coniacian to the Campanian with values up to -8.59ϵ -units. A pronounced decrease follows with a peak at -11.33ϵ -units. The variations of $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ for the end of Campanian and the Maastrichtian are less pronounced with values that alternate between more radiogenic values around -10.4ϵ -units and more unradiogenic values around -12ϵ -units (figure 7).

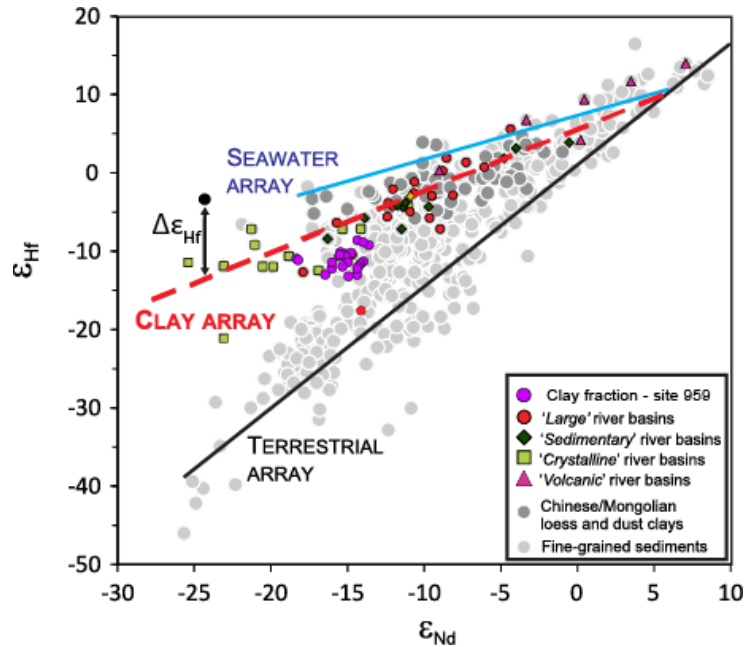


Figure 6 – Nd and Hf isotopic composition of the Site 1259 plotted on the Nd and Hf composition of World River clays compilation from Bayon *et al.*, 2016. The clay array correspond to the correlation displayed by clay ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} (Bayon *et al.*, 2016). $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ corresponds to the departure of a sample's clay ϵ_{Hf} to the clay array and reflects the degree of alteration of river clays.

2.4.5. Major elements

Major elements were measured in the bulk sediments and provide a wide range of concentrations (Supplementary Table 1). The elemental content varies from 28.4 to 84 wt.% (mean 59.7 wt.%) for the SiO_2 and from 3.8 to 19.5 wt.% (mean 8.3 wt.%) for Al_2O_3 . The Al/Si ratio shows two major trends, a decrease from the Coniacian to the Campanian followed by an increase from the Campanian to the Maastrichtian (figure 7). This ratio mirrors the Quartz/Clay ratio as expected (figure 7). Finally, the content vary from 0.6 to 2.1 wt.% (mean 1.1 wt.%) for the K_2O , from 0.06 to 21.32 wt.% (mean 5.5 wt.%) for the CaO, from 0.4 to 1.2 % (mean 0.9 wt.%) for the Na_2O , 0.1 to 0.5 wt.% (mean 0.2 wt.%) for the P_2O_5 and the The TiO_2 content vary from 0.1 to 0.7 wt.% (mean 0.3 wt.%). The CIA calculated with these elements displays values between 60 and 79 and present a slight increase from the Turonian to the Coniacian followed by a slight decrease from the Coniacian to the Campanian. Finally, a marked increase from is recorded from the Campanian to the Maastrichtian.

2.5. Discussion

2.5.1. Influence of diagenesis and authigenesis

After formation in soils and export to the ocean domain, detrital clay minerals may be transformed by early and late diagenesis processes and affected by transformation and authigenesis specific to the depositional environment (Chamley 1989 ; Pellenard & Deconinck 2006 ; Fagel, 2007 ; Deconinck *et al.*, 2019) leading to a misreading of the signal in terms of paleoclimatic or tectonic variations. The detrital origin of clay minerals thus first needs to be assessed. In the Côte d'Ivoire-Ghana transformed Margin, the abundance of smectite in sediments (> 90 % in average) confirmed that the Cretaceous deposits of this basin did not underwent severe burial diagenesis. Indeed, this sensitive mineral is transformed into illite-smectite mixed-layers and then illite through illitization processes for a temperature over 60 - 70° C (Merriman & Frey, 1999 ; Lanson *et al.*, 2009 ; Środoń *et al.*, 2009 ; Dellisanti *et al.*, 2010). Holmes (1998) also investigate the potential impact of the heating of the ridge and conclude that there was no impact on the clay minerals that may induce thermal diagenesis. The detrital nature of smectite may also be questioned as smectite may formed in the oceanic domain by authigenesis (Chamley, 1989 ; Weaver, 1989 ; Thiry et Jacquin, 1993 ; Jeans *et al.*, 2000 ; McKinley *et al.*, 2003 ; Pellenard *et al.*, 2003 ; Huff, 2016). TEM observations display flaky shape for smectite what is common for detrital smectites (Steinberg *et al.*, 1987 ; Clauer *et al.*, 1990 ; Thiry et Jacquin, 1993) with some evidence of lath-type overgrowths on border for some crystallites (figure 4). This feature is well known for detrital smectite that have been slightly transformed after deposition but with very little change for their chemistry (Clauer *et al.*, 1990). Thus the presence of an early diagenesis effect affecting smectites cannot be excluded for the site 959. However these lath-time overgrowth appear to represent only a minor fraction of the clay particles, and the geochemical signal is likely not affected by this process as previously demonstrated (Clauer *et al.*, 1990). This view is supported by REE patterns of the samples that do not present negative Ce anomaly or HREE enrichment as would have been expected in the case of significant contribution of authigenic clays that integrate a seawater signal. Moreover, illite and kaolinite observed with TEM do not present any authigenic features (e.g. fibrous illite or characteristic pseudo hexagonal morphology for kaolinite). Thus, we consider that the main contribution of clay are of detrital origin even if some localized and slight effect of an early diagenesis (e.g. transformation of primary detrital smectite with overgrowth lath structures) can be observed.

2.5.2. Origin of clay minerals

Smectite is the dominant mineral all along the four intervals recognized (figure 3) as commonly described in Cretaceous marine sediments (Robert, 1981 ; Chamley, 1989 ; Corentin *et al.*, 2022 ; Corentin *et al.*, in prep.) and is of detrital origin as previously discussed and according to Robert (1981) and Chamley (1989), for several Atlantic sites. The high proportion of detrital smectites in site 959 likely reflect climatic and tectonic conditions and nature of rock sources from the West African craton, knowing the position of the site in the top of the Cote

d'Ivoire-Ghana Marginal Ridge (CIGMR). Smectite formation in West African soils is highly probable considering that climate was relatively humid during the late Cretaceous according to models (Otto-Bliesner and Upchurch, 1997 ; Hay and Floegel, 2012 ; Donnadieu *et al.*, 2016). In fact, smectite are formed under humid and semi-arid climate, with an alternation of wet and dry seasons (Chamley, 1989). During the Coniacian to Campanian, several high resolution studies suggested that the site records alternating periods of arid and humid climate reflecting orbital forcing (Hofmann *et al.*, 2003 ; Beckmann *et al.*, 2005). However, these variations cannot be identified in our study that doesn't have the same resolution and we only considered the overall tropical climate. The dominance of smectite could also be explained by the low relief of the West-African craton that would have favoured cation retention and formation of smectites in the floodplain areas (Thiry, 2000). Finally, smectite minerals that display a better buoyancy than the other minerals could have been increased at Site 959 e.g. close to the top of the Marginal Ridge, compared to other clay mineral (illite, kaolinite) that were preferentially deposited in the depocenter of the basin and close to the continent according to Wagner & Pletsch (1999).

The limited proportions of primary clay minerals, such as illite and chlorite (figure 3), in the assemblage is also coherent with a relatively high chemical weathering on the margin. As illite and chlorite are primary clay minerals that arise commonly from the erosion of igneous, metamorphic or old sedimentary rocks under limited weathering (Chamley, 1989 ; Weaver, 1989), variations in their abundances can track mechanical erosion. Indeed these minerals, especially chlorite, are easily weathered under warm and humid climate and are not present in remaining clay assemblages in such conditions (Deconinck *et al.*, 2019).

A markedly different clay mineral assemblage is identified at the base of the borehole, in association with IS R1 (figure 3). This complex and unusual clay assemblage for the late Cretaceous is consistent with that of Holmes (1998) who concluded that this Turonian unit corresponded to reworked Albian-Cenomanian thermally altered sediments from the ridge. Indeed, at this time, the ridge was an emerged topographically elevated feature (Strand, 1998 ; Bigot-Cormier *et al.*, 2005). The Turonian to Coniacian deposits are described as periplatformal carbonate deposits derived from the erosion of shallow reefs by gravity-induced processes and suspension (Masclé *et al.*, 1996 ; Strand, 1998 ; Marcano *et al.*, 1998). The significant siliciclastic component composed of silt, sandstones, clasts of metamorphic and igneous quartz and quartzite and angular plagioclase feldspars associated to the carbonates indicates reworking of previously deposited sediments and exposure of continental crust along the marginal ridge (Marcano *et al.*, 1998 ; Strand, 1998). From the Santonian onward, the sediments are marked by a condensed section of claystones with phosphatic debris and hardgrounds overlaid by organic-rich black claystones (Marcano *et al.*, 1998 ; Strand, 1998). An increasing water depth and the deepening of the marginal ridge induces this hemipelagic clayey sedimentation, which records a distant input of terrigenous organic material (Marcano *et al.*, 1998 ; Strand, 1998 ; Wagner & Pletsch, 1999), accordingly with the sea level variations described by Hay (2014) that indicates a major transgression at this time. A major unconformity is however recorded along the West African

margin, from East Ivory Coast, Ghana to Togo-Benin segments, called the Senonian Unconformity and dated around 84 Ma (Ye *et al.*, 2019). This unconformity seems to correspond in Site 959 to the conglomeratic interval between ~1021 and 1026 meters marked with a slight illite peak. Several mechanisms were proposed to explain this event, absolute sea level fall, geodynamic change-inversion of the Benue Through, transition from active transform to passive margin state, etc., but the driving mechanism still needs to be determined (Ye *et al.*, 2019).

The last mineral identified is kaolinite, which increases in the Maastrichtian (figure 3). This mineral corresponds to a complete hydrolysis of silicates like feldspar and other vulnerable silicate minerals under warm and humid conditions (Chamley, 1989 ; Thiry, 2000 ; Ruffel *et al.*, 2002). The formation of kaolinite also needs the presence of a high relief with good drainage conditions (Thiry, 2000). In addition, it can be reworked from older sedimentary rocks, paleosoils or paleoalterite during episodes of enhanced erosion, climatically or tectonically driven (Deconinck et Vanderaverot, 1996 ; Thiry, 2000 ; Dera *et al.*, 2009 ; Bougeault *et al.*, 2017 ; Deconinck *et al.*, 2019). In case of reworked ancient rocks, the kaolinite content is expected to present a covariation with illite that is not the case here. During the Maastrichtian, the increase in kaolinite is interpreted either as a change in the climatic conditions providing the necessary conditions to the formation and the release of this mineral or by the destabilisation of lateritic crust by climatic or tectonic changes that leads to its erosion. Indeed, under a very humid climate, kaolinite could be formed and trapped in indurated lateritic crusts and could not be exported as long as the conditions prevent the erosion of those crusts (Thiry, 2000).

2.5.3. Sources of the sediments defined by $\epsilon_{Nd(t)}$

Isotopic composition in Nd of the fine-grained detrital marine sediment is thought to reflect the Nd isotope composition of the source rocks that are exposed on the adjacent continent (Frank, 2002 ; Goldstein *et al.*, 2003). Although clay particles can be transported over long distances, the major part of the detrital sediments including clay minerals likely originate from the West African craton, which was the main nearby emerged lands for terrigenous inputs. The $\epsilon_{Nd(t)}$ of the detrital clay fraction will then be used to discuss the sources and nature of rocks weathered that have supplied sediments deposited at site 959.

With the exception of the peculiar interval during the Turonian-Coniacian, that display values as low as -18.3 ϵ -units, measured $\epsilon_{Nd(t)}$ vary between about -14 and -16.5 ϵ -units throughout the remaining of the studied interval, pointing to limited changes in the source of the sediments (figure 7). The first two samples with markedly more negative values were measured in the peculiar Turonian-Coniacian interval correspond to the mixing of ancient reworked sediments, as discussed above. Those unradiogenic values could indicate that the ancient sediments were eroded from the TTG (-23.2 to -19.2 ϵ -unit) but their reworking in the Turonian cannot be considered as a change of sources.

In order to identify the sources of the sediments, we have compiled from the literature the ϵ_{Nd} of the different units of the adjacent continent West African continent (figure 1 ; Supplementary

Table 2). The catchment areas were constituted of four main units distributed in three categories of values (figure 1). For each unit, the $\epsilon_{Nd(t)}$ of the literature have been recalculated at 83 Ma in order to compare with our late Cretaceous sediments. The first unit is composed of Archean TTG and Paleoproterozoic Birrimian granitoids of the West African Craton that display $\epsilon_{Nd(83)}$ between -23.2 and -19.2 ϵ -unit (figure 1). The second unit corresponds to the Birrimian Paleoproterozoic metavolcanic and metasedimentary rocks of the craton with $\epsilon_{Nd(83)}$ between -9.5 and 6.7 ϵ -unit (figure 1). Finally, the last units are the Neoproterozoic to Cambrian Volta Basin metasedimentary rocks and the Dahomeyan Belt metasedimentary and gneissic rocks marked by $\epsilon_{Nd(83)}$ values between -17.7 and -12.9 ϵ -unit (figure 1). Minor units were also present, such as the CAMP plutons and early Cretaceous kimberlites presenting radiogenic values similar to the second unit. The $\epsilon_{Nd(t)}$ of the clay fraction at Site 959 reflects a mixture of these different units. From the Coniacian to the Campanian, the 1 ϵ -unit up and down variations registered seem to reflect a variable amount of the different sources identified on the continent. However, these variations are minor and do not represent a change of sources.

2.5.4. Evolution of erosion and weathering

Three mineralogical and geochemical proxies of detritism were calculated, the (I+C)/S, Quartz/Clays and Feld./Clays ratios. The Quartz/Clays and Feld./Clays ratios are very similar and illustrate a marked increase of coarser detrital sediments from the Santonian to the Campanian. This interval of higher detritism continues in the middle of the Campanian with two peaks before decreasing in the last part of the Campanian. Such an event can be interpreted as a pulse of enhanced mechanical erosion on the adjacent margin. In the same way, the I/S ratio also presents higher values during the Santonian and early Campanian, which indicate preserved primary clay mineral in the sediments. The peak of illite during the Coniacian to Campanian interval could also point to higher mechanical erosion. The decreasing trend observed on the long term from the Turonian to the Maastrichtian with the disappearance of illite in the end of the Campanian could also suggest a progressive impact of sea level with the deepening of the plateau. Interestingly, our 1 ϵ -unit variations of $\epsilon_{Nd(t)}$ are correlated with the two peaks of mechanical erosion suggesting an event that induces the erosion of more radiogenic parts of the craton.

From the major elements concentrations, we have calculated the Chemical Index of Alteration (CIA) that is supposed to reflect the evolution of the chemical weathering of the adjacent continent. This index measures the degree of depletion for mobile elements relative to immobile elements during chemical weathering (Nesbitt & Young, 1982). However, mineralogical sorting occurring during the sediment transport or variation of sources can also bias the use of this weathering proxy (Goldberg and Humayun, 2010 ; Fantasia *et al.*, 2019), impeding its use on various geological settings. At site 959, $\epsilon_{Nd(t)}$ values reveal no major change in sediment sources except for the interval of likely reworked sediments at the base of the studied interval. However, a marked change is recorded in the clay content of the bulk sediments that increases from the middle of the Campanian to the Maastrichtian.

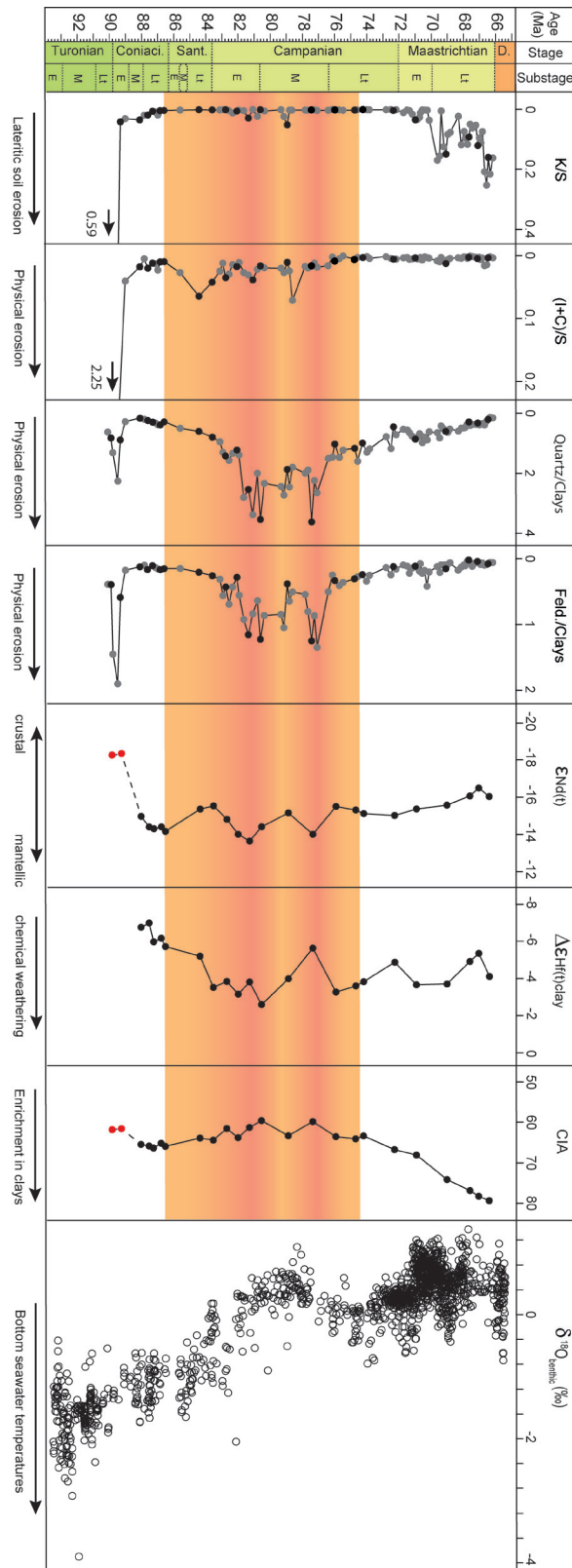


Figure 7 – Evolution of the Kaolinite/Smectite (K/S), (Illite+Chlorite)/Smectite ((I+C)/S), Quartz/Clays, Feldspath/Clays (Feld./Clays), $\epsilon_{Nd(t)}$, $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and CIA of the Site 959 during the Upper Cretaceous along the $\delta^{18}O_{benthic}$ from Friedrich *et al.*, 2012. The grey dots correspond to the samples analyses by XRD only, the black dots correspond to the samples for which both geochemical and mineralogical analyses have been conducted. The white dots corresponds to the data of the literature. The event of enhanced detritism is highlighted by an orange banner with red lines for the main peaks. Abbreviations: Coniac. = Coniacian, Sant. = Santonian, D. = Danian, E = Early, M = Middle, Lt = Late.

As Al in bulk sediments largely comes from clays, as supported by the similar variations observed between the trends of the clay proportions and Al/Si, variations in clay proportions in the sediment is expected to impact CIA. At site 959, a strong similarity of the trends is observed between CIA, Al/Si ratio and clay content of bulk sediments, in particular from the Campanian to the Maastrichtian (figure 8). This suggests that at this site, CIA values are driven by the increase in aluminium brought by the clay minerals in the sediments, which impedes the use of this proxy to track chemical weathering evolution.

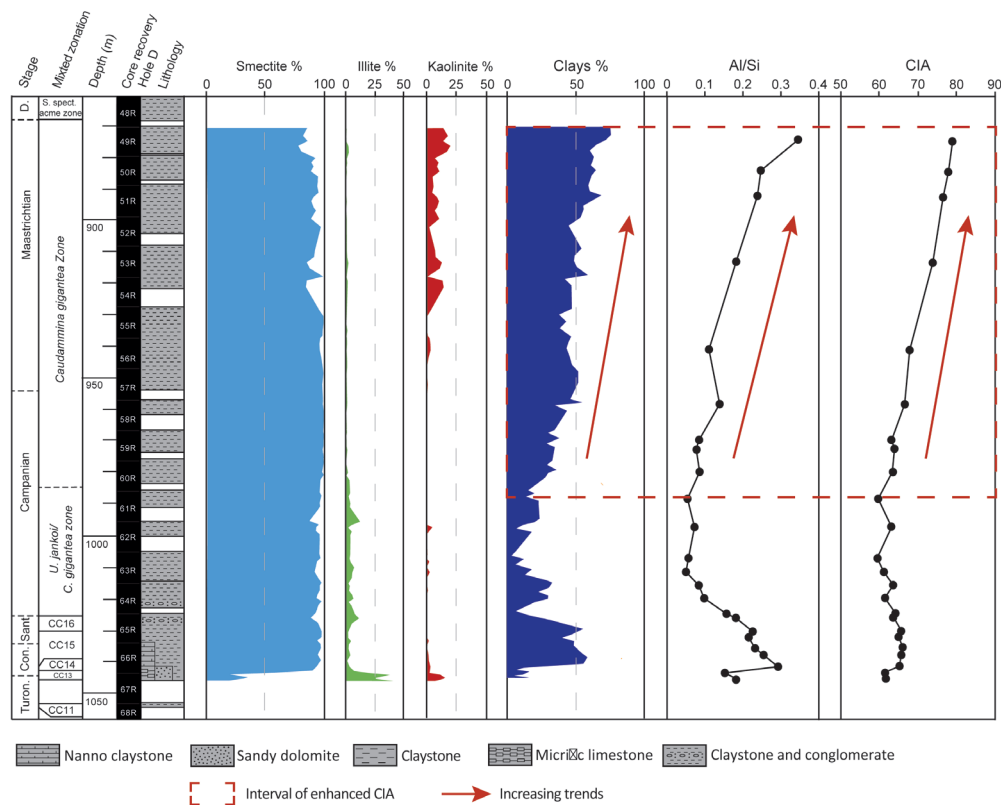


Figure 8 – Comparison of the clay minerals proportions evolution with the clay proportions evolution in the bulk sediment, the Al/Si ratio and the CIA.

By contrast, the combined Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in clay, developed by Bayon *et al.* (2006, 2016) and that allows to track local silicate chemical weathering of the adjacent continent, is measured in the clay fraction of the sediments and is supposed to be independent of the sediment sorting (Bayon *et al.*, 2016). The Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems behave similarly during magmatic processes leading to the correlation of ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} values of most terrestrial rocks (“terrestrial array” ; figure 5 ; Vervoort *et al.*, 1999 ; Bayon *et al.*, 2016). This “terrestrial array” displays a pole characteristic of mantle-derived rocks with radiogenic (high ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} composition) values and a pole characteristic of old crustal material with unradiogenic (low ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} composition) values. However, the systems are decoupled during weathering processes (Vervoort *et al.*, 1999 ; Chauvel *et al.*, 2014). This decoupling finds its origin in two processes. The first one is mineral sorting that induces the separation of the coarse-grained se-

diment fraction enriched in zircons (high Hf concentrations, low ϵ_{Hf}) and of the more radiogenic ϵ_{Hf} zircon-poor fine-grained sediments (Vervoort *et al.*, 1999 ; Chauvel *et al.*, 2014). This process leads to the correlation of the fine-grained sediments ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} values called “clay array” (Bayon *et al.*, 2016 ; figure 5). The second process is the release of radiogenic Hf throughout continental weathering processes, which is incorporated in the clay minerals forming in soils, due to the enrichment in Lu of the most easily weathered minerals (Bayon *et al.*, 2006 ; 2016 ; Dausmann *et al.*, 2019). An intensification of the weathering thus leads to an increase in radiogenic secondary clays in the $< 2\mu\text{m}$ fraction of sediments (high ϵ_{Hf}) which is represented by a vertical departure of ϵ_{Hf} from the clay array, noted $\Delta\epsilon_{\text{Hfclay}}$ (figure 5 ; Bayon *et al.*, 2016). The $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ thus provides information on chemical weathering within the zircon-depleted clay-size fraction of river sediments.

Low zirconium (Zr) concentrations (between 24 and 129 ppm), in the range of modern zircon-poor clay-size fraction (Bayon *et al.*, 2016), were indeed measured in the clay fraction of Site 959. As there are low proportions of Zr and no significant correlation between ϵ_{Hf} values and Zr concentrations (figure 9), or between $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ and Zr concentrations, the evolution of the clay fraction Hf isotopic composition is not controlled by the presence of residual zircons.

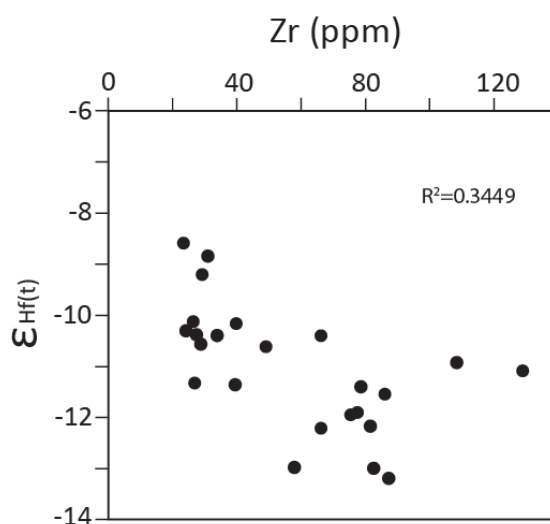


Figure 9 – A. Correlation between the $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ and Zr concentration of Site 959.

The $\Delta\epsilon_{\text{Hfclay}}$ evolution will then reflect variations in silicate weathering intensity of the catchment area. Note that $\Delta\epsilon_{\text{Hfclay}}$ has not been calculated for the 2 samples of the reworked interval at the base of the borehole (Turonian-Coniacian) as in this interval, clays derive from reworked sediments and thus would not record contemporaneous weathering conditions onshore. The $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ drastically increases from -7.02 ϵ -unit in the Coniacian to -2.60 ϵ -unit in the Campanian reflecting an increase in chemical weathering of the nearby margin (figure 2, figure 7). After this net increase, the signal returns to more unradiogenic values until -5.65 ϵ -unit then rapidly increases to -3.27 ϵ -unit in the end of the Campanian. In the last part of the studied interval, the signal appears more stable with maximum variations of 1.7 ϵ -unit.

Both climatic (temperature, precipitations) and tectonic parameters can influence chemical weathering of the continents. Through an increase in temperatures, the kinetics of silicate weathering reactions will be favoured while greater precipitations will increase the wetted reactive surface areas of minerals, both enhancing silicate dissolution rates (White & Blum, 1995 ; Berner *et al.*, 1983 ; Gaillardet *et al.*, 1999 ; Barron & Washington, 1985 ; Pierrehumbert, 2002). On the other hand, enhanced mechanical erosion favors the disaggregation of silicate minerals, increases the mineral surface available for leaching and renews the exposure of fresh rock to weathering (West *et al.*, 2005 ; Gabet and Mudd, 2009). Thus, mechanical erosion promotes chemical weathering. Yet this relationship is not straightforward (Gabet and Mudd, 2009). At low erosion rates, supply-limited regime, where the supply of fresh mineral is limited, is dominant and induce a correlation between mechanical erosion and chemical weathering (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet and Mudd, 2009). By contrast, chemical weathering will be impeded when minerals will be removed too fast from the regolith to be extensively weathered due to high erosion rates (kinetically-limited regime ; West, 2005 ; Gabet and Mudd, 2009).

At site 959, the increase of $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ seems to evolve in parallel of the increase in primary minerals (quartz, feldspar, illite), during the Santonian and the Campanian. If the increase of primary silicate minerals reflects enhanced mechanical erosion as we suggest, then our data points to enhanced mechanical erosion driving enhanced chemical weathering during this interval. Impact of mechanical erosion on chemical weathering in a context of relatively low relief under a humid climatic belt was already demonstrated for the Guiana craton (Corentin *et al.*, in prep). In this area, (Site 1259), the onset of a tectonic pulse on the craton was indeed interpreted as the factor controlling the increase in mechanical erosion and chemical weathering (Corentin *et al.*, in prep).

Several studies of offshore fission track ages (AFTA) identified an uplift of the CIGMR during the late Cretaceous (Bouillin *et al.*, 1997 ; Clift *et al.*, 1997 ; Wagner et Pletsch 1999 ; Bigot-Cormier *et al.*, 2005). Two hypotheses, yet not mutually exclusive, were proposed to explain the origin of the uplift. First, the response to thermal load and erosion/accumulation processes would have generated a flexural uplift at the transition of the un-deformed and the proximal domains (Ye *et al.*, 2019). The other hypothesis from older studies is that the heating from hot oceanic lithosphere drove a thermal uplift during the active transform stage (Gadd and Scrutton, 1997). This is however debated because the uplift would have been restricted during the active transform stage whereas late Cretaceous cooling is recorded by AFTA along the CIGMR (Clift *et al.*, 1998 ; Bouillin *et al.*, 1998 ; Bigot-Cormier *et al.*, 2005), postdating the passage of hot accretion axis along the margin (Bouillin *et al.*, 1998). Finally, Bigot-Cormier *et al.* (2005) propose a retrogressive erosion-induced flexural uplift.

Onshore, fission tracks data measured on the craton however do not display a specific uplifting event during the late Cretaceous (Gunnell, 2003 ; Ye, 2016 ; Wildman *et al.*, 2018). This lack of evidence of an uplift of the craton prevents us to affirm that it was responsible for the enhanced mechanical erosion records during the Campanian. However, the first hypothesis from

Ye *et al.* (2019) suggest a large-scale event with erosional unloading that could have amplified the flexural uplift along the transform border of Ivory Coast and Ghana by isostatic compensation. Moreover, even if the driven mechanisms of the Senonian unconformity remains to be determined, this large-scale event could have been tectonically controlled (Ye *et al.*, 2019). Those large-scale events suggest that even if it was not strong enough to induce a major uplift of the craton that could be recorded by AFTA, it could have influenced mechanical erosion with limited uplift and denudation pulses. Indeed, the craton was intruded by kimberlites around 90 Ma suggesting asthenospheric or lithospheric mantle processes that could have sustained uplift and/or topography over that region (Ye, 2016). Moreover, Northwestern Africa, from the Benue Trough to the Reguibat Shield, was submitted to increasing erosion suggesting very-long wavelength uplift during the Santonian (Ye, 2016). We thus propose that the erosional event in the Santonian-Campanian interval recorded in Site 959 could have been induced by a tectonic uplift.

At Site 959, the increase in chemical weathering that we interpreted as driven by enhanced mechanical erosion seems to be the result of tectonical movements affecting the craton, probably the uplift of the margin (figure 7). A decrease in $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ is recorded during the pulse and seems to correspond to the interval of reduced mechanical erosion, between the two peaks of detritism, which strengthens the idea of the correlation between erosion and weathering at that site (figure 7). After the second peak, where the weathering increases again, chemical weathering intensity, as inferred from $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$, tends to decrease, although a light increase of about 1 ϵ -unit during the Maastrichtien is interrupting this trend (figure 7). It seems, indeed, that at the end of the pulse, the craton is submitted to more stable conditions, as expressed by the absence of major change of sources and the slighter variations in chemical weathering. Yet it could be noted that chemical weathering remains higher than in the Turonian while the denudation pulse is over. According to Corentin *et al.*, in prep., under similar conditions with a humid climate and limited uplift, during tectonic quiescence phases, chemical weathering appear to respond to climatic variations, in particular the temperature, which is not observed here. The end of the pulse being followed by a decrease of chemical weathering, as expected, the slight increase of $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ in the Maastrichtian could be linked to the increase in kaolinite contents at that time (figure 7). Indeed, at the end of the Maastrichtian, kaolinite content increases, as depicted by the K/S ratio. We propose earlier that this increase could be the result of a change in the climatic conditions allowing forming and exporting kaolinite or of the destabilisation of lateritic crust by climatic or tectonic changes that leads to its erosion. The topographic heights of the craton were indeed covered with Jurassic and early Cretaceous lateritic crusts that were formed under very humid conditions (Chardon *et al.*, 2006 ; Bata, 2016).

As there is no tectonic event recorded during the Maastrichtian, it seems that the increase in kaolinite is driven by a climatic change. Moreover, during the large increase of mechanical erosion and chemical weathering during the Santonian-Campanian interval, kaolinite is absent from the sediments. More hydrolysing conditions could have favoured the formation of kaolinite, however it would require intense chemical weathering that is supposed to be depicted by

the $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ that only increases of about 1 ϵ -unit at that time. We thus propose that a destabilization of kaolinitic laterites by climatic processes, probably more hydrolysis but not enough to create real chemical alteration that would affect the $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$, would explain the increase in kaolinite. A slightly more humid climate could then be enough to eroded the alterite profiles and associated crusts, bringing more clays (in addition to the increase in sea level) and give a higher CIA, not by enhanced weathering but by the higher clay content. The absence of change of sources depicted by a stable $\epsilon_{\text{N}(t)}$ express either that the proportions of kaolinite are too weak to impact on the signal or that the sources of the ancient kaolinite are the similar than the late Cretaceous sediments. Finally, another hypothesis could be the transgressive phase which could, by modifying the base level, destabilize the older alterites.

This reworked kaolinite is likely to have a quite radiogenic $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ signature, and thus may have contributed to increase the $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ of the analysed clay fraction. Note however that kaolinite proportions remain lower than 20% and thus could not have impacted to a large extent the evolution of $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$.

2.5.5. Uplift of the West African margin : a driver for the late Cretaceous cooling?

The major increase in silicate chemical weathering of the West African margin is interpreted as driven by enhanced mechanical erosion rather than climatic conditions. Indeed, temperatures plays a major role by favouring the kinetic of silicate chemical weathering reactions (White and Blum, 1995). However, a major global long-term cooling that began in the Turonian and accelerates in the Santonian to the middle Campanian (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017 ; figure 7) marks the late Cretaceous. The positive relationship between temperature and weathering suggest that this cooling should have hampered silicate chemical weathering. Instead, our $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ data depict a major increase in chemical weathering between the Santonian to the Campanian of the West African craton, which is better explained by its correlation to mechanical erosion, probably induced by tectonical uplift. Conversely, this increase slightly predates and evolves in parallel of the cooling acceleration that is onset in the Santonian and continues until the middle Campanian (Friedrich *et al.*, 2012 ; figure 7). This coincidental occurrence of global cooling and increase silicate chemical weathering in Western Africa inferred from our data suggests that the increased mechanical erosion, probably induced by tectonic uplift, on the West African margin could have contributed to drive climate change during the late Cretaceous.

Those results are consistent with the studies of the Site 356 on the Southeastern Brazilian margin (Corentin *et al.*, 2022) and the Site 1259 on the northeastern South-American margin (Corentin *et al.*, in prep) that both depicted enhanced silicate chemical weathering in response to the uplift that affected their respective margins.

Although an integrated study would be required to validate if those increases in silicate weathering could have contributed to the late Cretaceous cooling and estimate the magnitude of the impact, this study brings new results that allows to better understand the links between tectonic and climate in the context of the late Cretaceous climate cooling.

Conclusion

Mechanical erosion and chemical weathering evolutions on the West African craton during the late Cretaceous were reconstructed thanks to the coupling of mineralogy and geochemical proxies, in particular the new $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ proxy based on the combined Sm-Nd and Lu-Hf isotopes systems.

At Site 959, (I+C)/S, Quartz/Clays and Feld./Clays ratios evolution depict a pulse of mechanical erosion during the Santonian and Campanian. This increase of erosion appears in parallel of the increase of $\Delta\epsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ indicating enhanced silicate chemical weathering. This concomitant evolution leads to consider the correlation between erosion and weathering induced by supply-limited regime under hot and humid climate with moderate relief induced by tectonic. Increase in chemical weathering would thus be induced by the pulse of mechanical erosion during the Santonian to the Campanian. Moreover, this pulse is probably the result of tectonic movements of the craton that sustained uplift and/or topography over the area despite the absence of apatite fission track data displaying a late Cretaceous event. We propose that a low to moderate regional tectonic uplift would have intensified erosion on the craton and generated an increase in silicate chemical weathering.

In the Maastrichtian, the causes of the variations of kaolinite are not straightforward and remains to be precise, however we propose that, considering its decoupling with the main phase of chemical weathering, it would be the result of the erosion of ancient lateritic crusts forming the topographic heights of the craton by an enhanced runoff conditions during the Maastrichtian.

The identification of a major increase in chemical weathering during the late Cretaceous concomitant to the acceleration of the global cooling also suggests the possible impact of this event on the late Cretaceous cooling through atmospheric CO₂ drawdown by silicate weathering reactions.

Synthèse du chapitre 5

. L'utilisation du couplage des systèmes isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf a permis de retracer les variations d'intensité de l'altération chimique des silicates du craton ouest Africain sur la marge ouest de l'Afrique au Crétacé supérieur.

. Du Santonien au milieu du Campanien, un pulse érosif est mis en évidence par l'augmentation des minéraux primaires (quartz et feldspaths) par rapport aux argiles ainsi que par l'augmentation des minéraux primaires argileux comme l'illite. Ce pulse est probablement le résultat de mouvements tectoniques du craton qui engendrerait un léger uplift et le maintien des topographies.

. En parallèle de ce pulse érosif, le proxy $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$ trace une augmentation de l'altération chimique entre le Santonien et le Campanien. Cette augmentation semble induite par l'intensification de l'érosion mécanique et suggère un contexte où ces deux mécanismes sont corrélés de la même façon que pour la marge nord-est de l'Amérique du Sud qui présente un contexte similaire.

. Après le pulse érosif, l'altération chimique diminue jusqu'au Maastrichtien, où un léger rebond d'environ 1 unité- ε est enregistré. Ce rebond semble lié à l'apparition de kaolinite dans l'assemblage et pourrait traduire la déstabilisation et l'érosion d'anciennes cuirasses latéritiques par des conditions de lessivages accrues.

. A l'exception d'un niveau remanié à la transition Turonien-Coniacien les variations des proportions d'argile (argilosité) semblent suivre les variations du niveau marin qui se marque par une transgression jusqu'au Maastrichtien. Cette augmentation d'argilosité dans le sédiment pourrait perturber l'interprétation du CIA qui ne reflèterait pas dans ce cas l'altération chimique.

. Enfin, la concomitance de l'intensification de l'altération avec l'accélération du refroidissement suggère un impact de l'altération chimique des silicates par prélèvement de CO_2 atmosphérique sur cette diminution des températures au Crétacé supérieur.

Chapitre 6

Synthèse

Ce chapitre est composé de quatre parties ayant pour objectif de synthétiser et de mettre en perspective la méthodologie et les résultats obtenus au cours de la thèse. Le protocole d'analyse géochimique du Nd et de l'Hf, appliqué dans cette étude sur plusieurs sites a montré son efficacité pour l'étude de sédiments anciens. La première partie de ce chapitre porte donc sur les différentes réflexions menées sur l'efficacité du protocole, notamment en comparaison d'anciens protocoles. La deuxième partie porte sur une comparaison entre les trois sites de l'utilisation et de l'interprétation du CIA et du $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ comme traceurs d'altération chimique. La troisième partie met en comparaison l'évolution de l'érosion mécanique et de l'altération chimique sur chacune des marges étudiées et discute de la relation entre les deux processus en fonction du contexte climatique et tectonique. Enfin, la dernière partie synthétise l'évolution de l'altération chimique à l'échelle des marges sud atlantiques et explore le rôle du soulèvement des marges dans le refroidissement global du Crétacé supérieur.

1. Méthodologie exploratoire

Cette partie aborde un aspect méthodologique de l'utilisation du traceur $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ avec une comparaison de différentes séquences de leach appliquées aux mêmes échantillons afin de discuter de l'impact de l'étape de leach sur les concentrations en terres rares et les compositions isotopiques Nd et d'Hf mesurées.

Le site 364 au large de l'Angola, avait été étudié en 2016 dans le cadre du stage de Master 2 de Loic Marlot encadré par E. Pucéat, P. Pellenard M. Guiraud et N. Freslon. L'objectif était d'explorer l'évolution de l'altération et de l'érosion de la marge angolaise au cours du Crétacé supérieur à partir des données des cortèges argileux et des proxies géochimiques ϵ_{Nd} , ϵ_{Hf} et $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$. Ces données sont actuellement en cours de valorisation dans un article en préparation (Pucéat *et al.*, in prep). Le protocole utilisé lors de cette étude consistait en deux séquences de leach avec une attaque à l'acide acétique (AA) 10 % puis une attaque avec une solution d'AA 25 % + 1M d'hydroxylamine hydrochloride (HH) et enfin une attaque avec de l' H_2O_2 à 5 %. Il a été jugé que ce protocole était potentiellement trop agressif pour le matériel analysé et un nouveau protocole a été mis en place avec une nouvelle solution au niveau de la deuxième attaque, composée d'AA 15 % et de 0,05 M d'HH. Ce protocole, moins concentré en AA et en HH, moins agressif a été appliqué au cours de ce travail de thèse à tous les échantillons. Dans le but de comparer les données obtenues pour les sites 356, 1259 et 959 avec celles du site 364 et de pouvoir intégrer ce site à la réflexion générale sur l'évolution de l'altération chimique au cours du Crétacé supérieur, j'ai ré-analysé 8 échantillons du site 364 avec le nouveau protocole. Ces analyses ont pour but de déterminer si ce changement de protocole peut avoir un impact sur les données isotopiques ou sur les concentrations en terres rares obtenues.

1.1. Comparaison entre les deux protocoles de leachs

1.1.1. Impact du protocole de leach sur les spectres de terres rares.

Tout au long de la thèse, les spectres de terres rares ont été comparés avec les spectres publiés par Bayon *et al.* (2015) qui ont défini des formes de spectres pour la fraction argileuse selon le type de roches sources drainées par les rivières à l'actuel (figure 19). Le protocole de leaching utilisé dans Bayon *et al.* (2015) est similaire à celui utilisé pour la thèse mais avec un pourcentage d'acide acétique plus faible au départ (seulement 5 %) et avec une seule série de leach. Les spectres obtenus au cours de la thèse devraient ainsi être comparables à ceux obtenus par Bayon *et al.* (2015) dans la mesure où le protocole est efficace. Les spectres des deux protocoles appliqués au site 364 ont également été comparés à l'étude de Bayon *et al.* (2015) pour vérifier la similarité des résultats et l'impact des différents protocoles sur les échantillons.

Le site 356 présente des spectres d'argiles plats avec un léger appauvrissement au niveau des terres rares lourdes (figure 31). Il est donc, d'après l'étude de Bayon *et al.* (2015), typique des spectres de rivières ayant drainé des terrains composés de roches ignées et métamorphiques (figure 19), ce qui est cohérent avec le socle de la marge brésilienne (chapitre 3). Les sites 1259 et 959 semblent quant à eux présenter des spectres plats (figure 32, 33) correspondant à des rivières drainant des bassins larges (figure 19), ce qui semble cohérent avec la diversité des sources définies pour ces deux sites, bien qu'ils soient situés face à des cratons (chapitres 4 et 5).

Enfin, les spectres du site 364 des échantillons re-traités avec le protocole utilisé dans le cadre de cette thèse présentent un enrichissement au niveau des terres rares (TR) intermédiaires (figure 34). Cet enrichissement en TR intermédiaires est plus marqué que pour les spectres du site 356, mais semble encore compatible avec des argiles de rivières drainant des terrains ignés et métamorphiques (figure 19 ; Bayon *et al.*, 2015). Cet enrichissement plus marqué en TR intermédiaires pourrait cependant signaler la présence d'oxydes de fer et de manganèse persistant encore pour ce site après le leach appliqué ici.

La figure 35 présente les spectres du site 364 ayant subi un leach plus poussé, à l'aide d'une solution plus concentrée d'acide acétique et d'hydroxylamine hydrochloride (Marlot, 2016 ; Pucéat *et al.*, in prep). Ils sont marqués par un appauvrissement en TR intermédiaires, qui n'est pas retrouvé parmi les spectres de sédiments de rivières publiés par Bayon *et al.* (2015).

Ce constat peut donc nous mener à penser que l'application du protocole utilisant de l'AA et de l'HH plus concentrés a pu induire la dissolution de certaines phases, comme les minéraux argileux les plus fragiles. A l'inverse, les spectres de terres rares issus du second protocole (adopté pour les autres sites de ce travail de thèse) présentent un enrichissement en TR intermédiaires qui peut signaler une dissolution incomplète des oxydes pour les sédiments du site 364.

Si on considère que le second protocole n'est pas assez agressif, on pourrait également suggérer que le protocole de Bayon *et al.* (2015) n'est pas assez efficace pour éliminer tous les oxydes dans certains cas. De plus, la justesse des spectres étant définie par rapport aux spectres de l'étude de Bayon *et al.* (2015), si on considère que l'agressivité de ce protocole n'est pas suffisante

pour éliminer tous les oxydes, il est possible que la forme des spectres d'argiles devrait être plus plate et que ces deux protocoles ne soient pas suffisamment efficaces. Cependant, tous les sites étudiés ne présentent pas d'enrichissement en TR intermédiaires. Au cours de la thèse, les sites 1259 et 959 ont montré des spectres plats qui indiquent que le second protocole est efficace pour les sédiments de ces sites et qu'il ne semble pas rester d'oxydes résiduels.

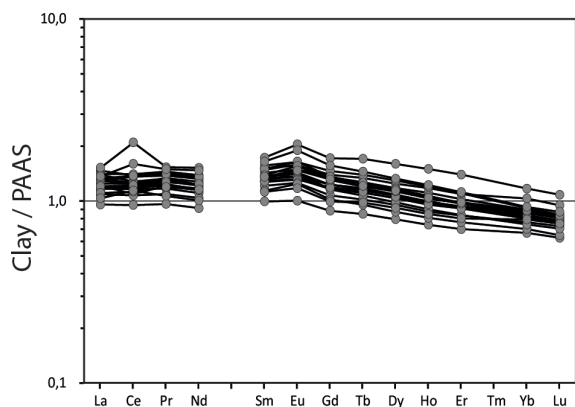


Figure 31 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 356.

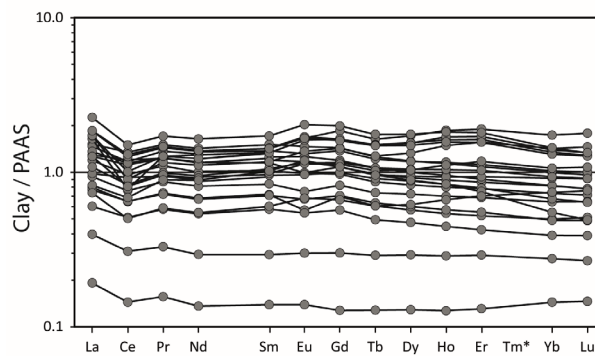


Figure 32 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 1259.

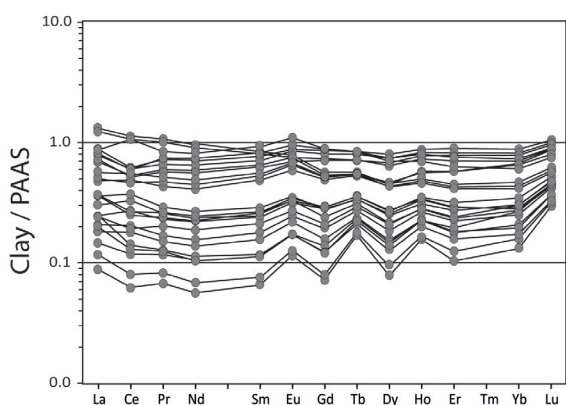


Figure 33 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 959.

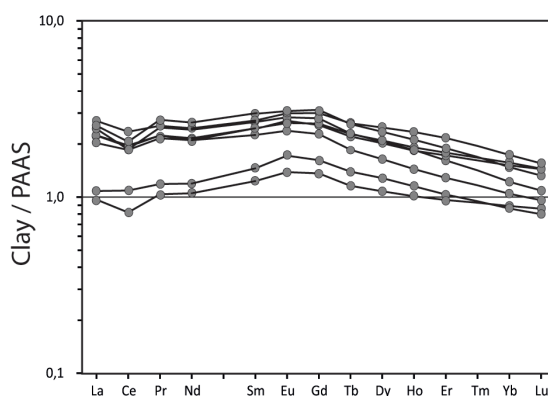


Figure 34 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 364.

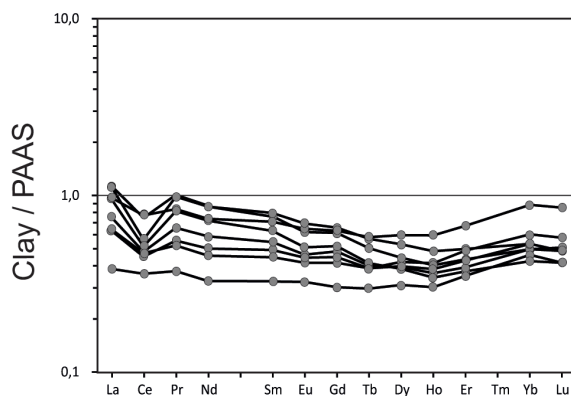


Figure 35 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 364 ayant subi un leach plus poussé.

Pour ces sites, le leach appliqué semble donc suffisant. On peut donc proposer que le premier protocole appliqué pour le site 364 était probablement trop agressif, tandis que le second protocole peut ne pas être suffisant pour éliminer tous les oxydes pour ce site, un protocole intermédiaire serait sans doute plus adapté. Finalement, ces tests révèlent que le protocole à utiliser pour les leachs devrait être adapté à chaque site car la présence d'oxydes peut être plus ou moins importante selon le contexte du site d'étude. De plus, il a été mis en évidence que ce protocole de leach, mis en place pour l'étude d'échantillons de rivières récents est applicable à des échantillons marins anciens.

1.1.2. Impact du protocole de leach sur les compositions isotopiques et les valeurs $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$

Les huit échantillons du site 364 ont ensuite suivi le même protocole de séparation de l'Hf et du Nd sur colonnes que pour les autres sites, qui reste identique au protocole utilisé en 2016. Les résultats sont illustrés sur la figure 36. On observe pour l' $\varepsilon_{\text{Nd(t)}}$ un décalage systématique des données vers une valeur plus radiogénique avec un décalage plus ou moins important selon les échantillons par rapport au protocole utilisant un leach plus poussé. Cependant, la tendance globale des variations d' $\varepsilon_{\text{Nd(t)}}$ reste similaire entre les deux protocoles, indiquant que seules les valeurs absolues sont affectées par le changement de protocole (figure 36). En ce qui concerne les valeurs d' $\varepsilon_{\text{Hf(t)}}$, les quatre échantillons en bas du forage présentent des valeurs plus radiogéniques que les précédentes tandis que les quatre échantillons du haut du forage présentent des valeurs moins radiogéniques avec un point particulièrement décalé (figure 36 ; 76,80 Ma). De la même façon, la tendance à long terme se conserve entre les deux protocoles. Enfin, pour le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf(t)clay}}$, toutes les valeurs des points du second protocole sont moins radiogéniques que celles du premier protocole et la tendance reste la même (figure 36).

La comparaison des compositions isotopiques en Nd et Hf entre les deux protocoles montre une différence marquée dans les valeurs absolues qui peut s'expliquer par la différence de concentration des réactifs dans le leach appliqué. A partir des spectres, il a été mis en évidence que le premier protocole était probablement trop agressif et le second pas suffisamment pour les sédiments de ce site. Pour déterminer l'impact des protocoles sur les valeurs isotopiques, il faut comparer les résultats obtenus avec les sources identifiées pour le site 364. La marge angolaise est composée d'un socle Archéen et Paléoproterozoïque caractérisé par des granitoïdes et des gneiss présentant des valeurs très négatives comprises entre -25 et -38 unités- ε , mais également par des « greenstone belts » qui livrent des valeurs plus radiogéniques entre -13 et 14,5 unités- ε . Ces « greenstones belts » sont cependant peu nombreuses au niveau de l'Angola qui est très largement dominé par les granodiorites. Au-dessus de ce socle Archéen et Paléoproterozoïque, on trouve un complexe gabbro-anorthositique Mésoproterozoïque dont les valeurs sont dans la gamme de -14 à -13 unités- ε (Pucéat *et al.*, in prep.). Le signal d' $\varepsilon_{\text{Nd(t)}}$ a donc été interprété comme reflétant dans un premier temps l'érosion du complexe Mésoproterozoïque, puis au cours de l'uplift de la marge du Santonien au Maastrichtien, le socle Archéen et Paléoproterozoïque a été de plus en plus érodé, augmentant la proportion d' $\varepsilon_{\text{Nd(t)}}$ très peu radiogénique (Pucéat *et al.*, in prep.).

D'après ces interprétations, les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ issues du premier protocole semblent plus cohérentes avec les sources présentes sur le continent et les variations de valeurs observées. Au contraire le second protocole présente des valeurs trop radiogéniques qui pourraient être liées à la présence d'oxydes résiduels dans les échantillons analysés.

Les spectres de terres rares du site 364 nous ont donc permis de montrer qu'un protocole intermédiaire semblait nécessaire pour traiter correctement ce site et les données isotopiques du Nd ont mis en évidence que le second protocole n'avait pas permis, pour ce site, de refléter correctement les sources, potentiellement du fait de la présence d'oxydes résiduels. Cependant, les spectres plats obtenus à l'aide du protocole de leach faisant intervenir des solutions moins concentrées suggèrent que ce protocole, qui est celui appliqué dans le cadre de cette thèse, est suffisant pour enlever efficacement les oxydes des sédiments des sites 356, 1259, et 959. Il faudrait donc adapter le protocole en fonction de chaque site étudié, avec un protocole de départ intermédiaire aux deux qui ont été présentés ici. Il s'avère également nécessaire de vérifier l'efficacité du protocole en mesurant les concentrations en terres rares et en vérifiant la forme des spectres avant toute interprétation des signatures isotopiques.

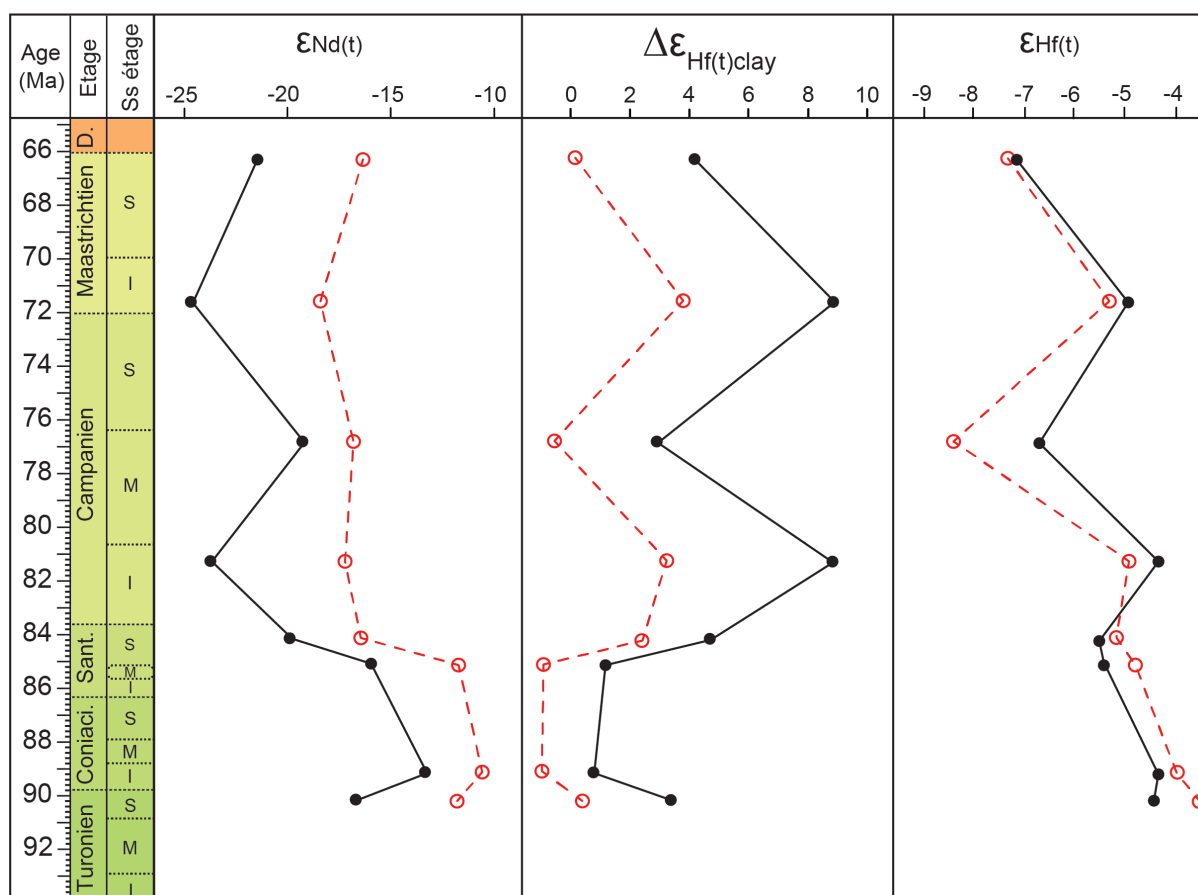


Figure 36 – Evolution des signaux d' $\epsilon_{Nd(t)}$, d' $\epsilon_{Hf(t)}$ et du $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ au cours du Crétacé supérieur pour le site 364. Les points noirs avec liaisons pleines représentent les valeurs issues du protocole poussé (Pucéat *et al.*, in prep) tandis que les points rouges avec liaisons en pointillés représentent les valeurs issues du second protocole appliqué au cours de la thèse.

Enfin, malgré les différences de valeurs absolues observées, les tendances étant conservées sur le long terme, le site 364 pourra être comparé aux sites 356, 1259 et 959 pour discuter de l'évolution de l'altération chimique des silicates au Crétacé supérieur sur les marges sud-atlantiques.

1.2. Essai d'application d'une unique séquence de leach.

Le protocole mis en place au cours de la thèse comporte deux séquences de leachs, une première sur l'échantillon en roche totale et une seconde sur la fraction inférieure à 2 μm . Un test a été appliqué sur 8 échantillons du site 959 avec pour but de vérifier l'efficacité des deux leachs et l'utilité du second leach, qui allonge considérablement la durée du protocole.

Après séparation de la fraction argileuse, les huit échantillons ont été séparés en deux. Une partie a été traitée avec le protocole normal (2 leach) et a été étudiée pour retracer les changements de sources et d'altération chimique du craton ouest africain (chapitre 5) et une seconde partie a été analysée sans appliquer le second leach à la fraction inférieure à 2 μm .

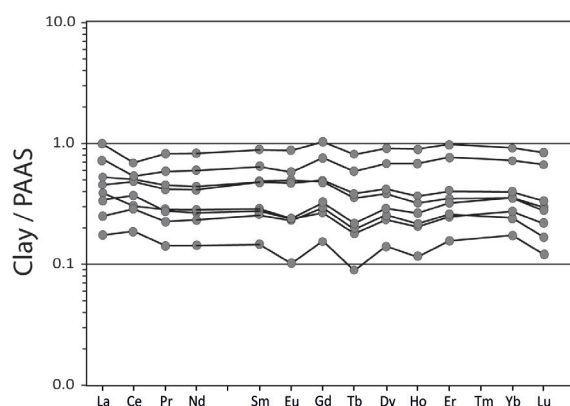


Figure 37 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor and McLennan, 1985) pour le site 959 ayant subi une séquence de leach.

1.2.1. Impact du nombre de leach sur les spectres de terres rares

Les spectres de terres rares du site 959 présentent des spectres plats à la fois pour le protocole avec deux leachs (figure 33 ; chapitre 5) et pour le protocole avec une seule séquence de leach (figure 37). Certains spectres montrent cependant un aspect cranté malgré les corrections d'interférences appliquées, qui s'accroît pour les échantillons présentant les concentrations en terres rares les plus faibles. Il est possible que cet aspect soit lié à une moins bonne précision des mesures du fait de leurs faibles concentrations. Les concentrations en lutétium tendent également à être plus élevées avec l'application du protocole à deux leachs qu'avec celui à un seul leach, mais cela est probablement dû à la plus grande erreur de mesure sur cet élément au cours de la première analyse (36 % contre 13 % pour le BHVO-2 par exemple).

La comparaison des spectres des deux protocoles ne présente donc pas de différences majeures pouvant être interprétées comme résultant de l'absence du second leach.

Le spectre de chaque échantillon a également été isolé pour être comparé plus en détails et les conclusions sont identiques à la comparaison de la forme générale des spectres (figure 38).

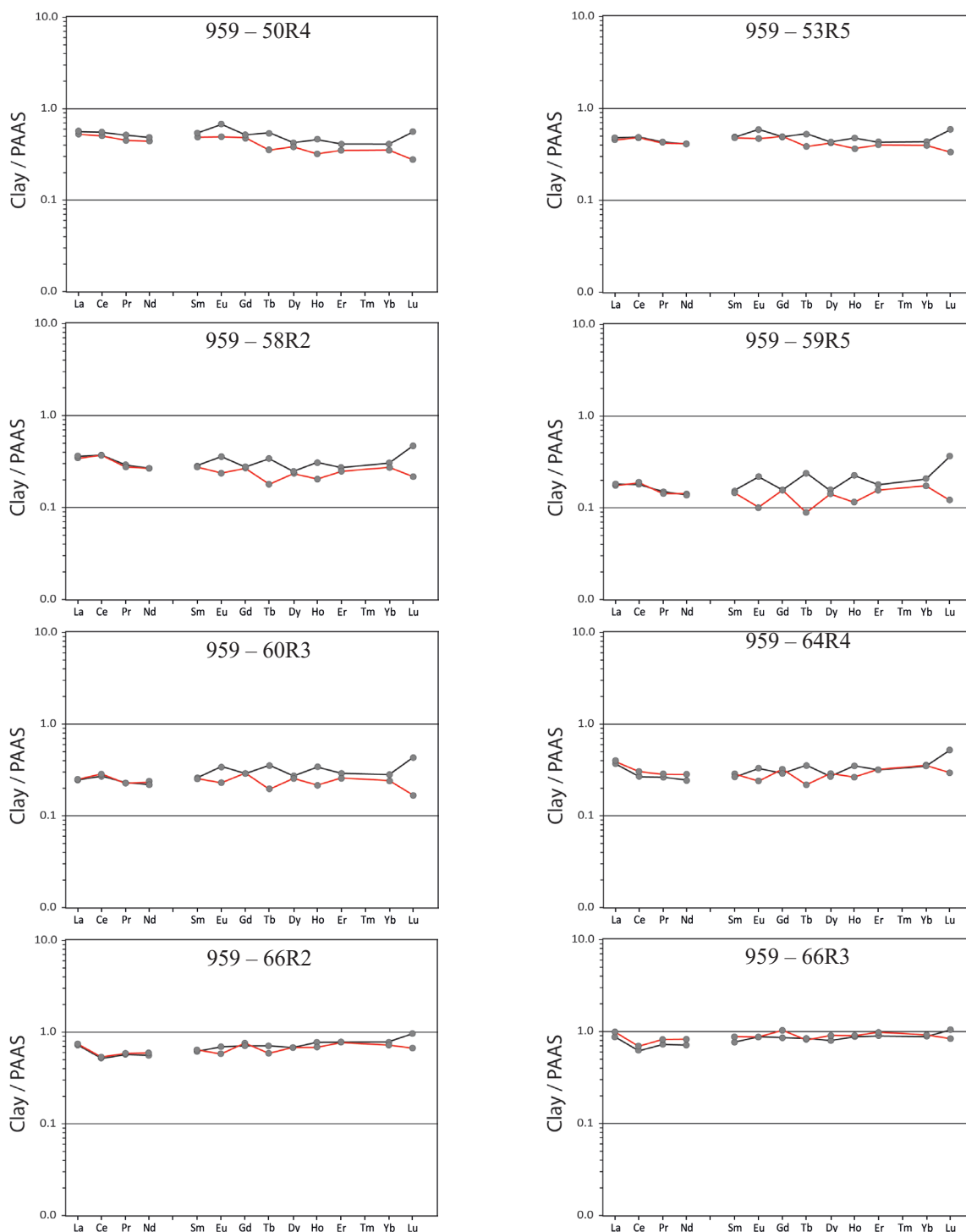


Figure 38 – Comparaison par échantillon des spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 959. Les spectres en noirs représentent les échantillons ayant subi deux séquences de leachs et ceux en rouges les échantillons ayant subi une seule séquence de leach.

1.2.2. Impact du nombre de leach sur les compositions isotopiques et $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$

Le signal de $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ est très similaire entre les deux séquences de leachs et présente des valeurs proches (figure 39). Bien que deux échantillons semblent légèrement plus radiogéniques avec un seul leach, l'écart est de ~ 0.2 unité- ϵ au maximum. Le signal de $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ est marqué quant à lui par des valeurs qui sont toutes plus radiogéniques dans le protocole sans second leach (figure 39). La différence entre les valeurs absolues n'est cependant pas homogène et dépend des échantillons. L'échantillon avec une différence de valeur plus marquée, à 74,77 Ma, présente un écart d'environ 1,3 unité- ϵ (figure 39). Enfin, le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ suit la tendance de l' $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ étant donné que les valeurs de $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ ne diffèrent pas entre les deux séquences de leachs (figure 39). Les valeurs du protocole test sont donc toutes plus radiogéniques avec un écart qui dépend de l'échantillon et qui est plus marqué à 74,77 Ma. Dans l'ensemble, pour les trois signaux, on observe que la tendance à long terme reste similaire.

Le protocole sans second leach ne semble donc n'impacter que les valeurs absolues de $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ et par extension le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ mais ne perturbe pas le signal à long terme. Pour ce site, les spectres de terres rares et les valeurs de néodyme ne semblent pas indiquer de présence d'oxydes résiduels. Ce forage étant riche en matière organique, on peut se poser la question de l'impact du second leach sur l'élimination de la matière organique et sur les valeurs de $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$.

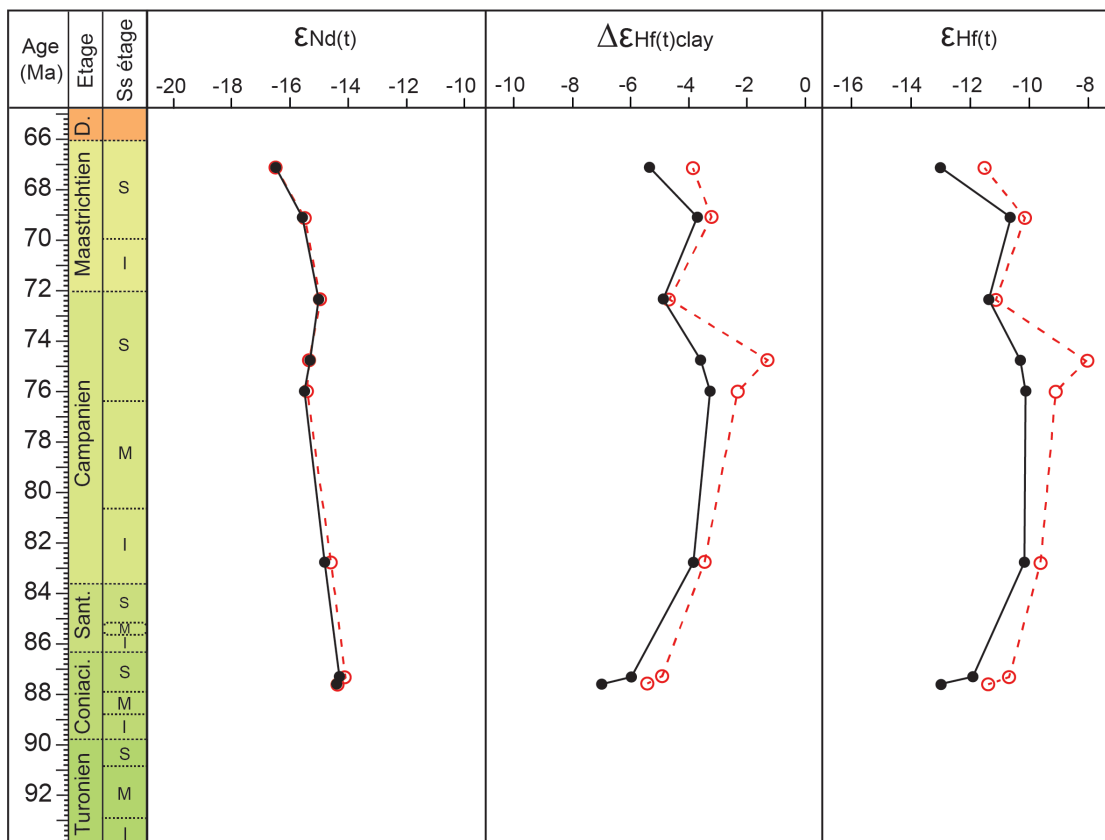


Figure 39 – Evolution des signaux de $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$, $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ et de $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ au cours du Crétacé supérieur pour le site 959. Les points noirs avec liaisons pleines représentent les valeurs issues du protocole présentant deux séquences de leach (chapitre 5) tandis que les points rouges avec liaisons en pointillés représentent les valeurs issues du protocole présentant une séquence de leach.

1.3. Conclusion sur les tests de protocoles

Les différents tests présentés dans cette partie mettent en avant que les valeurs absolues d' $\varepsilon_{Nd(t)}$ et d' $\varepsilon_{Hf(t)}$ peuvent varier en fonction de la concentration des produits chimiques utilisés mais également du nombre d'attaques chimiques appliquées aux échantillons. Il ressort également de ces tests que chaque site présente des caractéristiques différentes, notamment dans leur composition d'oxydes et de MO et que donc le protocole doit être adapté en conséquence. La mesure des concentrations en terres rares et les spectres qui en découlent sont essentiels pour la vérification de l'efficacité du protocole.

1.4. Essai d'analyse d'une fraction enrichie en smectite

A partir des huit échantillons du site 364 analysés avec les deux protocoles, j'ai également réalisé un test de séparation et d'analyse d'une fraction argileuse enrichie en smectite. L'objectif de ce test était de comparer les signaux de Nd et d'Hf entre la fraction argileuse $< 2 \mu\text{m}$ composée de minéraux argileux divers et une fraction argileuse uniquement composée de smectite. Cela pourrait en effet permettre de déterminer, au sein de la fraction argileuse, si ces éléments chimiques sont tributaires de la minéralogie des argiles ou si la signature géochimique de la fraction argileuse est constante pour les différents minéraux argileux.

Afin d'obtenir une fraction la plus enrichie possible en smectite, j'ai réalisé plusieurs tests de séparation par centrifugation. Le premier test visant à isoler la fraction $< 0,5 \mu\text{m}$ a consisté à centrifuger, dans un tube, la fraction $< 2 \mu\text{m}$ d'un échantillon à 1200 G pendant 3 min et à récupérer le surnageant. Cette opération a été réalisée plusieurs fois afin de récupérer assez de matière pour une analyse par DRX. Le second test visant à séparer la fraction $< 0,2 \mu\text{m}$ a consisté à centrifuger, dans un tube, la fraction $< 2 \mu\text{m}$ d'un échantillon à 2900 G pendant 17 min. Bien que cette opération ait été répétée plusieurs fois, le manque de matière n'a pas permis de réaliser une lame d'argile orientée mais seulement un dépôt en goutte sur la lame.

Ces deux tests ont mis en évidence qu'il était possible, avec ce protocole, de récupérer assez de matière pour des analyses géochimiques avec la fraction $< 0,5 \mu\text{m}$ mais pas avec la fraction $< 0,2 \mu\text{m}$ avec un protocole classique de centrifugation. Cependant, la fraction $< 0,2 \mu\text{m}$ est en règle générale plus enrichie en smectite que celle $< 0,5 \mu\text{m}$ pour laquelle la diversité des minéraux argileux est encore possible. Plusieurs tests intermédiaires ont donc été réalisés pour tenter d'isoler une fraction enrichie en smectite en quantité suffisante pour les analyses géochimiques.

Il a été testé une centrifugation de 17 min à 2000 G mais le résultat est très similaire au test à 2900 G avec peu de matière récupérée. Plusieurs tests ont ensuite été réalisés avec un temps de centrifugation de 3 min à 1600 G, 2500 G, 2000 G et 2900 G. Pour les valeurs de G les plus élevées, le résultat reste le même tandis qu'à 1600 et 2000 G, une quantité suffisante de matière a été récupérée pour les analyses DRX. Bien que la séparation soit toujours incomplète, le protocole à 3 min et 2000 G a été retenu comme étant le meilleur en terme de compromis et permet d'analyser une fraction $< 0,5 \mu\text{m}$ enrichie en smectite.

Après une première séquence de leach, la fraction inférieure à 2 μm a donc été séparée par décantation en suivant le protocole classique. Une partie des échantillons a été prélevée pour la comparaison des protocoles de leach et une partie a été utilisée pour ce test. La fraction inférieure à 0,5 μm a ensuite été séparée de la fraction à 2 μm par centrifugation à 2000 G pendant 3 min, jusqu'à obtention d'une quantité suffisante de matière. La suite du protocole est identique au protocole standard utilisé au cours de la thèse, jusqu'à obtention des concentrations en élément et des compositions en Nd et Hf. De plus, tous les échantillons que nous allons comparer ont été traités dans la même session d'analyse depuis la phase de leachs jusqu'aux analyses par ICP-MS.

Echantillon	Smectite %	Illite %	Palygorskite %	Chlorite %	Kaolinite %
364 - 11R2 tot	84	9	5	2	0
364 - 11R2 res	80	12	6	1	0
364 - 13R2 tot	70	17	10	2	1
364 - 13R2 res	70	21	5	2	1
364 - 13R2 0.5	77	16	4	2	1
364 - 14R6 tot	35	38	20	4	3
364 - 14R6 res	46	34	10	4	6
364 - 16R5 tot	77	16	6	1	0
364 - 16R5 res	78	14	5	2	1
364 - 16R5 0.5	84	11	3	2	0
364 - 18R1 tot	76	14	9	1	0
364 - 18R1 res	83	11	5	1	0
364 - 18R1 0.5	84	10	4	1	0
364 - 20R4 tot	85	8	6	2	0
364 - 20R4 res	84	9	4	1	1
364 - 20R4 0.5	89	7	3	1	0
364 - 23R3 tot	75	13	8	3	1
364 - 23R3 res	77	11	6	4	2
364 - 23R3 0.5	84	8	5	2	1

Tableau 8 – Le tableau présente les pourcentages de minéraux argileux calculés sur la fraction < 2 μm avec le protocole des argiles, puis les pourcentages calculés sur la fraction < 2 μm résiduelle ayant suivi le protocole de leach de la géochimie après prélèvement par centrifugation de la fraction < 0.5 μm et les pourcentages calculés sur la fraction < 0.5 μm .

Pour certains échantillons, la quantité de matière récupérée a également permis de vérifier par DRX les pourcentages de minéraux argileux (tableau 8). Le tableau présente les pourcentages de minéraux argileux calculés sur la fraction < 2 μm avec le protocole classique des argiles, puis les pourcentages calculés sur la fraction < 2 μm après séparation de la smectite et enfin,

lorsque cela a été possible, les pourcentages calculés sur la fraction $< 0,5 \mu\text{m}$. Dans l'ensemble, il y a peu de différence de proportions entre minéraux argileux entre les fractions (peu d'enrichissement en smectite comme initialement supposé).

Le protocole utilisé n'a donc pas permis d'obtenir une fraction pure composée entièrement de smectite. De plus les échantillons pour lesquels la mesure et donc la comparaison a été possible sont ceux qui présentent des pourcentages élevés en smectite. Il aurait été intéressant de pouvoir mesurer l'efficacité du protocole sur l'échantillon 364 – 14R6 qui comporte la plus faible proportion de smectite, cependant il n'a pas été possible de récupérer suffisamment de matériel pour réaliser des analyses par DRX.

1.4.1. Spectres de terres rares de la fraction $< 0,5 \mu\text{m}$ comparés à la fraction $< 2 \mu\text{m}$

Sur les huit échantillons, il a été possible de récupérer assez de matière pour analyser les concentrations en terres rares pour cinq d'entre eux. Chaque graphique comporte le spectre de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ et celui de la fraction $< 0,5 \mu\text{m}$ pour un échantillon (figure 40).

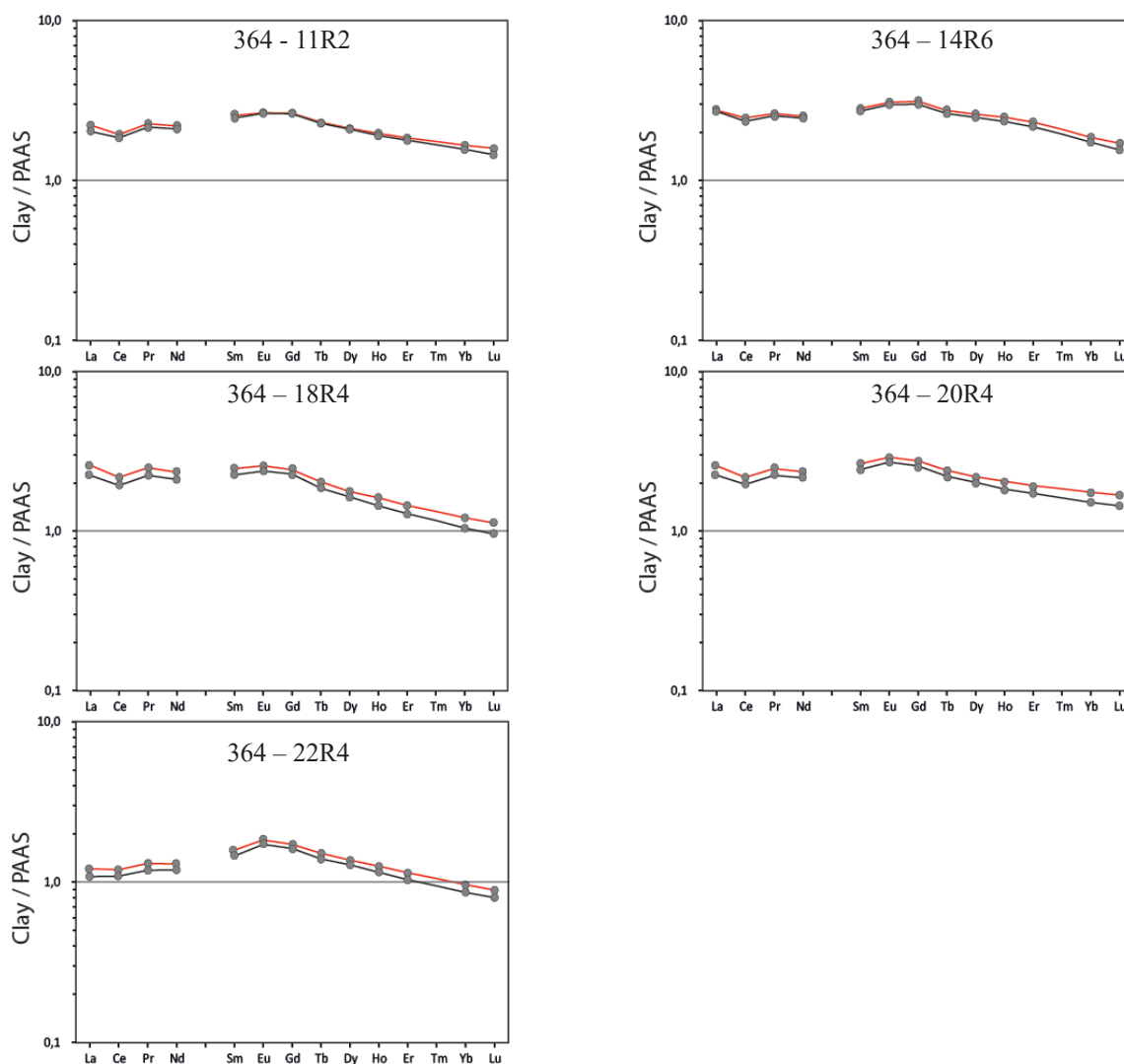


Figure 40 – Comparaison par échantillon des spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 364. Les spectres en noirs représentent les échantillons de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ et ceux en rouges les échantillons de la fraction $< 0,5 \mu\text{m}$.

On remarque que tous les échantillons présentent des spectres de formes identiques entre les deux fractions. Seules les valeurs sont légèrement plus élevées pour la fraction légèrement enrichie en smectite. Cependant, la faible différence en smectite entre les deux fractions ne permet pas de pousser les interprétations au-delà de la marge d'erreur du protocole géochimique.

1.4.2. Compositions isotopiques et $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ de la fraction $< 0,5 \mu\text{m}$ comparées à la fraction $< 2 \mu\text{m}$

Les compositions isotopiques en Nd et Hf mesurées pour ces cinq échantillons ont été reportés en bleu sur la figure 41. Pour l' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ les valeurs sont très proches, l'écart maximum est de 0,48 unité- ϵ . L'écart entre les valeurs est plus marqué pour le $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ avec un maximum à 0,98 unité- ϵ mais ne montre pas de tendance particulière. Enfin, les valeurs calculées pour $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ sont proches des valeurs de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ excepté pour l'échantillon 364 – 14R6 qui présente l'écart le plus important en $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$, cet écart étant d'environ 1 unité- ϵ . La fraction légèrement enrichie en smectite est donc marquée par une différence de valeurs plus importante en Hf qu'en Nd par rapport à la fraction argileuse classique. Comme nous l'avons vu avec les mesures par DRX et les spectres de terres rares, la faible différence de composition entre les deux fractions ne permet pas d'établir de conclusion évidente quant à la différence des signatures géochimiques en fonction de la granulométrie et pourrait s'expliquer par la marge d'erreur du protocole.

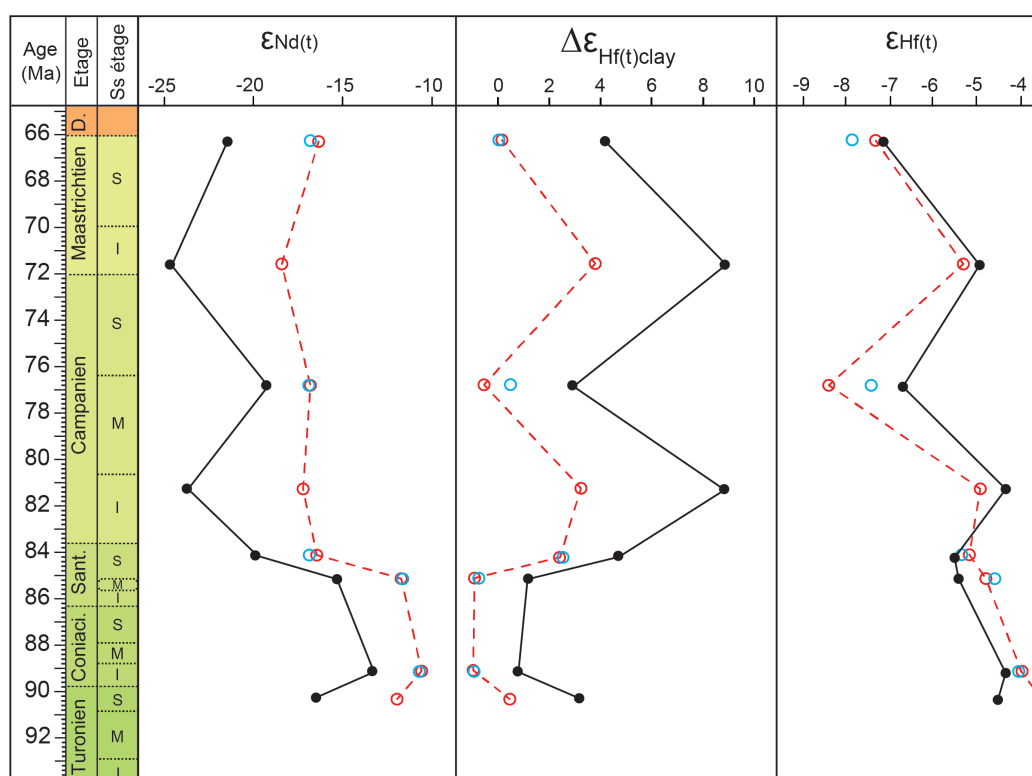


Figure 41 – Evolution des signaux d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$, d' $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ et du $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ au cours du Crétacé supérieur pour le site 364. Les points noirs avec liaisons pleines représentent les valeurs issues du protocole poussé (Pucéat *et al.*, in prep) tandis que les points rouges avec liaisons en pointillés représentent les valeurs issues du second protocole appliqué au cours de la thèse. Les points bleus représentent les échantillons de la fraction légèrement enrichie en smectite.

Cependant, les variations des minéraux argileux n'étant pas contrôlées par un changement de source, il est logique que les valeurs de Nd soient identiques tandis que l'on peut s'attendre à des variations dans l' $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ étant donné que la smectite est un minéral d'altération plus poussé que l'illite ou encore la chlorite.

Ce test de séparation des fractions argileuses ne permettant pas d'apporter de réponse à la question initiale qui était de déterminer si, au sein de la fraction argileuse, le Nd et l'Hf sont tributaires de la minéralogie des argiles ou si la signature géochimique de la fraction argileuse est constante pour les différents minéraux argileux, il reste intéressant de poursuivre ces tests analytiques. Cette phase de test met donc en avant la nécessité de mener une étude plus approfondie comprenant un plus grand nombre d'échantillons présentant de plus grandes différences de composition en pourcentages de minéraux argileux et une quantité de matière plus importante. Il est également nécessaire d'améliorer le protocole de séparation des fractions afin qu'il soit plus efficace, notamment en utilisant des techniques plus précises qui permettraient d'atteindre la fraction $< 0,2 \mu\text{m}$, $0,1 \mu\text{m}$ ou encore $0,05 \mu\text{m}$.

2. Comparaison des traceurs d'altération : $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et CIA

2.1. L'indice d'altération chimique (CIA)

L'indice d'altération chimique (CIA) est un traceur souvent utilisé pour retracer l'évolution de l'altération chimique au cours du temps dans l'ancien. Ce traceur est basé sur les concentrations en éléments majeurs de l'aluminium, du sodium, du calcium, et du potassium dans un sédiment analysé en roche totale. Il permet de mesurer le degré d'éléments mobiles par rapport aux éléments immobiles au cours de l'altération chimique (Nesbitt et Young, 1982). Ce traceur est cependant impacté par différents facteurs comme les changements de sources ou le tri minéralogique au cours du transport (Nesbitt et Young, 1982 ; Goldberg et Humayun, 2010 ; Fantasia *et al.*, 2019), ce qui limite son utilisation dans certains contextes. Goldberg et Humayun (2010) précisent également que l'utilisation du CIA peut être limitée par une forte teneur en carbonates, un ajout de potassium lors de processus post-dépôt (métasomatisme, métamorphisme, illitisation d'origine diagénétique) et enfin par le remaniement d'argiles issues de séries sédimentaires anciennes.

2.2. Le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$

En 2016, Bayon et ses co-auteurs ont défini le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ comme un traceur possible pour étudier l'altération chimique locale des silicates sur les continents. Bien qu'ils aient montré un impact mineur de l'âge et de la lithologie des sources sur le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$, cela reste encore débattu. Notamment dans les contextes présentant de grandes provinces basaltiques pour lesquels l'altération préférentielle des roches volcaniques générerait la formation et l'export d'argiles volcanogéniques radiogéniques (Bayon *et al.*, 2016). Leur surreprésentation par rapport aux minéraux argileux d'origine détritique conduirait à augmenter le signal d' $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ et à la perturbation du signal d'altération (Bayon *et al.*, 2016).

Dans le cadre de ce travail de thèse, chaque site présente un contexte différent qui permet de comparer les signaux de $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ en fonction de différents paramètres climatiques, tectoniques et lithologiques.

Pour le site 356, une forte anticorrélation est visible entre le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et l' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ (figure 42), ce qui nous a poussé à envisager un impact de la source sur le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ qui augmente au cours du Crétacé supérieur (figure 43). Parmi les sources définies pour ce site se trouve la grande province basaltique du Paraná qui pourrait expliquer cette augmentation des valeurs par surreprésentation des smectites issues de l'altération de ces basaltes. Cependant, les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ montrent une diminution des apports de cette source lorsque le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ augmente, impliquant que cette augmentation n'est pas due à une altération intensifiée des basaltes. De plus, il a été montré que l' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ était anticorrélé avec les proportions de smectite et corrélé avec les proportions de palygorskite et que cela ne pouvait pas s'expliquer par un changement de source, qui aurait généré une corrélation positive entre le Nd et la smectite. L' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ n'étant pas contrôlé par les variations d'hydrolyse, il a été conclu que ces données reflétaient une coïncidentalité entre le changement de source impactant le néodyme et les variations d'hydrolyse impactant les argiles. Ces deux processus, comme l'apparition d'un climat orographique favorisant l'intensification de l'altération chimique, sont interprétés comme résultants de l'apparition du pulse tectonique sur la marge brésilienne. La corrélation entre le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et l' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ peut donc s'expliquer par la co-évolution du changement de source, de l'hydrolyse et de l'augmentation de l'intensité de l'altération chimique. Bien que l'étude du site 356 permet de conforter l'idée que le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ est dominé par les variations d'altération chimique des silicates, elle n'exclue pas la possibilité d'un impact de changements de sources.

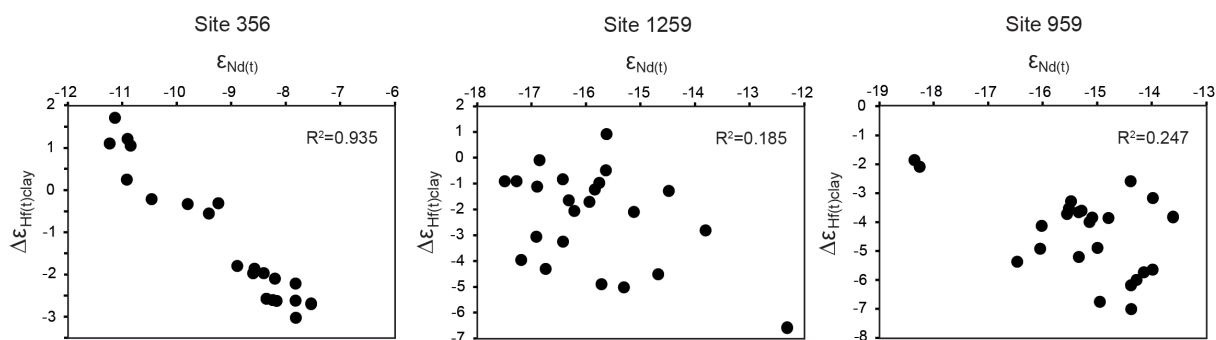


Figure 42 – Corrélation entre le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et l' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ pour les sites 356, 1259 et 959.

Les sites 1259 et 959 présentent quant à eux de faibles variations de sources sur la base de l' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ alors que le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ augmente très fortement (figure 43). De plus, on observe une absence de corrélation entre l' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ et le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ (figure 42). Ces résultats montrent donc que le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ peut fortement varier sans implication d'un changement de source.

Bien qu'il soit nécessaire de prendre en compte le contexte de chaque site étudié et de discuter des différents facteurs pouvant influencer le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$, l'étude de ces trois sites permet de conforter les conclusions de Bayon *et al.* (2016) et l'utilisation du $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ comme traceur de l'altération chimique des silicates sur les continents à l'échelle locale à la fois dans l'actuel et dans l'ancien.

2.3. Comparaison des signaux

Le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et le CIA sont considérés comme des traceurs d'altération chimique et ont été utilisés comme tels dans le cadre de la thèse. Leurs signaux ont donc été comparés afin de comprendre, dans différents contextes, la façon dont ces deux traceurs répondent à l'altération ainsi que les facteurs qui peuvent influencer leurs variations.

Tout d'abord, le CIA peut être fortement influencé par des changements de sources et par le tri sédimentaire. Bien que ces deux facteurs peuvent avoir un impact sur le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$, ce traceur est mesuré dans la fraction argileuse des sédiments, contrairement au CIA qui est mesuré dans la fraction totale. Nous avons montré que l'impact de ces facteurs sur le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ est faible et limité pour ce qui est du tri sédimentaire. La lithologie des sources est quant à elle susceptible d'avoir un impact sur les variations de ce traceur, bien qu'il ait été démontré qu'il n'était pas dominant et qu'il semble que cela se limite à des lithologies très particulières.

Au niveau du site 356, les valeurs d' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ indiquent un changement de source qui devrait tendre à faire diminuer les valeurs de CIA, cependant les valeurs augmentent légèrement au cours du temps (figure 43). En effet, le Na et K utilisés dans le calcul du CIA sont généralement plus abondants dans les roches d'origines crustales que dans les roches mantelliques. L' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ reflétant une augmentation au cours du temps des apports de matériel d'origine crustale, il est supposé que les valeurs de CIA devraient décroître en parallèle. Du Santonien jusqu'à la fin du Maastrichtien, on observe donc une augmentation du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et du CIA indiquant une augmentation de l'altération chimique au Crétacé supérieur (figure 43). Toutefois, l'évolution du CIA moins marquée que celle du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ pourrait s'expliquer par le changement de source qui compense en partie l'augmentation attendue. Pour le site 1259, il n'y a pas de changement de sources majeur tandis que le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et le CIA augmentent fortement du Campanien moyen au Maastrichtien (figure 43), ce qui implique que les variations du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et du CIA peuvent être interprétées comme reflétant l'évolution de l'altération chimique. Il est également intéressant de noter que les faibles valeurs de CIA calculées à la transition Campanien moyen et Campanien supérieur (figure 43) correspondent à un intervalle riche en silice. L'étude du site 1259 (chapitre 4) montre dans cet intervalle une augmentation de quartz et d'opale dont l'origine est vraisemblablement marine et biogène, ce qui induit une teneur en silice plus élevée. Ce pic de silice engendre alors un déficit en aluminium (baisse de la proportion d'argiles) qui pourrait expliquer les faibles valeurs de CIA dans cet intervalle. De la même façon, le site 959 ne présente pas de changement de sources majeurs alors que le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et le CIA augmentent de façon importante (figure 43). Cependant, contrairement aux autres sites, ces deux augmentations ne sont pas concomitantes. Le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ augmente entre la fin du Coniacien et le début du Campanien alors que le CIA augmente au cours du Campanien et jusqu'à la fin du Maastrichtien (figure 43).

En prenant en compte le contexte de la marge ouest africaine, nous avons proposé pour ce site que le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ indiquait une augmentation de l'altération chimique des silicates en réponse à une augmentation de l'érosion mécanique tandis que le CIA enregistrerait une augmentation de

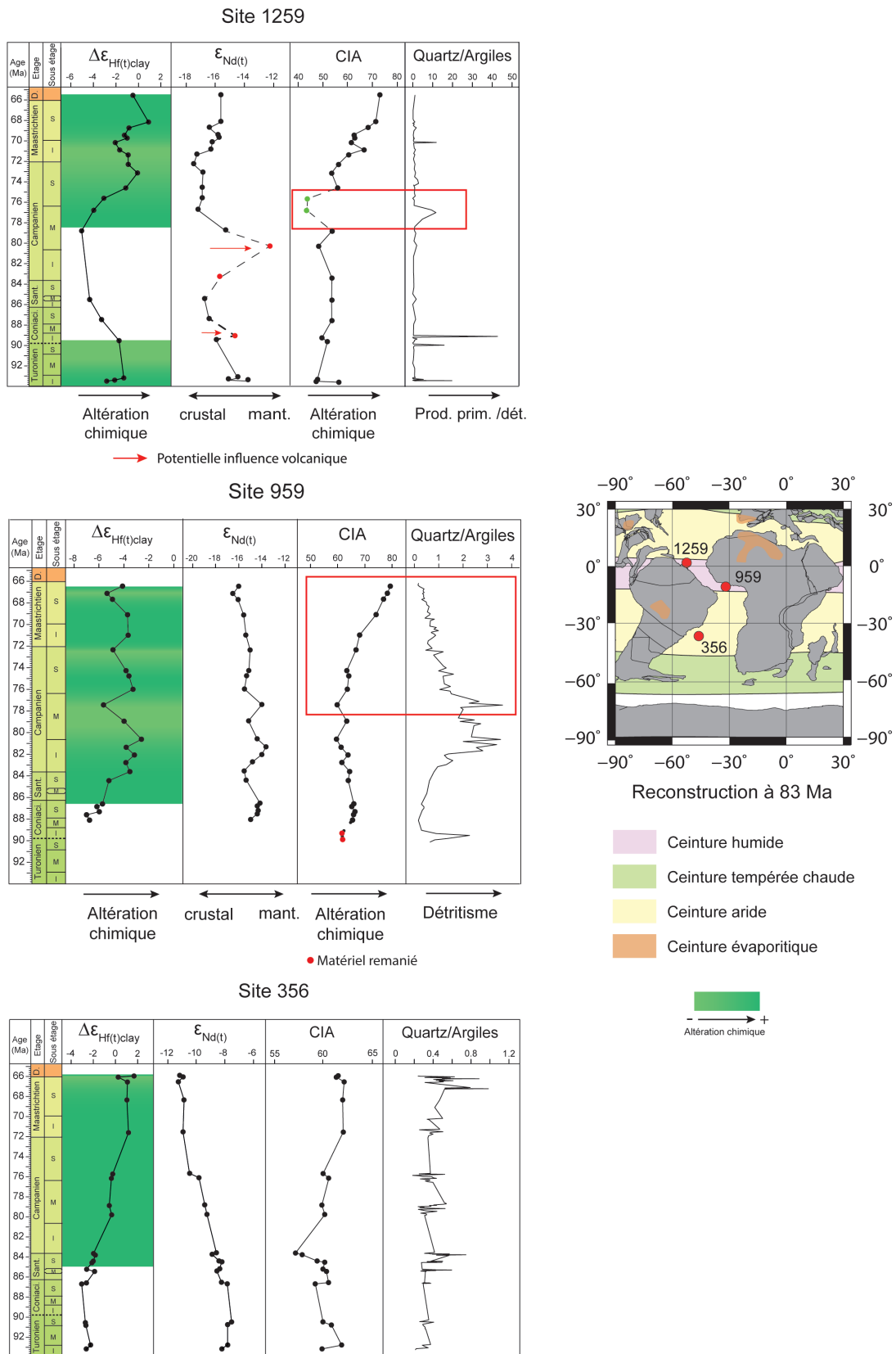


Figure 43 – Evolution du $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$, de l' $\epsilon_{Nd(t)}$, du CIA et du rapport Quartz/Argiles au Crétacé supérieur pour les sites 1259, 959 et 356 face à la reconstruction paléogéographique de la zone étudiée avec localisation des sites et des ceintures climatiques. Les cadres rouges illustrent les intervalles où le CIA est influencé par un facteur autre que l'altération chimique.

la proportion de minéraux argileux en lien avec l'épisode transgressif qui induit une augmentation des proportions d'argiles au niveau du site 959. On observe en effet que le CIA augmente en parallèle de la proportion d'argiles, illustré par la diminution du rapport Quartz/Argiles (figure 43) et l'augmentation du ratio Al/Si (chapitre 5).

Une étude locale de l'altération chimique au niveau de ces 3 sites permet donc de montrer que le $\Delta\varepsilon_{\text{HF}(t)\text{clay}}$ est un traceur local de l'altération des silicates qui, contrairement au CIA, est utilisable dans tout type de contexte car il n'est pas dominé par les sources et les variations minéralogiques et granulométriques. De plus, le CIA pouvant être influencé par de nombreux facteurs, notamment la lithologie des forages, la seule caractérisation des changements de sources à l'aide du néodyme ne suffit pas à déterminer si le CIA permet de tracer l'altération chimique.

3. Facteurs de contrôles de l'altération chimique des silicates.

Les trois forages étudiés au cours de cette thèse permettent de retracer l'évolution de l'altération chimique des silicates au Crétacé supérieur sur la marge du Brésil, la marge Guyane-Suriname et la marge Côte d'Ivoire-Ghana (figure 44). Un uplift est enregistré sur chacune des marges, cependant, l'âge, la durée et l'intensité des pulses sont différents. Une intensification de l'altération chimique des silicates semble se mettre en place en réponse à ces pulses tectoniques sur chacune des marges (figure 44). La diversité des contextes implique toutefois des mécanismes différents.

Au niveau du site 356, sur la marge sud-est du Brésil (figure 44), la phase majeure d'altération des silicates se situe entre le Santonien et la fin du Maastrichtien et fait suite au pic d'érosion mécanique enregistré entre le Turonien et le Santonien (figure 44). Cette érosion physique traduit la mise en place d'un uplift important ayant généré un fort relief et une forte dénudation en contexte climatique semi-aride. Une fois le relief suffisamment élevé et l'optimum de dénudation dépassé, un climat orographique s'est mis en place sur le versant est du relief. Ce climat localement plus humide présentant une hydrolyse intensifiée aurait alors permis d'augmenter l'altération chimique des silicates.

Les sites 1259 et 959, respectivement sur la marge nord-est de l'Amérique du sud et sur la marge Côte d'Ivoire-Ghana, en Afrique de l'Ouest, se situent quant à eux dans des contextes similaires mais très différents du site 356. Ils se situent, au Crétacé supérieur, dans la ceinture climatique humide (figure 44, Hay et Floegel, 2012) face à des cratons marqués par des reliefs relativement faibles (Green *et al.*, 2018). Le site 1259 enregistre une légère augmentation de l'érosion mécanique concomitante d'une forte augmentation de l'altération chimique entre le Campanien moyen et le Maastrichtien (figure 44). Cet événement est interprété comme étant la réponse à un léger pulse tectonique qui aurait affecté le craton guyanais à la même période. Ce site semble également démontrer qu'en l'absence de pulse tectonique majeur, l'altération chimique semble contrôlée par les variations de températures. Du côté de l'Afrique de l'Ouest on observe une augmentation conjointe de l'érosion mécanique et de l'altération chimique (figure 44). Bien que la datation soit moins précise due au modèle d'âge moins bien contraint,

il semble que cet événement important ait eu lieu entre le Santonien et le Campanien avec un optimum au Campanien (figure 44). Bien qu'il n'ait pas été mis en évidence de lien direct entre l'évolution de l'érosion et de l'altération et un uplift du craton, l'Afrique du nord-ouest enregistre, entre le fossé de la Bénoué et le bouclier du Reguibat, une période de forte érosion suggérant un soulèvement de grande longueur d'onde au cours du Santonien qui aurait pu affecter le craton (Ye, 2016). De plus, le craton enregistre des dykes de kimberlites vers 90 Ma qui suggèrent l'implication de processus d'échelle lithosphérique ou asténosphérique à cette période qui auraient permis de soutenir un uplift et/ou le maintien de la topographie sur le craton (Ye, 2016).

D'après Gabet et Mudd (2009), en contexte tectoniquement actif, l'augmentation de l'érosion mécanique favorise l'altération chimique car elle conduit à l'exposition de surfaces rocheuses fraîches, à l'augmentation de la surface disponible, au lessivage et à la dégradation des minéraux silicatés (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet et Mudd, 2009). Cette relation linéaire s'exprime pour de faibles taux d'érosion et correspond à un régime où les apports en minéraux frais sont limités (« supply-limited regime » ; figure 45.A ; Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet et Mudd, 2009). Cependant, cette relation ne s'exprime que jusqu'à un certain seuil où, à des taux de dénudation élevés, les matériaux détritiques sont exportés trop rapidement du régolithe pour être altérés (« kinetically-limited regime » ; figure 45.A ; White et Blum, 1995 ; West, 2005 ; Gabet et Mudd, 2009 ; West, 2012).

La marge nord-est de l'Amérique du Sud et la marge Ouest Africaine (chapitre 4 et 5) présentent un couplage de l'érosion mécanique et de l'altération chimique, favorisé par la combinaison d'un climat humide et d'un faible relief (figure 45.B), qui caractérise un régime de type « supply limited ». Ces deux marges illustrent donc les processus définis par Gabet et Mudd (2009) pour le cas où un uplift tectonique de faible intensité génère une intensification de l'altération favorisée par une augmentation de l'érosion mécanique, dans des conditions d'hydrolyse favorables. Dans le cas de la marge brésilienne (chapitre 3), on observe un découplage de l'érosion et de l'altération (figure 45.B). Le relief s'étant mis en place dans un climat semi-aride, les conditions étaient majoritairement défavorables à la mise en place d'une altération chimique poussée. Cette dernière n'est apparue qu'après l'optimum de l'uplift qui a permis l'instauration d'un climat orographique plus humide sur le versant est du relief. Les résultats du site 356 mettent donc en avant l'impact fondamental des conditions hydrolysantes pour permettre une altération poussée. Bien que l'uplift de la marge brésilienne ait favorisé l'intensification par création de conditions hydrolysantes, le lien est ici indirect comme le montre le découplage de l'érosion et de l'altération. Cette marge n'est pas donc pas caractéristique d'un régime de type « supply-limited » comme les autres marges. De plus, bien que l'intensité de l'uplift soit plus importante et ait généré un fort relief, il n'y a pas d'éléments permettant de caractériser cette marge comme appartenant à un régime de type « kinetically-limited ».

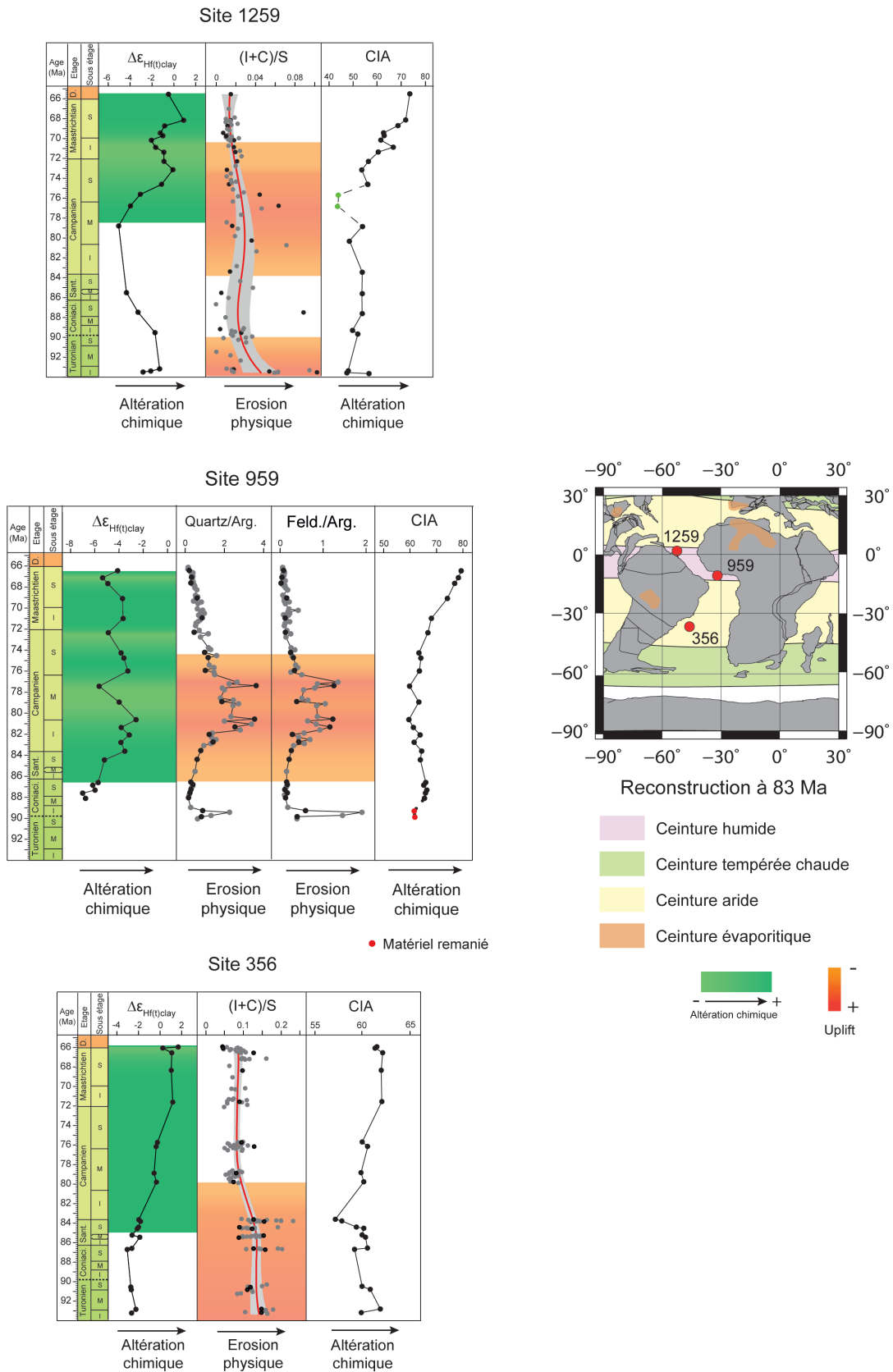


Figure 44 – Evolution du $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ et du CIA au Crétacé supérieur pour les sites 1259, 959 et 356. Evolution du rapport (illite+chlorite)/smectite ((I+C)/S) pour les sites 1259 et 356 et des rapports Quartz/Argiles (Quartz/Arg.) et Feldspath/Argiles (Feld./Arg.) pour le site 959, au Crétacé supérieur. Reconstruction paléogéographique de la zone étudiée avec localisation des sites et des ceintures climatiques.

Le site 1259 illustre également la compétition entre la tectonique et le climat sur les variations de l'altération. En l'absence de mouvements tectoniques majeurs, on observe une diminution de l'altération chimique en parallèle du refroidissement des températures. Ce refroidissement enregistré à l'échelle globale (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017) a également été identifié dans les sites de Demerara Rise (Borneman *et al.*, 2008). Il semble donc que le climat contrôle les variations de l'altération mais qu'à l'apparition de pulses, la tectonique devient le facteur dominant. Le site 959 semble confirmer ces observations, cependant le signal d'altération chimique pourrait être influencé au cours du Maastrichtien par des apports de kaolinite remanié d'anciennes cuirasses latéritiques qui pourrait correspondre à un épisode de ruissellement accru sous conditions plus humides (runoff) dans une phase de quiescence tectonique (chapitre 5). De plus, les modèles de West (2012) suggèrent que les effets du climat (température et précipitations) sur l'altération chimique sont moins importants à de faibles taux de dénudations contrairement à l'érosion.

De nombreuses études ont cherché à déterminer si les zones de montagnes et en particulier les uplifts favorisaient ou non l'altération chimique (Raymo *et al.*, 1988 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet, 2007 ; Gabet et Mudd, 2009 ; Dixon et von Blackenburg, 2012 ; Carretier *et al.*, 2014 ; Maffre *et al.*, 2018). Ces études mettent en avant que les zones pour lesquelles l'érosion est trop rapide, notamment en contexte tectonique intense, enregistrent plutôt une diminution de l'altération chimique, ce qui décrit un régime de type « kinetically limited » (White et Blum, 1995 ; West, 2005 ; Gabet et Mudd, 2009 ; West, 2012). Certaines de ces études concluent donc que les zones montagneuses actives et les uplifts ne favorisent pas l'altération chimique au-delà d'un certain seuil et ne constituent plus un puit de CO₂ (ex. Dixon et von Blackenburg, 2012). Cependant, ces études ne prennent pas en compte des mouvements tectoniques de faible intensité pour des reliefs plus faibles et modélisent des processus à un temps donné. Raymo et Ruddiman (1992) et Gabet et Mudd (2009) proposent quant à eux de prendre en compte les premiers stades des orogénèses pour lesquels des taux de dénudations encore modérés engendreraient une corrélation entre érosion et altération et enregistreraient les plus fortes intensités d'altération.

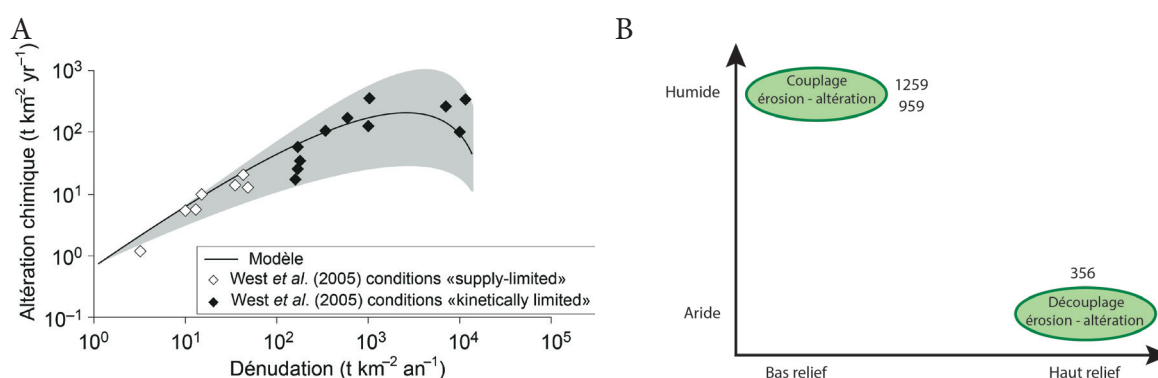


Figure 45 – A. Résultats issus du modèle de Gabet et Mudd (2009), comparés aux données de West *et al.* (2005) qui montrent la relation entre altération chimique et érosion mécanique (Modifié de Gabet et Mudd, 2009). B. Synthèse illustrant le couplage ou découplage de l'érosion mécanique et de l'altération chimique selon le contexte climatique et tectonique des sites étudiés.

Derry et France-Lanord (1997) et Gaillardet *et al.* (1999) proposent également que le matériel non altéré issu d'une forte érosion pourrait subir une forte altération après son export dans les plaines. Ce renouvellement en matériel frais non altéré dû à une tectonique active pourrait indirectement favoriser une intensification de l'altération chimique.

Bien que le débat soit toujours ouvert, notamment du fait de la diversité des paramètres pris en compte selon les études, le rôle de l'érosion mécanique sur le contrôle de l'altération chimique a été attesté par de nombreuses études (Gaillardet *et al.*, 1999 ; Millot *et al.*, 2002 ; Riebe *et al.*, 2001, 2004 ; West *et al.*, 2005 ; Gabet et Mudd, 2009). Les trois sites étudiés au cours de la thèse, présentant des contextes différents, permettent d'illustrer la compétition sur le long terme et pour des temps anciens, entre tectonique et climat sur l'altération chimique continentale des silicates. Ils illustrent également le couplage ou non de l'érosion mécanique et de l'altération chimique en fonction du contexte, en particulier lié aux conditions d'hydrolyse.

4. Evolution de l'altération au Crétacé supérieur

Afin de pouvoir déterminer si l'uplift des marges atlantiques a pu participer au refroidissement global du Crétacé supérieur, il faut comparer l'évolution de l'altération chimique entre les sites en terme d'intensité et de temporalité. Le site 364 est également ajouté à la comparaison afin d'étendre la zone d'étude.

La comparaison des sites (figure 46) montre qu'une intensification de l'altération chimique des silicates se met en place au Crétacé supérieur sur toutes les marges étudiées. Elle augmente à partir du Santonien moyen pour les sites 356 et 364 et dès le début du Santonien pour le site 959 (figure 46). Au niveau du site 1259, on observe une augmentation de l'altération à partir du Campanien moyen (figure 46). Cependant le manque de données entre le Santonien moyen et le Campanien moyen pour ce dernier site ne permet pas de déterminer à quel moment est initiée cette augmentation. L'intensification de l'altération pour chacun des sites étant induite par des contraintes différentes, les signaux d'altérations varient selon le contexte local des marges. Cependant, cette altération intensifiée se maintient de façon générale jusqu'à la fin du Maastrichtien.

Pour le site 356, du Santonien au Maastrichtien, le $\Delta\varepsilon_{\text{HF(t)clay}}$ augmente d'environ 4 unités- ε . Au niveau du site 1259, l'augmentation est d'environ 5 unités- ε mais sur un temps plus court, du milieu du Campanien à la fin du Campanien. Le site 959 présente quant à lui une augmentation d'environ 4 unités- ε entre le début du Santonien et le début du Campanien, cependant la limite Santonien-Campanien étant mal contrainte, le timing n'est pas précis. Enfin le site 364 présente la plus forte augmentation d'environ 8 unités- ε du Santonien moyen au début du Campanien.

Ces résultats illustrent la mise en place d'une forte augmentation de l'altération chimique des silicates aux environs du Santonien moyen sur les deux marges sud atlantiques (figure 46). Bien qu'il y ait un déficit de données dans cet intervalle au niveau de la marge nord-est de l'Amérique du sud, l'augmentation de l'altération semble plus tardive du fait d'un pulse tectonique au Campanien.

La température joue également un rôle majeur sur l'altération des silicates à travers la cinétique des réactions d'altération (White et Blum, 1995). Des températures plus élevées favorisent ces réactions et inversement (White et Blum, 1995).

Au cours du Crétacé supérieur, un refroidissement climatique majeur à long terme est observé à partir du Turonien, avec une accélération du Santonien au Campanien moyen. Ce refroidissement affecte toutes les latitudes (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017; figure 46). Dans un climat global de type « greenhouse », une diminution des températures est donc supposée engendrer une diminution de l'altération chimique. Au contraire, les données de $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ indiquent une augmentation de l'intensité de l'altération sur les deux marges à partir du Santonien et qui se poursuit jusqu'à la fin du Maastrichtien. Il semble donc peu probable que les variations de températures du climat global soient la cause de l'augmentation de l'altération. En revanche, l'intensification de l'altération chimique sur les marges, enregistrée aux environs du Santonien moyen apparaît comme concomitante ou précédant l'accélération du refroidissement. Cette correspondance temporelle entre la mise en place de l'altération des marges et l'accélération du refroidissement pourrait s'expliquer par une contribution de l'uplift des marges sud atlantiques au refroidissement du climat global du Crétacé supérieur à travers une consommation de CO_2 atmosphérique accrue par l'altération des silicates. En effet, lors de l'altération des silicates, deux moles de CO_2 sont prélevées tandis qu'une mole retourne dans l'atmosphère et qu'une autre est utilisée lors de la précipitation des carbonates dans l'océan (Brady, 1991). De plus, cette altération intensifiée se poursuit jusqu'à la fin du Maastrichtien, notamment avec l'altération de la marge nord-est de l'Amérique du Sud qui se met en place à partir du Campanien.

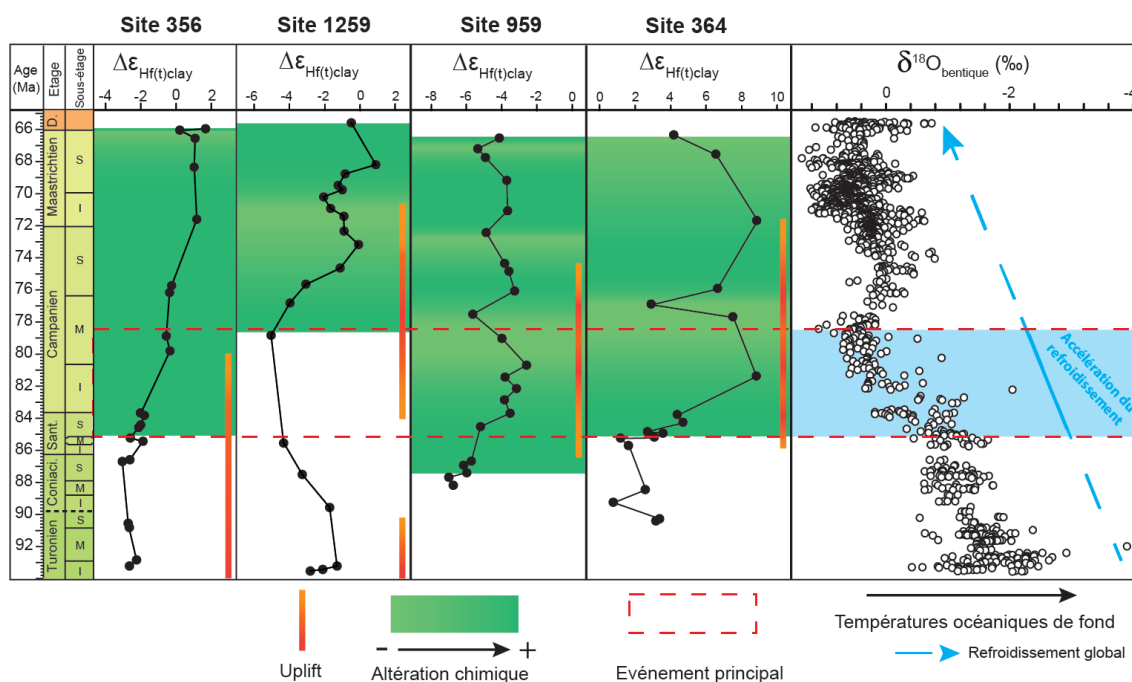


Figure 46 – Evolution de l'atération chimique des silicates sur le marges brésilienne (site 356), nord-est de l'Amérique du Sud (Site 1259), de Côte d'Ivoire-Ghana (site 959) et angolaise (site 364 ; Pucéat *et al.*, in prep.) au Crétacé supérieur en parallèle de l'évolution des températures océaniques de fond (Friedrich *et al.*, 2012).

Cela suggère que l'uplift des marges pourrait avoir impacté le climat au niveau de l'accélération du refroidissement mais également par la suite en participant au maintien des températures plus froides jusqu'à la fin du Crétacé.

Parmi les causes suggérées pour expliquer le refroidissement du Crétacé supérieur, la diminution des taux de CO₂ atmosphériques est en effet définie comme une cause majeure (Pucéat *et al.*, 2007) et suggère l'implication de processus gouvernant le cycle du carbone sur le long terme (Ekart *et al.*, 1999 ; Royer, 2010 ; Wang *et al.*, 2014). Les causes de ce refroidissement sont cependant encore largement débattues et souvent interprétées comme résultant de la diminution du dégazage du CO₂ d'origine mantellique (Berner, 2006 ; McKenzie *et al.*, 2016). L'altération des silicates représentant un des principaux puits de CO₂ atmosphérique (Otto-Bliesner, 1995 ; Berner et Kothavala, 2001 ; Royer *et al.*, 2004 ; Berner, 2006 ; Hilley et Porder, 2008), sa prise en compte dans les modèles est essentielle. L'altération des silicates est intégrée dans les modèles comme puits de CO₂ à partir du modèle GEOCARBIII, (Berner et Kothavala, 2001), cependant l'impact des paléoreliefs reste encore mal estimé (Royer *et al.*, 2001). Jusqu'à présent, les études prenant en compte le rôle des uplifts sur le climat global grâce à l'altération des silicates comme puits de CO₂ étaient majoritairement contraintes au Cénozoïque et à l'uplift de l'Himalaya (ex. Raymo *et al.*, 1988 ; Raymo et Ruddiman, 1992 ; Dupont-Nivet *et al.*, 2008). De plus, ce rôle de l'altération des silicates généré par les uplifts est encore soumis à débat et remis en question (ex., Willenbring et von Blanckenburg, 2010 ; Norton et Schlunegger, 2017).

Les éléments chimiques utilisés jusqu'à présent pour retracer l'altération chimique des silicates sur le long terme (Sr, Os, Ca et Li) présentent une composition isotopique homogène dans l'océan et sont sensibles à des processus comme l'altération post-dépôt et des effets de sources (Raymo & Ruddiman, 1988 ; Derry & France-Lanord, 1996). Ces processus additionnels peuvent ainsi perturber le signal de l'altération continentale et ne permettent pas d'identifier avec précision la localisation des zones altérées. Pour le Crétacé supérieur, peu de traceurs présentent un enregistrement sur le long terme de l'altération chimique, cependant, la compilation des isotopes de Sr dans l'eau de mer au cours du Crétacé montre une forte augmentation du ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, qui peut être considéré comme la réponse d'une intensification de l'altération chimique.

A travers les différents sites étudiés au cours de cette thèse, nos nouvelles données permettent donc d'apporter une vision locale plus précise de l'altération chimique au niveau de sites clés pour comprendre l'impact de la tectonique sur le climat au Crétacé supérieur. A l'échelle de l'Atlantique sud, elle permet de proposer un impact significatif d'une intensification de l'altération des silicates engendrée par l'uplift des marges atlantiques africaine et sud-américaines sur le refroidissement du Crétacé supérieur. Ces données géochimiques permettant de retracer l'évolution des processus ne permettent toutefois pas de les quantifier. Pour pouvoir affirmer cette hypothèse et quantifier la magnitude de l'impact de l'intensification de l'altération sur le CO₂ atmosphérique, il serait nécessaire de poursuivre l'acquisition de données sur une plus grande échelle et les intégrer dans des modèles climatiques.

Conclusion et Perspectives

1. Conclusion

Dans le cadre de la dernière transition entre un climat de type « Greenhouse » et un climat de type « Icehouse » marquée par une première phase de refroidissement au Crétacé supérieur, cette thèse avait pour objectif d'explorer le rôle potentiellement déterminant des pulses tectoniques, ayant générés le soulèvement des marges africaines et sud-américaines, sur le refroidissement du Crétacé supérieur, à travers l'impact de l'altération continentale des silicates comme puits de CO₂ atmosphérique.

Cette thèse a également permis d'appliquer sur plusieurs séries sédimentaires anciennes, le nouveau traceur d'altération chimique, développé pour des environnements récents, le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)}$ et de le coupler à la minéralogie des argiles permettant de retracer les variations d'hydrolyses et d'érosion mécanique. De plus, la composition isotopique du néodyme a été utilisée comme traceur de source tandis que la minéralogie de la roche totale, les concentrations en terres rares et les concentrations en éléments majeurs ont été mesurés pour préciser les variations dans les apports détritiques et pour calculer le CIA notamment.

Ces différents traceurs ont été appliqués à trois sites IODP le long des marges est de l'Amérique du Sud et ouest de l'Afrique. L'application du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et du CIA au niveau des 3 sites a permis de montrer que le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ est un traceur local de l'altération des silicates qui, contrairement au CIA, est utilisable dans tout type de contexte car il n'est pas tributaire des sources et les variations minéralogiques. Au niveau du site 356, les données ont montré que le soulèvement de la marge brésilienne, dans une ceinture aride, semblait avoir induit la mise en place d'un climat orographique localement plus hydrolysant sur le versant est du relief, qui aurait permis d'augmenter l'altération chimique des silicates du Santonien au Maastrichtien. Pour les sites 1259 et 959, les variations du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ semblent indiquer que dans un climat humide, lors de périodes de quiescence tectonique, le climat, et en particulier les températures, dominant le signal d'altération chimique des silicates tandis qu'en périodes de pulses tectoniques, une faible augmentation de l'érosion mécanique favorise l'altération chimique. De plus, ces deux sites ont montré une corrélation de l'érosion mécanique et de l'altération chimique qui caractériserait sur ces marges un régime de type « supply-limited ». Sur la marge nord-est de l'Amérique du Sud, l'altération est alors intensifiée du Campanien au Maastrichtien et sur la marge ouest africaine, elle est intensifiée du Santonien au Campanien.

La correspondance temporelle entre l'intensification de l'altération des marges et l'accélération du refroidissement suggère une contribution de l'uplift des marges sud atlantiques au refroidissement du climat global du Crétacé supérieur à travers une consommation de CO₂ atmosphérique accrue par l'altération des silicates. L'augmentation de l'altération se poursuivant jusqu'à la fin du Crétacé, elle aurait ensuite pu participer au maintien des températures plus froides jusqu'à la transition K/T. L'étude de ces trois sites a également permis d'illustrer la compétition entre tectonique et climat sur l'altération chimique continentale des silicates sur le long-terme et le couplage ou non de l'érosion mécanique et de l'altération chimique en fonction du contexte.

Ces nouvelles données permettent donc d'apporter une vision locale plus précise du rôle des uplifts et de proposer l'impact significatif d'une intensification de l'altération des silicates engendrées par l'uplift des marges atlantiques sur le refroidissement global du Crétacé supérieur.

2. Perspectives

Cette thèse a permis de montrer que le nouveau traceur $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$, développé pour les environnements actuels par Bayon *et al.* (2016) est applicable sur les sédiments anciens et pour des études sur le long-terme. D'un point de vue méthodologique, les différents tests réalisés ont montré l'impact des leachs sur les oxydes et la nécessité d'adapter le protocole en fonction du site étudié. Cependant il serait intéressant de poursuivre les expérimentations afin de tester un protocole de départ intermédiaire, comme proposé dans le chapitre 6, en comparaison des deux protocoles existants, sur un site riche en oxydes pour vérifier son efficacité. De plus, ce protocole intermédiaire, plus agressif que celui utilisé au cours de la thèse, pourrait permettre de raccourcir le temps de manipulation s'il compense l'effet d'un second leach. Cela pourrait également être testé et pourrait permettre des études des échelles de temps plus courtes pour une résolution temporelle plus fine qui nécessitent des manipulations en laboratoire longues.

L'effet des oxydes est démontré par son impact sur les valeurs de néodymes, cependant il serait intéressant de mener un protocole exploratoire sur l'impact de la matière organique sur les signaux isotopiques afin de déterminer le degré d'agressivité des séquences de leach nécessaire pour éliminer l'impact de la matière organique, en fonction de sa teneur en MO. De plus, cela pourrait permettre de comprendre si la MO impacte réellement l'Hf et de quelle façon. Un forage riche en matière organique pourrait être analysé avec différentes étapes de leach plus ou moins poussée en H_2O_2 .

Enfin, les tests de séparation des argiles réalisés au cours de la thèse n'ont pas été concluant. La question initiale qui était de déterminer si, au sein de la fraction argileuse, le Nd et l'Hf sont tributaires de la minéralogie des argiles ou si la signature géochimique de la fraction argileuse est constante pour les différents minéraux argileux, reste à poursuivre. Une étude plus approfondie devrait alors comprendre un plus grand nombre d'échantillons, de plus grandes différences de composition en pourcentages de minéraux argileux et une quantité de matière plus importante pour mener les analyses. La mise en place d'un protocole de séparation des fractions plus efficace pourrait notamment permettre d'atteindre la fraction $< 0,2 \mu\text{m}$, $0,1 \mu\text{m}$ ou encore $0,05 \mu\text{m}$. Cela pourrait également former un premier pas dans la compréhension des processus à l'origine de l'assimilation de l'Hf dans la formation des argiles.

L'application de ce traceur dans le contexte du soulèvement des marges atlantiques au Crétacé supérieur a permis d'apporter une meilleure compréhension de l'altération des silicates à cette période et d'affiner les liens tectonique-climat dans le cadre du refroidissement majeur du climat. Dans ce contexte, les travaux se poursuivent dans le cadre de l'ANR RISE portée par E. Pucéat, avec un élargissement de la zone d'étude vers la Téthys et avec l'acquisition des données nécessaires aux modèles pour quantifier l'impact de l'intensification de l'altération sur

le refroidissement du Crétacé supérieur. Plusieurs thèses actuellement en cours dans le cadre de l'ITN S2S Future portent quant à elles sur une application de ce traceur dans des études *sources to sink* dans différents contextes et périodes de temps (E. Gaitan, Dijon et Rennes ; R. Jaimes-Gutiérrez, Genève et Dijon ; M. Kling, Bergen et Dijon).

Parmis les processus mis en avant dans la thèse, il serait intéressant d'appliquer ce traceur dans des contextes de mise en place de climat orographique, comme ce qui a été décrit pour le site 356. La comparaison des signaux d'altération de chaque côté du relief, dans la zone aridifiée et la zone soumise à une intensification de l'hydrolyse pourrait permettre de déterminer comment le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ va enregistrer l'évolution de l'altération d'une même zone montagneuse sous l'effet du « rain shadow effect ». De la même façon, il serait intéressant d'appliquer ce traceur pour des périodes anciennes sur des enregistrements de lacs ou dans des bassins intracontinentaux afin de voir comment le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ retrace l'altération dans des domaines qui sont proximaux et peu profonds, avec une localisation des sources plus précises, notamment à l'échelle d'un bassin versant. Pour deux bassins versants proches, cela pourrait permettre d'étudier à quelle résolution le climat impacte l'altération chimique sur le long-terme. Sur les continents, ce traceur pourrait également être appliqué sur des profils d'altérations anciens afin de déterminer si le signal est comparable avec les forages des marges adjacentes.

L'efficacité de ce traceur pour retracer l'altération continentale locale des silicates au Crétacé supérieur suggère également la possibilité d'appliquer ce traceur à différentes périodes. Notamment cela pourrait être appliqué au niveau de l'Himalaya au Cénozoïque afin de déterminer si ce traceur local d'altération des silicates permettrait de faire avancer le débat sur l'implication de l'uplift de l'Himalaya dans le refroidissement tardi-Cénozoïque.

Annexes

Annexe 1 : tableau de données du site 356.

Supplementary Table 1 : Data of the DSDP Site 356

Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology	Analysed in the clay fraction					Analysed in the Bulk sediment				
				% Smectite	% Illite	% Palygorskite	% Kaolinite	% Chlorite	% Clays	% Quartz	% K- Feldspar	% Plagioclase	% Calcite
29r2w89	410.9	65.98	Marly Calcareous Chalk	95	4	0	1	0	44	13	6	4	33
29r3w16	411.17	65.99	Marly Calcareous Chalk	94	5	0	1	0	47	14	5	6	28
29r3w100	412.51	66.05	Foram-Nanno Chalk	91	8	0	1	0	12	9	3	4	71
29r4w52	413.53	66.09	Foram-Nanno Chalk	92	7	0	1	1	30	13	6	6	45
29r4w100	414.02	66.12	Foram-Nanno Chalk	94	4	1	0	0	29	11	4	7	49
29r5w54	415.05	66.16	Foram-Nanno Chalk	91	8	0	1	1	16	11	4	6	64
29r5w131	415.82	66.20	Foram-Nanno Chalk	95	4	0	0	0	18	11	4	5	62
29r6w43	416.44	66.22	Foram-Nanno Chalk	92	7	0	0	1	20	13	6	4	57
29r6w89	416.9	66.24	Foram-Nanno Chalk	94	6	0	0	0	11	12	5	4	69
29r6w130	417.31	66.26	Foram-Nanno Chalk	92	7	0	0	0	16	11	4	5	65
30r1w28	418.29	66.31	Foram-Nanno Chalk	93	6	0	0	0	22	11	3	4	60
30r2w32	419.83	66.37	Foram-Nanno Chalk	91	8	0	1	0	20	12	4	6	57
30r2w90	420.41	66.40	Foram-Nanno Chalk	91	8	0	1	0	17	9	4	5	65
30r3w13	421.14	66.43	Foram-Nanno Chalk	92	7	0	0	1	14	10	5	3	68
30r3w131	422.31	66.48	Foram-Nanno Chalk	92	7	0	1	0	24	13	4	5	54
30r4w105	423.56	66.54	Foram-Nanno Chalk	90	9	0	1	0	14	8	5	3	71
30r5w83	424.84	66.60	Foram-Nanno Chalk	88	10	0	1	1	21	10	5	3	60
30r5w128	425.29	66.62	Foram-Nanno Chalk	90	8	1	1	1	26	10	5	5	55
31r0w22	436.73	67.12	Marly Nannofossil Chalk	91	8	0	1	1	13	12	3	4	67
31r1w63	437.64	67.16	Marly Nannofossil Chalk	85	13	0	1	1	17	11	3	5	65
31r2w3	438.54	67.20	Marly Nannofossil Chalk	90	8	0	1	1	17	11	4	4	63
31r2w70	439.21	67.23	Marly Nannofossil Chalk	91	8	0	1	1	12	15	6	5	62
31r2w102	439.53	67.25	Marly Nannofossil Chalk	89	10	0	1	1	13	10	4	3	70
31r3w29	440.3	67.28	Marly Nannofossil Chalk	90	9	0	1	1	18	11	6	3	62
31r4w16	441.67	67.95	Marly Nannofossil Chalk	93	5	1	1	0	20	12	3	4	61
31r4w85	442.36	68.40	Marly Nannofossil Chalk	91	8	0	1	1	21	12	7	3	57
31r5w42	443.43	69.11	Marly Nannofossil Chalk	93	6	0	1	0	30	15	7	8	40
31r5w113	444.14	70.19	Marly Nannofossil Chalk	90	8	0	1	1	18	11	4	5	61
31r6w76	445.27	70.29	Marly Nannofossil Chalk	93	6	0	0	1	27	11	4	4	54
31r6w140	445.91	70.34	Marly Nannofossil Chalk	93	7	0	0	0	23	10	7	5	55
32r1w108	457.09	71.27	Marly Calcareous Chalk	93	6	0	0	0	18	10	4	6	62
32r2w28	457.79	71.33	Marly Calcareous Chalk	93	5	1	0	0	32	10	6	4	48
32r2w86	458.37	71.38	Marly Calcareous Chalk	93	6	0	0	0	23	9	5	6	57
32r3w28	459.29	71.46	Marly Calcareous Chalk	89	9	1	0	1	28	14	5	8	45
32r3w115	460.16	71.53	Marly Calcareous Chalk	94	5	1	0	0	29	18	10	10	34
32r4w54	461.05	71.60	Marly Calcareous Chalk	90	7	2	0	1	23	11	3	5	58
32r4w131	461.82	71.67	Marly Calcareous Chalk	91	8	0	0	1	27	12	7	4	51
32r5w86	462.87	71.76	Marly Calcareous Chalk	94	5	1	0	0	29	14	11	10	36
32r6w30	463.81	71.92	Marly Calcareous Chalk	90	10	0	0	0	31	13	6	7	43
32r6w97	464.99	72.13	Marly Calcareous Chalk	95	4	1	0	0	32	13	4	10	40
33r1w58	485.09	75.68	Marly Calcareous Chalk	91	9	0	0	0	36	16	7	9	32
33r1w92	485.43	75.73	Marly Calcareous Chalk	91	8	0	0	0	36	11	8	5	40
33r1w134	485.85	75.77	Marly Calcareous Chalk	92	8	0	0	0	25	16	6	13	41
33r2w50	486.51	75.84	Marly Calcareous Chalk	90	8	1	0	0	40	16	7	7	30
33r2w86	486.87	75.88	Marly Calcareous Chalk	95	5	0	0	0	45	10	4	5	35
33r2w130	487.31	75.92	Marly Calcareous Chalk	94	5	0	0	0	39	12	5	6	39
33r3w54	488.05	76.00	Marly Calcareous Chalk	92	8	0	0	0	34	12	7	6	42
33r3w74	488.25	76.02	Marly Calcareous Chalk	92	6	1	0	0	35	16	11	6	32
33r3w105	488.56	76.05	Marly Calcareous Chalk	88	9	2	0	1	27	12	8	6	47
33r4w31	489.32	76.13	Marly Calcareous Chalk	93	6	1	0	0	31	15	5	7	42
33r4w75	489.76	76.18	Marly Calcareous Chalk	87	10	2	0	1	26	14	5	8	47
33r4w118	490.19	76.22	Marly Calcareous Chalk	90	7	2	0	1	31	10	5	7	48
33r5w46	490.97	76.31	Marly Calcareous Chalk	92	6	1	0	0	29	12	4	6	49
33r5w84	491.35	76.35	Marly Calcareous Chalk	94	4	1	0	0	27	12	5	5	51
33r5w115	491.66	76.38	Marly Calcareous Chalk	92	7	1	0	0	33	14	7	5	41
33r6w16	492.17	76.43	Marly Calcareous Chalk	90	8	1	0	0	35	13	7	5	40
33r6w100	493.01	76.52	Marly Calcareous Chalk	94	5	1	0	0	34	14	4	5	42
33r6w147	493.48	76.57	Marly Calcareous Chalk	90	8	2	0	0	34	16	5	10	34
34r0w16	512.67	78.61	Marly Calcareous Chalk	92	6	1	0	1	30	19	9	9	33
34r1w43	513.44	78.69	Marly Calcareous Chalk	90	7	3	0	1	24	15	7	10	44
34r1w75	513.76	78.72	Marly Calcareous Chalk	92	6	2	0	1	23	15	3	8	50
34r1w113	514.14	78.76	Marly Calcareous Chalk	89	8	2	0	1	18	11	6	7	58
34r2w25	514.76	78.83	Marly Calcareous Chalk	93	5	2	0	1	30	15	8	6	42
34r2w61	515.12	78.87	Marly Calcareous Chalk	91	6	2	0	1	29	15	7	8	40
34r2w83	515.34	78.89	Marly Calcareous Chalk	91	7	2	0	1	28	12	5	7	47
34r3w6	516.07	78.97	Marly Calcareous Chalk	91	7	2	0	1	30	14	4	8	44
34r3w38	516.39	79.00	Marly Calcareous Chalk	93	5	2	0	1	40	12	5	9	34
34r3w74	516.75	79.04	Marly Calcareous Chalk	94	5	1	0	0	31	11	4	8	45
34r3w126	517.27	79.09	Marly Calcareous Chalk	92	6	2	0	0	40	13	5	6	36
34r4w42	517.93	79.15	Marly Calcareous Chalk	90	7	2	0	1	34	15	5	7	39
34r4w61	518.12	79.18	Marly Calcareous Chalk	92	6	1	0	1	27	17	8	8	40
34r4w118	518.69	79.28	Marly Calcareous Chalk	91	6	2	0	1	30	9	4	5	52
34r5w40	519.41	79.41	Marly Calcareous Chalk	92	6	2	0	1	39	15	6	10	30
34r5w73	519.74	79.47	Marly Calcareous Chalk	93	5	2	0	0	31	16	3	10	40
34r5w117	520.68	79.65	Marly Calcareous Chalk	92	5	2	0	0	40	13	5	9	34
34r6w54	521.05	79.71	Marly Calcareous Chalk	92	5	2	0	1	36	14	4	10	35
34r6w103	521.54	79.81	Marly Calcareous Chalk	91	6	2	0	1	33	13	6	9	38
34r6w146	521.97	79.88	Marly Calcareous Chalk	90	7	2	0	1	38	14	5	9	34
35r1w30	541.81	83.55	Marly Calcareous Chalk	90	8	2	0	0	33	17	5	11	34
35r1w75	542.26	83.64	Marly Calcareous Chalk	85	11	4	0	0	39	15	7	10	29
35r1w114	542.65	83.65	Marly Calcareous Chalk	85	10	5	0	0	37	14	5	6	39
35r2w30	543.31	83.67	Marly Calcareous Chalk	86	9	4	0	1	41	18	5	11	26
35r2w112	544.13	83.69	Marly Calcareous Chalk	81	12	6	0	0	42	18	6	8	26
35r3w46	544.97	83.72	Marly Calcareous Chalk	83	10	5	0	1	23	16	5	7	49
35r3w94	545.45	83.73	Marly Calcareous Chalk	80	14	5	0	1	34	18	8	8	33
35r3w130	545.81	83.74	Marly Calcareous Chalk	80	15	5	0	1	35	16	6	6	37
35r4w32	546.33	83.75	Marly Calcareous Chalk	83	11	5	0	1	30	18	5	9	37
35r4w104	547.05	83.77	Marly Calcareous Chalk	76	15	6	0	2	35	21	6	9	30
35r5w37	547.88	83.80	Marly Calcareous Chalk	78	14	6	0	1	24	22	8	7	40
35r5w73	548.24	83.81	Marly Calcareous Chalk	82	12	5	0	1	27	21	4	8	39
35r5w118	548.69	83.82	Marly Calcareous Chalk	84	10	5	0	1	29	20	7	6	39
35r6w29	549.3	83.84	Marly Calcareous Chalk	83	11	5	0	1	36	19	8	8	29
35r6w107	550.08	83.86	Marly Calcareous Chalk	85	9	5	0	1	26	18	5	7	44
36r1w29	570.3	84.43	Marly Calcareous Chalk	88	7	4	0	1	37	16	6	6	35
36r1w70	570.71	84.44	Marly Calcareous Chalk	78	12	7	0	2	30	18	6	7	39
36r1w128	571.29	84.46	Marly Calcareous Chalk	85	10	4	0	1	28	16	9	6	41

36r2w30	571.81	84.47	Marly Calcareous Chalk	86	8	5	0	1	37	15	5	6	38
36r2w100	572.51	84.49	Marly Calcareous Chalk	85	9	5	0	1	30	15	12	7	36
36r3w8	573.08	84.51	Marly Calcareous Chalk	87	9	4	0	1	34	14	5	5	41
36r3w70	573.71	84.52	Marly Calcareous Chalk	88	8	4	0	1	34	18	6	6	36
36r3w130	574.31	84.54	Marly Calcareous Chalk	86	9	4	0	1	35	14	6	6	39
36r4w20	574.71	84.55	Marly Calcareous Chalk	87	10	3	0	1	25	15	6	3	50
36r4w75	575.25	84.57	Marly Calcareous Chalk	86	10	3	0	1	41	14	5	6	33
37r1w28	588.79	85.23	Marly Calcareous Chalk	85	10	4	0	1	40	14	6	5	36
37r1w83	599.34	85.24	Marly Calcareous Chalk	84	11	4	0	1	35	14	4	5	41
37r2w8	600.09	85.26	Marly Calcareous Chalk	84	9	5	0	1	37	14	4	5	39
37r2w83	600.84	85.29	Marly Calcareous Chalk	84	11	4	0	1	32	16	5	4	43
37r2w128	601.29	85.30	Marly Calcareous Chalk	86	9	3	0	1	39	16	4	6	35
37r3w7	601.58	85.31	Marly Calcareous Chalk	83	11	5	0	1	29	18	9	6	39
37r3w65	602.16	85.32	Marly Calcareous Chalk	84	10	4	0	1	24	17	5	5	49
37r3w135	602.84	85.34	Marly Calcareous Chalk	87	7	4	0	1	39	16	5	5	36
37r4w37	603.38	85.36	Marly Calcareous Chalk	84	11	4	0	1	42	14	7	5	31
37r4w76	603.77	85.37	Marly Calcareous Chalk	87	8	4	0	1	32	17	4	6	41
37r4w136	604.37	85.39	Marly Calcareous Chalk	84	9	6	0	1	34	15	5	6	40
37r5w34	604.85	85.40	Marly Calcareous Chalk	86	9	4	0	1	42	15	6	8	29
37r5w137	605.88	85.43	Marly Calcareous Chalk	88	8	3	0	1	43	14	4	7	32
37r6w72	606.73	85.45	Marly Calcareous Chalk	84	10	4	0	1	43	17	9	5	25
37r6w130	607.31	85.47	Marly Calcareous Chalk	89	7	3	0	1	37	14	5	5	39
38r1w70	646.71	86.57	Marly Calcareous Chalk	85	10	4	0	1	34	12	5	5	44
38r1w114	647.15	86.59	Marly Calcareous Chalk	84	9	6	0	1	37	13	5	6	39
38r2w8	647.59	86.60	Marly Calcareous Chalk	84	11	4	0	1	31	14	4	4	47
38r2w70	648.21	86.62	Marly Calcareous Chalk	79	13	6	0	2	28	11	5	5	51
38r2w128	648.79	86.63	Marly Calcareous Chalk	79	15	6	0	1	43	14	6	5	32
38r3w29	649.29	86.65	Marly Calcareous Chalk	81	10	7	0	1	32	14	5	6	43
38r3w75	649.76	86.66	Marly Calcareous Chalk	87	8	4	0	1	36	13	8	2	42
38r3w114	650.15	86.71	Marly Calcareous Chalk	82	12	5	0	1	37	13	4	7	39
39r1w107	675.58	90.28	Calcareous Mudstone	82	12	5	0	1	37	15	7	4	37
39r2w53	676.54	90.42	Calcareous Mudstone	82	11	6	0	1	50	18	8	13	11
39r2w90	676.91	90.47	Calcareous Mudstone	86	9	4	0	1	59	18	7	7	10
39r2w127	677.28	90.52	Calcareous Mudstone	84	9	6	0	0	32	16	4	3	45
39r3w74	678.75	90.73	Calcareous Mudstone	84	9	6	0	1	37	13	3	6	41
39r4w28	679.29	90.80	Calcareous Mudstone	86	8	5	0	1	41	14	5	6	34
39r5w35	680.86	91.02	Calcareous Mudstone	86	10	3	0	1	32	12	4	5	45
39r5w136	681.87	91.16	Calcareous Mudstone	87	7	5	0	1	32	12	3	4	49
39r6w20	682.21	91.21	Calcareous Mudstone	88	7	4	0	1	35	14	7	7	37
40r0w15	693.16	92.75	Calcareous Mudstone	81	11	7	0	1	22	10	3	3	62
40r1w15	693.66	92.82	Calcareous Mudstone	78	12	8	0	2	58	20	9	11	1
40r1w129	694.1	92.88	Calcareous Mudstone	82	12	5	0	1	45	16	8	5	25
40r1w129	694.8	92.98	Calcareous Mudstone	82	12	5	0	1	59	23	7	10	1
40r2w52	695.53	93.08	Calcareous Mudstone	86	8	5	0	1	28	11	4	4	53
40r2w110	696.11	93.16	Calcareous Mudstone	80	11	8	0	1	62	16	8	14	0
40r3w28	696.79	93.26	Calcareous Mudstone	79	12	8	0	1	60	15	9	9	6

¹ Age calculates after Kochhann et al., 2014

² Published $\epsilon_{Nd(t)}$ were calculated as $\epsilon_{Nd(t)} = [^{143}Nd/^{144}Nd_{sample(t)}/^{143}Nd/^{144}Nd_{CHUR(t)} - 1] \times 10^4$, with $^{143}Nd/^{144}Nd_{sample(t)} = ^{143}Nd/^{144}Nd_{sample(0)} - ^{147}Sm/^{144}Nd_{sample(0)} \times (e^{kt} - 1)$ and $^{143}Nd/^{144}Nd_{CHUR(t)} = ^{143}Nd/^{144}Nd_{CHUR(0)}$

³ Published $\epsilon_{Hf(t)}$ were calculated as $\epsilon_{Hf(t)} = [^{176}Hf/^{177}Hf_{sample(t)}/^{176}Hf/^{177}Hf_{CHUR(t)} - 1] \times 10^4$, with $^{176}Hf/^{177}Hf_{sample(t)} = ^{176}Hf/^{177}Hf_{sample(0)} - ^{176}Lu/^{177}Hf_{sample(0)} \times (e^{kt} - 1)$ and $^{176}Lu/^{177}Hf_{CHUR(0)} = 0.0336$ (Bouvier

⁴ $\Delta\epsilon_{Hf} = \epsilon_{Hf(t)} - (0.78 \times \epsilon_{Nd(t)} + 5.23)$ (Bayon et al., 2016).

⁵ Tm values are not the concentration of the sample because Tm was added to the solution

⁶ CIA = $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + CaO + K_2O) \times 100$

Sample	Depth (m)	Age ±	Lithology
29f2w89	410.9	65.98	Marly Calcareous Chalk
29f3w16	411.17	65.99	Marly Calcareous Chalk
29f3w100	412.51	66.05	Foram-Nanno Chalk
29f4w52	413.53	66.09	Foram-Nanno Chalk
29f4w100	414.02	66.12	Foram-Nanno Chalk
29f5w54	415.05	66.16	Foram-Nanno Chalk
29f5w131	415.82	66.20	Foram-Nanno Chalk
29f6w43	416.44	66.22	Foram-Nanno Chalk
29f6w89	416.9	66.24	Foram-Nanno Chalk
29f6w130	417.31	66.26	Foram-Nanno Chalk
30f1w28	418.29	66.31	Foram-Nanno Chalk
30f2w32	419.89	66.37	Foram-Nanno Chalk
30f2w90	420.41	66.40	Foram-Nanno Chalk
30f3w13	421.14	66.43	Foram-Nanno Chalk
30f3w131	422.31	66.48	Foram-Nanno Chalk
30f4w105	423.56	66.54	Foram-Nanno Chalk
30f5w83	424.84	66.60	Foram-Nanno Chalk
30f5w128	425.29	66.62	Foram-Nanno Chalk
31f0w22	436.73	67.12	Marly Nannofossil Chalk
31f1w63	437.64	67.16	Marly Nannofossil Chalk
31f2w3	438.54	67.20	Marly Nannofossil Chalk
31f2w70	439.21	67.23	Marly Nannofossil Chalk
31f2w102	439.53	67.25	Marly Nannofossil Chalk
31f3w29	440.3	67.28	Marly Nannofossil Chalk
31f4w5	441.67	67.35	Marly Nannofossil Chalk
31f4w85	442.36	68.40	Marly Nannofossil Chalk
31f5w42	443.43	69.11	Marly Nannofossil Chalk
31f5w113	444.14	70.19	Marly Nannofossil Chalk
31f6w76	445.27	70.29	Marly Nannofossil Chalk
31f6w40	445.91	70.34	Marly Nannofossil Chalk
32f1w108	457.09	71.27	Marly Calcareous Chalk
32f2w28	457.79	71.33	Marly Calcareous Chalk
32f2w86	458.37	71.38	Marly Calcareous Chalk
32f3w28	459.29	71.46	Marly Calcareous Chalk
32f3w115	460.16	71.53	Marly Calcareous Chalk
32f4w54	461.05	71.60	Marly Calcareous Chalk
32f4w131	461.82	71.67	Marly Calcareous Chalk
32f5w86	462.87	71.76	Marly Calcareous Chalk
32f6w30	463.81	71.92	Marly Calcareous Chalk
32f6w97	464.99	72.13	Marly Calcareous Chalk
33f1w58	485.09	75.68	Marly Calcareous Chalk
33f1w92	485.43	75.73	Marly Calcareous Chalk
33f2w134	485.85	75.77	Marly Calcareous Chalk
33f2w50	486.51	75.84	Marly Calcareous Chalk
33f2w86	486.87	75.88	Marly Calcareous Chalk
33f2w130	487.31	75.92	Marly Calcareous Chalk
33f3w54	488.05	76.00	Marly Calcareous Chalk
33f3w74	488.25	76.02	Marly Calcareous Chalk
33f3w105	488.56	76.05	Marly Calcareous Chalk
33f4w31	489.32	76.13	Marly Calcareous Chalk
33f4w75	489.76	76.18	Marly Calcareous Chalk
33f4w118	490.19	76.22	Marly Calcareous Chalk
33f5w46	490.97	76.31	Marly Calcareous Chalk
33f5w84	491.35	76.35	Marly Calcareous Chalk
33f5w115	491.66	76.38	Marly Calcareous Chalk
33f6w16	492.17	76.43	Marly Calcareous Chalk
33f6w100	493.01	76.52	Marly Calcareous Chalk
33f6w147	493.48	76.57	Marly Calcareous Chalk
34f0w16	512.67	78.61	Marly Calcareous Chalk
34f1w43	513.44	78.69	Marly Calcareous Chalk
34f1w75	513.76	78.72	Marly Calcareous Chalk
34f1w113	514.14	78.76	Marly Calcareous Chalk
34f2w25	514.76	78.83	Marly Calcareous Chalk
34f2w61	515.12	78.87	Marly Calcareous Chalk
34f2w83	515.24	78.89	Marly Calcareous Chalk
34f3w6	516.07	78.97	Marly Calcareous Chalk
34f3w38	516.39	79.00	Marly Calcareous Chalk
34f3w74	516.75	79.04	Marly Calcareous Chalk
34f3w126	517.27	79.09	Marly Calcareous Chalk
34f4w42	517.93	79.16	Marly Calcareous Chalk
34f4w61	518.12	79.18	Marly Calcareous Chalk
34f4w118	518.69	79.28	Marly Calcareous Chalk
34f5w40	519.41	79.41	Marly Calcareous Chalk
34f5w73	519.74	79.47	Marly Calcareous Chalk
34f5w117	520.68	79.65	Marly Calcareous Chalk
34f6w54	521.05	79.71	Marly Calcareous Chalk
34f6w103	521.54	79.81	Marly Calcareous Chalk
34f6w146	521.97	79.88	Marly Calcareous Chalk
35f1w30	541.81	83.55	Marly Calcareous Chalk
35f1w75	542.26	83.64	Marly Calcareous Chalk
35f1w114	542.65	83.65	Marly Calcareous Chalk
35f2w30	543.31	83.67	Marly Calcareous Chalk
35f2w112	544.13	83.69	Marly Calcareous Chalk
35f3w46	544.97	83.72	Marly Calcareous Chalk
35f3w94	545.45	83.73	Marly Calcareous Chalk
35f3w130	545.81	83.74	Marly Calcareous Chalk
35f4w32	546.33	83.75	Marly Calcareous Chalk
35f4w04	547.05	83.77	Marly Calcareous Chalk
35f5w37	547.88	83.80	Marly Calcareous Chalk
35f5w73	548.24	83.81	Marly Calcareous Chalk
35f5w118	548.69	83.82	Marly Calcareous Chalk
35f6w29	549.3	83.84	Marly Calcareous Chalk
35f6w107	550.08	83.86	Marly Calcareous Chalk
36f1w29	570.3	84.43	Marly Calcareous Chalk
36f1w70	570.71	84.44	Marly Calcareous Chalk
36f1w128	571.29	84.45	Marly Calcareous Chalk
36f2w30	571.81	84.47	Marly Calcareous Chalk
36f2w100	572.51	84.49	Marly Calcareous Chalk
36f3w8	573.08	84.51	Marly Calcareous Chalk
36f3w70	573.71	84.52	Marly Calcareous Chalk
36f3w130	574.31	84.54	Marly Calcareous Chalk
36f4w20	574.71	84.55	Marly Calcareous Chalk
36f4w75	575.25	84.57	Marly Calcareous Chalk
37f1w28	598.79	85.23	Marly Calcareous Chalk
37f1w83	599.34	85.24	Marly Calcareous Chalk
37f2w8	600.09	85.26	Marly Calcareous Chalk
37f2w83	600.84	85.29	Marly Calcareous Chalk
37f2w128	601.29	85.30	Marly Calcareous Chalk
37f3w7	601.58	85.31	Marly Calcareous Chalk
37f3w65	602.16	85.32	Marly Calcareous Chalk
37f3w135	602.84	85.34	Marly Calcareous Chalk
37f4w37	603.38	85.36	Marly Calcareous Chalk
37f4w76	603.77	85.37	Marly Calcareous Chalk
37f4w136	604.37	85.39	Marly Calcareous Chalk
37f5w34	604.85	85.40	Marly Calcareous Chalk
37f5w137	605.88	85.43	Marly Calcareous Chalk
37f6w72	606.73	85.45	Marly Calcareous Chalk
37f6w130	607.31	85.47	Marly Calcareous Chalk
38f1w70	646.71	86.57	Marly Calcareous Chalk
38f1w114	647.11	86.58	Marly Calcareous Chalk
38f2w8	647.59	86.60	Marly Calcareous Chalk
38f2w70	648.21	86.62	Marly Calcareous Chalk
38f2w128	648.79	86.63	Marly Calcareous Chalk
38f3w29	649.29	86.65	Marly Calcareous Chalk
38f3w75	649.76	86.66	Marly Calcareous Chalk
38f3w114	650.15	86.71	Marly Calcareous Chalk
39f1w107	675.58	90.28	Calcareous Mudstone
39f2w53	676.54	90.42	Calcareous Mudstone
39f2w90	676.91	90.47	Calcareous Mudstone
39f2w127	677.28	90.52	Calcareous Mudstone
39f3w74	678.75	90.73	Calcareous Mudstone
39f4w28	679.29	90.80	Calcareous Mudstone
39f5w25	680.86	91.04	Calcareous Mudstone
39f5w136	681.87	91.16	Calcareous Mudstone
39f6w20	682.21	91.21	Calcareous Mudstone
40f0w15	693.16	92.75	Calcareous Mudstone
40f1w15	693.68	92.82	Calcareous Mudstone
40f1w129	694.1	92.88	Calcareous Mudstone
40f1w129	694.8	92.98	Calcareous Mudstone
40f2w52	695.53	93.08	Calcareous Mudstone
40f2w110	696.11	93.16	Calcareous Mudstone
40f2w28	696.79	93.26	Calcareous Mudstone

P/I	(+C)/Sm	Feld+Qtz)/Cl
0.00	0.04	0.37
0.00	0.05	0.35
0.00	0.08	0.57
0.00	0.08	0.57
0.25	0.05	0.45
0.00	0.09	0.80
0.00	0.06	0.73
0.00	0.08	0.86
0.00	0.07	1.32
0.00	0.08	0.83
0.07	0.06	0.56
0.00	0.09	0.65
0.00	0.09	0.65
0.00	0.08	1.01
0.00	0.08	0.65
0.00	0.10	0.84
0.00	0.13	0.68
0.16	0.09	0.51
0.00	0.09	1.06
0.00	0.16	0.71
0.00	0.10	0.37
0.00	0.09	1.44
0.00	0.11	0.97
0.00	0.10	0.83
0.00	0.17	0.65
0.00	0.10	0.81
0.00	0.07	0.64
0.00	0.10	0.73
0.00	0.07	0.50
0.00	0.09	0.66
0.00	0.07	0.69
0.21	0.06	0.44
0.00	0.07	0.53
0.15	0.11	0.61
0.22	0.06	0.83
0.22	0.09	0.51
0.00	0.09	0.62
0.23	0.06	0.78
0.00	0.11	0.56
0.13	0.05	0.47
0.00	0.10	0.55
0.00	0.09	0.47
0.00	0.08	0.75
0.14	0.10	0.50
0.00	0.06	0.27
0.00	0.06	0.39
0.00	0.09	0.48
0.17	0.07	0.70
0.23	0.11	0.69
0.23	0.06	0.58
0.16	0.13	0.62
0.05	0.10	0.41
0.22	0.07	0.49
0.25	0.05	0.55
0.14	0.08	0.56
0.18	0.10	0.52
0.22	0.06	0.47
0.20	0.10	0.55
0.25	0.07	0.83
0.35	0.09	0.83
0.36	0.07	0.88
0.28	0.10	0.81
0.34	0.06	0.66
0.30	0.08	0.69
0.32	0.08	0.55
0.31	0.08	0.50
0.34	0.06	0.37
0.21	0.05	0.44
0.27	0.07	0.39
0.00	0.08	0.53
0.23	0.08	0.82
0.31	0.08	0.36
0.39	0.07	0.47
0.34	0.06	0.53
0.33	0.06	0.39
0.35	0.06	0.45
0.30	0.07	0.52
0.32	0.09	0.43
0.35	0.09	0.57
0.38	0.13	0.49
0.46	0.12	0.45
0.45	0.11	0.48
0.51	0.11	0.48
0.51	0.16	0.51
0.53	0.14	0.78
0.35	0.19	0.66
0.32	0.20	0.56
0.45	0.14	0.70
0.38	0.23	0.69
0.45	0.20	1.06
0.41	0.15	0.80
0.44	0.13	0.80
0.45	0.14	0.66
0.49	0.12	0.76
0.53	0.09	0.53
0.56	0.19	0.70
0.35	0.13	0.81
0.56	0.11	0.47
0.63	0.11	0.80
0.44	0.11	0.48
0.52	0.10	0.60
0.50	0.11	0.51
0.26	0.12	0.75
0.28	0.13	0.41
0.39	0.13	0.44
0.31	0.15	0.45
0.55	0.13	0.44
0.40	0.14	0.60
0.33	0.12	0.45
0.47	0.14	0.81
0.42	0.13	0.82
0.59	0.10	0.46
0.37	0.14	0.45
0.46	0.11	0.55
0.67	0.12	0.49
0.49	0.12	0.44
0.39	0.10	0.37
0.43	0.13	0.53
0.47	0.09	0.45
0.43	0.12	0.46
0.62	0.12	0.42
0.37	0.14	0.51
0.42	0.19	0.49
0.39	0.20	0.43
0.65	0.15	0.52
0.52	0.11	0.51
0.39	0.16	0.41
0.45	0.16	0.54
0.57	0.15	0.46
0.52	0.11	0.37
0.63	0.12	0.54
0.60	0.12	0.37
0.60	0.11	0.41
0.64	0.12	0.45
0.62	0.09	0.42
0.67	0.08	0.53
0.66	0.15	0.50
0.67	0.16	0.45
0.46	0.16	0.48
0.46	0.16	0.43
0.72	0.15	0.38
0.69	0.16	0.37

Analysed in the clay fraction											
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁷ Nd	Error	$\epsilon_{Nd(t)}$	2σ	$\epsilon_{Nd(t)^2}$	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	Error	$\epsilon_{Hf(t)}$	2σ	$\epsilon_{Hf(t)^2}$	$\Delta\epsilon_{Hf}$	
0.512023	0.000006	-11.83	0.12	-11.14	0.282713	0.000004	-2.56	0.15	-1.76	1.70	
0.512034	0.000005	-11.63	0.10	-10.91	0.282673	0.000005	-3.97	0.19	-3.04	0.25	
0.512017	0.000003	-11.96	0.06	-11.23	0.282688	0					

Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology	Analyzed in the clay fraction																
				La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm ⁵	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Hf (ppm)	Zr (ppm)	
29r2w09	410.9	65.98	Marly Calcareous Chalk	56.0	110.0	12.6	45.3	8.5	1.7	6.5	1.0	5.8	1.2	3.1	1.0	2.9	0.4	3.8	162	
29r3w16	411.17	65.99	Marly Calcareous Chalk	47.6	99.2	11.3	41.3	7.6	1.5	5.7	0.9	5.1	1.0	2.6	0.9	2.3	0.3	3.9	164	
29r3w100	412.51	66.05	Foram-Nanno Chalk																	
29r4w62	413.53	66.09	Foram-Nanno Chalk																	
29r4w100	414.03	66.12	Foram-Nanno Chalk																	
29r5w54	415.05	66.16	Foram-Nanno Chalk																	
29r5w131	415.82	66.20	Foram-Nanno Chalk																	
29r6w43	416.44	66.22	Foram-Nanno Chalk																	
29r6w09	416.9	66.24	Foram-Nanno Chalk																	
29r6w130	417.31	66.26	Foram-Nanno Chalk																	
30r1w28	418.29	66.31	Foram-Nanno Chalk																	
30r2w32	419.83	66.37	Foram-Nanno Chalk																	
30r2w90	420.41	66.40	Foram-Nanno Chalk																	
30r3w13	421.14	66.43	Foram-Nanno Chalk																	
30r3w131	422.31	66.48	Foram-Nanno Chalk																	
30r4w105	423.56	66.54	Foram-Nanno Chalk																	
30r5w03	424.84	66.60	Foram-Nanno Chalk																	
30r5w128	425.29	66.62	Foram-Nanno Chalk																	
31r0w22	436.73	67.12	Marly Nannofossil Chalk																	
31r1w63	437.64	67.16	Marly Nannofossil Chalk																	
31r2w3	438.54	67.20	Marly Nannofossil Chalk																	
31r2w70	439.21	67.23	Marly Nannofossil Chalk																	
31r2w102	439.53	67.25	Marly Nannofossil Chalk																	
31r3w29	440.3	67.28	Marly Nannofossil Chalk																	
31r4w16	441.67	67.95	Marly Nannofossil Chalk																	
31r4w5	442.36	68.00	Marly Nannofossil Chalk																	
31r5w42	443.43	69.11	Marly Nannofossil Chalk																	
31r5w113	444.14	70.19	Marly Nannofossil Chalk																	
31r6w76	445.27	70.29	Marly Nannofossil Chalk																	
31r6w140	445.91	70.34	Marly Nannofossil Chalk																	
32r1w108	457.09	71.27	Marly Calcareous Chalk																	
32r2w28	457.79	71.33	Marly Calcareous Chalk																	
32r2w86	458.37	71.38	Marly Calcareous Chalk																	
32r3w28	459.29	71.46	Marly Calcareous Chalk																	
32r3w115	460.16	71.53	Marly Calcareous Chalk																	
32r4w54	461.05	71.60	Marly Calcareous Chalk																	
32r4w131	461.82	71.67	Marly Calcareous Chalk																	
32r5w06	462.87	71.76	Marly Calcareous Chalk																	
32r6w30	463.81	71.92	Marly Calcareous Chalk																	
32r6w97	464.99	72.13	Marly Calcareous Chalk																	
33r1w58	485.09	75.68	Marly Calcareous Chalk																	
33r1w92	485.43	75.73	Marly Calcareous Chalk																	
33r2w124	485.85	75.77	Marly Calcareous Chalk																	
33r2w50	486.51	75.84	Marly Calcareous Chalk																	
33r2w86	486.87	75.88	Marly Calcareous Chalk																	
33r2w130	487.31	75.92	Marly Calcareous Chalk																	
33r2w54	488.05	76.00	Marly Calcareous Chalk																	
33r3w74	488.25	76.02	Marly Calcareous Chalk																	
33r3w105	488.56	76.05	Marly Calcareous Chalk																	
33r4w31	489.32	76.13	Marly Calcareous Chalk																	
33r4w75	489.76	76.15	Marly Calcareous Chalk																	
33r4w118	490.19	76.22	Marly Calcareous Chalk																	
33r5w46	490.97	76.31	Marly Calcareous Chalk																	
33r5w04	491.35	76.35	Marly Calcareous Chalk																	
33r5w115	491.86	76.38	Marly Calcareous Chalk																	
33r6w16	492.17	76.43	Marly Calcareous Chalk																	
33r6w100	493.01	76.52	Marly Calcareous Chalk																	
33r6w147	493.48	76.57	Marly Calcareous Chalk																	
34r0w16	512.67	78.61	Marly Calcareous Chalk																	
34r1w43	513.44	78.69	Marly Calcareous Chalk																	
34r1w75	513.76	78.72	Marly Calcareous Chalk																	
34r1w113	514.14	78.76	Marly Calcareous Chalk																	
34r2w25	514.76	78.83	Marly Calcareous Chalk																	
34r2w61	515.12	78.85	Marly Calcareous Chalk																	
34r2w83	515.34	78.89	Marly Calcareous Chalk																	
34r3w6	516.07	78.97	Marly Calcareous Chalk																	
34r3w28	516.39	79.00	Marly Calcareous Chalk																	
34r3w74	516.75	79.04	Marly Calcareous Chalk																	
34r3w126	517.27	79.09	Marly Calcareous Chalk																	
34r4w42	517.93	79.16	Marly Calcareous Chalk																	
34r4w61	518.12	79.18	Marly Calcareous Chalk																	
34r4w118	518.89	79.28	Marly Calcareous Chalk																	
34r5w40	519.41	79.41	Marly Calcareous Chalk																	
34r5w73	519.74	79.47	Marly Calcareous Chalk																	
34r5w117	520.68	79.65	Marly Calcareous Chalk																	
34r6w54	521.05	79.71	Marly Calcareous Chalk																	
34r6w103	521.54	79.81	Marly Calcareous Chalk																	
34r6w146	521.97	79.88	Marly Calcareous Chalk																	
35r1w30	541.81	83.55	Marly Calcareous Chalk																	
35r1w75	542.26	83.64	Marly Calcareous Chalk																	
35r2w114	542.85	83.65	Marly Calcareous Chalk																	
35r2w30	543.31	83.67	Marly Calcareous Chalk																	
35r2w112	544.13	83.69	Marly Calcareous Chalk																	
35r3w46	544.97	83.72	Marly Calcareous Chalk																	
35r3w94	545.45	83.73	Marly Calcareous Chalk																	
35r3w130	545.81	83.74	Marly Calcareous Chalk																	
35r4w32	546.33	83.75	Marly Calcareous Chalk																	
35r4w104	547.05	83.77	Marly Calcareous Chalk																	
35r5w37	547.88	83.80	Marly Calcareous Chalk																	
35r5w73	548.24	83.81	Marly Calcareous Chalk																	
35r5w118	548.69	83.82	Marly Calcareous Chalk																	
35r6w29	549.3	83.84	Marly Calcareous Chalk																	
35r6w107	550.08	83.86	Marly Calcareous Chalk																	
36r1w29	570.3	84.43	Marly Calcareous Chalk																	
36r1w70	570.71	84.44	Marly Calcareous Chalk																	
36r1w128	571.29	84.46	Marly Calcareous Chalk																	
36r2w0	571.81	84.47	Marly Calcareous Chalk																	
36r2w100	572.51	84.49	Marly Calcareous Chalk																	
36r3w8	573.08	84.51	Marly Calcareous Chalk																	
36r3w70	573.71	84.52	Marly Calcareous Chalk																	
36r3w130	574.31	84.54	Marly Calcareous Chalk																	
36r4w20	574.71	84.55	Marly Calcareous Chalk																	
36r4w75	575.25	84.57	Marly Calcareous Chalk																	
37r1w28	598.79	85.23	Marly Calcareous Chalk																	
37r1w83	599.34	85.24	Marly Calcareous Chalk																	
37r2w6	600.09	85.26	Marly Calcareous Chalk																	
37r2w83	600.84	85.29	Marly Calcareous Chalk																	
37r2w128	601.29	85.30	Marly Calcareous Chalk																	
37r3w7	601.58	85.31	Marly Calcareous Chalk																	
37r3w65	602.16	85.32	Marly Calcareous Chalk																	
37r3w135	602.84	85.34	Marly Calcareous Chalk																	
37r4w37	603.38	85.36	Marly Calcareous Chalk																	
37r4w76	603.77	85.37	Marly Calcareous Chalk																	
37r4w136	604.37	85.39	Marly Calcareous Chalk																	
37r5w34	604.85	85.40	Marly Calcareous Chalk																	
37r5w137	605.88	85.43	Marly Calcareous Chalk																	
37r6w72	606.73	85.45	Marly Calcareous Chalk																	
37r6w130	607.31	85.47	Marly Calcareous Chalk																	
38r1w70	646.71	86.57	Marly Calcareous Chalk																	
38r1w114	647.15	86.59	Marly Calcareous Chalk																	
38r2w8	647.59	86.60	Marly Calcareous Chalk																	
38r2w70	648.21	86.62	Marly Calcareous Chalk																	
38r2w128	648.79	86.63	Marly Calcareous Chalk																	
38r3w29	649.29	86.64	Marly Calcareous Chalk																	
38r3w75	649.76	86.66	Marly Calcareous Chalk																	
38r3w114	650.15	86.71	Marly Calcareous Chalk																	
39r1w107	675.58	90.28	Calcareous Mudstone																	
39r2w53	676.54	90.42	Calcareous Mudstone																	
39r2w90	676.91	90.47	Calcareous Mudstone																	
39r2w127	677.28	90.52	Calcareous Mudstone																	
39r3w74	678.75	90.73	Calcareous Mudstone																	
39r4w28	679.29	90.80	Calcareous Mudstone																	
39r5w35	680.86	91.02	Calcareous Mudstone																	
39r5w136	681.87	91.16	Calcareous Mudstone																	
39r6w20	682.21	91.21	Calcareous Mudstone																	
40r0w15	693.16	92.75	Calcareous Mudstone																	
40r1w15	693.66	92.82	Calcareous Mudstone																	
40r1w129	694.1	92.88	Calcareous Mudstone																	
40r1w129	694.8	92.98	Calcareous Mudstone																	
40r2w52	695.53	93.08	Calcareous Mudstone																	
40r2w110	696.11	93.16	Calcareous Mudstone																	
40r3w28	696.79	93.26	Calcareous Mudstone																	
40r3w28	696.79	93.26	Calcareous Mudstone																	

Sample	Depth (m)	Age ±	Lithology
29f2w89	410.9	65.98	Marly Calcareous Chalk
29f3w45	411.17	65.99	Marly Calcareous Chalk
29f3w100	412.51	65.05	Foram-Nanno Chalk
29f4w52	413.53	66.09	Foram-Nanno Chalk
29f4w100	414.02	66.12	Foram-Nanno Chalk
29f5w54	415.05	66.16	Foram-Nanno Chalk
29f5w111	415.82	66.20	Foram-Nanno Chalk
29f6w43	416.44	66.22	Foram-Nanno Chalk
29f6w89	416.9	66.24	Foram-Nanno Chalk
29f6w130	417.31	66.26	Foram-Nanno Chalk
30f1w28	418.29	66.31	Foram-Nanno Chalk
30f2w32	419.83	66.32	Foram-Nanno Chalk
30f2w90	420.41	66.40	Foram-Nanno Chalk
30f3w13	421.14	66.43	Foram-Nanno Chalk
30f3w131	422.31	66.48	Foram-Nanno Chalk
30f4w105	423.56	66.54	Foram-Nanno Chalk
30f5w83	424.84	66.60	Foram-Nanno Chalk
30f5w128	425.29	66.62	Foram-Nanno Chalk
31f0w22	436.73	67.12	Marly Nannofossil Chalk
31f1w63	437.64	67.16	Marly Nannofossil Chalk
31f2w3	438.54	67.20	Marly Nannofossil Chalk
31f2w70	439.21	67.23	Marly Nannofossil Chalk
31f2w102	439.53	67.25	Marly Nannofossil Chalk
31f2w29	440.3	67.28	Marly Nannofossil Chalk
31f4w15	441.67	67.95	Marly Nannofossil Chalk
31f4w85	442.36	68.40	Marly Nannofossil Chalk
31f5w42	443.43	69.11	Marly Nannofossil Chalk
31f5w113	444.14	70.19	Marly Nannofossil Chalk
31f6w76	445.27	70.29	Marly Nannofossil Chalk
31f6w140	445.91	70.34	Marly Nannofossil Chalk
32f1w108	457.09	71.27	Marly Calcareous Chalk
32f2w28	457.79	71.33	Marly Calcareous Chalk
32f2w86	458.37	71.38	Marly Calcareous Chalk
32f3w28	459.29	71.46	Marly Calcareous Chalk
32f3w115	460.16	71.53	Marly Calcareous Chalk
32f4w54	461.05	71.60	Marly Calcareous Chalk
32f4w131	461.82	71.67	Marly Calcareous Chalk
32f5w86	462.87	71.76	Marly Calcareous Chalk
32f6w30	463.81	71.92	Marly Calcareous Chalk
32f6w97	464.99	72.13	Marly Calcareous Chalk
33f1w58	485.09	75.68	Marly Calcareous Chalk
33f1w92	485.43	75.73	Marly Calcareous Chalk
33f1w134	485.85	75.77	Marly Calcareous Chalk
33f2w50	486.51	75.84	Marly Calcareous Chalk
33f2w86	486.87	75.88	Marly Calcareous Chalk
33f2w130	487.31	75.92	Marly Calcareous Chalk
33f3w54	488.05	76.00	Marly Calcareous Chalk
33f3w74	488.25	76.02	Marly Calcareous Chalk
33f3w105	488.56	76.05	Marly Calcareous Chalk
33f4w31	489.32	76.13	Marly Calcareous Chalk
33f4w75	489.76	76.18	Marly Calcareous Chalk
33f4w118	490.19	76.22	Marly Calcareous Chalk
33f5w46	490.97	76.31	Marly Calcareous Chalk
33f5w84	491.35	76.35	Marly Calcareous Chalk
33f5w115	491.66	76.38	Marly Calcareous Chalk
33f6w15	492.17	76.43	Marly Calcareous Chalk
33f6w100	493.01	76.52	Marly Calcareous Chalk
33f6w147	493.48	76.57	Marly Calcareous Chalk
34f0w16	512.67	78.61	Marly Calcareous Chalk
34f1w43	513.44	78.69	Marly Calcareous Chalk
34f1w75	513.76	78.72	Marly Calcareous Chalk
34f1w113	514.14	78.76	Marly Calcareous Chalk
34f2w25	514.76	78.83	Marly Calcareous Chalk
34f2w61	515.12	78.87	Marly Calcareous Chalk
34f2w83	515.34	78.89	Marly Calcareous Chalk
34f3w6	516.07	78.97	Marly Calcareous Chalk
34f3w38	516.39	79.00	Marly Calcareous Chalk
34f3w74	516.75	79.04	Marly Calcareous Chalk
34f3w126	517.27	79.09	Marly Calcareous Chalk
34f4w2	517.99	79.16	Marly Calcareous Chalk
34f4w61	518.12	79.18	Marly Calcareous Chalk
34f4w118	518.69	79.28	Marly Calcareous Chalk
34f5w40	519.41	79.41	Marly Calcareous Chalk
34f5w73	519.74	79.47	Marly Calcareous Chalk
34f5w117	520.68	79.65	Marly Calcareous Chalk
34f6w54	521.05	79.71	Marly Calcareous Chalk
34f6w103	521.54	79.81	Marly Calcareous Chalk
34f6w146	521.97	79.88	Marly Calcareous Chalk
35f1w30	541.81	83.55	Marly Calcareous Chalk
35f1w75	542.26	83.64	Marly Calcareous Chalk
35f1w114	542.65	83.65	Marly Calcareous Chalk
35f2w30	543.31	83.67	Marly Calcareous Chalk
35f2w112	544.13	83.69	Marly Calcareous Chalk
35f3w66	544.97	83.72	Marly Calcareous Chalk
35f3w94	545.45	83.73	Marly Calcareous Chalk
35f3w130	545.81	83.74	Marly Calcareous Chalk
35f4w32	546.33	83.75	Marly Calcareous Chalk
35f4w104	547.05	83.77	Marly Calcareous Chalk
35f5w37	547.88	83.80	Marly Calcareous Chalk
35f5w73	548.24	83.81	Marly Calcareous Chalk
35f6w118	548.69	83.82	Marly Calcareous Chalk
35f6w19	549.3	83.84	Marly Calcareous Chalk
35f6w107	550.08	83.86	Marly Calcareous Chalk
36f1w29	570.3	84.43	Marly Calcareous Chalk
36f1w70	570.71	84.44	Marly Calcareous Chalk
36f1w128	571.29	84.46	Marly Calcareous Chalk
36f2w30	571.81	84.47	Marly Calcareous Chalk
36f2w100	572.51	84.49	Marly Calcareous Chalk
36f3w8	573.08	84.51	Marly Calcareous Chalk
36f3w70	573.71	84.52	Marly Calcareous Chalk
36f3w130	574.31	84.54	Marly Calcareous Chalk
36f4w20	574.71	84.55	Marly Calcareous Chalk
36f4w75	575.25	84.57	Marly Calcareous Chalk
37f1w28	598.79	85.23	Marly Calcareous Chalk
37f1w83	599.34	85.24	Marly Calcareous Chalk
37f2w8	600.09	85.26	Marly Calcareous Chalk
37f2w83	600.84	85.29	Marly Calcareous Chalk
37f2w128	601.29	85.30	Marly Calcareous Chalk
37f3w7	601.58	85.31	Marly Calcareous Chalk
37f3w65	602.16	85.32	Marly Calcareous Chalk
37f3w135	602.84	85.34	Marly Calcareous Chalk
37f4w37	603.38	85.36	Marly Calcareous Chalk
37f4w76	603.77	85.37	Marly Calcareous Chalk
37f4w136	604.37	85.39	Marly Calcareous Chalk
37f5w34	604.85	85.40	Marly Calcareous Chalk
37f5w137	605.88	85.43	Marly Calcareous Chalk
37f6w72	606.73	85.45	Marly Calcareous Chalk
37f6w130	607.31	85.47	Marly Calcareous Chalk
38f1w70	646.71	86.57	Marly Calcareous Chalk
38f1w114	647.15	86.59	Marly Calcareous Chalk
38f2w8	647.59	86.60	Marly Calcareous Chalk
38f2w70	648.21	86.62	Marly Calcareous Chalk
38f2w128	648.79	86.63	Marly Calcareous Chalk
38f3w29	649.29	86.65	Marly Calcareous Chalk
38f3w75	649.76	86.66	Marly Calcareous Chalk
38f3w114	650.15	86.71	Marly Calcareous Chalk
39f1w107	675.58	90.28	Calcareous Mudstone
39f2w53	676.54	90.42	Calcareous Mudstone
39f2w90	676.91	90.47	Calcareous Mudstone
39f2w127	677.28	90.52	Calcareous Mudstone
39f3w74	678.75	90.73	Calcareous Mudstone
39f4w28	679.29	90.80	Calcareous Mudstone
39f5w35	680.86	91.02	Calcareous Mudstone
39f5w136	681.87	91.16	Calcareous Mudstone
39f6w20	682.21	91.21	Calcareous Mudstone
40f0w15	693.16	92.75	Calcareous Mudstone
40f1w15	693.66	92.82	Calcareous Mudstone
40f1w129	694.1	92.88	Calcareous Mudstone
40f1w129	694.8	92.98	Calcareous Mudstone
40f2w52	695.53	93.08	Calcareous Mudstone
40f2w110	696.11	93.16	Calcareous Mudstone
40f3w28	696.79	93.26	Calcareous Mudstone

Analysed in the Bulk sediment															
% Al ₂ O ₃	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% MnO	% MgO	% CaO	% P ₂ O ₅	% Cr ₂ O ₃	% NiO	LOI	Cl ⁻	Ti/Al	
11.82	1.48	2.30	0.68	40.42	5.50	0.11	2.46	18.82	0.16	0.01	0.03	16.89	62	0.06	
9.51	1.22	1.80	0.61	37.15	4.13	0.28	1.90	34.91	0.12	0.01	0.03	8.94	61	0.06	
9.86	1.24	1.76	0.63	35.99	4.67	0.21	1.94	42.83	0.12	0.01	0.03	1.00	62	0.06	
9.31	1.20	1.61	0.59	34.85	4.30	0.17	1.85	36.09	0.12	0.01	0.03	9.99	62	0.06	
9.26	1.19	1.61	0.62	34.75	4.42	0.26	2.02	44.02	0.14	0.01	0.03	1.99	62	0.07	
9.30	1.17	2.17	0.65	36.55	4.89	0.16	1.98	25.61	0.11	0.01	0.02	17.91	60	0.07	
11.28	1.36	2.63	0.78	43.82	4.73	0.20	2.38	29.71	0.13	0.01	0.03	3.00	61	0.07	
10.61	1.37	2.38	0.75	45.98	4.81	0.18	2.31	27.58	0.14	0.01	0.04	3.99	60	0.07	
9.23	1.18	2.05	0.63	39.28	4.14	0.15	2.07	22.99	0.13	0.01	0.02	18.86	60	0.07	
10.20	1.35	2.95	0.88	50.00	6.53	0.12	2.86	19.94	0.15	0.01	0.03	5.00	57	0.09	
7.57	1.02	2.00	0.67	41.34	3.97	0.15	1.95	21.32	0.13	0.01	0.02	19.98	58	0.09	
8.99	1.10	2.34	0.81	44.73	4.90	0.15	2.35	23.61	0.13	0.01	0.03	10.99	59	0.09	
8.67	1.06	2.06	0.80	40.41	4.66	0.24	2.27	33.98	0.14	0.01	0.03	5.98	60	0.09	
8.60	1.05	2.10	0.86	38.22	4.99	0.22	2.39	29.43	0.15	0.01	0.04	11.99	60	0.10	
8.09	0.93	2.04	0.89	35.21	4.96	0.17	2.43	24.70	0.15	0.01	0.03	20.90	61	0.11	
8.54	1.04	2.27	1.05	38.16	5.50	0.23	2.67	27.79	0.17	0.01	0.03	12.95	59	0.12	
6.99	0.80	1.86	0.78	33.41	4.70	0.27	2.22	26.52	0.25	0.01	0.03	22.03	60	0.11	
9.14	1.01	2.34	0.95	41.02	4.98	0.18	2.57	23.27	0.14	0.01	0.03	14.04	61	0.10	
7.32	0.88	1.46	0.75	33.50	4.45	0.33	2.24	40.69	0.15	0.01	0.03	8.01	62	0.10	
11.15	1.23	3.13	1.11	50.05	7.87	0.08	3.38	0.26	0.11	0.01	0.05	22.74	60	0.10	

Annexe 2 : compilation des sources de Nd du site 356.

Supplementary Table 2 : Compilation of Neodymium isotopic data of the southeastern Brazilian margin (completed from Mantovanelli et al., 2018). The Geological Domain are defined in Passarelli et al., 2019

The references noted in green are not represented on the map because they correspond to dykes and intrusions too small to be represented at that scale.
The values notes in red are not taking into account in the calculation because they correspond to lithologies that are minor in the zone, and influence too much the result.

Geological Domain	Formation	Lithology/Average/Standard Deviation (ST.DEV.S)	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Error	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$\epsilon_{Nd}(t)$	$\epsilon_{Nd}(83)$	References
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Average	0.512274	0.000020	0.1953	25.30	4.90	-7.1	-6.1	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	ST.DEV.S	0.000058	0.00004	0.038	25.30	4.90	3.1	3.1	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512188	0.000023	0.1939	22.60	4.30	-9.2	-8.2	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512568	0.000028	0.1915	22.60	4.30	-1.4	-0.4	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512573	0.000020	0.2030	49.90	10.10	-1.3	-0.3	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512200	0.000019	0.1979	22.00	4.30	-8.6	-7.6	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512192	0.000016	0.1949	23.50	4.60	-8.7	-7.7	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512196	0.000016	0.1981	22.00	4.40	-7.7	-7.7	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512231	0.000019	0.1969	25.60	5.00	-8.6	-7.0	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512207	0.000023	0.1895	17.70	3.40	-8.4	-7.4	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512173	0.000021	0.1937	19.70	3.80	-9.1	-8.1	Peate et al., 1996
Paraná Basin	Santa Maria Formation	Siltstone	0.512229	0.000019	0.1940	19.20	3.70	-8.0	-7.0	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Average	0.512429	0.000126	-	-	-	-3.9	-3.4	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512617	-	-	14.30	4.01	-0.3	2.3	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512608	-	-	14.30	4.02	-0.4	-0.2	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512456	-	-	27.00	6.02	-3.4	-2.7	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512448	-	-	27.00	6.86	-3.6	-3.1	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512494	-	-	29.80	7.05	-2.7	-2.1	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512636	-	-	14.50	3.97	0.1	0.4	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512641	-	-	14.90	4.31	-1.7	-1.5	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512651	-	-	14.10	3.94	1.0	1.3	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512600	-	-	21.10	5.20	-0.6	-0.1	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512437	-	-	16.50	4.09	-4.0	-3.5	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512460	-	-	14.60	3.88	-3.3	-2.9	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512480	-	-	16.40	4.07	-2.9	-2.4	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512358	-	-	19.70	4.11	-6.2	-5.5	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512310	-	-	29.50	6.77	-5.1	-4.5	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512366	-	-	24.10	5.19	-5.2	-4.5	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512343	-	-	22.90	5.05	-5.6	-4.9	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512298	-	-	25.00	5.42	-6.5	-5.8	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512312	-	-	29.70	6.34	-6.2	-5.5	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512349	-	-	25.70	5.42	-5.5	-4.8	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512326	-	-	29.70	6.56	-5.9	-5.3	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512308	-	-	27.80	6.34	-6.3	-5.7	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512246	-	-	31.60	6.89	-7.5	-6.8	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512415	-	-	12.80	3.18	-4.2	-3.7	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Low-Ti Basalts	0.512274	-	-	35.90	7.94	-6.9	-6.3	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	Average	0.512297	0.000018	-	-	-	-6.5	-5.8	Peate et al., 1996
Paraná Province	Emeraldá Basalt	ST.DEV.S	0.000097	0.000006	-	-	-	1.7	1.7	Peate et al., 1996
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512437	0.000008	-	58.00	11.00	-3.8	-2.9	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512451	0.000024	-	50.00	10.00	-3.5	-2.7	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512415	0.000014	-	53.00	11.00	-4.2	-3.4	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512351	0.000016	-	53.00	11.00	-5.4	-4.7	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512368	0.000014	-	49.00	10.50	-5.1	-4.4	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512328	0.000020	-	58.40	11.60	-5.9	-5.1	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512330	0.000014	-	19.90	4.61	-5.9	-5.3	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512221	0.000016	-	25.00	5.80	-8.0	-7.4	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512413	0.000026	-	10.60	2.58	-4.2	-3.7	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512389	0.000024	-	12.90	3.05	-4.7	-4.1	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512307	0.000024	-	29.00	6.20	-8.3	-7.5	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512351	0.000020	-	20.00	5.60	-6.8	-6.6	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512302	0.000020	-	16.60	3.85	-6.4	-5.8	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512339	0.000008	-	22.00	5.80	-5.7	-5.3	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512194	0.000018	-	26.00	5.00	-8.5	-7.7	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512193	0.000020	-	22.20	4.73	-8.3	-7.8	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512184	0.000018	-	28.70	6.61	-8.7	-8.1	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512319	0.000034	-	28.10	6.10	-6.1	-5.4	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512177	0.000014	-	35.00	7.20	-8.8	-8.1	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512199	0.000020	-	37.20	7.82	-8.4	-7.7	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512258	0.000018	-	22.00	4.60	-7.3	-6.7	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512308	0.000016	-	22.00	5.70	-6.3	-5.9	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512266	0.000016	-	24.00	5.10	-7.1	-6.4	Hawkesworth et al., 1986
Paraná Province	Volcanic rocks	Volcanic rocks	0.512202	0.000010	-	38.00	8.50	-8.3	-7.7	Hawkesworth et al., 1986

Porongos Metamorphic Complex and Granitoids	Várzea do Capivarita Complex	0.511709	0.000012	0.1105	32.88	6.01	-18.0	Martini et al., 2017
Porongos Metamorphic Complex and Granitoids	Várzea do Capivarita Complex	0.511787	0.000015	0.1226	29.04	5.89	-16.4	Martini et al., 2017
Porongos Metamorphic Complex and Granitoids	Encantadas Complex	0.511779	0.000011	0.1101	88.92	16.19	-16.4	Silva et al., 1999
Average		0.511914	0.000047	0.1145			-14.0	-13.1
ST.DEVS		0.000209	0.000103	0.0237			4.1	3.9
Granite Belt	Florianópolis Batholith	0.511853	0.000009	0.0989	58.69	9.60	-15.2	Silva, 1998
Granite Belt	Florianópolis Batholith	0.512032	0.000008	0.1027	58.77	9.98	-11.7	Silva, 1998
Granite Belt	Florianópolis Batholith	0.512184	0.000008	0.1535	18.87	4.78	-8.7	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.512090	0.000380	0.1117	53.76	9.93	-10.5	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.511839	0.00035	0.1219	24.78	5.00	-15.4	Silva, 1998
Granite Belt	Granodioritic gneiss	0.511660	0.00023	0.1057	60.17	10.52	-18.9	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.511449	0.00008	0.0966	183.26	29.26	-23.0	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.511995	-	0.0922	45.06	6.87	-12.4	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.512340	0.000090	0.1683	45.03	12.53	-5.7	Silva, 1998
Granite Belt	Basic rocks	0.511831	0.000009	0.1216	33.06	6.65	-15.6	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.511928	-	0.1132	29.60	5.54	-13.7	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.511906	0.000008	0.0876	32.86	4.76	-14.1	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.511914	0.000012	0.1317	7.44	1.62	-13.3	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith	0.511853	0.000007	0.0849	24.14	3.39	-15.2	Silva, 1998
Granite Belt	Pelotas Batholith - Pinheiro Machado Suite	0.511184	0.000009	0.1270	25.86	5.21	-15.4	Silva et al., 1999

References

Bento dos Santos, T. M., Munhó, J. M., Tassinari, C. G., Fonseca P. E. (2011) The link between partial melting, granitization and granulite development in central Ribeira Fold Belt, SE Brazil: New evidence from elemental and Sr/Nd isotopic geochemistry. *Journal of South American Earth Sciences* 31, 262-278

Campanha, G. A. C. et al. (2015) Geochemistry and age of mafic rocks from the Votuverava Group, southern Ribeira Belt, Brazil: Evidence for 1490 Ma oceanic back-arc magmatism. *Precambrian Research* 266, 530-550

Dantas, E. L. et al. (2000) Nd isotope systematics related to Proterozoic evolution of the central Ribeira Belt in the state of São Paulo, SE Brazil. *Revista Brasileira de Geociências* 30 (1), 140-143

Dias Neto, C. M. (2003) Evolução tectono-termal do complexo costeiro (faixa de dobramentos ribeira) em São Paulo. *Tese de doutoramento*, 189 pp

Fadel Cury, L. (2009) Geologia do Terreno Paranaguá. *Tese de doutoramento*, 202 pp

Fonseca, A. C. (1993) Esboço geocronológico da região de Cabo Frio estado do Rio de Janeiro. *Tese de doutoramento*, 207 pp

Gibson, S. A., Thompson, R. N., Dickin, A. P., Leonardos, O. H. (1995) High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: Key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basaltogenesis. *Earth and Planetary Science Letters* 136, 149-165

Hackspacher, P. C. et al. (2000) Evidence of Neoproterozoic back-arc basin development in the central Ribeira Belt, southeastern Brazil: new geochronological and geochemical constraints from the São Roque - Açungui groups. *Revista Brasileira de Geociências* 30 (1), 110-114

Hawkesworth, C. J., Markov, M. S. M., Taylor, P. N., Pádez, Z. (1986) Evidence from the Paraná of south Brazil for a continental contribution to Dupuy basalts. *Nature* 322, 356-359

Martini, M. M. D., Bitencourt, M. F., Nardi, L. V. S., Koester, E., Pimentel, M. (2017) Pre-collisional, Tonian (ca. 790 Ma) continental arc magmatism in southern Mantiqueira Province, Brazil: Geochemical and isotopic constraints from the Várzea do Capivarita Complex. *Lithos*, 39-52

Mendes, J. C., Medeiros, S. R., Cheves, E. A. (2011) Assinatura isotópica de Sr e Nd do magnetismo cálcio-alcalino de alto-K na Faixa Ribeira central: o exemplo do Granito São Pedro em Lumiar, RJ. *Revista Brasileira de Geociências* 41 (3), 408-419

Passarelli, C. R., Verma, S. K., McKeath, J., Dasei, M. A. S., Silva Jr., O. (2019) Tracing the history from Rodinia break-up to the Gondwana amalgamation in the Embu Terrane, southern Ribeira Belt, Brazil. *Lithos* 342-343, 1-17

Passarelli, C. R., Basei, M. A. S., Campos Neto, M. C., Silva Jr., O., Prazeres Filho, H. J. (2004) Geocronologia e Geologia isotópica dos Terrenos Pré-Cambrianos do Porção Sul-Oriental do Estado de São Paulo, Geol. USP Sér. Cient., São Paulo, 4 (1), 55-74.

Peate, D. W., Hawkesworth, C. J. (1996) Lithospheric to asthenospheric transition in Low-Ti flood basalts from southern Paraná, Brazil. *Chemical Geology* 127, 1-24

Prazeres Filho, H. J., Harara, O. M., Basei, M. A. S., Passarelli, C. R., Silva Jr., O. (2003) Litologia, Geocronologia U-Pb e Geologia isotópica (Sr-Nd-Pb) das Rochas Graníticas do Batólito Cunhaoranga e Três-Córregas Porção Sul do Cinturão Ribeira, Estado do Paraná. *Geol. USP Sér. Cient., São Paulo*, 3, 51-70

Ragathy, D., Tupinambá, M., Duarte, B. P. (2000) Sm/Nd data of Metasedimentary rocks from the central segment of Ribeira Belt, southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências* 30 (1), 165-168

Reis Neto, J. M. (1994) Faixa Itaipoca: registro de uma colisão entre dois blocos continentais no Neoproterozóico. *Tese de doutoramento*, 335 pp

Sato, K. (1998) Evolução crustal da plataforma sul americana, com base na geoquímica isotópica Sm-Nd. *Tese de doutoramento*, 325 pp

Silva Jr., O. (1995) Domínios tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina: geocronologia e evolução do cristal. *Tese de doutoramento*, 232 pp

Silva Jr., O. et al. (2007) Geocronologia de rochas gnáissico-migmatíticas e sienograníticas Núcleo Setúva (P): implicações tectônicas. *Revista Brasileira de Geociências*, 37 (1), 114-128

Silva Jr., O. et al. (2011) Calymnian (1.50-1.45 Ga) magmatic records in Votuverava and Perai sequences, south-southeastern Brazil: Zircon ages and Nd-Sr isotopic geochemistry. *Journal of South American Earth Sciences* 32, 301-308

Da Silva, L. C., Hartmann, L. A., Menaughton, N. J., Fletcher, I. R. (1999) SHRIMP U/Pb Zircon Dating of Neoproterozoic Granitic Magmatism and Collision in the Pelotas Batholith, Southernmost Brazil. *International Geology Review*, 41:6, 531-551

Da Silva Schmitt, R., Trouw, R. A. J., Van Schmus, W. R., Pimentel, M. M. (2004) Late amalgamation in the central part of West Gondwana: new geochronological data and the characterization of a Cambrian collisional orogeny in the Ribeira Belt (SE Brazil). *Precambrian Research* 133, 29-61

Silva, D. R. A. (2006) Aplicação de métodos radiométricos (Rb-Sr e Sm-Nd) na análise de bacias sedimentares - o exemplo da Bacia do Paraná. *Dissertação de Mestrado*, 134 pp

Traversa, G. et al. (1996) Mantle sources and differentiation of alkaline magmatic suite of Lages, Santa Catarina, Brazil. *Eur. J. Mineral.* 8, 193-208

Tupinambá, M., Teixeira, W., Heilbron, M. (2000) Neoproterozoic western Gondwana assembly and subduction-related plutonism: the role of the Rio Negro Complex in the Ribeira Belt. *Revista Brasileira de Geociências* 30 (1), 7-11

Geological Domain	Formation	Lithology/Average/Standard Deviation (ST.DEVS)	$^{187}\text{Sm}/^{147}\text{Nd}$	Error	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}}(0)$	$\epsilon_{\text{Nd}}(83)$	References
	Average		0.512366	0.000012	0.1622			-6.3	-6.0	
	ST.DEVS		0.000045	0.000002	0.0156			2.8	2.7	
Apial Terrane	Bairro dos Campos	Metasediment	0.512328	0.000011	0.1631	10.20	2.75	-5.9	-5.5	Reis Neto, 1994
Apial Terrane	Bairro dos Campos	Metasediment	0.512343	0.000012	0.1650	10.34	2.82	-5.6	-5.3	Reis Neto, 1994
Apial Terrane	Bairro dos Campos	Metasediment	0.512316	0.000012	0.1616	10.54	2.82	-6.1	-5.8	Reis Neto, 1994
Apial Terrane	Bairro dos Campos	Metasediment	0.512780	0.000010	0.1590	8.86	2.34	-6.8	-6.4	Reis Neto, 1994
Apial Terrane	Bairro dos Campos	Metasediment	0.512299	0.000014	0.1613	8.44	2.26	-6.5	-6.1	Reis Neto, 1994
Apial Terrane	Bairro dos Campos	Metasediment	0.512310	0.000012	0.1622	9.27	2.49	-6.2	-5.9	Reis Neto, 1994
Apial Terrane	Água Clara	Amphibolite	0.512017	0.000016	0.1340	306.08	67.83	-12.0	-11.3	Reis Neto, 1994
Apial Terrane	Água Clara	Amphibolite	0.512553	0.000011	0.1919	7.53	2.39	-1.5	-1.5	Reis Neto, 1994
	Average		0.512800	0.000042	0.1968			3.3	3.3	
	ST.DEVS		0.000152	0.000015	0.0195			3.2	3.0	
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512994	-	0.2125	2.59	0.91	6.3	6.1	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512987	-	0.2039	2.55	0.86	7.2	7.1	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512473	-	0.1719	7.67	2.18	-3.1	-2.8	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512782	-	0.1865	13.00	4.01	3.0	3.1	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512850	-	0.1928	9.47	3.02	4.3	4.3	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512849	-	0.2342	7.85	3.04	4.3	3.9	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Perau Sequence	Metabasic rocks	0.512777	-	0.1877	5.09	1.58	2.9	3.0	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Perau Sequence	Metabasic rocks	0.512714	-	0.1845	6.49	1.98	1.8	1.8	Siga Jr et al., 2011
	Average		0.512551	0.000042	0.1747			-1.6	-1.3	
	ST.DEVS		0.000073	0.000014	0.0024			1.4	1.4	
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rock	0.512499	0.000013	0.1730	5.69	1.63	-2.6	-2.3	Hackspacher et al., 2000
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rock	0.512602	0.000017	0.1764	11.52	3.36	-0.5	-0.3	Hackspacher et al., 2000
	Average		0.512664	0.000010	0.189450			2.4	2.4	
	ST.DEVS		0.000198	0.000002	0.024783			2.5	2.3	
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512609	0.000006	0.1829	7.92	2.40	-0.4	-0.3	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512809	0.000016	0.2137	2.09	0.74	3.5	3.3	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512846	0.000011	0.2117	2.02	0.71	4.2	4.0	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512748	0.000009	0.1958	6.52	2.11	2.3	2.3	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512875	0.000013	0.2075	2.52	0.86	4.4	4.3	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512914	0.000010	0.2115	3.84	1.34	5.5	5.4	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512967	0.000008	0.2264	3.88	1.45	6.6	6.3	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512488	0.000008	0.1658	12.09	3.32	-2.8	-2.5	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512570	0.000011	0.2056	9.69	3.29	-1.2	-1.3	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512658	0.000011	0.1848	9.24	2.82	0.5	0.7	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512636	0.000010	0.1838	9.32	2.83	0.1	0.2	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512431	0.000008	0.1568	13.41	3.48	-3.9	-3.5	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512424	0.000010	0.1577	12.96	3.38	-4.0	-3.6	Campaña et al., 2015
Apial Terrane	Votuverava Sequence	Metabasic rocks	0.512344	0.000011	0.1483	21.87	5.36	-5.6	-5.1	Campaña et al., 2015
	Average		0.511937	-	0.1680			-13.5	-13.2	
	ST.DEVS		0.000287	-	0.0570			5.6	5.0	
Apial Terrane	Varginha granite	Granite	0.512020	-	0.1679	29.10	8.08	-11.9	-11.6	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Varginha granite	Granite	0.511618	-	0.1110	25.50	4.68	-19.7	-18.8	Siga Jr et al., 2011
Apial Terrane	Varginha granite	Granite	0.512174	-	0.2250	9.97	3.71	-8.9	-9.2	Siga Jr et al., 2011
	Average		0.511895	0.000026	0.1076			-14.3	-13.4	
	ST.DEVS		0.000386	0.000004	0.0380			6.8	7.1	
Apial Terrane	São Roque Domain	Basic rocks	0.512680	0.000022	0.1877	10.69	3.32	1.0	1.1	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Basic rocks	0.512010	0.000024	0.1106	45.00	8.23	-12.1	-11.2	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Ultrapasic rocks	0.513200	-	0.2438	0.48	0.19	11.1	10.6	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511989	0.000022	0.0900	55.22	8.21	-12.5	-11.4	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511769	0.000026	0.0959	65.85	10.44	-16.8	-15.7	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511901	0.000024	0.1034	21.62	3.70	-14.2	-13.2	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511621	0.000026	0.0904	51.92	7.76	-18.6	-18.6	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511970	0.000025	0.0966	34.15	5.46	-12.9	-11.8	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511699	0.000029	0.1039	40.76	7.00	-18.2	-17.2	Sato, 1998
Apial Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511755	0.000026	0.1012	66.30	11.10	-17.1	-16.1	Sato, 1998

Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511596	0.000023	0.0867	54.95	7.88	-20.2	-19.0	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511639	0.000034	0.1063	55.76	9.80	-19.3	-18.4	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511858	0.000023	0.0915	61.16	9.25	-15.1	-14.0	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511757	0.000030	0.0890	40.20	5.92	-17.0	-15.9	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511802	0.000022	0.1055	74.67	13.02	-16.2	-15.2	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511577	0.000020	0.0984	40.64	6.61	-20.5	-19.5	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511998	0.000032	0.1030	57.36	9.77	-12.3	-11.3	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511819	0.000022	0.0859	73.28	10.41	-15.8	-14.7	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511826	0.000026	0.0954	72.87	11.43	-15.7	-14.6	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511482	0.000035	0.0754	111.68	13.92	-21.1	-21.1	Sato, 1998
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Granitoides	0.511842	0.000024	0.0989	15.27	2.50	-15.4	-14.3	Sato, 1998
Average	0.511514	0.1147	-20.9	0.9						
ST.DEVS	0.000044	0.0148	0.9							
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Metacrystalline	0.511552	-	0.0914	52.63	7.96	-21.0	-19.9	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Metapelite	0.511567	-	0.1220	12.60	2.54	-20.7	-20.0	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Metapelite	0.511480	-	0.1303	15.00	3.24	-21.0	-21.7	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Metapelite	0.511500	-	0.1103	35.85	6.54	-22.0	-21.1	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Roque Domain	Metabasite	0.511469	-	0.1193	12.60	2.54	-22.6	-21.9	Dantas et al., 2000
Average	0.511566	0.1003	-20.7	-19.7						
ST.DEVS	0.000072	0.0097	1.4	1.3						
Apiaí Terrane	São Francisco Granite	Diorite	0.511567	-	0.0990	92.70	15.15	-20.7	-19.7	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Francisco Granite	Granite	0.511495	-	0.0940	92.10	14.40	-22.1	-21.1	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Francisco Granite	Granite	0.511524	-	0.0890	73.30	10.81	-21.6	-20.4	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Francisco Granite	Granite	0.511637	-	0.1170	51.27	9.92	-19.4	-18.5	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Francisco Granite	Granite	0.511633	-	0.1000	208.10	34.67	-19.4	-18.4	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Francisco Granite	Diorite	0.511696	-	0.1117	64.05	11.83	-18.2	-17.3	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Francisco Granite	Leucogranite	0.511507	-	0.0910	239.70	36.10	-21.9	-20.8	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Roque Granite	Granodiorite	0.511525	-	0.0937	41.64	6.45	-21.6	-20.5	Dantas et al., 2000
Apiaí Terrane	São Roque Granite	Monzogranodiorite	0.511514	-	0.1069	20.06	3.55	-21.8	-20.8	Dantas et al., 2000
Average	0.511544	0.1085	-21.0	-20.1						
ST.DEVS	0.000291	0.000002	5.7	5.5						
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Gneiss	0.511033	0.000016	0.1321	54.39	11.89	-11.6	-11.0	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Gneiss	0.511779	0.000011	0.1139	44.35	8.47	-16.6	-15.7	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Gneiss	0.511552	0.000011	0.0930	47.57	7.32	-21.0	-19.9	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Gneiss	0.511765	0.000012	0.1474	24.29	5.92	-16.9	-16.4	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Gneiss	0.511746	0.000013	0.1241	11.35	2.33	-17.2	-16.5	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Três córregos	Gneiss	0.511291	0.000011	0.0957	85.26	13.50	-26.1	-25.1	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Três córregos	Gneiss	0.511337	0.000012	0.0905	45.64	6.83	-25.2	-24.1	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Três córregos	Gneiss	0.511215	0.000013	0.0873	40.96	5.92	-27.6	-26.5	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Três córregos	Gneiss	0.511285	0.000009	0.0925	29.82	4.56	-26.6	-25.5	Reis Neto, 1994
Average	0.511441	0.1010	-23.2	-22.2						
ST.DEVS	0.000156	0.000018	3.0	3.0						
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Granite	0.511742	0.000017	0.1226	44.50	9.02	-17.3	-16.5	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Granite	0.511614	0.000009	0.1138	18.60	3.50	-19.8	-19.0	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Granite	0.511520	0.000013	0.0868	11.70	1.68	-21.7	-20.5	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Granite	0.511678	0.000011	0.1037	27.00	4.63	-18.6	-17.6	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Granite	0.511558	0.000010	0.0941	43.50	6.77	-20.9	-19.8	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Cunhaporanga	Granite	0.511660	0.000010	0.0937	49.90	7.73	-18.9	-17.8	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511576	0.000010	0.0994	53.50	8.79	-20.6	-19.5	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511320	0.000015	0.0992	48.50	7.96	-24.5	-24.5	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511314	0.000014	0.1024	49.70	8.42	-25.7	-24.7	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511337	0.000012	0.0959	55.10	8.74	-25.2	-24.2	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511332	0.000014	0.0958	76.40	12.10	-25.3	-24.3	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511335	0.000010	0.0992	48.20	7.91	-25.3	-24.2	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511337	0.000090	0.0952	59.40	9.35	-25.2	-24.2	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511341	0.000011	0.1054	63.10	11.00	-25.1	-24.2	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511334	0.000013	0.1156	28.40	5.43	-25.3	-24.4	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511333	0.000012	0.1080	22.00	3.93	-24.0	-24.0	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511340	0.000010	0.0889	34.90	5.13	-25.2	-24.0	Prazeres Filho et al., 2003
Apiaí Terrane	Três córregos	Granite	0.511269	0.000018	0.0975	33.00	5.32	-26.5	-25.5	Prazeres Filho et al., 2003
Average	0.511162	0.1047	-28.6	-27.7						
ST.DEVS	0.000081	0.0109	1.6	1.5						
Apiaí Terrane	Abapá	Non-foliated metvolcanic rocks	0.511279	0.000010	0.1167	58.82	11.36	-26.4	-25.5	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Abapá	Non-foliated metvolcanic rocks	0.511216	0.000015	0.1079	95.59	17.07	-27.6	-26.7	Reis Neto, 1994
Apiaí Terrane	Abapá	Non-foliated metvolcanic rocks	0.511106	0.000011	0.0881	108.73	15.85	-29.7	-28.6	Reis Neto, 1994

Apialí Terrane	Abapã	Non-foliated metavolcanic rocks	0.511097	0.000034	0.1008	106.90	17.83	-29.9	Reis Neto, 1994
Apialí Terrane	Abapã	Non-foliated metavolcanic rocks	0.511114	0.000011	0.1101	95.84	17.45	-29.6	Reis Neto, 1994
		Average	0.511212	-	0.1075			-27.7	-26.7
Apialí Terrane	Abapã	Acidic Rocks	0.511225	-	0.00022	99.07	17.87	-27.4	0.4
Apialí Terrane	Abapã	Acidic Rocks	0.511199	-	0.1059	90.95	15.93	-27.9	0.3
		Average	0.511582	-	0.1323			-20.4	-19.8
Apialí Terrane	Votuverava Sequence	Phyllite	0.000193	-	0.0428	57.30	9.81	-24.2	3.3
Apialí Terrane	Votuverava Sequence	Phyllite	0.511390	-	0.1035	2.53	0.82	-15.2	-15.2
Apialí Terrane	Votuverava Sequence	Phyllite	0.511849	-	0.1960	15.60	3.02	-21.7	-20.8
Apialí Terrane	Votuverava Sequence	Phyllite	0.511519	-	0.1171	26.50	4.94	-20.7	-19.8
		Average	0.511570	-	0.1127			-24.5	-23.7
		ST.DEVS	0.000717	0.000011	0.1165			1.4	1.2
		ST.DEVS	0.000071	0.000002	0.0199			23.6	-22.9
Apialí Terrane	São Roque Group	Rhyolite	0.511422	0.000032	0.1305	13.34	2.89	-25.5	-24.5
Apialí Terrane	Votuverava Sequence	Granite	0.511322	0.000009	0.1024	240.22	40.67	-28.3	-27.4
		Average	0.511181	0.000012	0.1102			0.9	0.9
		ST.DEVS	0.000047	0.000003	0.0202			-28.0	-28.0
Apialí Terrane	Itaiacoca Belt	Metavolcanic Rocks	0.511147	0.000034	0.1088	83.92	15.10	-28.9	-28.0
Apialí Terrane	Itaiacoca Belt	Metavolcanic Rocks	0.511214	0.000010	0.1116	99.37	18.34	-27.6	-26.7
		Average	0.511545	0.000022	0.1103			-21.2	-20.3
		ST.DEVS	0.000251	0.000008	0.0155			4.9	4.8
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes	Basic rocks	0.512583	0.000028	0.1623	30.00	8.06	-0.9	-0.6
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes	Granitoides	0.511392	0.000038	0.1137	21.23	4.16	-24.1	-23.3
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes	Granitoides	0.511368	0.000028	0.1207	33.26	6.64	-24.6	-23.8
Curitiba Terrane	Capiró Formation (Intrusive Granite)	Granitoides	0.511417	0.000032	0.0900	67.20	10.00	-23.7	-22.5
Curitiba Terrane	Capiró Formation (Intrusive Granite)	Granitoides	0.511407	0.000020	0.0926	59.90	9.17	-22.9	-22.8
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes (Intrusive Granite)	Granitoides	0.511689	0.000031	0.1168	30.60	5.91	-18.4	-17.5
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes (Intrusive Granite)	Granitoides	0.511997	-	0.1279	66.20	14.00	-12.3	-11.6
		Average	0.511354	0.000022	0.1148			-24.9	-24.0
		ST.DEVS	0.000349	0.000005	0.0279			6.8	6.5
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes	Migmatite	0.511276	0.000038	0.1156	33.10	6.29	-25.6	-25.6
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes	Migmatite	0.511905	0.000028	0.1569	24.05	6.20	-14.1	-13.7
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes	Gneiss	0.511107	0.000020	0.1087	38.40	6.86	-29.7	-28.8
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes	Gneiss	0.511457	0.000018	0.1144	24.10	4.53	-22.0	-22.0
Curitiba Terrane	Atuba-Registro Complexes	Gneiss	0.511027	0.000020	0.0786	59.20	7.65	-31.3	-30.0
Curitiba Terrane	Provincia Serra da Graçosa	Diorite	0.511398	0.000024	0.1281	39.20	8.25	-24.0	-23.3
		Average	0.510787	0.000021	0.0950			-36.0	-34.9
		ST.DEVS	0.000045	0.000012	0.0028			0.9	0.9
Curitiba Terrane	Núcleo Setuva	Gneiss-migmatite	0.510777	0.000016	0.0898	24.42	3.63	-35.0	-35.0
Curitiba Terrane	Núcleo Setuva	Granitoid	0.510836	0.000034	0.0953	6.87	1.08	-35.0	-33.9
Curitiba Terrane	Núcleo Setuva	Gneiss-migmatite	0.510747	0.000032	0.0938	132.61	20.57	-36.7	-35.7
		Average	0.511146	0.000018	0.1039			-29.0	-28.0
		ST.DEVS	0.000151	0.000013	0.0185			2.9	2.8
Curitiba Terrane	Registro Domain (Oliveira Barros Region)	Gneiss	0.511214	0.000015	0.1236	34.35	7.02	-27.6	-26.9
Curitiba Terrane	Registro Domain (Oliveira Barros Region)	Gneiss	0.511301	0.000030	0.1151	17.25	3.29	-25.9	-25.1
Curitiba Terrane	Registro Domain (Serra de Timirim)	Gneiss	0.511119	0.000011	0.0924	22.24	3.40	-29.5	-28.4
Curitiba Terrane	Registro Domain (Serra de Timirim)	Gneiss	0.510949	0.000037	0.0845	84.59	11.83	-32.8	-31.6
		Average	0.511468	0.000011	0.1295			-22.7	-22.0
		ST.DEVS	0.000248	0.000002	0.0292			4.8	4.5
Curitiba Terrane	Serra do Mar Granite Suite (Serra do Itaipanguil)	Granitic suite	0.511639	0.000011	0.1552	51.59	13.24	-19.3	-18.9
Curitiba Terrane	Serra do Mar Granite Suite (Serra do Paratiú)	Granitic suite	0.511582	0.000030	0.1357	51.02	11.45	-20.4	-19.8
Curitiba Terrane	Serra do Mar Granite Suite (Serra do Votupoca)	Granitic suite	0.511183	0.000013	0.0977	67.85	10.96	-28.2	-27.2
		Average	0.511356	0.000030	0.0911			-24.8	-23.7
		ST.DEVS	0.000117	0.000002	0.0053			2.3	2.2
Plên Magmatic Arc	Plên Domain	Granite	0.511318	0.000028	0.0886	41.42	6.03	-25.6	-24.5
Plên Magmatic Arc	Plên Domain	Granite	0.511488	0.000032	0.0972	13.36	2.13	-22.3	-21.2
Plên Magmatic Arc	Plên Domain	Granite	0.511263	0.000030	0.0875	28.68	4.12	-26.7	-25.5
		Average	0.511781	0.000029	0.1273			-16.6	-16.3
		ST.DEVS	0.000170	0.000005	0.0200			3.3	2.5
Luis Alves Terrane	Intrusive Granite	Granitoides	0.511689	0.000031	0.1168	30.60	5.91	-18.4	-17.5
Luis Alves Terrane	Intrusive Granite	Granitoides	0.511672	0.000024	0.1058	36.00	6.30	-18.7	-17.7

Luis Alves Terrane	Intrusive Granite	Granitoides					14.80	14.80	-11.6	-16.0	Sato, 1998
Luis Alves Terrane	Guarabubinha volcanic rocks	Acidic Rocks	0.512033	0.000025	0.1356	80.89	80.89	-17.5	-21.9	Sato, 1998	
			0.511731	0.000035	0.1509			13.1	-12.7		
		Average	0.511958	0.000031	0.1564						
		ST.DEV.S	0.000673	0.000009	0.0436						
Luis Alves Terrane	Campo Alegre volcanic rocks	Ultrabasic rocks	0.511536	0.000032	0.1322	1.02	0.22	-21.3	-20.7	Sato, 1998	
Luis Alves Terrane	Campo Alegre volcanic rocks	Ultrabasic rocks	0.512237	-	0.1794	0.30	0.09	-7.7	-7.5	Sato, 1998	
Luis Alves Terrane	Campo Alegre volcanic rocks	Ultrabasic rocks	0.512513	-	0.1897	1.39	0.44	-2.3	-2.2	Sato, 1998	
Luis Alves Terrane	Campo Alegre volcanic rocks	Ultrabasic rocks	0.512514	0.000039	0.1896	1.47	0.46	-2.3	-2.2	Sato, 1998	
Luis Alves Terrane	Campo Alegre volcanic rocks	Ultrabasic rocks	0.510988	0.000021	0.0911	1.52	0.23	-37.0	-30.9	Sato, 1998	
		Average	0.511250	0.000024	0.1120			-26.9	-26.0		
		ST.DEV.S	0.000251	0.000011	0.0094			4.5	4.5		
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granulite	0.511233	0.000016	0.1153	3.59	0.68	-27.3	-26.4	Siga Jr., 1995	
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granulite	0.511571	0.000020	0.1194	41.60	8.16	-20.7	-19.8	Siga Jr., 1995	
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granulite	0.511323	0.000036	0.0987	16.90	2.74	-25.5	-24.5	Siga Jr., 1995	
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granulite	0.511263	0.000026	0.1239	20.38	4.15	-26.7	-25.9	Siga Jr., 1995	
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granulite	0.511545	0.000014	0.1146	27.60	5.20	-21.2	-20.3	Siga Jr., 1995	
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granulite	0.510920	0.000035	0.0970	17.56	2.80	-33.4	-32.3	Siga Jr., 1995	
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granulite	0.511014	0.000026	0.1134	35.41	6.60	-31.5	-30.6	Siga Jr., 1995	
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granulite	0.511133	0.000020	0.1134	22.70	4.42	-29.2	-28.4	Siga Jr., 1995	
		Average	0.511243	0.000021	0.1189			-27.1	-26.2		
		ST.DEV.S	0.000014	0.000007	0.0061			0.3	0.2		
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granodioritic gneiss	0.511253	0.000026	0.1232	20.84	4.24	-26.9	-26.1	Sato, 1998	
Luis Alves Terrane	Luis Alves Granulitic Complex	Granodioritic gneiss	0.511233	0.000016	0.1145	3.59	0.68	-27.3	-26.4	Sato, 1998	

Geological Domain	Formation	Lithology/Average/Standard Deviation (ST.DEV.S)	$^{147}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	Error	$^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t_0)$	References
		Average	0.511816	0.000032	0.1066			-15.9	-14.9	
		ST.DEV.S	0.000245	0.000013	0.0199			4.8	4.6	
Andrielandia Terrane	Rio Alto Grande Group	Granitoides	0.511749	0.000024	0.1230	24.90	5.06	-17.2	-16.4	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Andrielandia System	Granoctórfico gneiss	0.511795	0.000031	0.1138	131.53	24.54	-16.3	-15.4	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Granulite Complex	Granitoides	0.512175	0.00026	0.1201	64.20	12.89	-8.9	-8.1	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Synorogénic Granites	Granitoides	0.511726	0.000025	0.0840	53.93	7.50	-17.6	-16.5	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Synorogénic Granites	Granitoides	0.511674	0.000023	0.1051	67.85	11.79	-18.6	-17.7	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Meridional Pluton	Granitoides	0.511660	0.000050	0.0793	48.80	6.40	-17.9	-17.7	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Meridional Pluton	Granitoides	0.511938	0.000050	0.1198	41.90	8.30	-17.9	-17.9	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Jaguar Pluton	Granitoides	0.511610	0.000040	0.1066	62.40	11.00	-19.9	-19.0	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Jaguar Pluton	Granitoides	0.511850	0.000010	0.0994	76.50	12.90	-14.2	-14.2	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Jaguar Pluton	Granitoides	0.511640	0.000070	0.1050	52.40	9.10	-18.3	-18.4	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Curó Verde Complex	Granitoides	0.511610	0.000030	0.0962	106.20	16.90	-19.9	-18.8	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Curó Verde Complex	Granitoides	0.511510	0.000030	0.0923	115.30	17.60	-21.8	-20.8	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Arelia Branca Pluton	Granitoides	0.511560	0.000050	0.1079	43.70	7.80	-20.9	-19.9	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Synorogénic Granites	Granitoides	0.511889	0.000028	0.0934	48.63	7.99	-14.5	-13.4	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Synorogénic Granites	Granitoides	0.511936	0.000025	0.1046	59.46	10.29	-13.5	-12.6	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Synorogénic Granites	Granitoides	0.511841	0.000031	0.0794	25.48	3.16	-15.4	-14.1	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Diatexite Unit	Granitoides	0.511854	0.000031	0.0974	207.19	33.36	-15.1	-14.1	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Granulite Complex	Granitoides	0.511766	0.000030	0.0958	115.61	18.32	-16.5	-15.4	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Granulite Complex	Granitoides	0.511794	0.000025	0.0998	83.04	13.70	-17.1	-16.1	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Synorogénic Granites	Granitoides	0.511817	0.000027	0.0948	67.49	10.58	-15.9	-14.8	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Metatexite	Granitoides	0.511802	0.000026	0.1406	21.91	5.09	-16.2	-15.6	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Metatexite	Basic rocks	0.512250	0.000019	0.1429	33.57	7.93	-7.4	-6.9	Sato, 1998
Sorroco-Guaxupé Nappe	Metatexite	Basic rocks	0.512602	0.000035	0.1557	16.64	4.29	-0.5	-0.1	Sato, 1998
		Average	0.511781	0.000087	0.1091			-16.6	-15.8	
		ST.DEV.S	0.0165	0.0165	0.0165			1.7	1.4	
Sorroco-Guaxupé Nappe	Japira Complex	Sillimanite gneiss	0.511864	-	0.1241	7.31	1.90	-14.9	-14.5	Dantas et al., 2000
Sorroco-Guaxupé Nappe	Japira Complex	Garnet gneiss	0.511789	-	0.1119	12.29	2.27	-16.4	-15.5	Dantas et al., 2000
Sorroco-Guaxupé Nappe	Itu granite	Granite	0.511691	-	0.0914	57.98	8.00	-18.3	-17.2	Dantas et al., 2000
		Average	0.511691	-	0.0518			-18.3	-17.7	
		ST.DEV.S	0.000230	-	0.0518			4.5	3.9	
Embu Terrane	Juquá Granite	Granite	0.511479	-	0.0934	50.82	7.85	-22.5	-21.4	Passarelli et al., 2019
Embu Terrane	Juquá Granite	Granite	0.511501	-	0.0955	49.55	7.82	-22.0	-21.0	Passarelli et al., 2019
Embu Terrane	Juquá Granite	Granite	0.511487	-	0.0897	50.41	7.48	-22.3	-21.2	Passarelli et al., 2019
Embu Terrane	Sete Barras Granite	Granite	0.511950	-	0.1998	20.83	6.88	-13.3	-13.3	Passarelli et al., 2019
Embu Terrane	Sete Barras Granite	Granite	0.511952	-	0.1962	21.19	6.88	-13.2	-13.2	Passarelli et al., 2019
Embu Terrane	Sete Barras Granite	Granite	0.511777	-	0.1475	27.04	6.60	-16.6	-16.1	Passarelli et al., 2019
		Average	0.511685	0.0935	0.0935			-18.4	-17.4	
		ST.DEV.S	0.000004	0.0078	0.0078			0.1	0.0	
Embu Terrane	Embu Complex	Migmatite	0.511687	-	0.0990	65.46	10.79	-18.4	-17.4	Dantas et al., 2000
Embu Terrane	Embu Complex	Migmatite	0.511682	-	0.0880	48.30	2.66	-18.5	-17.4	Dantas et al., 2000
		Average	0.511650	0.0928	0.0928			-19.1	-18.0	
		ST.DEV.S	0.000150	0.0199	0.0199			2.9	2.8	
Embu Terrane	Embu Complex	Paragneiss	0.511544	-	0.0830	51.27	7.04	-21.2	-20.0	Dantas et al., 2000
Embu Terrane	Embu Complex	Paragneiss	0.511756	-	0.1026	34.56	5.87	-17.0	-16.1	Dantas et al., 2000
		Average	0.511399	0.0840	0.0840			-24.0	-22.8	
		ST.DEV.S	0.000099	0.0099	0.0099			1.9	1.8	
Embu Terrane	Piedade Granite	Granitoid	0.511469	-	0.0910	55.31	8.32	-22.6	-21.5	Dantas et al., 2000
Embu Terrane	Piedade Granite	Granitoid	0.511329	-	0.0770	37.09	4.78	-25.4	-24.1	Dantas et al., 2000
		Average	0.511514	0.00026	0.1078			-21.8	-20.9	
		ST.DEV.S	0.000277	0.00004	0.0149			5.4	5.3	
Embu Terrane	Embu Complex	Granitoides	0.511526	0.00027	0.0927	58.15	8.91	-21.5	-20.4	Sato, 1998
Embu Terrane	Embu Complex	Granitoides	0.511567	0.000027	0.0948	60.86	9.54	-20.7	-19.7	Sato, 1998
Embu Terrane	Embu Complex	Granitoides	0.512018	0.000020	0.1421	38.72	9.10	-11.9	-11.4	Sato, 1998
Embu Terrane	Embu Complex	Granitoides	0.511183	0.000024	0.1079	55.95	9.99	-28.2	-27.3	Sato, 1998
Embu Terrane	Embu Complex	Granitoides	0.511238	0.000034	0.1098	35.45	6.44	-27.2	-26.2	Sato, 1998
Embu Terrane	Embu Complex	Granitoides	0.511933	0.000024	0.1236	19.42	3.97	-13.6	-12.8	Sato, 1998
Embu Terrane	Embu Complex	Granitoides	0.511525	0.000028	0.1000	59.06	9.77	-21.6	-20.5	Sato, 1998

Embu Terrane	Metasediment	0.511458	0.0981	27.61	4.48	-22.9	-21.8	Sato, 1998
Embu Complex	Metasediment	0.511275	0.1046	45.95	7.95	-26.4	-25.5	Sato, 1998
Embu Terrane	Metasediment	0.511412	0.1046	47.12	8.15	-23.8	-22.8	Sato, 1998
Average		0.512777	0.1307			-8.8	-8.1	
ST.DEVS		0.000327	0.00012			6.4	6.1	
Amphibolite		0.512135	0.00009	63.35	14.06	-9.7	-9.0	Dias Neto, 2001
Rio Negro Magmatic Arc		0.512797	0.00056	21.51	6.25	3.3	3.5	Dias Neto, 2001
Amphibolite		0.512893	-	12.59	3.89	5.1	5.2	Dias Neto, 2001
Coastal Terrane		0.512196	0.00010	11.56	2.71	-8.5	-7.9	Dias Neto, 2001
Rio Negro Magmatic Arc		0.512005	0.00021	22.31	4.65	-12.2	-11.5	Dias Neto, 2001
Rio Negro Magmatic Arc		0.512000	0.00017	2.76	0.66	-12.3	-11.7	Dias Neto, 2001
Leucogranite		0.512432	0.00015	1.87	0.54	-3.9	-3.6	Dias Neto, 2001
Rio Negro Magmatic Arc		0.511845	0.00019	12.08	1.76	-15.3	-14.2	Dias Neto, 2001
Orthogneiss		0.511878	0.00012	55.13	9.39	-14.7	-13.7	Dias Neto, 2001
Rio Negro Magmatic Arc		0.511992	0.00013	52.29	9.88	-12.4	-11.6	Dias Neto, 2001
Coastal Terrane		0.511892	0.00010	70.48	9.49	-13.2	-13.2	Dias Neto, 2001
Rio Negro Magmatic Arc		0.511982	0.00010	120.18	17.87	-12.6	-11.5	Dias Neto, 2001
Paragneiss		0.511927	0.00008	41.79	8.70	-13.7	-13.0	Dias Neto, 2001
Rio Negro Magmatic Arc		0.512345	0.00011	28.94	6.84	-5.6	-5.0	Dias Neto, 2001
Paragneiss		0.512340	0.00010	23.82	5.21	-5.7	-5.0	Dias Neto, 2001
Average		0.512248	0.00040			-7.5	-6.9	
ST.DEVS		0.000081	0.00004			1.6	1.6	
Hornblende gabbro		0.512229	0.00044	26.96	6.43	-7.8	-7.3	Tuphamba et al., 2000
Coastal Terrane		0.512337	0.00037	19.34	4.22	-5.7	-5.0	Tuphamba et al., 2000
Coastal Terrane		0.512178	0.00040	33.35	7.79	-8.8	-8.2	Tuphamba et al., 2000
Average		0.512275	0.00022			-6.9	-5.6	
ST.DEVS		0.000174	0.00003			3.4	4.2	
Granitoides		0.512452	0.00024	18.60	3.67	9.3	8.5	Sato, 1998
Granitoides		0.512398	0.00020	32.42	0.74	-4.5	-2.6	Sato, 1998
Average		0.512417	-			-4.2	0.0	
ST.DEVS		0.000037	-			0.7	0.2	
High-Ti Basalts		0.512443	-	99.75	13.78	-3.6	0.1	Gibson et al., 1995
Coastal Terrane		0.512390	-	71.32	12.50	-0.2	-0.2	Gibson et al., 1995
Average		0.512087	0.00012			-3.3	-3.0	
ST.DEVS		0.000169	0.00002			3.3	3.0	
Charnokite		0.511751	0.00010	29.06	6.83	-17.1	-16.6	Bento dos Santos et al., 2011
Coastal Domain		0.512016	0.00015	30.66	4.26	-12.0	-11.2	Bento dos Santos et al., 2011
Charnokite		0.512061	0.00009	33.01	6.53	-11.1	-10.3	Bento dos Santos et al., 2011
Coastal Domain		0.512094	0.00009	26.79	5.56	-10.5	-9.7	Bento dos Santos et al., 2011
Charnokite		0.512384	0.00010	75.95	23.63	-6.7	-6.7	Bento dos Santos et al., 2011
Apfite		0.512063	0.00011	4.51	0.94	-11.1	-10.3	Bento dos Santos et al., 2011
Coastal Domain		0.512027	0.00011	26.75	5.11	-11.8	-10.9	Bento dos Santos et al., 2011
Coastal Domain		0.512123	0.00014	19.30	5.08	-9.9	-9.5	Bento dos Santos et al., 2011
Coastal Domain		0.512414	0.00013	48.01	16.83	-4.2	-4.6	Bento dos Santos et al., 2011
Coastal Domain		0.512145	0.00013	43.91	10.27	-9.5	-8.9	Bento dos Santos et al., 2011
Coastal Domain		0.511975	0.00014	47.72	10.15	-12.8	-12.1	Bento dos Santos et al., 2011
Coastal Domain		0.511693	0.00011	11.88	2.05	-18.3	-17.3	Bento dos Santos et al., 2011
Average		0.511799	0.00014			-16.2	-15.4	
ST.DEVS		0.000231	0.00008			4.5	4.4	
Metasediment		0.512162	0.00022	26.70	5.40	-9.1	-8.4	Sato, 1998
Coastal Terrane		0.511523	0.00036	5.20	1.10	-21.6	-20.9	Sato, 1998
Coastal Terrane		0.512092	0.00010	48.13	12.02	-10.5	-10.0	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane		0.511930	0.00009	128.68	25.45	-13.7	-12.8	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane		0.511977	0.00009	33.87	6.82	-12.7	-12.0	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane		0.511726	0.00015	34.63	9.20	-17.6	-17.2	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane		0.511807	0.00011	13.02	2.77	-16.1	-15.3	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane		0.511888	0.00010	60.94	6.99	-24.2	-22.9	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane		0.511691	0.00014	16.16	2.53	-18.3	-17.2	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane		0.511749	0.00010	49.77	8.21	-17.2	-16.2	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane		0.511745	0.00011	91.67	14.56	-17.3	-16.2	Passarelli et al., 2004
Average		0.511679	0.00003			-18.5	-17.3	
ST.DEVS		0.000072	0.00001			1.4	1.5	
Granite		0.511692	0.00004	122.20	14.50	-18.3	-17.0	Mendes et al., 2011
Coastal Domain		0.511723	0.00002	114.00	13.70	-17.7	-16.4	Mendes et al., 2011
Coastal Domain		0.511728	0.00003	82.40	9.90	-16.3	-16.3	Mendes et al., 2011
Coastal Domain		0.511574	0.00002	204.20	29.20	-20.6	-19.4	Mendes et al., 2011
Average		0.511902	0.00035			-14.2	-13.2	

ST.DEV.5		0.000247	0.000025	0.0177	0.000247	0.000025	0.0177	4.8	4.7
Coastal Terrane	Granitoides	0.511935	0.000017	0.0879	35.97	5.19	-13.6	-12.4	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511384	0.000037	0.0879	89.01	12.94	-23.2	-23.2	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511980	0.000090	0.1234	40.91	8.35	-12.7	-11.9	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511926	0.000025	0.0834	101.07	13.93	-13.7	-12.5	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511910	0.000026	0.0868	78.64	11.28	-14.0	-12.9	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511989	0.000028	0.0876	70.50	10.21	-12.5	-11.4	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.512188	0.000023	0.1219	38.14	7.69	-8.6	-7.8	Sato, 1998
Coastal Terrane	Average	0.511295	0.000019	0.0985			-26.1	-25.0	
Coastal Terrane	ST.DEV.5	0.000206	0.000012	0.0094	4.0	4.0	4.0	4.0	
Coastal Terrane	Granite	0.511345	0.000020	0.1134	176.00	32.70	-25.1	-24.2	Siga Jr., 1995
Coastal Terrane	Granite	0.511075	0.000030	0.1027	36.37	6.14	-29.3	-29.3	Siga Jr., 1995
Coastal Terrane	Granite	0.511629	0.000018	0.1013	58.30	9.71	-19.5	-18.5	Siga Jr., 1995
Coastal Terrane	Granite	0.511289	0.000006	0.0936	62.70	9.64	-26.2	-25.1	Siga Jr., 1995
Coastal Terrane	Granite	0.511080	0.000035	0.0933	23.49	3.60	-29.1	-29.1	Siga Jr., 1995
Coastal Terrane	Granite	0.511349	0.000004	0.0865	36.30	5.16	-25.0	-23.8	Siga Jr., 1995
Coastal Terrane	Average	0.511661	0.000016	0.1133			-18.9	-18.0	
Coastal Terrane	ST.DEV.5	0.000044	0.000009	0.0197	0.9	0.9	0.9	0.7	
Coastal Terrane	Granite	0.511601	0.000029	0.0964	60.46	9.64	-20.1	-19.0	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane	Granite	0.511657	0.000010	0.0977	53.75	8.69	-19.0	-17.9	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane	Granite	0.511701	0.000014	0.1371	6.97	1.58	-18.1	-17.5	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane	Granite	0.511684	0.000011	0.1218	22.61	4.55	-18.5	-17.7	Passarelli et al., 2004
Coastal Terrane	Average	0.511626	0.000009	0.1138			-19.6	-18.7	
Coastal Terrane	ST.DEV.5	0.000522	0.000002	0.0326	10.2	9.9	10.2	9.9	
Coastal Terrane	Grandidiortite gneiss	0.511483	0.000006	0.0991	5.07	0.83	-22.4	-21.4	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Grandidiortite gneiss	0.511210	0.000011	0.0853	68.82	9.71	-27.7	-26.5	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Grandidiortite gneiss	0.511126	0.000008	0.0898	45.53	6.76	-29.3	-28.2	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Grandidiortite gneiss	0.512262	0.000008	0.1337	29.08	6.43	-4.6	-4.6	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Gneiss	0.511951	0.000011	0.1613	9.68	2.58	-13.2	-12.9	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Average	0.511970	0.000009	0.1042			-22.6	-21.7	
Coastal Terrane	ST.DEV.5	0.000200	0.000003	0.0150	3.8	3.8	3.8	3.8	
Coastal Terrane	Granite	0.511424	0.000008	0.1059	30.24	5.30	-23.5	-22.6	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511370	0.000010	0.1253	19.63	3.97	-24.6	-23.8	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511507	0.000008	0.0994	42.74	7.02	-21.9	-20.9	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511148	0.000006	0.0852	28.81	4.06	-28.9	-27.7	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511702	0.000012	0.1283	33.27	7.06	-18.1	-17.4	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511543	0.000012	0.1071	38.07	6.74	-21.2	-20.3	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511295	0.000008	0.1080	24.62	4.40	-26.0	-25.1	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511303	0.000007	0.1031	40.69	6.94	-25.9	-24.9	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511242	0.000009	0.0948	31.38	4.92	-27.1	-26.0	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511177	0.000009	0.0849	78.12	10.97	-28.3	-27.2	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Diorite	0.511529	0.000005	0.1004	33.99	5.65	-21.5	-20.5	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511474	0.000014	0.1116	1.17	0.22	-22.6	-21.7	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511659	0.000012	0.0954	34.34	5.42	-18.9	-17.9	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Diorite	0.511728	0.000013	0.0965	68.23	10.89	-16.6	-15.6	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511671	0.000010	0.1070	22.27	3.94	-18.7	-17.8	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511689	0.000005	0.1071	27.40	4.85	-18.4	-17.4	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511393	0.000007	0.0763	43.10	5.44	-24.1	-22.9	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511504	0.000008	0.0953	60.70	9.56	-22.0	-20.9	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Diorite	0.511613	0.000010	0.1265	13.13	2.75	-19.8	-19.1	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Diorite	0.511767	0.000010	0.1325	48.06	10.53	-16.8	-16.2	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511117	0.000012	0.0850	51.90	7.29	-29.5	-28.3	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Granite	0.511492	0.000006	0.1190	24.86	4.89	-23.4	-22.6	Fadel Cury, 2009
Coastal Terrane	Average	0.511365	0.000021	0.1015			-24.7	-23.7	
Coastal Terrane	ST.DEV.5	0.000264	0.000012	0.0129	5.2	5.1	5.2	5.1	
Coastal Terrane	Granitoides	0.511629	0.000018	0.1007	58.30	9.71	-19.5	-18.5	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511289	0.000006	0.0930	62.70	9.64	-26.2	-25.1	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511349	0.000004	0.0860	36.30	5.16	-25.0	-23.8	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511345	0.000020	0.1124	176.00	32.70	-25.1	-24.2	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511075	0.000030	0.1021	36.37	6.14	-30.3	-29.3	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511080	0.000035	0.0927	23.49	3.60	-29.1	-29.1	Sato, 1998
Coastal Terrane	Granitoides	0.511786	0.000032	0.1236	57.86	11.83	-16.5	-15.7	Sato, 1998

Geological Domain	Formation	Lithology/Average/Standard Deviation (ST.DEV.S)	$^{146}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	Error	$^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}}(0)$	$\epsilon_{\text{Nd}}(83)$	References
	Average		0.512062	0.000039	0.1416			-11.1	-10.4	
	ST.DEV.S		0.000108	0.000031	0.0393			2.9	2.4	
São Francisco Craton	Bambuí Group	Metasediment	0.512037	0.000022	0.1419	2.00	0.47	-11.6	-11.0	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bambuí Group	Metasediment	0.512110	0.000022	0.1615	0.83	0.22	-10.1	-9.8	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bambuí Group	Metasediment	0.512260	0.000030	0.2036	3.68	1.24	-7.2	-7.3	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bambuí Group	Metasediment	0.511732	0.000027	0.0756	1.51	0.14	-16.3	-14.9	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bambuí Group	Metasediment	0.512028	0.000030	0.1359	4.799	9.04	-11.7	-10.9	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bambuí Group	Metasediment	0.512179	0.000029	0.1582	33.82	8.85	-8.8	-8.4	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bambuí Group	Metasediment	0.512028	0.000025	0.1126	40.26	7.50	-11.7	-10.9	Sato, 1998
	Average		0.511829	0.000030	0.1507			-15.6	-15.1	
	ST.DEV.S		0.000224	0.000009	0.0126			4.4	4.2	
São Francisco Craton	Bonfim Complex	Basic rocks	0.512071	0.000038	0.1640	15.74	4.27	-10.9	-10.6	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Basic rocks	0.511731	0.000023	0.1477	8.60	2.10	-17.5	-17.0	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Basic rocks	0.511789	0.000042	0.1512	1.90	0.60	-16.4	-15.9	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Basic rocks	0.511527	0.000023	0.1315	9.20	2.00	-21.5	-20.8	Sato, 1998
São Francisco Craton	Belo Horizonte Complex	Basic rocks	0.512037	0.000023	0.1594	19.38	5.11	-11.8	-11.4	Sato, 1998
	Average		0.511216	0.000032	0.1159			-27.6	-26.7	
	ST.DEV.S		0.000493	0.000010	0.0300			9.6	9.3	
São Francisco Craton	Bonfim Complex	Granitoides	0.511291	0.000025	0.1267	9.01	1.89	-26.1	-25.4	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bonfim Complex	Granitoides	0.511749	0.000030	0.1505	28.40	7.07	-17.2	-16.7	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bonfim Complex	Granitoides	0.511014	0.000031	0.1066	67.12	11.83	-31.5	-30.6	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bonfim Complex	Granitoides	0.511073	0.000043	0.1145	54.80	10.38	-30.4	-29.5	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bonfim Complex	Granitoides	0.510976	0.000041	0.1047	14.38	2.49	-32.3	-31.3	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bonfim Complex	Granitoides	0.510991	0.000028	0.1107	15.31	2.80	-32.0	-31.1	Sato, 1998
São Francisco Craton	Bonfim Complex	Granitoides	0.510925	0.000024	0.1026	13.40	2.27	-33.3	-32.3	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.510991	0.000025	0.1140	18.96	3.57	-32.0	-31.1	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.510700	0.000036	0.0888	33.77	4.96	-37.6	-36.5	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.510714	0.000038	0.0892	23.42	3.46	-37.4	-36.3	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.510801	0.000038	0.0971	25.38	4.13	-35.7	-34.7	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.512919	0.000033	0.2100	7.24	2.51	5.6	5.5	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.511001	0.000024	0.1104	7.91	1.44	-31.8	-30.9	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.510902	0.000030	0.1097	49.10	8.91	-33.7	-32.8	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.510765	0.000025	0.0974	38.90	6.26	-36.4	-35.3	Sato, 1998
São Francisco Craton	Campo Belo Complex	Granitoides	0.510517	0.000021	0.0706	60.13	0.70	-41.2	-39.2	Sato, 1998
São Francisco Craton	Belo Horizonte Complex	Granitoides	0.511832	0.000029	0.1564	9.10	2.35	-15.6	-15.2	Sato, 1998
São Francisco Craton	Belo Horizonte Complex	Granitoides	0.511028	0.000036	0.1131	80.19	15.00	-31.3	-30.4	Sato, 1998
São Francisco Craton	Belo Horizonte Complex	Granitoides	0.510849	0.000036	0.1014	23.18	3.89	-34.7	-33.7	Sato, 1998
São Francisco Craton	Belo Horizonte Complex	Granitoides	0.510890	0.000017	0.1026	11.70	1.98	-33.9	-33.0	Sato, 1998
São Francisco Craton	Mining Belt	Granitoides	0.511449	0.000043	0.1057	17.60	3.08	-23.0	-22.1	Sato, 1998
São Francisco Craton	Mining Belt	Granitoides	0.511031	0.000037	0.0960	26.91	4.27	-31.2	-30.1	Sato, 1998
São Francisco Craton	Mining Belt	Granitoides	0.511608	0.000029	0.1228	6.03	1.22	-19.9	-19.2	Sato, 1998
São Francisco Craton	Mining Belt	Granitoides	0.511933	0.000033	0.1638	28.88	7.82	-13.6	-13.3	Sato, 1998
São Francisco Craton	Mining Belt	Granitoides	0.511693	0.000026	0.1497	46.60	11.54	-18.3	-17.8	Sato, 1998
São Francisco Craton	Mining Belt	Granitoides	0.511772	0.000036	0.0984	21.45	3.49	-28.4	-27.4	Sato, 1998
São Francisco Craton	Mining Belt	Granitoides	0.511329	0.000023	0.1058	36.03	0.30	-25.4	-23.4	Sato, 1998
São Francisco Craton	Marginal Belt	Granitoides	0.511740	0.000024	0.1562	11.94	3.09	-17.4	-16.9	Sato, 1998
São Francisco Craton	Marginal Belt	Granitoides	0.511043	0.000060	0.0805	14.67	1.95	-31.0	-29.7	Sato, 1998
São Francisco Craton	Barbacena Complex	Granitoides	0.511740	0.000024	0.1562	11.94	3.09	-17.4	-16.9	Sato, 1998
São Francisco Craton	Barbacena Complex	Granitoides	0.511043	0.000060	0.0805	14.67	1.95	-31.0	-29.7	Sato, 1998
	Average		0.511368	0.000015	0.1217			-24.6	-23.8	
	ST.DEV.S		0.000111	0.000000	0.0066			2.2	2.1	
Guañahes Domain	Guañahes Complex	Acidic Rocks	0.511459	0.000015	0.1212	182.35	36.36	-22.8	-22.1	Sato, 1998
Guañahes Domain	Guañahes Complex	Acidic Rocks	0.511486	0.000015	0.1146	122.28	23.18	-24.8	-23.5	Sato, 1998
Guañahes Domain	Guañahes Complex	Acidic Rocks	0.511528	0.000015	0.1321	134.68	29.42	-21.5	-20.8	Sato, 1998
Guañahes Domain	Guañahes Complex	Granitoides	0.511248	0.000015	0.1204	40.89	8.14	-27.0	-26.2	Sato, 1998
Guañahes Domain	Guañahes Complex	Granitoides	0.511261	0.000015	0.1156	118.95	22.74	-26.7	-25.9	Sato, 1998

Guanhaes Domain	Guanhaes Complex	0.511331	0.000015	0.1261	68.15	14.21	-25.3	-24.6	Sato, 1998
Average		0.511274	0.000025	0.0946			-26.5	-25.4	
ST.DEVS		0.000389	0.000006	0.0280			7.6	7.4	
Andrelandia Terrane	Mantiqueira Domain	0.511855	0.000024	0.1320	24.76	5.40	-15.1	-14.4	Sato, 1998
Andrelandia Terrane	Mantiqueira Domain	0.511252	0.000020	0.0887	12.19	1.79	-26.9	-25.7	Sato, 1998
Andrelandia Terrane	Mantiqueira Domain	0.511291	0.000026	0.1252	35.22	7.29	-26.1	-25.4	Sato, 1998
Andrelandia Terrane	Mantiqueira Domain	0.511527	0.000019	0.0868	8.97	1.29	-21.5	-20.4	Sato, 1998
Andrelandia Terrane	Liberdade Nappe System	0.510935	0.000034	0.0888	9.45	1.07	-33.3	-31.9	Sato, 1998
Andrelandia Terrane	Liberdade Nappe System	0.510793	0.000026	0.0660	41.02	4.48	-34.5	-34.5	Sato, 1998
Average		0.511566	0.000018	0.1119			-20.7	-19.9	
ST.DEVS		0.000247	0.000004	0.0210			4.8	4.7	
Juiz de Fora Terrane	Andrelandia Depositional Cycle	0.511506	0.000022	0.1012	49.35	8.26	-20.9	-20.9	Ragathy et al., 2000
Juiz de Fora Terrane	Andrelandia Depositional Cycle	0.511580	0.000017	0.1030	59.90	10.21	-20.5	-19.5	Ragathy et al., 2000
Juiz de Fora Terrane	Andrelandia Depositional Cycle	0.511573	0.000013	0.0914	104.60	15.81	-20.6	-19.5	Ragathy et al., 2000
Juiz de Fora Terrane	Andrelandia Depositional Cycle	0.511146	0.000016	0.0991	15.29	2.51	-28.9	-27.9	Ragathy et al., 2000
Juiz de Fora Terrane	Jardim Gloria Unit	0.511892	0.000020	0.1428	17.55	4.01	-14.4	-13.8	Ragathy et al., 2000
Juiz de Fora Terrane	Jardim Gloria Unit	0.511701	0.000022	0.1337	38.03	8.44	-18.1	-17.5	Ragathy et al., 2000
Average		0.511833	0.000023	0.1212			-15.6	-14.8	
ST.DEVS		0.000504	0.000003	0.0291			9.8	9.5	
Juiz de Fora Terrane	Juiz de Fora Thrust system	0.512071	0.000022	0.1297	22.07	4.73	-10.9	-10.2	Sato, 1998
Juiz de Fora Terrane	Juiz de Fora Thrust system	0.511861	0.000020	0.1198	57.33	11.35	-15.0	-14.2	Sato, 1998
Juiz de Fora Terrane	Juiz de Fora Thrust system	0.511121	0.000027	0.0828	47.87	6.56	-29.4	-28.2	Sato, 1998
Juiz de Fora Terrane	Juiz de Fora Thrust system	0.512278	0.000024	0.1526	29.49	7.44	-6.9	-6.4	Sato, 1998
Average		0.511509	0.000016	0.0963			-21.9	-20.8	
ST.DEVS		0.000366	0.000005	0.0207			7.1	7.0	
Paraliba do Sul Terrane	Paraliba do Sul Group Upper Unit	0.511336	0.000013	0.0928	22.00	3.38	-25.2	-24.2	Ragathy et al., 2000
Paraliba do Sul Terrane	Paraliba do Sul Group Middle Unit	0.511915	0.000012	0.1149	34.74	6.60	-13.9	-13.1	Ragathy et al., 2000
Paraliba do Sul Terrane	Paraliba do Sul Group Middle Unit	0.511764	0.000024	0.0998	44.60	7.36	-16.9	-15.9	Ragathy et al., 2000
Paraliba do Sul Terrane	Paraliba do Sul Group Lower Unit	0.511544	0.000018	0.1066	16.92	2.97	-21.2	-20.2	Ragathy et al., 2000
Paraliba do Sul Terrane	Paraliba do Sul Group Lower Unit	0.510985	0.000013	0.0675	27.95	3.12	-32.1	-30.7	Ragathy et al., 2000
Paraliba do Sul Terrane	Paraliba do Sul Group Lower Unit	0.512556	0.000013	0.1428	19.95	4.71	-1.4	-0.9	Ragathy et al., 2000
Average		0.512114	0.000022	0.1212			-10.1	-9.3	
ST.DEVS		0.000218	0.000002	0.0100			4.2	4.2	
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.512031	-	0.1229	24.55	4.99	-11.8	-10.9	Da Silva Schmitt et al., 2004
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.511910	-	0.1131	39.11	7.33	-14.0	-13.2	Da Silva Schmitt et al., 2004
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.512019	-	0.1156	27.13	5.19	-12.1	-11.1	Da Silva Schmitt et al., 2004
Cabo Frio Terrane	Coastal Domain	0.511950	-	0.1116	53.18	9.81	-13.4	-12.4	Da Silva Schmitt et al., 2004
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.511968	-	0.1208	30.16	6.03	-12.9	-12.1	Da Silva Schmitt et al., 2004
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.512475	-	0.1341	17.56	3.89	-3.2	-2.4	Da Silva Schmitt et al., 2004
Cabo Frio Terrane	Palmital Succession	0.512522	-	0.1378	21.79	4.96	-2.3	-1.5	Da Silva Schmitt et al., 2004
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.512217	0.000021	0.1222	38.00	8.00	-8.1	-7.3	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.512037	0.000024	0.1222	35.50	7.10	-11.6	-10.8	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.512015	0.000024	0.1064	35.40	6.20	-12.0	-11.0	Fonseca, 1993
Average		0.510903	0.000028	0.1239			-33.7	-32.5	
ST.DEVS		0.000169	0.000005	0.0152			3.3	3.1	
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.511032	0.000021	0.0976	52.20	8.40	-31.2	-30.1	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.510888	0.000025	0.0815	24.30	3.20	-34.0	-32.8	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.511181	0.000028	0.1110	34.60	6.30	-28.3	-27.4	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.510980	0.000038	0.0929	59.10	9.00	-32.2	-31.1	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.510644	0.000031	0.0679	51.60	5.70	-38.7	-37.4	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.510982	0.000030	0.0890	52.30	7.60	-32.1	-31.0	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Buzios Succession	0.510819	0.000030	0.0803	26.90	0.60	-35.3	-33.4	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.510919	0.000038	0.0859	52.30	7.40	-33.5	-32.3	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.511123	0.000024	0.1063	59.50	10.40	-29.4	-28.4	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.511095	0.000027	0.0954	75.60	11.90	-28.9	-28.9	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.510993	0.000032	0.0907	71.20	10.60	-31.9	-30.8	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.510870	0.000021	0.0837	22.50	3.10	-34.3	-33.1	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.510834	0.000025	0.0757	23.90	3.00	-35.0	-33.8	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.510701	0.000035	0.0677	28.80	3.20	-37.6	-36.3	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	0.510943	0.000030	0.0950	18.80	2.90	-32.9	-31.8	Fonseca, 1993

Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	Orthogneiss	0.510737	0.000026	0.0701	53.70	6.20	-36.9	-35.6	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	Orthogneiss	0.510729	0.000025	0.0718	25.70	3.00	-37.1	-35.8	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	Orthogneiss	0.510668	0.000026	0.0624	93.60	9.60	-38.3	-36.9	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	Orthogneiss	0.510735	0.000033	0.0684	54.20	6.10	-37.0	-35.6	Fonseca, 1993
Cabo Frio Terrane	Paleoproterozoic Basement Units	Orthogneiss	0.511184	0.000024	0.1055	76.00	13.20	-28.2	-27.2	Fonseca, 1993

Annexe 3 : tableau de données du site 1259

Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology	Analysed in the clay fraction					(O+C)/Ca	(I+C)/Sm	Feld./Clays
				% Smectite	% Illite	% Palygorskite	% Kaolinite	% Chlorite			
13r1w57-60g	445.28	65.57	Foraminifer Chalk with clay	94.9	1.0	0.3	3.3	0.6	0.0	0.02	0.3
13r2w137-139	447.56	67.04	Foraminifer Chalk with clay	96.9	1.0	0.0	1.8	0.3	0.1	0.01	0.1
13R4W59,61	449.79	67.92	Foraminifer Chalk with clay	97.6	1.6	0.0	0.6	0.3	0.1	0.02	0.2
13s5w80-82	451.54	68.06	Foraminifer Chalk with clay	98.7	0.9	0.0	0.3	0.1	0.0	0.01	0.2
13r6w67-70	452.86	68.17	Foraminifer Chalk with clay	98.4	1.3	0.0	0.1	0.1	0.0	0.01	0.4
13r7w20-22	453.94	68.26	Foraminifer Chalk with clay	98.7	1.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.01	0.3
14r1w30-33	454.61	68.31	Foraminifer Chalk with clay	98.7	1.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.01	0.0
14r1w99-101	455.3	68.37	Foraminifer Chalk with clay	99.1	0.9	0.0	0.0	0.1	0.1	0.01	0.4
14R2W130,132	457.13	68.52	Foraminifer Chalk with clay	97.9	1.8	0.1	0.1	0.1	0.0	0.02	0.2
14r3w130-131	458.57	68.64	Foraminifer Chalk with clay	98.7	1.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.01	0.6
14r4w110-113	459.93	68.75	Foraminifer Chalk with clay	98.9	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01	0.5
15r2w20-21	463.56	69.04	Foraminifer Chalk with clay	98.8	1.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.01	0.3
15r3w51-52	465.42	69.19	Foraminifer Chalk with clay	98.5	1.0	0.2	0.1	0.1	0.0	0.01	0.4
15s5w77-80	468.69	69.46	Foraminifer Chalk with clay	98.9	0.6	0.2	0.2	0.1	0.0	0.01	0.2
15r7w31-32	471.17	69.66	Foraminifer Chalk with clay	98.7	1.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.01	0.2
16r1w55-57	472.06	69.73	Foraminifer Chalk with clay	98.7	1.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.01	0.4
16r1w101-103	472.52	69.77	Foraminifer Chalk with clay	98.9	0.9	0.2	0.0	0.0	0.1	0.01	0.5
16r2w20-22	473.21	69.83	Foraminifer Chalk with clay	98.3	1.3	0.2	0.0	0.1	0.0	0.01	0.5
16r2w109-111	474.1	69.90	Foraminifer Chalk with clay	98.9	0.9	0.2	0.0	0.0	0.1	0.01	0.4
16R3W58-60	475.14	69.98	Foraminifer Chalk with clay	97.8	2.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.02	0.3
17r1w17-18	476.67	70.11	Foraminifer Chalk with clay	98.6	1.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.01	0.5
17r1w69-72	477.2	70.18	Foraminifer Chalk with clay	97.9	1.6	0.4	0.0	0.0	0.0	0.02	0.0
17r1w83-84	477.33	70.25	Foraminifer Chalk with clay	98.3	1.3	0.3	0.0	0.1	0.0	0.01	2.0
17r2w39-41	478.4	70.75	Foraminifer Chalk with clay	98.0	1.5	0.3	0.0	0.1	0.0	0.02	0.3
17r2w69-72	478.7	70.89	Foraminifer Chalk with clay	97.9	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.02	0.5
17r2w148-150	479.49	71.26	Foraminifer Chalk with clay	97.8	1.7	0.4	0.0	0.0	0.1	0.02	0.4
17r3w22-24	479.73	71.38	Foraminifer Chalk with clay	97.9	2.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.02	0.3
17R3W112,114	480.63	71.80	Foraminifer Chalk with clay	97.6	2.4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.02	0.3
17r4w70-73	481.71	72.31	Foraminifer Chalk with clay	98.1	1.9	0.0	0.0	0.0	0.1	0.02	0.4
17r5w20-21	482.7	72.77	Foraminifer Chalk with clay	98.8	1.0	0.2	0.0	0.0	0.2	0.01	0.8
17r5w99-100,5	483.5	73.15	Foraminifer Chalk with clay	98.2	1.5	0.3	0.0	0.0	0.2	0.01	0.6
17r6w30-32	484.31	73.53	Foraminifer Chalk with clay	98.7	1.1	0.3	0.0	0.0	0.1	0.01	0.4
17r6w97-98	484.97	73.84	Foraminifer Chalk with clay	98.5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.2	0.01	0.6
17r7w19-21	485.7	74.19	Foraminifer Chalk with clay	98.5	1.2	0.2	0.0	0.0	0.2	0.01	0.6
17rccw2-4	486.21	74.43	Foraminifer Chalk with clay	98.2	1.4	0.3	0.0	0.0	0.2	0.01	0.5
18r1w13-15	486.04	74.35	Foraminifer Chalk with clay	98.1	1.9	0.0	0.0	0.0	0.2	0.02	0.5
18r1w71-73	486.62	74.62	Foraminifer Chalk with clay	98.7	1.3	0.0	0.0	0.0	0.2	0.01	0.3
18r2w36-37	487.68	75.12	Foraminifer Chalk with clay	98.0	1.6	0.4	0.0	0.1	0.4	0.02	0.8
18r2w100-102	488.33	75.42	Foraminifer Chalk with clay	97.4	2.6	0.0	0.0	0.0	0.4	0.03	1.2
18r2w148-150	488.81	75.65	Foraminifer Chalk with clay	95.8	4.2	0.0	0.0	0.0	2.5	0.04	0.0
18r3w30-32	489.17	75.82	Foraminifer Chalk with clay	97.5	2.0	0.4	0.0	0.0	0.3	0.02	0.4
18r3w99-101	489.86	76.34	Foraminifer Chalk with clay	97.4	1.6	0.9	0.0	0.0	0.4	0.02	0.3
18r3w148-150	490.35	76.77	Foraminifer Chalk with clay	92.5	5.5	1.9	0.1	0.0	2.0	0.06	1.6
18r4w28-30	490.65	77.04	Foraminifer Chalk with clay	95.1	4.4	0.5	0.0	0.0	1.8	0.05	2.1
18r4w100-102	491.37	77.68	Foraminifer Chalk with clay	96.4	2.5	1.2	0.0	0.0	2.2	0.03	0.5
18r5w29-31	492.2	78.42	Foraminifer Chalk with clay	98.4	1.1	0.5	0.0	0.0	0.5	0.01	0.6
18r5w70-72	492.62	78.79	Foraminifer Chalk with clay	97.9	1.6	0.5	0.0	0.0	0.6	0.02	0.7
18r5w100-102	492.92	79.06	Foraminifer Chalk with clay	97.1	2.2	0.7	0.0	0.0	0.7	0.02	1.0
18r6w49.5-50.5	493.77	79.81	Foraminifer Chalk with clay	97.6	1.9	0.5	0.0	0.0	0.2	0.02	0.6
18r7w30.5-32	494.26	80.25	Foraminifer Chalk with clay	95.7	3.4	0.9	0.0	0.0	0.7	0.04	0.7
18R7W80,82	494.81	80.74	Foraminifer Chalk with clay	90.6	6.5	2.8	0.0	0.1	0.6	0.07	0.5
18rccw2-4	495.48	81.33	Foraminifer Chalk with clay	94.9	3.9	1.2	0.0	0.0	0.0	0.04	0.5
19R1W91,92	496.41	82.81	Claystone	98.0	1.9	0.1	0.0	0.0	0.1	0.02	0.4
19r1w123-125	496.74	83.36	Claystone	97.4	2.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.03	0.6
19r2w32-33	497.32	84.33	Claystone	98.1	1.5	0.3	0.0	0.0	0.2	0.02	2.3
19r2w72-73	497.72	84.99	Claystone	98.1	1.9	0.0	0.0	0.0	0.2	0.02	0.0
19r2w102-104	498.03	85.51	Claystone	97.6	2.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.02	1.0
19r2w133-134	498.33	86.01	Claystone	98.5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.02	0.0
19r3w21-22	498.71	86.65	Claystone	98.3	1.7	0.0	0.0	0.0	0.2	0.02	0.6
19r3w70.5-72	499.21	87.48	Claystone	95.5	3.5	1.1	0.0	0.0	0.0	0.04	0.9
19rccw10-11	499.5	87.97	Claystone	97.1	2.9	0.0	0.0	0.0	0.2	0.03	0.7
20R1W31,32	505.41	89.05	Calcareous claystone	97.2	1.9	0.9	0.0	0.0	0.0	0.02	0.2
20r1w94-96	506.05	89.15	Calcareous claystone	96.9	2.2	1.0	0.0	0.0	0.1	0.02	0.0
20r2w50-51	506.59	89.23	Calcareous claystone	96.7	2.6	0.6	0.0	0.0	0.1	0.03	0.0
54r1w50-51	507.12	89.32	Calcareous claystone with organic matter	98.6	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01	0.2
54r1w101-103	507.62	89.40	Calcareous claystone with organic matter	97.6	2.4	0.0	0.0	0.0	0.7	0.02	0.0
54r2w32-34,5	508.4	89.52	Calcareous claystone with organic matter	96.4	3.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.04	0.2
54r2w110-111	509.2	89.64	Calcareous claystone with organic matter	99.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01	0.0
54r3w51-52	510.1	89.78	Calcareous claystone with organic matter	98.8	0.9	0.2	0.0	0.0	0.0	0.01	0.1
55r1w20-21	510.8	89.89	Calcareous claystone with organic matter	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.00	0.2
55r1w91-93	511.52	90.01	Calcareous claystone with organic matter	91.9	8.1	0.0	0.0	0.0	0.9	0.09	1.6
55R1W121,122	511.81	90.05	Calcareous claystone with organic matter	99.1	0.7	0.1	0.0	0.0	0.3	0.01	0.2
55r2w81-83	512.82	90.21	Calcareous claystone with organic matter	99.1	0.7	0.2	0.0	0.0	0.1	0.01	0.2
55r3w60-61	513.6	90.47	Calcareous claystone with organic matter	98.5	0.4	1.1	0.0	0.0	0.1	0.00	0.2
21R1W122,123	516.02	91.42	Calcareous claystone	99.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.1	0.00	0.1
21r2w60-63	516.89	91.77	Calcareous claystone	98.5	1.1	0.3	0.1	0.0	0.0	0.01	0.0
21r3w36-37,5	518.19	92.28	Calcareous claystone	99.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.01	0.2
22r1w96-97	525.36	93.12	Calcareous claystone	97.1	1.7	1.2	0.0	0.0	0.2	0.02	0.5
22r3w3-5	527.4	93.17	Calcareous claystone	94.7	2.4	2.9	0.0	0.0	0.4	0.02	0.3
22r3w100-101	528.36	93.19	Calcareous claystone	85.0	8.1	6.9	0.0	0.0	0.4	0.09	0.7
22r5w125-126	531.65	93.27	Calcareous claystone	98.4	1.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.02	0.0
23r1w98-100	534.9	93.35	Claystone	94.9	1.1	3.5	0.4	0.1	0.0	0.01	0.0
23r2w64-66	536.15	93.38	Claystone	97.1	1.7	1.1	0.0	0.0	0.1	0.02	1.3
23R3W7,8	537.07	93.40	Claystone	91.7	5.4	2.8	0.0	0.1	0.4	0.06	0.4
23r4w90-91	539.4	93.45	Claystone	87.4	4.7	7.9	0.0	0.0	0.1	0.05	0.0
23r5w23-25	540.24	93.47	Claystone	85.7	7.9	6.5	0.0	0.0	0.0	0.09	1.8
23r5w65-66g	540.65	93.48	Claystone	91.8	5.7	2.5	0.0	0.0	0.2	0.06	0.5
23r6w15-16	541.33	93.50	Claystone	89.0	5.3	5.8	0.0	0.0	0.2	0.06	0.3

Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology	Analysed in the Bulk sediment									
				% Clays	% Quartz	% K-Feldspar	% Plagioclase	% Calcite	% Opale	% Clinoptilolite	% Pyrite	% Gypse	% Dolomite
13r1w57-60g	445.28	65.57	Foraminifer Chalk with clay	4.2	5.5	0.02	1.10	85.2	0.2	3.4	0.0	0.2	0.2
13r2w137-139	447.56	67.04	Foraminifer Chalk with clay	36.4	7.4	0.20	1.97	48.3	1.5	3.5	0.4	0.0	0.4
13R4W59-61	449.79	67.92	Foraminifer Chalk with clay	16.1	3.8	0.84	1.89	70.8	0.3	6.0	0.3	0.0	0.0
13r5w80-82	451.54	68.06	Foraminifer Chalk with clay	7.7	4.9	0.00	1.86	79.8	0.5	4.5	0.4	0.0	0.4
13r6w67-70	452.86	68.17	Foraminifer Chalk with clay	5.2	6.6	0.00	1.86	80.4	1.0	4.7	0.0	0.0	0.3
13r7w20-22	453.94	68.26	Foraminifer Chalk with clay	11.7	6.9	0.53	2.50	71.0	0.7	6.0	0.1	0.4	0.1
14r1w30-33	454.61	68.31	Foraminifer Chalk with clay	0.0	5.2	1.78	0.45	88.0	0.0	4.5	0.0	0.0	0.0
14r1w99-101	455.3	68.37	Foraminifer Chalk with clay	6.3	5.6	0.00	2.34	77.4	0.7	6.4	0.7	0.0	0.6
14R2W130,132	457.13	68.52	Foraminifer Chalk with clay	17.6	6.0	1.22	2.37	68.1	0.4	4.1	0.1	0.0	0.1
14r3w130-131	458.57	68.64	Foraminifer Chalk with clay	4.2	4.3	0.52	1.96	84.1	0.0	4.4	0.4	0.2	0.0
14r4w110-113	459.93	68.75	Foraminifer Chalk with clay	1.5	3.2	0.00	0.73	90.5	0.0	4.1	0.0	0.0	0.0
15r2w20-21	463.56	69.04	Foraminifer Chalk with clay	5.8	4.0	0.00	1.86	85.2	0.0	2.8	0.4	0.0	0.0
15r3w51-52	465.42	69.19	Foraminifer Chalk with clay	11.1	5.9	1.12	3.24	72.8	0.5	4.0	0.4	0.5	0.4
15r5w77-80	468.69	69.46	Foraminifer Chalk with clay	26.5	7.7	0.95	4.19	56.3	0.9	3.0	0.2	0.0	0.2
15r7w31-32	471.17	69.66	Foraminifer Chalk with clay	14.9	7.0	0.72	2.24	69.3	0.0	4.6	0.6	0.6	0.0
16r1w55-57	472.06	69.73	Foraminifer Chalk with clay	5.0	4.2	0.00	1.79	86.1	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0
16r1w101-103	472.52	69.77	Foraminifer Chalk with clay	17.5	6.6	1.70	7.41	59.6	0.3	6.7	0.0	0.1	0.0
16r2w20-22	473.21	69.83	Foraminifer Chalk with clay	4.9	4.4	0.38	2.19	85.8	0.0	2.1	0.2	0.0	0.0
16r2w109-111	474.1	69.90	Foraminifer Chalk with clay	18.6	8.2	3.17	4.93	58.1	0.7	5.9	0.4	0.0	0.0
16R3W58-60	475.14	69.98	Foraminifer Chalk with clay	21.4	7.0	1.29	5.04	61.4	0.1	3.0	0.2	0.1	0.4
17r1w17-18	476.67	70.11	Foraminifer Chalk with clay	12.0	6.8	1.53	4.96	68.2	0.0	5.8	0.7	0.0	0.0
17r1w69-72	477.2	70.18	Foraminifer Chalk with clay	0.4	5.2	0.65	2.05	87.2	0.3	3.0	0.6	0.0	0.6
17r1w83-84	477.33	70.25	Foraminifer Chalk with clay	10.2	5.0	0.66	3.48	74.3	0.8	4.8	0.0	0.4	0.3
17r2w39-41	478.4	70.75	Foraminifer Chalk with clay	5.2	4.7	0.86	0.90	83.1	0.0	1.9	0.0	0.0	0.0
17r2w69-72	478.7	70.89	Foraminifer Chalk with clay	4.0	6.5	0.52	1.45	81.9	2.8	2.8	0.0	0.0	0.0
17r2w148-150	479.49	71.26	Foraminifer Chalk with clay	17.3	10.0	1.15	5.02	54.4	3.0	7.1	1.0	0.1	0.9
17r3w22-24	479.73	71.38	Foraminifer Chalk with clay	8.0	10.0	0.53	1.79	68.1	6.4	3.8	0.9	0.0	0.4
17R3W112,114	480.63	71.80	Foraminifer Chalk with clay	16.9	7.1	1.61	3.86	58.3	5.6	5.0	1.3	0.2	0.2
17r4w70-72	481.71	72.31	Foraminifer Chalk with clay	8.8	11.9	0.00	3.38	59.4	10.2	5.0	0.7	0.0	0.5
17r5w20-21	482.7	72.77	Foraminifer Chalk with clay	12.9	11.0	1.52	8.21	51.0	8.8	5.9	0.4	0.0	0.2
17r5w99-100,5	483.5	73.15	Foraminifer Chalk with clay	7.3	12.2	0.58	3.89	53.5	15.3	4.5	0.5	1.3	1.0
17r6w30-32	484.31	73.53	Foraminifer Chalk with clay	8.9	9.8	0.67	2.92	62.2	9.8	4.9	0.8	0.0	0.0
17r6w97-98	484.97	73.84	Foraminifer Chalk with clay	4.0	11.7	0.32	2.24	57.9	19.6	3.3	0.9	0.0	0.0
17r7w19-21	485.7	74.19	Foraminifer Chalk with clay	3.8	13.3	0.45	1.78	58.9	17.5	3.0	0.6	0.0	0.6
17ccw2-4	486.21	74.43	Foraminifer Chalk with clay	18.1	13.2	2.22	7.57	40.6	11.3	5.7	0.9	0.0	0.4
18r1w13-15	486.04	74.35	Foraminifer Chalk with clay	17.9	10.4	1.33	8.31	48.4	7.5	5.6	0.6	0.0	0.0
18r1w71-73	486.62	74.62	Foraminifer Chalk with clay	13.3	15.9	0.00	4.41	46.5	15.0	3.9	0.5	0.6	0.0
18r2w36-37	487.68	75.12	Foraminifer Chalk with clay	16.5	16.3	2.73	9.99	32.0	16.6	5.1	0.5	0.0	0.4
18r2w100-102	488.33	75.42	Foraminifer Chalk with clay	11.9	17.3	3.82	10.03	32.9	17.8	6.3	0.0	0.0	0.0
18r2w148-150	488.81	75.65	Foraminifer Chalk with clay	0.0	20.1	0.89	3.49	13.8	57.9	3.3	0.2	0.0	0.2
18r3w30-32	489.17	75.82	Foraminifer Chalk with clay	18.7	16.6	2.31	5.80	34.3	14.6	6.4	0.8	0.0	0.5
18r3w99-101	489.86	76.34	Foraminifer Chalk with clay	21.7	16.8	2.17	5.21	32.9	18.1	2.7	0.0	0.1	0.4
18r3w148-150	490.35	76.77	Foraminifer Chalk with clay	2.5	27.8	1.33	2.65	14.7	49.5	1.0	0.1	0.1	0.3
18r4w28-30	490.65	77.04	Foraminifer Chalk with clay	1.9	26.1	1.35	2.60	16.7	49.8	1.4	0.0	0.0	0.2
18r4w100-102	491.37	77.68	Foraminifer Chalk with clay	4.6	26.5	0.96	1.51	13.8	51.5	1.0	0.0	0.0	0.1
18r5w29-31	492.2	78.42	Foraminifer Chalk with clay	16.8	19.4	4.25	6.13	28.7	21.6	3.1	0.0	0.0	0.0
18r5w70-72	492.62	78.79	Foraminifer Chalk with clay	20.5	20.3	4.14	10.44	21.1	20.3	2.5	0.6	0.0	0.0
18r5w100-102	492.92	79.06	Foraminifer Chalk with clay	11.9	21.9	2.85	8.50	23.7	28.1	2.6	0.4	0.0	0.0
18r6w49,5-50,5	493.77	79.81	Foraminifer Chalk with clay	28.3	20.0	4.84	10.85	24.8	7.7	2.9	0.0	0.2	0.5
18r7w30,5-32	494.26	80.25	Foraminifer Chalk with clay	11.0	26.5	2.82	4.97	22.3	26.5	2.6	1.9	0.3	1.1
18R7W80,82	494.81	80.74	Foraminifer Chalk with clay	13.5	20.8	1.84	5.10	27.5	25.1	3.9	1.4	0.9	0.0
18rccw2-4	495.48	81.33	Foraminifer Chalk with clay	25.5	11.9	4.05	9.69	39.9	1.0	1.2	5.0	1.8	0.0
19R1W91,92	496.41	82.81	Claystone	18.2	7.4	1.84	4.91	53.0	0.3	9.3	1.4	3.6	0.0
19r1w123-125	496.74	83.36	Claystone	11.8	6.8	1.37	6.26	61.7	0.8	9.5	1.7	0.0	0.0
19r2w32-33	497.32	84.33	Claystone	10.1	6.9	3.34	7.18	48.9	0.6	13.0	3.1	6.9	0.0
19r2w72-73	497.72	84.99	Claystone	0.0	7.1	1.16	6.51	56.9	0.0	16.0	2.1	10.2	0.1
19r2w102-104	498.03	85.51	Claystone	2.6	5.6	1.21	4.98	70.0	0.7	12.1	2.2	0.7	0.0
19r2w133-134	498.33	86.01	Claystone	0.0	5.0	1.53	5.00	67.6	1.4	13.6	2.1	3.8	0.0
19r3w21-22	498.71	86.65	Claystone	6.8	5.0	1.04	3.34	62.4	0.0	19.1	1.2	11.1	0.0
19r3w70,5-72	499.21	87.48	Claystone	3.8	6.5	0.00	3.40	74.9	0.5	5.9	2.7	2.3	0.0
19rccw10-11	499.5	87.97	Claystone	13.3	6.7	2.41	6.26	49.1	0.6	17.7	3.0	1.0	0.0
20R1W31,32	505.41	89.05	Calcareous claystone	11.5	4.4	0.53	2.01	71.9	0.8	5.4	1.5	1.9	0.0
20r1w94-96	506.05	89.15	Calcareous claystone	0.1	7.7	0.59	1.16	73.2	1.4	8.2	2.1	5.5	0.1
20r2w50-51	506.59	89.23	Calcareous claystone	0.0	5.8	0.00	2.32	72.9	2.0	5.8	2.6	8.0	0.7
54r1w50-51	507.12	89.32	Calcareous claystone with organic matter	14.6	5.1	0.78	2.61	67.0	1.0	4.1	2.4	2.4	0.1
54r1w101-103	507.62	89.40	Calcareous claystone with organic matter	9.5	24.6	0.00	1.06	28.5	33.3	0.8	0.6	0.9	0.7
54r2w32-34,5	508.4	89.52	Calcareous claystone with organic matter	15.9	15.9	0.28	2.56	52.8	7.2	3.4	1.5	0.5	0.1
54r2w110-111	509.2	89.64	Calcareous claystone with organic matter	0.9	0.8	0.00	0.00	96.8	0.0	1.0	0.0	0.4	0.0
54r3w51-52	510.1	89.78	Calcareous claystone with organic matter	0.0	0.5	0.00	0.00	98.0	0.0	0.6	0.2	0.4	0.2
55r1w20-21	510.8	89.89	Calcareous claystone with organic matter	17.6	6.4	0.83	3.15	58.1	3.7	5.0	2.0	3.3	0.0
55r1w91-93	511.52	90.01	Calcareous claystone with organic matter	1.2	23.3	0.34	1.61	28.6	41.3	2.6	1.1	0.0	0.0
55R1W121,122	511.81	90.05	Calcareous claystone with organic matter	15.3	14.2	0.36	2.12	41.8	22.7	1.5	1.0	0.8	0.2
55r2w81-83	512.82	90.21	Calcareous claystone with organic matter	15.5	6.3	1.00	1.82	58.3	5.9	5.1	1.3	4.8	0.0
55r3w60-61	513.6	90.47	Calcareous claystone with organic matter	7.9	6.0	0.00	1.62	69.7	5.6	3.1	1.0	5.2	0.0
21R1W122,123	516.02	91.42	Calcareous claystone	22.1	8.3	0.36	2.34	50.6	3.9	4.8	2.9	3.9	0.9
21r2w60-63	516.89	91.77	Calcareous claystone	0.0	0.9	0.00	0.00	94.9	0.0	1.3	0.7	0.9	1.2
21r3w36-37,5	518.19	92.28	Calcareous claystone	13.5	15.8	0.27	2.29	33.2	22.4	7.3	2.1	1.8	1.2
22r1w96-97	525.36	93.12	Calcareous claystone	8.1	9.0	0.73	3.15	53.2	8.7	11.7	3.4	1.7	0.4
22r3w3-5	527.4	93.17	Calcareous claystone	6.0	10.0	0.23	3.72	59.6	6.2	10.2	2.6	0.0	1.5
22r3w100-101	528.36	93.19	Calcareous claystone	0.0	19.9	0.59	1.31	45.1	27.1	5.0	0.8	0.0	0.2
22r5w125-126	531.65	93.27	Calcareous claystone	0.0	8.7	0.19	0.87	66.8	9.9	6.0	1.3	6.0	1.4
23r1w98-100	534.9	93.35	Claystone	0.2	1.1	0.01	0.03	92.6	0.0	2.0	0.4	2.5	1.0
23r2w64-66	536.15	93.38	Claystone	2.4	8.3	0.46	2.68	68.3	5.8	8.7	2.1	1.2	0.0
23R3W7,8	537.07	93.40	Claystone	25.8	10.6	3.22	5.97	29.5	6.3	13.8	3.9	1.4	0.2
23r4w90-91	539.4	93.45	Claystone	0.0	7.8	0.55	2.17	71.6	6.3	8.8	2.2	0.2	0.3
23r5w23-25	540.24	93.47	Claystone	0.2	5.8	0.44	0.00	77.7	0.3	6.5	4.0	4.1	0.9
23r5w65-66g	540.65	93.48	Claystone	12.2	9.8	0.86	5.81	45.2	8.3	11.2	3.2	3.3	0.0
23r6w15-16	541.33	93.50	Claystone	4.5	9.1	0.00	1.39	62.9	14.7	4.8	1.8	0.7	0.0

¹ Age calculates after Erbacher *et al.*, 2004

² Published $\epsilon_{Nd(t)}$ were calculated as

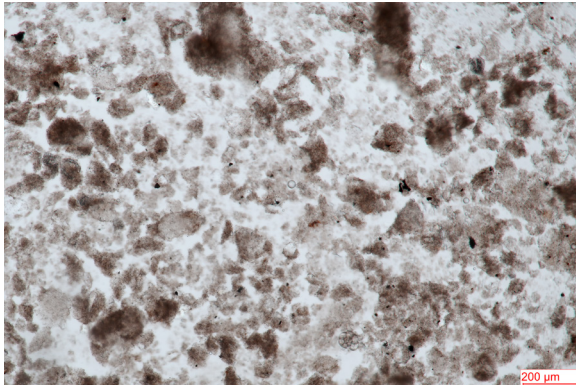
Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology
13r1w57-60g	445.28	65.57	Foraminifer Chalk with clay
13r2w137-139	447.56	67.04	Foraminifer Chalk with clay
13R4W59,61	449.79	67.92	Foraminifer Chalk with clay
13r5w80-82	451.54	68.06	Foraminifer Chalk with clay
13r6w67-70	452.86	68.17	Foraminifer Chalk with clay
13r7w20-22	453.94	68.26	Foraminifer Chalk with clay
14r1w30-33	454.61	68.31	Foraminifer Chalk with clay
14r1w99-101	455.3	68.37	Foraminifer Chalk with clay
14R2W130,132	457.13	68.52	Foraminifer Chalk with clay
14r3w130-131	458.57	68.64	Foraminifer Chalk with clay
14r4w110-113	459.93	68.75	Foraminifer Chalk with clay
15r2w20-21	463.56	69.04	Foraminifer Chalk with clay
15r3w51-52	465.42	69.19	Foraminifer Chalk with clay
15r5w77-80	468.69	69.46	Foraminifer Chalk with clay
15r7w31-32	471.17	69.66	Foraminifer Chalk with clay
16r1w55-57	472.06	69.73	Foraminifer Chalk with clay
16r1w101-103	472.52	69.77	Foraminifer Chalk with clay
16r2w20-22	473.21	69.83	Foraminifer Chalk with clay
16r2w109-111	474.1	69.90	Foraminifer Chalk with clay
16R3W58-60	475.14	69.98	Foraminifer Chalk with clay
17r1w17-18	476.67	70.11	Foraminifer Chalk with clay
17r1w69-72	477.2	70.18	Foraminifer Chalk with clay
17r1w83-84	477.33	70.25	Foraminifer Chalk with clay
17r2w39-41	478.4	70.75	Foraminifer Chalk with clay
17r2w69-72	478.7	70.89	Foraminifer Chalk with clay
17r2w148-150	479.49	71.26	Foraminifer Chalk with clay
17r3w22-24	479.73	71.38	Foraminifer Chalk with clay
17R3W112,114	480.63	71.80	Foraminifer Chalk with clay
17r4w70-73	481.71	72.31	Foraminifer Chalk with clay
17r5w20-21	482.7	72.77	Foraminifer Chalk with clay
17r5w99-100,5	483.5	73.15	Foraminifer Chalk with clay
17r6w30-32	484.31	73.53	Foraminifer Chalk with clay
17r6w97-98	484.97	73.84	Foraminifer Chalk with clay
17r7w19-21	485.7	74.19	Foraminifer Chalk with clay
17rccw2-4	486.21	74.43	Foraminifer Chalk with clay
18r1w13-15	486.04	74.35	Foraminifer Chalk with clay
18r1w71-73	486.62	74.62	Foraminifer Chalk with clay
18r2w36-37	487.68	75.12	Foraminifer Chalk with clay
18r2w100-102	488.33	75.42	Foraminifer Chalk with clay
18r2w148-150	488.81	75.65	Foraminifer Chalk with clay
18r3w30-32	489.17	75.82	Foraminifer Chalk with clay
18r3w99-101	489.86	76.34	Foraminifer Chalk with clay
18r3w148-150	490.35	76.77	Foraminifer Chalk with clay
18r4w28-30	490.65	77.04	Foraminifer Chalk with clay
18r4w100-102	491.37	77.68	Foraminifer Chalk with clay
18r5w29-31	492.2	78.42	Foraminifer Chalk with clay
18r5w70-72	492.62	78.79	Foraminifer Chalk with clay
18r5w100-102	492.92	79.06	Foraminifer Chalk with clay
18r6w49.5-50.5	493.77	79.81	Foraminifer Chalk with clay
18r7w30.5-32	494.26	80.25	Foraminifer Chalk with clay
18R7W80,82	494.81	80.74	Foraminifer Chalk with clay
18rccw2-4	495.48	81.33	Foraminifer Chalk with clay
19R1W91,92	496.41	82.81	Claystone
19r1w123-125	496.74	83.36	Claystone
19r2w32-33	497.32	84.33	Claystone
19r2w72-73	497.72	84.99	Claystone
19r2w102-104	498.03	85.51	Claystone
19r2w133-134	498.33	86.01	Claystone
19r3w21-22	498.71	86.65	Claystone
19r3w70.5-72	499.21	87.48	Claystone
19rccw10-11	499.5	87.97	Claystone
20R1W31,32	505.41	89.05	Calcareous claystone
20r1w94-96	506.05	89.15	Calcareous claystone
20r2w50-51	506.59	89.23	Calcareous claystone
			Calcareous claystone with organic matter
54r1w50-51	507.12	89.32	Calcareous claystone with organic matter
54r1w101-103	507.62	89.40	Calcareous claystone with organic matter
54r2w32-34,5	508.4	89.52	Calcareous claystone with organic matter
54r2w110-111	509.2	89.64	Calcareous claystone with organic matter
54r3w51-52	510.1	89.78	Calcareous claystone with organic matter
55r1w20-21	510.8	89.89	Calcareous claystone with organic matter
55r1w91-93	511.52	90.01	Calcareous claystone with organic matter
55R1W121,122	511.81	90.05	Calcareous claystone with organic matter
55r2w81-83	512.82	90.21	Calcareous claystone with organic matter
55r3w60-61	513.6	90.47	Calcareous claystone with organic matter
21R1W122,123	516.02	91.42	Calcareous claystone
21r2w60-63	516.89	91.77	Calcareous claystone
21r3w36-37,5	518.19	92.28	Calcareous claystone
22r1w96-97	525.36	93.12	Calcareous claystone
22r3w3-5	527.4	93.17	Calcareous claystone
22r3w100-101	528.36	93.19	Calcareous claystone
22r5w125-126	531.65	93.27	Calcareous claystone
23r1w98-100	534.9	93.35	Claystone
23r2w64-66	536.15	93.38	Claystone
23R3W7,8	537.07	93.40	Claystone
23r4w90-91	539.4	93.45	Claystone
23r5w23-25	540.24	93.47	Claystone
23r5w65-66g	540.65	93.48	Claystone
23r6w15-16	541.33	93.50	Claystone

Analysed in the clay fraction											
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Error	$\epsilon_{Nd}(0)$	2 σ	$\epsilon_{Nd}(t)$	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	Error	$\epsilon_{Hf}(0)$	2 σ	$\epsilon_{Hf}(t)$	$\Delta\epsilon_{Hf}$	
0.511789	0.000005	-16.41	0.09	-15.63	0.282552	0.000005	-8.25	0.16	-7.45	-0.49	
0.511789	0.000004	-16.41	0.08	-15.63	0.282591	0.000006	-6.86	0.20	-6.07	0.90	
0.511745	0.000005	-17.26	0.10	-16.42	0.282521	0.000006	-9.33	0.21	-8.43	-0.85	
0.511778	0.000006	-16.63	0.12	-15.83	0.282527	0.000006	-9.12	0.20	-8.36	-1.24	
0.511780	0.000006	-16.57	0.12	-15.76	0.282537	0.000007	-8.77	0.23	-8.06	-1.00	
0.511754	0.000007	-17.08	0.13	-16.22	0.282491	0.000006	-10.39	0.22	-9.50	-2.08	
0.511751	0.000005	-17.16	0.09	-16.31	0.282499	0.000005	-10.12	0.18	-9.17	-1.67	
0.511702	0.000006	-18.09	0.11	-17.26	0.282497	0.000004	-10.18	0.15	-9.15	-0.92	
0.511690	0.000006	-18.33	0.11	-17.49	0.282493	0.000006	-10.34	0.21	-9.32	-0.91	
0.511723	0.000005	-17.69	0.10	-16.85	0.282529	0.000003	-9.04	0.11	-8.00	-0.08	
0.511720	0.000007	-17.75	0.13	-16.91	0.282503	0.000005	-9.96	0.17	-9.09	-1.13	
0.511716	0.000005	-17.84	0.09	-16.91	0.282445	0.000007	-12.02	0.23	-11.04	-3.09	
0.511702	0.000011	-18.11	0.21	-17.19	0.282405	0.000008	-13.45	0.28	-12.15	-3.98	
0.511801	0.000005	-16.17	0.10	-15.31	0.282433	0.000007	-12.46	0.24	-11.76	-5.05	
0.511954	0.000004	-13.20	0.09	-12.31	0.282503	0.000006	-9.99	0.21	-10.95	-6.58	
0.511775	0.000004	-16.68	0.09	-15.71	0.282468	0.000006	-11.22	0.22	-11.92	-4.90	
0.511721	0.000005	-17.74	0.10	-16.74	0.282448	0.000009	-11.92	0.32	-12.15	-4.32	
0.511737	0.000005	-17.42	0.09	-16.42	0.282479	0.000008	-10.82	0.27	-10.86	-3.28	
0.511827	0.000006	-15.67	0.13	-14.67	0.282499	0.000004	-10.11	0.16	-10.76	-4.54	
0.511765	0.000008	-16.88	0.16	-15.94	0.282512	0.000008	-9.67	0.29	-8.93	-1.73	
0.511835	0.000004	-15.51	0.08	-14.48	0.282561	0.000005	-7.92	0.18	-7.37	-1.30	
0.511798	0.000005	-16.23	0.10	-15.12	0.282543	0.000007	-8.55	0.24	-8.68	-2.12	
0.511866	0.000007	-14.90	0.13	-13.80	0.282559	0.000006	-8.00	0.21	-8.35	-2.81	

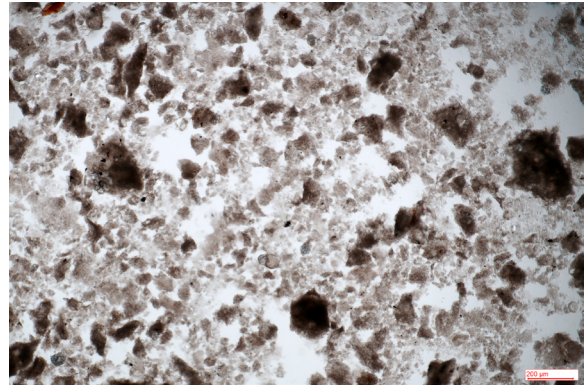
Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology
13r1w57-60g	445.28	65.57	Foraminifer Chalk with clay
13r2w137-139	447.56	67.04	Foraminifer Chalk with clay
13R4W59.61	449.79	67.92	Foraminifer Chalk with clay
13r5w80-82	451.54	68.06	Foraminifer Chalk with clay
13r6w67-70	452.86	68.17	Foraminifer Chalk with clay
13r7w20-22	453.94	68.26	Foraminifer Chalk with clay
14r1w30-33	454.61	68.31	Foraminifer Chalk with clay
14r1w99-101	455.3	68.37	Foraminifer Chalk with clay
14R2W130,132	457.13	68.52	Foraminifer Chalk with clay
14r3w130-131	458.57	68.64	Foraminifer Chalk with clay
14r4w110-113	459.93	68.75	Foraminifer Chalk with clay
15r2w20-21	463.56	69.04	Foraminifer Chalk with clay
15r3w51-52	465.42	69.19	Foraminifer Chalk with clay
15r5w77-80	468.69	69.46	Foraminifer Chalk with clay
15r7w31-32	471.17	69.66	Foraminifer Chalk with clay
16r1w55-57	472.06	69.73	Foraminifer Chalk with clay
16r1w101-103	472.52	69.77	Foraminifer Chalk with clay
16r2w20-22	473.21	69.83	Foraminifer Chalk with clay
16r2w109-111	474.1	69.90	Foraminifer Chalk with clay
16R3W58-60	475.14	69.98	Foraminifer Chalk with clay
17r1w17-18	476.67	70.11	Foraminifer Chalk with clay
17r1w69-72	477.3	70.18	Foraminifer Chalk with clay
17r1w83-84	477.33	70.25	Foraminifer Chalk with clay
17r2w39-41	478.4	70.75	Foraminifer Chalk with clay
17r2w69-72	478.7	70.89	Foraminifer Chalk with clay
17r2w148-150	479.49	71.26	Foraminifer Chalk with clay
17r3w22-24	479.73	71.38	Foraminifer Chalk with clay
17R3W112,114	480.63	71.80	Foraminifer Chalk with clay
17r4w70-73	481.71	72.31	Foraminifer Chalk with clay
17r5w20-21	482.7	72.77	Foraminifer Chalk with clay
17r5w99-100.5	483.5	73.15	Foraminifer Chalk with clay
17r6w30-32	484.33	73.53	Foraminifer Chalk with clay
17r6w97-98	484.97	73.84	Foraminifer Chalk with clay
17r7w19-21	485.7	74.19	Foraminifer Chalk with clay
17ccw2-4	486.21	74.43	Foraminifer Chalk with clay
18r1w13-15	486.04	74.35	Foraminifer Chalk with clay
18r1w71-73	486.62	74.62	Foraminifer Chalk with clay
18r2w36-37	487.68	75.12	Foraminifer Chalk with clay
18r2w100-102	488.33	75.42	Foraminifer Chalk with clay
18r2w148-150	488.81	75.65	Foraminifer Chalk with clay
18r3w30-32	489.17	75.82	Foraminifer Chalk with clay
18r3w99-101	489.86	76.34	Foraminifer Chalk with clay
18r3w148-150	490.35	76.77	Foraminifer Chalk with clay
18r4w28-30	490.65	77.04	Foraminifer Chalk with clay
18r4w100-102	491.37	77.68	Foraminifer Chalk with clay
18r5w29-31	492.2	78.42	Foraminifer Chalk with clay
18r5w70-72	492.62	78.79	Foraminifer Chalk with clay
18r5w100-102	492.92	79.06	Foraminifer Chalk with clay
18r6w40.5-50.5	493.77	79.81	Foraminifer Chalk with clay
18r7w30.5-32	494.26	80.25	Foraminifer Chalk with clay
18R7W80.82	494.81	80.74	Foraminifer Chalk with clay
18rccw2-4	495.48	81.33	Foraminifer Chalk with clay
18R1W91.92	496.41	82.81	Claystone
19r1w123-125	496.74	83.36	Claystone
19r2w32-33	497.32	84.33	Claystone
19r2w72-73	497.72	84.99	Claystone
19r2w102-104	498.03	85.51	Claystone
19r2w133-134	498.33	86.01	Claystone
19r3w21-22	498.71	86.65	Claystone
19r3w70.5-72	499.21	87.48	Claystone
19rccw10-11	499.5	87.97	Claystone
20R1W31.32	505.41	89.05	Calcareous claystone
20r1w94-96	506.05	89.15	Calcareous claystone
20r2w50-51	506.59	89.23	Calcareous claystone
54r1w50-51	507.12	89.32	Calcareous claystone with organic matter
54r1w101-103	507.62	89.40	Calcareous claystone with organic matter
54r2w32-34.5	508.4	89.52	Calcareous claystone with organic matter
54r2w110-111	509.2	89.64	Calcareous claystone with organic matter
54r3w51-52	510.1	89.78	Calcareous claystone with organic matter
55r1w20-21	510.8	89.89	Calcareous claystone with organic matter
55r1w91-93	511.52	90.01	Calcareous claystone with organic matter
55R1W121,122	511.81	90.05	Calcareous claystone with organic matter
55r2w81-83	512.82	90.21	Calcareous claystone with organic matter
55r3w60-61	513.6	90.47	Calcareous claystone with organic matter
21R1W122,123	516.02	91.42	Calcareous claystone
21r2w60-63	516.89	91.77	Calcareous claystone
21r3w36-37.5	518.19	92.28	Calcareous claystone
22r1w96-97	525.36	93.12	Calcareous claystone
22r3w3-5	527.4	93.17	Calcareous claystone
22r3w100-101	528.36	93.19	Calcareous claystone
22r5w126-126	531.65	93.27	Calcareous claystone
23r1w98-100	534.0	93.35	Claystone
23r2w64-66	536.15	93.38	Claystone
23R3W7.8	537.07	93.40	Claystone
23r4w90-91	539.4	93.45	Claystone
23r5w23-25	540.24	93.47	Claystone
23r5w65-66g	540.65	93.48	Claystone
23r6w15-16	541.33	93.50	Claystone

Analysed in the Bulk sediment														
% Al ₂ O ₃	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% MnO	% MgO	% CaO	% P ₂ O ₅	% Cr ₂ O ₃	% NiO	LOI	CIa ⁶	
3.61	0.36	0.11	0.14	13.04	1.38	0.08	0.59	42.84	0.06	0.00	0.01	36.90	73.63	
3.77	0.41	0.10	0.14	15.32	1.27	0.06	0.66	40.59	0.05	0.00	0.00	37.31	71.97	
2.21	0.28	0.07	0.09	9.29	0.87	0.05	0.47	46.40	0.03	0.00	0.00	39.10	68.73	
5.19	0.78	0.47	0.21	19.45	1.82	0.05	0.89	35.56	0.08	0.01	0.00	35.17	62.70	
2.83	0.44	0.19	0.12	11.63	1.23	0.04	0.54	43.59	0.06	0.00	0.00	37.54	62.97	
2.65	0.44	0.20	0.11	11.51	0.98	0.03	0.53	43.42	0.06	0.00	0.00	37.62	61.60	
2.51	0.34	0.13	0.11	11.77	0.82	0.03	0.52	43.50	0.04	0.00	0.00	38.17	66.75	
3.14	0.54	0.26	0.15	16.46	0.85	0.01	0.58	35.76	0.04	0.00	0.00	33.63	60.53	
4.45	0.89	0.46	0.18	24.41	1.22	0.01	0.76	33.12	0.05	0.01	0.00	31.95	56.38	
3.98	0.88	0.52	0.17	24.64	1.04	0.01	0.74	31.26	0.05	0.00	0.00	33.62	53.64	
5.79	1.12	0.78	0.23	31.38	1.59	0.02	1.01	28.00	0.09	0.01	0.00	30.26	56.14	
4.38	1.43	0.88	0.18	59.93	0.93	0.01	0.71	12.37	0.08	0.01	0.00	19.58	43.72	
3.49	1.17	0.65	0.14	54.01	0.85	0.01	0.63	12.78	0.04	0.01	0.00	26.50	43.40	
8.11	1.63	1.48	0.33	45.93	2.31	0.01	1.46	14.15	0.24	0.01	0.00	24.68	53.81	
6.01	1.42	1.62	0.23	47.63	4.30	0.01	1.42	15.72	1.59	0.03	0.00	18.83	48.29	
3.35	0.79	0.26	0.14	12.73	1.49	0.02	0.69	33.92	0.56			39.66	53.82	
4.48	1.05	0.36	0.18	16.99	1.44	0.02	0.81	29.04	1.08			39.20	53.68	
4.41	1.02	0.39	0.17	16.34	1.26	0.02	0.83	25.56	1.03			43.74	53.81	
3.57	1.01	0.28	0.16	16.36	1.30	0.02	0.70	27.16	0.77			41.96	49.68	
3.76	0.98	0.25	0.14	17.46	1.28	0.02	0.79	25.39	0.23			41.97	51.97	
0.48	0.03	0.01	0.02	1.70	0.16	0.02	0.64	52.91	0.06			43.68	82.90	
3.97	1.15	0.50	0.16	19.63	1.26	0.01	0.90	22.90	0.75	0.03	0.02	43.19	47.87	
4.18	1.27	0.45	0.17	21.13	1.29	0.01	0.80	26.01	1.39	0.03	0.01	38.18	47.30	
1.67	0.36	0.07	0.08	6.99	1.11	0.03	0.58	39.02	1.03			42.75	56.77	

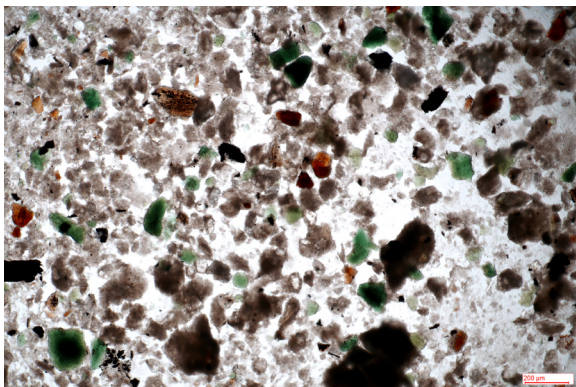
Annexe 4 : clichés de frottis sédimentaires réalisés sur les échantillons les plus riches en illite.



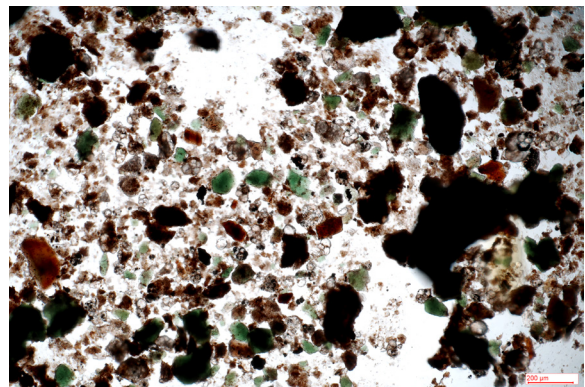
Frottis échantillon 1259-18r2w149



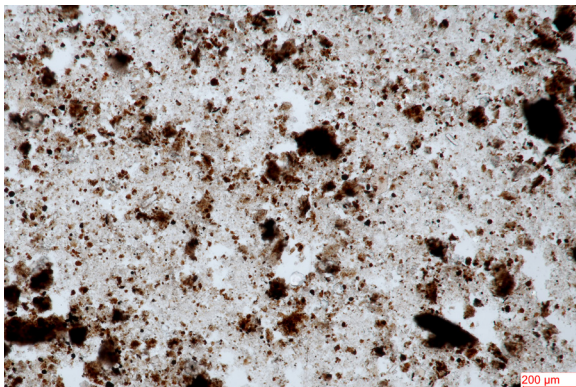
Frottis échantillon 1259-18r3w149



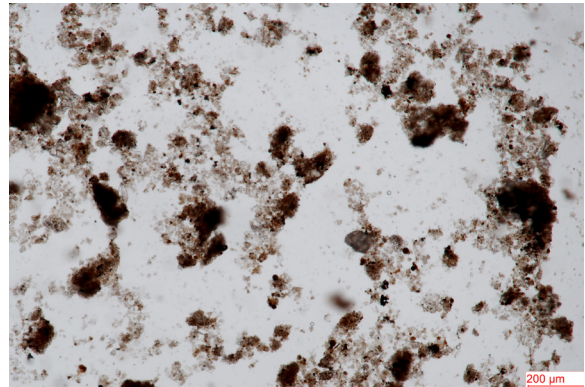
Frottis échantillon 1259-18r7w31



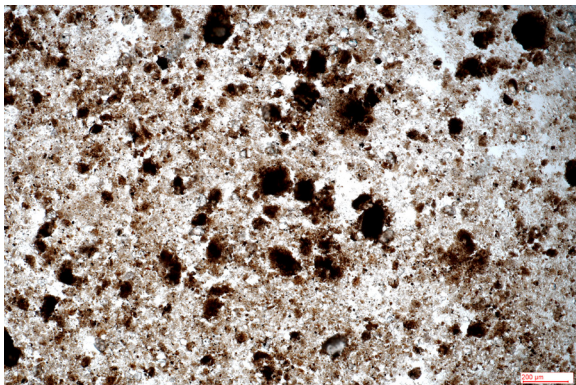
Frottis échantillon 1259-18rCCw3



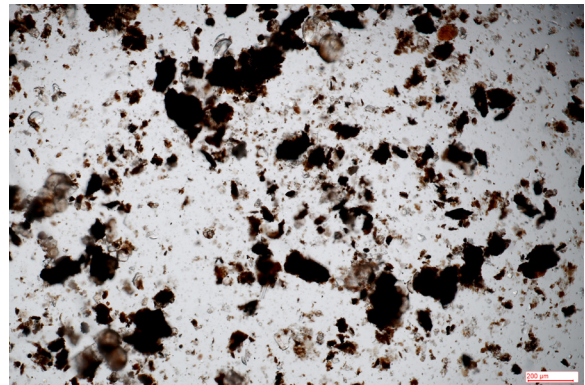
Frottis échantillon 1259-19r1w124



Frottis échantillon 1259-55r1w92



Frottis échantillon 1259-22r3w101



Frottis échantillon 1259-23r5w24

Annexe 5 : tableau de données du site 959.

Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology	Analysed in the clay fraction					Quartz/Clays	Feld./Clays	(I+C)/S	K/S
				% Smectite	% Illite	% Chlorite	% Kaolinite	% IS R1				
959D49R1W100 102	871.21	66.2	Claystone	85	1	0	14	0	0.16	0.06	0.01	0.16
959D49R1W49 51	873.7	66.4	Claystone	82	0	0	18	0	0.15	0.06	0.01	0.22
959D49R4W60 62	875.31	66.5	Claystone	86	1	0	14	0	0.20	0.08	0.01	0.16
959D49R5W60 62	876.81	66.6	Claystone	78	2	0	20	0	0.28	0.10	0.03	0.25
959D49R6W100 102	878.71	66.7	Claystone	81	3	0	17	0	0.40	0.10	0.03	0.21
959D50R1W80 83	880.71	66.8	Claystone	92	1	0	7	0	0.36	0.07	0.01	0.07
959D50R2W70 73	882.11	66.9	Claystone	89	1	0	10	0	0.36	0.09	0.01	0.11
959D50R3W50 53	883.4	67.0	Claystone	91	1	0	9	0	0.40	0.06	0.01	0.09
959D50R4W50 53	884.91	67.1	Claystone	89	1	0	11	0	0.33	0.05	0.01	0.12
959D50R5W70 72	886.61	67.2	Claystone	95	1	0	5	0	0.38	0.07	0.01	0.05
959D51R1W50 52	889.71	67.5	Claystone	94	0	0	6	0	0.37	0.12	0.00	0.06
959D51R2W90 92	891.61	67.6	Claystone	95	0	0	5	0	0.42	0.07	0.00	0.05
959D51R3W70 73	892.9	67.7	Claystone	91	1	0	8	0	0.30	0.03	0.01	0.08
959D51R4W60 62	894.31	67.8	Claystone	89	1	0	10	0	0.38	0.05	0.01	0.11
959D51R5W100 102	896.2	67.9	Claystone	91	1	0	9	0	0.48	0.11	0.01	0.10
959D51R6W60 62	897.31	68.0	Claystone	93	0	0	7	0	0.49	0.10	0.01	0.07
959D52R1W110 112	899.9	68.2	Claystone	89	1	0	10	0	0.51	0.13	0.01	0.12
959D52R3W70 72	902.51	68.3	Claystone	97	1	0	2	0	0.60	0.18	0.01	0.02
959D53R2W100 102	909.81	68.8	Claystone	92	1	0	7	0	0.53	0.07	0.01	0.08
959D53R4W20 22	912	69.0	Claystone	91	1	0	7	0	0.65	0.09	0.01	0.08
959D53R5W40 43	913.71	69.1	Claystone	85	2	0	13	0	0.62	0.15	0.03	0.15
959D53R6W80 82	915.61	69.2	Claystone	88	2	0	11	0	0.53	0.10	0.02	0.12
959D53R8W37 39	918.18	69.4	Claystone	99	1	0	0	0	0.43	0.10	0.01	0.00
959D54R1W130 132	919.41	69.5	Claystone	85	2	0	13	0	0.82	0.22	0.02	0.15
959D54R3W40 42	921.51	69.6	Claystone	84	2	0	14	0	0.66	0.12	0.02	0.17
959D55R2W80 82	928.86	70.1	Claystone	96	1	0	3	0	0.63	0.21	0.01	0.03
959D55R3W120 122	930.76	70.3	Claystone	99	1	0	0	0	0.90	0.42	0.01	0.00
959D55R5W40 42	932.96	70.4	Claystone	99	1	0	0	0	0.80	0.18	0.01	0.00
959D55R6W100 102	935.06	70.6	Claystone	99	1	0	0	0	0.99	0.22	0.01	0.00
959D55R7W130 132	936.86	70.7	Claystone	98	1	0	1	0	0.72	0.09	0.01	0.01
959D56R1W30 32	937.71	70.7	Claystone	97	1	0	2	0	0.69	0.19	0.01	0.03
959D56R2W50 52	939.41	70.9	Claystone	96	1	0	3	0	0.80	0.13	0.01	0.03
959D56R3W100 103	941.41	71.0	Claystone	96	1	0	3	0	0.87	0.12	0.01	0.03
959D56R5W70 73	944.11	71.2	Claystone	98	1	0	1	0	0.77	0.14	0.01	0.01
959D56R7W20 22	946.61	71.4	Claystone	99	1	0	0	0	0.66	0.23	0.01	0.00
959D57R2W20 22	948.81	71.5	Claystone	99	1	0	0	0	0.56	0.12	0.01	0.00
959D57R4W70 72	952.31	71.7	Claystone	98	1	0	1	0	0.54	0.10	0.01	0.01
959D58R1W80 83	957.61	72.2	Claystone	99	1	0	0	0	0.73	0.16	0.01	0.00
959D58R2W30 33	958.61	72.4	Claystone	99	1	0	0	0	0.46	0.12	0.01	0.00
959D58R3W40 42	959.51	72.5	Claystone	99	1	0	0	0	1.19	0.25	0.01	0.00
959D58R4W68 70	961.39	72.8	Claystone	100	0	0	0	0	0.76	0.14	0.00	0.00
959D59R1W80 82	967.31	73.8	Claystone	99	1	0	0	0	1.19	0.25	0.01	0.00
959D59R2W30 33	968.31	74.0	Claystone	100	0	0	0	0	1.31	0.35	0.00	0.00
959D59R3W40 42	969.91	74.3	Claystone	99	1	0	0	0	0.99	0.24	0.01	0.00
959D59R4W70 73	971.71	74.6	Claystone	99	1	0	0	0	1.61	0.28	0.01	0.00
959D59R5W30 32	972.8	74.8	Claystone	99	1	0	0	0	1.18	0.31	0.01	0.00
959D60R1W90 92	977.01	75.5	Claystone	100	0	0	0	0	1.23	0.36	0.00	0.00
959D60R2W80 82	978.41	75.7	Claystone	99	1	0	0	0	1.48	0.41	0.01	0.00
959D60R3W90 93	980.01	76.0	Claystone	98	2	0	0	0	1.04	0.33	0.02	0.00
959D60R4W30 32	980.91	76.1	Claystone	99	1	0	0	0	1.47	0.25	0.01	0.00
959D60R5W30 32	982.41	76.4	Claystone	97	3	0	0	0	1.51	0.51	0.03	0.00
959D61R1W70 72	986.51	77.1	Claystone	96	4	0	0	0	2.66	1.35	0.04	0.00
959D61R2W18 20	987.5	77.3	Claystone	98	2	0	0	0	2.25	0.87	0.02	0.00
959D61R2W120 122	988.51	77.4	Claystone	97	3	0	0	0	3.63	1.25	0.03	0.00
959D61R3W100 102	989.81	77.7	Claystone	96	4	0	0	0	1.90	0.81	0.04	0.00
959D61R4W56 58	990.87	77.8	Claystone	96	3	0	0	0	2.00	0.55	0.04	0.00
959D62R1W10 12	995.51	78.6	Claystone	87	12	0	0	0	1.81	0.51	0.14	0.00
959D62R1W130 132	996.61	78.8	Claystone	95	5	0	0	0	2.46	0.65	0.05	0.00
959D62R2W50 52	997.41	79.0	Claystone	93	2	0	5	0	1.88	0.39	0.02	0.05
959D62R3W22 24	998.63	79.2	Claystone	93	5	0	2	0	2.73	1.05	0.06	0.02
959D62R3W128 130	999.69	79.3	Claystone	96	4	0	0	0	2.45	0.85	0.04	0.00
959D63R1W81 83	1005.82	80.4	Claystone	96	4	0	0	0	2.34	0.87	0.04	0.00
959D63R2W72 75	1007.23	80.6	Claystone	97	3	0	0	0	3.59	1.23	0.03	0.00
959D63R3W29 31	1008.3	80.8	Claystone	94	4	0	2	0	2.01	0.64	0.04	0.02
959D63R4W50 52	1010.01	81.1	Claystone	93	7	0	0	0	3.38	0.84	0.08	0.00
959D63R5W58 61	1011.59	81.4	Claystone	92	6	0	3	0	2.54	1.16	0.06	0.03
959D63R6W82 84	1013.31	81.7	Claystone	95	5	0	0	0	2.81	0.93	0.05	0.00
959D64R1W34 36	1015.05	81.9	Claystone	98	2	0	0	0	1.39	0.56	0.02	0.00
959D64R1W110 113	1015.81	82.1	Claystone	96	3	0	0	0	1.23	0.29	0.04	0.00
959D64R2W119 121	1017.4	82.3	Claystone	96	3	0	1	0	1.35	0.43	0.03	0.01
959D64R3W99 101	1018.7	82.6	Claystone	94	6	0	0	0	1.58	0.69	0.06	0.00
959D64R4W70 73	1019.91	82.8	Claystone	93	7	0	0	0	1.49	0.43	0.07	0.00
959D64R5W20 22	1020.91	82.9	Claystone	98	2	0	0	0	1.31	0.56	0.02	0.00
959D64R5W130 132	1022.01	83.1	Claystone	95	5	0	0	0	0.96	0.32	0.05	0.00
959D65R1W70 73	1024.81	83.6	Claystone	92	8	0	0	0	0.80	0.26	0.08	0.00
959D65R2W50 52	1026.11	84.4	Claystone	88	12	0	0	0	0.62	0.21	0.13	0.00
959D65R3W60 62	1027.71	85.6	Claystone	95	5	0	0	0	0.51	0.15	0.06	0.00
959D65R5W34,36	1030.41	86.6	Claystone	98	2	0	0	0	0.29	0.15	0.02	0.00
959D65R6W63,66	1032.24	86.8	Claystone	98	2	0	0	0	0.39	0.17	0.02	0.00
959D65R7W19 21	1033.3	87.0	Claystone	94	4	0	2	0	0.39	0.16	0.05	0.02
959D66R1W70 72	1034.41	87.1	Mixed lithology	97	3	0	1	0	0.33	0.14	0.03	0.01
959D66R2W50 53	1035.71	87.3	Mixed lithology	97	2	0	1	0	0.30	0.11	0.02	0.01
959D66R3W109 111	1037.81	87.6	Mixed lithology	94	4	0	2	0	0.24	0.17	0.04	0.02
959D66R4W130 133	1039.51	87.8	Mixed lithology	97	1	0	2	0	0.20	0.10	0.01	0.02
959D66R6W30 33	1041.51	88.1	Mixed lithology	93	3	0	3	0	0.16	0.13	0.04	0.03
959D66R7W10 12.5	1042.81	89.0	Mixed lithology	90	7	0	3	0	0.29	0.18	0.08	0.03
959D67R1W15 18	1043.46	89.3	Mixed lithology	59	22	1	2	16	0.90	0.59	0.39	0.04
959D67R1W70 73	1044.01	89.5	Mixed lithology	19	38	2	11	29	2.26	1.90	2.14	0.59
959D67R2W13 16	1044.94	89.8	Mixed lithology	35	26	2	15	22	1.32	1.45	0.77	0.43
959D67R2W50 53	1045.31	89.9	Mixed lithology	32	27	2	14	26	0.83	0.40	0.90	0.44
959D67R2W113 115	1045.94	90.1	Mixed lithology	19	41	3	7	30	0.64	0.39	2.25	0.37

¹ Age calculates after Kochhann et al., 2014

² Published $\epsilon_{Nd(t)}$ were calculated as $\epsilon_{Nd(t)} = [^{143}Nd/^{144}Nd_{sample(t)}/^{143}Nd/^{144}Nd_{CHUR(t)} - 1] \times 10^4$, with $^{143}Nd/^{144}Nd_{sample(t)} = ^{143}Nd/^{144}Nd_{sample(0)} - ^{147}Sm/^{144}Nd_{sample(0)} \times (e^{t\lambda} - 1)$ and $^{143}Nd/^{144}Nd_{CHUR(t)} = ^{143}Nd/^{144}Nd_{CHUR(0)} - ^{147}Sm/^{144}Nd_{CHUR(0)} \times (e^{t\lambda} - 1)$

³ Published $\epsilon_{Hf(t)}$ were calculated as $\epsilon_{Hf(t)} = [^{176}Hf/^{177}Hf_{sample(t)}/^{176}Hf/^{177}Hf_{CHUR(t)} - 1] \times 10^4$, with $^{176}Hf/^{177}Hf_{sample(t)} = ^{176}Hf/^{177}Hf_{sample(0)} - ^{176}Lu/^{177}Hf_{sample(0)} \times (e^{t\lambda} - 1)$ and $^{176}Lu/^{177}Hf_{CHUR(t)} = ^{176}Lu/^{177}Hf_{CHUR(0)} - ^{176}Lu/^{177}Hf_{CHUR(0)} \times (e^{t\lambda} - 1)$

⁴ $\Delta\epsilon_{Hf} = \epsilon_{Hf(t)} - (0.78 \times \epsilon_{Nd(t)} + 5.23)$ (Bayon et al., 2016).

⁵ Tm values are not the concentration of the sample because Tm was added to the solution

⁶ CIA = $Al_2O_3/[Al_2O_3 + Na_2O + CaO + K_2O] \times 100$

Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology
959D49R1w1	871.21	66.2	Claystone
959 d49 r3w 4	873.7	66.4	Claystone
959D49R4W6	875.31	66.5	Claystone
959D49R5W6	876.81	66.6	Claystone
959D49R6W1	878.71	66.7	Claystone
959D50R1w8	880.71	66.8	Claystone
959D50R2W7	882.11	66.9	Claystone
959D50R3W5	883.4	67.0	Claystone
959D50R4W5	884.91	67.1	Claystone
959D50R5W7	886.61	67.2	Claystone
959D51R1W5	889.71	67.5	Claystone
959D51R2w9	891.61	67.6	Claystone
959D51R3W7	892.9	67.7	Claystone
959D51R4W6	894.31	67.8	Claystone
959D51R5w1	896.2	67.9	Claystone
959D51R6W6	897.31	68.0	Claystone
959D52R1W1	899.9	68.2	Claystone
959D52R3W7	902.51	68.3	Claystone
959D53R2W1	909.81	68.8	Claystone
959D53R4W2	912	69.0	Claystone
959D53R5W4	913.71	69.1	Claystone
959D53R6W8	915.61	69.2	Claystone
959D53R8W3	918.18	69.4	Claystone
959D54R1W1	919.41	69.5	Claystone
959D54R3W4	921.51	69.6	Claystone
959D55R2W8	928.86	70.1	Claystone
959D55R3W1	930.76	70.3	Claystone
959D55R5W4	932.96	70.4	Claystone
959D55R6w1	935.06	70.6	Claystone
959D55R7W1	936.86	70.7	Claystone
959D56R1W3	937.71	70.7	Claystone
959D56R2W5	939.41	70.9	Claystone
959D56R3W1	941.41	71.0	Claystone
959D56R5W7	944.11	71.2	Claystone
959D56R7W2	946.61	71.4	Claystone
959D57R2W2	948.81	71.5	Claystone
959D57R4W7	952.31	71.7	Claystone
959D58R1W8	957.61	72.2	Claystone
959D58R2W3	958.61	72.4	Claystone
959D58R3W4	959.51	72.5	Claystone
959D58R4W6	961.29	72.8	Claystone
959D59R1W8	967.31	73.8	Claystone
959D59R2w3	968.31	74.0	Claystone
959D59R3W4	969.91	74.3	Claystone
959D59R4w7	971.71	74.6	Claystone
959D59R5W3	972.8	74.8	Claystone
959D60R1W9	977.01	75.5	Claystone
959D60R2W8	978.41	75.7	Claystone
959D60R3W9	980.01	76.0	Claystone
959D60R4w3	980.91	76.1	Claystone
959D60R5W3	982.41	76.4	Claystone
959D61R1W7	986.51	77.1	Claystone
959D61R2W1	987.5	77.3	Claystone
959D61R2W1	988.51	77.4	Claystone
959D61R3W1	989.81	77.7	Claystone
959D61R4W5	990.87	77.8	Claystone
959D62R1W1	995.51	78.6	Claystone
959D62R1W1	996.61	78.8	Claystone
959D62R2W5	997.41	79.0	Claystone
959D62R3W2	998.63	79.2	Claystone
959D62R3W1	999.69	79.3	Claystone
959D63R1W8	1005.82	80.4	Claystone
959D63R2W7	1007.23	80.6	Claystone
959D63R3W2	1008.3	80.8	Claystone
959D63R4w5	1010.01	81.1	Claystone
959D63R5W5	1011.59	81.4	Claystone
959D63R6w8	1013.31	81.7	Claystone
959D64R1W3	1015.05	81.9	Claystone
959D64R1W1	1015.81	82.1	Claystone
959D64R2W1	1017.4	82.3	Claystone
959D64R3W9	1018.7	82.6	Claystone
959D64R4W7	1019.91	82.8	Claystone
959D64R5W2	1020.91	82.9	Claystone
959D64R5w1	1022.01	83.1	Claystone
959D65R1W7	1024.81	83.6	Claystone
959D65R2W5	1026.11	84.4	Claystone
959D65R3W6	1027.71	85.6	Claystone
959D65R5W3	1030.41	86.6	Claystone
959D65R6W6	1032.24	86.8	Claystone
959D65R7W1	1033.3	87.0	Claystone
959D66R1W7	1034.41	87.1	Mixed lithology
959D66R2W5	1035.71	87.3	Mixed lithology
959D66R3W1	1037.81	87.6	Mixed lithology
959D66R4W1	1039.51	87.8	Mixed lithology
959D66R6W3	1041.51	88.1	Mixed lithology
959D66R7W1	1042.81	89.0	Mixed lithology
959D67R1W1	1043.46	89.3	Mixed lithology
959D67R1W7	1044.01	89.5	Mixed lithology
959D67R2w1	1044.94	89.8	Mixed lithology
959D67R2W5	1045.31	89.9	Mixed lithology
959D67R2W1	1045.94	90.1	Mixed lithology

Analysed in the Bulk sediment									
% Clays	% Quartz	% K- Feldspar	% Plagioclase	% Calcite	% Dolomite	% Pyrite	% Gypse	% Jarosite	
77	15	1	3	1	0	0	1	1	1
77	14	1	4	0	0	0	0	3	0
74	18	3	3	0	0	0	0	1	0
67	23	3	4	0	0	0	0	2	0
62	29	4	2	0	0	0	0	1	0
65	28	3	2	1	0	0	0	0	1
64	28	3	3	0	0	0	0	2	0
63	30	1	3	1	0	0	0	0	2
67	27	1	2	1	0	0	0	1	1
64	29	3	1	1	0	0	0	1	1
61	27	4	3	1	0	0	0	1	2
62	31	2	2	1	0	0	0	1	1
70	25	0	2	0	0	0	0	1	1
65	30	1	2	0	0	0	0	1	1
57	33	4	2	1	0	0	0	1	1
58	34	4	1	0	0	0	0	1	1
55	34	6	2	1	0	0	0	2	1
51	37	6	3	0	0	0	0	1	1
56	36	2	2	1	0	0	0	4	0
50	39	3	1	3	0	0	0	1	1
50	38	5	3	3	0	0	0	1	1
52	34	3	2	5	0	0	0	2	2
60	31	3	3	2	0	1	0	0	1
43	43	7	2	2	0	0	0	2	1
48	38	4	2	4	0	0	0	2	2
49	37	8	2	2	0	1	1	1	1
39	42	13	3	2	0	0	0	1	1
44	43	4	4	2	0	0	0	1	1
39	47	8	1	2	0	1	1	1	1
45	39	3	1	3	0	0	0	7	1
48	39	7	2	2	0	1	0	0	1
46	44	4	2	2	0	0	0	1	1
44	46	4	2	2	0	0	0	0	1
47	43	4	2	2	0	1	0	0	1
48	38	11	0	1	0	1	0	0	1
53	36	4	2	2	0	2	0	0	1
54	35	3	2	3	0	0	0	2	1
47	41	5	3	2	0	0	0	0	1
56	31	4	3	3	0	1	1	2	2
36	51	7	2	2	0	0	0	1	1
45	43	4	2	3	0	0	0	2	1
36	51	6	3	2	0	0	0	1	1
31	48	8	3	3	0	1	6	1	1
39	46	7	3	3	0	0	0	1	1
30	57	5	3	2	0	0	0	1	1
36	50	9	2	1	0	0	0	1	1
34	50	9	3	2	0	1	1	1	1
30	53	9	3	3	0	0	0	1	1
37	46	9	3	2	0	0	0	1	1
31	56	6	2	2	0	2	2	1	1
29	52	10	4	1	0	0	3	1	0
16	51	17	4	0	9	2	1	0	0
21	55	14	4	1	5	3	1	3	1
14	63	13	5	0	3	1	1	0	0
24	55	17	1	0	0	0	0	0	1
24	57	8	5	0	1	2	3	0	0
24	52	7	5	0	8	2	0	1	1
21	61	8	6	0	1	1	2	0	0
12	28	1	0	53	4	1	1	0	0
7	24	6	1	0	60	1	1	0	0
19	55	11	5	1	2	1	6	0	0
7	20	5	1	0	64	1	1	0	0
10	41	9	2	0	36	2	0	0	0
17	41	8	3	0	27	2	2	0	0
7	27	3	3	0	57	2	2	0	0
19	57	19	3	2	0	1	1	1	1
14	46	8	4	0	26	2	1	0	0
29	49	13	4	1	0	2	1	1	1
34	50	7	3	2	0	1	2	1	1
31	51	11	3	2	0	0	1	1	1
24	45	14	3	0	10	2	2	0	0
31	53	8	5	1	0	0	1	1	1
30	48	13	4	1	0	1	0	1	0
20	23	4	2	0	45	2	1	0	0
7	7	1	1	0	81	2	1	0	0
16	11	2	1	0	67	2	0	0	0
32	20	3	2	4	26	2	10	0	0
56	19	4	4	11	2	3	0	0	0
48	22	3	6	13	1	3	3	1	1
41	19	2	4	24	4	2	3	1	1
50	20	4	3	17	2	2	2	1	1
49	18	2	3	19	0	3	5	1	1
54	16	4	5	7	2	3	9	1	1
59	14	2	4	12	0	3	4	2	2
56	11	3	4	18	1	2	4	1	1
13	4	1	2	5	73	2	0	0	0
7	8	1	3	3	75	2	1	0	0
17	45	7	25	2	0	1	3	0	0
12	19	3	14	3	45	2	1	0	0
5	5	0	2	2	83	2	0	0	0
16	13	2	5	3	56	2	4	0	0

Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology
959D49R1w100 102	871.21	66.2	Claystone
959 d49 r3w 49 51	873.7	66.4	Claystone
959D49R4W60 62	875.31	66.5	Claystone
959D49R5W60 62	876.81	66.6	Claystone
959D49R6W100 102	878.71	66.7	Claystone
959D50R1w80 83	880.71	66.8	Claystone
959D50R2W70 73	882.11	66.9	Claystone
959D50R3W50 53	883.4	67.0	Claystone
959D50R4W50 53	884.91	67.1	Claystone
959D50R5W70 72	886.61	67.2	Claystone
959D51R1W50 52	889.71	67.5	Claystone
959D51R2w90 92	891.61	67.6	Claystone
959D51R3W70 73	892.9	67.7	Claystone
959D51R4W60 62	894.31	67.8	Claystone
959D51R5w100 102	896.2	67.9	Claystone
959D51R6W60 62	897.31	68.0	Claystone
959D52R1W110 112	899.9	68.2	Claystone
959D52R3W70 72	902.51	68.3	Claystone
959D53R2W100 102	909.81	68.8	Claystone
959D53R4W20 22	912	69.0	Claystone
959D53R5W40 43	913.71	69.1	Claystone
959D53R6W80 82	915.61	69.2	Claystone
959D53R8W37 39	918.18	69.4	Claystone
959D54R1W130 132	919.41	69.5	Claystone
959D54R3W40 42	921.51	69.6	Claystone
959D55R2W80 82	928.86	70.1	Claystone
959D55R3W120 122	930.76	70.3	Claystone
959D55R5W40 42	932.96	70.4	Claystone
959D55R6w100 102	935.06	70.6	Claystone
959D55R7W130 132	936.86	70.7	Claystone
959D56R1W30 32	937.71	70.7	Claystone
959D56R2W50 52	939.41	70.9	Claystone
959D56R3W100 103	941.41	71.0	Claystone
959D56R5W70 73	944.11	71.2	Claystone
959D56R7W20 22	946.61	71.4	Claystone
959D57R2W20 22	948.81	71.5	Claystone
959D57R4W70 72	952.31	71.7	Claystone
959D58R1W80 83	957.61	72.2	Claystone
959D58R2W30 33	958.61	72.4	Claystone
959D58R3W40 42	959.51	72.5	Claystone
959D58R4W68 70	961.29	72.8	Claystone
959D59R1W80 82	967.31	73.8	Claystone
959D59R2W30 33	968.31	74.0	Claystone
959D59R3W40 42	969.91	74.3	Claystone
959D59R4W70 73	971.71	74.6	Claystone
959D59R5W30 32	972.8	74.8	Claystone
959D60R1W90 92	977.01	75.5	Claystone
959D60R2W80 82	978.41	75.7	Claystone
959D60R3W90 93	980.01	76.0	Claystone
959D60R4W30 32	980.91	76.1	Claystone
959D60R5W30 32	982.41	76.4	Claystone
959D61R1W70 72	986.51	77.1	Claystone
959D61R2W18 20	987.5	77.3	Claystone
959D61R2W120 122	988.51	77.4	Claystone
959D61R3W100 102	989.81	77.7	Claystone
959D61R4W56 58	990.87	77.8	Claystone
959D62R1W10 12	995.51	78.6	Claystone
959D62R1W130 132	996.61	78.8	Claystone
959D62R2W50 52	997.41	79.0	Claystone
959D62R3W22 24	998.62	79.2	Claystone
959D62R3W128 130	999.69	79.3	Claystone
959D63R1W81 83	1005.82	80.4	Claystone
959D63R2W72 75	1007.23	80.6	Claystone
959D63R3W29 31	1008.3	80.8	Claystone
959D63R4W50 52	1010.01	81.1	Claystone
959D63R5W58 61	1011.59	81.4	Claystone
959D63R6W82 84	1013.31	81.7	Claystone
959D64R1W34 36	1015.05	81.9	Claystone
959D64R1W110 113	1015.81	82.1	Claystone
959D64R2W119 121	1017.4	82.3	Claystone
959D64R3W99 101	1018.7	82.6	Claystone
959D64R4W70 73	1019.91	82.8	Claystone
959D64R5W20 22	1020.91	82.9	Claystone
959D64R5W130 132	1022.01	83.1	Claystone
959D65R1W70 73	1024.81	83.6	Claystone
959D65R2W50 52	1026.11	84.4	Claystone
959D65R3W60 62	1027.71	85.6	Claystone
959D65R5W34 36	1030.41	86.6	Claystone
959D65R6W63 66	1032.24	86.8	Claystone
959D65R7W19 21	1033.3	87.0	Claystone
959D66R1W70 72	1034.41	87.1	Mixed lithology
959D66R2W50 53	1035.71	87.3	Mixed lithology
959D66R3W109 111	1037.81	87.6	Mixed lithology
959D66R4W130 133	1039.51	87.8	Mixed lithology
959D66R6W30 33	1041.51	88.1	Mixed lithology
959D66R7W10 12.5	1042.81	89.0	Mixed lithology
959D67R1W15 18	1043.46	89.3	Mixed lithology
959D67R1W70 73	1044.01	89.5	Mixed lithology
959D67R2W13 16	1044.94	89.8	Mixed lithology
959D67R2W50 53	1045.31	89.9	Mixed lithology
959D67R2W113 115	1045.94	90.1	Mixed lithology

Analysed in the clay fraction											
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Error	$\epsilon_{Nd}(0)$	2 σ	$\epsilon_{Nd}(t)^2$	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	Error	$\epsilon_{Hf}(0)$	2 σ	$\epsilon_{Hf}(t)^2$	$\Delta\epsilon_{Hf}^2$	
0.511773	0.000005	-16.7	0.1	-16.0	0.282447	0.000006	-11.9	0.2	-11.4	-4.1	
0.511748	0.000005	-17.2	0.1	-16.5	0.282403	0.000005	-13.5	0.2	-13.0	-5.4	
0.511772	0.000005	-16.7	0.1	-16.0	0.282425	0.000008	-12.7	0.3	-12.2	-4.9	
0.511797	0.000004	-16.2	0.1	-15.6	0.282478	0.000005	-10.9	0.2	-10.6	-3.7	
0.511803	0.000005	-16.1	0.1	-15.3	0.282489	0.000006	-10.5	0.2	-10.4	-3.7	
0.511819	0.000004	-15.8	0.1	-15.0	0.282459	0.000006	-11.5	0.2	-11.4	-4.9	
0.511817	0.000005	-15.9	0.1	-15.1	0.282495	0.000007	-10.3	0.3	-10.4	-3.8	
0.511805	0.000004	-16.1	0.1	-15.3	0.282499	0.000005	-10.1	0.2	-10.3	-3.6	
0.511798	0.000005	-16.2	0.1	-15.5	0.282507	0.000007	-9.8	0.3	-10.1	-3.3	
0.511869	0.000005	-14.9	0.1	-14.0	0.282464	0.000007	-11.3	0.2	-11.3	-5.7	
0.511809	0.000006	-16.0	0.1	-15.1	0.282476	0.000023	-10.9	0.8	-10.6	-4.0	
0.511850	0.000005	-15.2	0.1	-14.4	0.282536	0.000009	-8.8	0.3	-8.6	-2.6	
0.511882	0.000004	-14.6	0.1	-13.6	0.282519	0.000007	-9.4	0.3	-9.2	-3.8	
0.511865	0.000005	-14.9	0.1	-14.0	0.282539	0.000011	-8.7	0.4	-8.8	-3.2	
0.511824	0.000006	-15.7	0.1	-14.8	0.282495	0.000005	-10.3	0.2	-10.2	-3.9	
0.511786	0.000005	-16.5	0.1	-15.5	0.282467	0.000008	-11.3	0.3	-10.4	-3.5	
0.511798	0.000008	-16.2	0.2	-15.3	0.282419	0.000006	-12.9	0.2	-12.0	-5.2	
0.511855	0.000006	-15.1	0.1	-14.1	0.282450	0.000006	-11.9	0.2	-11.5	-5.7	
0.511844	0.000005	-15.3	0.1	-14.4	0.282427	0.000005	-12.6	0.2	-12.2	-6.2	
0.511849	0.000005	-15.2	0.1	-14.3	0.282439	0.000005	-12.2	0.2	-11.9	-6.0	
0.511842	0.000005	-15.4	0.1	-14.4	0.282410	0.000007	-13.3	0.3	-13.0	-7.0	
0.511814	0.000006	-15.9	0.1	-15.0	0.282395	0.000005	-13.8	0.2	-13.2	-6.8	
0.511627	0.000005	-19.6	0.1	-18.3	0.282447	0.000005	-11.9	0.2	-10.9	-1.9	
0.511630	0.000006	-19.5	0.1	-18.2	0.282440	0.000005	-12.2	0.2	-11.1	-2.1	

Analysed in the clay fraction																				
Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm ⁵	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Hf (ppm)	Zr (ppm)	
959049R1w100 102	871.21	66.2	Claystone																	
959 495 1w 49 51	873.7	66.4	Claystone																	
959049R4W60 62	875.31	66.5	Claystone	33	85	7	27	5	1	4	1	3	1	2	1	2	0	2	75	
959049R5W60 62	876.81	66.6	Claystone																	
959049R6W100 102	878.71	66.7	Claystone																	
959050R1W80 83	880.71	66.8	Claystone																	
959050R2W70 73	882.11	66.9	Claystone																	
959050R3W50 53	883.4	67.0	Claystone																	
959050R4W50 53	884.91	67.1	Claystone	22	44	5	17	3	1	2	0	2	0	1	1	1	0	2	66	
959050R5W70 72	886.61	67.2	Claystone																	
959051R1W50 52	889.71	67.5	Claystone																	
959051R2W90 92	891.61	67.6	Claystone																	
959051R3W70 73	892.9	67.7	Claystone	19	37	4	15	3	1	2	0	2	0	1	1	1	0	2	34	
959051R4W60 62	894.31	67.8	Claystone																	
959051R5W100 102	896.2	67.9	Claystone																	
959051R6W60 62	897.31	68.0	Claystone																	
959051R11W112 112	899.9	68.2	Claystone																	
959052R3W70 72	902.51	68.3	Claystone																	
959053R2W100 102	909.81	68.8	Claystone																	
959053R4W20 22	912	69.0	Claystone																	
959053R3W40 43	913.71	69.1	Claystone	18	30	4	14	3	1	2	0	2	0	1	1	1	0	1	28	
959053R6W80 82	915.61	69.2	Claystone																	
959053R8W37 39	918.18	69.4	Claystone																	
959054R11W120 122	919.41	69.5	Claystone																	
959054R3W40 42	921.51	69.6	Claystone																	
959055R2W80 82	928.84	70.1	Claystone																	
959055R3W120 122	930.79	70.9	Claystone																	
959055R3W40 42	932.84	70.4	Claystone																	
959055R6W100 102	935.06	70.6	Claystone																	
959055R7W130 132	936.86	70.7	Claystone																	
959055R11W132 132	937.71	70.7	Claystone																	
959056R2W50 52	939.41	70.9	Claystone																	
959056R3W100 103	941.41	71.0	Claystone	12	26	2	8	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	27	
959056R5W70 73	944.11	71.2	Claystone																	
959056R7W20 22	946.61	71.4	Claystone																	
959057R2W20 22	948.81	71.5	Claystone																	
959057R4W70 72	952.31	71.7	Claystone																	
959058R11W80 83	957.61	72.2	Claystone																	
959058R2W30 33	958.61	72.4	Claystone	14	30	3	9	2	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	24	
959058R3W40 42	959.51	72.5	Claystone																	
959058R4W68 70	961.29	72.8	Claystone																	
959059R11W80 82	967.21	73.8	Claystone																	
959059R2W30 33	968.31	74.0	Claystone																	
959059R3W40 42	969.91	74.3	Claystone	8	16	1	5	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	31	
959059R4W70 73	971.71	74.8	Claystone																	
959059R5W30 32	972.9	74.8	Claystone	7	14	1	5	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	66	
959060R1W90 92	977.01	75.5	Claystone																	
959060R2W80 82	978.41	75.7	Claystone																	
959060R3W90 93	980.01	76.0	Claystone	9	22	2	7	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	86	
959060R4W30 32	980.91	76.1	Claystone																	
959060R5W30 32	982.41	76.4	Claystone																	
959061R1W70 72	986.51	77.1	Claystone																	
959061R2W18 20	987.5	77.3	Claystone																	
959061R2W120 122	988.51	77.4	Claystone	6	9	1	4	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	82	
959061R3W100 102	989.81	77.7	Claystone																	
959061R4W56 58	990.89	77.9	Claystone																	
959062R1W10 12	995.51	78.6	Claystone																	
959062R1W130 132	996.61	78.8	Claystone																	
959062R2W50 52	997.41	79.0	Claystone	4	6	1	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	87	
959062R3W22 24	998.63	79.2	Claystone																	
959062R3W128 130	999.69	79.3	Claystone																	
959063R1W81 83	1005.82	80.4	Claystone																	
959063R2W72 75	1007.23	80.6	Claystone	3	5	1	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	125	
959063R3W29 31	1008.3	80.8	Claystone																	
959063R4W50 52	1010.01	81.1	Claystone																	
959063R5W58 61	1011.59	81.4	Claystone	9	11	1	4	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	1	58	
959063R6W82 84	1013.31	81.7	Claystone																	
959064R1W34 36	1015.05	81.9	Claystone																	
959064R1W110 113	1015.81	82.1	Claystone	14	20	2	8	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	49	
959064R2W119 121	1017.4	82.3	Claystone																	
959064R3W99 101	1018.7	82.4	Claystone																	
959064R4W70 73	1019.91	82.8	Claystone	14	21	2	8	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	40	
959064R5W20 22	1020.91	82.9	Claystone																	
959064R5W120 122	1022.01	83.1	Claystone																	
959065R1W70 73	1024.81	83.6	Claystone	8	10	1	4	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	2	24	
959065R2W50 52	1026.11	84.4	Claystone	9	15	2	6	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	2	26	
959065R3W60 62	1027.71	85.4	Claystone																	
959065R3W34 36	1030.41	86.6	Claystone	30	48	6	22	4	1	4	1	3	1	2	1	2	0	2	29	
959065R6W63 66	1032.24	86.8	Claystone	26	42	5	20	4	1	3	1	3	1	2	1	2	0	2	29	
959065R7W19 21	1033.3	87.0	Claystone																	
959066R1W70 72	1034.81	87.1	Mixed lithology																	
959066R2W50 53	1035.71	87.3	Mixed lithology	28	41	5	19	3	1	3	1	3	1	2	1	2	0	2	40	
959066R3W109 111	1037.81	87.6	Mixed lithology	33	49	6	24	4	1	4	1	4	1	3	1	2	0	2	75	
959066R4W130 133	1039.51	87.8	Mixed lithology																	
959066R6W90 93	1041.51	88.1	Mixed lithology	31	47	7	25	5	1	4	1	3	1	2	1	2	0	2	78	
959066R7W10 12.5	1042.81	89.0	Mixed lithology																	
959067R1W15 18	1043.46	89.3	Mixed lithology	47	85	9	31	4	1	2	0	2	1	2	1	2	0	3	83	
959067R1W70 73	1044.01	89.5	Mixed lithology																	
959067R2W13 16	1044.94	89.8	Mixed lithology																	
959067R2W50 53	1045.31	89.9	Mixed lithology	50	90	9	32	5	1	3	0	2	1	2	1	2	0	4	108	
959067R2W113 115	1045.94	90.1	Mixed lithology																	

Sample	Depth (m)	Age ¹	Lithology
959D49R1w100 102	871.21	66.2	Claystone
959 D49 r3w 49 51	873.7	66.4	Claystone
959D49R4W60 62	875.31	66.5	Claystone
959D49R5W60 62	876.81	66.6	Claystone
959D49R6W100 102	878.71	66.7	Claystone
959D50R1w80 83	880.71	66.8	Claystone
959D50R2W70 73	882.11	66.9	Claystone
959D50R3W50 53	883.4	67.0	Claystone
959D50R4W50 53	884.91	67.1	Claystone
959D50R5W70 72	886.61	67.2	Claystone
959D51R1W50 52	889.71	67.5	Claystone
959D51R2w90 92	891.61	67.6	Claystone
959D51R3W70 73	892.9	67.7	Claystone
959D51R4W60 62	894.31	67.8	Claystone
959D51R5w100 102	896.2	67.9	Claystone
959D51R6W60 62	897.31	68.0	Claystone
959D52R1W110 112	899.9	68.2	Claystone
959D52R3W70 72	902.51	68.3	Claystone
959D53R2W100 102	909.81	68.8	Claystone
959D53R4W20 22	912	69.0	Claystone
959D53R5W40 43	913.71	69.1	Claystone
959D53R6W80 82	915.61	69.2	Claystone
959D53R8W17 39	918.38	69.4	Claystone
959D54R1W130 132	919.41	69.5	Claystone
959D54R3W40 42	921.51	69.6	Claystone
959D55R2W80 82	928.86	70.1	Claystone
959D55R3W120 122	930.76	70.3	Claystone
959D55R4W40 42	932.86	70.4	Claystone
959D55R6w100 102	935.06	70.6	Claystone
959D55R7W130 132	936.86	70.7	Claystone
959D56R1W30 32	937.71	70.7	Claystone
959D56R2W50 52	939.41	70.9	Claystone
959D56R3W100 103	941.41	71.0	Claystone
959D56R5W70 73	944.11	71.1	Claystone
959D56R7W20 22	946.61	71.4	Claystone
959D57R2W20 22	948.81	71.5	Claystone
959D57R4W70 72	952.31	71.7	Claystone
959D58R1W80 83	957.61	72.2	Claystone
959D58R2W30 33	958.61	72.4	Claystone
959D58R3W40 42	959.51	72.5	Claystone
959D58R4W68 70	961.29	72.8	Claystone
959D59R1W80 82	967.31	73.8	Claystone
959D59R2w30 33	968.31	74.0	Claystone
959D59R3W40 42	969.91	74.3	Claystone
959D59R4W70 73	971.71	74.6	Claystone
959D59R5W30 32	972.8	74.8	Claystone
959D60R1W90 92	977.01	75.5	Claystone
959D60R2W80 82	978.41	75.7	Claystone
959D60R3W90 93	980.01	76.0	Claystone
959D60R4w30 32	980.91	76.1	Claystone
959D60R5W20 22	982.41	76.4	Claystone
959D61R1W70 72	986.51	77.1	Claystone
959D61R2W18 20	987.5	77.3	Claystone
959D61R2W120 122	988.51	77.4	Claystone
959D61R3W100 102	989.81	77.7	Claystone
959D61R4W58 58	990.87	77.8	Claystone
959D62R1W12 12	995.51	78.6	Claystone
959D62R1W130 132	996.61	78.8	Claystone
959D62R2W50 52	997.41	79.0	Claystone
959D62R3W22 24	998.63	79.2	Claystone
959D62R3W128 130	999.69	79.3	Claystone
959D63R1W81 83	1005.82	80.4	Claystone
959D63R2W75 75	1007.23	80.6	Claystone
959D63R3W29 31	1008.3	80.8	Claystone
959D63R4w50 52	1010.01	81.1	Claystone
959D63R5W58 61	1011.59	81.4	Claystone
959D63R6w82 84	1013.31	81.7	Claystone
959D64R1W30 36	1015.05	81.9	Claystone
959D64R1W110 113	1015.81	82.1	Claystone
959D64R2W119 121	1017.4	82.3	Claystone
959D64R3W99 101	1018.7	82.6	Claystone
959D64R4W70 73	1019.91	82.8	Claystone
959D64R5W20 22	1020.91	82.9	Claystone
959D64R5w130 132	1022.01	83.1	Claystone
959D65R1W70 73	1024.81	83.6	Claystone
959D65R2W50 52	1026.11	84.4	Claystone
959D65R3W60-62	1027.71	85.6	Claystone
959D65R5W34 36	1030.41	86.6	Claystone
959D65R6W56 56	1032.24	86.8	Claystone
959D65R7W19 21	1033.3	87.0	Claystone
959D66R1W70 72	1034.41	87.1	Mixed lithology
959D66R2W50 53	1035.71	87.3	Mixed lithology
959D66R3W109 111	1037.81	87.6	Mixed lithology
959D66R4W130 133	1039.51	87.8	Mixed lithology
959D66R6W30 33	1041.51	88.1	Mixed lithology
959D66R7W10 12.5	1042.81	89.0	Mixed lithology
959D67R1W15 18	1043.46	89.3	Mixed lithology
959D67R1W70 73	1044.01	89.5	Mixed lithology
959D67R2w13 16	1044.94	89.8	Mixed lithology
959D67R2W50 53	1045.31	89.9	Mixed lithology
959D67R2W113 115	1045.94	90.1	Mixed lithology

Analysed in the Bulk sediment														
% Al ₂ O ₃	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% MnO	% MgO	% CaO	%P ₂ O ₅	%Cr ₂ O ₃	%NiO	LOI	CIA ⁶	
19	1	1	1	57	4	0	1	0	0	0	0	15	79	
16	1	1	1	65	3	0	1	0	0	0	0	12	78	
15	1	1	1	65	3	0	1	0	0	0	0	12	77	
12	1	1	0	67	4	0	1	0	0	0	0	12	74	
8	1	1	0	73	3	0	1	0	0	0	0	12	68	
9	1	1	0	67	5	0	2	0	0	0	0	15	67	
6	1	1	0	76	3	0	1	0	0	0	0	11	63	
6	1	1	0	79	2	0	1	0	0	0	0	10	64	
7	1	1	0	78	3	0	1	0	0	0	0	9	64	
5	1	1	0	84	2	0	1	1	0	0	0	6	60	
5	1	1	0	71	2	0	3	4	0	0	0	11	63	
4	1	1	0	67	2	0	4	6	0	0	0	13	60	
4	1	1	0	79	4	0	1	0	0	0	0	10	61	
6	1	1	0	74	4	0	1	0	0	0	0	12	64	
7	1	2	0	75	4	0	1	0	0	0	0	10	62	
4	0	1	0	28	3	0	12	20	0	0	0	30	64	
8	1	2	0	42	4	0	8	12	0	0	0	21	64	
11	1	2	0	50	5	0	2	8	0	0	0	18	66	
10	1	2	0	45	5	0	2	10	0	0	0	22	65	
10	1	1	0	41	4	0	2	14	0	0	0	23	66	
12	1	2	1	48	4	0	2	6	1	0	0	19	66	
10	1	2	0	35	3	0	2	10	0	0	0	33	66	
7	1	1	0	37	2	0	8	18	0	0	0	24	62	
4	1	1	0	29	2	0	11	21	0	0	0	29	62	

Annexe 6 : compilation des sources de Nd du site 959.

Geological Domain	Formation	Lithology/Average/Standard Deviation (ST.DEV.S)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Error	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$\epsilon_{\text{Nd}}(0)$	$\epsilon_{\text{Nd}}(83)$	References
		Average	0.512834	0.000024	0.203005			4.0	3.9	
		ST.DEV.S	0.000471	0.000006	0.034459			9.2	8.9	
Leo-Miann Shield	Bouroum	Basalts	0.51292	0.000025	0.2057	6.45	2.18	5.7	5.6	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum	Basalts	0.512447	0.000026	0.1721	6.06	1.714	-3.6	-3.3	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum	Basalts	0.512931	0.000028	0.2094	4.12	1.418	5.9	5.7	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum	Basalts	0.512408	0.000025	0.1706	9.2	2.58	-4.3	-4.1	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512789	0.000025	0.1981	8.2	2.67	3.1	3.1	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512793	0.000019	0.1961	7.88	2.54	3.2	3.2	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512749	0.000026	0.193	8.48	2.69	2.3	2.4	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512617	0.000025	0.1886	5.84	1.806	-0.3	-0.2	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512734	0.000027	0.1929	9.37	2.97	2.0	2.1	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512774	0.000025	0.1957	5.72	1.843	2.8	2.8	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512802	0.000025	0.1962	6.17	1.999	3.4	3.4	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512775	0.000018	0.1983	8.13	2.65	2.8	2.8	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512793	0.000025	0.1976	2.91	2.91	3.2	3.2	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512786	0.000023	0.1962	9.55	3.08	3.0	3.1	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512628	0.000025	0.1849	34.7	10.55	0.0	0.1	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512735	0.000019	0.1938	12.97	4.13	2.0	2.1	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512728	0.000027	0.1926	15.45	4.89	1.9	2.0	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512556	0.00002	0.1761	36	10.43	-1.4	-1.2	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512595	0.000024	0.1839	33.3	10.05	-0.7	-0.5	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum I	Basalts	0.512515	0.000026	0.1783	36.4	10.66	-2.2	-2.0	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.512881	0.000024	0.3073	6.4	2.18	4.9	4.8	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.512891	0.000045	0.2059	2.66	0.899	5.1	5.0	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.513385	0.000026	0.2681	4.72	2.08	23.8	23.1	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.513768	0.000014	0.2706	3.26	1.45	22.2	21.4	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.513667	0.00002	0.2561	4.87	2.05	20.2	19.6	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.513809	0.000034	0.2691	3.03	1.336	23.0	22.3	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.51399	0.000027	0.2861	1.679	0.788	26.5	25.6	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.513492	0.000025	0.245	8.12	3.27	16.8	16.3	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Bouroum II	Basalts	0.513829	0.000025	0.2723	3.33	1.497	23.4	22.6	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Yalogo	Basalts	0.513621	0.000028	0.2535	1.357	0.525	19.3	18.9	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Mako	Basalts	0.512915	0.000022	0.2061	4.99	1.699	5.6	5.5	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Mako	Basalts	0.512909	0.000025	0.2072	6.02	2.05	5.4	5.3	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Mako	Basalts	0.51296	0.000027	0.2061	5.64	1.909	6.4	6.3	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Mako	Basalts	0.512963	0.000024	0.2059	6	2.03	6.5	6.4	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Mako	Basalts	0.512946	0.000033	0.2058	5.53	1.87	6.2	6.1	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Mako	Basalts	0.512912	0.000024	0.2093	5.64	1.939	5.5	5.4	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Mako	Basalts	0.512693	0.000025	0.1887	6.45	2	1.2	1.3	Abouchami et al. 1990
Leo-Miann Shield	Mako	Basalts	0.512912	0.000027	0.205	5.52	1.861	5.5	5.4	Abouchami et al. 1990

Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.513007	0.000025	0.2083	4.09	1.404	7.4	7.2 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.51293	0.000025	0.2135	5.3	1.865	5.9	5.7 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.512756	0.000038	0.1928	4.91	1.556	2.5	2.5 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.512693	0.000028	0.1867	7.3	2.24	1.2	1.3 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.51258	0.000026	0.1825	9.44	2.83	-1.0	-0.8 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.5128777	0.000023	0.2052	6.05	2.04	4.8	4.7 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.512915	0.000029	0.2084	8	2.74	5.6	5.4 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.512819	0.000026	0.1923	11.23	3.55	3.7	3.7 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.51286	0.00003	0.1949	9.46	3.03	4.5	4.5 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Mako	Basalts	0.512766	0.000026	0.1955	8.28	2.66	2.7	2.7 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.512834	0.000029	0.1992	6.69	2.19	4.0	4.0 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.512879	0.000006	0.2033	5.18	1.731	4.9	4.8 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.512785	0.000022	0.1986	6.74	2.2	3.0	3.0 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.512891	0.000027	0.2045	4.73	1.593	5.1	5.0 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.512775	0.00002	0.1987	7.32	2.39	2.8	2.8 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.512886	0.000024	0.2025	5.47	1.822	5.0	4.9 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.51286	0.000028	0.2007	5.64	1.864	4.5	4.4 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.512962	0.000033	0.2128	4.49	1.57	6.5	6.3 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Yaouré	Basalts	0.512056	0.000029	0.2125	2.09	0.736	-11.2	-11.4 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Toumodi	Basalts	0.51137	0.000023	0.1033	58.6	9.96	-24.6	-23.6 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Toumodi	Basalts	0.511381	0.000024	0.1047	58.4	10.04	-24.4	-23.4 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	High Comoé	Basalts	0.512748	0.000023	0.192	14.45	4.56	2.3	2.4 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	High Comoé	Basalts	0.512758	0.000018	0.1913	13.87	4.36	2.5	2.6 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Liptako	Basalts	0.511868	0.000011	0.1369	23.29	5.24	-14.9	-14.2 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Liptako	Basalts	0.513072	0.000014	0.2208	4.96	1.8	8.6	8.4 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Liptako	Basalts	0.512395	0.000015	0.1726	7.19	2.04	-4.6	-4.3 Abouchami et al. 1990
Leo-Mann Shield	Liptako	Basalts	0.512391	0.000011	0.1726	7.19	2.04	-4.7	-4.4 Abouchami et al. 1990
		Average	0.512254	0.000029	0.174864			-7.3	-6.9
		ST.DEV.S	0.000445	0.000007	0.022513			8.8	8.4
Dabakalian	Bouroum	metarhyolite	0.511719	0.000027	0.1177	27.90	5.40	-17.8	-16.9 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Bouroum	metarhyolite	0.511742	0.000037	0.1247	23.86	4.89	-17.3	-16.6 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Bamga	leptynite	0.511812	0.000037	0.1333	22.45	4.92	-16.0	-15.3 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Bamga	quartzite	0.512071	0.000027	0.1460	34.59	8.30	-10.9	-10.4 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Bamga	amphiblogneiss	0.511334	0.000027	0.0990	68.64	11.16	-25.3	-24.3 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Bamga	amphiblogneiss	0.511649	0.000025	0.1191	37.49	7.33	-19.1	-18.3 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Bamga	gneiss	0.512414	0.000031	0.171	16.48	4.63	-4.2	-3.9 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Yalogo	leptynite	0.512343	0.000026	0.1697	36.7	10.22	-5.6	-5.3 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Yalogo	leptynite	0.512453	0.00003	0.1714	28.97	8.16	-3.5	-3.2 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Yalogo	leptynite	0.51249	0.00003	0.171	30.27	8.51	-2.7	-2.5 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Yalogo	leptynite	0.512345	0.000028	0.1687	34.15	9.47	-5.6	-5.3 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Yalogo	leptynite	0.512651	0.000043	0.188	26.29	8.14	0.4	0.5 Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Yalogo	leptynite	0.512829	0.000023	0.2023	19.62	6.52	3.9	3.8 Gasquet et al. 2003

Dabakalian	Yalogo	leptynite	0.51249	0.000029	0.184	25.75	7.79	-2.7	-2.6	Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Yalogo	gneiss	0.512708	0.000029	0.1915	7.94	2.5	1.5	1.6	Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Yalogo	gneiss	0.512647	0.000029	0.1898	13.56	4.32	0.3	0.4	Gasquet et al. 2003
Dabakalian	Ivory Coast	gneiss	0.512627	0.000011	0.1161	17.34	3.31	-0.1	0.8	Gasquet et al. 2003
		Average	0.511790	0.000020	0.125226			-16.4	-15.6	
		ST.DEV.S	0.000391	0.000007	0.026956			7.6	7.4	
Birimian Terranes	Mako	pelite	0.512028	0.00002	0.1375	30.07	6.8	-11.7	-11.1	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Mako	pelite	0.51294	0.000025	0.2081	5.01	1.71	6.0	5.9	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Mako	schist	0.511681	0.000025	0.1209	19.02	3.78	-18.5	-17.7	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Mako	schist	0.511774	0.000016	0.1233	18.62	3.77	-16.7	-15.9	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	sandstone	0.511576	0.000025	0.1081	25.89	4.6	-20.6	-19.6	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	quartzite	0.511473	0.000023	0.1043	25.47	4.37	-22.6	-21.6	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	schist	0.511485	0.000026	0.1047	24.57	4.23	-22.3	-21.4	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	sandstone	0.511582	0.000026	0.1072	31.37	5.53	-20.4	-19.5	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	sandstone	0.511652	0.000025	0.1013	22.91	3.18	-19.1	-17.9	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Ouahigouya	argilo-schist	0.511622	0.000028	0.1017	58.44	9.77	-19.7	-18.7	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Ouahigouya	argilo-schist	0.511643	0.000025	0.1062	93.98	16.4	-19.3	-18.3	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Ouahigouya	argilo sandstone	0.51186	0.000028	0.1327	3.55	0.77	-15.0	-14.3	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Liptako	metasilite	0.512172	0.000019	0.1368	10.03	2.26	-8.9	-8.3	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Liptako	phyllade	0.511856	0.000008	0.1249	13.4	2.75	-15.1	-14.3	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Liptako	schist	0.511698	0.000019	0.1276	14.64	3.07	-18.2	-17.5	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Yaoure		0.512552	0.00001	0.1742	4.88	1.4	-1.5	-1.3	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Yaoure		0.512653	0.00001	0.1884	5.9	1.83	0.4	0.5	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Yaoure	black shale	0.511751	0.000005	0.1272	18.63	3.9	-17.1	-16.4	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Yaoure	black shale	0.511627	0.000026	0.1247	10.65	2.18	-19.6	-18.8	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Yaoure	black shale	0.512139	0.000021	0.1476	29.18	7.08	-9.6	-9.1	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Boundiali	conglomerat	0.511412	0.000015	0.1052	20.65	3.57	-23.8	-22.8	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Comoe	greywacke	0.51148	0.000029	0.1063	25.81	4.51	-22.4	-21.5	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Comoe	greywacke	0.511579	0.000021	0.1143	18.53	3.48	-20.5	-19.6	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Comoe	greywacke	0.51162	0.000015	0.1184	27.34	5.32	-19.7	-18.9	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Comoe	greywacke	0.511429	0.000014	0.1037	23.59	4.02	-23.4	-22.4	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Siguiriri	pelite	0.511425	0.000014	0.1057	21.6	3.75	-23.5	-22.5	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Siguiriri	pelite	0.511632	0.000018	0.1201	5.48	1.082	-19.5	-18.7	Gasquet et al. 2003
		Average	0.511729	0.000024	0.123912			-17.6	-16.8	
		ST.DEV.S	0.000436	0.000005	0.035462			8.5	8.2	
Birimian Terranes	Dalema	andesite	0.511674	0.000026	0.1174	22.02	4.25	-18.6	-17.8	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	andesite	0.51239	0.000027	0.2047	6.83	2.3	-4.7	-4.8	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	rhyodacite	0.511486	0.000024	0.1043	35.72	6.12	-22.3	-21.3	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	rhyodacite	0.511129	0.000031	0.0874	38.3	5.5	-26.1	-25.0	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Dalema	rhyodacite	0.511638	0.000024	0.1184	17.53	3.41	-19.4	-18.5	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Mako	andesite	0.511676	0.000035	0.1155	19.24	3.65	-18.6	-17.8	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Mako		0.512172	0.000024	0.1893	3.89	1.21	1.8	1.8	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Mako	tuff	0.512595	0.000024	0.1697	3.19	0.89	-0.7	-0.4	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Bouroum	andesitic tuf	0.511979	0.000011	0.1461	10.06	2.42	-12.7	-12.2	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Bouroum	lamprophyre	0.511701	0.000026	0.1266	8.62	1.79	-18.1	-17.4	Gasquet et al. 2003
Birimian Terranes	Yaoure	andesite	0.511427	0.000022	0.0994	44.63	7.29	-23.5	-22.4	Gasquet et al. 2003

Birimian Terranes	Liptako	granite	0.511315	0.000025	0.0981	15.64	2.52	-25.7	-24.6	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Liptako		0.511132	0.000019	0.0844	18.6	2.58	-29.2	-28.0	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bouroum	diorite	0.512598	0.000025	0.1849	34.72	10.55	-0.6	-0.5	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bouroum	trondjemite	0.512526	0.00002	0.1761	36.03	10.43	-2.0	-1.8	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bouroum	granophyre	0.512565	0.000024	0.1839	33.26	10.05	-1.3	-1.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bouroum	granite	0.512485	0.000026	0.1783	36.38	10.66	-2.8	-2.6	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Koupela	granite	0.511401	0.000026	0.1068	20.8	3.65	-24.0	-23.0	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Koupela	granite	0.511369	0.000022	0.1034	35.85	6.09	-24.6	-23.6	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Koupela	granite	0.511177	0.000025	0.1295	29.27	6.23	-16.8	-16.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Zorgho	granite	0.511196	0.000025	0.0912	49.48	7.42	-28.0	-26.9	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Zorgho	granite	0.511083	0.000024	0.083	19.59	2.67	-30.2	-29.0	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Zorgho	granite	0.511128	0.000025	0.0822	30.5	4.12	-29.3	-28.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Ouidi	granite	0.511387	0.000029	0.1046	22.47	3.86	-24.2	-23.3	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Nanga-Yarce	granite	0.511284	0.000026	0.0915	13.96	2.1	-26.3	-25.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Nanga-Yarce	granite	0.511379	0.000024	0.1008	66.22	10.97	-24.4	-23.4	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Nanga-Yarce	granite	0.511658	0.000028	0.1264	32.07	6.66	-19.0	-18.2	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Zogore	granite	0.511252	0.00002	0.0902	82.24	12.2	-26.9	-25.8	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Zogore	granite	0.510977	0.000021	0.0678	113.86	12.7	-32.2	-30.9	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bidi	granite	0.511805	0.000029	0.1286	23.44	4.95	-16.1	-15.4	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bidi	granodiorite	0.511388	0.000026	0.1033	24.33	4.13	-24.2	-23.2	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Ferke	granite	0.511439	0.000025	0.1062	15.68	2.74	-23.2	-22.3	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Ferke	granite	0.511931	0.00003	0.141	12.95	3	-13.6	-13.0	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Ferke	granite	0.511413	0.000025	0.1051	8.95	1.55	-23.7	-22.8	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Ferke	granite	0.511581	0.000022	0.1169	26.45	5.08	-20.5	-19.6	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bouake	granite	0.511161	0.000026	0.196	5.4	1.06	-19.9	-19.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bouake	granite	0.511406	0.000024	0.1005	21.66	3.58	-23.9	-22.9	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Boundiali	granite	0.511739	0.000036	0.1267	28.32	5.9	-17.4	-16.6	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bondoukou	enclave	0.511725	0.000025	0.1195	46.32	9.1	-17.7	-16.8	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bondoukou	enclave	0.511438	0.000026	0.1044	179.39	30.79	-23.3	-22.3	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bondoukou	enclave	0.511167	0.000024	0.1194	31.13	6.11	-18.7	-17.9	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bondoukou	granodiorite	0.511551	0.000028	0.1109	11.3	2.06	-21.0	-20.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bondoukou	granodiorite	0.511115	0.000028	0.0846	2.64	0.37	-29.6	-28.4	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Bondoukou	granodiorite	0.511428	0.000025	0.1027	17.62	2.97	-23.4	-22.5	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Yaoure	granite	0.511485	0.00001	0.1064	18.75	3.28	-22.3	-21.4	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Yaoure	granite	0.511415	0.000013	0.0996	26.22	4.29	-23.7	-22.7	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Yaoure	granite	0.511416	0.00002	0.1014	13.41	2.23	-23.7	-22.7	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Yaoure	monzogranite	0.511349	0.000024	0.1157	67.7	12.89	-25.0	-24.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Kerouane	gneiss	0.511382	0.000022	0.1059	27.29	4.75	-24.3	-23.4	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Kerouane	granite	0.511133	0.000025	0.0938	50.84	7.84	-29.2	-28.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Kankan	granite	0.510968	0.000021	0.0747	29.31	3.6	-32.4	-31.1	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Kankan	granodiorite	0.5111058	0.00006	0.0799	18.25	2.4	-29.7	-28.5	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Kankan	enclave	0.511377	0.00002	0.1013	5.34	0.89	-24.4	-23.4	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Degrad		0.511269							
Birimian Terranes	Roche	tonalite		0.000025	0.0938	36.9	5.69	-26.5	-25.5	Boher et al.1992
Birimian Terranes	Degrad		0.511281							
Birimian Terranes	Roche	tonalite		0.00031	0.0917	31.46	4.74	-26.3	-25.2	Boher et al.1992

Birimian Terranes	Degrad Roche	tonalite	0.511235	0.000031	0.094	33.2	5.13	-27.2	-26.1 Boher et al.1992
Birimian Terranes	Degrad Roche	tonalite	0.511262	0.000025	0.0935	31.31	4.81	-26.7	-25.6 Boher et al.1992

Agbassoumondé, Y., Ménot, R.-P., Nudé, P.M. 2013. Geochemistry and Sm-Nd isotopic composition of the Agou Igneous Complex (AIC) from the Pan-African orogen in southern Togo, West Africa: Geotectonic implications. *Journal of African Earth Sciences* 95, 17, 605-17.629.

Abochami, W., Boher, M., Michard, A., Albarede, F. 1990. A Major 2.1 Ga Event of Mafic Magmatism in West Africa: An Early Stage of Crustal Accretion. *Journal of Geophysical Research* 95, 17, 605-17.629.

Anani, C., Asiedu, D., Manu, J., Nudé, P., Kutu, J., Asamoah Sakyi, P. 2012. Preserved Sm-Nd Isotopic Composition as Useful Provenance Indicators in Neoproterozoic Sandstones in the Voltaian Basin, Ghana. *International Journal of Earth Sciences* 156, 1-2, 103-114.

Bernard-Griffiths, J., Peucat, J.J., Ménot, R.P. 1991. Isotopic (Rb-Sr, U-Pb and Sm-Nd) and trace element geochemistry of eclogites from the pan-African Belt: A case study of REE fractionation during high-grade metamorphism. *Lithos* 24, 1-2, 103-114.

Boher, M., Abouchami, W., Michard, A., Albarede, F., Arndt, N.T. 1992. Crustal Growth in West Africa at 2.1 Ga. *Journal of Geophysical Research* 97, 345-369.

Doumbia, S., Pouclet, A., Kouamelan, A., Peucat, J.J., Vidal, M., Delor, C. 1998. Petrogenesis of juvenile-type Birimian (Paleoproterozoic) granitoids in Central Côte-d'Ivoire, West Africa: geochemistry and geochronology. *Precambrian Research* 88, 1-2, 103-114.

Gasquet, D., Barbey, P., Adou, M., Paquette, J.P. 2003. Structure, Sr-Nd isotope geochemistry and zircon U-Pb geochronology of the granitoids of the Dabakala area (Côte d'Ivoire): evidence for a 2.3 Ga crustal growth event in the Fouta Djallon. *Precambrian Research* 116, 1-2, 103-114.

Kalsbeek, F., Frei, D. 2010. Geochemistry of Precambrian sedimentary rocks used to solve stratigraphical problems: An example from the Neoproterozoic Volta basin, Ghana. *Precambrian Research* 176, 65-76.

Kalsbeek, F., Affaton, P., Ekwueme, B., Thrane, K. 2012. Geochronology of granitoid and metasedimentary rocks from Togo and Benin. *Precambrian Research* 196-197, 218-233. West Africa: Comparisons with NE Brazil.

Kalsbeek, F., Frei, D. 2020. Enigmatic 1146 ± 4 Ma old granite in the southeastern rim of the West African craton, now part of the Dahomeyan orogenic belt in Ghana. *Journal of African Earth Sciences* 167, 103814.

Kouamelan, A.N. 1996. Géochronologie et Géochimie des Formations Archéennes et Protérozoïques de la Dorsale de Man en Côte d'Ivoire. Implications pour la Transition Archéen-Protérozoïque. Thèse, Université de Rennes 1.

Roddaz, M., Debat, P., Nikiéma, S. 2007. Geochemistry of Upper Birimian sediments (major and trace elements and Nd-Sr isotopes) and implications for weathering and tectonic setting of the Late Paleoproterozoic crust. *Precambrian Research* 156, 1-2, 103-114.

Tapsoba, B., Lo, C.H.L., Jahn, C.H., Chung, S.L., Wennmenga, U., Uzuka, Y. 2013. Chemical and Sr-Nd isotopic compositions and zircon U-Pb ages of the Birimian granitoids from NE Burkina Faso, West African Craton: Implications on tectonic evolution. *Precambrian Research* 227, 1-2, 103-114.

Taylor, P.N., Moorbath, S., Leube, A., Hirdes, W. 1992. Early Proterozoic crustal evolution in the Birimian of Ghana: constraints from geochronology and isotope geochemistry. *Precambrian Research* 56, 97-111.

granitoides -23.2 Nd -19.2
 volta... -17.7 -12.9
 basiques -9.5 6.7

Geological Domain	Formation	Average/Standard Deviation	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Error	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	Nd (ppm)	Sm (ppm)	εNd(0)	εNd(83)	References
		Average	#DIV/0!	#DIV/0!	0.104167			-24.2	-23.2	
		ST.DEV.S	#DIV/0!	#DIV/0!	0.016129			5.5	5.3	
Birimian Terranes	Upper West Ghana	Granitoids	0.511333		0.0961	14.861	2.362	-25.3	-24.2	-24.2 Taylor et al 1992
Birimian Terranes		Granitoids	0.511058		0.0777	22.403	2.879	-30.7	-29.4	Taylor et al 1992
Birimian Terranes		Granitoids	0.511353		0.0969	33.893	5.434	-24.9	-23.9	Taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kumasi	Granitoids	0.511575		0.1124	13.029	2.423	-20.6	-19.7	Taylor et al 1992
Birimian Terranes	Cape Coast	Granitoids	0.511597		0.1133	18.898	3.542	-20.2	-19.3	Taylor et al 1992
Birimian Terranes		Granitoids	0.511545		0.1128	21.606	4.032	-21.2	-20.3	Taylor et al 1992
Birimian Terranes		Granitoids	0.511049		0.0811	41.084	5.512	-30.8	-29.6	Taylor et al 1992
Birimian Terranes	Dixcove	Granitoids	0.511675		0.122	15.872	3.204	-18.6	-17.9	Taylor et al 1992
Birimian Terranes		Granitoids	0.51153		0.1095	33.084	5.995	-21.5	-20.5	Taylor et al 1992
Birimian Terranes		Granitoids	0.511848		0.1332	9.954	2.1	-15.3	-14.5	Taylor et al 1992
Birimian Terranes	Winneba	Granitoids	0.511029		0.0956	30.541	4.829	-31.2	-30.2	Taylor et al 1992
Birimian Terranes		Granitoids	0.511081		0.0994	17.577	2.892	-30.2	-29.2	Taylor et al 1992
		Average	0.511651	0.000006	1.367250			-19.1	-19.9	
		ST.DEV.S	0.000292	0.000001	3.537120			5.7	5.5	
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area Pluton	Sodic calc-alkaline granitoid	0.511523	0.000006	0.108	19.57	3.51	-21.6	-20.7	Doumbia et al. 1998
Birimian Terranes	Fronan 1	Sodic calc-alkaline granitoid	0.511712	0.000006	10.121	23.49	4.69	-17.9	-17.1	Doumbia et al. 1998
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area Pluton	Sodic calc-alkaline granitoid	0.511597	0.000006	0.114	19.41	3.66	-20.2	-19.3	Doumbia et al. 1998
Birimian Terranes	Fronan complex	Sodic calc-alkaline granitoid	0.511759	0.000005	0.127	23	4.82	-17.0	-16.3	Doumbia et al. 1998
Birimian Terranes	Tafolo 1	Sedimentary basin	0.511435	0.000005	0.102	22.47	3.79	-23.3	-22.3	Doumbia et al. 1998
Birimian Terranes	KT45A	Sodic calc-alkaline granitoid	0.511279	0.000006	0.087	59.17	8.56	-26.4	-25.2	Doumbia et al. 1998
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area Pluton	Peraluminous granitoid - Le	0.512266	0.000005	0.164	16.84	4.57	-7.1	-6.8	Doumbia et al. 1998
Birimian Terranes	Ferkessedougou	Potassic calc-alkaline granitoid - pyroxene-bearing granite	0.511637	0.000006	0.115	18.27	3.47	-19.4	-18.5	Doumbia et al. 1998
Birimian Terranes	Minabo	Average	0.511604	#DIV/0!	0.113938			-20.0	-19.2	
Birimian Terranes		ST.DEV.S	0.000018	#DIV/0!	0.004558			0.3	0.4	
Birimian Terranes	Birimian	Metasediments	0.511627		0.1069	25.944	4.588	-19.6	-18.6	Taylor et al 1992
Birimian Terranes	Birimian	Metasediments	0.511585		0.1154	17.801	3.399	-20.4	-19.5	Taylor et al 1992
Birimian Terranes	Birimian	Metasediments	0.511585		0.1179	22.295	4.348	-20.4	-19.6	Taylor et al 1992
Birimian Terranes	Birimian	Metasediments	0.511626		0.118	15.49	3.023	-19.6	-18.8	Taylor et al 1992

Birimian Terranes	Birimian	Metasediments	0.511610		#DIV/0!	0.167440	0.1165	21.05	4.058	-19.9	-19.1 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Birimian	Metasediments	0.511600			0.1178	0.1178	26.831	5.23	-20.1	-19.3 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Birimian	Metasediments	0.511586			0.1089	0.1089	26.823	4.833	-20.4	-19.4 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Birimian	Metasediments	0.511612			0.1101	0.1101	33.399	6.081	-19.9	-19.0 taylor et al 1992
		Average	0.512415	#DIV/0!	0.167440	-4.2	8.1	-3.9			
		ST.DEV.S	0.000418	#DIV/0!	0.033397	8.1	7.9				
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512182			0.13	0.13	9.206	2.483	-8.7	-8.4 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.511942			0.1414	0.1414	11.185	2.615	-13.4	-12.8 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512785			0.1994	0.1994	5.379	1.775	3.0	3.0 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512594			0.1885	0.1885	5.169	1.612	-0.7	-0.6 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.511718			0.123	0.123	17.87	3.636	-17.8	-17.0 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512766			0.1968	0.1968	24.469	7.967	2.7	2.6 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512241			0.164	0.164	7.887	2.14	-7.6	-7.3 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512741			0.1953	0.1953	8.483	2.74	2.2	2.2 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.511967			0.1424	0.1424	12.135	2.858	-12.9	-12.4 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512511			0.1843	0.1843	5.499	1.676	-2.3	-2.2 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512829			0.2035	0.2035	6.489	2.184	3.9	3.8 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512816			0.1998	0.1998	8.641	2.856	3.6	3.6 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Kibi-Winneba, Sefwi and Bole-Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512777			0.1995	0.1995	7.783	2.568	2.9	2.8 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.511696			0.1228	0.1228	15.974	3.246	-18.2	-17.4 taylor et al 1992
Birimian Terranes	Navrongo volcanic belts	Metavolcanic rocks	0.512658			0.1209	0.1209	17.188	3.439	0.5	1.3 taylor et al 1992
		Average	0.512117	0.000004	0.148975	-10.0	5.6	-9.5			
		ST.DEV.S	0.000289	0.000002	0.019926	5.6	5.4				
Birimian Terranes	Pissila Birimian Greestone Belt	Pyroxenite	0.512296		0.000001	0.1607	0.1607	6.2	1.64	-6.5	-6.1 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Pissila Birimian Greestone Belt	Amphibolite	0.511854		0.000006	0.1295	0.1295	14	3	-15.1	-14.4 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Pissila Birimian Greestone Belt	Pyroxenite	0.511889		0.000003	0.1349	0.1349	7.2	1.6	-14.5	-13.8 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Pissila Birimian Greestone Belt	Pyroxenite	0.512428		0.000005	0.1708	0.1708	6.8	1.91	-3.9	-3.7 Tapsoba et al. 2013
		Average	0.485592	0.000008	0.111090	-21.1	12.1	-20.4			
		ST.DEV.S	0.112772	0.000007	0.036584	12.1	11.8				

Upper Birimian	Aribina area Djibo greenstone belt	Shales	0.51222	0.00004	29.2	6.52	-8.0	-7.4 Roddaz et al., 2007
Upper Birimian	Aribina area Djibo greenstone belt	Shales	0.512163	0.00001	107	29.5	-9.1	-8.8 Roddaz et al., 2007
Upper Birimian	Aribina area Djibo greenstone belt	Shales	0.512127	0.000009	62.5	16.4	-9.8	-9.4 Roddaz et al., 2007
Upper Birimian	Aribina area Djibo greenstone belt	Shales	0.511968	0.000009	98.3	25.5	-12.9	-12.5 Roddaz et al., 2007
Average		ST.DEV.S	0.511584	0.000004	0.116775	-20.4	-19.6	
ST.DEV.S			0.000157	0.000002	0.011575	3.1	2.9	
Birimian Terranes	Birimian Granitoids	Quartz diorite	0.511574	0.000002	15.4	2.87	-20.6	-19.7 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Birimian Granitoids	Granodiorite	0.51191	0.000006	6.5	1.51	-14.0	-13.5 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Birimian Granitoids	Quartz diorite	0.511513	0.000002	25.1	4.51	-21.8	-20.9 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Birimian Granitoids	Quartz diorite	0.511465	0.000004	12.2	2.25	-22.7	-21.8 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Birimian Granitoids	Granodiorite	0.511452	0.000005	20.3	3.66	-23.0	-22.1 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Birimian Granitoids	Granodiorite	0.51165	0.000002	8.2	1.67	-19.1	-18.3 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Birimian Granitoids	Granodiorite	0.511449	0.000003	16	2.79	-23.0	-22.1 Tapsoba et al. 2013
Birimian Terranes	Birimian Granitoids	Quartz diorite	0.511661	0.000004	6.7	1.38	-18.9	-18.1 Tapsoba et al. 2013
Average		ST.DEV.S	0.511328	0.000006	0.121772	-25.4	-28.3	
ST.DEV.S			0.000719	0.000001	0.040901	14.0	13.7	
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area Pluton	leucogranite	0.512266	0.000005	16.8411	4.57	-7.1	-6.8 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Ferkessedougou	basic granulite	0.513426	0.000005	5.82	2.31	15.5	15.1 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Intermediate granulitic and migmatitic domain	basic granulite	0.513401	0.000005	5.99	2.37	15.0	14.6 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area	biotite granite	0.511759	0.000005	23.0044	4.823	-17.0	-16.3 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area	leucogabbro	0.511712	0.000006	23.4938	4.6939	-17.9	-17.1 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area	métarhyolite	0.511597	0.000006	19.4117	3.6631	-20.2	-19.3 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area - Darako	granodiorite	0.511523	0.000006	19.5728	3.5051	-21.6	-20.7 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	granodioritic massif	pyroxene granite	0.511637	0.000006	18.2678	3.4664	-19.4	-18.5 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area	Arkose	0.511435	0.000005	22.4652	3.7948	-23.3	-22.3 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Katiola Marabadiassa area	biotite granite	0.511279	0.000006	59.1664	8.5615	-26.4	-25.2 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Nassian area	granodiorite	0.511398	0.000008	39.03	6.47	-24.0	-23.0 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Nassian area	granodiorite	0.511321	0.000006	12.99	1.98	-25.5	-24.4 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Northern granulitic domain	tonalitic gneiss	0.51095	0.000005	18.68	3.61	-32.8	-31.9 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Northern granulitic domain	tonalitic gneiss	0.510741	0.000005	19.18	3.26	-36.8	-35.9 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Northern granulitic domain	charnockite	0.510831	0.000006	40.93	7.17	-35.1	-34.1 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Northern granulitic domain	granites	0.510814	0.000004	9.8	1.67	-35.4	-34.4 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Northern granulitic domain	granites	0.51103	0.000004	4.18	0.81	-31.2	-30.4 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Northern granulitic domain	Granodiorite	0.510513	0.000007	68.31	10.15	-41.3	-40.2 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Intermediate granulitic and migmatitic domain	migmatitic gneiss	0.511075	0.000005	30.39	5.96	-30.3	-29.5 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Intermediate granulitic and migmatitic domain	orthogneiss	0.510737	0.000005	52.77	8.87	-36.9	-35.9 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Intermediate granulitic and migmatitic domain	orthogneiss	0.510826	0.000007	41.66	7.24	-35.2	-34.2 Kouamelan 1996

Birimian Terranes	Intermediate granulitic and migmatitic domain	Metasediments	0.1415	10.07	2.36	-23.9	-23.3 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Intermediate granulitic and migmatitic domain	Metasediments	0.1365	10.59	2.39	-24.8	-24.2 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Intermediate granulitic and migmatitic domain	granite	0.0902	28.71	4.29	-42.7	-41.6 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Southern migmatitic gneiss domain	migmatitic gneiss	0.0978	32.85	5.32	-38.2	-37.1 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Southern migmatitic gneiss domain	migmatitic gneiss	0.0992	31.07	5.1	-37.3	-36.3 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Southern migmatitic gneiss domain	charnockitic gneiss	0.0983	17.61	2.86	-36.1	-35.1 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Toulépleu formations	tonalites	0.0989	18.33	3	-23.0	-22.0 Kouamelan 1996
Birimian Terranes	Toulépleu formations	tonalites	0.0979	15.87	2.57	-23.6	-22.6 Kouamelan 1996
Average			0.117889			-21.4	-21.3
ST.DEV.S			0.025861			8.5	8.2
Domaine Baoulé-Moss	Northern domain	gneiss	0.137	10.862	2.462	-15.2	-14.5 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Northern domain	gneiss	0.079	34.122	4.472	-29.3	-28.0 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Northern domain	volcano-sedimentary belt	0.178	5.576	1.638	-7.2	-7.0 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Northern domain	volcano-sedimentary belt	0.139	8.996	2.074	-12.6	-12.0 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Central domain	volcano-sedimentary belt	0.079	16.512	2.149	-34.0	-32.8 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Central domain	gneiss	0.096	20.402	3.245	-28.7	-27.6 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Central domain	gneiss	0.103	14.708	2.496	-24.9	-23.9 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Central domain	gneiss	0.119	9.762	1.914	-20.2	-19.4 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Central domain	leucogranite	0.147	14.764	3.593	-11.2	-10.6 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	leucogranite	0.147	10.275	2.5	-11.4	-10.9 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	leucogranite	0.105	13.44	2.346	-23.9	-23.0 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	issia	0.095	15.83	2.48	-26.4	-25.3 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	soubré	0.107	4.296	0.76	-25.5	-24.5 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	sassandra	0.105	19.24	3.328	-38.5	-37.6 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	sassandra	0.123	23.61	4.81	-18.1	-17.4 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	sassandra	0.138	13.76	3.135	-14.4	-13.8 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	sassandra	0.118	19.6	3.825	-20.2	-19.4 Kouamelan 1996
Domaine Baoulé-Moss	Southern domain	sassandra	0.107	31.21	5.528	-22.6	-21.7 Kouamelan 1996
Average			0.099692			-23.6	-22.5
ST.DEV.S			0.013377			4.1	3.9
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.1065	17.1	3	-26.9	-26.0 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.101	4.1	0.7	-23.1	-22.1 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.1039	10	1.7	-21.3	-20.3 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.0989	73.7	12.1	-22.5	-21.5 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.0818	7.8	1.1	-28.5	-27.3 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.1065	24.9	4.4	-21.3	-20.4 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.0973	24.4	3.9	-24.0	-23.0 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.1168	32.2	6.2	-18.5	-17.6 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.1124	10	1.9	-19.1	-18.3 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.0691	31.1	3.6	-32.4	-31.1 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.1093	13.9	2.5	-20.5	-19.6 Gasquet et al. 2003
Leo Rise	Dabakala area	Granitoids	0.0928	19.9	3.1	-24.5	-23.4 Gasquet et al. 2003

Geological Domain	Formation	ology/Average/Standard Deviation (ST.DE)	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Error	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	Nd (ppm)	Sm (ppm)	ε _{Nd(0)}	ε _{Nd(83)}	References
Average		0.511483	0.000006	0.102103				-22.4	-21.4	
ST.DEV.S		0.000492	0.000003	0.014384				9.6	9.5	
Dahomeyan orogenic belt	Dahomeyan thrust sheets	0.510856	0.000005	0.08067	17.62	2.35		-34.6	-33.4	Kalsbeek et al. 2020
Dahomeyan orogenic belt	Dahomeyan thrust sheets	0.511325	0.00001	0.10707	17.18	3.04		-25.5	-24.5	Kalsbeek et al. 2020
Dahomeyan orogenic belt	Dahomeyan thrust sheets	0.511912	0.000004	0.11108	35.51	6.52		-14.0	-13.1	Kalsbeek et al. 2020
Dahomeyan orogenic belt	Dahomeyan thrust sheets	0.511837	0.000005	0.10959	72.11	13.06		-15.5	-14.6	Kalsbeek et al. 2020
Average		0.512985	0.000023	0.217800				6.9	6.7	
ST.DEV.S		0.000281	0.000003	0.071161				5.5	4.7	
Dahomeyan orogenic belt	Mount Lato	0.512972	0.00002	0.19	10.58	3.32	6.7	6.7	6.7	bernard griffiths et al 1991
Dahomeyan orogenic belt	Mount Lato	0.513685	0.000025	0.397	1.52	1	20.6	18.4	18.4	bernard griffiths et al 1991
Dahomeyan orogenic belt	Mount Lato	0.512959	0.000019	0.1932	11.89	3.8	6.4	6.4	6.4	bernard griffiths et al 1991
Dahomeyan orogenic belt	Mount Lato	0.512832	0.000026	0.172	9.28	2.62	3.9	4.2	4.2	bernard griffiths et al 1991
Dahomeyan orogenic belt	Kabié area	0.512752	0.000019	0.1658	20.57	5.63	2.4	2.7	2.7	bernard griffiths et al 1991
Dahomeyan orogenic belt	Kabié area	0.512774	0.000024	0.173	1.13	0.32	2.8	3.1	3.1	bernard griffiths et al 1991
Dahomeyan orogenic belt	Kabié area	0.513075	0.000024	0.2322	0.39	0.15	8.7	8.3	8.3	bernard griffiths et al 1991
Dahomeyan orogenic belt	Kabié area	0.512916	0.00002	0.2199	2.11	0.76	5.6	5.3	5.3	bernard griffiths et al 1991
Dahomeyan orogenic belt	Kabié area	0.512903	0.000027	0.2171	2.85	1.02	5.3	5.1	5.1	bernard griffiths et al 1991
Average		0.511710	#DIV/0!	0.113233				-16.0	-15.1	
ST.DEV.S		0.000224	#DIV/0!	0.011552				4.4	4.3	
Pan-African Dahomeyide Belt	Schistose muscovite orthogneiss	0.511537	0.00002	0.1055	24.69	4.31	-21.3	-20.4	-20.4	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Schistose muscovite orthogneiss	0.511606	0.00002	0.1179	1.91	0.37	-2.0	-19.1	-19.1	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Schistose muscovite orthogneiss	0.511537	0.00002	0.1106	17.03	3.03	-21.3	-20.4	-20.4	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Two-mica orthogneiss	0.511554	0.00002	0.1126	16.29	3.03	-21.0	-20.1	-20.1	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Bi-Ms orthogneiss	0.51192	0.00002	0.1397	22.5	5.2	-13.9	-13.3	-13.3	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Mafic orthogneiss	0.511931	0.00002	0.1038	27.12	4.65	-13.6	-12.7	-12.7	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Pan-African granite	0.511927	0.00002	0.1044	47.56	8.2	-13.7	-12.7	-12.7	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Pan-African granite	0.511978	0.00002	0.1197	36.03	7.13	-12.7	-11.9	-11.9	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Quartzite	0.511401	0.00002	0.1049	9.23	1.6	-24.0	-23.0	-23.0	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Deformed Pan-African ? Granite	0.51217	0.00002	0.1156	55.35	10.58	-9.0	-8.1	-8.1	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Granitoid rock	0.512	0.00002	0.0842	5.8	0.81	-12.3	-11.1	-11.1	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Older phase in polyphase orthogneisses	0.511978	0.00002	0.1	28.21	4.66	-12.7	-11.7	-11.7	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Younger phase	0.512058	0.00002	0.1096	29.25	5.29	-11.2	-10.2	-10.2	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Darker phase in polyphase orthogneisses	0.512228	0.00002	0.1213	43.07	8.64	-7.8	-7.1	-7.1	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Mafic orthogneiss	0.512001	0.00002	0.1168	27.97	5.4	-12.3	-11.4	-11.4	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Pan-African ? Granodiorite	0.51137	0.00002	0.1057	51.5	9	-24.6	-23.6	-23.6	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Mylonitic syenite	0.511902	0.00002	0.102	96.95	16.33	-14.2	-13.2	-13.2	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Micaschist	0.511956	0.00002	0.1823	1.52	0.46	-13.1	-13.0	-13.0	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Pan-African (Parakou) granite	0.511639	0.00002	0.1046	69.2	11.96	-19.3	-18.4	-18.4	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Orthogneiss	0.511905	0.00002	0.1027	24.62	4.18	-14.1	-13.2	-13.2	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Pan-African (Fite) granite	0.512029	0.00002	0.1223	129.34	26.14	-11.7	-10.9	-10.9	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Pan-African granite	0.511861	0.00002	0.0977	82.39	13.3	-15.0	-14.0	-14.0	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Gabbroid rock	0.511874	0.00002	0.1064	82.54	14.51	-14.7	-13.8	-13.8	Kalsbeek et al. 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Pan-African granite (Bante)	0.511717	0.00002	0.1035	8.89	1.52	-17.8	-16.8	-16.8	Kalsbeek et al. 2012

Pan-African Dahomeyide Belt	Migmatized paragneiss	0.511416	0.1114	64.03	11.79	-23.7	-22.8 Kalsbeek et al., 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Granodioritic orthogneiss	0.511581	0.1263	49.52	10.33	-20.5	-19.7 Kalsbeek et al., 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Migmatitic orthogneiss	0.511302	0.094	40.53	6.29	-25.9	-24.8 Kalsbeek et al., 2012
Pan-African Dahomeyide Belt	Micaschist	0.512302	0.1257	25.6	5.32	-6.4	-5.7 Kalsbeek et al., 2012
	Average	0.511977	0.000005			-13.7	-12.9
	ST.DEV.S	0.000120	0.016929			2.3	2.4
Volta Basin	sandstone	0.511739	0.1432	15.12	3.58	-17.4	-16.8 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	siltstone	0.511974	0.000005	41.16	9.23	-12.8	-12.2 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.511899	0.000004	46.72	9.06	-14.3	-13.4 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.511817	0.000004	23.57	4.06	-15.9	-14.9 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.511485	0.000005	59.91	12.49	-15	-14 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.511931	0.000005	34.75	7.23	-14	-13 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	calcareous shale	0.51215	0.000005	26.9	5.45	-9	-9 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	siltstone	0.51198	0.000004	64.12	11.06	-13	-12 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	siltstone	0.512005	0.000006	9.63	1.42	-12	-11 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.512073	0.000005	34.09	5.86	-11	-10 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.512071	0.000006	56.89	9.64	-11	-10 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.511962	0.000005	38.45	6.67	-13	-12 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	sandstone	0.512039	0.000006	24.68	4.75	-12	-11 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.512208	0.000005	23.45	4.85	-8	-7 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.512037	0.000004	26.09	5.15	-12	-11 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.512057	0.000005	24.9	4.54	-11	-10 Kalsbeek et Frei, 2010
Volta Basin	silt/mudstone	0.51213	0.000005	19.14	4.2	-10	-9 Kalsbeek et Frei, 2010
	Average	0.511927	#DIV/0!			-13.7	-12.9
	ST.DEV.S	0.000358	#DIV/0!			7.0	6.7
Volta Basin	sandstone	0.511885	0.000014	34.705	6.678	-14.5	-13.7 Anani et al., 2012
Volta Basin	silt/mudstone	0.511907	0.000014	24.811	4.715	-14.1	-13.2 Anani et al., 2012
Volta Basin	sandstone	0.512004	0.000014	28.225	5.779	-12.2	-11.4 Anani et al., 2012
Volta Basin	silt/mudstone	0.511947	0.000014	26.719	5.265	-13.3	-12.5 Anani et al., 2012
Volta Basin	sandstone	0.511977	0.000027	11.846	2.393	-12.7	-12.0 Anani et al., 2012
Volta Basin	sandstone	0.511541	0.000014	5.276	0.85	-21.2	-20.2 Anani et al., 2012
Volta Basin	sandstone	0.51166	0.000014	3.242	0.582	-18.9	-18.0 Anani et al., 2012
Volta Basin	sandstone	0.511649	0.000014	6.123	1.152	-19.1	-18.3 Anani et al., 2012
	Average	0.512775	#DIV/0!			2.8	2.9
	ST.DEV.S	0.000071	#DIV/0!			1.4	1.3
Pan-African Dahomeyide Belt	metagabbroonorites	0.5127	0.1818	14.2	4.27	1.4	1.5 Agbossoumondé et al 2013
Pan-African Dahomeyide Belt	Agou massif	0.5128	0.174	11.5	3.31	3.3	3.5 Agbossoumondé et al 2013
Pan-African Dahomeyide Belt	Agou massif	0.5127	0.1539	11.2	2.85	1.4	1.8 Agbossoumondé et al 2013
Pan-African Dahomeyide Belt	Agou massif	0.5128	0.2137	5.63	1.99	3.3	3.1 Agbossoumondé et al 2013
Pan-African Dahomeyide Belt	Agou massif	0.5129	0.1883	6.1	1.9	5.3	5.3 Agbossoumondé et al 2013
Pan-African Dahomeyide Belt	Agou massif	0.5127	0.1491	2.51	0.62	1.4	1.9 Agbossoumondé et al 2013
Pan-African Dahomeyide Belt	basalt	0.5128	0.1664	15.3	4.21	3.3	3.6 Agbossoumondé et al 2013
Pan-African Dahomeyide Belt	dacite	0.5128	0.2597	5.96	2.56	3.3	2.6 Agbossoumondé et al 2013

Annexe 7 : tableau de données des tests des sites 364 et 959

Sample	Age ¹	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Error	$\epsilon_{Nd(0)}$	2 σ	$\epsilon_{Nd(t)^2}$	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	Error	$\epsilon_{Hf(0)}$	2 σ	$\epsilon_{Hf(t)^3}$	$\Delta\epsilon_{Hf^4}$
Analysed in the clay fraction												
Echantillons site 959 tests												
959-50r4-50/53	67.1	0.51	0.00	-17.21	0.11	-16.50	0.28	0.00	-12.15	0.26	-11.49	-3.85
959-53r5-40/43	69.1	0.51	0.00	-16.27	0.11	-15.59	0.28	0.00	-10.54	0.22	-10.14	-3.21
959-58r2-30/33	72.4	0.51	0.00	-15.77	0.10	-14.97	0.28	0.00	-11.60	0.35	-11.11	-4.67
959-59r5-30/32	74.8	0.51	0.00	-16.14	0.08	-15.34	0.28	0.00	-8.36	0.35	-8.04	-1.30
959-60R3-90/93	76.0	0.51	0.00	-16.18	0.11	-15.41	0.28	0.00	-9.21	0.38	-9.10	-2.31
959-64R4-70/73	82.8	0.51	0.00	-15.53	0.10	-14.60	0.28	0.00	-9.92	0.73	-9.60	-3.45
959-66R2-50/53	87.3	0.51	0.00	-15.06	0.11	-14.11	0.28	0.00	-10.74	0.20	-10.68	-4.90
959-66rR3-109/111	87.6	0.51	0.00	-15.34	0.11	-14.36	0.28	0.00	-11.26	0.18	-11.38	-5.40
Echantillons sites 364 tests												
364-11-2-58.5/60	66.25	0.51	0.00	-17.00	0.10	-16.32	0.28	0.00	-7.32	0.25	-7.34	0.16
364-13-2-83/84.5	71.57	0.51	0.00	-19.17	0.10	-18.40	0.28	0.00	-5.37	0.20	-5.33	3.79
364-14-6-57/58.5	76.80	0.51	0.00	-17.64	0.10	-16.79	0.28	0.00	-8.66	0.22	-8.40	-0.53
364-16-5-61.5/63	81.25	0.51	0.00	-18.08	0.13	-17.19	0.28	0.00	-5.47	0.23	-4.94	3.23
364-18-1-100/101.5	84.10	0.51	0.00	-17.40	0.12	-16.43	0.28	0.00	-6.29	0.20	-5.19	2.40
364-20-4-34/37	85.13	0.51	0.00	-12.63	0.11	-11.72	0.28	0.00	-5.87	0.17	-4.82	-0.91
364-22-4-106/108	89.12	0.51	0.00	-11.41	0.15	-10.56	0.28	0.00	-5.17	0.19	-3.98	-0.97
364-23-3-45/47	90.21	0.51	0.00	-12.70	0.12	-11.78	0.28	0.00	-4.72	0.20	-3.55	0.41
Echantillons enrichis en smectites												
364-11-2-58.5/60	66.25	0.51	0.00	-17.49	0.12	-16.81	0.28	0.00	-7.89	0.27	-7.84	0.04
364-14-6-57/58.5	76.80	0.51	0.00	-17.69	0.12	-16.86	0.28	0.00	-7.66	0.24	-7.42	0.50
364-18-1-100/101.5	84.10	0.51	0.00	-17.84	0.12	-16.86	0.28	0.00	-6.44	0.23	-5.35	2.57
364-20-4-34/37	85.13	0.51	0.00	-12.57	0.11	-11.65	0.28	0.00	-5.69	0.20	-4.60	-0.74
364-22-4-106/108	89.12	0.51	0.00	-11.58	0.11	-10.72	0.28	0.00	-5.21	0.24	-4.05	-0.92

Analysed in the clay fraction

La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	DY (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm ⁵	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Hf (ppm)	Zr (ppm)
20	41	4	16	3	1	2	0	2	0	1	1	1	1	0	2
17	39	4	16	3	1	2	0	2	0	1	1	1	1	0	2
13	30	2	10	0	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0	1
7	15	1	5	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	1	1
10	23	2	9	2	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0	1
15	24	3	11	2	0	2	0	1	0	1	1	1	1	0	1
29	43	5	21	4	1	4	0	3	1	2	1	2	0	2	71
38	56	7	30	5	1	5	1	4	1	3	1	3	1	2	80
77	148	19	71	14	3	12	2	10	2	5	1	4	1	3	104
97	164	24	90	16	3	15	2	11	2	5	1	4	1	2	104
104	187	22	83	15	3	14	2	12	2	6	1	5	1	3	151
93	148	22	82	15	3	13	2	10	2	5	1	3	0	3	121
85	154	20	71	13	3	11	1	8	1	4	1	3	0	4	205
86	156	20	73	14	3	12	2	9	2	5	1	4	1	6	310
41	87	10	40	8	2	8	1	6	1	3	1	2	0	4	166
37	65	9	36	7	1	6	1	5	1	3	1	3	0	4	208
85	154	20	74	14	3	12	2	10	2	5	1	5	1	3	126
105	196	23	86	16	3	15	2	12	2	7	2	5	1	4	167
99	173	22	79	14	3	11	2	8	2	4	1	3	0	5	260
98	173	22	80	15	3	13	2	10	2	5	1	5	1	7	409
46	95	12	44	9	2	8	1	6	1	3	1	3	0	4	188

Références bibliographiques

- Aarons, S.M., Aciego, S.M., Gleason, J.D. 2013. Variable Hf–Sr–Nd radiogenic isotopic compositions in a Saharan dust storm over the Atlantic: implications for dust flux to oceans, ice sheets and the terrestrial biosphere. *Chem. Geol.* 349–350, 18–26.
- Albarède, F., Simonetti, A., Vervoort, J.D., Blichert-Toft, J., Abouchami, W. 1998. A Hf–Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules. *Geophys. Res. Lett.* 25, 3895–3898.
- Amaral, G., Born, H., Hadler, N., J.C., Iunes, P.J., Kawashita, K., Machado Jr., D.L., Oliveira, E.P., Paulo, S.R. and Tello Saenz, C. A. 1997. Fission track analysis of apatites from São Francisco craton and Mesozoic alkaline - carbonatite complexes from central and southeastern Brazil. *J. S. Amer. Earth Sci.* 10, 285-294.
- Amiot, R., Lécuyer, C., Buffet, E., Fluteau, F., Legendre, S., Martineau, F. 2004. Latitudinal temperature gradient during the Cretaceous Upper Campanian–Middle Maastrichtian: $\delta^{18}\text{O}$ record of continental vertebrates. *Earth and Planetary Science Letters* 226, 255-272.
- Anani, C., Asiedu, D., Manu, J., Nude, P., Kutu, J., Asamoah Sakyi, P. 2012. Preserved Sm-Nd Isotopic Composition as Useful Provenance Indicators in Neoproterozoic Sandstones in the Voltaian Basin, Ghana. *International Journal of Geosciences* 3, 463-468.
- Arthur, M.A., Dean, W.E., Schlanger, S.O. 1985. Variations in the global carbon cycle during the Cretaceous related to climate, volcanism and changes in atmospheric CO_2 . *Geophysical Monograph Series* 32, 505-529.
- Baby, G., Guillocheau, F., Braun, J., Robin, C., Dall'Asta, M. 2020. Solid sedimentation rates history of the Southern African continental margins: Implications for the uplift history of the South African Plateau. *Terra Nova* 32, 53–65.
- Barclay, R.S., McElwain, J.C., Sageman, B.B. 2010. Carbon sequestration activated by a volcanic CO_2 pulse during Ocean Anoxic Event 2. *Nat. Geosci.* 3, 205–208.
- Barrat, J.A., Keller, F., Amossé, J., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., Hirata, T. 1996. Determination of Rare Earth Elements in Sixteen Silicate Reference Samples by Icp-MS After Tm Addition and Ion Exchange Separation. *Geostandards Newsletter* 20, 133–139.
- Barrera, E. 1994. Global environmental changes preceding the Cretaceous-Tertiary boundary: Early-late Maastrichtian transition. *Geology* 22, 877-880.
- Barron, E. 1983. A warm equable Cretaceous : the nature of the problem, *Earth-Science Reviews* 19, 305–338.
- Barron, E. J., Washington, W. M. 1985. Warm Cretaceous climates: High atmospheric CO_2 as a plausible mechanism. In: *The carbon cycle and atmospheric CO_2 : Natural Variations, Archean To present (Geophys Monogr. 32) AGU*, edited by Sundquist, E. and Broecker, W., 546–553, Washington DC, 984-999

- Basilici, G., Bó, P.F.F.D., Ladeira, F.S.B. 2009. Climate-induced sediment-palaeosol cycles in a Late Cretaceous dry aeolian sand sheet: Marília Formation (North-West Bauru Basin, Brazil). *Sedimentology* 56, 1876–1904.
- Bata, T. 2016. Evidences of Widespread Cretaceous Deep Weathering and Its Consequences: A Review. *Earth Science Research* 5 (2), 69-84.
- Bayon, G., Burton, K.W., Soulet, G., Vigier, N., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., German, C.R., Nesbitt, R.W. 2009a. Hf and Nd isotopes in marine sediments : Constraints on global silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 277, 318–326.
- Bayon, G., Barrat, J.A., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., Révillon, S. 2009b. Determination of Rare Earth Elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in Geological Samples by ICP-MS after Tm Addition and Alkaline Fusion. *Geostandards and Geoanalytical Research* 33, 51–62.
- Bayon, G., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., Toucanne, S., Bermell, S. 2012. Intensifying Weathering and Land Use in Iron Age Central Africa. *Science* 335, 1219–1222.
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W. 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chemical Geology* 187, 179–199.
- Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., Dennielou, B., Etoubleau, J., Freslon, N., Gauchery, T., Germain, Y., Jorry, S.J., Ménot, G., Monin, L., Ponzevera, E., Rouget, M.-L., Tachikawa, K., Barrat, J.A. 2015. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170, 17–38.
- Bayon, G., Skonieczny, C., Delvigne, C., Toucanne, S., Bermell, S., Ponzevera, E., André, L. 2016. Environmental Hf–Nd isotopic decoupling in World river clays. *Earth and Planetary Science Letters* 438, 25–36.
- Bayon, G., Vigier, N., Burton, K.W., Agnès Brenot, J.C., Etoubleau, J., Chu, N.-C. 2006. The control of weathering processes on riverine and seawater hafnium isotope ratios. *Geology* 34, 433–436.
- Bayon, G., Lambert, T., Vigier, N., De Deckker, P., Freslon, N., Jang, K., Larkin, C.S., Piotrowski, A.M., Tachikawa, K., Thollon, M., Tipper, E.T. 2020. Rare earth element and neodymium isotope tracing of sedimentary rock weathering. *Chemical Geology* 553, 119794..
- Beauvais, A., and Chardon, D. 2013. Modes, tempo, and spatial variability of Cenozoic cratonic denudation; the West African example: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 1590–1608.
- Beckmann, B., Flögel, S., Hofmann, P., Schultz, M., Wagner, T. 2005. Orbital forcing of Cretaceous river discharge in tropical Africa and ocean response. *Nature* 437, 241-244.

- Benkhelil, J. 1989. The origin and evolution of the Cretaceous Benue Trough (Nigeria) : *Journal of African Earth Sciences* 8, 251–282.
- Benkhelil, J., Mascle, J., and Guiraud, M. 1998. Sedimentary and structural characteristics of the Cretaceous along the Cote d'Ivoire-Ghana transform margin and in the Benue Trough ; a comparison. In Mascle, J., Lohmann, G.P., and Moullade, M. eds., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 159: College Station, TX (Ocean Drilling Program)*, 93–99.
- Berner, R.A. 1999. A New Look at the Long-term Carbon Cycle. *GSA Today* 9 (11), 2-6.
- Berner, R.A. 2006. GEOCARBSULF: a combined model for Phanerozoic atmospheric O₂ and CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 5653–5664.
- Berner, R.A., Kothavala, Z. 2001. GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.* 301 (2), 182–204.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C., Garrels, R. M. 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years, *Am. J. Sci.* 283, 641-683.
- Bice, K.L., Birgel, D., Meyers, P.A., Dahl, K.A., Hinrichs, K.-U., and Norris, R.D. 2006. A multiple proxy and model study of Cretaceous upper ocean temperatures and atmospheric CO₂ concentrations. *Paleoceanography* 21, PA2002.
- Bigot-Cormier, F., Basile, C., Poupeau, G., Bouillin, J.-P., and Labrin, E. 2005. Denudation of the Côte d'Ivoire–Ghana transform continental margin from apatite fission tracks: *Terra Nova* 17, 189–195.
- Birsoy, R. 2002. Formation of sepiolite-palygorskite and related minerals from solution. *Clays and Clay Minerals* 50 (6), 736-745.
- Biscaye, P. E. (1965). Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 76 (7), 803-832.
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C., Albarède, F. 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib Mineral Petrol* 127, 248–260.
- Bohor, B. F., Triplehorn, D. M. 1993. Tonsteins: altered volcanic ash layers in coal-bearing sequences . *Geol. Soc. of Am. Special Paper* 285.
- Bonne, K.P.M. 2014. Reconstruction of the evolution of the Niger River and implications for sediment supply to the Equatorial Atlantic margin of Africa during the Cretaceous and the Cenozoic. In. Scott, R. A., Smyth, H. R., Morton, A. C. & Richardson, N. (eds) 2014. *Sediment Provenance Studies in Hydrocarbon Exploration and Production*. Geological Society, London, Special Publications 386, 327–349.

- Borchardt, G.A. 1989. Smectites. In: Dixon, J.B., Weed, S.R. Eds., Minerals in Soil Environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 293–330.
- Bornemann, A., Norris, R. D., Friedrich, O., Beckmann, B., Schouten, S., Damsté, J. S. S., Vogel, J., Hofmann, P., Wagner, T. 2008. Isotopic Evidence for Glaciation During the Cretaceous Supergreenhouse. *Science* 319, 189-192.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Dutra-Maia, P. 2011. Grain size control of river suspended sediment geochemistry : Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12 (3), 1-24.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E., Moquet, J.-S. 2012. Floodplains of large rivers: Weathering reactors or simple silos? *Chemical Geology* 332–333, 166–184.
- Boucot, A.J., Chen, X., Scotese, C.R., Morley, R.J. 2013. “Phanerozoic paleoclimate: An atlas of lithologic indicators of climate”. In G. J. Nichols, B. Ricketts, Eds., *SEPM Concepts in Sedimentology and Paleontology (SEPM, Tulsa, 2013)*, vol. 11, p. 478.
- Bougeault, C., Pellenard, P., Deconinck, J.D., Hesselbo, S.P., Dommergues, J.L., Bruneau, L., Cocquerez, T., Laffont, R., Huret, E., Thibault N. 2017. Climatic and palaeoceanographic changes during the Pliensbachian (Early Jurassic) inferred from clay mineralogy and stable isotope (C-O) geochemistry (NW Europe). *Glob. Plan. Change* 149, 139-152.
- Bouillin, J.-P., Poupeau, G., Labrin, E., Basile, C., Sabil, N., Mascle, J., Gillot, F., Riou, L. 1997. Fission track study: heating and denudation of marginal ridge of the Ivory Coast–Ghana transform margin. *Geo-Marine Letters* 17, 55-61.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J. 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* 273, 48–57.
- Brady, P. V. 1991. The effect of silicate weathering on global temperature and atmospheric CO₂. *J. Geophysical Res.* 96, 101–106.
- Braun, J., Guillocheau, F., Robin, C., Baby, G., Jelsma, H. 2014. Rapid erosion of the Southern African Plateau as it climbs over a mantle superswell. *Journal of Geophysical Research: Solid. Earth* 119, 6093–6112.
- Breecker, D. O., Sharp, Z. D., McFadden, L. D. 2009. Atmospheric CO₂ concentrations during ancient greenhouse climates were similar to those predicted for A.D. 2100. *PNAS* 107 (2), 576-580.
- Brown, R., Summerfield, M., Gleadow, A.J.W., Gallagher, K., Carter, A., Beucher, R., Wildman, M. 2014. Intracontinental deformation in southern Africa during the Late Cretaceous. *Journal of African Earth Sciences* 100, 20–41.

- Brune, S., Williams, S. E., Butterworth, N. P., Müller, R. D. 2016. Abrupt plate accelerations shape rifted continental margins. *Nature* 356, 201-204.
- Callen, R.A. 1984. Clays of the palygorskite-sepiolite group: Depositional environment, age and distribution. In Singer, A., Galan, E. (Eds.) *Palygorskite-sepiolite occurrences, genesis and uses*. *Dev. Sedimentol.* 37. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1-37.
- Canfield, D.E. 1997. The geochemistry of river particulates from the continental USA: Major elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (16), 3349-3365.
- Carretier, S., Godd ris, Y., Delannoy, T., Rouby, D. 2014. Mean bedrock-to-saprolite conversion and erosion rates during mountain growth and decline. *Geomorphology* 209, 39–52.
- Castro, R., Giorgioni, M., de Souza, V., Ramos, M., Feitoza, L. M., Dino, R., Antonioli, L. 2021. Facies analysis, petrography, and palynology of the Pirara Formation (Upper Jurassic-Lower Cretaceous) - Tacutu Basin (Roraima, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 112, 103574.
- Chamley, H. 1989. *Clay sedimentology* ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- Chamley, H. 1997. Clay mineral sedimentation in the ocean. In *Soils and Sediments*, 269-302. Springer Berlin Heidelberg
- Chang, H.K., Kowsmann, R.O., Ferreira Figueiredo, A.M., Bender, A.A. 1992. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system : an overview. *Tectonophysics* 213, 97-138.
- Chardon, D., Chevillotte, V., Beauvais, A., Grandin, G., Boulang , B. 2006. Planation, bauxites and epeirogeny: One or two paleosurfaces on the West African margin? *Geomorphology* 82, 273-282.
- Chardon, D., Grimaud, J.L., Rouby, D., Beauvais, A., and Christophoul, F. 2016. Stabilization of large drainage basins over geological time scales: Cenozoic West Africa, hot spot swell growth, and the Niger River: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17, p. 1164.
- 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 and Planetary Science Letters* 388, 48–58.
- Chen, H.-F., Chang, Y.-P., Kao, S.-J., Chen, M.-T., Song, S.-R., Kuo, L.-W., Wen, S.-Y., Yang, T.-N., Lee, T.-Q. 2011. Mineralogical and geochemical investigations of sediment-source region changes in the Okinawa Trough during the past 100 ka. *Journal of Asian Earth Sciences* 40 (6), 1238-1249.
- Chen, H. F., Yeh, P. Y., Song, S. R., Hsu, S. C., Yang, T. N., Wang, Y., Chi, Z., Lee, T.Q., Chen, M.T., Cheng, C.L., Zou, J., Chang, Y. P. 2013. The Ti/Al molar ratio as a new proxy for tracing sediment transportation processes and its application in aeolian events and sea level change in East Asia. *Journal of Asian Earth Sciences* 73, 31-38.

- Chenot, E., Deconinck, J.-F., Pucéat, E., Pellenard, P., Guiraud, M., Jaubert, M., Jarvis, I., Thibault, N., Cocquerez, T., Bruneau, L., Razmjooei, M.J., Boussaha, M., Richard, J., Sizun, J.-P., Stemmerik, L. 2018. Continental weathering as a driver of Late Cretaceous cooling: new insights from clay mineralogy of Campanian sediments from the southern Tethyan margin to the Boreal realm. *Global and Planetary Change* 162, 292–312.
- Christidis, G. E., Huff, W. D. 2009. Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5 (2), 93-98.
- Chu, N.-C., Taylor, R.N., Chavagnac, V., Nesbitt, R.W., Boella, R.M., Milton, J.A., German, C.R., Bayon, G., Burton, K. 2002. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections. *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1567–1574.
- Chumakov, N.M., Zharkov, M.A., Herman, A.B., Doludenko, M.P., Kalandadze, N.N., Lebedev, E.A., Ponomarenko, A.G., Rautian, A.S. 1995. Climate belts of the Mid-Cretaceous time. *Stratigraphy and Geological Correlation* 3, 241–260.
- Clarke, L.J., Jenkyns, H.C. 1999. New oxygen isotope evidence for long-term Cretaceous climatic change in the Southern Hemisphere: *Geology* 27, 699–702.
- Clauer, N., O’Neil, J.R., Bonnot-Courtois, C., Holtzapffel, T. 1990. Morphological, Chemical, and Isotopic Evidence for an Early Diagenetic Evolution of Detrital Smectite in Marine Sediments. *Clays Clay Miner.* 38, 33–46.
- Clift, P. D., J. Lorenzo, A. Carter, A. J. Hurford and ODP Leg 159 Scientific Party. 1997. Transform tectonics and thermal rejuvenation on the Côte d’Ivoire-Ghana margin, West Africa, *J. Geol. Soc. London*, 154, 483-490.
- Cobbold, P.R., Meisling, K.E., Mount, V.S. 2001. Reactivation of an obliquely rifted margin, Campos and Santos basins, southeastern Brazil. *AAPG Bull.* 85 (11), 1925–1944.
- Cobbold, P. R., Rossello, E. A., Roperch, P., Arriagada, C., Gómez, L. A., Lima C. 2007. Distribution, timing, and causes of Andean deformation across South America, in *Deformation of the Continental Crust*, edited by A. C. Ries, R. W. H. Butler, and R. H. Graham, *Geol. Soc. Spec. Publ.* 272, 321–343.
- Cogné, N., Gallagher, K., Cobbold, P.R., Riccomini, C., Gautheron, C. 2012. Post-breakup tectonics in southeast Brazil from thermochronological data and combined inverseforward thermal history modeling. *J. Geophys. Res.* 117, B11413.
- Contreras, J., Zühlke, R., Bowman, S., Bechstädt, T. 2010. Seismic stratigraphy and subsidence analysis of the southern Brazilian margin (Campos, Santos and Pelotas basins). *Marine and Petroleum Geology* 27, 1952-1980.

- Corentin, P., Pucéat, E., Pellenard, P., Freslon, N., Guiraud, M., Blondet, J., Adatte, T., Bayon, G. 2022. Hafnium-neodymium isotope evidence for enhanced weathering and uplift-climate interactions during the Late Cretaceous. *Chemical Geology* 591, 12074.
- Corentin, P., Pucéat, E., Pellenard, P., Guiraud, M., Blondet, J., Bayon, G., Adatte, T. in prep. Late Cretaceous erosion and weathering evolution of the northeast South American margin through mineralogical and Hf-Nd isotope proxies.
- Courtillot, V., Jaupart, C., Manighetti, I., Tapponnier, P., Besse, J. 1999. On causal links between flood basalts and continental breakup. *Earth and Planetary Science Letters* 166, 177-195.
- Couture, R.A. 1977. Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite containing sediments from the Pacific Ocean. *Chem. Geol.* 19, 118-180.
- Craggs, H.J., Valdes, P.J., Widdowson, M. 2012. Climate model predictions for the latest Cretaceous: An evaluation using climatically sensitive sediments as proxy indicators. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 315-316, 12-23.
- Crawford, F.D., Szelewski, C.E., Alvey, G.D. 1984. Geology and exploration in the Takutu graben of Guyana. *J. Pet. Geol. Beaconsfield*, 8 (1), 5-36.
- Cullers, R.L. 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian–Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos* 51, 181–203.
- Danelian, T., Le Callonnec, L., Erbacher, J., Mosher, D.C., Malone, M.J., Berti, D., Bice, K.L., Bostock, H., Brumsack, H.-J., Forster, A., Heidersdorf, F., Henderiks, J., Janecek, T.J., Junium, C., MacLeod, K.G., Meyers, P.A., Mutterlose, J.H., Nishi, H., Norris, R.D., Ogg, J.G., O'Regan, M.A., Rea, B., Sexton, P., Sturt, H., Suganuma, Y., Thurow, J.W., Wilson, P.A., Wise Jr., S.W., Glatz, C. 2005. Résultats préliminaires sur la sédimentation pélagique de l'Atlantique tropical au Crétacé et au Tertiaire (plateau de Demerara, Leg ODP 207). *Comptes Rendus Géosciences* 337, 609–616.
- Daoudi, L. 2004. Palygorskite in the uppermost Cretaceous–Eocene rocks from Marrakech High Atlas, Morocco. *Journal of African Earth Sciences, Key Points on African Geology* 39, 353–358.
- Dausmann, V., Gutjahr, M., Frank, M., Kouzmanov, K., Schaltegger, U. 2019. Experimental evidence for mineral-controlled release of radiogenic Nd, Hf and Pb isotopes from granitic rocks during progressive chemical weathering. *Chemical Geology*, 507, 64-84.
- Deckart, K., Bertrand, H., Liégeois, J. P. 2005. Geochemistry and Sr, Nd, Pb isotopic composition of the central atlantic magmatic province (CAMP) in Guyana and Guinea. *Lithos* 82 (3-4), 289-314.

- Deconinck, J. F., Beaudoin, B., Chamley H., Joseph P., Raoult J. F. 1985. Contrôles tectonique, eustatique et climatique de la sédimentation argileuse du domaine subalpin français au Malm-Crétacé. *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.*, 26 (5), 311-320.
- Deconinck, J. F. Chamley, H. 1995. Diversity of smectite origins in Late Cretaceous sediments: example of chalks from northern France. *Clay Min.* 30 (4), 365-379.
- Deconinck, J. F., Vanderaveroet, P. 1996. Eocene to Pleistocene clay mineral sedimentation off New Jersey, western North Atlantic (sites 903 and 905). In *Proc. Ocean Drill. Program. Sci. Res.* 150, 147-170.
- Deconinck, J. F., Hesselbo, S.P., Pellenard, P. 2019. Climatic and sea-level control of Jurassic (Pliensbachian) clay mineral sedimentation in the Cardigan Bay Basin, Llanbedr (Mochras Farm) borehole, Wales. *Sedimentology* 66, 2769–2783
- DeConto, R.M., Hay, W.W., Thompson, S.L., Bergengren, J. 1999. Late Cretaceous climate and vegetation interactions: Cold continental interior paradox. In Barrera, E., and Johnson, C. C., eds., *Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System*: Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper 332.
- Dellisanti, F., Pini, G.A., Baudin, F. 2010. Use of Tmax as a thermal maturity indicator in orogenic successions and comparison with clay mineral evolution. *Clay Miner.* 45, 115–130.
- DePaolo, D. J. 1988. Age dependence of the composition of continental crust: evidence from Nd isotopic variations in granitic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 90 (3), 263-271.
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J. 1976b. Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. *Geophys. Res. Lett.* 3, 743–746.
- Dera, G., Pellenard, P., Neige, P., Deconinck, J.-F., Pucéat, E., Dommergues, J.-L. 2009. Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: Palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 271, 39–51.
- De Ros, L.F., Morad, S., Paim, P.S.G. 1994. The role of detrital composition and climate on the diagenetic evolution of continental molasses: evidence from the Cambro-Ordovician Guaritas Sequence, southern Brazil. *Sedimentary Geology* 92, 197-228.
- Derry, L.A., France-Lanord, C. 1996. Neogene Himalayan weathering history and river $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: impact on the marine Sr record. *Earth and Planetary Science Letters* 142, 59–74.
- Derry, L.A., France-Lanord, C. 1997. Himalayan weathering and erosion fluxes: Climate and tectonic controls. In Ruddiman, W.F., ed., *Tectonic Uplift and Climate Change* : New York, Plenum Press, 535 p.
- Dixon, J. B. 1989. Kaolin and serpentine group minerals. *Minerals in soil environments*, 467-525.

- Dixon, J.L., von Blanckenburg, F. 2012. Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering. *Comptes Rendus Geoscience* 344, 597-609.
- Donnadieu, Y., Pucéat, E., Moiroud, M., Guillocheau, F., Deconinck, J.-F. 2016. A better-ventilated ocean triggered by Late Cretaceous changes in continental configuration. *Nature Communications* 7, 1-12.
- Douglas, R. G., Savin, S. M. 1973. Oxygen and carbon isotope analyses of Cretaceous and Tertiary foraminifera from the central North Pacific. In Winterer, E. L., Ewing, J. I., et al., Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 17: Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, p. 591-605.
- Douglas, R. G., Savin, S. M. 1975. Oxygen and carbon isotope analyses of Tertiary and Cretaceous microfossils from Shatsky Rise and other sites in the North Pacific Ocean. In: R.E. Larson, R. Moberly et al., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 32, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., pp. 509-520.
- Dupont-Nivet, G., Hoorn, C., Konert, M. 2008. Tibetan uplift prior to the Eocene-Oligocene climate transition: Evidence from pollen analysis of the Xining Basin. *Geology* 36, 987–990.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C.J. 1996. Major and trace elements of river borne material: the Congo Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1301–1321.
- East, M., Müller, R.D., Williams, S., Zahirovic, S., Heine, C. 2020. Subduction history reveals Cretaceous slab superflux as a possible cause for the mid-Cretaceous plume pulse and superswell events. *Gondwana Research* 79, 125-139.
- Ekart, D.D., Cerling, T.E., Montañez, I.P., Tabor, N.J. 1999. A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate: implications for paleoatmospheric carbon dioxide. *Am. J. Sci.* 299 (10), 805–827.
- Engelmann de Oliveira, C.H., Jelinek, A.R., Chemale, F., Cupertino, J.A. 2016. Thermotectonic history of the southeastern Brazilian margin: Evidence from apatite fission track data of the offshore Santos Basin and continental basement. *Tectonophysics* 685, 21–34.
- Erbacher, J., Mosher, D.C., Malone, M.J. 2004. Shipboard scientific party. Proc. ODP. In. Reports, vol. 207.
- Erbacher, J., Friedrich, O., Wilson, P.A., Birch, H., Mutterlose, J. 2005. Stable organic carbon isotope stratigraphy across Oceanic Anoxic Event 2 of Demerara Rise, western tropical Atlantic. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 6, Q06010.
- Escuder-Viruete, J., Joubert, M., Abad, M., Pérez-Valera, F., Gabites, J. 2016. The basaltic volcanism of the Dumisseau Formation in the Sierra de Bahoruco, SW Dominican Republic: A record of the mantle plume-related magmatism of the Caribbean Large Igneous Province. *Lithos* 254-255, 67-83.

- Fagel, N. 2007. Chapter four clay minerals, deep circulation and climate. *Developments in marine geology* 1, 139-184.
- Fagel, N., André, L., Chamley, H., Debrabant, P., Jolivet, L. 1992. Clay sedimentation in the Japan Sea since the Early Miocene: influence of source-rock and hydrothermal activity. *Sedimentary Geology* 80, 27–40.
- Fairhead, J.D., Binks, R.M. 1991. Differential opening of the Central and South Atlantic Oceans and the opening of the West African rift system. *Tectonophysics* 187, 191–203.
- Fantasia, A., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Font, E., Duarte, L.V., Föllmi, K.B. 2019. Global versus local processes during the Pliensbachian–Toarcian transition at the Peniche GSSP, Portugal: A multi-proxy record. *Earth-Science Reviews* 198, 102932.
- Feng, J.-L., Zhang, J.-F., Gao, S.-P., Li, C.-F., Ju, J.-T., Liu, X.-M., Pei, L.-L., Wang, K.-Y. 2021. Evidence for extreme Sm–Nd fractionation during chemical weathering. *Chemical Geology* 577, 120284.
- Fernandes, L.A., Magalhães Ribeiro, C.M. 2015. Evolution and palaeoenvironment of the Bauru Basin (Upper Cretaceous, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 61, 71–90.
- Fletcher, B.J., Brentnall, S.J., Anderson, C.W., Berner, R.A., Beerling, D.J. 2008. Atmospheric carbon dioxide linked with Mesozoic and early Cenozoic climate change. *Nat. Geosci.* 1, 43–48.
- Fontanier, C., Mamo, B., Toucanne, S., Bayon, G., Schmidt, S., Deflandre, B., Dennielou, B., Jouet, G., Garnier, E., Sakai, S., Lamas Ruth, M., Duros, P., Toyofuku, T., Salé, A., Bellefleur, D., Bichon, S., Boissier, A., Chéron, S., Pitel, M., Roubi, A., Rovere, M., Grémare, A., Dupré, S., Jorry, S. 2018. Are deep-sea ecosystems surrounding Madagascar threatened by land-use or climate change? *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 131, 93-100.
- Forster, A., Schouten, S., Moriya, K., Wilson, P.A., Sinninghe Damsté, J.S. 2007. Tropical warming and intermittent cooling during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event 2: Sea surface temperature records from the equatorial Atlantic: *Paleoceanography* 22, 919-922.
- Franco-Magalhaes, A.O., Hackspacher, P.C., Glasmacher, U.A., Saad, A.R. 2010. Rift to post-rift evolution of a “passive” continental margin: the Ponta Grossa Arch, SE Brazil. *Int. J. Earth Sci.* 99 (7), 1599–1613.
- Franco-Magalhaes, A.O.B., Cuglieri, M.A.A., Hackspacher, P.C., Saad, A.R. 2014. Long-term landscape evolution and post-rift reactivation in the southeastern Brazilian passive continental margin: Taubaté basin. *Int. J. Earth Sci.* 103 (2), 441–453.
- Frank, M., 2002. Radiogenic Isotopes: Tracers of Past Ocean Circulation and Erosional Input. *Reviews of Geophysics* 40, 1-38.

- Freeman, K. H., Hayes, J. M. 1992. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO₂ levels. *Global Biogeochemical Cycles* 6 (2), 185-198.
- Freslon, N., Bayon, G., Birot, D., Bollinger, C., Barrat, J.A. 2011. Determination of rare earth elements and other trace elements (Y, Mn, Co, Cr) in seawater using Tm addition and Mg(OH)₂ co-precipitation. *Talanta* 85 (1), 582-587.
- Friedrich, O., Erbacher, J. 2006. Benthic foraminiferal assemblages from Demerara Rise (ODP Leg 207, western tropical Atlantic): Possible evidence for a progressive opening of the Equatorial Atlantic Gateway: *Cretaceous Research* 27, 377–397.
- Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J. 2012. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans — A 55 m.y. record of Earth's temperature and carbon cycle. *Geology* 40, 107–110.
- Frogner, P., Gíslason, S. R., Oskarsson, N. 2001. Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water. *Geology* 29 (6), 487-490.
- Gabet, E.J. 2007. A coupled chemical weathering and physical erosion model for a landslidedominated landscape: *Earth and Planetary Science Letters* 264, 59–265.
- Gabet, E.J., Mudd, S.M. 2009. A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology* 37, 151–154.
- Gadd, S.A., Scrutton, R.A. 1997. An intergrated thermomechanical model for transform continental margin evolution: *Geo-Marine Letters* 17, 21-30.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J. 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*. 159, 3–30.
- Gallagher, K., Brown, R. 1999. The Mesozoic denudation history of the Atlantic margins of southern Africa and southeast Brazil and the relationship to offshore sedimentation. *Geological Society, London, Special Publications* 153, 41–53.
- Garcia, A.J.V., da Rosa, A.A.S., Goldberg, K. 2005. Paleoenvironmental and paleoclimatic control on early diagenetic processes and fossil record in Cretaceous continental sandstones of Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 19 (3), 243–258.
- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Huyghe, P., Lavé, J. 2013. Continental sedimentary processes decouple Nd and Hf isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 121, 177–195.
- Garçon, M., Chauvel, C. 2014. Where is basalt in river sediments, and why does it matter? *Earth and Planetary Science Letters* 407, 61-69.
- Gasquet, D., Barbey, P., Adou, M., Paquette, J.P. 2003. Structure, Sr–Nd isotope geochemistry and zircon U–Pb geochronology of the granitoids of the Dabakala area (Côte d'Ivoire): evidence for a 2.3 Ga crustal growth event in the Palaeoproterozoic of West Africa? *Pre-cambrian Research* 127, 329-354.

- Gibbs, R.J. 1977. Clay mineral segregation in the marine environment. *J. Sediment. Petrol.* 47, 237–243.
- Gibson, T.G., Bybell, L.M., Owens, J.P. 1993. Latest Paleocene lithologic and biotic events in neritic deposits of southwestern New Jersey. *Paleoceanography* 8 (4), 495–514.
- Gibson, S.A., Thompson, R.N., Dickin, A.P., Leonardos, O.H. 1995. High-Ti and Low-Ti mafic potassic magmas: key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth Planet Sci. Lett* 136, 149–165.
- Gingele, F. X., De Deckker, P., Girault, A., & Guichard, F. 2004. History of the South Java Current over the past 80 ka. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 183, 247–260.
- Goddéris, Y., Donnadiou, Y., Carretier, S., Aretz, M., Dera, G., Macouin, M., Regard, V. 2017. Onset and ending of the late Palaeozoic ice age triggered by tectonically paced rock weathering. *Nature Geoscience*, 1-7.
- Godet, A., Bodin, S., Adatte, T., Föllmi, K.B. 2008. Platform-induced clay–mineral fractionation along a northern Tethyan basin–platform transect: implications for the interpretation of Early Cretaceous climate change (Late Hauterivian–Early Aptian). *Cret. Res.* 29, 830–847.
- Goldberg, K., Humayun, M. 2010. The applicability of the Chemical Index of Alteration as a paleoclimatic indicator : An example from the Permian of the Paraná Basin, Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 293, 175-183.
- Goldstein S. L., O’Nions R. K. and 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.
- Goldstein, S.L., Hemming, S.H. 2003. Long lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice sheet dynamics. In: Elderfield, H., Turekian, K.K. 2003 (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, New York, 453–489.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. 2012. *The Geologic Time Scale 2012*. Elsevier.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. 2020. *The Geologic Time Scale 2020*. Elsevier.
- Granot, R., Dymant, J. 2015. The Cretaceous opening of the South Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 414, 156-163.
- Green, P.F., Machado, V. 2015. Pre-rift and synrift exhumation, post-rift subsidence and exhumation of the onshore Namibe Margin of Angola revealed from apatite fission track analysis. In, Sabato Ceraldi, T., Hodgkinson, R. A. & Backe, G. (eds) *Petroleum Geoscience of the West Africa Margin*. Geological Society, London, Special Publications, 438.

- Green, P.F., Duddy, I.R., Japsen, P., Bonow, J.M., Malan, J.A. 2017. Post-breakup burial and exhumation of the southern margin of Africa. *Basin Research* 29, 96-127.
- Green, P.F., Japsen, P., Chamlers, J.A., Bonow, J.M., Duddy, I.R. 2018. *Gondwana Research* 53, 58-81.
- Grimaud, J.L. 2014. Dynamique long-terme de l'érosion en contexte cratonique: l'Afrique de l'Ouest depuis l'Eocène. Thèse : Université Toulouse III Paul Sabatier.
- Guillocheau, F., Rouby, D., Robin, C., Helm, C., Rolland, N., Carlier, L. E., Braun, J. 2012. Quantification and causes of the terrigenous sediment budget at the scale of a continental margin: A new method applied to the Namibia-South Africa margin. *Basin Research* 24, 3–30.
- Guiraud, R., Bosworth, W. 1997. Senonian basin inversion and rejuvenation of rifting in Africa and Arabia: synthesis and implications to plate-scale tectonics. *Tectonophysics* 282, 39-82.
- Gunnell, Y. 2003. Radiometric ages of laterites and constraints on long-term denudation rates in West Africa. *Geology* 31 (2), 131-134.
- Haq, B.U. 2014. Cretaceous eustasy revisited. *Global and Planetary Change* 113, 44-58.
- Harman, R., Gallagher, K., Brown, R., Raza, A., Bizzi, L. 1998. Accelerated denudation and tectonic/geomorphic reactivation of the cratons of northeastern Brazil during the Late Cretaceous. *Journal of Geophysical Research* 103, 27,091– 27,105.
- Hay, W. W., DeConto, R. M., Wold, C. N., Wilson, K. M., Voigt, S., Schulz, M., Wold-Rosby, A., Dullo, W.-C., Ronov, A. B., Balukhovskiy, A. N., and Söding, E. 1999. Alternative global Cretaceous paleogeography. In Barrera, E., and Johnson, C. C. (Eds.), *Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System: Boulder, Colorado*. Geological Society of America Special Paper, 332 p.
- Hay, R. L., Sheppard, R. A. 2001. Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45 (1), 217-234.
- Hay, W.W., Floegel, S. 2012. New thoughts about the Cretaceous climate and oceans. *Earth Sci. Rev.* 115, 262–272.
- Helm C. 2009. Quantification des flux sédimentaires anciens à l'échelle d'un continent : le cas de l'Afrique au Méso-Cénozoïque. *Géologie appliquée*. Université de Rennes 1.
- Herbert, T. D., Lawrence, K. T., Tzanova, A., Peterson, L. C., Caballero-Gill, R., Kelly, C. S. 2016. Late Miocene global cooling and the rise of modern ecosystems. *Nature Geoscience*, 9 (11), 843-847.
- Hilley, G.E., Porder, S. 2008. A framework for predicting global silicate weathering and CO₂ drawdown rates over geologic time-scales. *PNAS* 105 (44), 16855-16859.

- Hoffmann, A. 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 90, 297-314.
- Hofmann, P., Wagner, T., Beckmann, B. 2003. Millennial- to centennial-scale record of African climate variability and organic carbon accumulation in the Coniacian-Santonian eastern tropical Atlantic (Ocean Drilling Program Site 959, off Ivory Coast and Ghana). *Geology* 31, 135–138.
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Kochhann, K. G., Andersen, N., Sebastian Meier, K. J. 2015. Global perturbation of the carbon cycle at the onset of the Miocene Climatic Optimum. *Geology*, 43(2), 123-126.
- Holmes, A.M. 1998. Thermal diagenesis of Cretaceous sediment recovered at the Côte d'Ivoire-Ghana transform margin. In Mascle, J., Lohmann, G.P., et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 159: College Station, Texas, Ocean Drilling Program*, 53-70.
- Holtzapffel, T., Bonnot-Courtois, C., Chamley, H., Clauer, N. 1985. Héritage et diagenèse des smectites du domaine sédimentaire nord-atlantique (Paléogène et Crétacé) : *Bull.Soc. Géol. Fr.* 8, 25-34.
- Horrell, M.A. 1991. Phytogeography and paleoclimatic interpretation of the Maestrichtian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 86, 87-138.
- Huber, B.T., Hodell, D.A., Hamilton, C.P. 1995. Mid- to Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: Stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. *Geological Society of America Bulletin* 107, 1164–1191.
- Huber, B. T., Norris, R. D., MacLeod, K. G. 2002. Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous. *Geology* 30 (2), 123-126.
- Huff, W. D. 2016. K-bentonites: A review. *Am. Mineral.* 101 (1), 43-70.
- Hunter, S.J., Valdes, P.J., Haywood, A.M., Markwick, P.J. 2008. Modelling Maastrichtian climate: investigating the role of geography, atmospheric CO₂ and vegetation. *Clim. Past Discuss.* 4, 981-1019.
- Jackson, M.P.A., Hudec, M.R., Hegarty, K.A. 2005. The great West African Tertiary coastal uplift: fact or fiction? A perspective from the Angolan divergent margin. *Tectonics* 24, TC6014.
- Jahren, A.H. 2002. The biogeochemical consequences of the mid-paleotemperature superplume. *J. Geodyn.* 34 (2), 177–191.
- Japsen, P., Bonow, J.M., Green, P.F., Cobbold, P. R., Chiossi, D., Lilletveit, R., Magnavita, L.P., Pedreira, A. 2012. Episodic burial and exhumation in NE Brazil after opening of the South Atlantic. *GSA Bulletin* 124, 800-816.

- Jarvis, I., Lignum, J.S., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A. 1993. Black shale deposition, atmospheric CO₂ drawdown, and cooling during the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event. *Paleoceanography* 26, 1-17.
- Jeans, C.V., Wray, D.S., Merriman, R.J., Fisher, M.J. 2000. Volcanogenic clays in Jurassic and Cretaceous strata of England and the North Sea Basin. *Clay Minerals* 35, 25-55.
- Jelinek, A.R., Bastos Neto, A.C., Lelarge, M.L.V, Soliani Jr., E. 1999. Apatite fission track dating of fluorite ore veins from Santa Catarina state, Brazil: a complex hydrothermal evolution. *Journal of South American Earth Sciences* 12, 367-377.
- Jelinek, A.R., Chemale, F., van der Beek, P.A., Guadagnin, F., Cupertino, J.A., Viana, A. 2014. Denudation history and landscape evolution of the northern East-Brazilian continental margin from apatite fission-track thermochronology. *J. S. Am. Earth Sci.* 54, 158–181.
- Jenkyns, H.C. 1980. Cretaceous anoxic events: from continents to oceans. *Journal of the Geological Society, London* 137, 171-188.
- Jenkyns, H. C., Forster, A., Schouten, S., Damsté, J. S. S. 2004. High temperatures in the Late Cretaceous Arctic Ocean. *Nature* 432, 888-892.
- Jochum, K. P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S. A., Haug, G. H., Andreae, M. O., Enzweiler, J. 2016. Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40 (3), 333-350.
- Jolivet, K., Faccenna, C., Agard, P., Frizon de Lamotte, D., Menant, A., Sternai, P., Guillocheau, F. 2015. Neo-Tethys geodynamics and mantle convection: from extension to compression in Africa and a conceptual model for obduction. *Canadian Journal of Earth Sciences* 53 (11), 1-39.
- Jones, C.E., Jenkyns, H.C. 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and sea-floor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science* 301, 112-149.
- Kalsbeek, F., Frei, D. 2010. Geochemistry of Precambrian sedimentary rocks used to solve stratigraphical problems : An example from the Neoproterozoic Volta basin, Ghana. *Precambrian Research* 176, 65-76.
- Kalsbeek, F., Affaton, P., Ekwueme, B., Thrane, K. 2012. Geochronology of granitoid and metasedimentary rocks from Togo and Benin. *Precambrian Research* 196-197, 218-233. West Africa: Comparisons with NE Brazil»
- Kalsbeek, F., Frei, D. 2020. Enigmatic 1146 ± 4 Ma old granite in the southeastern rim of the West African craton, now part of the Dahomeyan orogenic belt in Ghana. *Journal of African Earth Sciences* 167, 103814.

- Karl, M., Glasmacher, U.A., Kollenz, S., Franco-Magalhaes, A.O., Stockli, D.F., Hackspacher, P.C. 2013. Evolution of the South Atlantic passive continental margin in southern Brazil derived from zircon and apatite (U–Th–Sm)/He and fission-track data. *Tectonophysics* 604, 224–244.
- Karpoff, A.M., Destrigneville, C., Stille, P. 2007. Clinoptilolite as a new proxy of enhanced biogenic silica productivity in lower Miocene carbonate sediments of the Bahamas platform: isotopic and thermodynamic evidence. *Chem. Geol.*, 245, 285–304.
- Kennett, J. P., Shackleton, N. J. 1976. Oxygen isotopic evidence for the development of the psychrosphere 38 Myr ago. *Nature*, 260 (5551), 513-515.
- King, L.C. 1957. A geomorfologia do Brasil oriental. *Rev. Bras. Geogr.* 18, 147-265.
- Kley, J., Voigt, T. 2008. Late Cretaceous intraplate thrusting in central Europe: Effect of Africa-Iberia-Europe convergence, not Alpine collision. *Geology* 36 (11), 839-842.
- Knidiri, A., Daoudi, L., El Ouahabi, M., Rhouta, B., Rocha, F., Fagel, N. 2014. Palaeogeographic controls on palygorskite occurrence in Maastrichtian-Palaeogene sediments of the Western High Atlas and Meseta Basins (Morocco). *Clay Minerals* 49 (4), 595-608.
- Kochhann, K.G.D., Lopes, F.M., Krahl, G., Aguiar, E., Fauth, G. 2014. Late cretaceous-early paleogene (Turonian to early Danian) planktic foraminifera from DSDP site 356: a biostratigraphic reappraisal *Rev. Bras. Paleontol.* 17 (2), 157-168.
- Kuhnt, W., Geroch, S., Kaminski, M.A., Moullade, M., Neagu, T. 1992. Upper Cretaceous abyssal claystones in the North Atlantic and Western Tethys: current status of biostratigraphical correlation using agglutinated foraminifers and palaeoceanographic events. *Cretaceous Research* 13, 467-478.
- Kuhnt, W., Moullade, M., Kaminski, M.A. 1998. Upper Cretaceous, K/T boundary, and Paleocene agglutinated foraminifers from Hole 959D (Côte d’Ivoire-Ghana transform margin. In Mascle, J., Lohmann, G.P., et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 159: College Station, Texas, Ocean Drilling Program*, 389–411.
- Kumar, N., Gambôa, L. a. P. 1979. Evolution of the São Paulo Plateau (southeastern Brazilian margin) and implications for the early history of the South Atlantic. *GSA Bulletin* 90, 281–293.
- Kump, L.R., Brantley, S.L., Arthur, M.A. 2000. Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 28, 611-667.
- Lanson, B., Sakharov, B.A., Claret, F., Drits, V.A. 2009. Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: a reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method. *Am. J. Sci.* 309, 476–516.

- Lear, C. H., Coxall, H. K., Foster, G. L., Lunt, D. J., Mawbey, E. M., Rosenthal, Y., Sosdian, S. M., Thomas, E., Wilson, P. A. 2015. Neogene ice volume and ocean temperatures: Insights from infaunal foraminiferal Mg/Ca paleothermometry. *Paleoceanography*, 30 (11), 1437-1454.
- Loparev, A. 2020. Géométries crustales, évolution paléogéographique et histoire de l'accumulation terrigène des bassins de la marge passive du craton guyanais. *Tectonique*. Université Paul Sabatier - Toulouse III, p. 202.
- Louvat, P. 1997. Etude géochimique de l'érosion fluviale d'îles volcaniques à l'aide des éléments majeurs et traces. Thèse Université Paris 7, p. 322.
- Lugmair, G.W., Marti, K. 1977. Sm-Nd-Pu timepieces in the Angra dos Reis meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* 35, 273–284.
- Maffre, P., Ladant, J.-B., Moquet, J.-S., Carretier, S., Labat, D., Goddérès, Y. 2018. Mountain ranges, climate and weathering. Do orogens strengthen or weaken the silicate weathering carbon sink? *Earth and Planetary Science Letters* 493, 174-185.
- Mantovanelli, S.S., Tassinari, C.C.G., Mahiques, M.M.D., Jovane, L., Bongiolo, E. 2018. Characterization of Nd Radiogenic Isotope Signatures in Sediments From the Southwestern Atlantic Margin. *Front. Earth Sci.* 6.
- Marcano, M.C., Lohmann, C., Pickett, E.A. 1998. Uplift and exposure history of the Côte d'Ivoire-Ghana transform margin : geochemistry of pore-filling and fracture vein calcites. In Mascle, J., Lohmann, G.P., et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 159: College Station, Texas, Ocean Drilling Program*, 71-79.
- Marlot, L. 2016. Impact du soulèvement du sud de l'Afrique sur l'érosion continentale au Crétacé supérieur dans le bassin de l'Angola. Approche minéralogique et géochimique. Mémoire de master 2. Université de Bourgogne Franche-Comté.
- März, C., Beckmann, B., Franke, C., Vogt, C., Wagner, T., Kasten, S. 2009. Geochemical environment of the Coniacian–Santonian western tropical Atlantic at Demerara Rise. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273, 286-301.
- Mascle, J., Lohmann, G.P., Clift, P.D., et al. 1996. *Proc. ODP, Init. Repts., 159: College Station, TX (Ocean Drilling Program)*.
- Masure, E., Rauscher, R., Dejax, J., Schuler, M., Ferré, B. 1998. Cretaceous-Paleocene palynology from the Côte d'Ivoire-Ghana transform margin, Sites 959, 960, 961, and 962. In Mascle, J., Lohmann, G.P., et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 159: College Station, Texas, Ocean Drilling Program*, 253–276.
- Matton, G., Jébrak, M. 2009. The Cretaceous Peri-Atlantic Alkaline Pulse (PAAP): Deep mantle plume origin or shallow lithospheric break-up? *Tectonophysics* 469, 1-12.

- McConnell, R.B. 1968. Planation Surfaces in Guyana. *The Geographical Journal* 134, 506–520.
- McCoy, F., Zimmerman, H. 1977. A history of sediment lithofacies in the South Atlantic ocean. In Supko, P.R. et al. 1977 (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. Washington, U.S. Government Printing Office, 1132 p.
- McCulloch, M.T, Wasserburg, G.J. 1978. Sm–Nd and Rb–Sr chronology of continental crust formation. *Science* 200, 1003–1011.
- McHone, J.G. 2003. Volatile Emissions From Central Atlantic Magmatic Province Basalts : Mass Assumptions and Environmental Consequences. *Geophysical monograph-American Geophysical Union* 136, 241-254.
- McKenzie, N.R., Horton, B.K., Loomis, S.E., Stockli, D.F., Planavsky, N.J., Lee, C.-T.A. 2016. Continental arc volcanism as the principal driver of icehouse-greenhouse variability. *Science* 352, 444–447.
- McKinley, J.M., Worden, R.H., Ruffell, A.H. 2003. Smectite in Sandstones: A Review of the Controls on Occurrence and Behaviour During Diagenesis. *Clay mineral cements in sandstones*, 109-128.
- McLennan, S. M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes: *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 21, p. 169-200.
- McLennan, S.M. 1993. Weathering and Global Denudation. *The Journal of Geology* 101, 295–303.
- Merriman R.J., Frey M. 1999. Patterns of very lowgrade metamorphism in metapelitic rocks. In : *Low-Grade Metamorphism* (M. Frey & D. Robinson, editors). Blackwell Science, Oxford, UK, pp. 61107
- Millot, G. 1964. Géologie des argiles, altérations, sédimentologie, géochimie. *Bulletin du Groupe français des argiles*. Tome 14, nouvelle série n°9, Masson. p. 500 .
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J. 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion : new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters* 196, 83-98.
- Modica, C.J., Brush, E.R. 2004. Postrift sequence stratigraphy, paleogeography, and fill history of the deep-water Santos Basin, offshore southeast Brazil. *AAPG Bulletin* 88, 923–945.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C. 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*.
- Morais Neto, J.M., Hegarty, K.A., Karner, G.D., Alkmim, F.F. 2009. Timing and mechanisms for the generation and modification of the anomalous topography of the Borborema Province, northeastern Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 26, 1070-1086.

- Moullade, D.K., Watkins, D.K., Oboh-Ikuenobe, F.E., Bellier, J.-P., Masure, E., Holbourn, A.E.L., Erbacher, J., Kuhnt, W., Pletsch, T., Kaminski, M.A., Rauscher, R., Shafik, S., Yepes, O., Dejax, J., Gregg, J.M., Shin, I.C., Schuler, M. 1998. Mesozoic biostratigraphic, paleoenvironmental, and paleobiogeographic synthesis, equatorial atlantic. In Mascle, J., Lohmann, G.P., et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 159: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 481–490.
- Nederbragt, A.J., Thurow, J., Pearce, R. 2007. Sediment composition and cyclicity in the Mid-Cretaceous at Demerara Rise, ODP Leg 207. In: Mosher, D.C., Erbacher, J., Malone, M.J., et al. (Eds.), Proc. ODP Sci. Results 207, 1–31.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299, 715–717.
- Nesbitt, H. W., Young, G. M., McLennan, S. M., Keays, R. R. 1996. Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *The Journal of Geology*, 104 (5), 525-542.
- Nordt, L., Atchley, S., Dworkin, S.I. 2003. Terrestrial evidence for two greenhouse events in the latest Cretaceous. *GSA Today* 13 (12), 4–9.
- Norton, K.P., Schlunegger, F. 2017. Lack of a weathering signal with increased Cenozoic erosion? *Terra Nova* 29, 265–272.
- Oboh-Ikuenobe, F.E., Yepes, O., Gregg, J.M. 1998. Palynostratigraphy, palynofacies, and thermal maturation of Cretaceous-Paleocene sediments from the Côte d’Ivoire-Ghana transform margin. In Mascle, J., Lohmann, G.P., et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 159: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 277–318.
- O’Brien, C.L., Robinson, S.A., Pancost, R.D., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., Lunt, D.J., Alsenz, H., Bornemann, A., Bottini, C., Brassell, S.C., Farnsworth, A., Forster, A., Huber, B.T., Inglis, G.N., Jenkyns, H.C., Linnert, C., Littler, K., Markwick, P., McAnena, A., Mutterlose, J., Naafs, B.D.A., Püttmann, W., Sluijs, A., van Helmond, N.A.G.M., Vellekoop, J., Wagner, T., Wrobel, N.E. 2017. Cretaceous sea-surface temperature evolution: Constraints from TEX86 and planktonic foraminiferal oxygen isotopes. *Earth-Science Reviews* 172, 224–247.
- Odin G.S., Matter A. 1981. De glaucioniarum origine. *Sedimentology* 28, 611-641.
- Otto-Bliesner, B.L. 1995. Continental drift, runoff, and weathering feedbacks: Implications from climate model experiments. *Journal of Geophys. Res.* 100 (D6), 11537-11548.
- Otto-Bliesner, B. L., G. R. Upchurch Jr. 1997. Vegetation-induced warming of high latitudes during the latest Cretaceous, *Nature*, 385, 804 –807.

- Ouhadi, V.R., Yong, R.N. 2003. Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis. *Applied Clay Science* 23, 141-148.
- Pédro, G. 1968. Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.* 10 (5), 457-470.
- Pellenard, P., Deconinck, J. F., Marchand, D., Thierry, J., Fortwengler, D., Vigneron, G. 1999. Eustatic and volcanic influence during Middle Callovian to Middle Oxfordian clay sedimentation in the eastern part of the Paris Basin. *C. R. Acad. Sci. Series II*, 12 (328), 807-813.
- Pellenard, P., Deconinck, J. F., Huff, W. D., Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Trouiller, A. 2003. Characterization and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits in the Paris Basin and the Subalpine Basin, France. *Sedimentology* 50 (6), 1035-1060.
- Pellenard, P., Deconinck, J. F. 2006. Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *C. R. Geosci.*, 338 (12), 854-866.
- Peucker-Ehrenbrink, B., Ravizza, G. 2000. The marine osmium isotope record. *Terra Nova* 12, 205-219.
- Perch-Nielsen, K., Supko, P.R., Boersma, E., Carlson R.L., Dinkelman M.G., Fodor R.V., Kumar N., McCoy F., Thiede J., Zimmermann, H.B. 1977. Site 356 : Sao Paulo Plateau. In Supko, P.R. et al. 1977 (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. Washington, U.S. Government Printing Office, 1132 p.
- Petschick, R. 2001. MacDiff. Freeware scientific graphical analysis software for X-ray diffraction profiles. Frankfurt, Germany.
- Petzing, J., Chester, B. 1979. Authigenic marine zeolites and their relationship to global volcanism. *Marine Geology*, 29 (1-4), 253-271.
- Pierrehumbert, R.T. 2002. The hydrologic cycle in deep-time climate problems. *Nature* 419, 191-198.
- Piper, D.Z. 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 1007-1022.
- Pletsch, T., Daudi, L., Chamley, H., Deconinck, J.F., Charroud, M. 1996. Palaeogeographic controls on palygorskite occurrence in mid-Cretaceous sediments of Morocco and adjacent basins. *Clay Minerals* 31, 403-416.
- Pletsch, T. 2001. Palaeoenvironmental implications of palygorskite clays in Eocene deep-water sediments from the western Central Atlantic. *Geological Society, London, Special Publications* 183, 307-316.

- Pucéat, E., Lécuyer, C., Donnadiou, Y., Naveau, P., Cappetta, H., Ramstein, G., Huber, B. T., Kriwet. 2007. Fish tooth $\delta^{18}\text{O}$ revising Late Cretaceous meridional upper ocean water temperature gradients. *Geology* 15 (2), 107-110.
- Pucéat, E., Marlot, L., Freslon, N., Pellenard, P., Guiraud, M., Bayon, G., Adatte, T., Gourland, A., Godderis, Y. in prep. The rise of Africa : new insights on tectonic-climate-weathering interplay by clay Hf and Nd isotopic composition.
- Raab, M.J., Brown, R.W., Gallagher, K., Carter, A., Weber, K. 2002. Late Cretaceous reactivation of major crustal shear zones in northern Namibia: constraints from apatite fission track analysis. *Tectonophysics* 349 (1), 75–92.
- Raab, M. J., Brown, R. W., Gallagher, K., Weber, K., & Gleadow, A. J. W. 2005. Denudational and thermal history of the Early Cretaceous Brandberg and Okenyenya igneous complexes on Namibia's Atlantic passive margin. *Tectonics* 24, TC3006.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., Froelich, P.N. 1988. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology* 16, 649–653.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F. 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature* 359, 117-122.
- Retallack, G. J. 2001. A 300-million-year record of atmospheric carbon dioxide from fossil plant cuticles. *Nature* 411, 287-289.
- Rickli, J., Frank, M., Stichel, T., Georg, R.B., Vance, D., Halliday, A.N. 2013. Controls on the incongruent release of hafnium during weathering of metamorphic and sedimentary catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 101, 263–284.
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W., Granger, D.E., Finkel, R.C. 2001. Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates : *Geology* 29, 511–514,
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W., Finkel, R.C. 2004. Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes : *Earth and Planetary Science Letters*, 224, p. 547–562.
- Robert, C. 1980. Climats et courants cénozoïques dans l'Atlantique Sud d'après l'étude des mineéraux argileux (Legs 3, 39 et 40 DSDP). *Oceanol. Acta* 3, 369–376.
- Robert, C. 1981. Santonian to Eocene palaeogeographic evolution of the Rio Grande Rise (South Atlantic) deduced from clay-mineralogical data (DSDP legs 3 and 39). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 33, 311–325.
- Robert C. 1981. Santonian to Eocene paleogeographic evolution of the Rio Grande Rise (South Atlantic) deduced from clay-mineralogical data (DSDP legs 3 and 39). *Paleogeogr., Climatol., Ecol.* 33, 311-325.

- Robert, C., Chamley, H. 1987. Cenozoic evolution of continental humidity and paleoenvironment, deduced from the kaolinite content of oceanic sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 60, 171–187.
- Robert, C., Chamley, H. 1990. Paleoenvironmental significance of clay mineral associations at the Cretaceous-Tertiary passage. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 79, 205-219.
- Robert, C., Kennett, J. P. 1992. Paleocene and Eocene kaolinite distribution in the South Atlantic and Southern Ocean: Antarctic climatic and paleoceanographic implications. *Mar. Geol.* 103 (1-3), 99-110.
- Roddaz, M., Dera, G., Mourlot, Y., Calvès, G., Kim, J.H., Chaboureau, A.-C., Mounic, S., Raisson, F. 2021. Provenance constraints on the Cretaceous-Paleocene erosional history of the Guiana Shield as determined from the geochemistry of clay-size fraction of sediments from the Arapaima-1 well (Guyana-Suriname basin). *Marine Geology* 434, 106233.
- Royer, D.L. 2010. Fossil soils constrain ancient climate sensitivity. *PNAS* 107, 517–518.
- Royer, D.L., Berner, R.A., Beerling, D.J. 2001. Phanerozoic atmospheric CO₂ change: evaluating geochemical and paleobiological approaches. *Earth Sci. Rev.* 54 (4), 49–392.
- Royer, D. L., Berner, R. A., Montañez, I. P., Tabor, N, J., Beerling, D. J. 2004. CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today* 14 (3), 4-10.
- Royer, D. L., Pagani, M., Beerling, D. J. 2012. Geobiological constraints on Earth system sensitivity to CO₂ during the Cretaceous and Cenozoic. *Geobiology*, 10 (4), 298-310.
- Rudnick, R. L., Fountain, D. M. 1995. Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. *Reviews of geophysics* 33 (3), 267-309.
- Ruffell, A., McKinley, J.M., Worden, R.H. 2002. Comparison of clay mineral stratigraphy to other proxy palaeoclimate indicators in the Mesozoic of NW Europe. *Philosophical Transactions of the Royal Society London A* 360, 675-693.
- Said, A., Moder, C., Clark, S., Ghorbal, B. 2015. Cretaceous–Cenozoic sedimentary budgets of the Southern Mozambique Basin: Implications for uplift history of the South African Plateau. *J. Afr. Earth Sci.* 109, 1–10.
- Sapin, F., Davaux, M., Dall’asta, M., Lahmi, M., Baudot, G., and Ringenbach, J.-C. 2016. Post-rift subsidence of the French Guiana hyper-oblique margin : from rift-inherited subsidence to Amazon deposition effect. *Geological Society, London, Special Publications*, 431 (1), 125–144.
- Setti, M., Marinoni, L., López-Galindo, A. 2004. Mineralogical and geochemical characteristics (major, minor, trace elements and REE) of detrital and authigenic clay minerals in a Cenozoic sequence from Ross Sea, Antarctica. *Clay Minerals* 39, 405-421.

- Seton, M., Gaina, C., Müller, R.D., Heine, C. 2009. Mid-Cretaceous seafloor spreading pulse: Fact or fiction? *Geology* 37 (8), 687-690.
- Schouten, S., Hopmans, E. C., Forster, A., van Breugel, Y., Kuypers, M. M. M., Damsté, J. S. S. 2003. Extremely high sea-surface temperatures at low latitudes during the middle Cretaceous as revealed by archaeal membrane lipids. *Geology* 31 (12), 1069-1072.
- Scotese, C. R. 2016b. Tutorial: PALEOMAP Paleomap for GPlates and the PaleoData Plotter Program, <http://www.earthbyte.org/paleomap-paleoatlas-for-gplates/>
- Scotese, C. R., Song, H., Mills, B. J. W., van der Meer, D. G. 2021. Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing climate during the last 540 million years. *Earth-Science Reviews* 215, 103503.
- Shields, G., Stille, P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeo-seawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* 175, 29–48.
- Singer, A. 1979. Palygorskite in sediments : Detrital, diagenetic, or neoformed-A critical review. *Geol. Rundsch.* 68, 996-1008.
- Singer, A. 1984. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments — A review. *Earth-Sci. Rev.* 21, 251–293.
- Sinton, C.W., Duncan, R.A., Storey, M., Lewis, J., Estrada, J.J. 1998. An oceanic flood basalt province within the Caribbean plate Earth and Planetary Science Letters 155, 221-235.
- Skinner, B.J., Porter, S.C., Park, J. 2004. *Dynamic Earth. An introduction to Physical Geology.* Fifth Edition. John Wiley and Sons, New York.
- 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 and Planetary Science Letters* 219, 311–324.
- Spears D.A. 2012. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks. *Int. J. Coal Geol.* 94, 22-31.
- Środoń, J., Clauer, N., Huff, W., Dudek, T., Banaś, M. 2009. K-Ar dating of the Lower Palaeozoic K-bentonites from the Baltic Basin and the Baltic Shield: implications for the role of temperature and time in the illitization of smectite. *Clay min.* 44 (3), 361-387.
- Stanley, S. 2009. *Earth System History* 3rd ed. Freeman & Co.
- Steinberg, M., Holtzapffel, T., Rautureau, M. 1987. Characterization of overgrowth structures formed around individual clay particles during early diagenesis: *Clay & Clay Minerals* 35, 189-195.
- Stokke, E.W., Jones, M.T., Riber, L., Hflidason, H., Midtkandal, I., Schultz, B.P., Svensen, H.H. 2021. Rapid and sustained environmental responses to global warming: the Paleocene–Eocene Thermal Maximum in the eastern North Sea. *Clim. Past* 17, 1989–2013.

- Strand, K. 1998. Sedimentary facies and sediment composition changes in response to tectonics of the Côte d'Ivoire-Ghana transform margin. In Mascle, J., Lohmann, G.P., et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 159 : College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 113–123.
- Supko, P.R., Perch-Nielsen, K. 1977. General synthesis of Central and South Atlantic drillings results, Leg 39, deep sea drilling project. In Supko, P.R. et al. 1977 (Eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington, U.S. Government Printing Office, 1132 p.
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology* 168, 279–281.
- Tapsoba, B., Lo, C.H.L., Jahn, C.H., Chung, S.L., Wenmenga, U., Lizuka, Y. 2013. Chemical and Sr–Nd isotopic compositions and zircon U–Pb ages of the Birimian granitoids from NE Burkina Faso, West African Craton : Implications on the geodynamic setting and crustal evolution. *Precambrian Research* 224, 364-396.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks.* Blackwell Scientific Publications, Oxford, p. 312 .
- Taylor, P.N., Moorbath, S., Leube, A., Hirdes, W. 1992. Early Proterozoic crustal evolution in the Birimian of Ghana: constraints from geochronology and isotope geochemistry. *Precambrian Research* 56, 97-111.
- Théveniaut, H., Freyssinet, P. 2002. Timing of lateritization on the Guiana Shield: synthesis of paleomagnetic results from French Guiana and Suriname. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 91-117.
- Thiry, M. 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits : an outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews* 49, 201-221.
- Thiry, M., Jacquin, T. 1993. Clay minerals distribution related to rift activity, sea level changes and paleoceanography in the Cretaceous of the Atlantic Ocean. *Clay Minerals* 28, 61–84.
- Thiry, M., Pletsch, T. 2011. Chapter 5 - Palygorskite Clays in Marine Sediments: Records of Extreme Climate. *Developments in Clay Science* 3, 101-124.
- Thomas, M. 1986. Diagenetic sequences and K/Ar dating in Jurassic sandstones, central viking graben : effects on reservoir properties. *Clay Minerals* 21, 695-710.

- Thompson, R.N., Gibson, S.A., Mitchell, J.G., Dickin, A.P., Leonardos, O.H., Brod, J.A., Greenwood, J.C. 1998. Migration Cretaceous-Eocene magmatism in the Serra do Mar alkaline province, SE Brazil: melts from the deflected Trindade mantle plume? *J. Petrol.* 39, 1493–1526.
- Tinker, J., de Wit, M., Brown, R. 2008a. Mesozoic exhumation of the southern Cape, South Africa, quantified using apatite fission track thermochronology. *Tectonophysics* 455, 77–93.
- Tinker, J., de Wit, M., & Brown, R. 2008b. Linking source and sink: Evaluating the balance between onshore erosion and offshore sediment accumulation since Gondwana break-up, South Africa. *Tectonophysics* 455, 94–103.
- Torsvik, T.H., Rouse, S., Labails, C., and Smethurst, M.A. 2009. A new scheme for the opening of the South Atlantic Ocean and the dissection of an Aptian salt basin. *Geophysical Journal International* 177, 1315–1333.
- Tucker, M. E. 2001. *Sedimentary petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks.* John Wiley & Sons.
- Turner, J.P., Green, P.F., Holford, S.P. & Lawrence, S.R. 2008. Thermal history of the Rio-Muni (West Africa) – NE Brazil margins during continental breakup. *Earth and Planetary Science Letters*, 270, 354–367.
- Upchurch Jr., G. R., Kiehl, J., Shields, J., Scherer, J., Scotese, C. 2015. Latitudinal temperature gradients and high-latitude temperatures during the latest Cretaceous: Congruence of geologic data and climate models. *Geology* 43 (8), 683-686.
- Vasconcelos, P. M., Renne, P. R., Brimhall, G. H., and Becker, T. A. 1994. Direct dating of weathering phenomena by $^{40}\text{Ar}^{39}\text{Ar}$ and K-Ar analysis of supergene K-Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (6), 1635–1665.
- van de Fliertdt, T., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Roy, M., Frank, M., Halliday, A.N. 2007. Global neodymium-hafnium isotope systematic – revisited. *Earth Planet. Sci. Lett.* 259, 432–441.
- 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 and Planetary Science Letters* 168, 79–99.
- Vervoort, J.D., Plank, T., Prytulak, J. 2011. The Hf–Nd isotopic composition of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5903–5926.
- Viviers, M.C., Milward de Azevedo, R.L. 1988. The Southeastern area of the Brazilian continental margin : its evolution during the middle and late Cretaceous as indicated by paleoecological data. *Revista Brasileira de Geociências* 18 (3), 291-298.

- Wagner, T., Pletsch, T. 1999. Tectono-sedimentary controls on Cretaceous black shale deposition along the opening Equatorial Atlantic Gateway (ODP Leg 159). Geological Society, London, Special Publications 1999 (153), 241-265.
- Walgenwitz, F., Richert, J.P., Charpentier, P. 1992. Southwest African plate margin: thermal history and geodynamical implications. In: Poag, C.W. & de Graciansky, P.C. (eds) Geological Evolution of Atlantic Continental Rises. Springer, 20–45.
- Wang, Y., Huang, C., Sun, B., Quan, C., Wu, J., Lin, Z. 2014. Paleo-CO₂ variation trends and the Cretaceous greenhouse climate. *Earth-Science Reviews*, 129, 136-147.
- Watkins, D.K., Shafik, S., and Shin, I.C. 1998, Calcareous nannofossils from the Cretaceous of the Deep Ivorian Basin. In Mascle, J., Lohmann, G.P., et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 159: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 319–333.
- Weaver, C.E. 1958. A discussion on the origin of clay minerals in sedimentary rocks. Proc. 5th Natl. Conf., Clay and Clay Minerals, 159–173.
- Weaver, C. E. 1989. Clays, muds, and shales. *Developments in sedimentology, SEPM* 44, p. 819. Amsterdam: Elsevier.
- Wegner, W., Wörner, G., Harmon, R.S., Jicha, B.R. 2011. Magmatic history and evolution of the Central American Land Bridge in Panama since Cretaceous times. *GSA Bulletin* 123 (3-4), 703-724.
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Barling, J., Jong, J. de, Williams, G.A., Hanano, D., Pretorius, W., Mattielli, N., Scoates, J.S., Goolaerts, A., Friedman, R.M., Mahoney, J.B. 2006. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Pretorius, W., Barling, J. 2005. High-precision Pb-Sr-Nd-Hf isotopic characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 reference materials. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6.
- West, A.J., Galy, A., Bickle, M. 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 211–228.
- West, A. J. 2012. Thickness of the chemical weathering zone and implications for erosional and climatic drivers of weathering and for carbon-cycle feedbacks. *Geology*, 40 (9), 811-814.
- Wildman, M., Webster, D.M., Brown, R., Chardon, D., Rouby, D., Ye, J., Huyghes, D., Dall’asta, M. 2018. Long-term evolution of the West African Transform margin : estimates of denudation from Benin using apatite thermochronology. *Journal of the Geological Society, Geological Society of London*, 97-114.
- White, W.M. 2015. *Isotope Geochemistry*. Wiley-Blackwell Press, Chichester.

- White, A.F., Blum, A.E. 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (9), 1729-1747.
- Whitehouse, U.G., Jeffrey, L.M., Debrecht, J.D. 1960. Differential settling tendencies of clay minerals in artificial sea water. *Proc. 7th Natl. Conf., Clays and Clay Minerals*, 1–80.
- Willenbring, J. K., von Blanckenburg, F. 2010. Long-term stability of global erosion rates and weathering during late-Cenozoic cooling. *Nature*, 465 (7295), 211.
- Williams, B.G., Hubbard, R.J. 1984. Seismic stratigraphic framework and depositional sequences in the Santos Basin, Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 1, 90-104.
- Ye, J. 2016. Syn-to post-rift topographic tectonics and sedimentary evolution of the west African transform margin. *Earth Sciences*. Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- Ye, J., Rouby, D., Chardon, D., Dall’asta, M., Guillocheau, F., Robin, C, Ferry, J.N. 2019. Post-rift stratigraphic architectures along the African margin of the Equatorial Atlantic : Part I the influence of extension obliquity. *Tectonophysics* 753, 49-62.
- Zabel, M., Bickert, T., Dittert, L., Haese, R. R. 1999. Significance of the sedimentary Al/Ti ratio as an indicator for variations in the circulation patterns of the equatorial North Atlantic. *Paleoceanography* 14 (6), 789-799.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K. 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292 (5517), 686-693.
- Zhang, Y., Lacan, F., Jeandel, C. 2008. Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Research, Part 2, Topical Studies in Oceanography* 55 (5-7), 638–652.
- Zimmermann, H.B. 1977. Clay mineral stratigraphy and distribution in the south Atlantic ocean. In Supko, P.R. et al. 1977 (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 39*. Washington, U.S. Government Printing Office, 395-405.

www.odsn.de

Liste des figures

Chapitre 1

- Figure 1** – Evolution des températures océaniques profondes au cours de la dernière transition Greenhouse-Icehouse en regard des phases de croissance des calottes polaires à partir de la compilation des données de Friedrich *et al.*, 2012 (figure modifiée de l'ANR RISE (Pucéat, 2020)). Abréviations : A = Aptien, Cénom. = Cénomanién, Turo. = Turonien, Con. = Coniacien, S. = Santonien, Maast. = Maastrichtien, Dani. = Danien, S. = Sélandien, Th. = Thanétien, Bar. = Bartonien, Pria. = Priabonien, Rupél. = Rupéleín, Chat. = Chattien, Aq. = Aquitanien, Burdi. = Burdigalien, La. = Langhien, S. = Serravalien, Tort. = Tortonien, M. = Messinien, Z. = Zancleén, P. = Plaisancien. 19
- Figure 2** – Reconstruction des paléo- $p\text{CO}_2$ au Crétacé sur la base d'une compilation de données isotopiques, de plantes fossiles et de modèles géochimiques (modifié de Wang *et al.*, 2014). 21
- Figure 3** – Evolution des températures océaniques profondes (Friedrich *et al.*, 2012), des taux de CO_2 atmosphérique (Royer *et al.*, 2012) et du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pouvant tracer l'altération chimique (Jones et Jenkyns, 2001) au cours du Crétacé supérieur (modifié de l'ANR RISE, Pucéat, 2020). 22
- Figure 4** – Ceintures climatiques au Santonien et au Maastrichtien par Hay et Floegel (2012), modifié d'après Chumakov *et al.* (1995). 24
- Figure 5** – Reconstructions paléogéographiques au Turonien (90 Ma) et à la limite K/T (66 Ma) issues du Palaeomap Project (Scotese, 2016). 25
- Figure 6** – Cycles eustatiques au Crétacé supérieur en parallèle des biozones de la « Geologic Time Scale » de Gradstein *et al.* (2012) (modifié de Haq, 2014). 26
- Figure 7** – A. Carte interpolative des âges de traces de fissions d'apatites (AFTA) issue de l'étude d'Engelmann de Oliveira *et al.* (2016) et B. Reconstruction des taux et de la répartition de la dénudation entre 113 et 66 Ma sur la marge sud-est du Brésil (Modifié de Engelmann de Oliveira *et al.*, 2016). 28
- Figure 8** – Cartes d'interpolation des âges de traces de fission de l'apatite, de la longueur moyenne des traces et de la dénudation (100-50 Ma) pour l'ouest de l'Afrique australe (modifié de Gallagher et Brown, 1999). Les échantillons sont marqués par des +. 29
- Figure 9** – Synthèse des taux d'accumulation et des flux sédimentaires calculés dans les bassins de la marge est de l'Amérique du Sud et de la marge ouest de l'Afrique avec la mise en évidence d'un événement au Crétacé supérieur. 31

Chapitre 2

- Figure 10** – Echelle des temps au Crétacé supérieur (à partir du Turonien) montrant la magnéto-stratigraphie et le découpage biostratigraphique établi à partir des ammonites de la « Western Interior Seaway », des inocéramides, des foraminifères planctoniques et des nannofossiles calcaires (« Geologic Time Scale 2020 », Gradstein *et al.*, 2020). 38

- Figure 11** – Localisation des sites étudiés au cours de la thèse, en rouge, et du site 364, en vert, (Marlot, 2016 ; Pucéat *et al.*, in prep) sur une carte paléogéographique du Campanien (reconstruction paléogéographique issue de www.odsn.de). 39
- Figure 12** – Biostratigraphie, lithostratigraphie et modèle d'âge du site 356 d'après Kochhann *et al.* (2014). 41
Les hiatus sont représentés par des traits en ondulation.
- Figure 13** – Biostratigraphie, lithostratigraphie et modèle d'âge du site 1259 d'après les données de Erbacher *et al.*, 2004. 42
- Figure 14** – Biostratigraphie et modèle d'âge du site 959 d'après la synthèse de Moullade *et al.* (1998), lithostratigraphie d'après Mascle *et al.* (1996). 44
- Figure 15** – Résultats issus du modèle de Gabet et Mudd (2009), comparés aux données de West *et al.* (2005) qui montrent la relation entre altération chimique et érosion mécanique (modifié de Gabet et Mudd, 2009). 47
- Figure 16** – Milieux de formation et environnements de dépôt des minéraux argileux (modifié d'après Fagel, 2007). 49
- Figure 17** – Répartition des minéraux argileux dans les sols selon les zones climatiques, la température moyenne, la pluviométrie annuelle et la profondeur d'altération d'après Thiry (2000) modifié de Pédro (1968). 51
- Figure 18** – Images au microscope électronique à transmission de différents types de smectites (Clauer *et al.*, 1990). (a) Particules floconneuses associées à des fibres de palygorskite, échelle = 0,5 μm ; (b) particules floconneuses entourées de fines fibres, échelle = 1 μm ; (c) assemblage de particules mixtes : particules floconneuses entourées de larges lattes, échelle = 0,5 μm ; (d) particules lattées, échelle = 0,2 μm . 53
- Figure 19** – Compilation à l'échelle globale des spectres de terres rares de la fraction argileuse des argiles de rivières normalisées au PAAS (modifié de Bayon *et al.*, 2015). 56
- Figure 20** – Spectres d'eau de mer mesurés dans deux stations au niveau du plateau de Kerguelen (C1 et Kerfix) par Zhang *et al.* (2008). 57
- Figure 21** – Archives enregistrant un spectre typique d'eau de mer (modifié de Shields et Stille, 2001). 57
- Figure 22** – Compilation à l'échelle globale des compositions isotopiques en Nd et Hf pour les argiles de rivières (modifié de Bayon *et al.*, 2016). La « Clay array » correspond à la corrélation de ϵ_{Hf} et de ϵ_{Nd} de la fraction fine des sédiments (Bayon *et al.*, 2016 ; $\epsilon_{\text{Hf}} = 0.78 \times \epsilon_{\text{Nd}} + 5,23$). Le graphique représente également la « Seawater array » (Albarède *et al.*, 1998) et la « Terrestrial array » (Vervoort *et al.*, 1999). Le $\Delta\epsilon_{\text{Hf}}$ correspond à l'écart des échantillons par rapport à la « Clay array » et reflète le degré d'altération de la fraction fine des sédiments. 61
- Figure 23** – Représentation du lien entre les isotopes de l'Hf et l'intensité de l'altération des silicates (modifié de Bayon *et al.*, 2006). A) Séquence d'altération d'une roche granitique, B) Rapports des coefficients de partage minéral-liquide Sm-Nd, C) Rapports des coefficients de partage minéral-liquide Lu-Hf. 61

Figure 24 – Diffractogrammes obtenus pour les échantillons 959-50r4w51 (bas), 959-67r1w71 (milieu), 356-35r5w119 (haut) avec en noir le traitement « normal », en bleu celui à l'éthylène-glycol et en rouge celui au chauffage. Les minéraux identifiés sont : S = smectite, I = illite, K = kaolinite, C = chlorite, IS R1 = interstratifié illite-smectite de type R1 et Qtz = quartz. 65

Figure 25 – Schéma fonctionnel montrant la séquence de la procédure expérimentale. 68

Figure 26 – Suivi du standard JMC 475 au cours des quatre séquences d'analyses. 77

Figure 27 – Suivi du standard Jndi-1 a cours des quatre séquences d'analyses. 78

Chapitre 3

Article 1 - numérotation des figures selon l'article.

Figure 1 – A. Palaeogeographic map of the South American continent for the Campanian (80 Ma, modified from Hay *et al.*, 1999) showing the studied zone. B. Map of the southeastern Brazilian margin with the compiled $\epsilon_{Nd(t)}$ values from the literature and calculated at 83 Ma (Supplementary Table 2). Abbreviations : SFC = São Francisco Craton, LAC = Luis Alves Craton. 88

Figure 2 – Lithology, biostratigraphy, clay mineralogy, $\epsilon_{Nd(t)}$, $\epsilon_{Hf(t)}$ and $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ of the Site DSDP 356. Abbreviations : *P.e.* = *Parvularugoglobigerina eugubina* ; *P. hariaensis* = *Pseudoguembelina hariaensis* ; *A. may.* = *Abathomphalus mayaroensis* ; *P. palpebra* = *Pseudoguembelina palpebra* ; *G. havavanen.* = *Globotruncanella havanensis* ; *R. calc.* = *Radotruncana calcarata* ; *C. plummerae* = *Contusotruncana plummerae* ; *Gt. Elevata* = *Globotruncanita elevata* ; *M. sc.* = *Marginotruncana schneegansi*. 92

Figure 3 – Evolution of the Palygorskite/Illite (P/I), (Illite+Chlorite)/Smectite ((I+C)/S), Ti/Al, $\epsilon_{Nd(t)}$, $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and CIA of the Site 356 during the Upper Cretaceous along the $\delta^{18}O_{benthic}$ from Friedrich *et al.* (2012). The grey dots correspond to the samples analyses by XRD only, the black dots correspond to the samples for which both geochemical and mineralogical analyses have been conducted. The white dots corresponds to the data of the literature. The cooling of the temperatures is indicated by a blue dotted arrow with the cooling acceleration marked by a bold mark and a blue banner. Smoothed curves with their 95% confidence interval have been calculated using Kernel regressions for P/I and (I+C)/S ratios, with a bandwidth of 5 m.y. representing maximal time resolution. Abbreviations : Coniac. = Coniacian, Sant. = Santonian, D. = Danian, E = Early, M = Middle, Lt = Late, chem. = chemical. Note the increase in chemical weathering indicated by both $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ values and CIA from the Santonian onward, that follows the main uplift phase of the margin identified by high (I+C)/S and Ti/Al ratios. 93

Figure 4 – Transmission electron micrographs (TEM) of detrital particles of smectite with flake shape (left, sample 29r2w89) and short fibres of detrital palygorskite with smectite particles (right, sample 37r1w83). 94

Figure 5 – Shale-normalized (PAAS ; Taylor and McLennan, 1985) REE patterns for the clay fraction of the Site 356. 94

Figure 6 – Nd and Hf isotopic composition of the Site 356 plotted on the Nd and Hf composition of World River clays compilation from Bayon *et al.*, 2016. The clay array correspond to the correlation displayed by clay ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} (Bayon *et al.*, 2016). Note that the samples analyzed in this work plot along the clay array. The $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ corresponds to the departure of a sample's clay ϵ_{Hf} to the clay array and reflects the degree of alteration of river clays. 97

Figure 7 – A. Correlation between the $\epsilon_{Hf(t)}$ and Zr concentration. B. Correlation between $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and $\epsilon_{Nd(t)}$. 99
 C. Correlation between $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and the smectite content D. Correlation between $\epsilon_{Nd(t)}$ and the smectite content. E. Correlation between $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and the palygorskite content. E. Correlation between $\epsilon_{Nd(t)}$ and the palygorskite content.

Figure 28 – Évolution des ratios Palygorskite/Illite (P/I), (Illite+Chlorite)/Smectite ((I+C)/S) et 104
 Quartz+Feldspaths potassiques/Argiles ((Q+FK)/Clays) du Site DSDP 356 au cours du Crétacé supérieur. Les courbes lissées avec leur intervalle de confiance à 95% ont été calculées à l'aide d'une régression de type Kernel pour les trois ratios, avec une largeur de bande de 5 Ma. Bleu = diminution significative, Rouge = augmentation significative, Gris = non statistiquement significatif. Abréviations : Coniac. = Coniacien, Sant. = Santonien, D. = Danien, E = « Early », M = « Middle », Lt = « Late ».

Figure 29 – Lithologie, biostratigraphie et minéralogie du Site DSDP 356. Abréviations: *P.e.* = *Parvularuglobigerina eugubina* ; *P. hariaensis* = *Pseudoguembelina hariaensis* ; *A. may.* = *Abathomphalus mayaroensis* ; *P. palpebra* = *Pseudoguembelina palpebra* ; *G. havavanen.* = *Globotruncanella havavanensis* ; *R. calc.* = *Radotruncana calcarata* ; *C. plummerae* = *Contusotruncana plummerae* ; *Gt. Elevata* = *Globotruncanita elevata* ; *M. sc.* = *Marginotruncana schneegansi*. 106

Chapitre 4

Article 2 - numérotation des figures selon l'article.

Figure 1 – A. Palaeogeographic map of the South American continent for the Campanian (80 Ma ; Friedrich *et al.*, 2012). B. Geological map of the northeastern Brazilian margin with the main $\epsilon_{Nd(t)}$ units of the Guiana Shield from Roddaz *et al.*, 2021 calculated at 83 Ma and location of site 1259. 115

Figure 2 – Lithology, biostratigraphy, clay mineralogy, $\epsilon_{Nd(t)}$, $\epsilon_{Hf(t)}$ and $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ of the Site ODP 1259. Ab- 119
 breviations : Sant. = Santonian, D. =Danian.

Figure 3 – Shale-normalized (PAAS ; Taylor and McLennan, 1985) REE patterns for the clay fraction of 120
 the Site 1259.

Figure 4 – A. Transmission electron micrographs (TEM) of detrital particles of smectite with flake shape 121
 (left, sample 22r3w100) and short fibres of detrital palygorskite with smectite particles (right, sample 18r7w80). B – Smear slides of the samples 18r7w31 (left) and 18rCCw3 (right) containing clay minerals (dark brown) noted “C” and glauconite minerals (green) noted “G1”.

- Figure 5** – Evolution of the (Opal+Clinoptilolite)/Calcite ((O+C)/Ca), (Illite+Chlorite)/Smectite ((I+C)/S), 123
Feldspar/clays (Feld/Clays), $\epsilon_{Nd(t)}$, $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and CIA of the Site 1259 during the Upper Cretaceous
along the global $\delta^{18}O_{benthic}$ (Friedrich *et al.*, 2012) and the local $\delta^{18}O_{planktic}$ (Bornemann *et al.*, 2008).
The grey dots correspond to the samples analyses by XRD only, the black dots correspond to the
samples for which both geochemical and mineralogical analyses have been conducted. The white
and blue dots corresponds to the data of the literature. Finally, the red and green dots are considered
as particular values that are discussed in the text. Smoothed curves with their 95% confidence inter-
val have been calculated using Kernel regressions for (O+C)/Ca, (I+C)/S and Feld/Clays ratios, with
a bandwidth of 5 m.y. representing maximal time resolution. Abbreviations : Coniac. = Coniacian,
Sant. = Santonian, D. = Danian, E = Early, M = Middle, Lt = Late, chem. = chemical.
- Figure 6** – Lithology, biostratigraphy and minéralogy of the Site 1259. Abbreviations : Sant. = Santonian, D. = Danian. 125
- Figure 7** – Nd and Hf isotopic composition of the Site 1259 plotted on the Nd and Hf composition of World River 126
clays compilation from Bayon *et al.*, 2016. The clay array correspond to the correlation displayed by clay
 ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} (Bayon *et al.*, 2016). $\Delta\epsilon_{Hf}$ corresponds to the departure of a sample's clay ϵ_{Hf} to the clay array and
reflects the degree of alteration of river clays.
- Figure 8** – Correlation between the $\epsilon_{Hf(t)}$ and Zr concentration for the samples of the Site 1259. 127
- Figure 30** – Clichés au microscope électronique à balayage de l'échantillon 18r2w148 illustrant la matrice 130
argileuse dont les cavités sont comblées par des lépisphères d'opale et des zéolites authigènes.
- ## Chapitre 5
- Article 3 - numérotation des figures selon l'article.**
- Figure 1** – A. Palaeogeographic map of the African continent for the Campanian (83 Ma, from www.odsn. 140
de) showing the studied zone. B. Actual map of Côte d'Ivoire-Ghana margin with the compiled $\epsilon_{Nd(t)}$
values from the literature and calculated at 83 Ma (Supplementary Table 2).
- Figure 2** – Lithology, biostratigraphy and mineralogy of the DSDP Site 959. Abbreviations: *U. jankoi* = 144
Uvigerinamina jankoi, *C. gigantea* = *Caudamina gigantea*, *S. spect.* = *Spiroplectamina spec-*
tabilis, Pyr. = pyrite, Jar. = jarosite.
- Figure 3** – Lithology, biostratigraphy, clay mineralogy, (Illite + Chlorite)/Smectite ((I+C)/S) ratio, Kaoli- 146
nite/Smectite (K/S) ratio, $\epsilon_{Nd(t)}$, $\epsilon_{Hf(t)}$ and $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ of the Site ODP 959. Abbreviations: Turon. = Tu-
ronian, Con. = Coniacian, Sant. = Santonian, D. = Danian, *U. jankoi* = *Uvigerinamina jankoi*, *C.*
gigantea = *Caudamina gigantea*, *S. spect.* = *Spiroplectamina spectabilis*, Ch. = chlorite.
- Figure 4** – Transmission electron micrographs (TEM) of detrital particles of smectite with flaky shapes with some 146
lath type overgrows on the border and poorly crystallised illite and kaolinite. A & B) sample 49r5w61, C)
sample 67r2w14, D) sample 67r2w14 zoom on lath-type overgrows, E & F) sample 55r5w41.
- Figure 5** – Shale-normalized (PAAS ; Taylor & McLennan, 1985) REE patterns for the clay fraction of the Site 147
959.

Figure 6 – Nd and Hf isotopic composition of the Site 1259 plotted on the Nd and Hf composition of World River clays compilation from Bayon *et al.*, 2016. The clay array correspond to the correlation displayed by clay ϵ_{Nd} and ϵ_{Hf} (Bayon *et al.*, 2016). $\Delta\epsilon_{Hf}$ corresponds to the departure of a sample's clay ϵ_{Hf} to the clay array and reflects the degree of alteration of river clays. 148

Figure 7 – Evolution of the Kaolinite/Smectite (K/S), (Illite+Chlorite)/Smectite ((I+C)/S), Quartz/Clays, Feldspath/Clays (Feld./Clays), $\epsilon_{Nd(t)}$, $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ and CIA of the Site 959 during the Upper Cretaceous along the $\delta^{18}O_{benthic}$ from Friedrich *et al.*, 2012. The grey dots correspond to the samples analyses by XRD only, the black dots correspond to the samples for which both geochemical and mineralogical analyses have been conducted. The white dots corresponds to the data of the literature. The event of enhanced detritism is highlighted by an orange banner with red lines for the main peaks. Abbreviations: Coniac. = Coniacian, Sant. = Santonian, D. = Danian, E = Early, M = Middle, Lt = Late. 153

Figure 8 – Comparison of the clay minerals proportions evolution with the clay proportions evolution in the bulk sediment, the Al/Si ratio and the CIA. 154

Figure 9 – A. Correlation between the $\epsilon_{Hf(t)}$ and Zr concentration of Site 959. 155

Chapitre 6

Figure 31 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 356. 167

Figure 32 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 1259. 167

Figure 33 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 959. 167

Figure 34 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 364. 167

Figure 35 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 364 ayant subit un leach plus poussé. 167

Figure 36 – Evolution des signaux $d'\epsilon_{Nd(t)}$, $d'\epsilon_{Hf(t)}$ et du $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ au cours du Crétacé supérieur pour le site 364. Les points noirs avec liaisons pleines représentent les valeurs issues du protocole poussé (Pucéat *et al.*, in prep) tandis que les points rouges avec liaisons en pointillés représentent les valeurs issues du second protocole appliqué au cours de la thèse. 169

Figure 37 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor and McLennan, 1985) pour le site 959 ayant subit une séquence de leach. 170

Figure 38 – Comparaison par échantillon des spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 959. Les spectres en noirs représentent les échantillons ayant subit deux séquences de leachs et ceux en rouges les échantillons ayant subit une seule séquence de leach. 171

Figure 39 – Evolution des signaux $d'\epsilon_{Nd(t)}$, $d'\epsilon_{Hf(t)}$ et du $\Delta\epsilon_{Hf(t)clay}$ au cours du Crétacé supérieur pour le site 959. Les points noirs avec liaisons pleines représentent les valeurs issues du protocole présentant deux séquences de leach (chapitre 5) tandis que les points rouges avec liaisons en pointillés représentent les valeurs issues du protocole présentant une séquence de leach. 172

- Figure 40** – Comparaison par échantillon des spectres de terres rares normalisés au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) pour le site 364. Les spectres en noirs représentent les échantillons de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ et ceux en rouges les échantillons de la fraction $< 0,5 \mu\text{m}$. 175
- Figure 41** – Evolution des signaux de $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$, $\varepsilon_{\text{Hf}(t)}$ et du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ au cours du Crétacé supérieur pour le site 364. Les points noirs avec liaisons pleines représentent les valeurs issues du protocole poussé (Pucéat *et al.*, in prep) tandis que les points rouges avec liaisons en pointillés représentent les valeurs issues du second protocole appliqué au cours de la thèse. Les points bleus représentent les échantillons de la fraction légèrement enrichie en smectite. 176
- Figure 42** – Corrélation entre le $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et l' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ pour les sites 356, 1259 et 959. 178
- Figure 43** – Evolution du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$, de l' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$, du CIA et du rapport Quartz/Argiles au Crétacé supérieur pour les sites 1259, 959 et 356 face à la reconstruction paléogéographique de la zone étudiée avec localisation des sites et des ceintures climatiques. Les cadres rouges illustrent les intervalles où le CIA est influencé par un facteur autre que l'altération chimique. 180
- Figure 44** – Evolution du $\Delta\varepsilon_{\text{Hf}(t)\text{clay}}$ et du CIA au Crétacé supérieur pour les sites 1259, 959 et 356. Evolution du rapport (illite+chlorite)/smectite ((I+C)/S) pour les sites 1259 et 356 et des rapports Quartz/Argiles (Quartz/Arg.) et Feldspath/Argiles (Feld./Arg.) pour le site 959, au Crétacé supérieur. Reconstruction paléogéographique de la zone étudiée avec localisation des sites et des ceintures climatiques. 183
- Figure 45** – A. Résultats issus du modèle de Gabet et Mudd (2009), comparés aux données de West *et al.* (2005) qui montrent la relation entre altération chimique et érosion mécanique (Modifié de Gabet et Mudd, 2009). B. Synthèse illustrant le couplage ou découplage de l'érosion mécanique et de l'altération chimique selon le contexte climatique et tectonique des sites étudiés 184
- Figure 46** – Evolution de l'altération chimique des silicates sur les marges brésilienne (site 356), nord-est de l'Amérique du Sud (Site 1259), de Côte d'Ivoire-Ghana (site 959) et angolaise (site 364 ; Pucéat *et al.*, in prep.) au Crétacé supérieur en parallèle de l'évolution des températures océaniques de fond (Friedrich *et al.*, 2012). 186

Liste des tableaux

Chapitre 2

- Tableau 1** – Minéraux identifiés dans les sites en roche totale et pics utilisés pour la semi-quantification. 63
- Tableau 2** – Minéraux identifiés de la fraction argileuse et pics utilisés pour la semi-quantification dans les conditions de saturation à l'éthylène-glycol. 66
- Tableau 3** – Concentrations en terres rares, Hf et Zr pour les standards mesurés dans le site 356 comparées aux valeurs publiées par Jochum *et al.* (2016) avec la reproductibilité analytique et le pourcentage de déviation. 71
- Tableau 4** – Concentrations en terres rares, Hf et Zr pour les standards mesurés dans le site 1259 comparées aux valeurs publiées par Jochum *et al.* (2016) avec la reproductibilité analytique et le pourcentage de déviation. 72
- Tableau 5** – Concentrations en terres rares, Hf et Zr pour les standards mesurés dans le site 959 comparées aux valeurs publiées par Jochum *et al.* (2016) avec la reproductibilité analytique et le pourcentage de déviation. 73
- Tableau 6** – Concentrations en terres rares, Hf et Zr pour les standards mesurés dans le site 364 et 959 comparées aux valeurs publiées par Jochum *et al.* (2016) avec la reproductibilité analytique et le pourcentage de déviation. 74
- Tableau 7** – Valeurs des standards de BHVO-2, de BCR-2, moyennes des blancs et moyennes de Jndi-1 et JMC 475 mesurées par isotopie dans chaque séquence d'analyse. 76

Chapitre 6

- Tableau 8** – Le tableau présente les pourcentages de minéraux argileux calculés sur la fraction < 2 µm avec le protocole des argiles, puis les pourcentages calculés sur la fraction < 2 µm résiduelle ayant suivi le protocole de leach de la géochimie après prélèvement par centrifugation de la fraction < 0.5 µm et les pourcentages calculés sur la fraction < 0.5 µm. 174



Titre : Evolution de l'altération continentale au cours du Crétacé supérieur sur les marges sud atlantiques de l'Afrique et de l'Amérique du sud : apports d'un nouveau traceur géochimique (systèmes isotopiques combinés Lu-Hf et Sm-Nd) couplé à la minéralogie des argiles.

Mots clés : altération continentale - géochimie isotopique - minéralogie des argiles – paléoclimat – Crétacé supérieur

Résumé : Le Crétacé supérieur enregistre une diminution marquée des températures à l'échelle globale entre 90 et 65 millions d'années, qui signe la première phase du refroidissement progressif aboutissant à notre mode climatique actuel. Cette première étape de refroidissement est contemporaine d'un épisode majeur de soulèvements tectoniques des marges est de l'Amérique du Sud et ouest de l'Afrique. L'objectif de cette thèse est d'explorer le rôle potentiellement déterminant de cet épisode tectonique dans le refroidissement du Crétacé supérieur. Un nouveau traceur basé sur le couplage des systèmes isotopiques Lu-Hf et Sm-Nd dans les argiles, est utilisé pour retracer l'évolution de l'altération chimique au Crétacé supérieur sur ces marges, en association à la

minéralogie des argiles pour retracer les changements d'hydrolyse et d'érosion mécanique. Les trois sites IODP étudiés ont ainsi permis de montrer qu'au Crétacé supérieur, l'altération chimique des silicates était intensifiée en réponse aux uplifts des marges mais que cette réponse dépendait du contexte climatique et tectonique et illustre la compétition entre tectonique et climat sur l'altération chimique continentale des silicates. Enfin, la correspondance temporelle entre l'intensification de l'altération des marges et l'accélération du refroidissement suggère une contribution de l'uplift au refroidissement du climat global du Crétacé supérieur à travers une consommation de CO₂ accrue par l'altération des silicates.

Title : Late Cretaceous continental weathering evolution on the southern Atlantic margins of Africa and South America: contributions of a new geochemical tracer (combined Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems) coupled with the clay mineralogy.

Keywords : Continental weathering – isotopic geochemistry – clay mineralogy – palaeoclimate – Cretaceous

Abstract : The late Cretaceous records a pronounced decrease in temperatures on a global scale between 90 and 65 million years that marks the first step of the progressive climatic decline ultimately leading to our modern climate mode. This first cooling step is concomitant to a major tectonic uplift of the east South American and west African margins. The main objective of this project is to explore the potentially determinant impact of this tectonic uplift on the long-term cooling of the late Cretaceous. A new proxy, based on the coupled Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in clays, will be used to track the late Cretaceous continental weathering evolution on those margins, associated to clay mineralogy that tracks the hydrolysis and mechanical erosion variations.

The three IODP sites studied have thus made it possible to show that in the late Cretaceous, the chemical alteration of silicates was intensified in response to the uplifts of the margins but that this response depended on the climatic and tectonic context and illustrated the competition between tectonics and climate on the continental chemical weathering of silicates. Finally, the concomitant evolution between the intensification of the weathering of the margins and the acceleration of the cooling suggests a contribution of the uplift to the late Cretaceous global climate cooling through an increased CO₂ consumption engendered by silicates chemical weathering.