



HAL
open science

Étude de l'enregistrement minéralogique des événements paléoclimatiques dans les sols tropicaux : nouveaux apports de la datation de kaolinites par irradiations expérimentales

Maximilien Mathian

► To cite this version:

Maximilien Mathian. Étude de l'enregistrement minéralogique des événements paléoclimatiques dans les sols tropicaux : nouveaux apports de la datation de kaolinites par irradiations expérimentales. Sciences de la Terre. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS161 . tel-02340919

HAL Id: tel-02340919

<https://theses.hal.science/tel-02340919v1>

Submitted on 31 Oct 2019

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

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

Thèse de Doctorat

Sorbonne Université

École doctorale 398- Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie

Équipe Minéralogie environnementale

Étude de l'enregistrement minéralogique des événements paléoclimatiques dans les sols tropicaux : nouveaux apports de la datation de kaolinites par irradiations expérimentales

Par Maximilien Mathian

Thèse de doctorat de Géosciences

Dirigée par Thierry Allard

Présentée et soutenue publiquement le 10 octobre 2018 devant un jury composé de :

Sophie Cornu	Directrice de recherche, INRA	Rapportrice
Cécile Gautheron	Professeur de l'université Paris Sud	Rapportrice
Anicet Beauvais	Directeur de recherche, IRD	Examineur
Georges Calas	Professeur de Sorbonne Université	Président du jury
Christophe Falguères	Directeur de recherche, CNRS	Examineur
Sabine Petit	Directrice de recherche, CNRS	Examinatrice
Thierry Allard	Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse

The laterites blues

Remerciements

Et voilà trois années intenses qui se terminent déjà. Trois années de dur labeur mais qui m'auront permis d'apprendre énormément et de rencontrer tout un tas de gens que je n'oublierai pas de sitôt.

Le manuscrit qui suit est le résultat direct de tous les événements qui se sont déroulés au cours de ces trois années parisiennes. Mais c'est aussi et surtout le résultat du travail commun du meilleur des binômes de recherche. Je remercie donc énormément Thierry A. de m'avoir fait confiance, de m'avoir patiemment écouté, guidé et conseillé au cours de cette période de thèse. J'ai pu apprendre énormément grâce à toi, à tout ce que tu m'as fait faire et permis de vivre. J'espère que notre collaboration continuera encore longtemps et que nous pourrons ainsi mieux comprendre l'essence des multiples procédés qui se cachent sous le mot de « latérite ».

Bien entendu, je tiens beaucoup à remercier les personnes avec qui j'ai collaboré de manière proche au cours de ces trois ans comme Madeleine S. bien entendu, qui m'aura poussé à redécouvrir le sens du mot rigueur et m'aura permis d'apprendre de nombreuses choses tout en m'initiant aux arcanes de la géopolitique autour de la tasse de thé de 18 heure. D'ailleurs, évidemment, un grand merci à Jean-Jacques avec qui j'aurai partagé tous ces moments de « tea-time ». Je veux aussi bien entendu remercier Etienne B., qui m'a là aussi toujours donné des conseils très avisés que ce soit pour améliorer mes publications ou aller plus loin dans mon travail de recherche.

Bien entendu je remercie énormément Jean-Louis Robert qui m'aura aidé à faire mes synthèses jusqu'au dernier moment...Merci, tu m'as beaucoup appris sur cette méthodologie et j'ai pris beaucoup de plaisir à écouter toutes les histoires que tu racontais.

Je souhaite aussi remercier les collègues avec qui j'ai eu une collaboration un peu moins poussée mais toute aussi fructueuse : Jean-Jacques B. Et Jean R. de l'IRD, Guilherme notre expert en sols brésiliens, Christophe F. et Jean-Jacques B., tous les collègues d'Aramis (notamment pour les nombreux cafés qu'ils m'ont payés !), Mathieu C. Et George Calas.

Mais je ne serai pas là aujourd'hui si trois autres personnes ne m'avaient initialement pas fait confiance : Sabine Petit, ma toute première maitre de stage en L3, Erick Ramanaidou qui m'a fait goûter aux merveilles de Perth et évidemment Daniel Beaufort sans qui rien de tout ceci ne se serait passé. Je les remercie vraiment de m'avoir beaucoup appris et de m'avoir permis d'arriver là où j'en suis aujourd'hui.

Je souhaite aussi tout particulièrement remercier Benoît H. et Fabien B. avec qui j'ai cosigné mon premier papier et qui m'ont là aussi beaucoup appris sur la spectroscopie infrarouge et la recherche en général ! Bon vol à vous deux !

Je remercie aussi les personnes qui ont dû supporter mes élucubrations journalières pendant les trois ans qui se sont écoulés, je parle bien entendu de mes très chères coburettes : la sérieuse et dévouée Pauline M., qui nous aura régalié d'excellentes pâtisseries, la cultivée et raffinée Julie A., avec qui les discussions auront toujours été passionnantes et stimulantes, et bien entendu la rayonnante et pleine de vie Lucie S., avec qui j'aurais passé énormément de moments amusants. Nous avons vécu de nombreuses choses ensemble, joie, peines, stress, coup de têtes et bien entendu de nombreux moments cocktails ^^ . Je dois bien avouer que sans vous cette thèse

n'aurait pas eu le même charme, j'espère pouvoir continuer à vous raconter des choses passionnantes dans les années à venir. Je veux aussi bien évidemment remercier Pierre LP, qui m'aura beaucoup appris sur la recherche, la vie, les choses concrètes et moins concrètes, le monde et qui m'aura bien sûr prêté le fameux four me permettant de faire plein de gâteaux ! Tu auras été une sorte d'exemple durant toutes ces années et n'oublies surtout pas que rester professionnel c'est l'essentiel.

Je veux aussi remercier les autres membres de l'équipe Minenv (la meilleure !), Sylvain qui m'aura accueilli lors de mes premiers jours et m'aura appris comment mener des attaques CBD. Puisse ta retraite être douce et pleine de rebondissements ! Jessica, qui m'aura supportée dans le laboratoire. Guillaume M. avec qui j'aurais eu moult discussions aussi amusantes qu'intéressantes et aussi bien entendu George O.

Merci aussi à tous les gens avec qui j'ai travaillé que ce soit pour mes recherches ou lors des conseils d'unité : Benoit D., Ludovic D., Maxime G., Benoit B., Keevin D., François, R., Hortanse A., Martine G., Nicolas, M., Guillaume F., Mélanie, P., Cécile, D.,... Je vous aussi remercié tous les thésards jeune ou vieux que j'aurais pu croisé au cours de cette thèse : Florent C., qui m'aura accueilli ici, Nicolas D., et ces sessions cinémas, Sara L., et ses histoires, Vincent N, Marina S., Emmanuelle D., avec qui j'aurai pu partager un certain nombres de conseils d'unités, Jean-Antoine Q., évidemment, Manoj, Henry H., Maud, J., Jaysen X, Franscesca P. et bien évidemment le meilleur duo de choc du labo : Alexis D. Et surtout Amaury F. Pour bien marquer cet état de faite je remercie encore Amaury Fau.

Je voudrai aussi remercier tous les amis des autres laboratoires comme Maxime T., qui m'aura été de bons conseils pendant cette thèse, Lorella M. Avec qui j'aurais enseigné pendant deux ans, Marianne J., Ella J., et Claire bien sûr. Même si j'en oublie sûrement merci aussi à tous les collègues de l'UFR TEB : Laurence L., Laurent R., Alain P.,...

Un grand merci à tous les amis de l'extérieur avec qui je me serai encore bien amusé pendant cette année. La Palme revient évidemment à l'Ecolo qui aura toujours trouvé moyen d'éclairer mes journées par ses trouvailles incongrues. J'espère que t'arriveras à tirer quelque chose de tes traces de baskets préhistoriques ^^ . Un grand merci à Maxime, Nicolas et Antoine avec qui j'aurais grandement apprécié de nombreux dimanches après-midi. Petite dédicace à Déthié, Benjamin (puisse les pollens et les barbecues du sud toujours te réussir vieux brigand ^^), Chaton, Eve et Jojo évidemment ! Un grand merci aussi à Arnaud et Alexis les copains de toujours qui m'auront finalement suivi sur Paris.

Et enfin un GRAND merci à ma famille de m'avoir permis de mener à bien ces études et de m'avoir soutenu. Maintenant il ne me reste plus qu'à transformer l'essai ;)

Merci !

Sommaire

Remerciements.....	2
Sommaire.....	4
Introduction générale.....	8
Chapitre I : Rappels sur les latérites et la kaolinite.....	18
I.1 : Les latérites, des sols tropicaux particuliers.....	18
I.1.1 : Définition.....	18
I.1.2 : Profil d'une latérite idéale.....	19
I.1.3 : Processus géochimiques caractérisant l'évolution des latérites.....	23
I.1.4 : Climat et périodes de formation favorable supposés.....	26
I.2 : La Kaolinite, un minéral ubiquiste des latérites.....	28
Chapitre II : Méthodologies expérimentales.....	32
II.1 : Diffraction des rayons-X.....	32
II.1.1 : Principes.....	32
II.1.2 : Préparation des échantillons.....	33
II.1.3 : Conditions d'acquisition.....	34
II.2 : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	35
II.2.1 : Principes.....	35
II.2.2 : Préparation des échantillons.....	36
II.2.3 : Conditions d'acquisition.....	36
II.3 : Spectroscopie à Résonance Paramagnétique Électronique.....	36
II.3.1 : Principes.....	36
II.3.2 : Préparation des échantillons.....	39
II.3.3 : Conditions d'acquisition.....	40
II.4: Analyse chimique des échantillons.....	41
II.5 : Pétrographie.....	41
II.5.1 : Préparation des échantillons.....	41
II.5.2 : Conditions d'acquisition.....	42
II.6: Cartographie des traces de fissions.....	42
II.6.1 : Principe.....	42
II.6.2 : Préparation des échantillons.....	42
II.6.3 : Conditions d'acquisition.....	43
II.7: Spectroscopie Gamma.....	44
II.7.1 : Principes.....	44
II.7.2 : Préparation des échantillons.....	44
II.7.3 : Conditions d'acquisition.....	44
Chapitre III : Datation de kaolinites par résonance paramagnétique électronique, approche et méthode.....	48
III.1 : Principes.....	48
III.2 : Préparation des échantillons.....	52
III.3 : Irradiations artificielles et détermination des paléodoses.....	54
III.3.1 : Étude des échantillons naturels.....	54
III.3.2 : Irradiations artificielles.....	57
III.3.3 : Paléodose.....	60
III.3.4 : Méthode d'extrapolation des paramètres de courbes de dosimétries.....	62
III.4 : Calcul du débit de dose.....	64
III.4.1 : Débit de dose non corrigé.....	64
III.4.2 : Perte en radon.....	65

III.4.3 : Distribution spatiale de l'uranium dans les échantillons : comptage des traces de fission.....	67
III.4.4 : Le problème de la teneur en eau.....	69
III.4.5 : Le cas particulier des sédiments.....	70
III.4.6 : L'erreur sur le Débit de dose.....	70
III.5: Calcul de l'âge et erreur finale des âges calculés.....	71
Chapitre IV : Étude de l'impact de la mousson sur l'évolution et la formation de latérites indiennes (Plateau du Karnataka, Inde).....	72
IV.1 : Histoire paléoclimatique de l'Inde du Mésozoïque jusqu'au quaternaire.....	73
IV.2 : Les latérites du plateau du Karnataka (Inde de l'ouest).....	77
IV.3 : Résultats de l'étude : article accepté chez Gondwana Research.....	80
Abstract:.....	81
1. Introduction:.....	81
2. Geological context.....	83
3. Samples.....	85
4. Methodology.....	87
5. Results.....	89
6. Discussion:.....	112
7. Conclusion:.....	116
Supplementary information:.....	124
IV.4 : Conclusion du chapitre.....	139
Chapitre V : Datation de kaolinites d'Amazonie, mise en évidence des grandes périodes d'altération du bassin Amazonien.....	142
V. 1 Evolution géodynamique et paléoclimatique de l'Amazonie.....	143
V. 2 Les latérites du haut bassin de l'Amazone.....	148
V. 3 Résultats de l'étude du transect de Caju-Cobra : Draft d'article pour Geoderma.....	151
Abstract :.....	152
1. Introduction.....	153
2. Material and Methods.....	154
3. Profile and transect descriptions.....	156
4. Dating of kaolinites.....	165
5. Discussion.....	179
6. Conclusion.....	184
Supplementary Information.....	190
V. 4 Résultats de l'étude d'une interface acrisol/podzol : le transect de Timbera.....	199
V.4.1 Le transect de Timbera.....	199
V.4.2 Minéralogie des profils de Timbera.....	202
V.4.3 Datation RPE des kaolinites.....	204
V.4.4 Interprétation des âges de Timbera.....	210
V. 5 Conclusion du chapitre.....	212
Chapitre VI : Datation de kaolinites piégées dans des cuirasses. Cas de l'Australie du sud-est.....	214
VI.1 : Histoire paléoclimatique de l'Australie du Mésozoïque jusqu'au quaternaire.....	215
VI.2 : La latérite de Syerstone.....	218
VI.3 : Résultats de l'étude : article en préparation pour Geology.....	221
Abstract :.....	223
1. Introduction :.....	223
2. Material and Methods:.....	225
3. Profile and samples:.....	225
4. Kaolinite dating:.....	228

5. A deep-seated Miocene weathering profile:.....	232
6. Conclusion:.....	234
Supporting information:.....	237
VI.4 : Questions en suspens :	248
VI.5 : Conclusion du chapitre	250
Chapitre VII : Étude préliminaire de l'origine des défauts de centre-A, approche par voie de synthèse	254
VII.1 : Procédure de synthèse	257
VII.2 : Caractérisation des gels	261
VII.3 : Résultats : Irradiations artificielles des kaolinites de synthèses	268
VII.4 : Discussion et perspective.....	272
VII.5 : Conclusion du chapitre	275
Conclusion générale et perspectives	278
Bibliographie.....	286
Annexes	298
Annexes Chapitre I :	298
Annexes Chapitre II :	300
Annexes Chapitre III :	301
Annexes Chapitre V :	315
Annexes Conclusion générale :	343

Introduction générale

Les sols sont une part importante de la Zone Critique (Fig. i.1), l'épiderme extérieur de la Terre permettant à la vie de prospérer (Brantley et al., 2007; 2011 ; Banwart et al., 2017). Cette zone, comprend en son sein la biosphère, l'hydrosphère ainsi qu'une partie de la lithosphère et de l'atmosphère. Elle est le résultat d'un fragile et complexe équilibre entre des réactions abiotiques et biotiques, chimiques et physiques, liquides, solides et gazeuses (Anderson et al., 2007 ; Brantley et al., 2007 ; Chorover et al., 2007). Toutefois, son fonctionnement actuel, assurant le maintien des écosystèmes, est aujourd'hui menacé par une nouvelle force géologique : l'Homme (Crutzen, 2006 ; Steffen et al., 2007 ; Goddérís et Brantley, 2013 et références ; Banwart et al., 2017). De par sa propension à influencer à la fois l'hydrosphère (changement du paysage hydrographique, pollution, maîtrise du débit,...), la biosphère (agriculture, déforestation, ...), l'atmosphère (émission de gaz à effet de serre,...) et la lithosphère (exploitation des ressources, déplacement de sédiments, perturbation et pollution des sols,...), la société humaine est en train de modifier l'équilibre précaire de la Zone Critique. Pour s'adapter en conséquence, il est donc crucial de comprendre comment cette partie du globe terrestre évoluera dans le futur (Goddérís et Brantley, 2013 et références).

L'évolution à long terme de la Zone Critique est trop complexe pour être prédite par les méthodes de modélisation actuelles (Chadwick and Chorover, 2001; Bachlet et al., 2003 ; Brantley et Lebedeva, 2011 ; Goddérís et Brantley, 2013). Une modélisation efficace devrait, en effet, prendre en compte l'influence de l'homme à court et long terme sur chacun des paramètres précédemment cités, mais aussi l'évolution de la société humaine induite par ces changements (Moss et al., 2010). Pour renforcer l'efficacité de ces modèles et en créer de plus fiables, il est donc nécessaire d'augmenter la connaissance des réactions de la Zone Critique face aux changements environnementaux présents et passés.

L'altération est un des phénomènes moteurs à l'origine du maintien cette zone (Brantley, 2007; Goddérís et Brantley, 2013). La compréhension de son évolution future, et celle de son produit, les sols, est donc essentielle pour prévoir les changements qui vont affecter le monde dans les centaines d'années à venir. Ce phénomène dépend de nombreux facteurs tel que la

topographie, le drainage local, le type de roche mère, l'activité biologique, les précipitations, la température et les activités humaines.

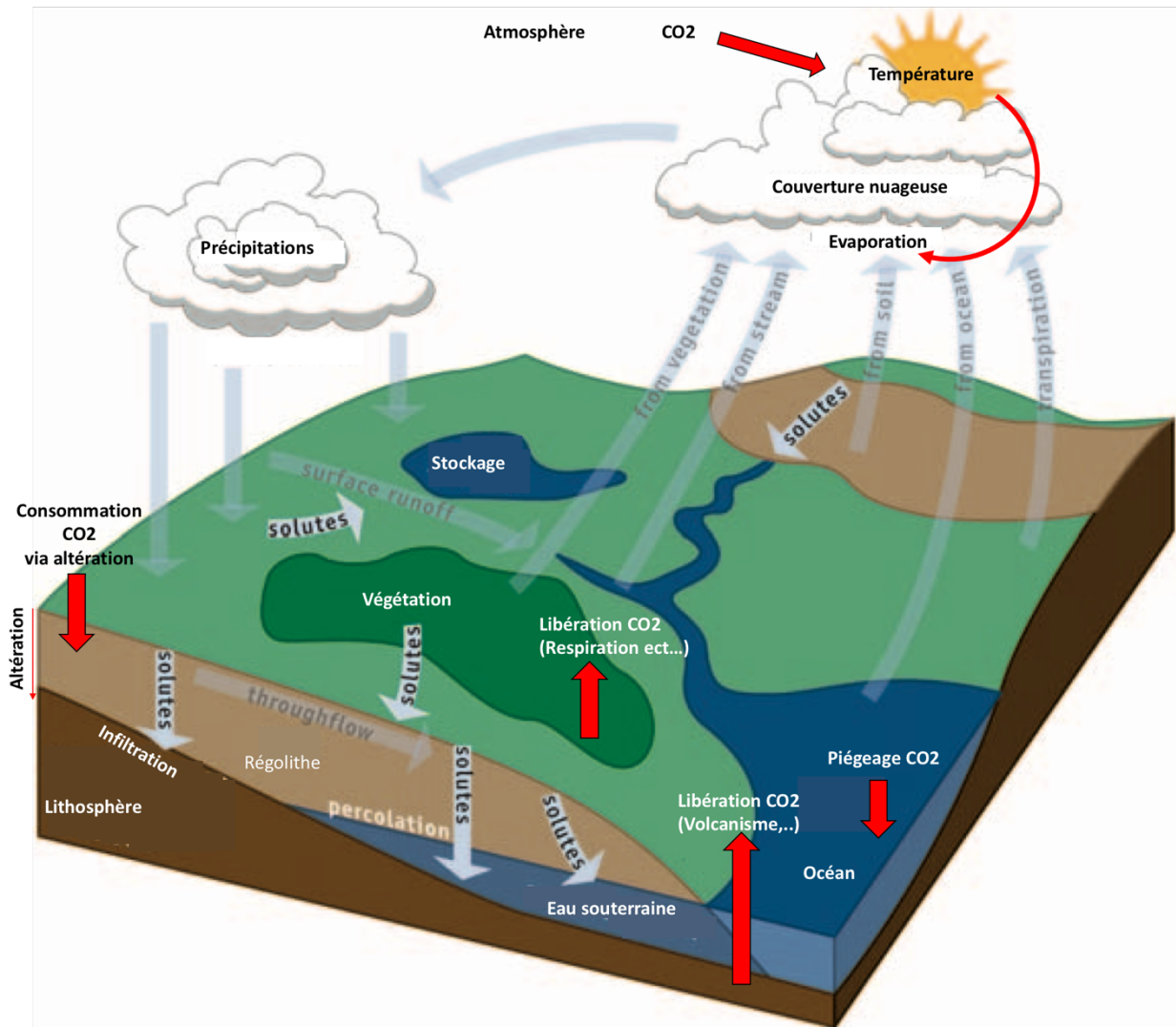


Fig. i.1 : Schéma des principaux flux et phénomènes se déroulant au sein de la zone critique (modifié d'après Brantley, 2007 et références).

Parmi ces facteurs, le climat a une importance toute particulière puisqu'une véritable boucle de rétroaction existe entre ce dernier et le phénomène d'altération. L'origine de ce lien est notamment visible dans les équations de transformation des minéraux des roches due à l'action de l'eau, comme la formule de monosiallisation d'un feldspath par exemple (Nahon et al., 1991) :



Cette équation met en jeu deux éléments qui sont à la base de cette réaction minéralogique : l'eau météoritique et le CO₂, un gaz à effet de serre. Lorsque l'eau météoritique arrive au contact d'un minéral, elle est chargée en CO₂ dissout sous forme de HCO₃⁻, un acide faible. Cette dissolution du CO₂ entraîne la présence de cations H⁺ dans la solution. Ces derniers vont ensuite pouvoir interagir avec les minéraux et causer leur hydrolyse, le phénomène à la base de l'altération de surface (Nahon, 1991).

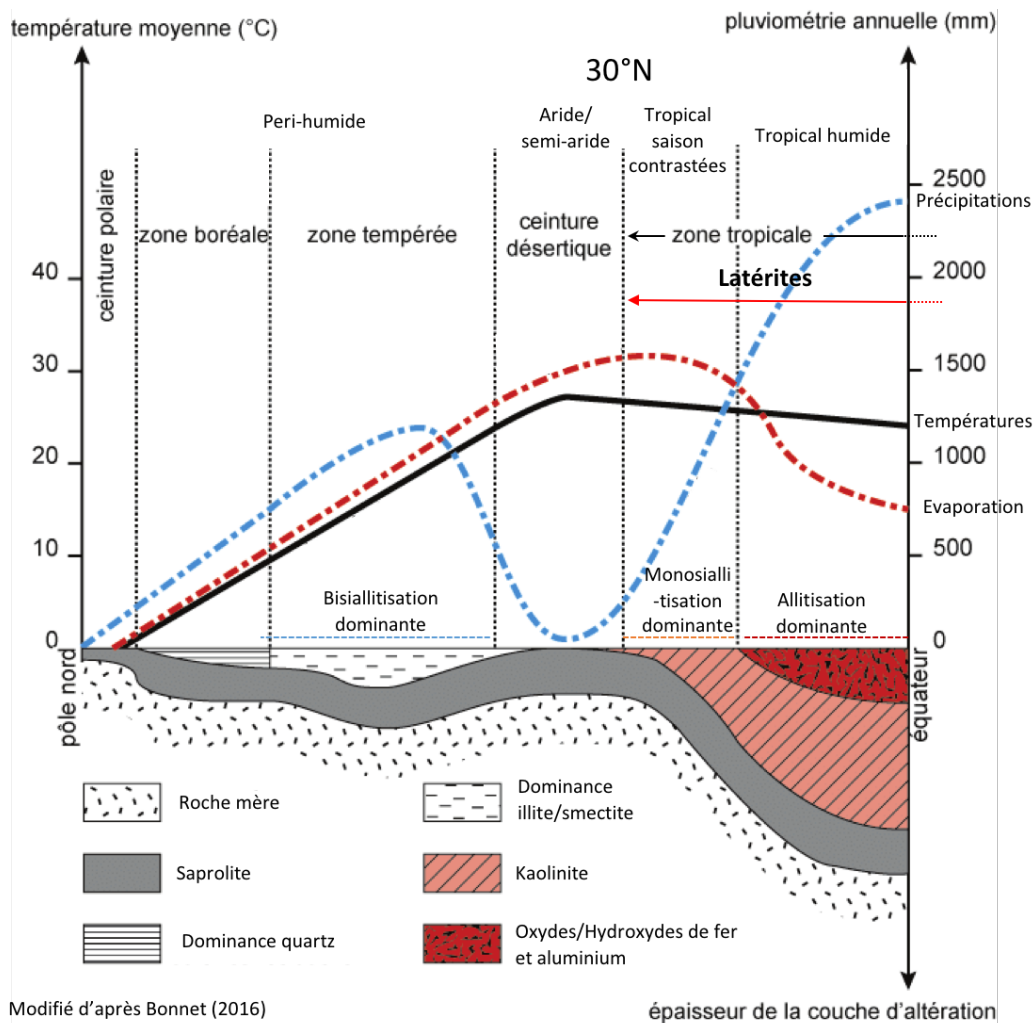


Fig. i.2 : Schéma simplifié comparant la répartition des précipitations, l'évaporation, la température moyenne, les zonations climatiques, les types d'altérations, les produits principaux d'altération et les volumes de sols créés au sein de l'hémisphère nord. Modifié d'après Bonnet (2016).

Deux phénomènes découlent de cette réaction mettant en jeu l'eau et le CO₂. Premièrement, plus il y aura d'eau plus l'altération des minéraux primaires (i.e. minéraux des

roches non altérées) sera importante, aboutissant au phénomène d'allitisation (seul l'Al et le Fe ne sont pas lessivés), a contrario, moins il y aura d'eau dans le système moins l'altération sera avancée, causant la bisiallisation des minéraux lors de laquelle le lessivage est suffisamment faible pour permettre la formation d'argiles 2/1. Cette eau est principalement issue des précipitations, qui dépendent directement du climat local. Ceci explique l'importance du drainage pour expliquer la répartition des sols à un niveau régional et celle du climat pour la regarder d'un point de vue mondiale. Il y a en effet sur Terre une zonation globale des sols corrélée avec la zonation climatique (Fig. i 2). A noter que si les précipitations sont un des facteurs essentiels pour expliquer l'établissement d'un type de sol plutôt qu'un autre, la température aussi joue un rôle non négligeable en impactant la cinétique des réactions minéralogiques ayant lieu dans les sols (Tardy, 1993).

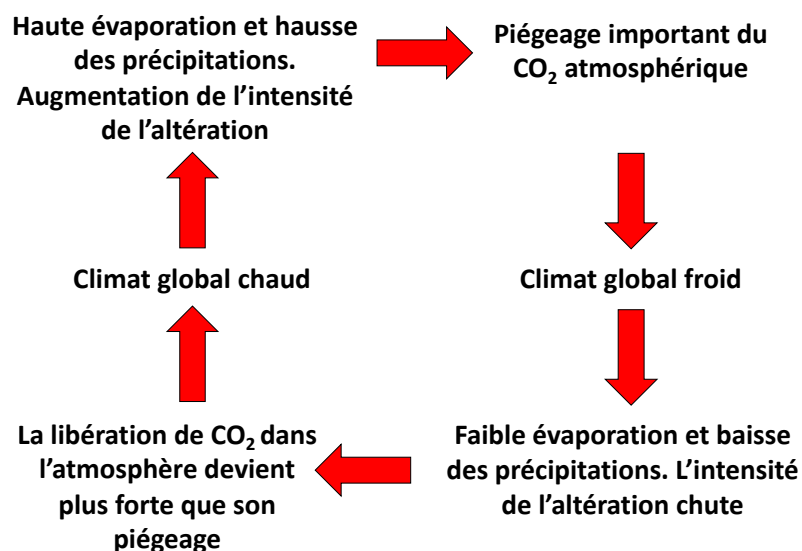


Fig. i.3 : Schéma présentant les rétroactions climat/altération influençant la concentration de CO₂ atmosphérique. Modifié d'après Ricordel-Prognon et al. (2009).

Si le climat influe sur les phénomènes d'altération à l'origine de la formation des sols, essentiellement via les précipitations, ces derniers sont aussi capables d'impacter le climat. En effet, les anions HCO₃⁻ présents dans les eaux météoritiques, et circulant ensuite dans les sols, pourront interagir avec des cations Ca²⁺ et Mg²⁺ résultant de l'altération de silicates, ou de carbonates, pour former de nouveaux carbonates. Ce phénomène va être le moteur principal du piégeage du CO₂ de l'atmosphère dans la couche terrestre (Berner, 1992 ; Nahon et al., 2003 ; Banwart et al., 2009 ; Ricordel-Prognon et al., 2009 ; Goddérès et Brantley, 2013). A l'heure

actuelle, l'altération cause le stockage de 0.3 Gt de ce gaz dans la lithosphère (Gaillardet et al., 1999). La littérature décrit la présence d'un cycle global du piégeage du CO₂ étalé sur les temps géologiques (Fig. i 3) (Ricordel-Prognon et al., 2009). Dans des conditions particulières, ce cycle peut déboucher sur le déclenchement de phénomènes d'envergure tels que des périodes de Terre boule de neige (Hoffman et al., 2002 ; Delucia et al., 2017), initiées notamment par une altération très intense des surfaces continentales sur un temps très court.

Une des conséquences logiques de ce cycle correspond au fait que le changement climatique en cours causera théoriquement une augmentation de l'intensité de l'altération des surfaces continentales terrestres. Le travail de Goddérís et Brantley (2013) montre toutefois que, si c'est probablement vrai d'un point de vue global, cela ne reflète pas forcément la réalité d'un point de vue local. Le piégeage du CO₂ lors de l'altération est en effet dépendant de la région étudiée. Ces derniers montrent par exemple que localement, ce dernier risquerait de baisser dans la vallée du Mississipi, et non d'augmenter, à cause du changement climatique futur.

La question de l'évolution des phénomènes d'altération au cours d'épisodes de pics de chaleur du climat terrestre et leur influence sur la minéralogie des sols se pose. Parmi toutes les surfaces d'altération celles se formant dans la zone intertropicale, les latérites (Fig. i 2), sont d'un intérêt particulier. Ces dernières couvrent en effet plus de 30% des surfaces continentales (Fig. i 4) et représentent près de 80% du volume des sols (Nahon, 2003). Comprendre l'évolution des mécanismes à même d'altérer le volume de roches nécessaire à leur formation lors du changement climatique futur est donc essentiel pour prévoir l'évolution du stockage de CO₂ au niveau mondial dans les siècles à venir. Si l'on en croit certains auteurs (Retallack, 2010), le changement climatique pourrait causer une augmentation de l'intensité de l'altération dans la zone intertropicale. Toutefois, une étude plus importante de la formation et l'évolution des latérites au cours de l'histoire paléoclimatique terrestre est nécessaire pour confirmer cette hypothèse. De par leur importante épaisseur, ces sols réputés anciens pourraient en effet très bien avoir préservé en leur sein les traces des évolutions climatiques passées (voir Nahon, 2003 et références).

Si le lien entre les périodes de formation de ces surfaces et les paléoclimats a été investigué en se fondant sur l'évolution géodynamique des continents dans des ouvrages comme Bardossy et Aleva (1990) ou Tardy et Roquin (1998), seule l'étude des produits directs

de l'altération, les minéraux secondaires, est à même de retracer l'impact de pics de chaleur passés sur les mécanismes de formation de ces sols. Les minéraux secondaires présents dans les latérites sont essentiellement des oxydes/oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et des kaolinites, un phyllosilicate de type 1:1. Des travaux, basés sur l'isotopie des oxydes/hydroxydes de fer (Yapp et al., 2000, Yapp, 2001) et des kaolinites (Girard et al., 2002) ont pu montrer qu'un même profil latéritique possédait différentes générations de ces minéraux capables d'avoir enregistré les variations du climat continental pendant potentiellement plusieurs millions d'années (Girard et al., 2002). La datation de ces différentes générations de minéraux préservées dans les sols permettrait ainsi de comprendre leur évolution au cours des temps géologiques et notamment d'identifier l'influence des changements paléoclimatiques. Toutefois, la datation des minéraux secondaires dans les sols, composés d'un mélange de différentes générations de minéraux de petites tailles et difficile à séparer, reste une tâche particulièrement difficile (Bourman, 1993).

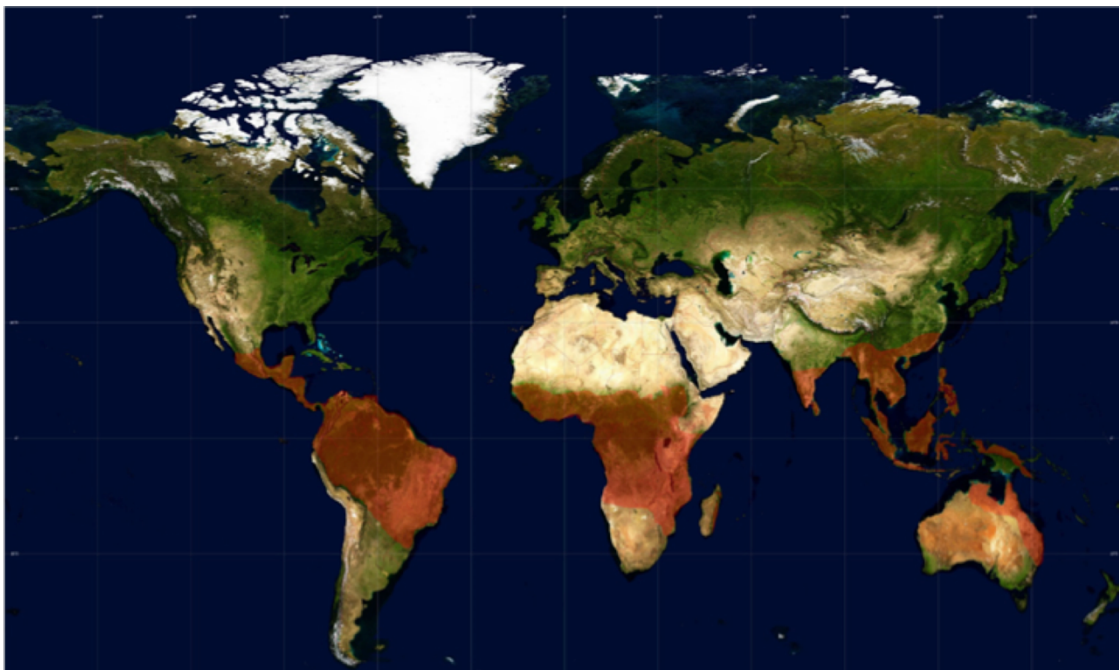


Fig. i.4 : Schéma représentant la répartition des latérites, en rouge, sur la surface du globe. Modifié d'après Nahon (2003), image satellite de la NASA.

A l'heure actuelle, quatre méthodologies de datation géologiques ont été utilisées sur les latérites : l'étude du paléomagnétisme des oxydes de fer, qui reste malgré tout peu précise (Theveniaut and Freyssinet, 2002) ; la datation Ar/Ar et K/Ar des oxydes de manganèse,

alunites et autres minéraux supergènes comportant du K, qui sont caractéristiques d'altérites spécifiques et sont ainsi rares comparées au reste des surfaces d'altération tropicales (Vasconcelos et al., 1994 ; 1999 ; Beauvais et al., 2008 ; Vasconcelos et Carmo, 2018) ; la datation (U-Th)/He de goethites, nécessitant des grains homogènes et de grande taille comportant des phases bien cristallisées qui proviennent en conséquent surtout de cuirasses latéritiques (Shuster et al., 2005, Allard et al., 2018) ; la datation par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) des kaolinites, un minéral majeur et ubiquiste de ces sols, utilisée avec succès que deux fois dans la littérature (Balan et al., 2005 et Allard et al., 2018). Cette dernière méthodologie est fondée sur le fait que ce phyllosilicate va emmagasiner dans sa structure au cours des temps géologiques des défauts d'irradiation stables et quantifiables grâce.

Toutes ces campagnes de datations ont permis d'attester que les cuirasses latéritiques comportaient toutes en leur sein différentes générations distinctes de minéraux secondaires. Retallack (2010) explique que ces dernières se sont formées lors de périodes, plutôt courtes, d'altération intense qui se sont succédé au cours des temps géologiques. Il rattache d'ailleurs ces périodes avec des phases de fortes concentrations de CO₂ dans l'atmosphère. Ces pics d'altération intenses pourraient correspondre ainsi à des périodes de piégeage important du CO₂. Toutefois, les cuirasses sont le résultat de procédés géochimiques particuliers dans les latérites et ne correspondent qu'à un faible volume de ces dernières (voir Tardy, 1993).

L'objectif de cette thèse est donc d'appliquer la datation RPE dans le but d'identifier différentes générations de kaolinites au sein d'un même profil latéritique. En effet, les profils non indurés de latérites sont très souvent riches en ce phyllosilicate ubiquiste et, étant plus épais que les cuirasses, pourraient avoir enregistré un plus vaste spectre de paléoclimats. L'étude de datation menée par Balan et al. (2005) a pu montrer que des latérites non indurées brésiliennes avaient préservé différentes générations de kaolinites, parfois plus anciennes que 25 Ma. Cette étude a confirmé que les kaolinites pouvaient être relictuelles, comme l'avaient initialement suggéré Girard et al. (2000) grâce aux isotopes stables de O et H. Ces auteurs expliquent que les kaolinites peuvent être considérée comme une archive des conditions paléoclimatiques passées.

Cette thèse a pour objectif d'utiliser la datation RPE de kaolinites en provenance de latérites non indurées pour répondre à plusieurs questions :

- **Peut-on confirmer la présence de différentes générations de kaolinites distinctes dans les latérites non indurées?**
- **Si ces générations sont présentes, peut-on les rattacher à des événements paléoclimatiques ?**
- **Ces évènements sont-ils le résultat de variations climatiques strictement locales, héritées de la géodynamique régionale par exemple, ou résultent-ils de l'influence de variations climatiques globales sur le climat local ?**
- **Qu'est-ce que ces générations révéleraient de la dynamique géochimique des couvertures latéritiques ?**

Pour ce faire 7 profils latéritiques en provenance de 3 sous-continent (Inde, Amérique du Sud et Australie) ayant eu une histoire géodynamique, et donc paléoclimatique, différente ont été étudiés pendant cette thèse.

Pour répondre à ces questions, la définition et les caractéristiques des latérites et kaolinites seront tout d'abord abordées dans le chapitre I. Ce dernier tâchera aussi de résumer les connaissances actuelles des dynamiques minéralogiques présentes dans les latérites.

Les méthodes d'analyses utilisées lors de cette thèse et les principes de la datation RPE seront ensuite détaillés respectivement dans les chapitres II et III. Cette dernière partie inclura aussi quelques avancées méthodologiques menées à bien au cours des trois dernières années.

Le chapitre IV s'attachera à présenter les résultats de l'étude de deux latérites non indurées du plateau du Karnataka (Sud-ouest de l'Inde) à l'aide de cette méthodologie de datation. La géodynamique particulière de ce sous-continent en fait un site d'étude de choix pour identifier l'impact des variations géodynamiques et climatiques locales sur l'altération des sols.

Le chapitre V analysera les résultats obtenus de deux transects comportant des latérites non indurées localisés dans le bassin de l'Amazonie (Nord-Ouest du Brésil). L'Amérique du

Sud ayant eu une histoire géodynamique assez stable depuis la fin du Mésozoïque en fait un lieu d'étude de choix pour identifier l'impact potentiel des changements climatiques globaux sur les latérites.

Le chapitre VI tâchera de fournir les résultats préliminaires de l'étude de kaolinites en provenance d'une cuirasse présumée ancienne d'Australie dans un contexte géodynamique relativement stable. Ces latérites constituent par ailleurs des gisements de scandium.

Le chapitre VII présentera l'étude préliminaire d'une campagne de synthèses de kaolinites visant à comprendre quels sont les facteurs capables d'influencer la création de défauts d'irradiations dans la kaolinite. Cette campagne est basée sur les observations d'Angel et Jones (1974) qui décrivent la nécessité d'avoir des substitutions divalents/trivalents dans la structure des kaolinites pour pouvoir créer des défauts d'irradiation stables.

Chapitre I : Rappels sur les latérites et la kaolinite

I.1 : Les latérites, des sols tropicaux particuliers

I.1.1 : Définition

Le terme de latérite, provenant du latin « lateritis » (*i.e.* brique), a été pour la première fois utilisé par Buchanan, en 1807, pour décrire des sols de couleur rougeâtre servant de matière première pour de la fabrication de briques dans le sud d'Inde. Il a été corrélé, en pédologie, à différentes définitions depuis sa première utilisation (Fermor, 1911 ; Kellog, 1949 ; Prescott and Pendleton, 1952 ; Mc Farlane, 1976, 1983 ; Nahon et Tardy, 1992). Aujourd'hui, le mot latérite a deux définitions distinctes dans la littérature : 1) l'école française de pédologie (Maignien, 1966 ; Tardy et Roquins, 1992 ; Nahon et Tardy, 1992 ; Tardy, 1993 ; Nahon, 2003) utilise ce terme pour désigner tous les regoliths tropicaux (*i.e.* se formant dans la zone intertropicale) ayant une minéralogie dominée par les oxydes/oxyhydroxydes de fer et ou d'aluminium ainsi que par la kaolinite, un phyllosilicate de type 1/1, mais qui est globalement appauvri en minéraux riches en alcalins/alcalino-terreux ; 2) l'école anglo-saxonne (Millot, 1964 ; Helgren et Butzer, 1977 ; Eggleton et al., 2001 ; Retallack, 2010) utilise quant à elle ce terme pour désigner les niveaux indurés (cuirasses, ferricrêtes, ...) caractérisant certains profils de sols tropicaux. Au cours de cette thèse, seule la définition « française » du terme latérite a été considérée.

Les latérites correspondent donc à une famille de sols, couvrant plus d'un tiers des surfaces continentales et représentant plus de 80% du volume des sols (Nahon, 2003). Cette dernière est composée de «...tous les sols tropicaux dont les horizons sols sont rouges, jaunes ou beiges, tachetés ou sans taches, à nodules ou sans nodules ferrugineux, meubles, indurés, carapacés ou cuirassés, à texture graveleuse, sableuse ou argileuse. » (Tardy, 1993).

Il existe ainsi différentes variétés de latérites, dont la nature dépend de leur roche mère, de leur drainage et du climat local notamment. Elles résultent toutes d'une combinaison des phénomènes d'allitisation et de monosiallisation, caractéristiques d'un processus d'altération poussé de leur roche mère. Les latérites, ou tout du moins leurs horizons les plus matures, possèdent donc des caractéristiques géochimiques assez homogènes d'un profil à l'autre (Nahon et Tardy, 1992). Ceci résulte directement du fait que ces sols subissent un lessivage intense lié aux fortes précipitations de la zone intertropicale. Les cations les plus solubles, selon le diagramme de Goldschmidt (1945), sont ainsi lessivés hors du sol. Ce phénomène est corrélé avec une accumulation progressive des cations les moins solubles, Al et Fe notamment, permettant la cristallisation massive d'oxydes/hydroxydes mais aussi de kaolinite lors de la formation de ces sols. Ces minéraux, qualifiés de secondaires, proviennent ainsi de l'hydrolyses des minéraux primaires des roches, on parle alors de néoformation. D'autres métaux ou terres rares peuvent aussi s'accumuler dans certaines latérites et ainsi atteindre des concentrations suffisamment élevées pour permettre leur exploitation économique. Il est donc courant de voir les latérites être exploitées comme minerais d'or, de nickel ou d'aluminium par exemple (voir la synthèse faite par Chassé, 2017). Grâce à ce phénomène combiné de lessivage et d'accumulation, ces sols ont aussi la particularité de se former à partir de toute sorte de roches mères, quartzite exclue (Nahon et Tardy, 1992), expliquant ainsi leur large répartition.

I.1.2 : Profil d'une latérite idéale

Les latérites idéales (Fig. I.1) sont divisées en cinq grands horizons (Nahon et Tardy, 1992) : 1) La roche mère non altérée ; 2) Le saprolite (*i.e.* roche mère altérée) à grains grossiers (ou arène à structure primaire conservée) ; 3) Le saprolite fin ; 4) La zone tachetée ; 5) La cuirasse latéritique.

La roche mère correspond à la roche non altérée à partir de laquelle le profil latéritique se développe. Sa composition minéralogique et sa chimie varieront énormément en fonction du profil étudié et cette dernière va énormément influencer sur la minéralogie des horizons inférieurs de la latérite (voir la compilation faite par Chassé, 2017). A noter que la partie supérieure de cette roche mère au contact direct avec le saprolite, le « saprock », subira les premiers effets de l'altération avec notamment de premières néoformations de quelques rares minéraux

secondaires (carbonates, argiles et oxydes) au sein des fractures la parsèment. Cette altération n'est toutefois pas assez poussée pour en faire un véritable horizon du sol, les minéraux secondaires ne représentent en effet que 20% maximum du volume de cette zone de la roche.

Le saprolite grossier (horizon C) est le résultat de l'altération isovolumique de la roche mère. Il est caractérisé par la présence de blocs de la roche mère et de minéraux primaires non altérés cohabitant avec des minéraux secondaires néoformés qui pseudomorphosent les premiers. Ce phénomène de pseudomorphose, lié à l'hydrolyse des minéraux primaires, permet de préserver une large partie de la structure initiale de la roche mère dans cet horizon. Ce phénomène est nommé par certains auteurs altéroplassation (Tardy et al., 1993). Les minéraux secondaires formés à ce niveau de la roche correspondent généralement à des minéraux hydratés (goéthite, kaolinite, autres phyllosilicates...) dont la nature dépend de la minéralogie de la roche mère. En s'éloignant de la base de l'horizon, les minéraux secondaires remplacent de plus en plus les minéraux primaires sensibles à l'altération jusqu'à ce que ces derniers disparaissent.

Le saprolite fin (horizon C et/ou BC), possède encore une structure similaire à la roche mère. Seuls les minéraux primaires les moins sensibles à l'altération, tels que les oxydes de titane, les quartz ou les zircons par exemple, sont encore théoriquement présents. Les quartz y forment ce qui est défini comme le squelette de la structure pétrographique de la latérite, qui reste identifiable jusqu'à la partie supérieure de la zone tâchetée. Les minéraux secondaires précédemment formés deviennent la phase dominante. Ces horizons sont donc souvent très riches en kaolinite et deviennent de plus en plus massifs en s'approchant de la zone tachetée, dû à l'augmentation de la proportion de ce phyllosilicate.

La zone tachetée (horizons B) marque la disparition de la structure de la roche mère. La formation des minéraux secondaires dans cette zone est nommée pédoplassation par certains auteurs. Elle se situe dans la zone de battement des nappes, alternant entre des périodes saturées en eau et d'autres sous-saturées. C'est un horizon souvent très massif et particulièrement riche en phyllosilicates. Il tient son nom du fait qu'il est riche en « tâches » correspondant à des zones de formation et d'accumulation d'oxydes/hydroxydes de fer/aluminium, ou de manganèse dans le cas des profils se développant sur les roches ultrabasiques, sous forme de nodules de petites tailles ou de pisolithes. Ces tâches sont absentes de la base de cet horizon (souvent appelée « pallid zone » dans la littérature) mais voient leurs nombres augmenter en s'approchant de son sommet. Nahon et Tardy (1992) postulent qu'une seconde génération de kaolinite, ne provenant

pas des minéraux primaires, peut se former dans le réseau poreux important de cet horizon. Dans la plupart des profils latéritiques, ce phyllosilicate est la phase minérale principale de la zone tâchetée. Il est présent aussi bien dans la matrice insépique, sous formes de vermicules plus ou moins massifs, dans des poches de kaolinites et même piégées (fossilisée) dans les nodules et pisolithes d'oxydes/hydroxydes (Nahon et Tardy, 1992, Beauvais et Bertaux, 2002, Balan et al., 2005). Toutefois, hormis dans ce dernier cas, la kaolinite est remplacée par l'hématite riche en Fe^{3+} en s'approchant de la cuirasse latéritique (Ambrosi et al., 1986 ; Nahon et Tardy, 1992). Certains auteurs expliquent que ce remplacement notamment découle d'une épigénie de ces phyllosilicates bien que cela reste controversé (Tardy et al., 1993), des phénomènes de pseudomorphose des phyllosilicates par des oxydes/oxyhydroxydes peuvent aussi être observés dans certains contextes (Nahon and Colin, 1982).

Pour finir, certaines latérites, lorsqu'elles subissent une altération assez intense, vont permettre la formation d'un dernier horizon induré. Ce dernier, que les anglo-saxons appellent latérite, peut-être subdivisé en trois sous horizons principaux. Un niveau est nommé la carapace nodulaire, correspondant à une accumulation importante des nodules et pisolithes précédemment formés, cimentés dans une matrice riche en oxydes et oxyhydroxydes de fer et de rares kaolinites. Ce niveau, est surmonté de la cuirasse *stricto sensu*, qui possède une structure indurée, massive, pisolithique ou nodulaire. Le dernier niveau correspond à un horizon d'accumulation de galets et graviers en provenance de la dégradation/désagrégation de cette cuirasse dû à l'action des précipitations. La kaolinite est rare dans la cuirasse latéritique et se trouve essentiellement emprisonnée dans les nodules et pisolithe de ce niveau ou dans la matrice indurée de sa base. A noter que l'hématite, provenant principalement de la dissolution des kaolinites a tendance à se faire remplacer par la goethite dans cette zone du profil. Certains auteurs mettent en avant le rôle de gels aqueux ferrugineux dans la formation de cet horizon (Gosh, 2015).

En cas d'absence de cuirasse latéritique, ces sols vont pouvoir développer un horizon A, plus ou moins riche en matière organique.

Bien qu'elles soient toutes chimiquement pauvres, la minéralogie des latérites peut être relativement différente d'un profil à l'autre. En effet, ces dernières peuvent être composées de phases bien cristallisées (quartz, goethite, hématite, gibbsite, boehmite, kaolinite, halloysite...), de phases amorphes (limonite, ferrihydrite, cliachite,...) et aussi de quelques minéraux

caractérisant des solutions solides (goethite alumineuse, hématite alumineuse,...). L'ensemble de ces phases minérales offre ainsi une multitude de combinaison théoriques de latérites. Ceci explique, conjointement aux processus géochimiques et au type de roche mère, la variété de latérites identifiables de par le monde (Tardy et al., 1993).

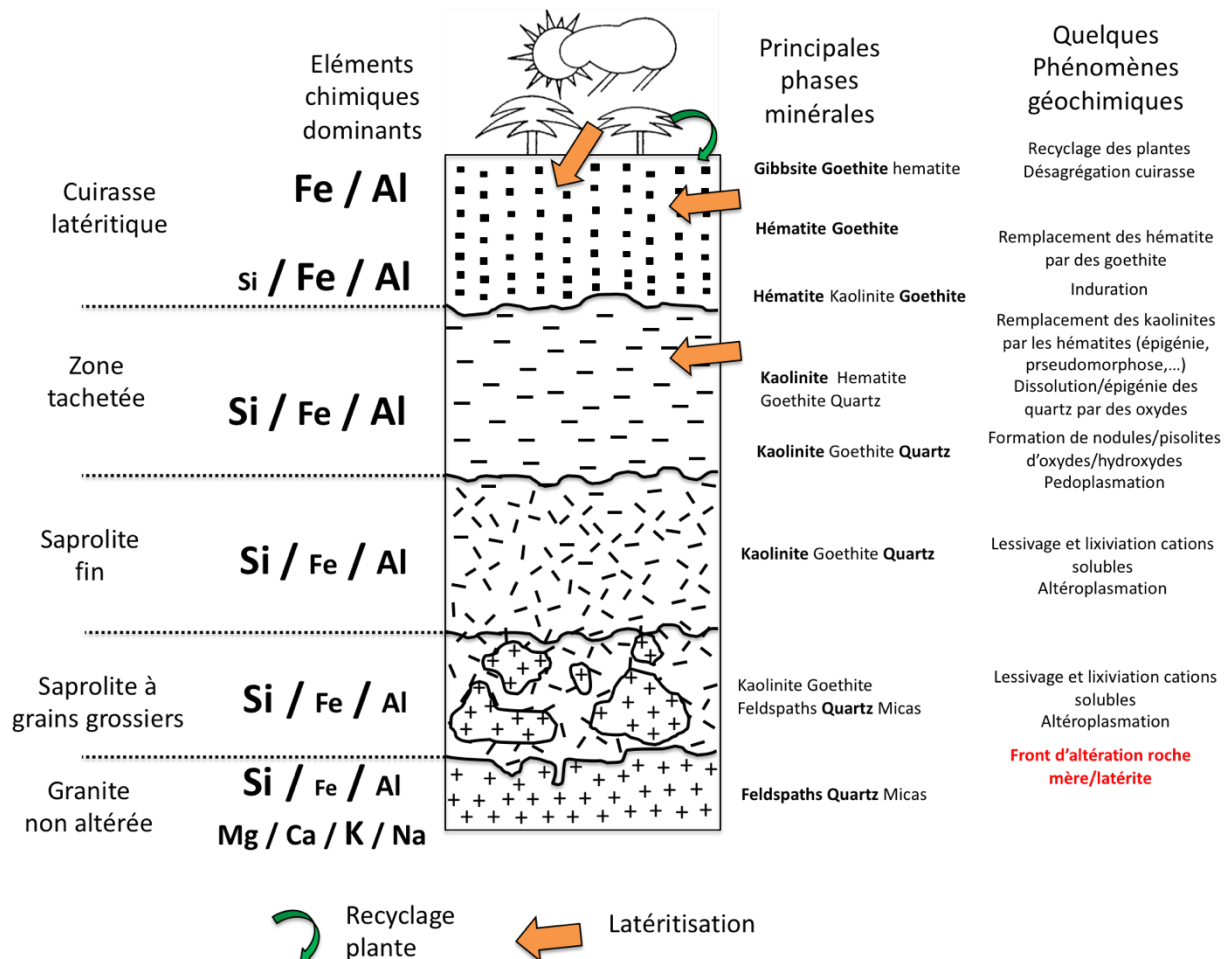


Fig. I.1 : Schéma simplifié de l'évolution des principaux éléments chimiques et minéraux en fonction de l'organisation d'une latérite se développant au détriment d'un granite. Quelques processus géochimiques expliquant en partie ces observations sont aussi présentés. Plus le symbole des éléments chimiques est de grande taille, plus ils dominent dans l'horizon considéré. Les noms de minéraux en gras sont les phases dominantes.

En utilisant la classification universelle des sols (FAO, 1997), on peut rattacher le terme de latérite à trois principaux types de sols :

- Les acrisols : correspondant à des sols riches en oxydes/oxyhydroxydes de fer et ou d'aluminium, mais appauvris en phyllosilicates. Ils possèdent toutefois un horizon B d'accumulation de ces derniers. Cet horizon comporte une faible capacité d'échange cationique (CEC) inférieur à 24 cmol(+).kg⁻¹ et une saturation en base (NH₄O Ac)

inférieure à 50%. Il est généralement localisé à maximum 1m25 de la surface du sol. Ce sol ne comporte pas d'horizon E.

- Les ferralsols : riches en sesquioxides et en kaolinite. Ils possèdent notamment un horizon B ferralic (CEC très faible, inférieur à $16 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$) composé presque uniquement « d'argiles » au sens pédologique du terme (i.e. de fraction infra $2 \mu\text{m}$) mais qui est relativement pauvres en phyllosilicates dû à l'importance des oxydes.
- Et enfin quelques Nitisol peuvent faire partie de cette catégorie. Ces sols possèdent une teneur en argile quasi constante et supérieure à 20% dans les 1,5 m supérieurs du sol. Ce phénomène cause une séparation diffuse et peu marquée entre les horizons A et B.

Il sera aussi fait mention de podzols au cours de cette thèse, des sols acides et lessivés dont les horizons supérieurs ne contiennent, d'un point de vue minéralogique, presque que du quartz. Ils sont caractérisés par un horizon O de type mor, d'un horizon E de couleur cendre et d'un horizon d'accumulation B, riche en matière organique et possédant une très forte CEC. Ils ne font pas partie des latérites mais peuvent se former dans des conditions tropicales. Ils sont par exemple courants en Amazonie (Lucas et al., 1996 ; Fritsch et al., 2011).

Les termes d'oxisols (riche en sequioxydes et kaolinite) ou d'ultisols (riches en kaolinite et sequioxydes) ont aussi pu être utilisés. Ils proviennent tous deux de la classification américaine des sols et sont synonymes de sols latéritiques.

I.1.3 : Processus géochimiques caractérisant l'évolution des latérites

Les latérites sont des sols particulièrement épais, allant de plusieurs dizaines à plus de cent mètres d'épaisseur, saprolite incluse. La plupart des auteurs expliquent qu'elles sont issues de l'altération géochimique de la roche mère *in situ*, et se formeraient donc directement au détriment de leur substrat (Tardy, 1993 ; Nahon, 2003 ; Retallack, 2010 ; Gosh, 2015). Leur évolution géochimique est notamment caractérisée par le lessivage complet des alcalins et alcalino-terreux combiné au lessivage partiel (plus ou moins important) du silicium, notamment lié à la dissolution des quartz qui s'accélère au sommet de l'horizon tacheté. Les autres principaux éléments (Fe, Al, Ti) sont considérés comme immobiles et auront ainsi tendance à

s'accumuler en progressant vers le sommet des profils latéritiques (Fig. I.1). A noter que dans certaines conditions, l'aluminium et le titane sont malgré tout légèrement lessivés (Tardy, 1993 ; Cornu et al., 1999).

Toutefois, les concentrations en fer et aluminium de ces sols, qui représentent plus de 20% de leur chimie totale dès le saprolite fin (Tardy, 1993), sont trop importantes pour résulter d'un unique apport hérité de l'altération de la roche mère. Cela nécessiterait en effet l'altération d'un volume de roche mère bien trop conséquent pour être envisageable (McFarlane, 1976 ; Brimhall et al., 1991). Le fer et une partie de l'aluminium, s'accumuleraient ainsi dû à des transferts d'éléments chimiques à l'intérieur du profil (phénomène de latosolisation, Schaeltz et Anderson, 2005), lié à la percolation de fluides ou aux phénomènes d'oxydoréduction résultants des battements saisonniers de la nappe par exemple, mais aussi grâce à des apports extérieurs (Fig. I.1). Ces derniers correspondent principalement à deux types de phénomènes : des apports liés à des circulations de fluides dans les sols, pouvant être acides, enrichies en fer et en aluminium (McFarlan, 1976 ; Bourman, 1993 ; Schaeltz et Anderson, 2005) et des apports superficiels issus de poussières éoliennes enrichies en ces deux éléments ou directement de l'eau de pluie et de son phénomène conjoint, le pluviollessivage des plantes (Brimhall et al., 1991 ; Cornu et al., 1998). Certains auteurs associent le mot latéritisation à ces deux phénomènes (Schaeltz et Anderson, 2005). D'autres ont aussi pu remarquer, en Amazonie notamment, une augmentation de la silice au sommet de certains profils latéritiques. Cette dernière résulterait du recyclage de la litière issue de la décomposition des plantes qui constituerai ainsi une réserve d'éléments chimiques utilisée pour former de nouveaux minéraux dans les horizons supérieur des sols (Lucas et al., 1996).

Si ces phénomènes géochimiques sont corroborés par les différentes évolutions pétrographiques et minéralogiques faites dans ces sols, le déroulement et la succession de ces évènements et notamment la cinétique des réactions à la base de la formation des minéraux secondaires sont méconnus (Bourman, 1993).

Les minéraux secondaires peuvent en effet soit se former au détriment d'un minéral primaire de la roche mère, soit au détriment d'un autre minéral secondaire, que ce soit pour former le même type de minéral (*ex* : kaolinite se formant au détriment d'une autre kaolinite plus ancienne) ou un autre (*ex* : hématite remplaçant une kaolinite). La vitesse de cristallisation de ces minéraux dépend de deux facteurs principaux (Madé et al., 1990 ; Tardy, 1993): 1) la

cinétique de dissolution du minéral initial, dépendant du type de minéral et de la sous-saturation de la solution causant son hydrolyse ; 2) la cinétique de précipitation du minéral secondaire, dépendant là encore du type de minéral et de la sursaturation de la solution dans son microenvironnement. De plus, ces paramètres dépendent aussi d'autres facteurs caractéristiques du climat, du microenvironnement des minéraux (Fig. I.2) et de l'organisation du sol en lui-même. Les précipitations, la vitesse de renouvellement des fluides dans le microenvironnement considéré, liés à leur vitesse d'écoulement dans le sol en lui-même, les minéraux voisins, l'organisation des agrégats, etc... vont ainsi influencer le type et la vitesse de formation des minéraux secondaires formés dans un microenvironnement donné (Tardy et al., 1993). Tous ces paramètres rendent très difficile d'estimer la durée nécessaire à la formation d'une latérite d'une centaine de mètres d'épaisseur. D'autant qu'en cas de faible renouvellement des fluides, les minéraux localisés dans les agrégats, connectés au reste du sol seulement via la microporosité de ces derniers (Fig. I.2), auront tendance à être à l'équilibre avec les fluides alentours, ce phénomène empêchant leur dissolution et la précipitation de nouveaux minéraux (Tardy, 1993).

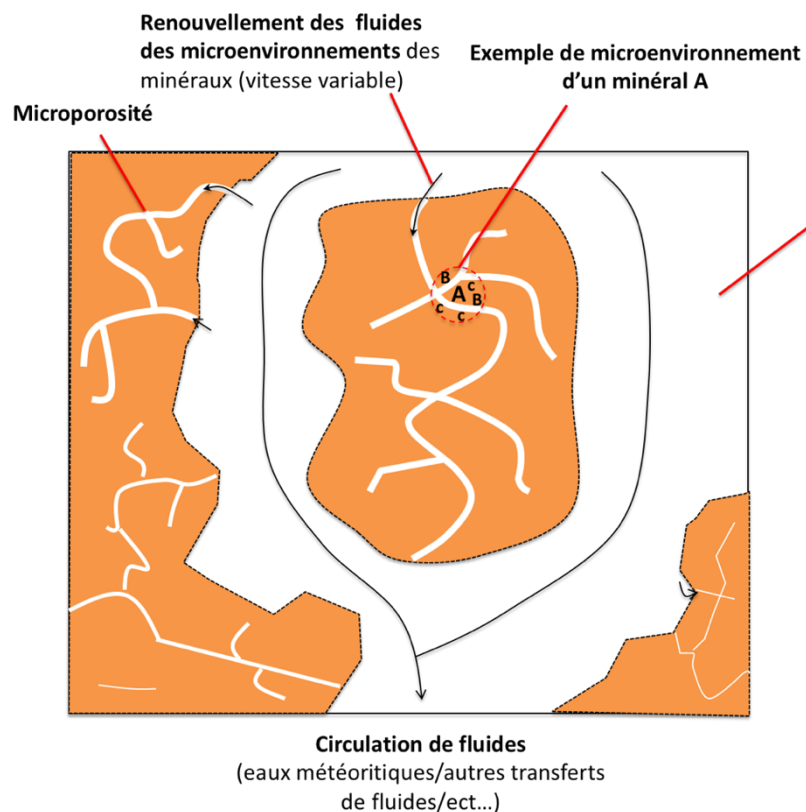


Fig. I.2 : Schéma simplifié illustrant les notions de microenvironnement d'un minéral A, caractérisé par une microporosité et une minéralogie (B et c) particulière. Modifié de Tardy (1993).

Basé sur des observations pétrographiques, minéralogiques et isotopiques, certains auteurs proposent d'ailleurs que les latérites ne résultent pas de l'action combinée d'un unique front d'altération, localisé au contact roche mère/saprolite, et de l'auto-organisation géochimique classique des sols. Ils proposent, en effet, que ces sols soient le résultat de l'action de plusieurs fronts d'altération (Nahon, 2003 ; Fritsch et al., 2011 et références). Ces derniers résulteraient de l'avancée, verticale ou horizontale, de fluides sous-saturés au sein du profil latéritique, causant la dissolution et la reprécipitation de minéraux secondaires sur leur trajectoire. D'après certains, un horizon latéritique pourrait aussi, en plus de contenir plusieurs fronts d'altération actifs, abriter en son sein la trace de paléofronts fossiles ayant cessé de fonctionner (Girard et al., 2002).

Toutefois, seule la datation des minéraux secondaires pourrait confirmer ou infirmer ces hypothèses. Les résultats de Balan et al. (2005), suggèrent toutefois que certaines latérites sont issues d'au moins deux fronts d'altération : un causant l'altération de la roche mère, qui est vraisemblablement à l'origine de la formation du sol *in situ*, et un venant « rajeunir » les minéraux secondaires via des phénomènes de dissolution/reprécipitation. Ces résultats doivent toutefois être confirmés sur d'autres profils latéritiques non indurés. L'origine de ces fronts, potentiellement climatique (Girard et al., 2002 ; Nahon, 2003), reste aussi à confirmer.

A noter qu'en plus des latérites *in situ* (dites primaires), il existe aussi des latérites dites détritiques. Ces dernières sont composées de fragments, parfois de taille importante, de cuirasses, bauxites et latérites primaires ayant été érodées, transportées et déposées au loin des plateaux/pentes qui les ont vu naître. Suite à un second processus de latéritisation, ces morceaux ont été cimentés entre eux par des fluides riches en oxydes de fer et ont pu de nouveau former des « cuirasses » latéritiques (Gosh, 2015). On peut ainsi, dans certains profils, retrouver une cuirasse couvrant une paléocuirasse latéritique.

I.1.4 : Climat et périodes de formation favorable supposés

Les latérites « récentes » se forment actuellement au sein de la zone intertropicale (Nahon, 2003). Le climat joue un rôle essentiel lors de leur formation, les précipitations saisonnières

importantes permettant l'hydrolise poussée des minéraux primaires, via la monosiallisation et l'allitisation, et la température influant la cinétique de ces réactions (Tardy et al., 1991 ; Tardy, 1993 ; Tardy and Roquins, 1998).

De par la localisation actuelle de ces sols, la littérature explique que trois types de climats sont particulièrement propices à la formation et à la préservation de ces sols tropicaux (Tardy, 1993 ; Tardy et Roquins, 1998): 1) les climats équatoriaux, humides et ne présentant pas de saison contrastée (plus de 1700mm de précipitation/ans et entre 25 et 28°C en moyenne) ; 2) les climats tropicaux humides, caractérisés par une saison sèche de 4 mois minimum, des précipitations d'environ 1700 mm par an et une température moyenne variant entre 20 et 30°C ; 3) les climat tropicaux ayant une saison sèche variant entre 4 à 6 mois, une température moyenne de 30°C, et des précipitations moyennes variant entre 1100 et 1600 mm par an. Toutefois, ceci impliquerait que ces sols sont actuellement en train d'évoluer et de se former, ce qui est contredit par certains auteurs qui considèrent que ces surfaces d'altérations sont en fait des paléosols (Aleva, 1994). Là encore la datation de minéraux secondaires pourrait confirmer ou infirmer ces hypothèses.

A noter que la minéralogie des horizons de surface n'est pas figée, et pourra évoluer en fonction des évolutions du régime régional de précipitations. En effet, la gibbsite et la goethite seront plutôt caractéristiques d'une certaine humidité du climat local, là où l'hématite, la kaolinite et la boehmite résulteront d'un climat sec avec une activité de l'eau plus faible dans les sols (Tardy et al., 1990 ; Beauvais et Tardy, 1991 ; Tardy et al., 1991 ; Tardy and Roquin, 1998). Le passage d'un climat semi-aride à un climat tropical humide peut ainsi, en cas de faible drainage, au minimum changer la minéralogie des horizons de surface du profil.

Quoiqu'il en soit, à partir des observations précédentes, certains auteurs ont tenté de déterminer l'âge des différentes formation latéritiques, en se basant sur l'évolution géodynamique des continents, combinées aux connaissances actuelles des variations du climat global (Bardossy et Aleva, 1990 ; Tardy et Roquins, 1998). Ces modèles théoriques, ainsi que les quelques datations de surfaces tropicales présentes dans la littérature (Vasconcelos et al., 1994,1999 ; Ruffet et al., 1996 ; Théveniaut et Freyssinet, 2002 ; Balan et al., 2005 ; Shuster et al., 2005 ; Beauvais et al., 2008 ; Riffel et al., 2010, 2015, 2016 ; Bonnet et al., 2014, 2016 ; Allard et al., 2018 ; Retallack, 2018 et références ; Vasconcelos et Carmo, 2018 ;...) montrent que ces sols sont anciens (certains seraient âgés d'au moins 90 Ma). Des périodes préférentielles

de formation des latérites ont aussi été observées sur chacun des sous-continent étudiés pendant cette thèse (Inde, Amérique du Sud, Australie). Ces dernières, et leurs implications, sont détaillées dans les chapitres correspondants (Chapitre IV, V et VI). A noter que la plus vieille paléolatérite identifiée sur Terre serait datée de 2,2 milliards d'années (Yamaguchi et al. 2007)

I.2 : La Kaolinite, un minéral ubiquiste des latérites

La kaolinite est un minéral faisant partie de la famille des phyllosilicates, caractérisée par une structure dite lamellaire finement divisée pouvant être résumée à un empilement de feuillets atomiques caractéristiques du minéral considéré. Ces feuillets sont composés d'une combinaison de deux types de couches atomiques : les couches dites tétraédriques, dont l'unité de base correspond à des tétraèdres de 4 oxygènes (O) (3 basaux et un apical) dont l'occupation est dans la plupart de cas assurée par un atome de silicium (Si), et les couches octaédriques, dont l'unité de base correspond à des octaèdres de 6 oxygènes et groupements hydroxyles (OH) dont l'occupation est soit assurée par un cation divalent ayant le rayon atomique adéquat (Mg^{2+}, Fe^{2+}, \dots) soit par un cation trivalent (Al^{3+}, Fe^{3+}, \dots). La présence des groupements OH dans cette couche octaédrique, qui participent à la neutralité des charges des feuillets et aussi à la cohésion interfeuillelet via des liaisons hydrogènes entre les atomes d'oxygènes basaux d'un feuillelet avec les groupements OH d'un autre, fait que ces minéraux sont considérés comme des silicates hydratés.

La kaolinite fait partie de la famille des phyllosilicates 1/1 (Fig. I.3), c'est-à-dire que ses feuillets sont composés d'une couche tétraédrique surmontant une couche octaédrique. La formule structurale idéale de demi-maille de ce minéral est $Al_2Si_2O_5OH_4$ (Swindale, 1975). Ce minéral est dit dioctaédrique, c'est-à-dire que deux octaèdres sur trois sont occupés par un cation trivalent (dans le cas présent Al^{3+}) le dernier étant caractérisé par une lacune. L'agencement des deux couches de sites cristallographiques causera une certaine distorsion de ces derniers (Giese, 1988). A noter que ce phénomène est notamment la cause de la présence d'une cavité ditrigonale (et non hexagonale) dans la couche tétraédrique de ce phyllosilicate.

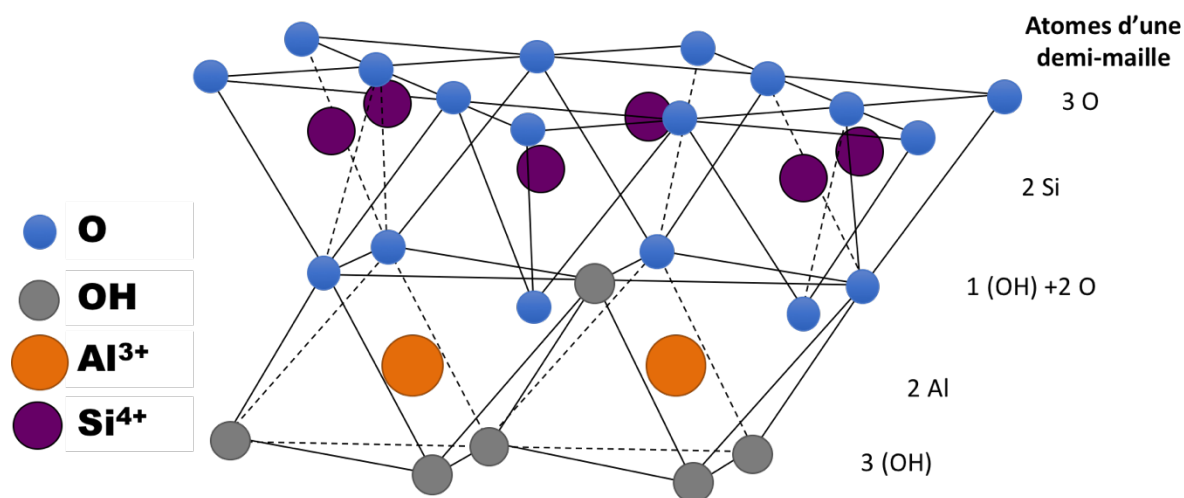


Fig. I.3 : Schéma de la structure classique d'une maille élémentaire de la kaolinite. Attention les atomes dans ce schéma, réutilisé dans le reste de la thèse, ne sont pas à l'échelle. Pour des questions de visibilité, les anions, normalement plus gros que les cations, ont été représenté avec une taille réduite.

Les paramètres de mailles de ce minéral ont été déterminés grâce au raffinement Rietveld (Bish et Von Dreele, 1989 ; Bish, 1993) et des analyses de microfaisceau de rayons-X (Neder et al., 1999) de la kaolinite très bien cristallisée de Keokuk, provenant de géodes, dont l'origine est aujourd'hui encore méconnue, piégées dans une couche de dolomite (J.T. Freiburg com. Pers. 2018). La maille de ce minéral possède un groupe d'espace $C1$, caractéristique des minéraux tricliniques. Ses paramètres sont les suivants (Neder et al., 1999) :

$$\begin{array}{lll}
 a = 5,154 \text{ \AA} & b = 8,942 \text{ \AA} & c = 7,401 \text{ \AA} \\
 \alpha = 91,69^\circ & \beta = 104,61^\circ & \gamma = 89,82^\circ
 \end{array}$$

Toutefois, comme la plupart des phyllosilicates, la kaolinite est plus ou moins ordonnée. En effet, certains atomes possédant un rayon proche de celui de l'Aluminium et du Silicium peuvent, suivant les lois de Pauling, se substituer à ces derniers. Dans la kaolinite, un minéral où les charges des feuillets sont neutres, la substitution la plus commune se trouve être le remplacement d'un Al^{3+} par un Fe^{3+} (voir Mestdagh et al., 1980 et références), mais d'autres plus rares ont aussi pu être observées dans les kaolinites naturelles, comme les substitutions d'un Al^{3+} par un Cr^{3+} (Gaite et Mosser, 1993). Certains auteurs expliquent aussi que des

substitutions causant des déficits de charge, ensuite certainement compensées par un atome H⁺, peuvent avoir lieu dans la structure de ce minéral à une teneur de quelques ppm. Par exemple des substitutions d'un Al³⁺ par un Mg²⁺ (Angel et Jones, 1974a,b) ou un Mn²⁺ (Muller et Calas, 1993) ont été envisagées. Ces substitutions vont affecter la symétrie des sites cristallographiques qui les accueillent (tétraèdres ou octaèdres) et causer une nouvelle distorsion de ces derniers. Plus ces dernières seront importantes plus on pourra qualifier la kaolinite de « désordonnées » ou de « mal cristallisée ».

Un second facteur joue sur le désordre/cristallinité de ces minéraux : l'empilement des feuillets. La distance inter-réticulaire d'une kaolinite est de 7,14 Å environ. Les feuillets dans la kaolinite sont maintenus principalement grâce à la présence de liaisons hydrogènes entre les groupements OH d'un feuillet et les O d'un autres (Giese, 1972). Les kaolinites sont composées d'un empilement, plus ou moins ordonné, de ces feuillets. L'empilement idéal de ces derniers suit une translation $-a/3$, permettant aux lacunes des couches octaédriques de correspondre à leur position B telle que définie par Bailey (1963). Toutefois, des fautes d'empilements de ces feuillets sont courantes, résultant soient de translations ne correspondant pas à $-a/3$, comme des $+b/3$ par exemple (voir Kogure et al., 2010 et références), soit dues à la présence de remplacements de ces derniers par d'autres types de feuillets (interstratification). Ce désordre est généralement nommé désordre étendu, *a contrario* des défauts précédemment décrits qui sont montrés comme ponctuels. Le phénomène le plus courant d'interstratification consistant au remplacement d'un feuillet de kaolinite par un de son polymorphe la dickite (Beaufort et al., 1998 ; Balan et al., 2011). Plus les fautes d'empilement sont présentes, plus la kaolinite sera là encore qualifiée de désordonnée.

La kaolinite peut être retrouvée dans des environnements très variés allant des systèmes d'altération hydrothermaux (voir Allard, 1994), dans des sédiments (voir Beaufort et al., 2002) et bien entendu dans les sols (Wilson et al., 1998) et tout particulièrement dans les latérites. Les kaolinites désordonnées et ordonnées peuvent se former dans tous ces types de contexte, bien que celles possédant le meilleur désordre cristallin proviennent essentiellement des contextes hydrothermaux (voir Allard, 1994). Les kaolinites des sols peuvent ainsi être parfaitement désordonnées mais aussi avoir un bon ordre cristallin comme il a été observé dans certaines latérites (Lucas et al., 1996 ; Balan et al., 2007).

A l'heure actuelle différentes techniques permettent d'attester du désordre d'une kaolinite. La DRX et les observations microscopiques (MEB, MET notamment) sont principalement utilisées pour juger du désordre étendu des kaolinites (Liétard, 1977, Giese et Snyder, 1988). Le désordre ponctuel (substitutions, impuretés, distorsion des sites cristallographiques) est toutefois plus difficile à identifier, à définir et à localiser dans la structure de ces phyllosilicates. Toutefois, certaines méthodologies de spectroscopies (infrarouge/RPE) ont pu être utilisées pour identifier, définir et quantifier certains de ces défauts (Russel and Fraser, 1994 et références ; Gaite et al., 1997 ; Balan et al., 1999 ; Beauvais et Bertaux, 2002 ; Balan et al., 2011). Elles ont par exemple permis d'identifier la présence des substitutions d'un atome par un autre citées plus tôt. Elles donnent aussi des indications sur les erreurs d'empilement de feuillets, permettant par exemple dans le cas de l'infrarouge d'identifier la présence de feuillets de type « dickite » dans la structure de la kaolinite (voir Chapitre III). La spectroscopie RPE étant particulièrement sensible, a aussi permis d'attester la présence de défauts d'irradiations ponctuels dans la structure des kaolinites (voir Chapitre III et VII). Ces derniers correspondent principalement à des pertes d'électrons de quelques atomes d'oxygène dans la structure de ces phyllosilicates. Différentes études RPE ont par ailleurs pu montrer que les kaolinites pouvaient, suivant les contextes, être aussi souvent associées à certaines impuretés (VO^{2+} , oxydes de fer,...) n'étant pas forcément localisée dans leur structure (cf Allard, 1994). Leur lien précis avec la kaolinite reste toutefois encore à définir. Les spectres infrarouges et RPE d'une kaolinite de référence sont présentés dans les annexes de ce chapitre.

Si il est facile d'identifier deux types de kaolinites avec un désordre local et ou étendu différent avec les méthodologies précédemment citées, leurs conditions de formations (pH optimal de cristallisation, lien avec les impuretés, cinétique de cristallisation, cause de formation des défauts ponctuels et étendus, conditions de sursaturation,...) dans les milieux naturels restent méconnus, tout particulièrement dans les horizons profonds des sols. Diverses hypothèses non vérifiées basées sur le lien entre la cinétique, la thermodynamique et la pétrographie ont toutefois pu être émises (Tardy et al., 1993).

Chapitre II : Méthodologies expérimentales

II.1 : Diffraction des rayons-X

La méthodologie de diffraction des rayons-X (DRX) a été utilisée pour déterminer la minéralogie des échantillons. Cette étude préliminaire a ainsi pu être effectuée en prélude à la datation de tous les échantillons, pour confirmer la présence de kaolinite en leur sein, identifier les phases présentes dans la fraction inférieure à deux micromètres extraite des échantillons (cf. Chapitre III) ainsi que pour vérifier la nature des synthèses préparées.

II.1.1 : Principes

Cette méthodologie repose sur le fait que les rayons-X vont, lors de l'interaction avec la matière cristallisée, être diffractés via un système d'interférences constructives qui n'a lieu que pour des angles de diffractions particuliers. Les minéraux correspondent à des assemblages atomiques organisés en unités élémentaires nommées mailles. Ces dernières possèdent des caractéristiques (composition, symétrie, etc...) qui diffèrent d'une phase minérale à l'autre. Elles peuvent être subdivisées en différents plans atomiques singuliers qui vont se répéter de manière régulière, séparées par une distance constante, dans la structure d'un minéral.

Lors de la méthodologie de diffraction de Bragg-Brentano, les rayons-X vont être envoyés sur l'échantillon analysé avec un angle incident θ , le détecteur du diffractomètre à rayons-X recevra quant à lui le rayonnement diffracté selon ce même angle θ (Fig. II.1). L'angle θ variant au cours d'une analyse DRX, le détecteur sera à même d'identifier les angles permettant d'obtenir une diffraction causant une interférence constructive du rayonnement-X, qui sera traduit sur les diffractomètres à rayons-X (drx) par un pic d'intensité plus au moins important.

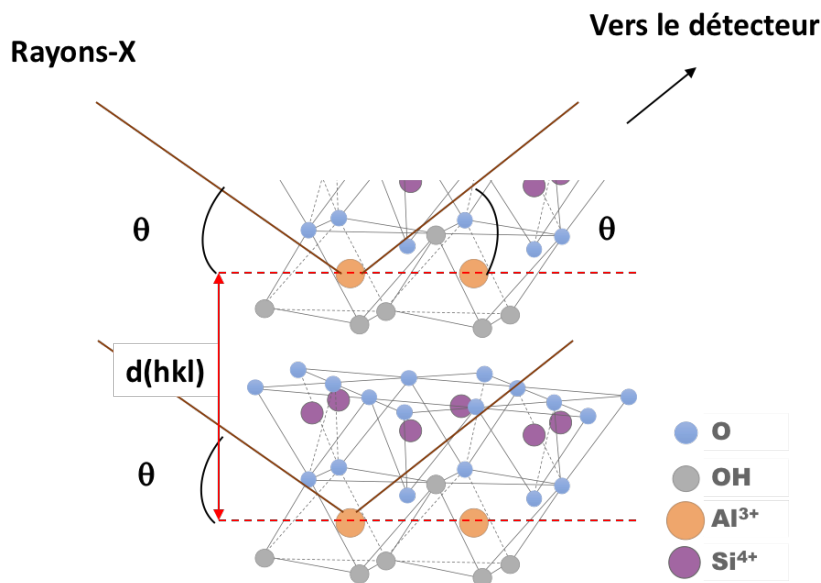


Fig. II.1 : Schéma de la diffraction de rayons-X sur un plan atomique d'une kaolinite (ici un 001). Avec : θ , l'angle d'incidence et de diffraction des rayons-X, $d(hkl)$ la distance interéticulaire entre deux plans identiques dans la structure du minéral.

En appliquant la loi de Bragg (équation 1), on sera alors à même d'identifier le type de plan minéralogique qui diffracte, sachant que chaque minéral dispose d'une combinaison de plans qui lui est propre permettant de le différencier des autres phases cristallisées.

$$\lambda n = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad \text{équation (II.1)}$$

Avec λ la longueur d'onde de la source de rayons-X, qui lors de cette thèse a généralement correspondu à celle du Cuivre (1,54 nm) ou du Cobalt (1,72 nm), n une constante caractéristique des plans permettant d'obtenir une interférence constructive, qui en pratique est égale à 1, d_{hkl} la distance entre deux plans interatomiques identiques, indexés selon les indices de Miller (hkl), et θ l'angle de diffraction.

II.1.2 : Préparation des échantillons

Deux principaux types de préparations ont été utilisés lors de cette thèse. La préparation dite de poudre désorientée, et la préparation dite orientée. L'orientation des phases qui diffractent influencera l'intensité des pics de drx d'un minéral donné, en augmentant la

diffraction de certains plans au détriment de celle des autres. Les poudres désorientées vont donc permettre d'éviter ce problème et sont utilisées pour permettre l'identification de toutes les phases minérales des échantillons. Lors de cette thèse, ces dernières ont été utilisées sur tous les échantillons naturels et les synthèses. Les drx ont été obtenues à partir des échantillons finement broyés en poudre et placés dans des porte-échantillons ronds de 50 mm de diamètre. Avant le passage au DRX, la surface des échantillons a été aplanie en utilisant une lame de verre, en prenant bien garde à ne pas orienter les préparations.

A contrario, les préparations orientées sont utilisées pour faciliter l'identification des phyllosilicates dont les pics diagnostiques correspondent aux positions des plan (001). Ces dernières ont été préparées pour confirmer la présence de kaolinite et identifier les possibles autres phases présentes dans la fraction inférieure à 2 μm des échantillons (cf. Chapitre III). Deux milligrammes d'échantillon ont ainsi été placés en suspension dans des tubes eppendorf remplis avec 2 mL d'eau milliQ pour obtenir une suspension homogène. Cette dernière est ensuite déposée sur une lame en verre et va sécher pendant 12 heures pour permettre d'obtenir une préparation orientée. A noter que les tests d'identification classique des argiles (chauffé à 350/550°C et gonflement à l'éthylène glycol) ont pu être conduits pour les échantillons qui le nécessitaient.

II.1.3 : Conditions d'acquisition

Les mesures ont été faites à l'IMPMC sur un Diffractomètre Panalytical Pro MPD équipé d'un détecteur X'Celerator et possédant, pour les analyses de poudres désorientées, une anticathode de Cobalt ou de Cuivre, pour les poudres orientées. Pour sélectionner uniquement la raie $K\alpha$ voulue, des filtres de fer (pour le cobalt) ou de nickel (pour le cuivre) ont été utilisés. Les analyses ont été menées à l'aide d'un programme de divergence de 0,5°, une fente anti-diffusion de 1° et de 0, 5° respectivement pour le faisceau de rayons-X avant et après l'échantillon. Un masque de 10 mm a aussi été utilisé. Les diffractogrammes de poudre ont été obtenus entre 3 et 75° 2 θ pour les analyses de poudres et 3 et 50° 2 θ pour les analyses de lames orientées. Dans les deux cas, un pas de 0,017° et un temps de 480 ms par pas ont été utilisés. Les diffractogrammes de rayons-X (drx) ont ensuite été analysés à l'aide du logiciel PANalytical X'pert HighScore Plus®.

II.2 : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée durant cette thèse à la fois comme technique complémentaire à la DRX, pour l'identification minéralogique, et comme technique pour sonder l'organisation cristalline des kaolinites contenues dans les échantillons (cf. Chapitre III).

II.2.1 : Principes

Cette spectroscopie utilise un rayonnement infrarouge ayant un nombre d'ondes caractéristique soit de l'infrarouge proche ($10000-4000\text{ cm}^{-1}$), moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ou lointain ($400-10\text{ cm}^{-1}$). Lorsqu'un tel rayonnement interagira avec la matière, les liaisons atomiques qui la composent vont changer d'état vibrationnel dû à l'excitation induite par ce nouveau rayonnement et vont ainsi absorber une partie plus ou moins conséquente de leur énergie à un nombre d'ondes donné. Ce dernier sera caractéristique de la fréquence de résonance de la liaison dépendant du type d'atome mis en jeu, de sa taille, de leurs voisins et aussi de son mode de vibration notamment. Les liaisons atomiques ont deux principaux modes vibrationnels : le mode dit d'élongation (*stretching*), pouvant être symétrique ou asymétrique, et le mode dit de déformation (*bending*). Le spectromètre infrarouge va donc comparer l'intensité du rayonnement infrarouge avant et après son interaction avec l'échantillon pour identifier des absorptions d'énergie corrélées à une fréquence donnée. Ces dernières seront ensuite traduites en bandes d'absorption infrarouge sur un spectre obtenu via le processus de transformée de Fourier. Chacune des bandes ainsi identifiées va correspondre à un type de liaison particulière, leurs présences combinées sur les spectres infrarouges permettent ensuite de remonter aux phases minérales. Cette technique, permettant aussi bien d'identifier des variabilités d'organisation cristallines que des substitutions atomiques, peut donc véritablement être utilisée comme une sonde de la matière. A noter que les propriétés d'absorption des bandes étant régies par la loi de Beer-Lambert, cette méthodologie est quantitative : plus les bandes sont intenses, plus il y a de liaisons absorbantes présentes dans l'échantillon.

II.2.2 : Préparation des échantillons

Lors de cette thèse, la spectroscopie infrarouge à transmission dans le domaine du moyen a été utilisée. Cette méthode est non destructive mais nécessite de préparer les échantillons sous forme de pastilles. Ces dernières sont composées de 1 mg d'échantillon ajouté à 150 de KBr, un diluant invisible à l'infrarouge grâce au type de spectromètre utilisé. Le mélange est ensuite homogénéisé à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. La poudre obtenue est finalement pressée à 8 T.cm² pendant 3 minutes pour obtenir une pastille. Cette dernière est ensuite placée au four pendant 24 heures à 190°C.

II.2.3 : Conditions d'acquisition

Les mesures ont été conduites à l'IMPMC sur un spectromètre Nicolet Magna 560 FTIR équipé d'une séparatrice à KBr et purgé par de l'air sec. Les spectres ont été acquis en transmission et à température ambiante en moyennant 100 spectres avec une résolution de 2 cm⁻¹ entre 400-4000 cm⁻¹. Les spectres ont été analysés à l'aide du logiciel Omnic®.

II.3 : Spectroscopie à Résonance Paramagnétique Électronique

II.3.1 : Principes

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique est une méthodologie non destructive très sensible. Elle est en effet capable de détecter la présence de traces dans un échantillon et permet aussi d'avoir des informations sur leur environnement atomique. Toutefois, cette méthodologie étant basée sur la transition électronique entre deux niveaux

d'énergie de spin, elle ne peut identifier que le signal d'atomes possédant des électrons non appariés dans sa couche électronique (cf. principe d'exclusion de Pauli). Ces derniers sont appelés des centres paramagnétiques.

La RPE profite de l'effet Zeeman affectant les électrons non appariés lors de l'application d'un champ magnétique externe à l'échantillon (Fig. II.2). Les électrons non appariés possèdent par essence un moment magnétique pouvant être décrit par :

$$\mu = -g\beta S \quad (\text{eq. II.2})$$

Avec g le facteur de proportion entre le champ magnétique appliqué et la fréquence utilisée (caractéristique du centre paramagnétique) ou facteur de Landé ; β le magnéton de Bohr ($9,27 \cdot 10^{-21}$ erg/G) ; S le moment cinétique de spin.

L'application d'un champ magnétique externe (H_0) sur cet électron, causera la levée de dégénérescence de son état d'énergie en $2S+1$ sous-niveaux d'énergie dû à l'effet Zeeman (Fig. II.2).

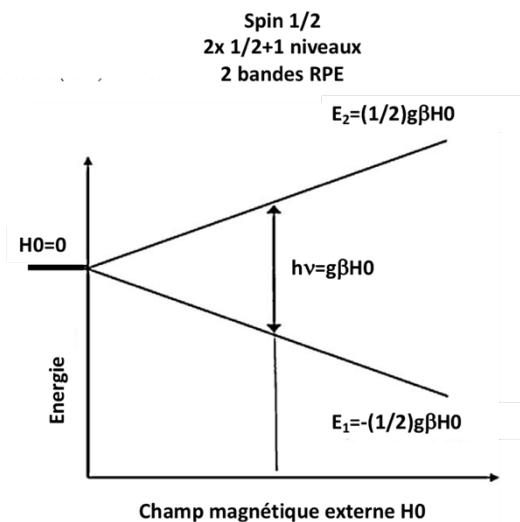


Fig. II.2 : Principe de l'effet Zeeman sur un électron libre possédant un spin $S=1/2$. L'application du champ magnétique externe H_0 cause la levée de dégénérescence de l'électron non apparié. Son niveau d'énergie électronique se divise en $2S+1$ sous-niveaux d'énergie. En appliquant un second champ magnétique H_1 perpendiculairement au premier, on arrive alors à causer des transitions électroniques entre les différents sous-niveau d'énergie de l'électron non apparié lorsque la condition de résonance $h\nu=g\beta H_0$ est atteinte (avec h constante de Planck et ν la fréquence de H_1). Ce phénomène cause une absorption d'énergie micro-onde qui est détectable par le spectromètre RPE et dont la position (en Gauss) dépend de l'atome paramagnétique concerné. L'intensité de l'absorption dépend directement de sa concentration.

Ce phénomène se traduit en équation par :

$$E = -\mu H_0 = m_s g \beta S H_0 \quad (\text{eq. II.3})$$

Avec H_0 la valeur du champ magnétique H_0 et m_s le nombre magnétique de spin, ce dernier correspond aux différents sous-niveaux d'énergie. Les niveaux négatifs correspondent à l'état fondamental d'énergie induis par H_0 , et les niveaux positifs aux états excités dû à l'action de H_1 . Le nouveau moment magnétique de ces électrons, va être orienté parallèlement ou perpendiculairement au champ H_0 dépendant du nombre magnétique de spin.

La seconde étape de cette technique va consister à appliquer une onde électromagnétique perpendiculaire à la première (H_2). La fréquence ν de cette dernière va ensuite être fixée lors de l'acquisition des spectres et la valeur du champ magnétique H_0 va varier. Lorsque la condition de résonance $h\nu = g\beta H_0$ est atteinte, l'électron va s'exciter et changer de niveau d'énergie. Ce phénomène nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie dépendant de la condition de résonance de l'électron. Cette absorption est détectée, quantifiée et corrélée à la valeur de champ magnétique H_0 qui sera alors caractéristique de cette résonance sous la forme d'une bande d'absorption. Une modulation du champ magnétique H_0 par un deuxième champ H_1 alternatif permet d'obtenir un spectre dérivé, ce qui améliore la détection de l'absorption.

Les espèces sont définies par les valeurs principales du tenseur g . Ainsi, si l'on modifie l'hyperfréquence (micro-ondes) la position de la raie en champ magnétique change, mais pas leur valeur de g .

L'intensité de cette bande dépend de la quantité d'électrons non appariés faisant le changement d'énergie à la fréquence donnée. La position de la bande d'absorption dépend des paramètres internes à l'atome paramagnétique et des relations entre ce dernier et son environnement atomique. Toutes ces interactions peuvent être décrites par une fonction Hamiltonienne décrite dans Calas (1988).

Le spectre de poudre dépend du tenseur g et peut montrer plusieurs symétries, (isotrope, axial, rhombique). Dans le cas d'un spectre axial, comme pour le centre-A (défauts utilisés en

datation de la kaolinite) on a deux composantes, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire. Ce défaut est défini par les valeurs principales du tenseur g , à savoir $g_{//}$ et g_{\perp} . Lorsque le défaut est un trou électronique, et non un centre à électron, son paramètre g est supérieur à celui de l'électron libre (2,0024).

Dans certains minéraux, les spins électroniques d'un atome et le spin nucléaire de l'atome lui-même sont tous les deux non nuls et vont interagir entre eux. Ceci causera la division des sous-niveaux d'énergie résultant de l'effet Zeeman en autres sous-niveaux. Concrètement, cela se traduira par l'apparition d'un nombre de bandes important mais espacées par un écart de valeur de champ magnétique identique, dont la valeur dépend de l'espèce. C'est ce qu'on appelle le signal de structure hyperfine. C'est le cas par exemple de Mn^{2+} ou de VO^{2+} . Lorsque le spin électronique interagit avec des atomes voisins, le spectre est caractéristique d'une structure *superhyperfine*. C'est le cas par exemple du centre-B pour lequel l'électron célibataire de l'oxygène interagit avec deux atomes d'aluminium.

Les spectres obtenus correspondent au signal dérivé acquis par le spectromètre, les bandes d'absorption visibles sur les spectres correspondent ainsi à des ruptures de pentes des spectres non traités.

II.3.2 : Préparation des échantillons

Lors de cette thèse, tous les échantillons analysés l'ont été sous forme de poudre désorientée prévenant ainsi toute influence de l'orientation des particules sur l'intensité du signal. Seule leur fraction infra 2 μm purifiée (cf. Chapitre III) a été étudiée.

Les mesures ont été effectuées en plaçant entre 5 et 30 mg d'échantillon dans des tubes en verre de qualité suprasil à paroi fine. Le poids et la hauteur de ces derniers ont été notés précisément.

II.3.3 : Conditions d'acquisition

Les mesures des échantillons ont toutes été menées sur un spectromètre RPE Bruker EMXplusTM équipé d'une cavité à haute sensibilité. Toutes les mesures ont été faites en bande-X, c'est-à-dire avec une fréquence variant entre 9.1 à 9.6 GHz suivant les campagnes d'acquisition, cette dernière permet notamment d'obtenir des spectres plus simples que son pendant de haute fréquence (Bande-Q) qui permet toutefois de mieux discriminer les différents signaux RPE d'un échantillon RPE. Les acquisitions ont été menées en utilisant une puissance micro-onde, régissant notamment l'intensité du signal RPE mesuré, de 40 mW qui est la valeur la plus optimisée pour l'analyse des kaolinites (Allard, 1994). Une modulation du champ magnétique H₀ de 100 KHz a aussi été choisie, ce paramètre permet notamment d'améliorer le ratio signal/bruit.

Deux types de mesures ont été effectués sur les échantillons. Des spectres totaux, allant de 0 à 6000 G, utilisés pour caractériser le désordre cristallin des kaolinites et vérifiant la présence de phases ne correspondant pas à ces phyllosilicates. Pour ces derniers, une valeur d'amplitude de modulation de 0.5 mT a été choisie combinée à un temps d'acquisition de 80 ms par pas de mesure. Les spectres utilisés pour déterminer l'amplitude du signal de défaut d'irradiation des spectres RPE (cf. Chapitre III), ont quant à eux été mesurés avec une valeur d'amplitude du spectre RPE de de 0.3 mT combinée à un temps d'acquisition de 160 ms par pas de mesure. Toutes ces mesures ont par ailleurs été faites sans dewar, ce dernier influençant l'intensité du signal et l'hyperfréquence.

A noter que pour les échantillons contenant encore une quantité d'oxydes de fer non négligeable dans leur fraction infra 2 μm , malgré les différentes étapes de purification (cf. Chapitre III), les mesures ont été effectuées sous azote liquide, circulant dans un dewar et refroidissant la cavité, à une température de 110 K. L'utilisation d'un dewar décale légèrement la position en G des bandes RPE mais pas leur facteur effectif g.

Une fois acquis tous les spectres ont été normalisé en considérant le poids de l'échantillon, un facteur correctif liant sa hauteur avec sa position dans la cavité (voir Annexes de ce chapitre) et le gain utilisé pour l'acquisition du spectre.

II.4: Analyse chimique des échantillons

Lors de cette thèse, tous les échantillons datés ont au préalable eu leur chimie analysée. Ces mesures n'ont pas été effectuée à l'IMPMC mais au Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy, France). Pour ce faire, un gramme de chaque échantillon, non purifié (voir Chapitre III), et broyé finement, a été envoyé au SARM. Les protocoles de mesures sont détaillés sur le site du laboratoire (<http://www.cirp.cnr.fr/SARM/index.html>). La quantification des éléments majeurs a été menée à bien à l'aide de spectrométrie d'émission optique à plasma induit (ICP-OES) là où celle des éléments traces des échantillons, dont l'uranium (U) et le thorium (Th), a été conduite via la spectrométrie de masse à plasma induit (ICPMS). Les erreurs induites par ces mesures sont détaillées sur le site du SARM.

II.5 : Pétrographie

Lors de cette thèse la pétrographie des échantillons a été étudiée à l'aide d'un microscope optique polarisant.

II.5.1 : Préparation des échantillons

Les lames minces des échantillons non perturbés échantillonnés sur les différents profils ont pu être réalisées grâce à l'inclusion en résine des dits échantillons. Les lames minces, de quelques dizaines de microns d'épaisseur, ont été préparées par Thierry Pilorge (Laboratoire LOCEAN-UMR CNRS 7159) à l'aide de verre de grade suprasil.

II.5.2 : Conditions d'acquisition

Lors de cette thèse, les lames minces ont été observées à l'aide d'un microscope polarisant Olympus BH2 muni d'un système d'imagerie Olympus ColorView Soft Imaging System. Les trois modes d'observation des lames minces (polarisé, polarisé analysé, lumière réfléchi) ont été utilisés.

II.6: Cartographie des traces de fissions

La cartographie des traces de fissions a été utilisée pour avoir une idée de la répartition de l'uranium dans la structure des échantillons bruts (voir Chapitre III).

II.6.1 : Principe

Cette méthodologie repose sur le fait que l' ^{235}U exposé à un flux de neutrons thermiques (de faible énergie), subira le phénomène de fission radioactive. Ses atomes vont se diviser en deux particules chargées qui vont s'éloigner l'une de l'autre dans des directions opposées. Certains matériaux, comme le Kapton®, vont être capable d'enregistrer la trace du passage d'une de ces particules (Price and Walker, 1963; Kleeman and Lovering, 1967), sous la forme d'un trou dont la forme dépend de l'inclinaison de la trajectoire des dites particules. Chaque trace de fission présente sur le détecteur extérieur utilisé permet donc d'identifier la position d'un atome d' ^{235}U ayant subi le phénomène de fission. Cette méthodologie permet donc de faire la cartographie précise de la localisation de l'U d'un échantillon, permettant de discriminer et de quantifier celui qui est réparti de manière uniforme dans la matrice (traces éparses) et celui concentré dans des minéraux porteurs (amas de traces).

II.6.2 : Préparation des échantillons

Les lames minces au préalable faites et étudiées ont ensuite été taillées pour pouvoir rentrer dans les portes échantillons nécessaires à l'expérience d'irradiation aux neutrons thermique. Ces dernières ont ensuite été recouvertes d'un fin film de Kapton® taillé

pour épouser leurs formes. Ce matériau a été choisi pour la stabilité des traces en son sein, sa stabilité sous le flux de neutrons thermiques ainsi que sa faible concentration en traces d'U inférieure à 10^{-12} ppb (Sélo, 1983).

Une fois l'irradiation terminée, les traces de fissions enregistrées dans les films de Kapton® ont été révélées en suivant la procédure décrite par Sélo (1983). Cette dernière consiste à agiter les films dans une solution bouillante (ca 100°C) de solution aqueuse contenant 14% NaClO et 12% NaCl pendant 8 minutes précisément. A noter que cette étape est cruciale car une révélation trop poussée risque de détruire une partie des traces enregistrées et une trop réduite empêchera le comptage de la plupart de ces dernières.

II.6.3 : Conditions d'acquisition

L'irradiation aux neutrons thermiques des couples lames minces-Kapton® a été menée au réacteur FRM2 (Munich, Germany). Des irradiations possédant un flux instantané de neutrons thermiques de $1,15 \cdot 10^{13}$ n.cm⁻².s⁻¹ et durant 600 s ont été utilisées sur ces échantillons.

Le comptage des traces en lui-même a été mené à l'aide d'un microscope Polarisant en lumière polarisée en utilisant un zoom de 10x100 et une grille optique représentant une surface de 0,1212 par 0,1212 mm au zoom considéré. La procédure de comptage est décrite dans le Chapitre III.

II.7: Spectroscopie Gamma

II.7.1 : Principes

Le spectroscopie gamma est basée sur le fait que le rayonnement portant le même nom émet une énergie de photon libéré par la désintégration radioactive différente pour chaque type d'atome radioactif. Le détecteur d'un spectromètre gamma est ainsi capable de mesurer l'énergie des rayonnements gamma émis par un échantillon et permet ainsi, en utilisant un traitement des spectres et une base de données fournie, de retrouver et de quantifier l'activité de chacun des atomes radioactif émetteurs de ce rayonnement.

II.7.2 : Préparation des échantillons

Pour ces mesures, 100 g d'échantillons non purifiés ont été conditionnés dans des boites de 80 cm³. Il a bien été pris garde à bien recouvrir le fond de ces boites, pour éviter tout biais de mesure. Avant l'acquisition, les échantillons ont été laissés au repos dans leurs boites hermétiquement fermées, pour permettre au radon, gazeux, de s'équilibrer.

II.7.3 : Conditions d'acquisition

Au cours de cette thèse, les teneurs en radioéléments des échantillons de latérite Brésilienne ont été déterminées par spectrométrie gamma de laboratoire à haute-résolution et bas bruit de fond au laboratoire Histoire naturelle de l'Homme préhistorique, UMR CNRS 7194, par les Pr. J.J. Bahain, C. Falguère et P. Voinchet. Un spectromètre ORTEC™ équipé d'un détecteur Germanium Haute pureté (High purity Germanium, HpGe) de géométrie coaxiale (Yokoyama et Nguyen, 1980) a été utilisé pour ces mesures.

Pour la mesure, les échantillons sont placés directement sur le détecteur situé à l'intérieur d'un château constitué de plaques de cuivre et de briques de fer et de plomb (Fig. II.3 A) afin de les isoler au maximum de la radioactivité naturelle environnante. La mesure des émissions gamma dure 2 jours pour chaque échantillon via l'utilisation du logiciel INTERWINNER d'ORTEC™.

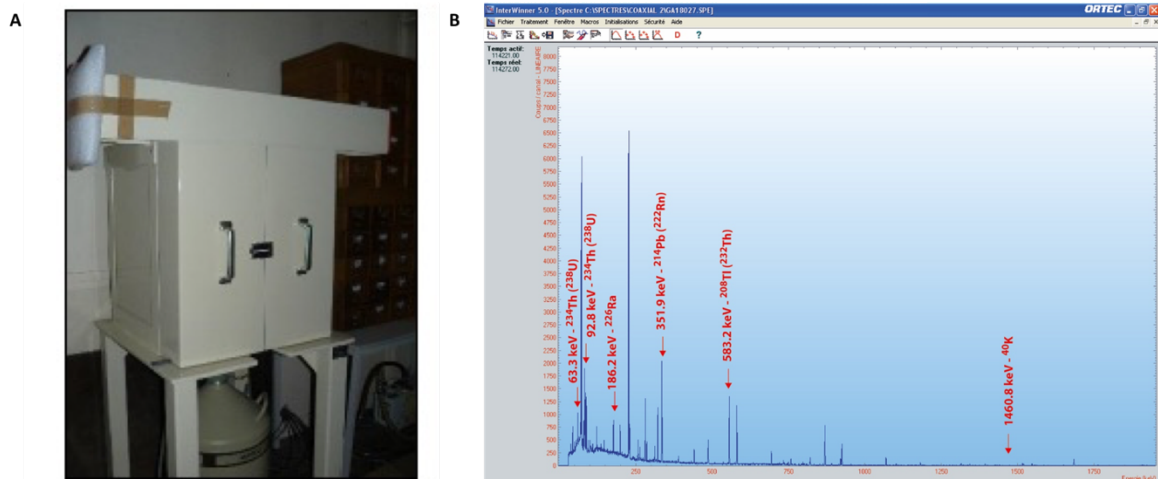


Fig. II.3 : **A :** Château de plomb du spectromètre gamma (HpGe coaxial ORTEC™ GMX30) utilisé lors de cette étude (photo UMR7194, MNHN, IPH). **B :** Spectre gamma (ici celui de l'échantillon CA84) obtenu sur le logiciel INTERWINNER ORTEC™ et pics utilisés lors de l'étude (photo UMR7194, MNHN, IPH)

Les spectres obtenus (Fig. II.3 B) sont calibrés en énergie et en efficacité au moyen du logiciel GAMMAVISION d'ORTEC™ via la mesure de standards géologiques de teneurs en radioéléments connus. Ceci permet de déterminer les activités (en dpm/g (désintégrations par minute par gramme)) puis les teneurs (en ppm (parties par millions, $\mu\text{g/g}$)) des radioéléments des séries de l'uranium-238 et du thorium-232 et le potassium-40. Pour ce faire, les pics d'émissions suivants ont été utilisés : ^{238}U (via son fils ^{234}Th), pics à 63,3 et 92,8 keV ; ^{226}Ra , pic à 186,2 keV ; ^{222}Rn (via son descendant ^{214}Pb), pic à 351,9 keV ; ^{232}Th (via son descendant ^{208}Tl), pic à 583,2 keV ; ^{40}K , pic à 1460,8 keV (Tableau II.1).

Isotope recherché	Isotope mesuré	Energie (keV)	Probabilité de désintégration (%)
^{238}U	^{234}Th	63,30	3,75
^{238}U	^{234}Th	92,80	2,15
^{226}Ra	^{226}Ra	186,21	3,56
^{222}Rn	^{214}Pb	351,93	35,60
^{232}Th	^{208}Tl	583,19	85,00
^{40}K	^{40}K	1460,82	10,55

Tableau II.1 : Énergie et probabilité de désintégration des pics utilisés pour déterminer la teneur en radioéléments des échantillons de sédiments dans cette étude. Les énergies d'émission gamma et les probabilités de désintégration sont extraites de la bibliothèque d'émission Lara (CEA-LNHB) mise à jour le 03-03/2017 et accessible à l'adresse <http://laraweb.free.fr>

Chapitre III : Datation de kaolinites par résonance paramagnétique électronique, approche et méthode

La méthodologie de datation RPE des kaolinites est directement inspirée de la méthodologie de datation RPE des quartz (Yokohama et al., 1985 ; Grün, 1989) utilisée en géologie quaternaire. L'observation de défauts d'irradiation stables dans les temps géologiques dans la structure de la kaolinite, le développement d'un protocole pour les quantifier et d'un moyen pour évaluer leur accumulation au cours des temps géologiques (Clozel et al., 1994 ; Allard, 1994 ; Allard et al., 1994 ; Allard et Muller, 1998) ont ensuite permis à la méthode d'être utilisée deux fois avec succès pour dater des surfaces d'altération tropicales (Balan et al., 2005 ; Allard et al., 2018). Certains points méthodologiques (détermination des erreurs, modélisation optimisée des courbes de dosimétrie, etc...) ont toutefois été développés/améliorés durant cette thèse. Après avoir présenté les principes de cette méthodologie, la procédure de datation RPE sera détaillée étape par étape dans ce chapitre.

III.1 : Principes

L'Uranium, le Thorium et dans certains contextes le Potassium 40 sont naturellement présents dans les sols à une teneur de quelques ppm. Ces éléments radioactifs et les éléments de leurs chaînes de désintégrations (pour U et Th), décrits dans de nombreux documents comme Adamiec et Aitken (1998), permettent la présence d'un fond radioactif constant dans les surfaces d'altération. Ce dernier est composé des émissions alpha (He^{2+}), béta (e^-/e^+) et gamma (photon) (voir Fig. III.1 A). Cette radioactivité naturelle des sols, plus ou moins importante en fonction de la roche mère et des processus géochimiques des profils étudiés, va être à l'origine de la formation de défauts d'irradiations dans les minéraux des sols.

Plusieurs études (Angel et Jones, 1974a,b ; Clozel, 1994 ; Allard, 1994 ; Allard et al., 1994 ; Allard et Muller, 1998) ont permis d'identifier que la kaolinite possédait couramment 4 types de défauts d'irradiation naturels, possédant un signal visible et quantifiable en spectroscopie RPE dans la zone des $g=2$ (Fig. III.1 B). Le premier type de défauts, les défauts de centre-B (dite centre-B), correspondent à la perte d'un électron d'un atome d'oxygène engagé dans une liaison Al-O-Al de la couche octaédrique de la kaolinite. Ces défauts sont caractérisés par un signal de structure superhyperfine possédant 19 bandes apparentes. Ce spectre complexe résulte de l'interaction des deux noyaux de l'aluminium (spin nucléaire $I=5/2$) avec l'électron non apparié de l'oxygène (spin électronique $S=1/2$) (Clozel et al., 1994). Les défauts de centre-C, récemment découvert, correspondent aussi à une perte d'électron d'un oxygène dans la couche octaédrique, mais ce trou électronique est quant à lui associé à un seul Al (Goodman et al., 2016).

Les défauts de centre-A', correspondent à la perte d'un électron d'un atome d'oxygène relié à un atome de silicium (Si) dans la couche tétraédrique des kaolinites. Ce défaut affecte une liaison parallèle au plan (ab) de la kaolinite. Son spectre RPE est caractérisé par deux bandes dans la zone des $g=2$: une correspondant à la composante parallèle de son signal, $g_{//} = 2.039$, et une à sa composante perpendiculaire, $g_{\perp} = 2.008$. Et enfin, les défauts de centres-A (dit centre-A) qui correspondent aussi à une perte d'électron d'un atome d'oxygène reliée à un Si dans la couche tétraédrique de la kaolinite, mais cette fois perpendiculairement à son plan cristallographique (ab). Son signal RPE est caractérisé en bande-X par deux bandes : une correspondant à sa composante parallèle, $g_{//} = 2.049$, et une à sa composante perpendiculaire, $g_{\perp} = 2.007$. Hormis dans de rares contextes, où la radioactivité naturelle est généralement très importante, le signal des défauts de centre-A est dominant dans la zone des $g=2$ des spectres RPE des kaolinites naturelles (Fig. III.1 B).

Ces défauts sont créés naturellement dans les kaolinites par les rayonnements alpha, beta, gamma, mais aussi par les noyaux de reculs dans le cas des centre-A'. Ils sont aussi caractérisés par une stabilité différente (Fig. III.1 B). En effet, là où les centre-A sont caractérisés par une importante stabilité (deux heures à 450°C, et estimée à 10^{12} ans à température ambiante), celles des centre-A' (2 heures à 350°C et grossièrement estimée à 1000 ans à température ambiante) et des centre-B (2 heures à 250 °C et grossièrement estimée à 100 ans à température ambiante) sont bien moindres (Voir Allard, 2012 et références).

La littérature tend à montrer que ces défauts d'irradiation ne se forment pas aléatoirement dans la structure des minéraux mais nécessitent la présence de sites « précurseurs » à l'origine de leur stabilisation relative dans les temps géologiques (Angel et Jones, 1974 a,b ; Angel et al., 1976 ; Angel et al., 1977 ; Cuttler, 1980 ; Galeener et al., 1985 et références ; Griscom, 1987 et références). Ces auteurs ont proposés que les précurseurs correspondent à un environnement atomique caractérisé par déficit de charge lié à la substitution d'un ion divalent à la place d'un trivalent, ou d'un ion trivalent à la place d'un tétravalent. Ce déficit de charge serait compensé par un monovalent, comme un proton H^+ pour certains précurseurs dans les quartz par exemple (Galeener et al., 1985 et références). Lors de l'irradiation, la liaison précurseur- H^+ serait cassée et le rayonnement causerait en parallèle la création du défaut d'irradiation en lui-même. Dans la kaolinite, la nature de ces précurseurs est méconnue. Angel et Jones (1974) proposent toutefois que les défauts de centre-A se forment soit proches de substitutions d'un trivalent par un divalent dans la couche octaédrique, soit sur des groupements peroxyde (O-O) (voir Chapitre VII pour plus de détail). Par ailleurs, il est aussi possible que la formation des centre-B ne nécessite pas de précurseurs. Une des hypothèses sur leur formation serait que l'irradiation casse une liaison O-H et l'oxygène perde ensuite un électron associé à un radical H^\cdot (Allard, com.pers. 2018). Des radicaux hydrogène ont en effet été observés par RPE à basse température, mais ils sont instables dans les temps géologiques (Stoesser et al., 1996 ; Toriyama et al., 2000).

Dans les échantillons naturels, le centre-A est généralement majoritaire (Fig. III.1.B). Sa concentration a été estimée par son amplitude en unités arbitraires, ce qui reste approprié si l'allure du signal de défauts et la largeur des composantes du spectre du centre-A varient peu d'un échantillon à l'autre. Cela évite un traitement de décomposition linéaire ou de simulation du spectre qui sont rendus délicats par la présence d'une ligne de base complexe. Dans les argiles, y compris l'illite, l'ordre de grandeur de la concentration naturelle en défauts d'irradiation en unité absolue n'excède pas 10^{20} spins / g d'argile, ce qui reste faible (Allard et al. 2018, Journal of Geochemical Exploration).

Les centres-A sont donc des défauts d'irradiation stables dans les temps géologiques, qui s'accumulent dans la structure de la kaolinite depuis le début de sa formation et dont la teneur est facilement quantifiable en spectroscopie RPE. Cette caractéristique en fait un excellent

géochronomètre pour peu que l'on identifie comment ces argiles accumulent les défauts sous une dose donnée. En effet, en connaissant ce dernier paramètre, il sera facile de rattacher la quantité de défauts de centre-A présente naturellement dans sa structure à la dose qu'elle a subie depuis le début de sa formation (la paléodose). Pour peu que l'on connaisse ensuite la dose appliquée dans le temps sur ces kaolinites par leur environnement (débit de dose), il est ensuite facile de remonter à un âge.

La méthodologie de datation RPE des kaolinites est donc divisée en deux grosses étapes : la détermination de la paléodose puis le calcul du débit de dose appliqué sur chaque échantillon.

III.2 : Préparation des échantillons

Comme expliqué dans le chapitre II, la RPE est une méthode très sensible capable d'identifier des éléments traces/défauts électroniques même à une concentration de seulement quelques ppm dans un échantillon. Par exemple, les défauts d'irradiations précédemment cités n'impactent que quelques atomes dans la structure d'une kaolinite mais possèdent un signal relativement intense.

Toutefois, l'utilisation d'échantillons non purifiés peut nuire à la détermination précise de la concentration en défauts à partir de l'amplitude du signal RPE. En effet, les oxydes de fer, le quartz, ainsi que quelques autres impuretés (complexe Vanadyle, VO^{2+} ; Cu^{2+} , Mn^{2+} , ...) ont un signal pouvant ressortir dans la zone des $g=2$ du spectre RPE (Hall, 1980, Annexe 1 de ce chapitre). Pour s'affranchir au mieux des interférences, une purification au préalable des échantillon est nécessaire.

La première étape de purification a consisté à détruire les oxydes et hydroxydes de fer présents dans les échantillons. En effet leur présence en grande quantité va masquer ou causer la surestimation du signal RPE du signal des défauts d'irradiation (Fig. III.2), ce qui est un problème lorsqu'on étudie des échantillons naturels possédant un signal de défauts d'irradiation peu intense. En effet, en cas d'un très faible signal de défauts, ce dernier aura tendance à déformer la pente, généralement intense, du signal des oxydes de fer qui aura alors un aspect

proche de celui d'un signal de défaut d'irradiation peu défini. Pour ce faire, le traitement de déferrification au citrate de sodium ($\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)-bicarbonate de sodium (NaHCO_3)-dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (Mehra et Jackson, 1960), dit CBD, une méthodologie commune en pédologie, a été utilisée sur chaque échantillon. Elle consiste à dissoudre les oxydes de fer grâce à la réduction du fer par le dithionite. Le fer forme ensuite des complexes avec l'agent chélatant utilisé pour cette réaction, le citrate de sodium, ou précipite en sulfure de fer alors que le pH optimal de la réaction est maintenu grâce à la présence du bicarbonate. Dans le cas présent, 8 g de la fraction désagrégée infra 2 mm de chaque échantillon ont été purifiés pour cette étude. Pour ce faire, chacun d'entre eux a subi entre 3 et une dizaine de cycles d'attaques suivant leur teneur en fer apparente. Ces derniers sont composés de trois étapes : 1- préparation du mélange, où 80 mL d'une solution de Na-Citrate à 0,3 molaire et 10 mL d'une solution 1 molaire de Bicarbonate de sodium sont mélangés à l'échantillon. Une fois cette dernière homogénéisée, 2g de dithionite sont ajoutés au mélange. 2- La solution obtenue est ensuite portée à 80°C pendant une demi-heure. 3- Elle est ensuite centrifugée et le surnageant est retiré en prenant garde à ne pas perdre d'échantillon. La série d'attaques CBD s'arrête lorsque le dit surnageant, jaune lorsque du fer est extrait de l'échantillon, reste incolore. Les échantillons subissent ensuite 3 cycles de lavage à l'eau distillée, l'eau étant là aussi enlevée par centrifugation. Ce traitement n'affecte toutefois pas la concentration en défauts d'irradiation des kaolinites (Fig. III.2).

La seconde étape de purification des échantillons consiste à en extraire la fraction infra 2 μm . Cette dernière est enrichie en kaolinite et appauvrie en quartz dans la plupart des latérites. Cette extraction permet donc d'obtenir des spectres RPE composés majoritairement de bandes liées à la kaolinite et de limiter/enlever l'impact des autres phases minérales sur ce dernier (quartz, ...). Elle s'est faite en appliquant une méthodologie de sédimentation, basée sur la loi de Stock, sur les échantillons précédemment purifiés. Pour augmenter la précision de la séparation des fractions, ces derniers ont été ultrasonnés pendant deux cycles de 10 min via l'utilisation d'un canon à ultrasons. Ils ont ensuite sédimenté dans des allonges de 1 L.

Cette thèse a pu montrer, que pour des échantillons particulièrement riches en fer, un ultime traitement CBD sur la fraction extraite était nécessaire pour purifier au maximum les échantillons. En effet, les agrégats d'argiles, cassés par la combinaison des ultrasons et de l'extraction, ne protègent alors plus certains des oxydes qui avaient au préalable été épargnés par les attaques CBD. Une fois séchés, ces échantillons sont prêts à être datés.

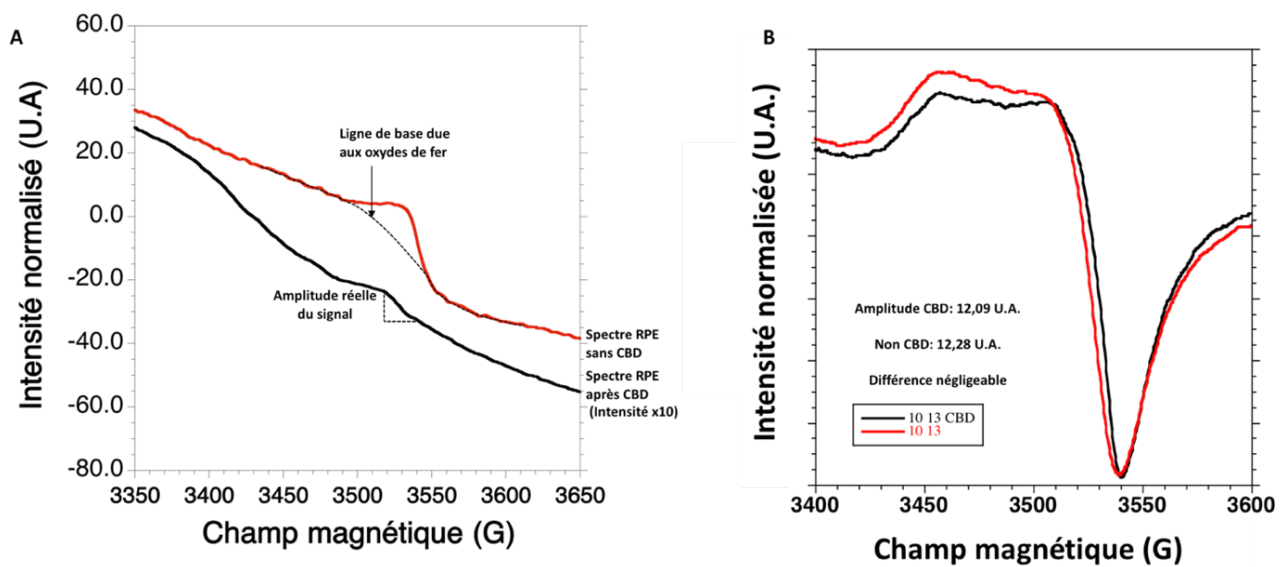


Fig. III.2 : A : Comparaison des spectres avant (rouge) et après attaque CBD (noir) d'un échantillon d'Inde. L'amplitude du spectre noir a été multipliée par 10 sur cette figure. **B :** Comparaison d'un spectre irradié à 10^{13} ions/cm² et recuit à 250°C d'une kaolinite de synthèse dont le gel initial comportait du fer (cf Chapitre VII). L'intensité du signal de défaut ne varie pas après l'attaque RPE et résulte probablement de l'erreur d'acquisition RPE.

III.3 : Irradiations artificielles et détermination des paléodoses

III.3.1 : Étude des échantillons naturels

Une fois les échantillons purifiés, la première étape de la méthodologie de datation consiste à vérifier que la kaolinite est bien présente dans chaque échantillon. Pour ce faire, bien que cela ne soit pas montré dans le présent manuscrit, une analyse DRX de lames orientées de tous les échantillons purifiés a été menée en routine avant la datation en elle-même. A noter que la fraction d'échantillon utilisée pour faire la DRX ne doit pas être utilisée pour la suite de la datation. En effet, les rayons-X créent les mêmes défauts d'irradiation que le rayonnement naturel (Angel et Jones, 1974 a,b). Dater l'aliquote d'un échantillon au préalable analysée avec un DRX pourrait donc augmenter artificiellement l'âge des kaolinites.

La datation de kaolinite est une méthode assez lourde (voir après). Par conséquent, seuls quelques échantillons ont subi le protocole complet de datation. Leur sélection s'est faite selon deux critères : leur position dans le profil, et aussi leur désordre cristallin. En effet, Allard et al., (1994) Allard et Muller (1998), ont pu montrer que toutes les kaolinites n'accumulaient pas autant, ni aussi rapidement, les défauts d'irradiation dans leur structure et que leur désordre cristallin dit « local » (à l'échelle de la maille cristalline) influait sur ces paramètres. De plus, la présence de différents degrés de désordre cristallin des kaolinites dans un même profil latéritique a été couramment observée dans la littérature (Lucas, 1996 ; Beauvais et Bertaux, 2002 ; Balan et al., 2007). Lors de cette thèse, le maximum de kaolinites possédant une capacité d'accumulation des défauts d'irradiations différente a donc été irradié (voir après).

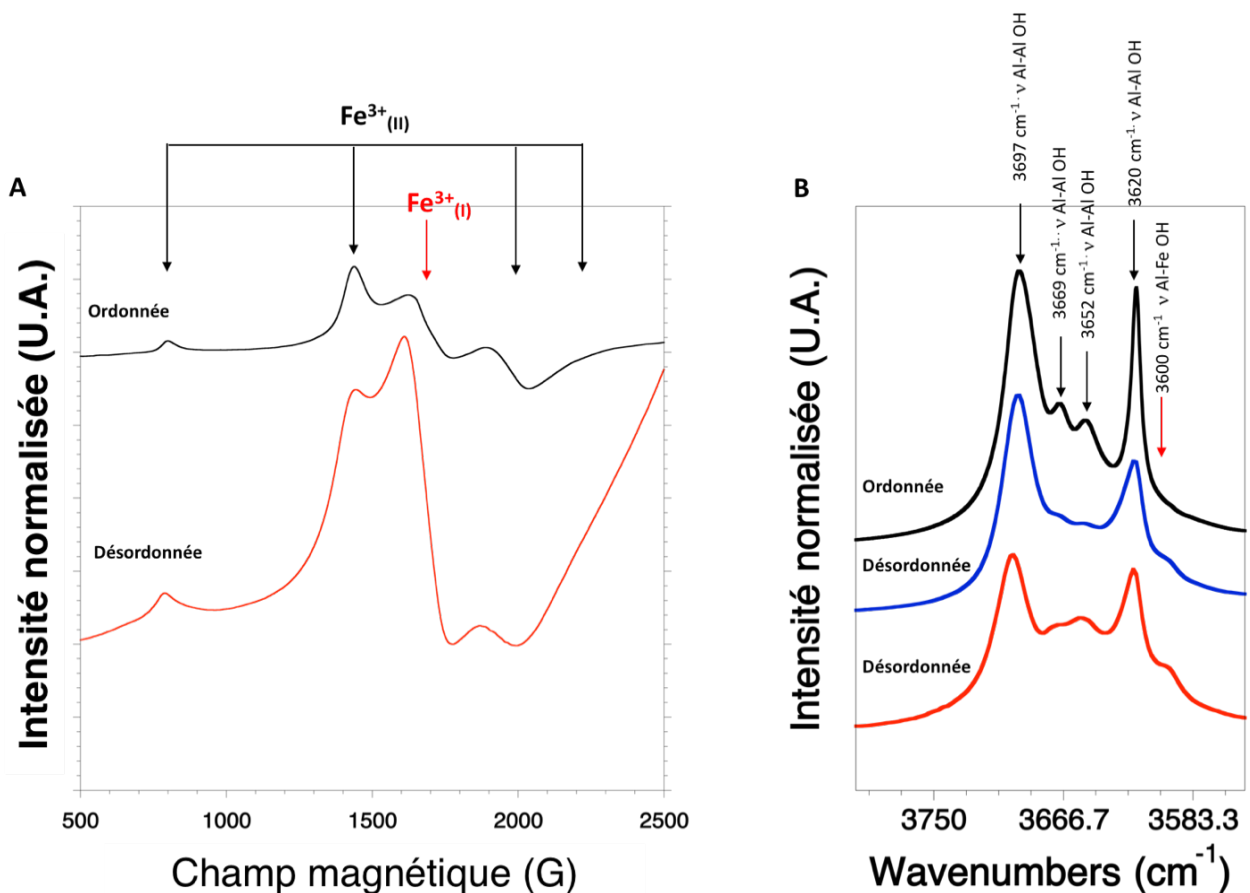


Fig. III.3: A : Zoom sur les spectres RPE d'une kaolinite ordonnée (Inde) et désordonnée (Inde) dans la zone des $g=4$ **B :** Zoom sur les spectres infrarouges d'une kaolinite ordonnée (Brésil), et de deux désordonnées (Bleu : Inde, Rouge : Brésil).

Il existe de nombreuses méthodes pour estimer si une kaolinite est désordonnée ou ordonnée, que ce soit en utilisant la DRX avec les indices de Hinckley (Giese et Snyder, 1988) ou le R2 de Liétard (Liétard, 1977), les observations pétrographiques (voir Beaufort et al., 1998

ou Beauvais et Bertaux, 2002), la spectroscopie infrarouge (Russel and Fraser, 1994 et références; Gaité et al., 1997; Beauvais et Bertaux, 2002 ; Balan et al., 2007) ou même avec la spectroscopie RPE (Gaité et al., 1997; Balan et al., 1999). Toutefois, seules ces deux dernières méthodologies ont été utilisées pour avoir une idée du désordre des kaolinites en provenance des fractions purifiées des échantillons. Elles sont en effet les plus à même de sonder le désordre cristallin local. L'utilisation de ces deux spectroscopies a été menée en routine pour tous les échantillons étudiés avec pour objectif de créer des familles de kaolinites ayant un désordre cristallin proche et donc réagissant de manière similaire face à l'irradiation.

Différents indices permettent de juger du désordre cristallin en spectroscopie RPE et infrarouge (Fig. III.3). Pour la première, il a été démontré que la zone des $g=4$ du spectre RPE (voir Annexe chapitre I) d'une kaolinite permettait d'obtenir le signal du Fe^{3+} localisé dans la structure de la kaolinite. Ce dernier possède deux types de signaux caractéristiques. Le premier, le signal dit du fer en site I, correspond à un atome de fer en substitution d'un Al^{3+} dans un octaèdre dont la distorsion (basée sur la symétrie de l'octaèdre) varie d'un feuillet de kaolinite à l'autre (Balan et al., 1999, 2011). Ce phénomène peut être traduit par la présence de fautes d'empilement dans la structure de ce phyllosilicate ou par la présence de quelques feuillets de dickite isolés et répartis aléatoires dans sa structure. Le site dit du fer de site II est quant à lui synonyme de kaolinite bien ordonnée, la distorsion de symétrie des octaèdres étant constante d'un feuillet à l'autre. Ainsi, plus une kaolinite sera désordonnée, plus son signal de site I sera intense (Fig. III.3 A).

En ce qui concerne la spectroscopie infrarouge, il a été montré dans la littérature que l'intensité et la largeur des bandes des vibrations d'élongation des liaisons OH (Voir Annexe chapitre I) de la kaolinite étaient caractéristiques de son désordre cristallin (Prost et al. 1989 ; Russel and Fraser, 1994). Si différentes méthodologies basées sur des ratio d'intensité entre plusieurs de ces bandes existent dans la littérature, comme celle proposée par Beauvais et Bertaux (2002) par exemple, les familles de cristallinité déterminée avec l'infrarouge lors de cette thèse se sont uniquement basées sur l'évolution de la largeur et de l'intensité apparentes des bandes 3669 cm^{-1} et 3652 cm^{-1} (Lucas et al., 1996 ; Balan et al., 2007). Les kaolinites les moins désordonnées sont ainsi caractérisée par une bande à 3669 cm^{-1} plus intense que celle à 3652 cm^{-1} , les deux étant toutefois bien distinctes l'une de l'autre et vis-à-vis des deux autres bandes de la kaolinite. L'augmentation du désordre cristallin se manifeste par deux phénomènes : 1) un élargissement des bandes des ν -OH, potentiellement corrélé avec une

baisse d'intensité des deux bandes d'intérêt, les rendant de moins en moins discernables les unes des autres (cf Fig. III.3 B) ; 2) une inversion visuelle du ratio d'intensité entre la bande 3669 cm^{-1} et la 3652 cm^{-1} , cette dernière devenant plus intense que la première. Ce dernier phénomène a pu être rattaché dans la littérature à l'augmentation du nombre de feuillettes possédant une organisation des groupements OH similaire à celle de la dickite (voir Balan et al., 2007 et référence).

A noter que les répartitions des échantillons dans les familles de désordre des kaolinites déterminées à partir des deux spectroscopies donnent souvent des résultats similaires, à quelques échantillons près. Pour ces derniers, la répartition des échantillons à partir des observations faites en spectroscopie RPE a été préférée.

III.3.2 : Irradiations artificielles

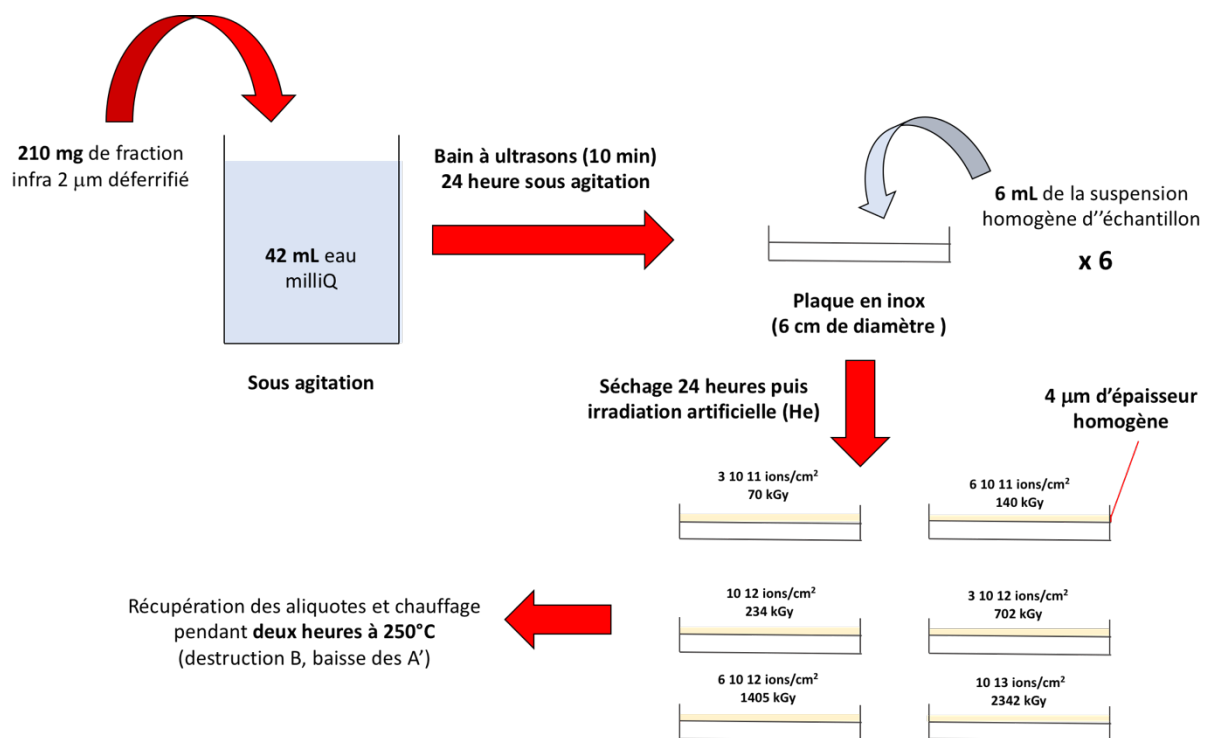


Fig. III.4 : Schéma de la procédure de préparation d'un échantillon pour préparer et analyser les résultats de son irradiation artificielle

Une fois les échantillons sélectionnés pour l'irradiation artificielle, leur préparation peut débuter. Les travaux de Allard (1994) et Allard et Muller (1998) ont pu définir les meilleures

conditions pour faire la dosimétrie des kaolinites (l'étude de leur réaction face à l'irradiation). Ces derniers ont en effet montré que l'irradiation de kaolinites par un bombardement d'ions He^+ (mimant les ions He^{2+} qui constituent le rayonnement alpha) pouvait être aussi utilisée comme modèle du rayonnement bêta et gamma. Ce phyllosilicate réagit en effet de manière similaire aux trois. Il a aussi pu déterminer les 6 doses artificielles les plus optimales pour étudier le comportement de la kaolinite sous irradiation : 70 kGy (Kilo Gray), 140 kGy, 234 kGy, 702 kGy, 1405 kGy et 2342 kGy. La procédure de datation RPE repose sur ces observations, elle consiste ainsi à irradier artificiellement 6 aliquotes pour chaque échantillon en les bombardant avec des ions He^+ possédant une énergie de 1.5 MeV. A noter qu'une partie de l'échantillon ne doit pas être irradié si on veut pouvoir mener à terme la méthodologie de datation. Il est en effet nécessaire de connaître l'amplitude du signal de défauts présent naturellement dans ces échantillons pour mener à bien leur datation.

Les ions He^+ à 1.5 MeV ont un parcours moyen de 4 μm dans les silicates avant de commencer à créer des défauts dus aux interactions nucléaires en fin de parcours. On cherche à éviter ce phénomène car il produirait surtout des centre-A', comme c'est le cas pour les noyaux de recul (Clozel et al., 1994). Cette valeur a été déterminée en utilisant le code SRIM (Ziegler et al., 2010). Six aliquotes de chaque échantillon ont donc été préparés en déposant 30 mg de leur fraction purifiée sur des plaques en acier inoxydable de 6 cm de diamètre, suivant la méthodologie détaillée dans la Fig. III.4. Elle permet d'obtenir un dépôt d'une épaisseur effective de 4 μm .

Une fois préparées, ces plaques sont alors irradiées aux différentes doses voulues. Dans le cas présent, toutes les irradiations ont été menées à l'accélérateur de particule linéaire 2MW ARAMIS du laboratoire CSNSM d'Orsay (UMR CNRS 8609). Ce dernier possède une source d'ions positive permettant de maintenir facilement un faisceau d'ions He^+ . A noter que des tests fait par les ingénieurs d'ARAMIS ont montré que cet accélérateur avait une erreur sur la dose inférieure à 5%.

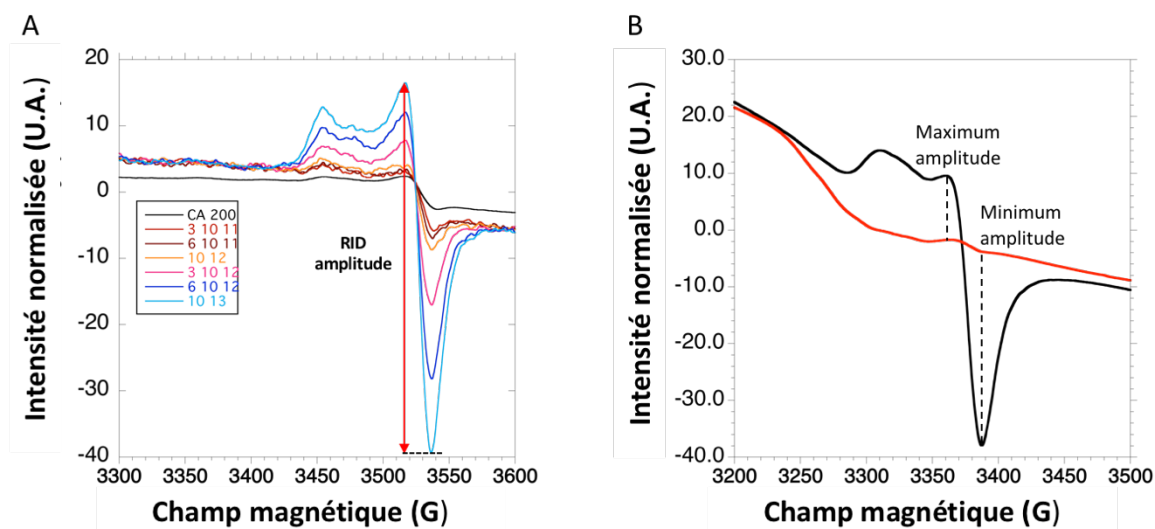


Fig. III.5 : **A :** Évolution de l'amplitude du signal de défaut (RID amplitude) en parallèle de l'irradiation artificielle, tous les échantillons irradiés ont été recuits à 250°C. **B :** Exemple de protocole de mesure de l'amplitude du signal de défaut des échantillons non irradiés.

Une fois irradiés, les échantillons doivent être recuits pour éliminer les défauts instables et obtenir un signal des défauts d'irradiation dominé par celui des centre-A comme il est observé dans le milieu naturel. Pour ce faire, une température de 250°C et une durée de 2 heures ont été sélectionnées (Balan et al., 2005).

Une fois cette dernière étape terminée, l'amplitude du signal de défauts du spectre RPE des échantillons naturels purifiés peut-être mesurée. Cette dernière correspond à la différence d'intensité entre le point maximum et le point minimum du signal à $g=2.007$, qui est le plus intense de la zone des $g=2$ du spectre RPE des kaolinites (Fig. III.5). A noter que pour certains échantillons contenant des oxydes de fer ayant réussi à être préservés malgré les multiples attaques CBD, cette mesure de l'amplitude du signal non irradié peut être difficile. Pour ces derniers, l'amplitude maximum et minimum ont été mesurées aux mêmes valeurs de champ magnétique que celles de leur aliquote irradié à 10^{13} ions/cm² (Fig. III.5 B).

Différents tests ont pu être menés au cours de cette thèse, sur la reproductibilité de cette méthodologie d'irradiation à différentes doses (voir Annexes 2 de ce chapitre). Il en est ressorti une erreur de reproductibilité des mesures d'environ 15% de la valeur d'amplitude. Cette

erreur représente l'erreur globale de toute la procédure (préparation des plaques pour l'irradiation, dose de l'irradiation artificielle, mesures RPE, détermination amplitude, etc...).

III.3.3 : Paléodose

En ayant connaissance de l'amplitude du signal de défaut de chaque aliquote d'un échantillon, une courbe de calibration reliant cette valeur et la dose artificielle correspondante peut être tracée. Cette courbe est appelée courbe de dosimétrie et décrit le comportement de la kaolinite sous irradiation (Allard et al., 1994 ; Allard et al., 1998 ; Balan et al., 2005).

La modélisation de ces courbes permet de faire ressortir l'influence de trois, ou quatre, paramètres physiques (Balan et al., 2005 ; Duval, 2012): 1) la saturation en défauts (I_{∞}), c'est-à-dire la capacité d'emmagasinement des défauts de centre-A dans la structure de la kaolinite, probablement reliée à son nombre de précurseurs ; 2) le coefficient d'efficacité (μ), caractérisant la capacité de la kaolinite à emmagasiner plus ou moins vite les défauts d'irradiations dans sa structure ; 3) la Paléodose (P), qui est la valeur recherchée en modélisant ces courbes de dosimétrie et qui correspond à la dose qu'ont subie les kaolinites de l'échantillon depuis leur cristallisation ; 4) un paramètre linéaire dont la nature physique reste à préciser mais qui caractérise le comportement de certaines kaolinites sous irradiation.

Il existe en effet deux principaux types de courbes de dosimétrie pour les kaolinites (Fig. III.6) : des courbes caractérisées par une exponentielle se terminant sur un plateau bien identifié (courbe EXP, Balan et al., 2005) et d'autres caractérisées par un début de courbe exponentielle mais qui au lieu de déboucher sur un plateau de saturation voient les défauts continuer à s'accumuler de manière linéaire et continue dans la kaolinite sur l'échelle de dose investiguée (EXP+LIN, Duval, 2012).

Deux types d'équation permettent de modéliser ces courbes. Les courbes EXP utilisent l'équation classique de la dosimétrie mettant en jeu la saturation, le coefficient d'efficacité et enfin la paléodose (eq. III.1) là où les courbes EXP+LIN sont modélisées par une équation où les 4 paramètres précédents rentrent en jeu (eq. III.2).

$$I = I_{\infty} \times (1 - e^{-\mu(D+P)}) \quad (\text{eq. III.1})$$

$$I = I_{\infty} \times (1 - e^{-\mu(D+P)}) + FI \times (D + P) \quad (\text{eq. III.2})$$

Avec I : l'amplitude du signal de défauts pour la dose artificielle considérée et D : la dose artificielle considérée.

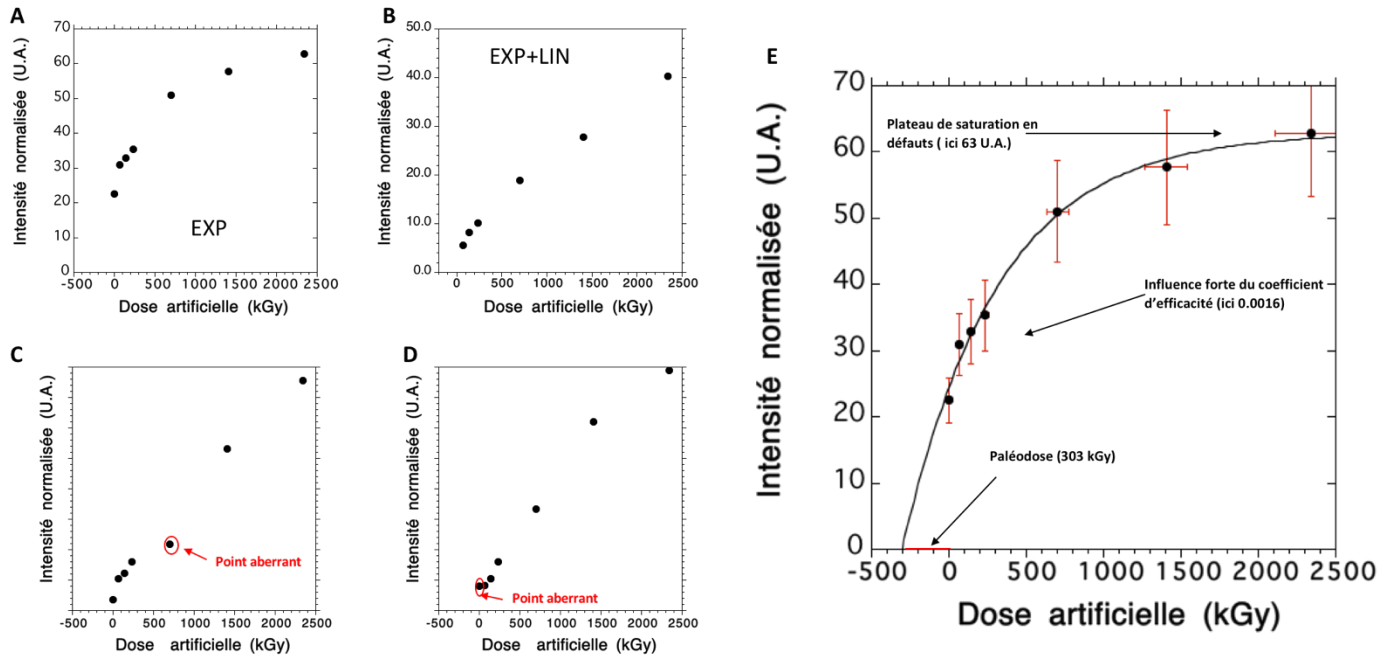


Fig. III.6 : **A :** Exemple de courbe de dosimétrie EXP (kaolinite sédimentaire du bassin des Charentes) ; **B :** Exemple de courbe de dosimétrie EXP+LIN (kaolinite indienne) ; **C :** Courbe de dosimétrie avec point aberrant (kaolinite indienne) ; **D :** Courbe de dosimétrie avec point aberrant (Kaolinite australienne) ; **E :** Courbe A modélisée avec le code Matlab utilisé lors de cette thèse.

La modélisation des courbes s'est faite en utilisant un code Matlab spécifique pour chacune de ces 2 équations (Fig. III. 6 E). Il a été développé lors de cette thèse en collaboration avec le Dr. Benoît Dubacq (ISTEP, UMR CNRS 7193). Il repose sur le principe de minimisation du Chi 2 à partir des équations proposées par Bevington and Robinson (2003). En effet, des tests non montrés dans le présent manuscrit, ont permis de constater que le Chi 2 a tendance à faire une meilleure modélisation des premiers points des courbes de dosimétrie, essentiels pour déterminer la paléodose la plus juste possible. *A contrario*, les modélisations basées sur une minimisation du R² auront plutôt tendance à améliorer la modélisation des plus hautes doses artificielles utilisées. Un code pour déterminer l'erreur de la paléodose obtenue

par ces fits, et basé sur les principes de modélisation de Monte Carlo (Harisson, 2009 et références), a aussi été développé avec le Dr. Dubacq. Il a permis de constater qu'en considérant une erreur de 15% sur l'amplitude pour chaque point de la courbe de dosimétrie, l'erreur de la paléodose oscille entre 20 et 40% suivant le jeu de données. Les codes utilisés sont présentés dans l'Annexe 3 du présent chapitre.

A noter que des points de mesure aberrants ont pu être observés dans certaines courbes de dosimétrie. Ils peuvent résulter de deux phénomènes distincts : 1) une erreur électronique lors de la mesure RPE, augmentant ou réduisant l'intensité du signal, ces points pouvant être corrigés en faisant une seconde mesure RPE de l'échantillon considéré ; 2) une erreur de dose appliquée lors de l'irradiation. Dans le dernier cas, ces points « définitifs » n'ont pas été considérés dans la modélisation des courbes de dosimétrie.

III.3.4 : Méthode d'extrapolation des paramètres de courbes de dosimétries

La méthodologie précédemment décrite permet d'obtenir des paléodoses pour les échantillons irradiés artificiellement. Toutefois, cette procédure est longue et coûteuse et tous les échantillons étudiés n'ont donc pas été irradiés artificiellement. La paléodose des échantillons non irradiés a toutefois pu être estimée en utilisant la méthodologie d'extrapolation des paramètres de courbe de dosimétrie proposée par Allard & Muller (1998) et Balan et al. (2005).

Cette méthode se base sur le fait que les kaolinites membres d'une même famille de désordre cristallin possèdent des valeurs proches de saturation en défaut, de coefficient d'efficacité et de paramètre linéaire. On a ainsi cherché à irradier au moins un échantillon pour chacune des familles de désordre précédemment identifiées au sein d'un profil d'altération. La paléodose des échantillons non irradiés a ensuite été calculée à l'aide de la formule utilisée pour la modélisation de la courbe de dosimétrie caractéristique de leur désordre cristallin en considérant : la valeur de l'amplitude du signal de défaut de la fraction purifiée de l'échantillon non irradié, une valeur de dose artificielle égale à 0, la paléodose étant l'inconnue à identifier.

Lors de cette thèse, ces équations complexes à une inconnue ont été déterminées à l'aide du solveur d'Excel TM.

Toutefois, les paléodoses obtenues via cette méthodologie, bien que pouvant être assez justes, sont aussi parfois très éloignées de leur valeur réelle. Des tests, présentés dans l'Annexe 11 du draft de publication du chapitre IV, ont pu être menés pour vérifier l'erreur de cette méthodologie. Ils ont consisté à irradier différents membres d'une même famille de désordre cristallin et d'appliquer cette méthodologie en utilisant les paramètres de modélisation des courbes de dosimétrie de chacun de ces échantillons pour déterminer la paléodose des autres. Ces dernières ont ensuite été comparées à celles obtenues via la dosimétrie. Les écarts déterminés entre ces valeurs oscillent entre 17 et 133 %, avec un écart type de 68%. A noter que cette erreur s'ajoute théoriquement à celle de la paléodose obtenue en modélisant les courbes de dosimétrie qui servent de référence pour calculer ces erreurs.

Cette méthodologie a été appliquée pendant cette thèse en normalisant les spectres RPE des kaolinites en fonction du poids de la fraction infra 2 μm analysée et non en considérant leur quantité respective de kaolinite. Bien que cela ne pose aucun problème pour la méthodologie de détermination des paléodoses par irradiation artificielle, une différence de teneur en kaolinite dans un échantillon induira un certain biais pour la méthodologie d'extrapolation des paramètres de courbe de dosimétrie. Ceci participe en partie à l'erreur importante de cette méthodologie d'extrapolation.

Si cette approche par extrapolation permet de renforcer rapidement la statistique de la datation RPE, il s'avère que les paléodoses, et donc les âges obtenus ne sont qu'indicatifs et ne peuvent certainement pas être considérés au même titre que celles en provenance des irradiations artificielles.

III.4 : Calcul du débit de dose

III.4.1 : Débit de dose non corrigé

Pour calculer l'âge des échantillons, il est ensuite nécessaire de calculer leur débit de dose. Ce dernier représente l'énergie absorbée, en Gray (Gy ; 1 Gy= 1 J/kg) subie par la kaolinite pour une durée de temps donnée, ici le million d'année (Ma).

Ces derniers sont déterminés en connaissant la concentration en U, Th et K de chaque échantillon et en appliquant la formule de calcul proposée par Aitken (1985) :

$$Da = U_{ppm} \times (D_{\alpha U_{nat}} + D_{\beta U_{nat}} + D_{\gamma U_{nat}}) + Th_{ppm} \times (D_{\alpha Th} + D_{\beta Th} + D_{\gamma Th}) + K_{\%} \times D_K \quad (\text{eq III.3})$$

Avec U_{ppm} , Th_{ppm} et $K_{\%}$ les concentrations en uranium naturel (dont les abondances isotopiques sont 99,28% pour U^{238} et 0,72% pour U^{235}), thorium et potassium, déterminées grâce aux analyses chimiques globales des échantillons faites au SARM-CRPG, et D la dose unitaire du rayonnement considéré dont les valeurs (Tableau III.1) utilisées correspondent à celles données par Aitken (1985) et reprise par Adamiec et Aitken (1998).

Chaîne radioactive	D_{α} (Gy.ka ⁻¹)	D_{β} (Gy.ka ⁻¹)	D_{γ} (Gy.ka ⁻¹)
U naturel: 99.29% de ^{238}U et 0.71% de ^{235}U (pour 1 ppm)	2,78	0,146	0,113
^{232}Th (pour 1 ppm)	0,732	0,0273	0,0476
^{40}K (pour 1% natural K)	0	0,782	0,243

Tableau III.1: : Valeurs de débit de dose des différents rayonnements de chacune des chaînes de désintégrations radioactives considérées (Adamiec et Aitken, 1998). On considère pour cela un milieu infini à l'équilibre isotopique.

Le débit de dose ainsi calculé représente le débit de dose non corrigé des échantillons. Toutefois, ce dernier ne correspond pas à celui qui est réellement reçu par la kaolinite. En effet,

différents phénomènes, résumés dans la Fig. III.1, vont atténuer, ou au contraire dans certains cas augmenter la valeur du débit de dose qu'elles subissent. Lors de cette thèse, 3 facteurs principaux ont été considérés : 1) le déséquilibre des chaînes radioactives modélisé en estimant la perte en Radon de chaque échantillon, les sols étant considérés comme un milieu ouvert dans la littérature (Dequincey et al., 2001 ; Balan et al., 2005; Chabaux et al., 2011) ; 2) La répartition de l'U dans les échantillons, pouvant limiter l'impact du rayonnement alpha sur les kaolinites ; 3) la teneur en eau, facteur limitant bien connu du rayonnement perçu par les minéraux d'un sol ou d'un sédiment.

Il est difficile d'estimer l'évolution des concentrations en U, Th et K d'un sol au cours des temps géologiques. En effet, les modèles existant actuellement dans la littérature ne peuvent pas prévoir cette évolution au-delà du million d'années (Dequincey et al., 2002). Toutefois, la méthodologie de datation RPE que ce soit en préhistoire ou pour des sols, suppose que le débit de dose actuel subi par les kaolinites n'a que peu évolué dans les temps géologiques.

Le rayonnement cosmique est aussi capable de créer des défauts d'irradiation et peut donc participer au débit de dose. Toutefois, la dose qu'il induit est relativement faible et baisse de manière exponentielle avec la profondeur. Elle représente un apport négligeable au débit de dose des échantillons et n'a donc pas été considérée lors de leurs calculs au cours de cette thèse.

III.4.2 : Perte en radon

Comme expliqué précédemment, la littérature décrit le radon comme une source courante de déséquilibre des chaînes radioactives des sols et sédiments (Ozkowski et al., 2000 et références). Cet élément chimique est un gaz rare particulièrement volatile. Cette volatilité résulte de sa capacité à diffuser facilement dans le réseau poreux des sols, toutefois il ne diffuse que très peu dans les agrégats en eux même (voir Sakoda et al., 2011 et références). Sa mobilité résulte principalement du fait que la désintégration alpha du radium, dont il est issu, causera le phénomène de recul du noyau de Radon formé. La distance de quelques nanomètres parcourue par le noyau de recul (ex : 36 nm dans le cas d'atomes de la kaolinite en moyenne, Allard, 1994) va permettre à une fraction du Radon d'un échantillon d'atteindre la porosité et ainsi de diffuser en dehors de ce dernier. Ceci est une des causes pouvant expliquer le déséquilibre local des chaînes radioactives de l'U et du ^{232}Th .

Différents facteurs vont influencer sur l'émanation du radon tels que la porosité, la taille des agrégats du sol, la teneur en eau, le type de roche mère, la distribution du radon dans/sur les agrégats, la minéralogie du sol et la température (Sakoda et al., 2011 et références).

Un des meilleurs moyens de mettre en évidence la fuite de Radon des chaînes radioactives de l'U et du Th consiste à utiliser la spectroscopie gamma pour identifier et comparer les activités de l'²³⁸U et du ²²²Rn pour estimer le pourcentage de déséquilibre. A l'équilibre les activités de ces deux éléments sont en effet égales. Lors de cette thèse, seuls quelques échantillons brésiliens possédaient la quantité nécessaire pour permettre des analyses de spectroscopie gamma. Leurs valeurs de fuite en radon ont donc été utilisées pour le reste des échantillons de leurs profils respectifs.

Pour les études des latérites indiennes et australiennes, faute d'avoir les données de spectroscopie gamma, des valeurs de référence en fuite de Radon en provenance de la littérature ont été utilisées (Baretto et al., 1972 ; Sakoda et al., 2011). Une valeur correspondant à une perte de radon de 40%, caractéristique de la fuite maximale de Radon des sols non indurés, riches en argiles et se développant sur des gneiss, a été utilisée pour les latérites indiennes et une de 3%, définissant la fuite en radon maximal des cuirasses latéritiques, a été utilisée pour les échantillons d'Australie (Sakoda et al., 2011). Ces deux valeurs maximales de perte de radon cause probablement une légère sous-estimation du débit de dose.

Chaîne radioactive	D_{α} (Gy.ka ⁻¹)	D_{β} (Gy.ka ⁻¹)	D_{γ} (Gy.ka ⁻¹)
Sans radon U naturel (pour 1 ppm)	2,78	0,146	0,113
Part radon et fils U naturel (pour 1 ppm)	1,52	0,086	0,1086
Sans radon ²³² Th (pour 1 ppm)	0,732	0,0273	0,0476
Part radon et fils ²³² Th (pour 1 ppm)	0,427	0,0182	0,0298

Tableau III.2: Valeurs de débit de dose sans radon et fils des différents rayonnements de chacune des chaînes de désintégration radioactive considérées (Adamiec et Aitken, 1998) et part du radon et de ses fils sur ce rayonnement.

L'impact de cette fuite de radon sur le débit de dose calculé précédemment a été déterminé en considérant les valeurs de débit de dose des chaînes radioactives sans radon décrites dans Adamiec et Aitken (1998). La part du débit imputée au radon et à ses fils a été facile à estimer en faisant la soustraction du débit de dose total des chaînes avec cette valeur (Tableau III.2).

Le débit de dose de chaque élément a ainsi pu être calculé en considérant cette part de perte en radon en utilisant la formule suivante :

$$Del = C_{elppm} \times \left(D_{\alpha noRn} + (D_{\alpha Rn} \times (1 - \%F_{Rn})) \right) + D_{\beta noRn} + \left(D_{\beta Rn} \times (1 - \%F_{Rn}) \right) + D_{\gamma noRn} (D_{\gamma Rn} \times (1 - \%F_{Rn})) \quad \text{eq (III.4)}$$

Avec C_{elppm} : concentration en élément considérée, D_{rnoRn} : dose du rayonnement considérée sans radon et fils, D_{rRn} : dose du rayonnement considéré due au radon et fils et $\%F_{Rn}$: Valeur de perte en radon de l'échantillon (inf. à 1 et sans unité).

III.4.3 : Distribution spatiale de l'uranium dans les échantillons : comptage des traces de fission

Le second facteur à prendre en compte pour corriger le débit de dose reçu par les kaolinites des échantillons correspond au fait que le parcours moyen du rayonnement alpha ne correspond qu'à 20 μm dans les silicates. Dans les latérites, l'U peut aussi bien être adsorbé sur les minéraux de la matrice latéritique (le plasma) qu'être contenu dans des minéraux porteurs. Dans ce dernier cas, le rayonnement alpha de l'U n'impactera que les phases localisées en bordure immédiate de ces minéraux (à moins de 20 μm en moyenne) et pas le reste de l'échantillon. La formule de calcul du débit de dose précédemment décrite doit donc être corrigée en retirant la proportion du rayonnement alpha appartenant à l'U concentré dans des minéraux porteurs.

Toutefois l'U n'est présent qu'à une teneur de quelques ppm dans les échantillons bruts. La seule méthodologie capable d'identifier avec précision aussi bien les atomes d'U concentrés dans des phases particulières que ceux qui sont isolés dans la matrice d'un échantillon se trouve

être la cartographie des traces de fission induite. Cette méthodologie repose sur le phénomène de fission de l' ^{235}U . Soumis à un flux de neutrons thermiques (énergie cinétique inférieure à 0,025 eV), ce dernier va en effet fissionner et se diviser en deux particules chargées, les produits de fission, qui vont être émises dans deux directions opposées.

En appliquant un détecteur externe sur un échantillon, dans le cas présent un film fin de Kapton®, et en bombardant les échantillons avec un flux de neutrons thermique contrôlé, on sera alors capable d'enregistrer l'impact d'une de ces particules sous la forme d'une trace de fission à une position donnée de l'échantillon. Chaque trace ainsi observée sur le détecteur sera due à la fission d'un atome d' ^{235}U . En déterminant la proportion de traces réparties uniformément dans le film de Kapton® ou dans des amas, on sera alors capable d'estimer le pourcentage d'Uranium contenu dans des minéraux porteurs (i.e. amas de traces) et de corriger le débit de dose en conséquence.

A noter qu'on retrouve majoritairement deux types de minéraux porteurs dans les latérites : des oxydes (amas de goethites ou oxydes de titane), qui sont caractérisés par les amas informes de traces de fission, ou des zircons, caractérisés par des traces concentrées sous forme d'oursins/étoiles (Balan et al., 2005). La concentration relative d'U contenue dans les minéraux porteurs a par ailleurs pu être estimée en irradiant avec les échantillons des verres de référence (SRM-613) du National Bureau of Standard (Washington) contenant $12,33 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'U.

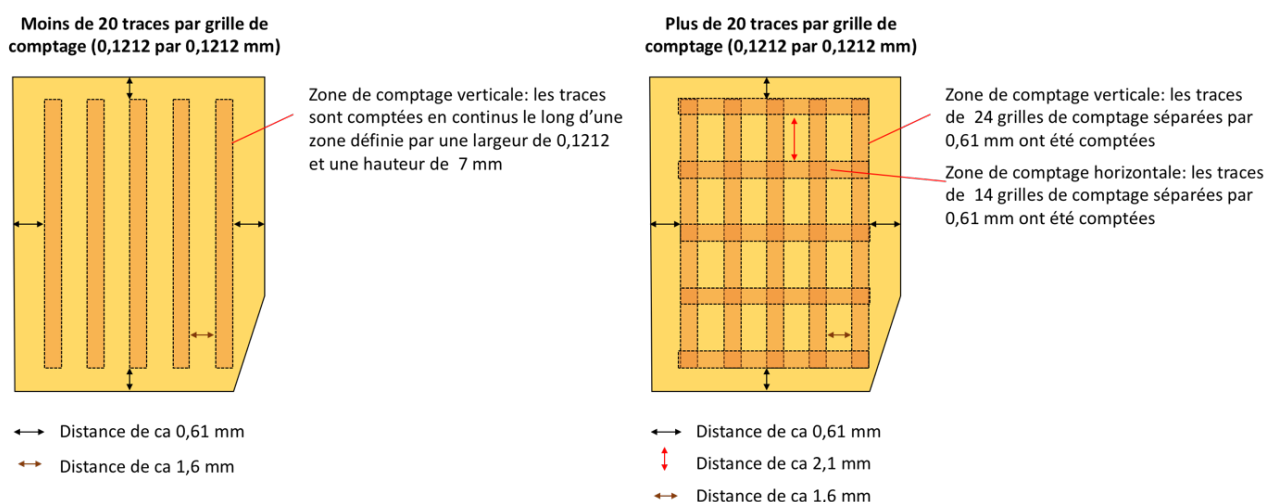


Fig. III.7: Schéma présentant les deux méthodologies de comptages employées sur les Kaptons® des échantillons étudiés en cartographie des traces de fission.

La procédure d'irradiation aux neutrons et de préparation des lames minces utilisée lors de cette thèse est décrite dans le chapitre II. Toutes les traces enregistrées sur les films de Kaptons® n'ont pas été comptées, mais une procédure de comptage statistique, décrite dans la Fig. III.7, a été utilisée. Ce comptage a été réalisé en collaboration avec Madeleine Sélo de l'IMPMC.

Une fois la proportion d'U contenue dans les minéraux porteurs déterminée, la part correspondant à sa participation au rayonnement alpha de l'échantillon a été retirée. A noter que la correction de fuite de Radon précédemment décrite n'a pas été appliquée sur la quantité d'U contenue dans les minéraux porteurs, ces derniers piégeant le Radon dans leur structure cristalline.

Le Th a quant à lui été considéré comme réparti uniformément dans la matrice (Balan et al., 2005) notamment sous forme de thorianite (ThO₂) (Langmuir & Herman, 1980). La correction précédemment appliquée pour l'Uranium n'a pas été faite pour le Thorium.

III.4.4 : Le problème de la teneur en eau

L'eau contenue dans les échantillons est capable de diminuer le débit de dose reçu par les kaolinites (Hennig et Grün, 1983 ; Allard, 1994). Connaissant la teneur en eau de ces derniers, correspondant à une valeur entre 0 et 1, la formule suivante doit être appliquée pour cette ultime correction du débit de dose :

$$D_{H_2O} = D\alpha \times (1 + 1.49E)^{-1} + D\beta \times (1 + 1.25E)^{-1} + D\gamma \times (1 + E)^{-1} \quad (\text{eq. III. 5})$$

Ou E correspond à la teneur en eau, D_{H_2O} le débit de dose corrigé en prenant en compte cette teneur, $D\alpha$, $D\beta$ et $D\gamma$ correspondent respectivement aux débits de doses imputés aux rayonnements alpha, beta et gamma précédemment corrigés.

La difficulté réside ici dans l'estimation d'une teneur en eau moyenne représentative de l'histoire du profil d'altération. Deux options ont donc été considérées pour palier à ce

problème : soit une valeur de référence décrivant la teneur en eau moyenne des sols de la région d'étude a été utilisée, soit en cas de faible précipitations ou d'un profil protégé par une cuirasse peu poreuse ou d'un fort drainage avéré, cette teneur a été considérée comme négligeable pour le calcul du débit de dose.

III.4.5 : Le cas particulier des sédiments

Une ultime correction du débit de dose est nécessaire lorsque le quartz est la phase majoritaire des échantillons et représente plus de 60 wt% des minéraux, comme dans le cas de sédiments par exemple. Sauf exception, l'U, le Th et le K sont alors concentrés dans le reste du volume de l'échantillon et ne seront plus répartis de manière homogène. Il est donc nécessaire de normaliser la teneur en éléments radioactifs contenus dans les échantillons en fonction de leur part de la fraction non-quartzeuse, ce qui aura tendance à augmenter le débit de dose de manière conséquente.

Lors de cette thèse, la proportion en quartz a été déterminée de manière grossière en appliquant la méthodologie de calculs normatifs proposés par Quirt (1995), basée sur la connaissance de la chimie des éléments majeurs contenus dans un échantillon et de sa minéralogie (Voir Allard et al., 2018 pour plus de détails).

III.4.6 : L'erreur sur le Débit de dose

L'erreur sur le débit de dose corrigé a tout simplement été calculée en injectant les concentrations en U, Th et K multipliée par leur erreur de mesure, donnée par le SARM-CRPG, dans la formule initiale du débit de dose, le résultat étant comparé au débit non corrigé. Elles oscillent entre 6 et 7% en moyenne.

III.5: Calcul de l'âge et erreur finale des âges calculés

Une fois les paléodoses et les débits de dose corrigés obtenus, les âges des kaolinites des échantillons étudiés peuvent aisément être calculés en utilisant la formule suivante (Balan et al., 2005) :

$$Age (Ma) = \frac{Paléodose (kGy)}{Débit de dose corrigé (\frac{Gy}{Ma})} \quad (\text{eq. III.6})$$

L'erreur sur les âges a ensuite été obtenue en utilisant la formule statistique de propagation d'erreur :

$$Erreur Age = \sqrt{((Erreur Paléodose)^2 + (Erreur Débit de dose)^2)} \quad (\text{eq. III.7})$$

Chapitre IV : Étude de l'impact de la mousson sur l'évolution et la formation de latérites indiennes (Plateau du Karnataka, Inde).

Le sous-continent indien est particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit d'étudier l'impact des changements climatiques sur l'évolution de sols anciens. En effet, ce dernier a migré d'une position située aux alentours des 60°S au Trias à sa position actuelle, située aux alentours des 30°N pour son point le plus septentrional (Chatterjee et al., 2013). Ce long déplacement a permis à l'Inde de subir différentes variations climatiques importantes qui ont pu marquer l'évolution de ses sols. Par ailleurs, les surfaces d'altérations tropicales de ce sous-continent sont réputées anciennes, bien que l'âge de formation de la première latérite indienne reste discuté dans la littérature. Certains auteurs placent en effet leur formation à la fin du Crétacé (Kumar, 1986), là où d'autres expliquent que l'Inde est entrée dans une zone favorable à leur développement dès la fin du Jurassique/début du Crétacé (Tardy and Roquins, 1991 ; Gosh, 2015). Face à ces hypothèses, de récentes datations Ar/Ar d'oxydes de manganèse de cuirasses de la région des Ghâts occidentales (Inde de l'ouest) ont confirmé leur âge ancien, certaines datant d'au moins 50 Ma (Bonnet et al., 2014 ; Bonnet et al., 2016). Compte-tenu de la variété des climats ayant affecté l'Inde, on peut donc se demander quelles périodes d'altération sont enregistrées par les minéraux secondaires les plus abondants des latérites comme les kaolinites.

Ce chapitre détaille les premiers résultats de datation de kaolinites provenant de deux profils latéritiques non indurés, riches en kaolinite et issus du plateau du Karnataka en Inde non loin de la chaîne des Ghâts occidentales (Inde de l'ouest).

IV.1 : Histoire paléoclimatique de l'Inde du Mésozoïque jusqu'au quaternaire

Deux événements majeurs ont affecté l'histoire climatique de l'Inde depuis le début du Mésozoïque : 1) la migration du sous-continent suivant sa séparation complète avec le Gondwana il y a *ca* 125 Ma; 2) la mise en place de la mousson indienne, dont le caractère saisonnier aurait commencé à apparaître à la fin de l'Eocène/début Miocène (Licht et al., 2014) pour pleinement se mettre en place entre 10 et 8 Ma (Molnar et al., 2010 ; Chatterjee et al., 2013 ; Gosh, 2015) bien que cela a récemment été contesté (Zhuang et al., 2017 ; Retallack et al., 2018).

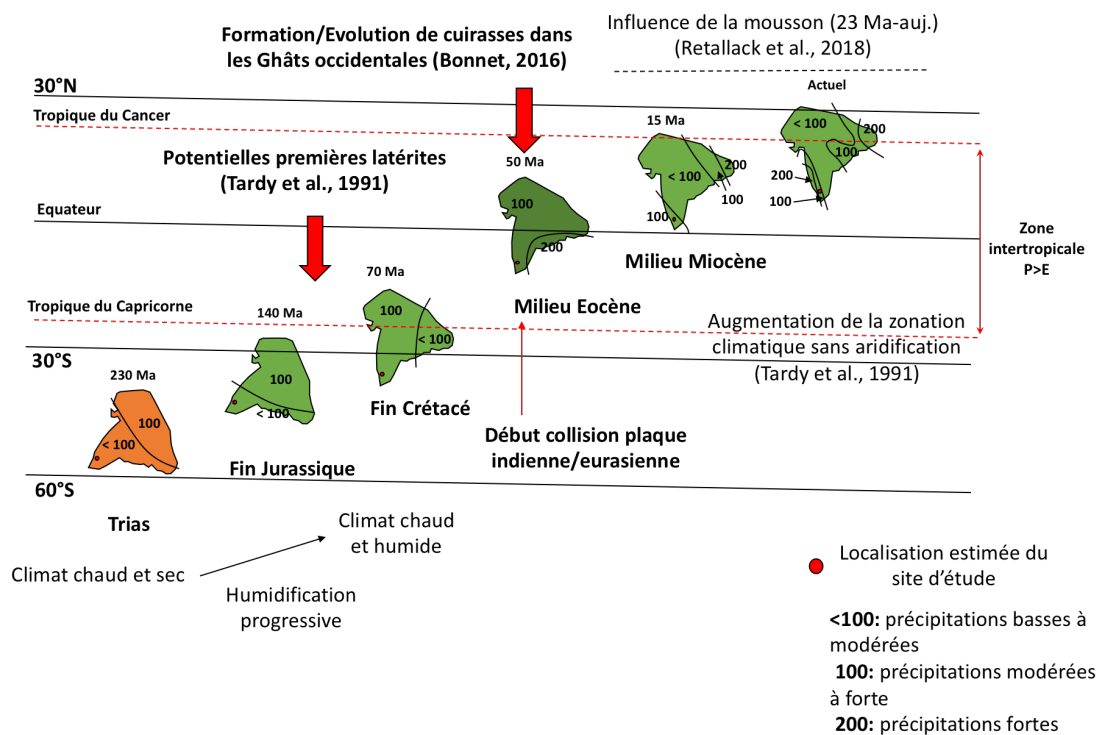


Fig. IV.1 : Schéma représentant la migration de l'Inde et son évolution paléoclimatique du Mésozoïque à nos jours, modifié d'après Tardy et al. (1991). Avec : P pour précipitation et E : pour évaporation.

Au début du Mésozoïque, l'Inde était toujours rattachée au supercontinent du Gondwana, formé de l'Amérique du sud, de l'Afrique, de l'Australie, de l'Inde et de l'Antarctique. Le climat du sous-continent au Trias/début du Jurassique est considéré par la littérature comme étant chaud et sec (Tardy et al., 1991, Chatterjee et al., 2013), avec moins de 2 cm de

précipitations par mois. La séparation entre l'Inde et le Gondwana est initiée au Jurassique (*ca* 167 Ma, Chatterjee et al., 2013) mais elle entame sa migration stricto sensu aux alentours des 125 millions d'années. Le climat devient progressivement de plus en plus humide (Fig. IV.1) jusqu'à ce qu'il devienne typique de la zone intertropicale au Crétacé avec, aux alentours des 70 Ma, une température allant de 17 à 26 °C et des précipitations estimées à 20 cm par mois dans l'Inde de l'ouest notamment (Chatterjee et al., 2013). A noter que c'est à 65 Ma que se forme l'une des formations géologiques majeures de l'Inde : les Trappes du Deccan, un plateau basaltique d'environ 500 000 km² recouvrant aujourd'hui une large partie du centre et de l'ouest de l'Inde.

Le climat indien semble rester assez stable jusqu'au commencement de sa collision avec l'Asie, initiée à l'Eocène (*ca* 50 Ma). Bien que possédant toujours un climat chaud et humide au sud (Fig. IV.1), le nord de l'Inde, près de l'Himalaya, s'assèche et se refroidit progressivement (Chatterjee et al., 2013). L'Himalaya et tout particulièrement le plateau tibétain, vont subir un phénomène de surrection rapide et ainsi perturber brutalement les circulations d'air en provenance de l'Océan Indien notamment. Ceci va permettre le développement progressif de la mousson indienne telle qu'on la connaît aujourd'hui. Le plateau tibétain, apparaissant vers *ca* 40-35 Ma (Tada et al., 2016), joue un rôle essentiel dans le fonctionnement actuel de la mousson. En été, il va réchauffer les masses d'air ayant franchi l'Himalaya (Fig. IV.2) et permettre le fonctionnement de l'anticyclone tibétain, qui agit comme moteur des circulations d'air à l'origine de la mousson d'été (juin à septembre). A noter que certains auteurs expliquent que la présence des restes de la Téthys dans le bassin du Katawaz (Pakistan) aux alentours des 20 Ma aurait aussi eu un impact sur le développement de cette mousson (Retallack et al., 2018 and références incluses).

L'air chauffé par le plateau tibétain va monter dans la haute troposphère et causer une dépression permettant à l'air chaud et humide des océans d'arriver sur le continent. Cet air arrivant au contact de l'air chaud continental va permettre la création d'un front intertropical permettant la formation de nuages et l'apparition des pluies de la mousson. A l'automne, l'anticyclone tibétain va aussi permettre la circulation d'air entre la Sibérie et l'équateur, causant l'apparition de la mousson d'hiver (octobre à décembre) (Gunnell et al., 2007).

Les premières traces de l'influence de la mousson en Inde attestent de sa présence dès 20 Ma, coïncidant avec une période de forte surrection de l'Himalaya débutant à *ca* 23 Ma

(Chaterjee et al., 2013, Retallack et al., 2018). Cette mousson va ensuite subir plusieurs phases d'intensification et d'atténuation de son intensité jusqu'à nos jours (Clift et al., 2008 ; Chaterjee et al., 2013 ; Singhvi and Krishnan, 2014 et références incluses). A noter qu'un pic notable d'intensité de la mousson localisé à 8 Ma est décrit dans la littérature, corrélé avec un pic d'altération notamment identifié par Bonnet et al. (2016). Il aurait été initié par la mise en place du plateau tibétain à une altitude située aux alentours des 3 km. Certains auteurs expliquent d'ailleurs que ce pic d'intensité correspond à la mise en place du système de mousson encore présent aujourd'hui (Chaterjee et al., 2013).

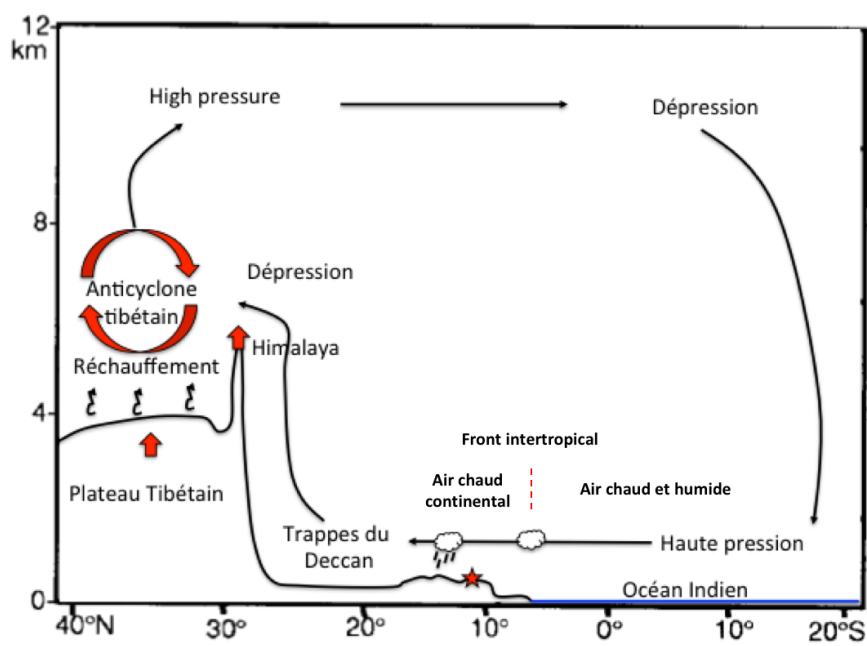


Fig. IV.2 : Schéma simplifié du fonctionnement de la mousson indienne d'été, modifié à partir de Gunnell et al. (2007). L'étoile rouge représente la position estimée du site d'étude sur la péninsule indienne.

Si la géodynamique régionale a un fort impact sur le climat local, les variations climatiques globales, liées à des événements particuliers (cycles de Milankovitch, bouleversement de la circulation océanique, éruption volcanique importante, etc...) peuvent aussi avoir une grande influence sur les précipitations et la température régionale. Les études menées par Zachos et al. (2001) et Cramer et al. (2009) de l'étude du delta O_{18} et C_{13} des coquilles de foraminifères de différents niveaux sédimentaires ont permis d'identifier les périodes chaudes et froides globales de la Terre du Crétacé à nos jours (Zachos et al., 2001) et leur impact sur chacun des grands océans terrestres (Cramer, 2009). Bien que les résultats de ces études isotopiques puissent aujourd'hui être contestés (Bernard et al., 2017, Evans et al.,

2018), des grands épisodes de températures océaniques importantes, correspondant à priori à des périodes très favorables à la formation de latérites, ont pu être identifiés (Fig. IV.3). Trois sont présentes à l'Éocène : le pic de température localisé à la transition Paléocène Éocène (PETM, *ca* 56-55,5 Ma), l'un des plus important de l'histoire « récente » de la terre, l'EEC, pour Early Eocene Climatic Optimum (*ca* 53-49 Ma), et le MECO, le Mid Eocene Climatic Optimum (*ca* 41-40 Ma).

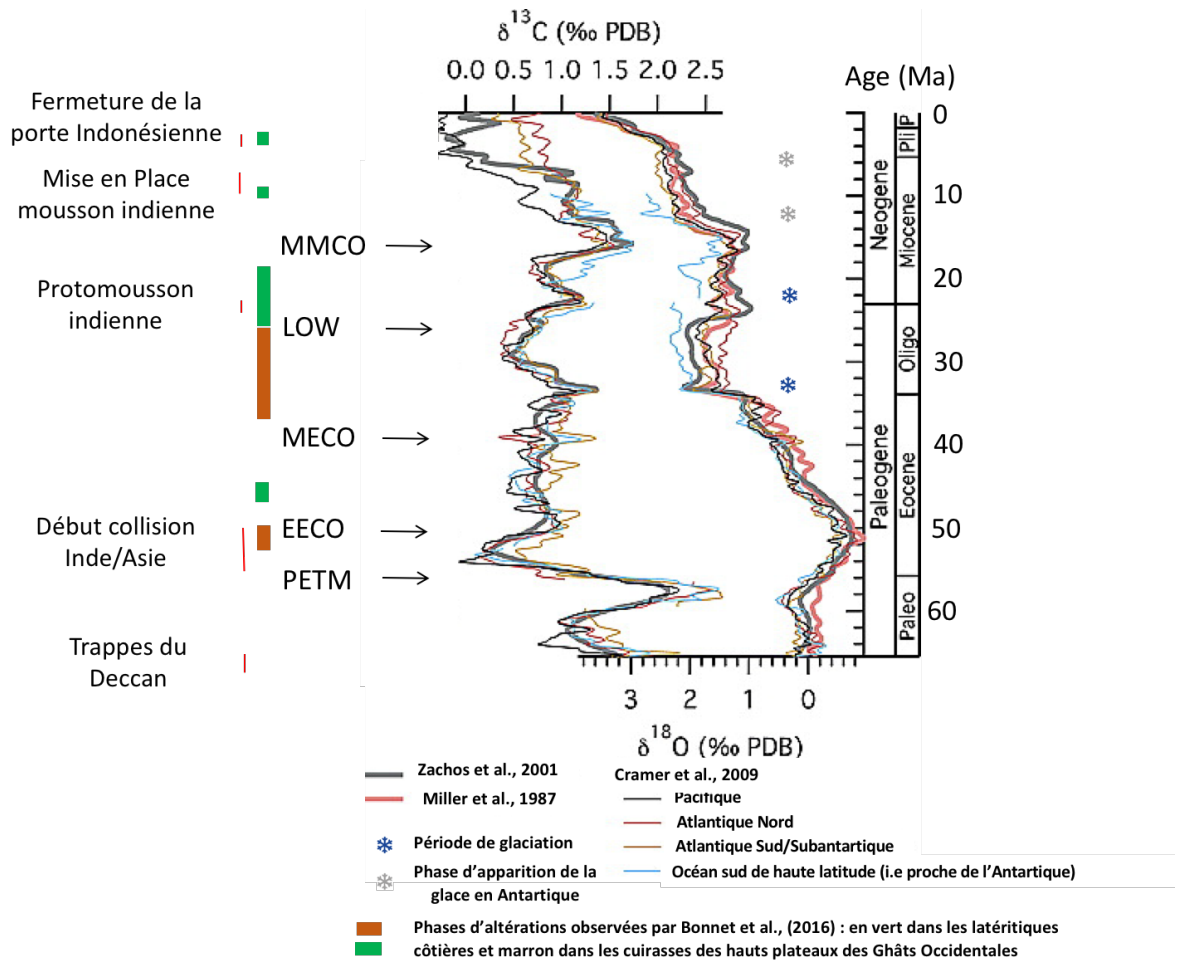


Fig. IV.3 : Résultats combinés des études de Miller et al. (1987), Zachos et al. (2001) et Cramer et al. (2009). Les grandes périodes de glaciations et d'augmentation de la température ayant eu lieu depuis le début du Paléocène sont aussi présentées. Ces données sont confrontées aux grands événements géodynamiques et climatiques ayant affecté le climat régional de l'Inde et aux périodes d'altérations observées par Bonnet et al. (2016) dans l'ouest de l'Inde. Avec : PETM : Paleocene Eocene Thermal Maximum, EECO : Early Eocene Climatic Optimum, MECO : Mid Eocene Climatic Optimum, LOW : Late Oligocene Warming, MMCO : Mid Miocene Climatic Optimum. Modifié d'après Cramer et al. (2009).

Si les deux premiers ont causé des pics de températures dans tous les océans terrestres, le MECO est aussi caractérisé par une baisse des températures dans l'Atlantique Nord. Un autre pic de chaleur a été identifié à l'Oligocène (le LOW pour Late Oligocene Warming, *ca* 26 Ma) et un dernier au Miocène, une période très favorable au développement des latérites en Amérique du Sud et en Afrique notamment, le MMCO pour Mid Miocene Climatic Optimum (*ca* 18-16 Ma). Cramer n'a pas étudié la température de l'Océan indien, mais ce dernier, a été connecté directement au Pacifique jusqu'à la fermeture de la porte indonésienne il y a 3,5 Ma (Gourlan et al., 2008). Ainsi on peut penser que ces deux océans ont eu une évolution des températures similaire jusque-là.

Si ces 5 grands pics de température ont potentiellement permis la formation de latérites, on peut remarquer que des événements climatiques (mise en place/intensification de la mousson) et géodynamiques locaux (collision Inde/Asie, phases d'accélération de la surrection de l'Himalaya, etc...) ont pu avoir un impact direct sur l'altération indienne durant l'EECO et le LOW. L'enregistrement de l'influence de ces deux événements globaux sera donc difficile à discriminer des variations du climat régional en se basant uniquement sur la datation de kaolinites.

IV.2 : Les latérites du plateau du Karnataka (Inde de l'ouest)

Les latérites couvrent une grande partie du sous-continent indien et sont majoritairement présentes dans trois régions : le bassin du Bengale, localisé au nord-est de l'Inde, son centre-est, bordant la région des trappes du Deccan, ainsi qu'au sud-ouest de la péninsule, où les latérites peuvent être retrouvées le long de la chaîne de plateau des Ghâts Occidentales et sur les grands plateaux du sud (Fig. IV.4 A).

Les latérites indiennes sont divisées en trois principaux types de surfaces d'altérations (Tardy et Roquins, 1992) : des surfaces indurées (cuirasses/bauxites), des ferralsols classiques mais aussi des lxisols ferrugineux, correspondant à des sols tropicaux lessivés comportant un horizon subsurface riche en kaolinites. Des latérites dites secondaires, formées à partir de fragments d'autres latérites érodées, ont par ailleurs été observées dans le bassin du Bengale (Gosh, 2015). Deux autres grands types de sols couvrent une large partie de l'Inde, les vertisols, des sols noirs se développant au détriment du plateau basaltique du Deccan, et des sols bruns

bisallitiques, correspondant aux sols dit « alluviaux » décrits par le National Bureau of Soil Survey and Land Use Planning. Pour Tardy et Roquins (1998), la répartition actuelle des sols récents, vertisols exclus, semble directement issue du climat, globalement plus humide à l'ouest de la péninsule et devenant de plus en plus aride en allant vers l'est. Ils expliquent toutefois que des latérites anciennes, comportant pour certaines des « stones lines », caractérisant leur statut de paléosol, ont été observées au sud des Ghâts Occidentales et sur le plateau du Kerala.

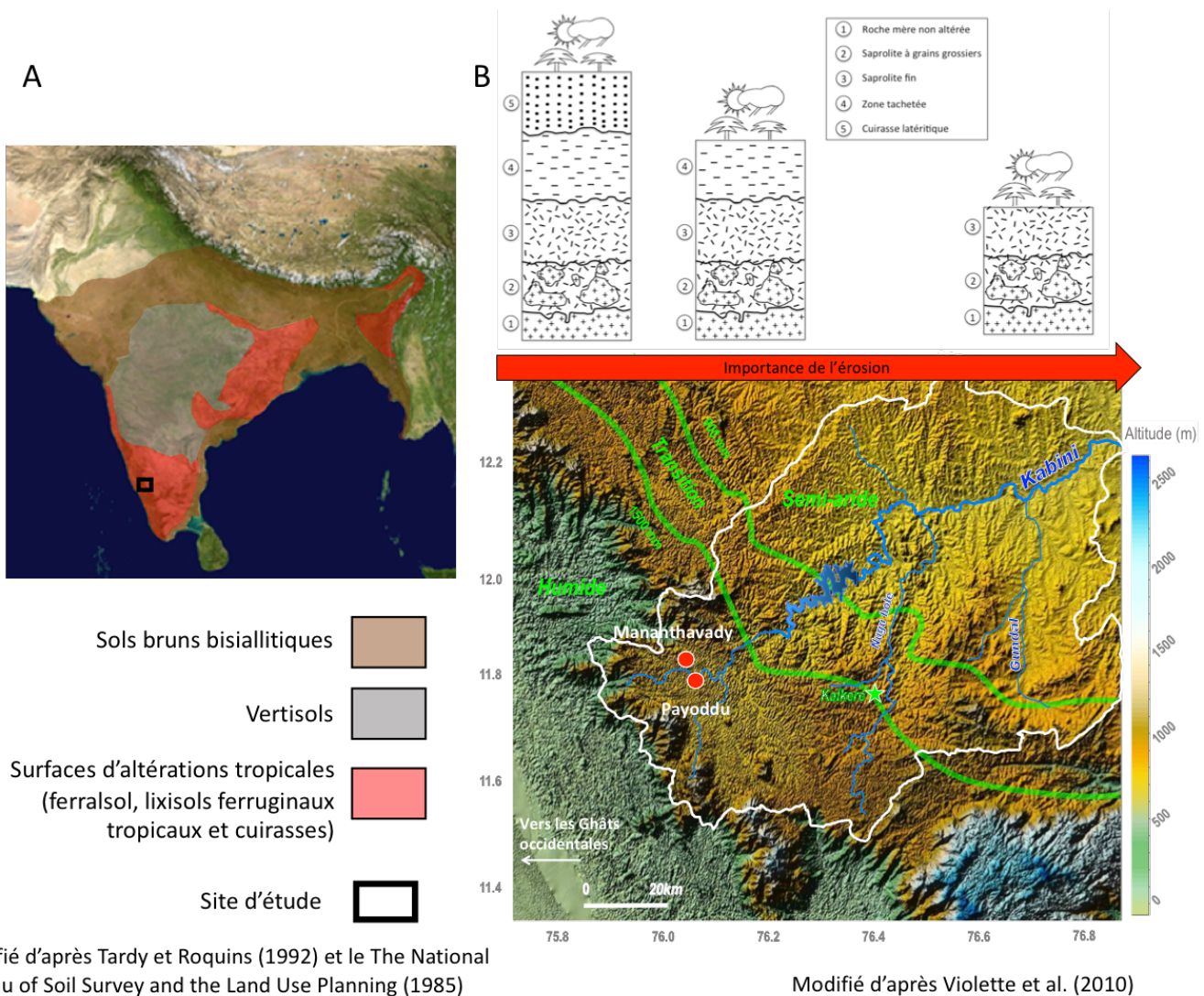


Fig. IV.4: **A** : Localisation des régions indiennes majoritairement recouvertes par des latérites ici en rouge (modifié d'après la carte du « National Bureau of Soil Survey and Land Use Planning » 1985) et indication de la zone d'étude (carré noir). **B** : Carte de la région d'étude présentant les gradients de pluviométrie et d'élévation ouest-est ainsi que l'accroissement de l'érosion des profils latéritiques identifiés de l'ouest vers l'est (modifié d'après Violette et al., 2010).

Par ailleurs, de récentes études de datation (Bonnet et al., 2016), ont montré que certaines ferricrètes de la région des Ghâts occidentales étaient âgées d'au moins *ca* 53 Ma et avaient pu enregistrer au sein de leur minéralogie la présence de périodes préférentielles d'altération, via

la formation de différentes générations d'oxydes de manganèse. Cette étude a identifié 2 grandes périodes d'altérations enregistrées dans les cuirasses des hauts plateaux des Ghâts, à 53-50 Ma et 37-23 Ma, et deux autres dans les latérites détritiques des plaines côtières issues du démantèlement des précédentes, 47-45 et 24-19 Ma. Ces périodes propices au développement des cuirasses s'étalent de l'Eocène au début du Miocène, mais deux pics discrets d'altération plus récents, localisés à 9 et 2.5 Ma (Fig. IV.3), ont aussi pu être identifiés dans les latérites des plaines côtières de cette région de l'Inde. L'objectif principal de cette thèse consistant à vérifier si la trace de périodes d'altération anciennes peut être aussi enregistrée dans la minéralogie des sols non indurés, cette étude s'est concentrée sur l'analyse de sols réputés anciens, les plus à même d'avoir enregistré ces traces. Pour cette raison, le plateau du Karnataka, situé non loin de la chaîne des Ghâts occidentales et riche en ferralsols semble un bon candidat pour abriter un sol ancien comportant potentiellement plusieurs générations de kaolinites.

Le plateau du Karnataka, situé au sud-ouest de l'Inde, est une région intensivement étudiée depuis Gunnell et Bourgeon (1997). En effet, ce plateau est caractérisé par la présence d'un important gradient climatique ouest-est (Gunnell et Bourgeon, 1997 ; Braun et al., 2009 ; Violette et al., 2010) dû à sa proximité avec les Ghâts occidentales. Sa partie ouest subit l'influence d'un climat chaud et humide (précipitations allant de 6 à 1,5 m/an) là où sa partie la plus à l'est est impactée par un climat semi-aride (précipitations inférieures à 1m/an). Ce gradient climatique est accompagné par une importante variation topographique, la région ayant une altitude moyenne proche des 1000 m le long de la chaîne des Ghâts occidentales qui tombe à *ca* 750 m d'altitude dans sa partie la plus basse, localisée au nord-est de la région d'étude. Ces deux gradients évoluent en parallèle et sont la cause d'une importante variété morphologique des paysages (Gunnell et Bourgeons, 1997) ainsi que de la présence d'un important gradient d'érosion des sols (Fig. IV.4 B), les sols localisés près des Ghâts possédant une séquence latéritique complète allant de la cuirasse jusqu'à la saprolite, là où les sols tropicaux situés à l'extrême est du plateau ne sont composés que de saprolite.

Le bassin du Kabini, localisé en aval de la chaîne de plateau et riche dans sa partie ouest en profils latéritiques non indurés et peu décapés par l'érosion, est une bonne zone d'étude pour rechercher l'enregistrement éventuel des grands événements climatiques dans les générations de kaolinites contenues dans ces profils à l'aide de la datation RPE. Deux régolithes latéritiques, localisés près des localités de Mananthavady et Payoddu, ont ainsi pu être échantillonnés. Le

profil de Mananthavady, particulièrement complexe (cf. partie résultat de ce chapitre), est localisé sur un flanc de colline et a ainsi assez peu subi l'influence de l'érosion des sols du plateau. Le profil de Payoddu, plus simple, est quant à lui localisé sur le bas de la pente d'un autre flanc de colline et a subi une érosion plus importante. Les deux profils se développent au détriment de la roche majoritaire de la région, un gneiss archéen particulièrement hétérogène.

Une sélection de 16 échantillons en provenance de Mananthavady et 15 en provenance de Payoddu a été effectuée. Si tous les échantillons de Mananthavady ont été retenus pour la datation, seuls 4 échantillons représentatifs du profil de Payoddu ont été considérés dans cette étude.

IV.3 : Résultats de l'étude : article accepté chez Gondwana Research

Les résultats de cette étude sont présentés sous la forme d'une publication acceptée à Gondwana Research.

Unraveling weathering episodes in Tertiary regoliths by kaolinite dating (Western Ghats, India)

M. Mathian¹, J. Aufort¹, J.J. Braun², J. Riotte², M. Selo¹, E. Balan¹, E. Fritsch¹,
S. Bhattacharya³, T. Allard¹

¹Sorbonne Université, Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie, UMR
CNRS 7590, IRD, MNHN, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005, France

²Géosciences environnement Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées, 14 avenue E.Belin, 31400,
Toulouse, France

³Physical Research Laboratory, Geoscience Division, Ahmedabad- 380009, India
Corresponding author email: maximilien.mathian@gmail.com

Abstract:

Secondary minerals in soils can record climatic changes affecting continental surfaces over geological times. Their dating should refine our present knowledge about favored regoliths periods of formation as well as their relations with the ongoing changes of climate and erosion/weathering regimes. In the present study, twenty kaolinite samples from two lateritic profiles of the Karnataka plateau, an intensively studied area in the southern India, have been dated using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. Kaolinite ages vary between $0.229_{\pm 0.24}$ Ma to $40.73_{\pm 15.37}$ Ma. Four different families can be identified with ages clustered around 1.0, 3.5, 9.0 and 39.0 Ma. These families indicate local preferential weathering periods that coincide with distinct Indian climatic events described in independent studies, such as monsoon strengthening. Thus, regional or subcontinental factors likely prevailed over global forcing in the imprint of climatic events in the regolith profiles. These results confirm that despite their simple mineralogy, laterites can contain several relictual and coexisting generations of secondary minerals and that EPR dating of kaolinite contributes to unraveling the complex history of tropical continental surfaces over geological periods.

1. Introduction:

The regolith, composed of saprolite and soil *stricto sensu* horizons, is an important part of the Critical Zone (CZ), i.e. the thin fragile zone at the Earth's surface that supports life

(Brantley et al., 2007). It results from the complex interactions between minerals, life and water which largely depend on the interplay of climatic and tectonic parameters at a global scale (e.g. West et al.; 2005; Dixon and Von Blanckenburg 2012, Guillocheau et al., 2018). Over the geological times, the regolith can record various climatic influences prevailing during the formation of secondary minerals (Girard et al., 2000; 2002; Vasconcelos et al., 2015; Yapp, 2000). Nevertheless, topography, primary rock composition and biological factors also influence the development of weathering profiles. However, the dating of old regolith components, composed of multiple generations of poorly ordered and finely divided authigenic minerals, remains a challenging task because of the difficulty to physically isolate the different generations of minerals (e.g. Girard 2000; 2002; Balan et al., 2005).

Thick lateritic covers have developed in the intertropical zone and are present on more than 30% of the continental surfaces. Due to their important thickness, laterites account for about 80% of the global Earth regolith volume (Tardy and Roquin, 1998; Nahon, 1991, 2003). Their mineralogy is dominated by authigenic kaolinite and Fe/Al oxide/oxyhydroxide (Nahon, 1991). These minerals represent archives of paleoclimates related to well identified weathering events (Retallack 2010). In many cases, a vertical distribution of several generations of secondary minerals is observed in the same profile (e.g. Bird et al., 1993; Muller et al. 1995; Girard et al., 2000; 2002; Balan et al., 2005; 2007; Fritsch et al., 2011). Absolute dating of laterites from previous studies revealed that they have Mesozoic and Cenozoic ages in India, Africa or South America (Vasconcelos et al., 1994, 2015; Balan et al., 2005; Retallack, 2010; Bonnet et al., 2016, Allard et al., 2018). In case of the Amazon basin, absolute age records were consistent with those obtained from weathering mass balance calculations (about ten million years old, Lucas, 1989). Ages of laterites were also discussed using the results of mass balance calculation results on different soil locations in India (Braun et al., 2009).

In the research of paleoclimatic signatures, laterites from the Indian sub-continent deserve a special attention because of the substantial drift of the Indian platform latitude 60°S during the Trias (India was a part of the Pangea) to its current position (northern point around 30°N) around 30 Ma ago (Chatterjee et al., 2013). During this 137 Ma long drift, the Indian plate moved through different climatic zones. Although the onset of Indian laterites formation is debated, it is likely older than the Mid-Cretaceous (Kumar, 1986; Tardy et al., 1991, Tardy et al., 1998; Chatterjee et al., 2013). Dating of manganese-rich bauxites and laterites in Deccan Plateau indicates major weathering periods at 53-50 Ma and 37-23 Ma in the highlands, where

the former reflecting impact of the Eocene climatic optimum when India was located in the equatorial belt and the latter reflecting the weathering response to late Oligocene warming, respectively (Bonnet et al., 2014; 2016).

This study focuses on two lateritic profiles from the Indian sub-continent, located in the South of the Karnataka plateau near the localities of Mananthavady and Payoddu in the humid zone of a sharp longitudinal climatic gradient (Gunnell et Bourgeon 1997). The objectives are to identify co-existing generations of kaolinite, as a major secondary mineral of non-indurated laterites, to analyze their spatial distribution in the weathering profile and to examine their link to the past local or global climate events using dating by the electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. This dating methodology, applied for the first time to an Indian soil, is based on the analysis of the paramagnetic defects of the kaolinite structure that are induced by natural exposure to ionizing radiations (Ikeya, 1993 ; Clozel et al., 1994; Balan et al., 2005).

2. Geological context

The Western Ghats Escarpment (WGE) is a 1500 km long passive continental margin parallel to the coast of the Arabian Sea. This escarpment resulted from the drifting of Madagascar and Seychelles from India (Chatterjee, 2013; Ramkumar et al., 2016) that occurred respectively 90 and 75-65 Ma ago (Chatterjee, 2013). Its denudation and retreat had begun during the Tertiary. Its current geomorphology can be attributed to several factors such as denudational/erosional uplift (Windowson et al., 1997; Gunnell and Fleitout, 1998) or tectonically driven uplift (Kale and Shejwalkar, 2008). The resulting regional organization (Fig. 1A) from West to East is characterized by the presence of: 1) the flat western coastal plains with maximum elevation of ~500m, 2) the Ghats escarpment, with an elevation varying from 600 to 2200 m at a distance of maximum up to to 70 km of the coast, 3) the elevated inland plateau succession (Gunnell et al., 2003). Several authors described a steady state erosion rate between the lowlands and uplands of this chain since 40 Ma (Gunnell et al., 2003; Mandal et al., 2015) that could be linked to an erosion/uplift equilibrium. From North to South, Western India is divided into two geological regions (Fig. 1B), the northern Deccan Traps, mainly covered by flood basalts, and the southern Archean Dharwar craton, with a bedrock mainly

composed by charnockite and Archean gneiss rich in biotite and hornblende (Chardon et al., 2008).

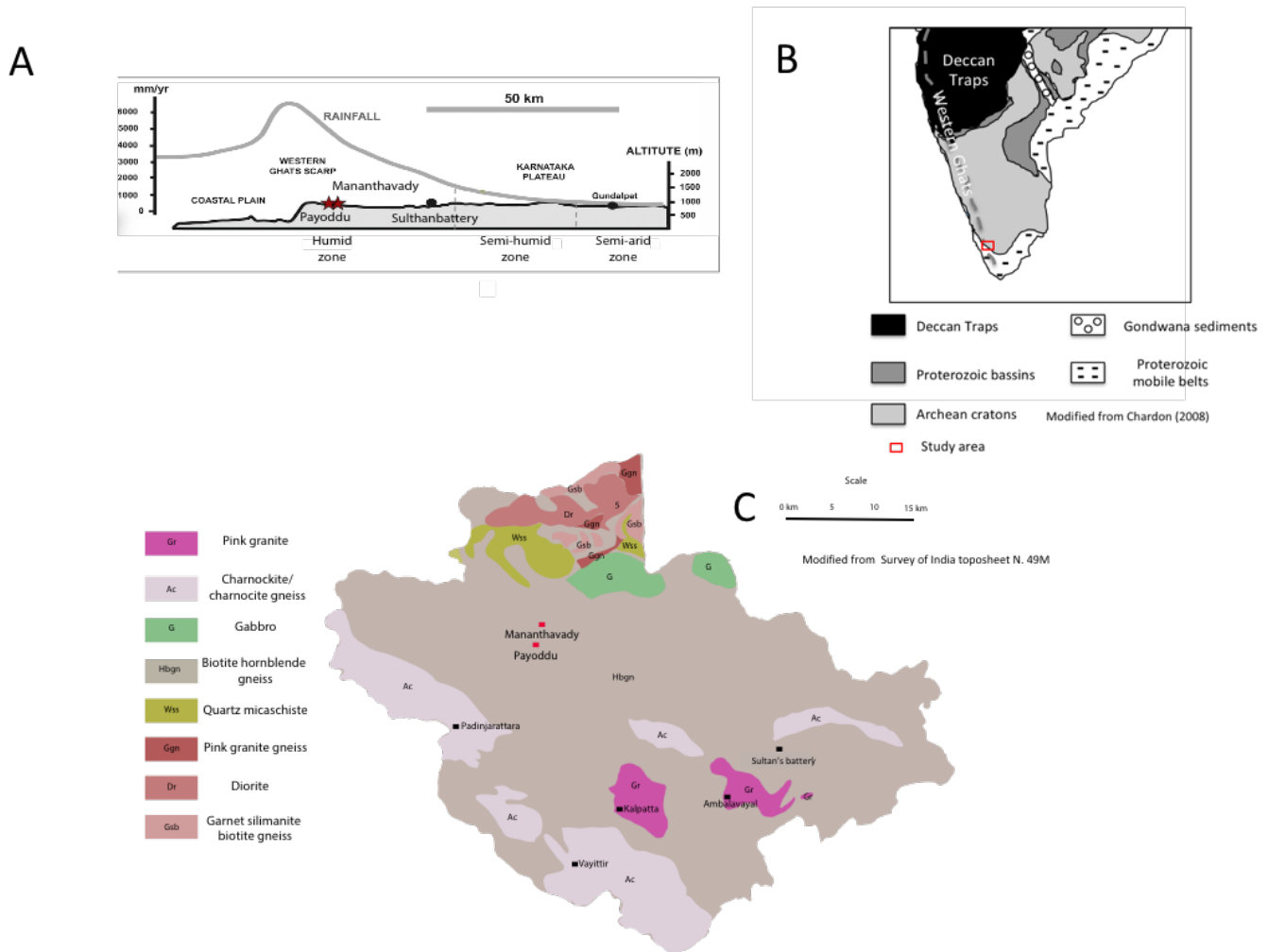


Fig. 1 : Geology and geomorphology of the Karnataka plateau, with, A: The topography and associated rainfall (modified from Violette et al. (2010)) of a Western Ghats cross-section from the sea to the eastern edge of the Karnataka plateau. B: Simplified schematic diagram showing the main Indian /stratigraphic divisions (derived from Chardon, 2008) along with the studied area. C: simplified regional geological map (modified from the Survey of India toposheet N. 49 M (1995) and 58A (1970)).

Several weathering surfaces have already been dated along this scarp using paleomagnetic investigations (Schmidt et al., 1983; Kumar, 1986) or $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating methodology on laterite duricrusts and bauxites (Bonnet et al., 2014; 2016). These methodologies have constrained the formation of these surfaces from the end of the Cretaceous to the Pliocene. Several intense weathering periods have been identified using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating: 1) a global lateritic weathering event between 53 to 45 Ma, affected all the scarp regions including a large part of India, 2) a 37 to 23 Ma weathering event was responsible for the duricrusts and bauxites formation in the plateau along the scarp, 3) a 24 to 19 Ma period was

detected for coastal laterites formation (i.e. secondary laterites) and 4) more recent short events were only detected in some coastal plain laterites.

The Western Ghats Escarpment directly lies across the path of the southwest Indian monsoon (Gunnell, 1997). Acting as an orographic natural barrier, this margin is the cause of an important west-east precipitation gradient (Fig 1A) with a sharp eastward decrease of rainfall (Braun et al., 2009; Violette et al., 2010; Ramkumar et al., 2016). Precipitation are above 3000 mm per year in the coastal plain, rising to more than 6000 mm per year in the scarp region and falling to 900 mm per year in the eastern semi-arid zone of the Karnataka plateau (South India). This gradient is also correlated to a geomorphologic gradient (Gunnell and Bourgeon, 1997). The western part of the plateau is characterized by a multi-convex landform while the eastern part, inside the semi-arid region, exhibits a multi-concave landform. The erosion of ferralsols (referred to as laterites in this paper) developed in this region also increases from west to east. Almost complete lateritic profiles (from saprolite to topsoil) can be found near to the scarp, whereas only truncated saprolites occur in the eastern part of this plateau.

The present study focuses on partially eroded laterite profiles of the Kabini river basin, in the humid zone of the Karnataka plateau, where precipitation ranges from 3000 to 4000 mm per year. South-west monsoon represents more than 75% of the annual precipitation (Ramkumar et al., 2016). This monsoon regime depends on the relief-controlled troposphere structure and particularly on the Tibetan highlands affecting the atmospheric circulation (e.g. Gunnell, 1997 and ref. therein). The average local temperature is around 24°C. In this part of the plateau the ^{10}Be derived erosion rate is around 20 m.Ma⁻¹ (Mandal et al., 2015). One profile, referred to as Mananthavady profile, is accessible within an open pit located at a hill slope close to the locality of Mananthavady (11.80N-76.00E). The second profile, referred to as the Payoddu profile, is located close to the same locality but at the base of another hillslope. Both soils developed on the same biotite and hornblende rich gneiss (Fig. 1C).

3. Samples

Sixteen samples were selected from the laterite profile of Mananthavady (Fig. 2A) and four samples were selected from the less complex laterite profile of Payyodu (Fig. 2B). Both

profiles are described in detail in the Supplementary information 1 (SI 1). Field observations indicate that these weathering profiles are eroded ferralsols. Their complex organization (strong heterogeneities in mineralogy/texture/structure, folded horizons, horizon pouches) derives from the foliation of the parent gneiss with nearly vertical dip (Fig. 2 A and B). The weathered zones of both profiles are more than 20 meters thick and only their upper parts were sampled. Despite of their complexity, the selected profiles display the succession of saprolite, mottled zone and topsoil from bottom to top, respectively.

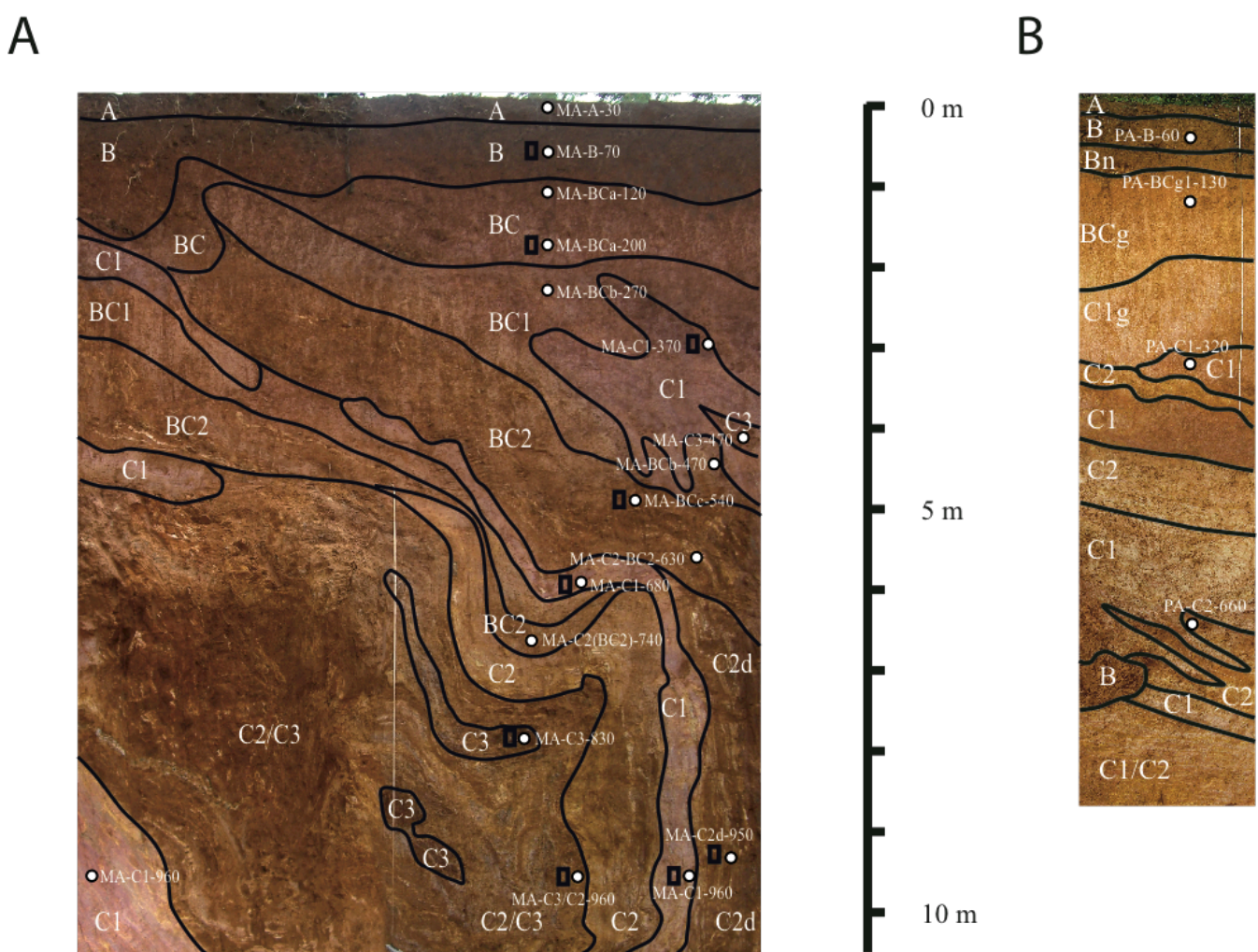


Fig. 2 : A: Mananthavady regolith profile showing a 10 m thick laterite organized in 10 types of horizons (see the geological context and SI 1 for further description). The complex organisation of this profile is inherited from the parent rock organization: a highly heterogeneous gneiss. A set of 16 samples has been selected along this profile for the dating analyses. B: Payoddu regolith profile showing a 9 m thick laterite organized in 8 horizons (see the geological context for further descriptions). Its organization is also complex. A set of 4 samples has been selected along this profile for the dating analyses.

To obtain petrographic and fission tracks data from each main soil horizon, nine and four thin sections were prepared from Mananthavady and Payoddu profiles respectively

4. Methodology

Samples were dried at room temperature and sieved. The mineralogical composition of fraction size lower than 2 mm was determined by XRD measurements using a Panalytical Pro MPD equipped with a X'Celerator detector and Co-K α radiations. Analyses were performed for a 2 θ range of 3 to 65°, with steps of 0.017° and an acquisition of 480 ms per step.

The chemical composition was determined at the Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy, France) by inductively coupled plasma atomic optical emission spectrometry (ICP-OES) for major elements quantification and inductively coupled plasma atomic mass spectrometry (ICPMS) for the trace elements quantification. See <http://www.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/index.html> for further information including the experimental errors. Based on the chemical analyses, mass balances have been estimated (Oh and Richter, 2005; Braun et al., 2012).

Kaolinite samples were purified by a selective dissolution of iron oxides and oxyhydroxides using several dithionite-citrate-bicarbonate treatments (Mehra and Jackson, 1960) and subsequent sorting of the clay size fraction (< 2 μ m) by sedimentation. These purified clay size fraction samples will be further referred to as 'purified samples'.

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic measurements were performed using a Nicolet Magna 560 FTIR spectrometer with purged dry air. All samples were analyzed in the transmission mode, using KBr pellets made of 1 mg of purified sample mixed with 150 mg of KBr and dried in an oven during 24 hours at 190°C. Spectra were recorded at room temperature by averaging 100 spectra with a resolution of 2 cm⁻¹ in the 400-4000 cm⁻¹ range.

²³⁵U induced fission tracks mapping was performed on five polished thin sections of structurally-preserved soil samples embedded in resin, using an external detector (Kapton®) as described by Price and Walker (1963) and Kleeman and Lovering (1967). The thin sections were covered with a Kapton® foil and jointly irradiated, using thermal neutrons, with standard

glasses (i.e. SRM-613 from the National Bureau of Standard, Washington) for the calibration of the U content (12,33 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of normalized U for the SRM-613). Irradiations were performed at the FRM2 reactor in Munich (Germany) during 600s using an instant flux of $1,15\cdot 10^{13} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Fission tracks registered in the Kapton® foils were revealed and then counted using an optical microscope with an objective of 10x100 magnification in transmitted light. The revelation of the fission tracks induced in the Kapton® foils was performed by an etching of 8 minutes in an aqueous solution of 14% NaClO and 12% NaCl heated at 100 °C (Sélo, 1983).

The EPR spectra were recorded at X-Band (9.44 GHz) using a Bruker EMXplus™ spectrometer equipped with a high sensibility cavity. Acquisition was operated with a microwave power of 40 mW and a magnetic field modulation with frequency of 100 kHz and amplitudes of 0.3 mT (Radiation Induced Defects (RID) spectra) or 0.5 mT (total spectra). Full spectra were measured at room temperature for the assessment of kaolinite crystalline order and RID concentration measurements were performed at 110 K. The EPR signals are characterized by effective g values defined by the resonance condition:

$$h\nu = g\beta H \quad (1)$$

where h is the Planck constant, ν is the microwave frequency, β is the Bohr magneton and H the magnetic field. The DPPH standard ($g = 2.0036$) was used to calibrate the g values.

The RID concentration was assessed from the amplitude of the perpendicular component of the RID signal (dominantly due to the so-called “A-center”). In order to compare the EPR amplitudes, calibrated silica tubes (suprasyl grade) were filled with a constant volume of sample and carefully placed at the same position in the cavity. The spectra were normalized using the sample weight and recording gain as described in Balan et al. (2005). The standard error on measured RID normalized amplitude was equal to 15%.

Artificial irradiations used for dosimetry were performed on the ARAMIS electrostatic accelerator (Orsay, France). A beam of 1.5 MeV He^+ ions with a 0.3 A current has been used to simulate radiation effects due to alpha particles. For each measurement, 35 mg of purified sample was deposited by sedimentation on a circular steel plate to obtain a layer with a constant thickness of 4 μm , which is the penetration depth of 1.5 MeV He^+ ions in kaolinite as calculated by the SRIM code (Ziegler et al., 2010). Six different ion fluences were used ($3 \cdot 10^{11}$, $6 \cdot 10^{11}$, 10^{12} , $3 \cdot 10^{12}$, $6 \cdot 10^{12}$ and $10^{13} \text{ ions}\cdot\text{cm}^{-2}$) to produce 6 irradiation doses from 70 to 2342 kGy.

5. Results

5.1 Characterization of the lateritic profiles

5.1.1 Mineralogy and petrography of the laterite profiles

Despite heterogeneity of both the profiles (Table 1 and SI 2), the sample mineralogy is dominantly composed of quartz, kaolinite and goethite. The Payoddu samples are richer in kaolinite than the Mananthavady ones. Minor phases such as chlorite, anatase, gibbsite or hematite can also be observed. Gibbsite is only detectable in the soil horizons (i.e. A and B) of the Mananthavady profile. The occurrence and proportion of the other mineral phases cannot be easily linked with any vertical gradient and more likely reflect the heterogeneity of the primary Achaean gneiss.

The petrographic organization is similar from one sample to another in both profiles. Quartz is present in all samples, always fractured and sometimes filled with oxides, and displays sporadic dissolution features. Rare remaining micas (always partially kaolinitized) and anatase grains can also be observed. Secondary goethite, hematite and kaolinite booklets are always present. Iron oxide (*sensu lato*) septa are developed at the expense of dissolving fragmented quartz crystals. All these phases are spread within the typical lateritic matrix described in Nahon (1991), referred to as lateritic plasma.

Thin sections of Mananthavady reveal three broad types of petrographic structures: 1) samples with a significant content of secondary minerals (vermicules and oxides/oxyhydroxides) and remains of primary minerals (mainly rare micas and quartz) occurring inside a plasma, without any peculiar organization (Fig 3a A); 2) samples with a majority of secondary minerals and remains of primary minerals with a partially preserved primary orientation (Fig 3a B); 3) samples with a low content of primary and secondary minerals disseminated in a dominant plasma (Fig 3a C). The structure of sample C1 960 is an exception as it consists in a pouch of massive kaolinite booklets and iron oxides (Fig 3a D). The first two types of samples have petrographic weathering stage equivalent to the

“phyllosilicate stage” described by Nahon and Colin (1982). The majority of the primary minerals have been replaced by kaolinite and the insepic matrix is not dominant. The last two samples have important insepic matrix content and non-negligible quantity of well crystallized iron oxyhydroxides. Their petrographic weathering stage is close to the “oxi-hydroxides” stage described by Nahon and Colin (1982). This is indeed characterized by the replacement of kaolinite by amorphous iron oxide/hydroxides which are further replaced by crystallized minerals of the same family.

Name	Horizon type	Thin section	Quartz	Goethite	Kaolinite	Gibbsite	Chlorite	Hematite	Anatase
MA A 30	A		XXX	X	XX	x	x	x	x
MA B 70	B	X	XXX	X	XX	x	x		x
MA Bca 120	BC		XX	X	XXX	x	x		x
MA Bca 200	BC		X	X	XXX	x	x		
MA BCb 270	BC1		X	XX	XXX	x			
MA C1 370	C1	X	XXX	X	XXX	x			
MA C3 470	C3		X	XXX	XXX				x
MA BCb 470	BC1		X	XX	XXX				
MA BCc 540	BC2	X	X	XX	XXX				
MA C2BC2 630	C2		XXX	X	XX			x	
MA C1 680	C1	X	XX	X	XXX			x	
MA C2BC2 740	C2		X	X	XXX				
MA C3 830	C3	X	X	XXX	XX				
MA C2d 950	C2d	X	XXX	X	X			x	
MA C1 960	C1	X	X	XX	XXX				x
MA C3C2 960	C2C3	X	XXX	X	XXX			x	
PA B60	B	X	XX	X	XXX		x	x	
PA BCg 130	BCg	X	XXX	X	XXX		x		
PA C1 320	C1	X	XXX	X	XXX			x	
PA C2 660	C2	X	XXX	X	XXX			x	

Table 1 : Mineralogical composition of samples determined using XRD patterns.

The Payoddu samples can also be divided in three groups of petrographic organization. The B60 sample displays abundant iron oxide septa and fragmented quartz (Fig. 3b A) spread into a homogeneous lateritic plasma strewed by a significant porosity. The C1 and C1g horizons (Fig. 3b B) have large quantities of secondary and primary minerals spread inside the lateritic plasma without any peculiar organization. These samples are poorer in septa and more porous than the other thin sections.

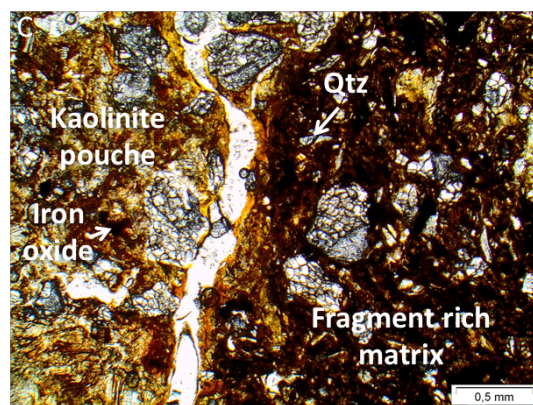
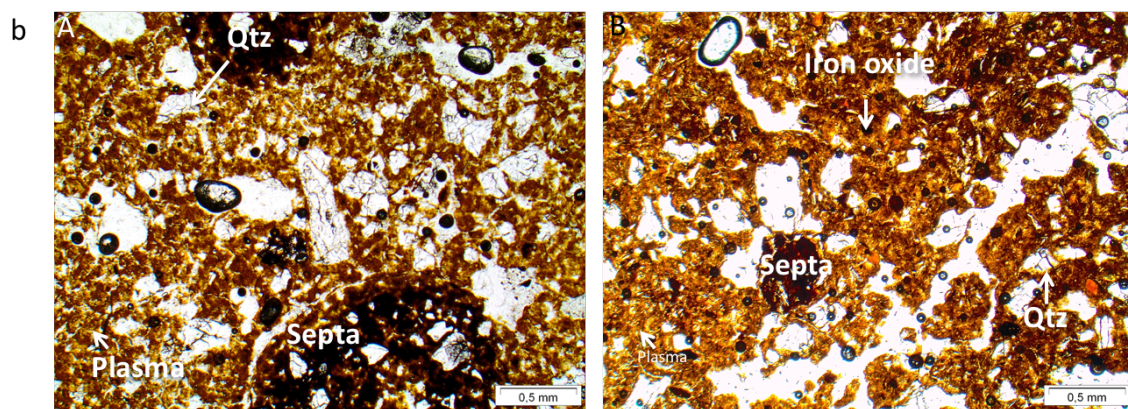
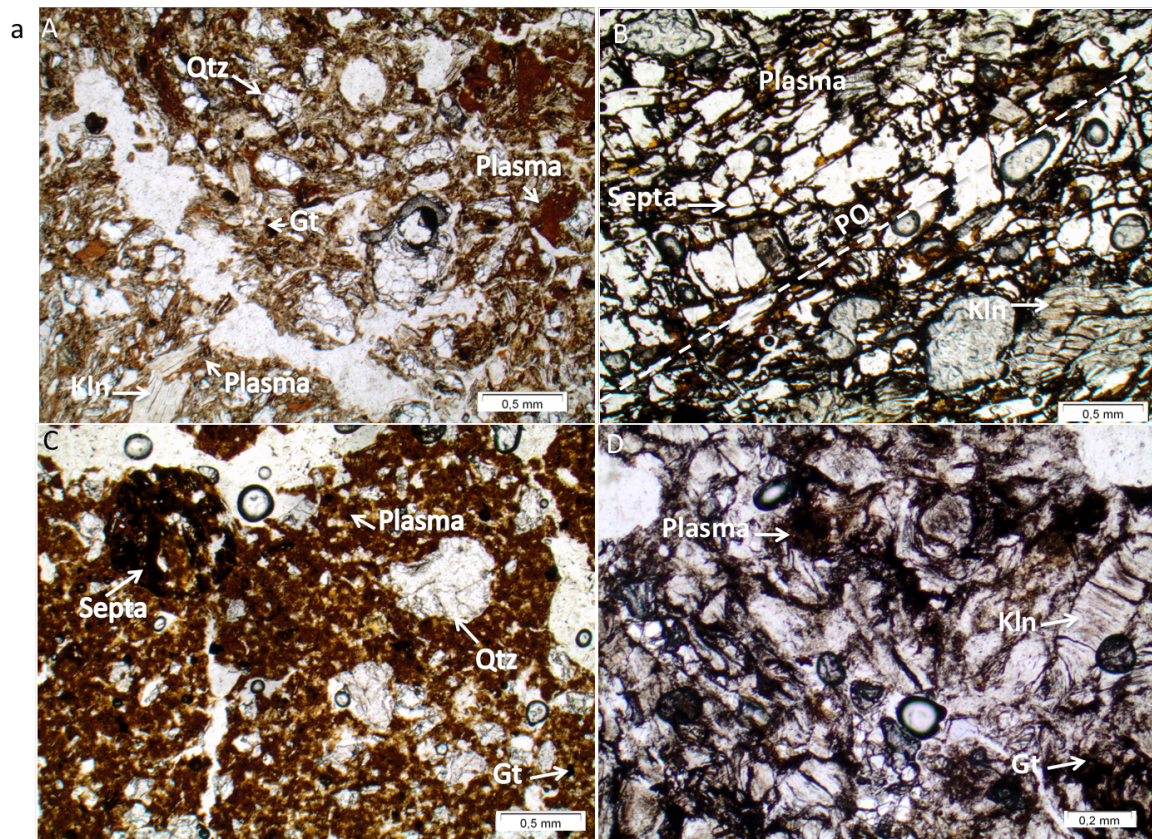


Fig. 3 a: Thin section photomicrographs from Mananthavady samples. A) B 70, a matrix rich sample showing that the secondary minerals are present with some primary relics (mainly fractured quartz) and septa within the plasma. B) C1 680, primary and secondary minerals rich sample showing that fractured quartz, goethite, kaolinite booklet, rare hematite and kaolinitized micas fragments are spread into minor plasma. C) C3 830, sample with the parent rock petrographic organization preservation showing that septa and kaolinite vermicules have a preferential orientation (PO). D) C1 960, sample containing a kaolinite pouch.

b: Thin section photomicrographs from Payoddu samples. A) B60 sample, septum and fragmented quartz rich sample showing that they are both spread into the plasma. B) C1 320, fragmented quartz and oxides rich sample, both spread into a porous matrix. The C1g 130 has the same petrographic organization. C) C2 660, a kaolinite pouch and fragmented quartz rich area can be identified. Kln: Kaolinite ; Gt: Goethite, Qtz: Quartz, Diss: Dissolution zone, Gt F: Goethite formation, PO: preferential orientation.

The low amounts of kaolinite booklets in both cases highlight the advanced “oxi-hydroxide” petrographic weathering stage described by Nahon and Colin (1982). The C2 horizon (Fig. 3b C) is characterized by a succession of two peculiar petrographic organizations. One is similar to that observed in the C1 and C1g horizons, rich in fragmented quartz, and the other corresponds to a kaolinite pouch structure, as observed in the Mananthavady C1 960 samples, also rich in fragmented quartz.

5.1.2 Regoliths geochemistry

5.1.2.1 Weathering Index and mass balance calculations

Long-term elemental fluxes have been investigated through mass balance calculations as described by Braun et al. (2012) in order to better apprehend the weathering processes affecting the profiles. This approach is based on the works of Brimhall et al. (1991) and Oh and Richter (2005): the mass of the weathered material is equal to the mass of the parent rock added to the mass of an element moving in (accumulation) or out (leaching) of the system.

The volumetric strain index $\epsilon_{i,w}$ between the weathered material and the parent rock is estimated by:

$$\epsilon_{i,w} = \left(\frac{\rho_p C_{i,p}}{\rho_w C_{i,w}} \right) - 1 \quad (2)$$

where, ρ is the bulk density in g.cm^{-3} obtained by the paraffin method and C_i is the chemical concentration of an immobile element. The indices p and w correspond to the parent and weathered materials respectively. Note that, values around 0 indicate isovolumetric weathering, positive values indicate a volume increase and negative values a volume decrease between the

weathered material and the parent rock (Braun et al., 2012). The typical error of this type of calculation is 20%.

Mass fraction transport function can be calculated for each element:

$$t_{j,w} = \left(\frac{\rho_w C_{j,w}}{\rho_p C_{j,p}} \right) (\epsilon_{i,w} + 1) - 1 \quad (3)$$

where C_j is considered as element concentration. Note that if this function is equal to 0, the element is immobile during the weathering. A positive value induces a mass gain in the element and a negative value a loss between the regolith and the parent rock.

In the present study, zirconium is used as an “inert element” for the mass balance calculations because it is commonly described as immobile during saprolitization and ferralitization processes under tropical weathering (Braun et al., 2012 and ref. therein). In Mananthavady, the resulting values of ϵ_{Zr} can be divided in two parts: 1) the samples at the top of the profile, as well as MA C1 370 (a saprolite “pouch”), are characterized by a collapse ranging from 14 to 54% (see Table 2); 2) the other samples are characterized by a volumetric gain ranging from 8% to 168%. The same observation can be made in the Payoddu samples, the two samples at the top of the profile are shrunk when the other experienced a volumetric gain. Several factors can explain the collapse of the bottom part of this profile such as pedogenic activity linked to bioturbation shrinkage and to the replacement of primary and secondary minerals by an insepic matrix (Brimhall and Dietrich, 1985). The volumetric gain of the saprolite is less straightforward to explain. Expansion of biotite in its first weathering stage (Pope et al., 2015 and ref. therein), can contribute to this gain. It could also be depending on the specificities of Zirconium (Zr) distribution arising from some degree of (unexpected) mobility or from the mineralogical and chemical variability of the parent rock. For comparison, the same calculations have been done for Th (SI 3A), leading to an almost constant shrinking of ca 90%.

The chemical analyses are reported in the SI 3 A. The transport functions of major elements are quite complex in Mananthavady (Fig. 4 A): an apparent succession of preferential leaching/accumulation areas occurs along this laterite profile. Silicon is almost constantly leached, except in two saprolite samples. Silicon is particularly leached in the middle of the saprolite zone and at the bottom of the mottled zone. Iron and aluminium (Fe and Al) follow similar trends: they are both leached at the bottom of the saprolite zone as well at the bottom of

the mottled zone. Fe and Al are also leached in the topsoil but accumulate otherwise. Alkaline and alkaline earths (Ca, Na, Mg, K) are always leached except in one sample of the topsoil that accumulates all of them. In the Payoddu profile (Fig. 4 B), Si, Al and Fe follow similar trends with leaching in the topsoil and accumulation at the top of the saprolite while Ca, Na, Mg and K are all continuously leached

Samples	τ_u	τ_{Th}	τ_K	τ_{Si}	τ_{Al}	τ_{Fe}	CIA	ϵ_{Zr}	Bulk density
MA A 30	5.28	12.77	-0.93	-0.71	-0.72	-0.71	100	-0.54	1.55
MA B 70	7.29	16.80	1.58	-0.74	-0.57	-0.66	77	-0.38	1.46
MA BCa 120	10.08	28.63	-0.91	-0.52	-0.28	-0.28	101	0.00	1.40
MA BCa 200	6.37	45.56	-1.00	-0.49	-0.33	-0.47	101	-0.16	1.58
MA BCb 270	12.31	26.51	-1.00	-0.36	0.31	0.80	101	0.78	1.35
MA C1 370	3.49	18.53	-1.00	-0.46	-0.37	-0.64	101	-0.14	1.48
MA C3 470	7.67	12.82	-1.00	-0.70	-0.28	0.66	103	0.33	1.09
MA BCb 470	6.08	25.06	-1.00	-0.37	-0.11	-0.26	101	0.21	1.39
MA BCc 540	4.89	13.60	-1.00	-0.42	0.25	0.30	101	0.66	1.27
MA C2 BC2 630	7.90	8.02	-1.00	0.56	0.48	0.66	102	1.62	1.46
MA C1 680	2.28	36.56	-1.00	-0.35	-0.14	-0.68	101	0.22	1.27
MA C2BC2 740	4.94	18.82	-1.00	-0.55	-0.35	-0.08	104	0.08	1.30
MA C3 830	11.33	18.05	-1.00	-0.36	0.18	2.24	104	1.68	1.10
MA C3C2 960	3.72	53.30	-1.00	-0.30	-0.29	-0.78	101	0.07	1.40
MA C2d 950	5.90	1.31	-1.00	0.19	0.62	0.67	102	1.39	1.37
MA C1 960	5.95	12.58	-1.00	-0.49	-0.24	0.10	102	0.21	1.31
PA B 60	7.61	12.48	-0.91	-0.55	-0.55	-0.47	101	-0.22	1.42
PA BC1g 130	5.86	11.43	-0.90	-0.54	-0.44	-0.51	100	-0.16	1.39
PA C1 320	3	5.18	-1.00	0.42	0.73	0.14	101	1.25	1.53
PA C2 660	1.72	4.00	-1.00	-0.36	-0.04	0.34	102	0.6	1.22

Table 2: Table with the results of the volumetric strain (ϵ), chemical index of alteration (CIA) and open system mass fraction transport (τ) calculations.

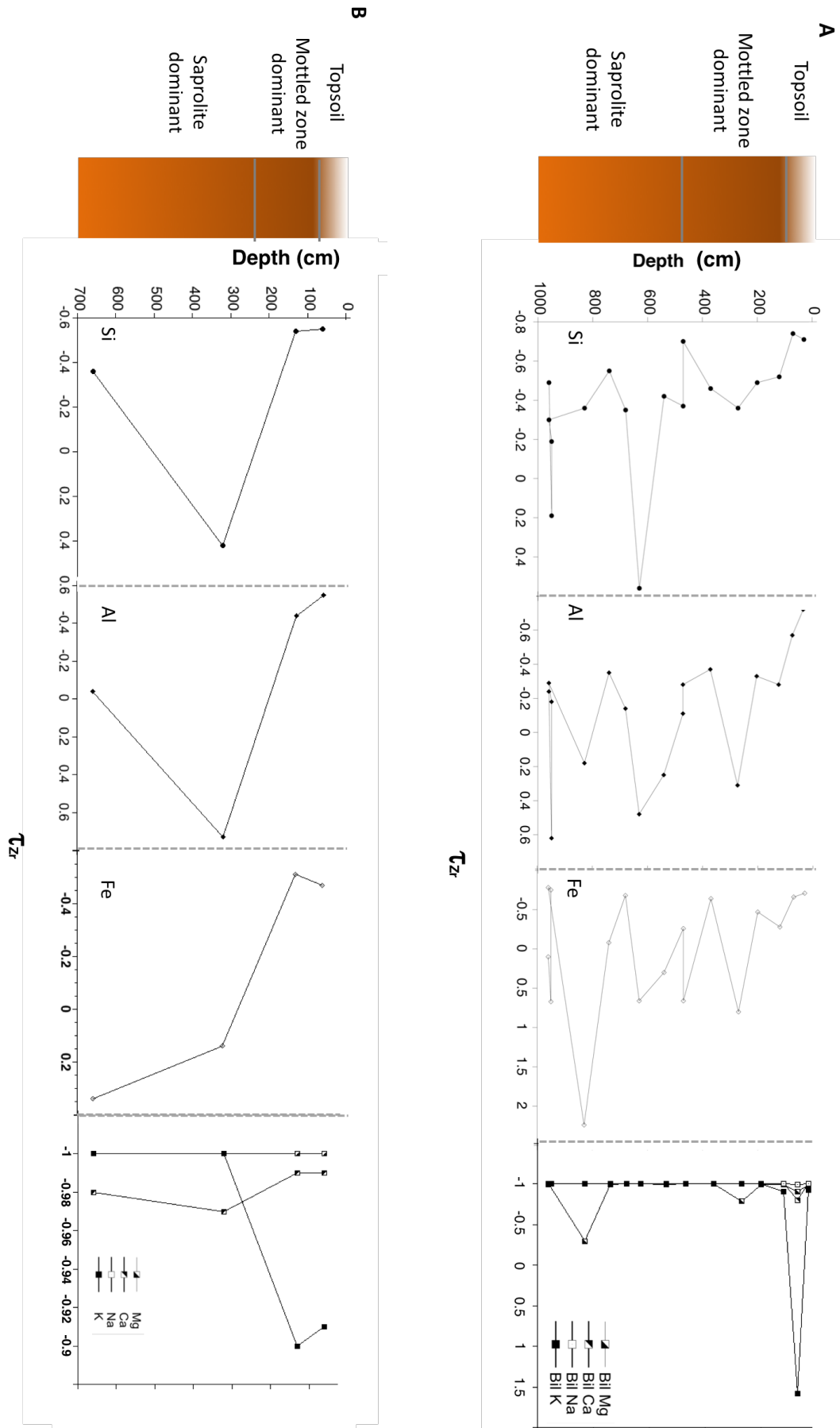


Fig. 4: Mass fraction transport function (τ) of major elements as a function of depth in the Mananthavady profile (A) and Payoddu profile (B).

Chemical index of alteration (CIA) is calculated from the Al_2O_3 , CaO , Na_2O and K_2O content of samples (see Nesbitt and Young, 1982 for further information) in both profiles (Table 2). Except MA B70, all are significantly weathered, having values very close to the ideal kaolinite (CIA around 100). However, mass balance calculations show that major elements can be preferentially leached/accumulated depending on the zone of the studied profiles.

This can be interpreted as the influence of the primary rock heterogeneity as well as can be attributed to the influence of several weathering fronts that could have only affected the rocks parts the most favorable to fluid circulation. The lack of correlation among the trends observed for different chemical elements suggests that the observed variations cannot be solely explained by a heterogeneous primary distribution of zirconium, the reference immobile element.

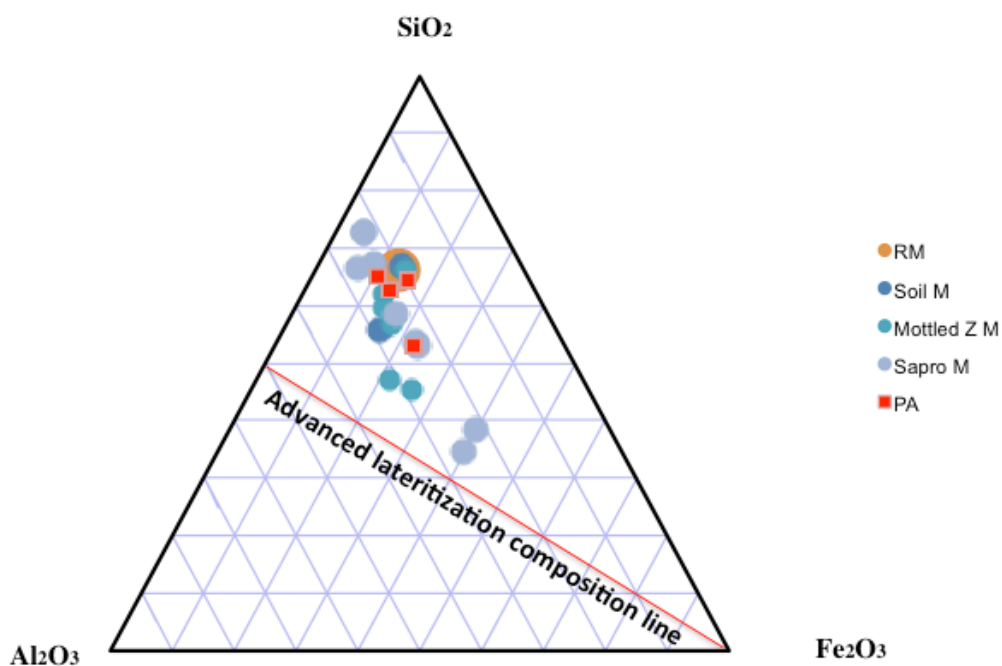


Fig. 5: Ternary Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 diagrams for different parts of the regoliths of Mananthavady and Payoddu. The advanced lateritization composition line (only kaolinite and iron oxides as main component of the soil) is indicated. With: RM: parent rock; Soil M: Mananthavady soil samples; Mottled Z M: samples of the Mottled zone of the Mananthavady profile; Sapro M: Mananthavady saprolite samples and PA: samples of Payoddu

The variation of weathering intensity between the samples is confirmed by reporting the chemical compositions on a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ternary diagram (Figure 5). This approach highlights three points: 1) soil samples can be divided in two groups, one, with samples located near the parent rock composition and the other located near the “advanced lateritization composition line” (i.e. samples composed by only kaolinite and iron oxides); 2) the various group of samples (soil, mottled zone, saprolite and Payoddu) do not define a single chemical evolution trend; 3) the Payoddu samples are all regrouped around the parent rock composition except PA C2 660. In Mananthavady, some domains of the regolith appear to be more weathered than others although these variations do not display a simple relation with the soil structural horizons observed on the field. The non-negligible percentage of primary quartz in each sample can explain their important SiO_2 content (SI2).

As a complementary test, WIS calculations (Meunier et al., 2013) have been performed (SI3 B, C and D). However, the WIS data hardly discriminate chemical weathering stages because of the strong lixiviation of monovalent and divalent cations. In addition, the higher concentrations in monovalent and divalent cations observed in three Mananthavady samples could also result from the heterogeneity of the primary Archean gneiss.

5.1.2.2 Distribution and mobility of radioactive elements

The EPR dating methodology is based on the assessment of radiation dose rate for each sample. The dose rate depends on the natural radioactivity resulting from the ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th decay chains and ^{40}K . A particular attention must be paid to the evolution of the concentration of these elements throughout the profile and to their spatial distribution (spread within the matrix *vs* concentrated in radioactive minerals). Indeed, the contribution to the clay matrix irradiation of radioactive elements contained in minerals with larger grain size can be limited by the relatively short mean free path of alpha particles (typically around 20 μm in silicates).

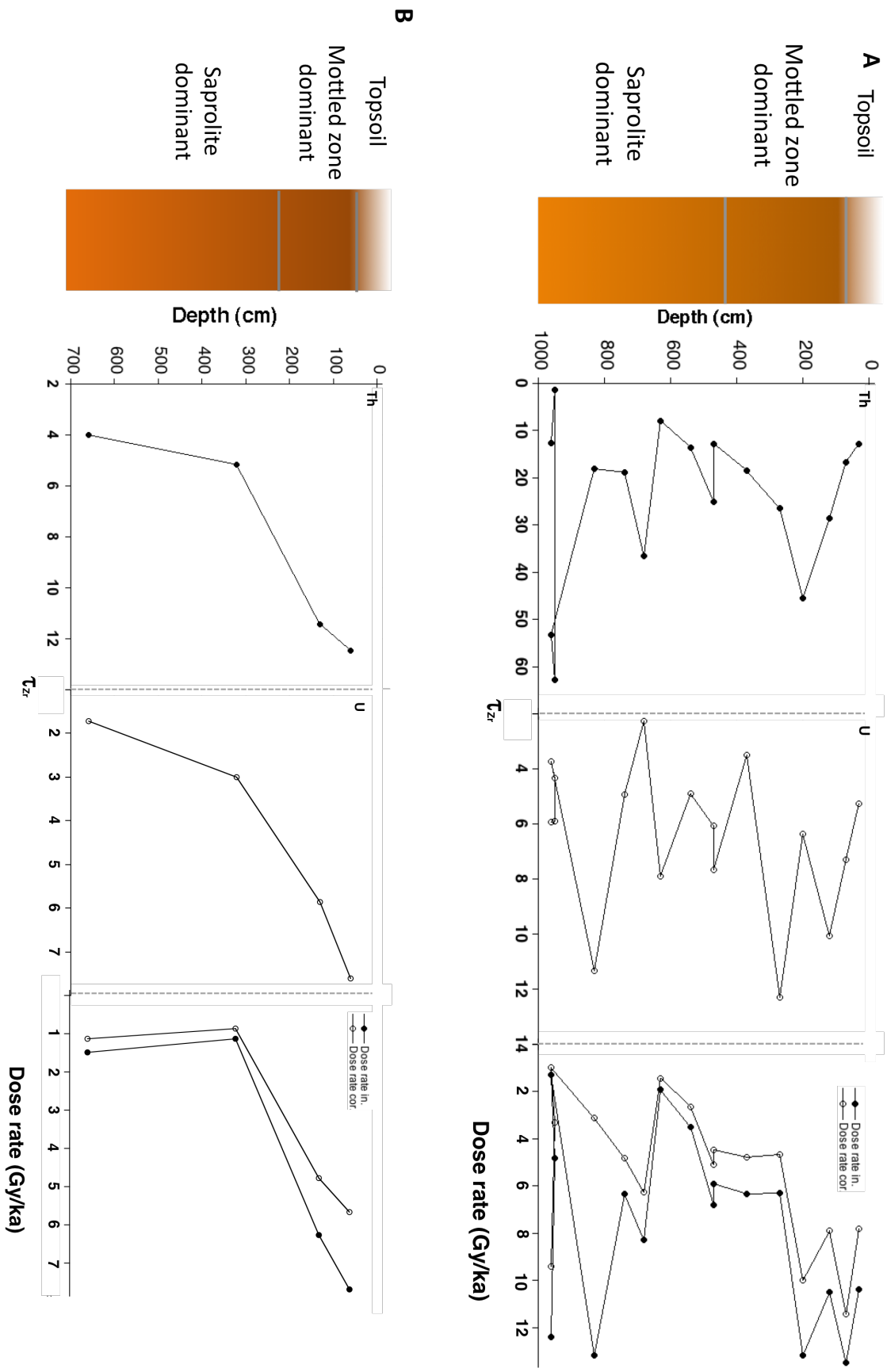


Fig. 6: Plot of the evolution of the U, Th mass fraction transport function (τ) with depth in the Mananthavady profile (A) and the Payoddu profile (B) compared with the evolution of the sample dose rates (cf 5.2.4 part). With in: initial and corr: corrected.

The chemical compositions (Table 3) show that both Uranium (U) and Thorium (Th) accumulate from the parent rock (around <0.03 ppm for U and 0.12 ppm for Th) to the top of the profile (1.5 ppm for U, 7.07 ppm for Th in Mananthavady and 1.32 ppm for U, 4.46 ppm for Th in Payoddu). It is commonly considered that Th is an immobile element due to the very low solubility of thorianite (ThO₂) (Langmuir & Herman, 1980). In contrast, oxidized U species usually display a higher mobility in supergene environments (Langmuir, 1978). The U accumulation in the investigated profiles can be linked to the presence of resistant U-bearing minerals, such as zircon, or to a mobility limited by adsorption on finely divided clays and oxide minerals.

Mass balance calculations based on zirconium (Figure 6 A, B), indicate that the accumulation of U and Th does not follow any regular trend from the saprolite to the topsoil in Mananthavady. The lack of correlation between Zr and Th, with possible preferential accumulation/leaching zone within this profile, could be partially explained by the impact of the complexity and heterogeneity of the gneissic parent rock on the Th mass balance calculations. However, the U accumulation could also be explained by the fact that U is mainly adsorbed on the matrix minerals (see below) and not located in weathering-resistant minerals. In Payoddu, there is a clear increase of U and Th concentrations toward the surface of the profile. Note that the similar evolution of U and Th concentrations within each profile is confirmed by the mass balance calculations based on Th, which indicates a low variability of U compared to the Th content in all profile (SI3 A).

To estimate the proportion of U content in U-bearing minerals or spread in the matrix, induced fission track mapping has been performed on 5 samples of Mananthavady (B 70, BCc 540, C 1680, C3 830 and C1 960) and on 3 samples of Payoddu (B60, BC1g 130 and C2 660). This methodology allows determination of the spatial distribution of uranium at the micrometer scale, despite the relatively low concentration of this element (around 1 ppm and below). Each of these samples is representative of one of the types of petrographic organization described in the 5.1.1 part. In addition, a topsoil sample of the Mananthavady profile (B 60) was added to the series.

The distribution of fission tracks is similar for 6 of the 8 samples (see table SI 6). The fission tracks (SI 4) are (i) spread homogeneously or (ii) clustered around some hot spots

displaying between 10 and 150 tracks, reflecting the distribution of U between the clay matrix and U-bearing minerals (see the figure legend from SI 5). The rare U hot spots observed in each thin section (excluding PA C2 660) correspond to local concentration of 3.41 to 685 ppm of uranium, with an average of 262 ppm. As they represent at most 0.174% of the counted areas, this means that less than 10% of total U is trapped in U-bearing minerals (SI 6). The lateritic matrix contains between 0.134 to 1.11 ppm U with an average value of 0.39 ppm U. This represents more than 90% of the total U, due to its important relative area compared to the rare U-bearing minerals. In the MA C1 960 sample (kaolinite pouch), fission track analysis indicates that 24.2% of total U is concentrated in U-bearing minerals. Those observations confirm the hypothesis that U is mainly spread inside the lateritic matrix of the samples for both soil profiles. This element is likely immobile in present-day conditions, adsorbed on small oxide and phyllosilicate surfaces. According to the similar mass balance results (i.e. no regular accumulation) and to the difficulty to detect Th-bearing phases in our samples, it is assumed that Th is also homogeneously distributed inside the matrix. These data allow a first correction of the dose rate. For the uranium rich minerals with large grain size, the alpha contribution is not considered because it only affects a thin rim around their surface and not the bulk kaolinite sample. For the matrix, the whole U and Th dose rates are considered.

Another correction of dose rate can be considered. It is related to the aperture of decay chains. Losses of radioactive daughter elements are commonly observed in regolith open systems (Dequincey et al., 2001; Balan et al., 2005; Chabaux et al., 2011). Radon (Rn), a mobile noble gas with an important capacity of diffusion, and radium, that can form water-soluble complexes, are often described as common sources of disequilibrium of the U and Th decay chains (Ozkowski et al., 2000 and references therein). Rn loss intensity varies with bedrock, soil moisture, soil type and mineralogy (Benke et al., 1999; Ozkowski et al., 2000 and references therein; Sakoda et al., 2011). The actual impact of these losses on the dose rate is difficult to assess but a total opening of the system with subsequent total leaching of Rn is unlikely. In some rare humid soils, clay-rich soils and/or soils developed on gneissic rocks, Rn loss up to 40% has been reported (Sakoda et al., 2011). However, according to these authors, Rn loss can be as low as 3% in a compact indurated laterite. In absence of data about Rn concentrations, the hypothesis of a partial opening of the system due to a radon loss was assumed at the maximum value of 40% of Rn loss for both U and Th decay chains. This assumption allowed a second correction of the dose rate which maximized the value of the age.

Name	Horizon type	Disorder family	RID intensity (AU)	Paleodose (kGy)	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	Dose rate (kGy/ka)	Dose rate corrected(kGy/ka)	Age (Ma)
MA A 30	A	F4	1.744	20.299	1.5	7.07	0.12	0.0104	0.007805	2.60 _{+/-2.72}
<u>MA B 70</u>	B	F4	3.4920	40.698	1.57	7.26	3.38	0.0135	0.01142	3.56 _{+/-1.47}
<u>MA Bca 120</u>	BC	F4	2.72	23.564	1.36	7.82	0.084	0.0105	0.00789	2.99 _{+/-1.14}
<u>MA Bca 200</u>	BC	F3	2.14	35.597	0.95	12.84	<LD	0.0132	0.01000	3.56 _{+/-1.31}
<u>MA BCb 270</u>	BC1	F4	2.136	46.067	0.95	4.22	<LD	0.00629	0.00468	9.83 _{+/-3.74}
MA C1 370	C1	F1	0.3277	4.076	0.6	5.62	<LD	0.00636	0.00478	0.85 _{+/-0.89}
MA C3 470	C3	F2	0.4744	4.7719	1.02	3.51	<LD	0.00593	0.00448	1.07 _{+/-1.12}
MA BCb 470	BC1	F1	0.366	4.56	0.72	5.71	<LD	0.0068	0.00510	0.89 _{+/-0.94}
<u>MA BCc 540</u>	BC2	F4'	0.173	5.31	0.48	2.56	<LD	0.00352	0.00265	2.00 _{+/-0.76}
MA C2BC2 630	C2	F5	0.484	5.894	0.4	0.87	<LD	0.00192	0.00144	4.08 _{+/-4.28}
<u>MA C1 680</u>	C1	F1	0.3845	7.8453	0.36	8.89	<LD	0.00827	0.00627	1.25 _{+/-0.47}
<u>MA C2BC2 740</u>	C2	F4'	1.83	44.156	0.72	5.19	<LD	0.00636	0.00483	9.135 _{+/-3.46}
<u>MA C3 830</u>	C3	F2	0.282	3.008	0.72	2.38	<LD	0.0132	0.00310	0.97 _{+/-0.37}
<u>MA C2d 950</u>	C2d	F5	0.63	8.613	0.36	0.26	<LD	0.0013	0.00098	8.82 _{+/-3.41}
MA C1 960	C1	F4'	1.548	30.197	0.75	3.16	<LD	0.00482	0.00332	9.1 _{+/-9.53}
MA C3C2 960	C2C3	F1	0.1746	2.159	0.54	13.33	<LD	0.0124	0.00943	0.229 _{+/-0.24}
<u>PA B60</u>	B	F2p	3.167	42.536	1.32	4.46	0.08	0.00769	0.00567	7.49 _{+/-2.84}
<u>PA BC1g 130</u>	BCg	F1p	2.49	20.178	1	3.9	0.09	0.00627	0.00478	4.22 _{+/-1.6}
<u>PA C1 320</u>	C1	F3p	2.549	30.221	0.2	0.65	0	0.00113	0.000858	38.06 _{+/-14.46}
<u>PA C2 660</u>	C2	F4p	2.83	46.622	0.24	0.94	0	0.001487	0.001144	40.73 _{+/-15.47}
Archean Gneiss	/	/	/	/	<L.D.	0.12	0.19	/	/	/

Table 3: Summary of dating results. The artificially irradiated samples names are reported in underline and italic.

5.2 Identification of kaolinite generations and EPR dating

5.2.1 Structural disorder of kaolinites

The production rate of radiation induced defects (RID) in kaolinite has been shown to depend on its degree of structural disorder (Allard et al., 1994, Allard et Muller, 1998). Accordingly, the structural order of kaolinite samples can be used to define groups of samples which are expected to display a similar behavior under ionizing radiations. Among various techniques, structural order parameters can be obtained from the EPR signal of structural iron (Gaite et al., 1997; Allard et Muller, 1998) or from the Mid-infrared spectrum of OH stretching modes (Farmer, 1974; Russel and Fraser, 1994; Lucas et al., 1996; Gaite et al., 1997; Balan et al., 2007)

EPR of structural trivalent iron, i.e. substituting for Al³⁺ in the kaolinite structure, is a sensitive method to distinguish kaolinite families based on their crystalline disorder. The corresponding spectrum mostly occurs around g=4.3, i.e. at low magnetic field (Fig. 7A and 8).

Two superimposed structural iron spectra are observed in this area: 1) the $\text{Fe}^{3+}_{(I)}$ isotropic spectrum, characterized by a signal near $g = 4.19$; 2) the $\text{Fe}^{3+}_{(II)}$ spectrum, characterized by signals at $g = 8.62$, 4.71 and 3.69 (Balan et al., 1999; Balan et al., 2000, 2007). The relative intensity of these two spectra can be used as a proxy for kaolinite structural disorder: the more intense the $\text{Fe}^{3+}_{(I)}$ signal, the higher the kaolinite local structural disorder. The $\text{Fe}^{3+}_{(II)}$ signals, in turn, characterize well-ordered structure. In the infrared spectra, the variations of band shape and intensity related to OH-stretching modes (3600 to 3750 cm^{-1}) in the mid-infrared (MIR) region can also be used to further characterize the kaolinite families identified using EPR spectroscopy. Well-ordered kaolinites present well-defined 3668 cm^{-1} and 3652 cm^{-1} bands on FTIR spectra.

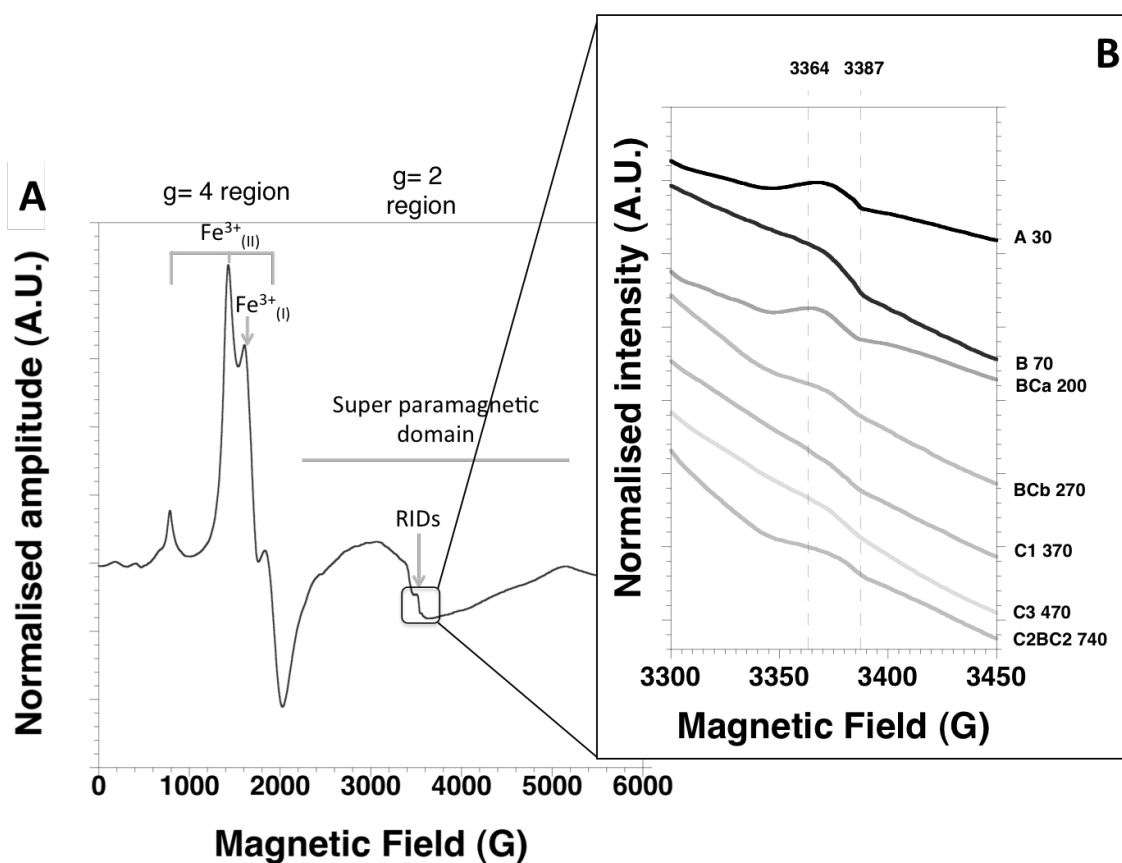


Fig. 7 : Mananthavady kaolinite EPR spectra at 110K and enlarged view of the $g=2$ zone for the main samples families. The natural samples RID signals have a very low intensity.

In Mananthavady, the 16 purified samples can be categorized in 5 groups with similar EPR and IR spectra (Fig. 8), referred to as “kaolinite disorder families” (SI 7 and 8). The

distinction between families is less straightforward using FTIR spectra than EPR spectra (Figure 8a A, B). The first (F1), represented by the MA C1 680 sample, is characterized by an EPR spectrum dominated by the $\text{Fe}^{3+}_{(\text{II})}$ signal and well-defined MIR stretching bands, with apparent amplitude of the 3668 cm^{-1} band higher than that of the 3652 cm^{-1} band. These spectra are characteristic of well-crystallized kaolinites. The last family (F5), represented by the MA C2d 950 sample, is on the contrary characterized by a high intensity of the $\text{Fe}^{3+}_{(\text{I})}$ signal that strongly modifies the EPR spectrum shape. It is also characterized by broad IR bands at 3668 and 3652 cm^{-1} . These observations are characteristic of disordered kaolinites. The three other families display intermediate characteristics between these two end-members, as attested by their EPR and FTIR spectra (Fig. 8).

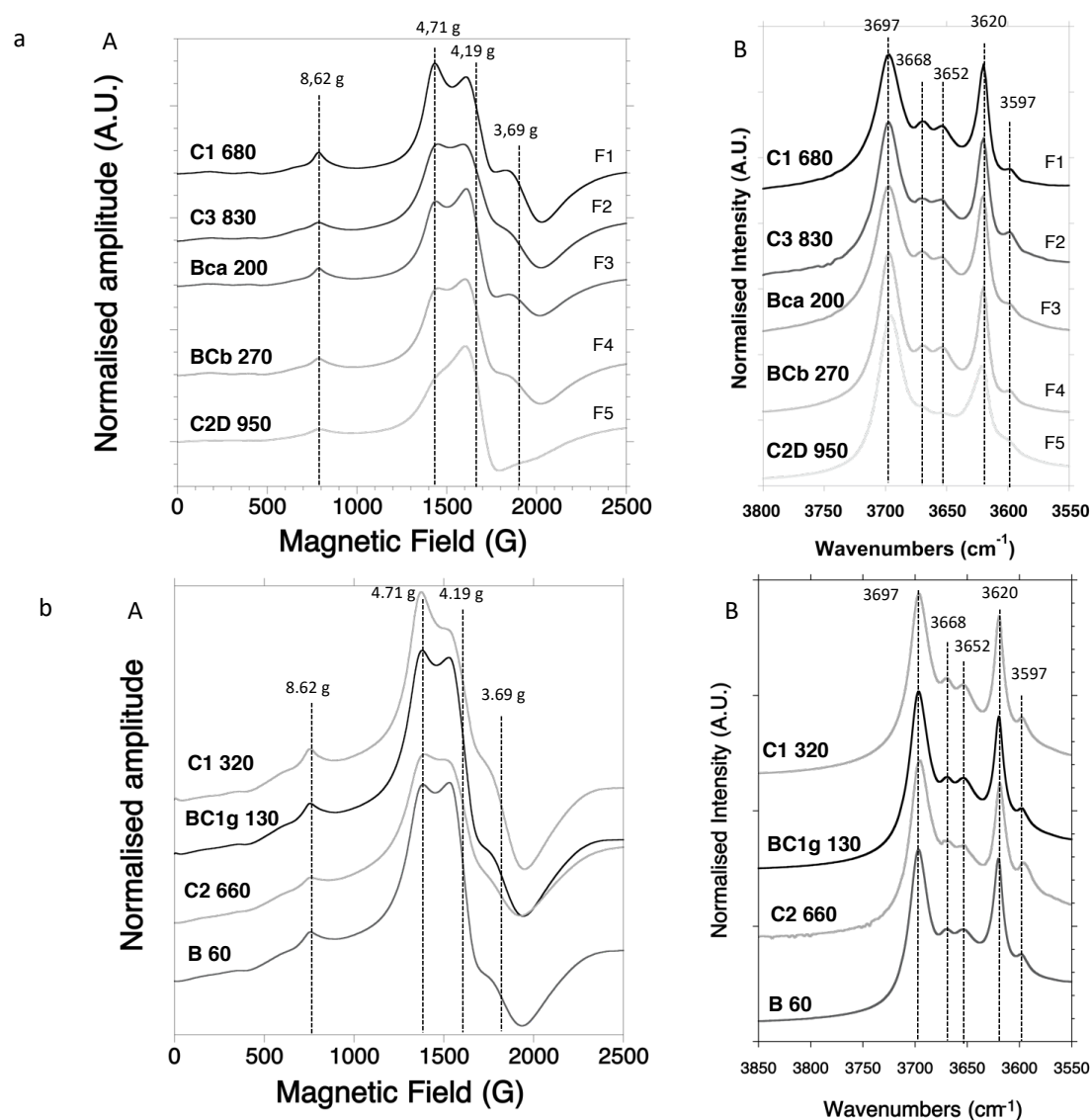


Fig. 8 Enlarged view of the EPR $g = 4$ zone (A) and of the IR OH-stretching (B) zone of characteristic samples from each structural disorder family. a: Samples from the Mananthavady profile (F1, F2, F3, F4 and F5). F1 displays the highest structural order and F5 is highly disordered. b: The 4 Payoddu samples.

The 4 Payoddu purified samples (Fig. 8b A and B) display EPR and MIR spectra in the OH-stretching region characterizing different structural kaolinite order. The PA C1 320 sample is similar to the F1 family of Mananthavady with spectra of well-ordered kaolinites whereas, the PA B60 sample displays EPR and IR spectrum characteristic of more disordered kaolinites, but still more ordered than the F4 and F5 kaolinites previously described. The other studied samples are transition steps between these two end-members. Note that kaolinites from Payoddu are relatively well ordered.

The kaolinite disorder families are not correlated to sampling depth in both laterite profiles (Table 3) but likely correspond to local variations of prevailing physico-chemical conditions and/or to a complex weathering history.

5.2.2 EPR spectra of radiation-induced defects in the Mananthavady and Payoddu kaolinites

In addition to the structural iron with a signal around $g = 4.3$, the EPR spectra of kaolinite samples (Fig. 7a), exhibit a paramagnetic signal around $g = 2$ assigned to radiation induced defects (RID). This signal is superimposed to a broad signal due to remaining superparamagnetic iron-rich phases or domains. Indeed, several vermicular kaolinite layers partially pseudomorphosed by iron oxides can be observed in the samples (SI 9) and could have been partially protected from the selective dissolution (CDB) procedure. The RID signal is anisotropic and usually displays two components at $g_{//} = 2.049$ and $g_{\perp} = 2.007$, corresponding to the dominant A-center signal (Clozel et al., 1994). The signal of Mananthavady samples is unusual (Fig. 7b). Only a weak signal at the g_{\perp} position is visible (Fig. 7, Fig. 9). The $g_{//}$ component is not apparent on the EPR spectra of these samples and only appears when increased because of artificial irradiation (from 0 to 2342 kGy). The growth of the signal as a function of radiation dose (Fig. 9) confirms that the weak g_{\perp} signal corresponds to a kaolinite RID signal. Its low intensity indicates a low concentration of A-type RIDs in the investigated kaolinite purified samples. This can be due to young ages of these minerals and/or to low natural radiation dose rates.

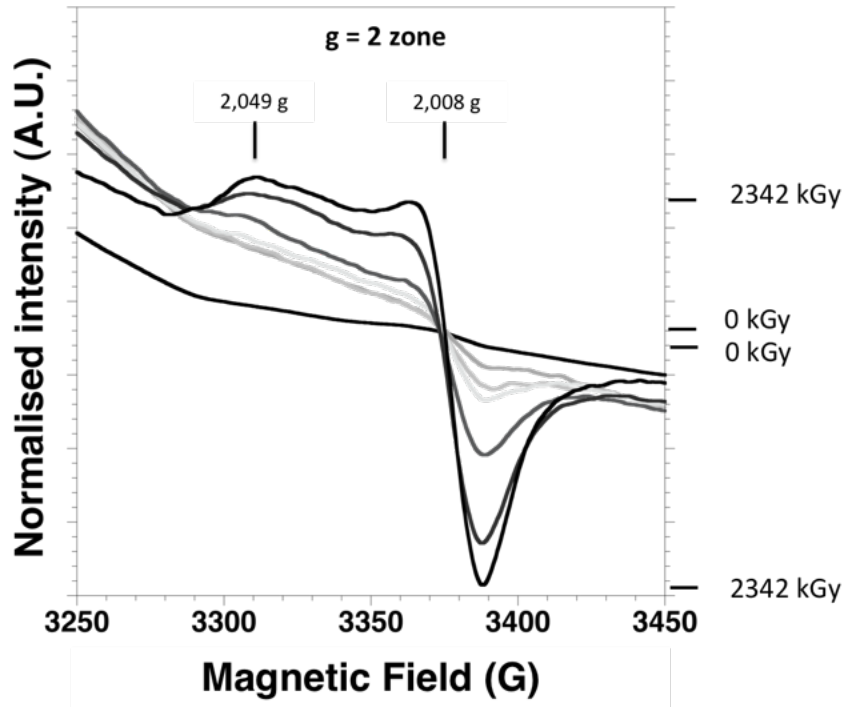


Fig. 9: Evolution of the RID signal (recorded at 110K) of a purified sample as a function of experimental irradiation dose

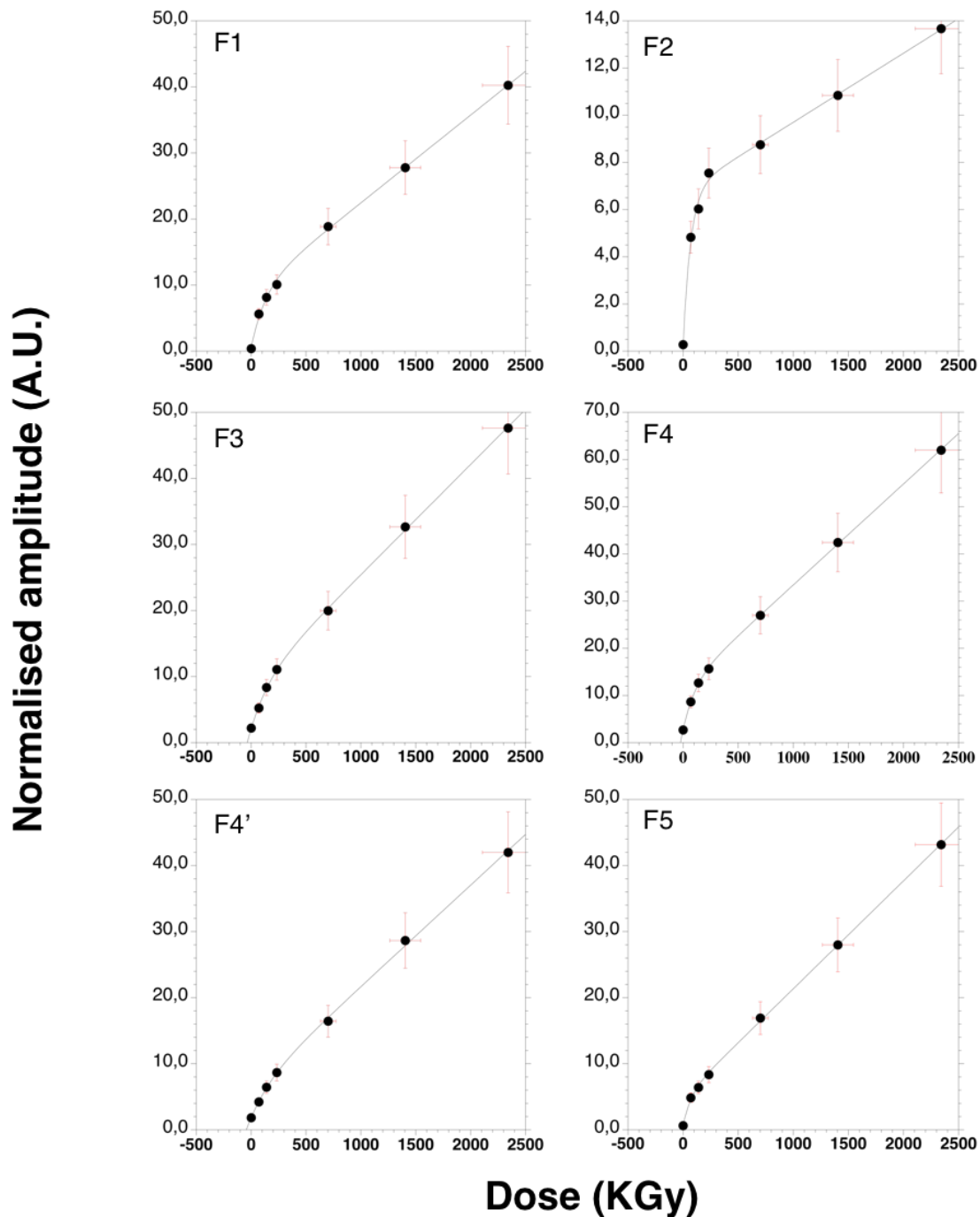
5.2.3 Determination of paleodoses

The relation between the concentration of RID (derived from the intensity of the corresponding signal) and the paleodose, i.e. the radiation dose experienced by kaolinities since their formation, was determined using artificial irradiation experiments and by fitting the dosimetry curves by a simple exponential function (Allard et al., 1994; Allard and Muller, 1998; Balan et al., 2005). In some cases, a linear component was added to the exponential function (Duval, 2012), leading to the following general equation:

$$I = I_{\infty} \times (1 - e^{-\mu(D+P)}) + Fl \times (D + P) \quad (4)$$

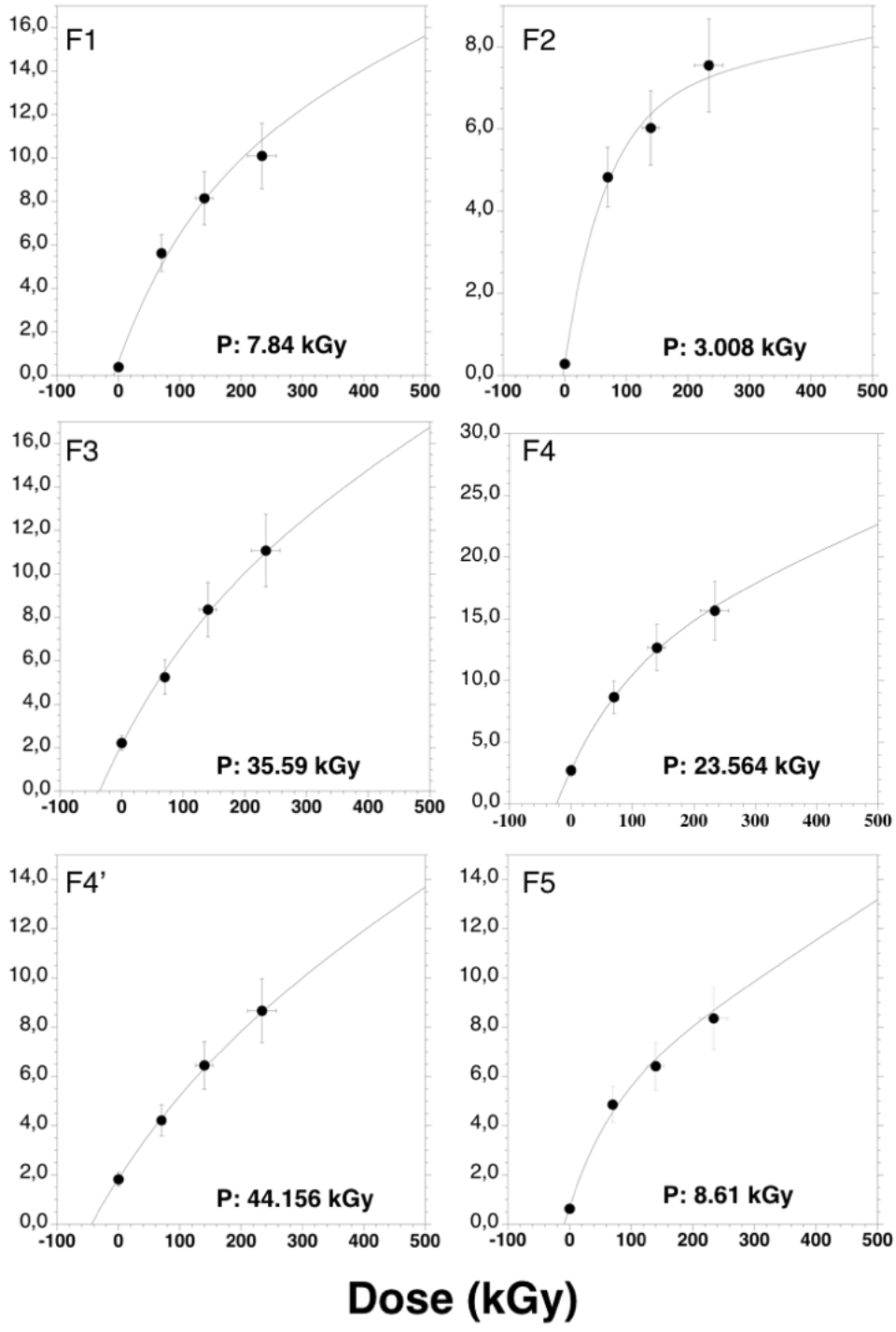
where I is the RID's concentration, I_{∞} is the RID's concentration at saturation, μ is an efficiency factor, P is the natural paleodose, D is the artificial dose rate, and Fl is a linear factor explained in Duval (2012). For this study, ten purified samples (Table 3) were artificially irradiated in Mananthavady as well as all the Payoddu purified samples. All the parameters obtained from the modeling of dosimetry curves are presented in the SI 10.

Fig. 10: A: Selection of the most representative dosimetry curve of each kaolinite disorder family for the Mananthavady samples, B: Enlarged view of the low-dose part of the Mananthavady dosimetry curves, C: Selection of the most representative dosimetry curve of each kaolinite disorder family for the Payoddu samples, D: Enlarged view of the low-dose part of the Payoddu dosimetry curves. The sample representing the F1 family is C1 680, it is C3 830 for the F2 family, BCa 200 is for the F3 family, BCa 120 for the F4 family, C2BC2 740 for the F4' family, C2d 950 for the F5 family, BC1g 130 for the F1p family, B 60 for the F2p family, C1 320 for the F3p family, C2 660 for the F4p family.

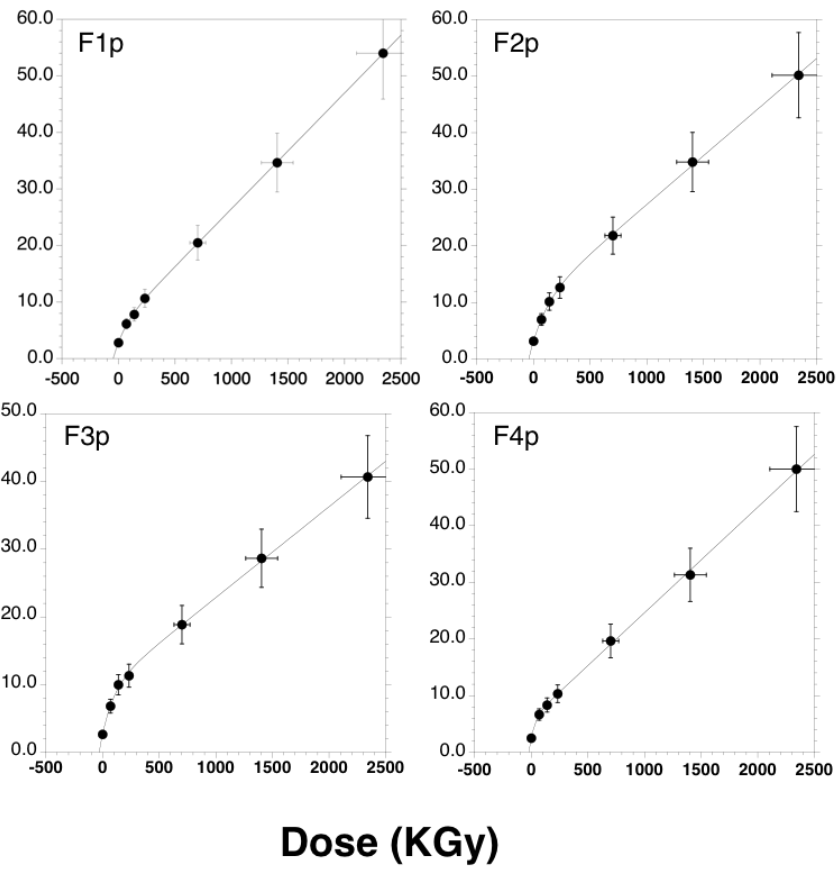


B

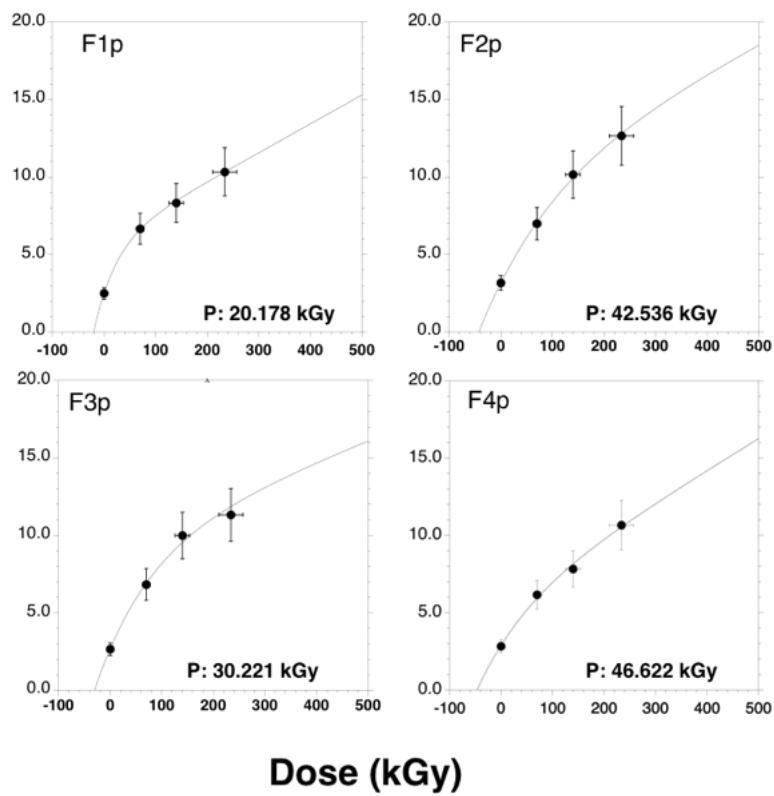
Normalised amplitude (A.U.)



C
Normalised amplitude (A.U.)



D
Normalised amplitude (A.U.)



Selected dosimetry curves and an enlarged view of low-dose parts are presented in the Fig. 10a,b for each Mananthavady kaolinite family and Fig. 10c,d for the 4 Payoddu samples. It reveals that the F4 family should be divided in two subfamilies named F4 and F4' one (Fig. 10a, 10b and Table 3), with different dosimetry curves. Based on the link between crystalline order and dosimetry parameters (Allard et al., 1994), the fitting parameters of a sample representative of each Mananthavady kaolinite family have been used to estimate the paleodoses of unirradiated members of the same family. These extrapolated paleodoses can however only be considered as an estimation. They will indicate a wide period of formation of the kaolinite contained within the samples *a contrario* to the ones artificially irradiated that will provide a precise age of the dated kaolinite. The obtained paleodoses span over one order of magnitude, from 2.15 to 46.622 kGy (Table 3). The relative uncertainty on paleodoses is estimated at 36% due to the combined errors on RIDs concentrations and curve fitting. Note that the relative uncertainties on paleodoses for the unirradiated samples are larger (see Table 3 and SI 11 for further information). As a result, two samples, the MA A 30 and MA C1 960 samples, with relatively high paleodoses and very large error bars were not considered further in this study.

5.2.4 Dose rate determination

The paleodoses recorded by natural kaolinites result from the additive contribution of α , β and γ emissions of the natural radioactive decay chains (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) and of ^{40}K . The corresponding dose rate values have been calculated using relation between dose rates and concentration of radioactive isotopes provided by Adamiec and Aitken (1998) for closed systems at the secular equilibrium. The dose rate arising from cosmic rays has been considered negligible. The concentration of radioactive elements in the samples are low compared to other studied lateritic regoliths (see e.g. Dequincey et al., 2002; Balan et al., 2005): U ranges from 0.2 to 1.57 ppm, Th from 0.26 to 13.33 ppm and K is only detectable in top profile samples with contents from 0.08 to 3.38 % (Table 3). The corresponding uncorrected dose rates vary over one order of magnitude, from 1.13 to 13.5 Gy/ka (Table 3), with a calculated uncertainty varying between 6 and 12% (see the SARM error analysis data on its website). Uncorrected ages of the samples can be obtained from these values (SI 6). Adamiec and Aitken (1998) also

proposed values of dose rate in case of 100% radon escape. As discussed above, a partial radon loss of 40% has been considered in this study. This assumption will correspondingly lower the dose rate due to U- and Th-decay chains. The corrected dose rate was calculated by using the secular equilibrium dose rate values for 60% of U and Th concentration and of the dose rates with total radon escape for 40% of the U and Th.

In addition, the alpha contribution to the dose rate of U-bearing minerals with large grain size is reduced, due to their limited mean free path in silicates ($\sim 20\mu\text{m}$). As explained above, the mapping of fission tracks shows that less than 10% of the U is present inside U-bearing minerals and more than 90% is spread in the matrix (except sample MA C1 960). Accordingly, the alpha contribution to the U dose rate has been simply lowered by 10% for all samples, except MA C1960. Because it has been assumed that Th is homogeneously distributed, no correction has been applied for this element. The corrected dose rates range between 0.8 to 11.42 Gy/ka (Table 3, Fig. 6, Fig. 11).

At last, the relative enrichment in U and Th relative to other more mobile elements could have caused a progressive increase of the dose rate through geological time, particularly for the mottled zone and the soil. However, this phenomenon is particularly difficult to assess for old kaolinite populations (several millions of years) as all available accumulation models were calibrated for time scales of less than 1 Ma (Dequincey et al., 2002). For younger kaolinite populations, it is expected to have a limited influence on the dose rate, assuming that U and Th enrichments are relatively slow processes. As a consequence, it has not been considered in the present study.

5.2.5 Kaolinites Ages

The isochronal relation between the dose rate and the paleodose is linear (Fig. 11). Calculated kaolinite ages vary between 0.229 to 40.73 Ma (Table 3). They are organized into 4 groups with ages around 39 Ma (2 samples), 9 Ma (4 samples), 3.5 Ma (4 samples) and 1 Ma (7 samples). Because of its large paleodose error, the MA C2BC2 630 sample cannot be precisely connected to any of the age groups and has not been considered for the data interpretation. The MA BCc 540 sample has a quite narrow uncertainty but, still could not be included in the 1 or the 3.5 Ma group.

Due to the correction with maximal radon loss, these ages can be considered as maximal ages. However, uncorrected ages (i.e. with no radon loss, see SI 6) still occur within the uncertainty range of the corrected ages, forming the same age groups. Only the corrected ages are considered in the following discussion.

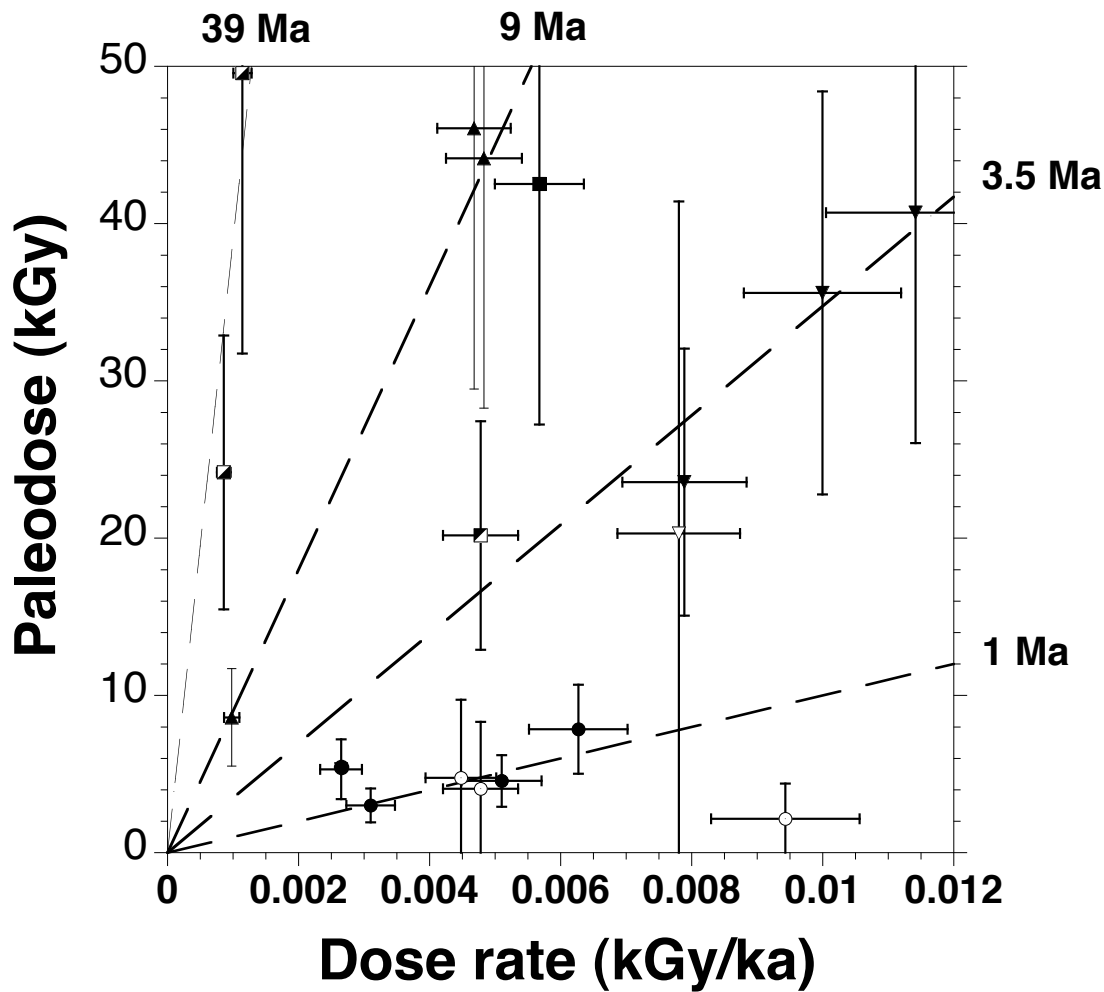


Fig. 11: Relation between the paleodose and dose rate of the Mananthavady and Payoddu samples. Four age groups can be observed around isochrons: one with almost contemporaneous samples (1 Ma), one with young samples (3.5 Ma), older samples (9Ma) and one oldest group (39 Ma). The Mananthavady data are represented as circles, in black, for samples artificially irradiated and in white for those that corresponds to extrapolated dosimetry parameters. The samples from Payoddu are represented with squares (all of them have been irradiated). Their filling patterns correspond to their age group.

6. Discussion:

6.1 Kaolinite ages and evolution of lateritic profiles

Kaolinite is the main weathering silicate formed during the development of lateritic regolith. Several authors have described the evolution of kaolinite crystal chemistry along a lateritic profile, highlighting the coexistence of various generations of kaolinites within the same profile (e.g., Lucas et al., 1986; Muller et al. 1995; Girard et al., 2002; Nahon, 2003; Balan et al., 2005). The occurrence of generations of other secondary minerals within a single weathering profile has also been reported for Mn oxides (Vasconcelos, 1999; Beauvais et al., 2008; Bonnet et al., 2016) and iron oxides (e.g. Allard et al., 2018). These generations are currently interpreted as a clue of an episodic evolution of the weathering profile, with the formation of a large amount of secondary minerals coinciding with short weathering pulse induced by optimum climatic conditions (Vasconcelos, 1999; Retallack, 2010; Bonnet et al., 2016). These minerals will replace or hide the ones resulting from the less intense continuous weathering that prevail on continental surfaces.

In the present study, kaolinite is present in all the samples, displaying various degrees of crystalline disorder and ages. This confirms the existence of several generations of kaolinites within both Indian lateritic profiles. However, the distribution of kaolinite ages does not follow a regular trend with the sampling depth, differing from that reported for Brazilian laterites (Balan et al. 2005). Older kaolinites are found at the bottom of both profiles but the younger kaolinites are spread throughout the profiles, preventing trend with depth, particularly in Mananthavady (SI 12) samples. The 4 top-most samples in the Mananthavady profile display similar ages (i.e. around 3 Ma) whereas in Payoddu the top-most sample displays an age of 7.49 Ma. The younger kaolinites (i.e. the 1 Ma group) display similar lower structural disorder suggesting that they formed under similar geochemical conditions.

Two of the Payoddu samples have ages that can be regrouped with kaolinite age groups of the Mananthavady profile, confirming that both regoliths have experienced a similar history. Noteworthy, both profiles also display a structural continuity from the complex folded saprolite

to the topsoil: saprolite and soil horizons are particularly intricately (Fig. 2 A, B). This structural observation indicates that the observed ages cannot be interpreted as being related to the presence of several distinct paleosols within each profile. In addition, there is no succession of A, B, C horizon sequences in the profiles, as would be expected with several paleosols.

The lack of general correlation between kaolinite age and disorder (SI 12) suggests that the kaolinite crystal-chemistry most likely result from local physico-chemical conditions prevailing during their formation in soil microenvironments, consistently with the observation of Tardy (1993). As a matter of fact, the replacement of older kaolinites by younger ones through dissolution/recrystallization processes has been related to fluctuations of saturation degree of pore solutions with respect to kaolinite (Lucas et al., 1996 and references therein). These fluctuations can be linked to vertical/horizontal moving weathering fronts but also to the channeling of water flow within a soil profile. Thus, the locations of youngest samples may correspond to preferential undersaturated-fluid paths during high precipitation periods. These paths are favored by the local porosity and could be linked to the parent rock heterogeneity. They could have also evolved in length and width during the profile history explaining the preservation of several generations of kaolinites. This preservation of old kaolinites from the saprolite can only be explained by the fact that microenvironment fluids of old phyllosilicate populations should be at saturation with their local mineralogy, as explained in Tardy (1993), and are likely preserved from the influence of percolating undersaturated solutions. Within the Mananthavady saprolite, the oldest kaolinites occur in samples with the weakest relative accumulation of aluminum, suggesting that these domains have been less leached than the others. However, this hypothesis is not confirmed by the Payoddu data in which an old sample (38 Ma) is linked to a significant aluminum concentration.

The lack of young kaolinite in topsoils can be interpreted as arising from important erosion, which can be correlated with high precipitations in this area and the location of these laterite profiles on hill slopes. The Payoddu laterite profile, located at the base of a hillslope, is more eroded than the Mananthavady one. This profile also contains the oldest relics of kaolinite at 10m depth.

Overall, kaolinite dating shows that for the investigated lateritic profiles, there is no evidence of a simple vertical weathering history, the simplest model exhibiting the oldest samples at the top profiles and the youngest at their bottom. Instead, successive weathering

processes have affected specific area of a laterite profile whereas other parts were preserved. This study thus exemplifies that old soft tropical weathering surfaces can display renewed domains, modified by recent weathering pulses, as well as significantly older relictual zones.

6.2 Kaolinite ages as record of paleoclimatic variations

As discussed by Vasconcelos (1999), secondary minerals of laterites can be used to discriminate weathering pulses linked to specific climatic condition. Indeed, even if these minerals can form under continuous weathering, such pulse will cause the formation of large quantity of these minerals. The observation within a regolith of high amount of secondary minerals with a similar age is a clue for the identification of weathering pulses. In the present study, the four defined generations of kaolinite highlight the presence of at least four weathering events since the Eocene. The age variation within each family does not exceed 3 Ma. This characterizes short weathering pulses that have affected the Karnataka plateau. In this section, possible relations between age groups and climatic and geomorphologic events that occurred in the Southern Peninsular India since 40 Ma (Zoom of the last 15 Ma in Fig. 12) are discussed. The previously given ages are also compared with the evolution of the global continental drainage curve made by Tardy and Roquin (1992). As a rough approximation, global continental drainage peaks could correspond to most favorable periods of weathering.

The 39 Ma kaolinite age group (Table 3), observed in the Payoddu profile, is the oldest clue of past laterite development in the Karnataka plateau. This old age is very close to the transient Mid-Eocene Climatic Optimum (around 41 Ma), a temperature peak as defined from global oceanic temperature (Bohaty et al., 2009; Zachos et al., 2008). Concomitant continental and monsoon intensification, has been observed in the North West of China by Bosboom et al. (2014). A recent modeling study (Tada et al., 2016) also relates at this period the onset of the Tibetan Plateau uplift to a precipitation strengthening in India. Both events may have induced a weathering pulse on the Karnataka plateau. It is also important to consider that at this period, a large part of India was located within the equatorial belt, with more intense precipitation than evaporation (Kent and Muttoni, 2008). The significant precipitation of the equatorial belt and the local annual mean temperature of 27°C, estimated from Chatterjee et al. (2013), characterizing this part of India around this time period constituted favorable conditions for lateritic regolith development. The 39 Ma kaolinite group could thus result from regional south

Indian climate variations due to the combination of local geodynamic factors and Mid-Eocene Climatic Optimum event

Despite relatively high erosion rates (20 m.Ma^{-1} according to Mandal et al., 2015), old kaolinites can still be identified, which questions the constancy of erosion and the long term stability of the profile.

An important age gap is observed between 39 Ma and 9.83 Ma (the oldest sample of Mananthavady), attesting for the relictual nature of the oldest kaolinites. However, even if no weathering pulse was recorded within these profiles during this time range, several events occurred could have influenced the local weathering conditions such as the weathering pulse observed in the Ghats around 28 Ma by Bonnet et al. (2016). In addition, a recent study (Retallack et al., 2018) also shows that paleosols at the edge of Himalaya have recorded the action of modern South Asiatic monsoon around 20 Ma. These observations could fit with the inception of the Asian monsoon described by Chatterjee et al. (2013) at 23 Ma despite the fact that this hypothesis is still disputed (Ramstein et al., 1997; Hubert and Goldner, 2012; Licht et al., 2014; 2015). However, this event is not recorded in any of the studied profiles, but this may have been erased by the recrystallization of younger kaolinite generations.

The 9 Ma group coincides with an important local weathering event which has been also observed in the Western Ghats region by Bonnet et al. (2016), but can hardly be correlated with a worldwide event because of the decline of the global continental drainage during this period of time (Fig. 12). This indicates to a more local cause. Zhisheng et al. (2001) and Chatterjee et al. (2013) described the onset of the modern Indian monsoon system about 9-8 Ma ago, in relation with an abrupt increase of the Tibetan Plateau elevation (Molnar and al., 1993, Zisheng et al., 2001). Bonnet et al. (2016) correlated so this local weathering event with this onset. However, as described above, our knowledge about the Indian monsoon onset have been recently updated by Retallack et al. (2018). Despite this fact, as both kaolinite and Mn oxide generations (Bonnet et al., 2016) are correlated, it must indicate the action of a weathering pulse during this period, that is probably linked to a strengthening of monsoonal precipitation induced by the 9-8 Ma Tibetan Plateau uplift. Several authors (e.g. Ramkumar et al., 2016) also explain that the Western Ghats Escarpment reached their present height around this period of time (i.e. 10-8 Ma), which may have driven significant climatic variations.

One of the recorded kaolinite age subgroups of the Mananthavady profile is set around 3.5 Ma. This group might be related to the acceleration of the Himalaya exhumation and erosion (Clift et al. 2008) and to the closure of the Indonesian Gateway (i.e. end of the Miocene Indian Ocean Equatorial Jet, Gourelan et al., 2008)) where both the events took place around 3.5 Ma ago. The first event is currently linked to a monsoon strengthening, also observed by Zhisheng et al. (2001), which could have induced the formation of this kaolinite group. Bonnet et al. (2016) described a weathering pulse at 2.5 Ma that affected the secondary laterites of the coastal plains near to the Deccan plateau. Considering the EPR age uncertainties, these events, as well as the increase of the global continental drainage around this time period, could be related to the 3.5 Ma group of kaolinite from this study.

The 1 Ma kaolinites group (Fig. 12), only observed in Mananthavady, could be linked to the strengthening of the South Asian monsoon occurring between 1.44 to 0.34 Ma period, as inferred from the study of Chinese lake sediments (Singhvi and Krishnan, 2014, and ref. therein). Zhao et al. (2017) also noticed favorable conditions for kaolinite-rich laterite profile development between 1.2 and 1 Ma in southern China, which could confirm the existence of a south Asian weathering pulse at this time period. This could also be correlated with the rise of precipitation in southern India about 0.4 Ma ago, which is observed in the sediments and the pollens from the Southern Kerala Basin (Jayalakshmi et al., 2004). Despite the occurrence of global continental drainage (value around $39 \cdot 10^9 \text{ km}^3 \cdot \text{Ma}^{-1}$, according to Tardy and Roquin, 1992) during this period, close to the present days value, this 1 Ma age group could be, again, the result of local climatic forcing.

7. Conclusion:

The present study addresses the dating complexity of old, tropical weathering covers that host several generations of the same secondary mineral. Most of the ages of the Mananthavady and Payoddu lateritic kaolinites are quite younger than the majority of the dated Mn-oxides of Deccan plateau lateritic duricrusts (Bonnet et al., 2016). Because of the present study sampling and the kaolinite dissolution/recrystallization processes, only a minimal age estimate for these profiles can be given by the EPR dating: the Mananthavady profile is at least 9.83 Ma and the approximate age of Payoddu profile is at least 40.73 Ma.

The evolution of the studied regoliths from this study reveals short weathering pulses (around ca 3 Ma periods) rather than a continuous process of weathering as also noticed by other independent dating approaches implemented on different laterites (e.g. Vasconcelos et al., 1994; Retallack, 2010). Although, they cannot be interpreted as a proof of seasonality of rainfall, the identified weathering pulses are mostly correlated with the Asiatic monsoon evolution and strengthening. These pulses seem to be mainly caused by a subcontinental climatic forcing, rather than by global events.

This study shows the ability of EPR dating methodology to identify the main weathering periods that affected laterites. However, EPR dating has significant uncertainties compared to classical dating techniques, but no other dating technique can be applied so far on regolith where Mn oxides and well crystallized goethites are absent and ages are older than 1 Ma. In addition, this study showed a limiting test for the EPR dating methodology, with a set of concentrations around 1 ppm of U, 10 ppm of Th but non-negligible quantity of Fe oxides within the purified samples and an age of 0.2-1 Ma. Our data suggest that it may be very difficult to date kaolinites below these combined values.

Thus, the EPR dating of phyllosilicates offers the possibility of removing the existing scientific barrier (Bourman, 1993) towards a detailed understanding of complex weathering processes and evolution of major continental surfaces.

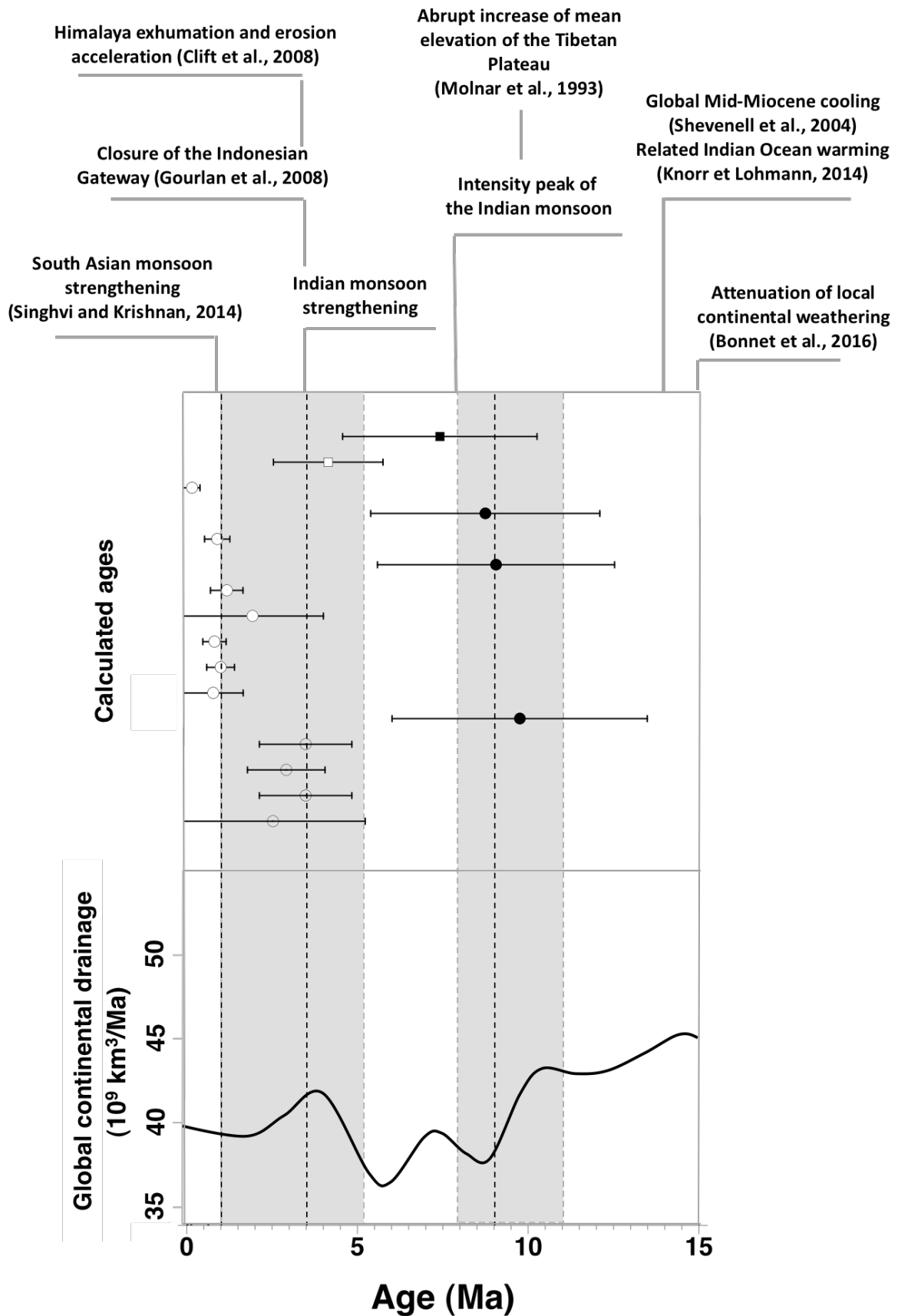


Fig. 12 : Comparison between global continental drainage (from Tard and Roquin, 1998) through the past 15 Ma and the age of the studied laterites. Major geodynamic and paleoclimatic regional events are listed as well as the weathering peak periods (in grey) described by Bonnet et al. (2016). The Mananthavady age families seems to be more correlated with the regional events that have affected the local climate than to the global climate and weathering evolution. The Payoddu samples are represented with squares and the Mananthavady ones with circles.

Acknowledgements:

The project benefited from funding from INSU/CNRS (Institut National des Sciences de l'Univers/ Centre National de la Recherche Scientifique) through the French program EC2CO (Ecosphère Continentale et Côtière). The authors want to thank the scientific team of the Aramis linear accelerator particles in Orsay (France), the XRD and spectroscopy platform of the IMPMC for the help and welcome. Particular thanks are also addressed to M. Tremblin, L. Stetten, P. Lepape and A. Fau for their help and fruitful discussions.

References:

- Adamiec, G., Aitken, M. (1998) Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*, **16 (2)**, 41-49.
- Allard, T., Muller, J.P., Dran, J.C., Ménager, M.T. (1994) Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites: alpha dosimetry with ion beam irradiation, *Physics and chemistry of minerals*, 85-96.
- Allard, T., Muller, J.P. (1998) Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface, *Applied Geochemistry*, **13 (6)**, 751-765.
- Allard, T., Balan, E., Calas, G., Fourdrin, C., Morichon, E., Sorieul, S. (2012) Radiation induced defects in clay minerals: A review, *Nuclear Instruments and methods in physics research*, 112-120.
- Allard, T., Gautheron, C., Riffel, S.B., Balan, E., Soares, B.F., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Morin G., Bueno, G.T., do Nascimento, N. (2018) Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia, *Chemical Geology*, **479**, 136-150.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E., Hall, P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic Kaolinite I, *Clay Minerals*, **10**, 247-255.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E., Hall, P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic Kaolinite II, *Clay Minerals*, **10**, 257-271.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (1999) Structural Fe³⁺ in natural kaolinites: new insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies, *Clays and Clay Minerals*, **47 (5)**, 605-616.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (2000) Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite, *Clay and Clay minerals*, **48 (4)**, 439-445.
- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T. & Calas, G. (2005) Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite, *Geochimica and Cosmochimica Acta.*, **69 (9)**, 2193-2204.
- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T. & Calas, G. (2007) Inheritance vs. Neof ormation of kaolinite during lateritic soil formation: a case study in the middle Amazon Basin, *Clays and Clay minerals*, **55 (3)**, 253-259.
- Beauvais, A., Ruffet, G., Hénocque, O., Colin, F. (2008) Chemical and physical erosion rhythms of the West African Cenozoic morphogenesis: The Ar-39(40) Ar dating of supergene K-Mn oxides. *Journal of Geophysical Research*, **118 (4)**, 04007.
- Benke, R.R., Kearfott, K.J. (2000) Accounting for ²²²Rn loss during oven drying for the immediate laboratory gamma-ray spectroscopy of collected soil samples. *Applied Radiation and Isotopes*, **52**, 271-287
- Bird, M.I., Longstaffe, F.J., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I., Kishida, A. (1993) An oxygen-isotope study of weathering in the Eastern Amazon basin, Brazil. *Climate Change in continental Isotopic Records. Geophysical Monograph*, **78**, 295-307.
- Bohaty, S.M., Zachos, J.C., Florindo, F., Delaney, M.L. (2009) Coupled greenhouse warming and deep-sea acidification in the Middle Eocene. *Paleocenography*, **24 (2)**, PA 2207
- Bonnet, N.J., Beauvais, A., Arnaud, N., Chardon, D., Jayananda, M. (2014) First ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of intense Late Palaeogene lateritic weathering in Peninsular India. *Earth and Planetary Science Letter*, **386**, 126-137.
- Bonnet, N.J., Beauvais, A., Arnaud, N., Chardon, D., Jayananda, M. (2016), Cenozoic lateritic weathering and erosion history of Peninsular India from ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of supergene K-Mn oxides, *Chemical Geology*, in press.
- Bourgeon, R.P. (1989) Reconnaissance soil map of forest area. Western Karnataka and Goa. *Institut Français de Pondichéry*.
- Bourman, R.P. (1993) Perennial problems in the study of laterite : A review, *Australian Journal of Earth Sciences*, **40**, 387-401.

- Bosboon, R.E., Abels, H.A., Hoorn, C., Van den Berg, B.C.J., Gui, Z., Dupont-Nivet, G. (2014) Aridification in continental Asia after the Middle Eocene Climatic Optimum (MECO). *Earth and Planetary Science Letter*, **389**, 34-42
- Braun, J.J., Descloitres, M., Riotte, J., Fleury, S., Barbiéro, L., Boeglin, J.-L., Violette, A., Lacarce, E., Ruiz, L., Sekhar, M., Mohan Kumar, M.S., Subramanian, S. & Dupré, B. (2009) Regolith mass balance inferred from combined mineralogical, geochemical and geophysical studies: Mule Hole gneissic watershed, South India. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 935–961.
- Braun, J.J., Marechal, J.C., Riotte, J., Boeglin, J.L., Bedimo Bedimo, J.P., Ngoupayou, J.R.N., Nyeck, B., Robain, H., Sekhar, M., Audry, S., Viers, J. (2012) Elemental weathering fluxes and saprolite production rate in Central African lateritic terrain (Nsimi, South Cameroon), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **99**, 243-270
- Brantley, S.L., Goldhaber, M.B., Ragnarsdottir, K.V., Crossing disciplines and scales to understand the critical zone, *Elements*, **3**, 307-314.
- Brimhall, G. H., Dietrich, W.E. (1987), Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51 (3)**, 567-587.
- Brimhall, G. H., C. J. Lewis, C. Ford, J. Bratt, G. Taylor, and O. Warin (1991), Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion and eolian influx in laterization, *Geoderma*, **51**, 51-91.
- Chabaux, F., Dequincey, O., Lévêque, J.J., Leprun, J.C., Clauer, N., Riotte, J., Paquet, H. (2003a) Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina-Faso), *C.R. Geoscience*, **335**, 1219-1231
- Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O. (2003b) U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **52 (1)**, 533-576
- Chabaux, F., Ma, L., Stille, P., Pelt, E., Granet, M., Lemarchand, D., Di Chiara Roupert, R., Brantley, S.L. (2011) Determination of chemical weathering rates from U series nuclides in soils and weathering profiles: Principles, applications and limitations. *Applied Geochemistry*, **26**, 20-23.
- Chardon, D., Jayananda, M., Chetty, T.R., Peucat, J.J. (2008) Precambrian continental strain and shear zone patterns: South Indian case. *Journal of Geophysical research*, **113 (B8)**, 1-16.
- Chatterjee, S., Goswami, A., Scotese, C.R. (2013) The longest voyage : Tectonic, magmatic, and paleoclimatic evolution of the Indian plate during its northward flight from Gondwana to Asia. *Gondwana Research*, **23**, 238-267.
- Clozel, B., Allard, T., Muller, J.P. (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works. *Clay and Clay Minerals*, **42 (6)**, 657-666.
- Clift, P.D., Hodges, K.V., Heslop, D., Hannigan, R., Van Long, H., Calves, G. (2008) Correlation of Himalayan exhumation rates and Asian monsoon intensity. *Nature Geoscience*, **1 (december 2008)**, 875-880
- Cornu, S., Montagne, D., Vasconcelos, P. M., 2009. Dating constituent formation in soils to determine rates of soil processes: A review. *Geoderma* 153, 293–303
- Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liewig, N., Leprun, J.C. (2002) Chemical obilizations in laterites: evidence from trace elements and ²³⁸U-²²³U-²³⁰Th disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66 (7)**, 1197-1210.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J.C., Paquet, H., Clauer, N., Larque, P. (2006) Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: Inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. *European Journal of Soil Science*, **57**, 816-830
- Dixon, J.L., Von Blanckenburg, F. (2012) Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering, *Comptes Rendus Geoscience*, **344 (11-12)**, 597-609
- Dosseto, A. (2015) Chemical Weathering (U-series). *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*, Netherland: Springer, 1-28
- Duval, M., (2012) Dose reponse curve of the ESR signal of the Aluminium center in quartz grains extracted from sediment. *Ancient TL*, **30**, 41-49.
- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates. *The infrared spectra of minerals*, The mineralogical society, **4**, 331-363
- Fritsch, E., Balan, E., Régina Do Nascimento, N., Allard, T., Bardy, M., Bueno, G., Derenne, S., Melfi, A.J. & Calas, G. (2011) Deciphering the weathering processes using environmental mineralogy and geochemistry: Towards an integrated model of laterite and podzol genesis in the Upper Amazon Basin. *Comptes Rendus Geoscience*, **343**, 188–198.
- Gaite, J.M., Ermakoff, P. Allard, T., Muller, J.P. (1997) Paramagnetic Fe³⁺ : A sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clay and clay minerals*, **45**, 496-505.
- Giral-Kacmarcik, S., Savin, S.M., Nahon, D.B., Girard, J.-P., Lucas, Y. & Abel, L.J. (1998) Oxygen isotope geochemistry of kaolinite in laterite-forming processes, Manaus, Amazonas, Brazil. *Geochimica et cosmochimica acta*, **62**, 1865–1879.

- Girard, J.-P., Freyssinet, P. & Chazot, G. (2000) Unraveling climatic changes from intraprofile variation in oxygen and hydrogen isotopic composition of goethite and kaolinite in laterites: an integrated study from Yaou, French Guiana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 409–426.
- Girard, J.-P., Freyssinet, P. & Morillon, A.-C. (2002) Oxygen isotope study of Cayenne duricrust paleosurfaces: implications for past climate and laterization processes over French Guiana. *Chemical Geology*, **191**, 329–343.
- Gourlan, A.T., Meynadier, L., Allègre, C.J. (2008) Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma: Neodymium isotope evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, **267**, 353-364
- Guillocheau, F., Simon, B., Baby, G., Bessin, P., Robin, C., Dauteuil, O. (2018) Planation surfaces as a record of mantle dynamics: The case example of Africa, *Gondwana Research*, **53**, 82-98
- Gunnell, Y., (1997) Relief and Climate in South Asia : the influence of the Western Ghats on the current climate pattern of Peninsular India, *International Journal of Climatology*, **17**, 1169-1182.
- Gunnell, Y., Bourgeon, G. (1997) Soil and climatic geomorphology on the Karnataka plateau, peninsular India, *Catena*, **29**, 239-262.
- Gunnell, Y., Fleitout, L. (1998) Shoulder uplift of the Western Ghats passive margin, India : a denudational model, *Earth Surface Processes and Landforms*, **23 (5)**, 391-404.
- Hubert, M., Goldner, A. (2012) Eocene monsoon. *J. Asian Earth Sci.*, **44**, 3-23
- Ikeya, M. (1993) New Applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy. *World Scientific Publishin Co. Pte. Ltd.*, Singapore.
- Jayalakshmi, K., Nair, K.M., Kumai, H., Santosh, M. (2004) Late Pleistocene-Holocene Paleoclimatic History of the Southern Kerala Basin, Southwest India. *Gondwana Research*, **7 (2)**, 585-594.
- Kale, V.S., Shejwalkar, N. (2008) Uplift along the western margin of the Deccan Basalt Province: Is there any geomorphometric evidence ? *Journal of Earth System Science*, **117 (6)**, 959-971
- Kale, V.S. (2010) The Western Ghat : The great escarpment of India, *Geomorphological Landscapes of the World*, 257-264.
- Kleeman, J.D., Lovering, J.F. (1967) Uranium distribution in rocks by fission-track registration in lexan plastic, *Science*, **156 (3774)**, 512-513.
- Knorr, G., Lohmann, G. (2014) Climate warming during Antarctic ice sheet expansion at the Middle Miocene transition. *Nature geoscience*, **7**, 376-381.
- Kulmar, A. (1986) Palaeolatitudes and the age of Indian laterites, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **53 (2-3)**, 231-237.
- Langmuir D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 6A, 547-569.
- Langmuir D. & Herman J.S. (1980) The mobility of thorium in natural waters at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 11, 1753-1766.
- Licht, A., Van Capelle, M., Abels, H.A., Ladant, J.B., Trabuchi-Alexandre, J., France-Lanord, C., Donnadiou, Y. (2014) Asian monsoons in a late Eocene greenhouse world. *Nature*, **513**, 501-506
- Licht, A., Boura, A., De Franceschi, D., Utescher, T., Sein, C., Jaeger, J.J. (2015) Late middle Eocene fossil wood of Myanmar: implications for the landscape and the climate of the Eocene Bengal Bay. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **216**, 44-54
- Lucas, Y., Chauvel, A., Ambrosi, J.P. (1986), Processes of aluminium and iron accumulation in Latosols developed on quartz rich sediments from Central Amazonia (Manaus, Brazil), *Geochemistry and mineral formation in the earth surface*, 289-299.
- Lucas, Y. (1989) Systèmes pedologiques en Amazonie brésilienne. Equilibres, déséquilibres et transformations, Thèse N°211, Université de Poitiers.
- Lucas, Y., Nahon, D., Cornu, S., Eyrolle, F. (1996) Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences*, **322**, 1-16.
- Mandal, S.K., Lupker, M., Burg, J.P., Valla, P.G., Haghypour, N., Christl, M. (2015) Spatial variability of ¹⁰Be-derived erosion rates across the southern Peninsular Indianescarpment : A key to landscape evolution across passive margins, *Earth and planetary science letters*, **425**, 154-167.
- Mathieu, D., Bernat, M., Nahon, D. (1995) Short-lived U and Th isotope distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitinga river basin, Amazonia, Brazil) : Application to assessment of weathering rate, *Earth and planetary science letters*, **136**, 703-714.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay minerals*, **7**, 317-327.
- Meunier, A., Caner, L., Hubert, F., El Albania, A. and Prêt, D. (2013) The weathering intensity scale (WIS): an alternative approach of the chemical index of alteration (CIA). *American Journal of Science*, **313**, 113-143.
- Molnar, P., England, P., Martinod, J. (1993) Mantle dynamics, uplift of the tibetan plateau, and the Indian monsoon. *Review of Geophysics*, **31 (4)**, 357-396.

- Muller J.-P., Manceau A., Calas G., Allard T., Ildefonse Ph., and Hazemann J.-L. (1995) Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low-temperature systems. *Am. J. Sci.* **295**, 115-1155.
- Nahon, D. and Colin, F. (1982) Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. *American Journal of Science*, **282**, 1232-1243.
- Nahon, D. (1991) Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. *Wiley-Interscience Publication*, 97-134.
- Nahon, D., Tardy, Y. (1992) The ferruginous laterites. *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains*, **4**, 41-58.
- Nahon, D. (2003) Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *Comptes Rendus Geoscience*, **335**, 1109–1119.
- Naqvi, S.M., Rogers, J.W. (1987) Precambrian geology of India, *Clarendon Press. Oxford University Press*
- Price, P.B., Walker, R.M. (1963) Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. *Journal of geophysical research*, **68 (16)**, 4847-4862.
- Nesbit, H.W., Young, G.M. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites, *Nature*, **299**, 715-717.
- Oh, N.H., Richter, D.D. (2005) Elemental translocation and loss from three highly weathered soil-bedrock profiles in the southeastern United States, *Geoderma*, **126**, 5-25
- Osmond, J.K., Ivanovich, M. (1992) Uranium-series mobilization and surface hydrology. *Uranium-Series Disequilibrium*, Oxford : Clarendon Press, 259-289
- Oczkowski, H.L., Prezegietka, K.R., Lankauf, K.R., Szmanda, J.B. (2000) Gamma spectrometry in thermoluminescence dating. *Geochronometria*, **18**, 57-62
- Ramkumar, M., Menier, D., Mathew, M., Santosh, M. (2016) Geological, geophysical, and inherited tectonic imprints on the climate and contrasting coastal geomorphology of the Indian peninsula, *Gondwana Research*, **36**, 65-93
- Ramstein, G., Fluteau, F., Besse, J., Joussaume, S. (1997) Effect of orogeny, plate motion and land sea distribution on Eurasian climate change over the past 30 million years. *Nature*, **386**, 788-795
- Retallack, G.J. (2010) Lateritization and bauxitization events. *Economic Geology*, **105**, 655–667.
- Retallack, G.J., Bajpai, S., Liu, X., Kapur, V.V., and Pandey, S.K. (2018) Advent of strong Indian monsoon by 22 million years ago. *Journal of Geology*, **126**, 1-24.
- Riotte J., Chabaux, F. (1999) ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: The Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica Cosmochimica Acta*, **63**, 1263-1275
- Russel, J.D., Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. Clay mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative methods, London : Chapman et al., 11-67
- Tardy, Y., Kobilsek, B., Paquet, H. (1991) Mineralogical composition and geographical distribution of African and Brazilian periatlantic laterites. The influence of continental drift and tropical paleoclimate during the past 150 million years and implications for India and Australia, *Journal of African Earth Sciences*, **12**, 283-295.
- Tardy, Y., Roquin, C. (1998) Dérive des continents, paléoclimats et altérations tropicales. Editions BRGM, 11-47, 159-205, 217-229, 337-450.
- Sakoda, A., Ishimori, Y., Yamaoka, K. (2011) A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mail tailing and fly ash. *Applied Radiation and Isotopes*, **69**, 1422-1435
- Schmidt, P.W., Prasad, V., Ramam, P.K. (1983), Magnetic ages of some Indian laterites, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **44 (3-4)**, 185-202
- Sélo, M. (1983) La fission nucléaire et sa signification en géochronologie, paléothermométrie et géochimie. Applications à l'étude particulière des basalts océaniques. Thèse d'état, Université Paris VI.
- Shevenell, A.E., Kennet, J.P., Lea, D.W. (2004) Middle Miocene southern ocean cooling and antarctic cryosphere expansion. *Science*, **305**, 1766-1770.
- Shinghvi, K.A., Krishnan, R. (2014) Past and the present climate of India. Landscape and Landforms of India, *World Geomorphological Landscapes*, 15-23.
- Shuster, D.L., Vasconcelos, P.M., Heim, J.A. & Farley, K.A. (2005) Weathering geochronology by (U-Th)/He dating of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 659–673.
- Sun, J., Ye, J., Wu, W., Ni, X., Bi, S., Zhang, Z., Liu, W., Meng, J. (2010) Late oligocene-Miocene mid-latitude aridification and wind patterns in the Asian interior. *Geology*, **38**, 515-518
- Vasconcelos, P.M., Renne, P.R., Brimhall, G.H., 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*, **6**, 1635-1665.
- Vasconcelos, P.M. (1999) K-Ar AND $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology of weathering processes. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **27**, 183-229.
- Vasconcelos, P.M., Reich, M., Suster, D.L. (2015). The paleoclimatic signatures of supergene metal deposits. *Elements*, **11**, 317-322.

- Violette, A., Godd ris, Y., Maréchal, J.-C., Riotte, J., Oliva, P., Kumar, M.S.M., Sekhar, M. & Braun, J.-J. (2010) Modelling the chemical weathering fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India): Relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals. *Chemical Geology*, **277**, 42–60.
- Windowson, M. (1997) Tertiary palaeosurfaces of the SW Deccan, Western India : implications for passive margin uplift. *Geological Society, London, Special Publications*, **120**, 221-248.
- West, A.J., Galy, A., Bickle, M. (2005) Tectonic and climatic controls on silicate weathering, *Earth Planet Science Letter*, **235 (1-2)**, 299-304.
- Yapp, C.J., 2000. Climatic implications of surface domains in arrays of δD and $\delta^{18}O$ from hydroxyl minerals: Goethite as an example. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64, 12, 2009-2025.
- Zachos, J., Pagani, M, Sloan, L., Thomas, E., Billups, K. (2001) Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present. *Science*, **292**, 686-693.
- Zachos, J., Dickens, G.R., Zeebe, R.E. (2008) An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics *Nature*, **45**, 17, 279-283.
- Zhao, L., Hong, H., Fang, Q., Yin, K., Wang, C., Li, Z., Torrent, J., Cheng, F., Algeo, T.J. (2017) Monsoonal climate evolution in southern China since 1.2 Ma: New constraints from Fe-oxide records in red earth sediments from the Shengli section, Chendgu Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **473**, 1-15
- Zhisheng, A., Kutzbach, J.E., Prell, W.L., Porter, S.C (2001) Evolution of Asian monsoons and phased uplift of the Himalaya-Tibetan plateau since the Late Miocene times. *Nature*, **411**, 62-66
- Ziegler, J.F., Ziegler, M.D., Biersack, J.P. (2010) SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter

Supplementary information:

SI 1:

Despite the heterogeneous organization, the following sequence of horizons can be recognized in the Mananthavady profile (Fig. 2 A):

- **C3 horizon:** Reddish horizon (10R3/4) with some rusty zone (5YR3.5/3). This horizon has a clay-rich loamy to loamy texture and a massive laminated structure. Some weathered micas and black pseudomorphosed millimetric minerals can be observed.
- **C2C3 horizon:** Association of C2 and C3 horizons combined with at least 30% of a clayey matrix (5YR5/6) including some weathered black minerals and quartz veins.
- **C2d horizon:** Compacted hard horizon made of a succession of white and brownish ocher veins (7.5YR5/8). Some inherited gneiss vertical foliation and fractures (subhorizontal and vertical) can be easily observed. Few brown (7.5YR4.5/6) soft clay-rich zones are also present.
- **C2 horizon:** Ocher brownish (7.5YR4/6) to yellow horizon (10YR7/6) with a massive structure and a clay-rich loamy texture. Some yellow/white millimetric vein can be observed with white mottle. The original rock foliation is preserved.
- **C1 horizon:** Horizon reddish-purplish (10R4/3 to 10R5/4) in the top of the profile and more white (2.5YR5/4) in its middle, always combined with white mottles. This horizon has a massive blocky polyhedral structure and a clay-rich loamy texture. An inherited foliation and some weathered quartz veins can be observed.
- **BC2 horizon:** This horizon is the true transition between the soil and the saprolite. It consists in a brown horizon (7.5YR5/6) with a massive blocky polyhedral structure and a clay-rich loamy texture. Some massive relics of the C2 horizon can be observed. Its widespread macropores are filled with brown clayey-organic elements (5YR4/6).
- **BC1 horizon:** In the top of the profile, it consists in a brown-reddish (5YR5/6) horizon with few dark red zones (2.5YR4.5/6) and a blocky polyhedral structure combined with a clayey to a clay-rich loamy texture. The horizon is characterized by a high porosity always filled with brown biological elements (5YR5/6). This horizon is also observed in the middle of the regolith despite a color change (2.5YR4.5/6). Some relics of C1 and C2 horizons are present, respectively in the middle and in the top of the profile.
- **BC horizon:** Reddish-brownish horizon (7YR5/6) with few reddish zones (7YR5.5/6). The structure of this horizon is polyhedral subangular and displays a clayey to a clay-rich loamy texture. Soft relictual nodules from C1 horizon (cf. below) are present in the horizon and become harder near its base.

- **B horizon:** Very homogeneous beige horizon (7.5YR5/5) with fine to blocky polyhedral subangular structure and a clayey texture. Some micro-aggregates are observed in the porosity. This horizon exhibits a ferruginous stones line associated with quartz pebbles at 80 cm deep.
- **A horizon:** Beige horizon, with only a weak impact of organic matter coloration, (7.5YR5/4) and a sub-angular blocky structure associated with a clayey texture. A high concentration of roots and bioturbation can be observed.

The Payoddu profile is less complex than the previous one (Fig. 2B), and a similar horizon organization can be identified:

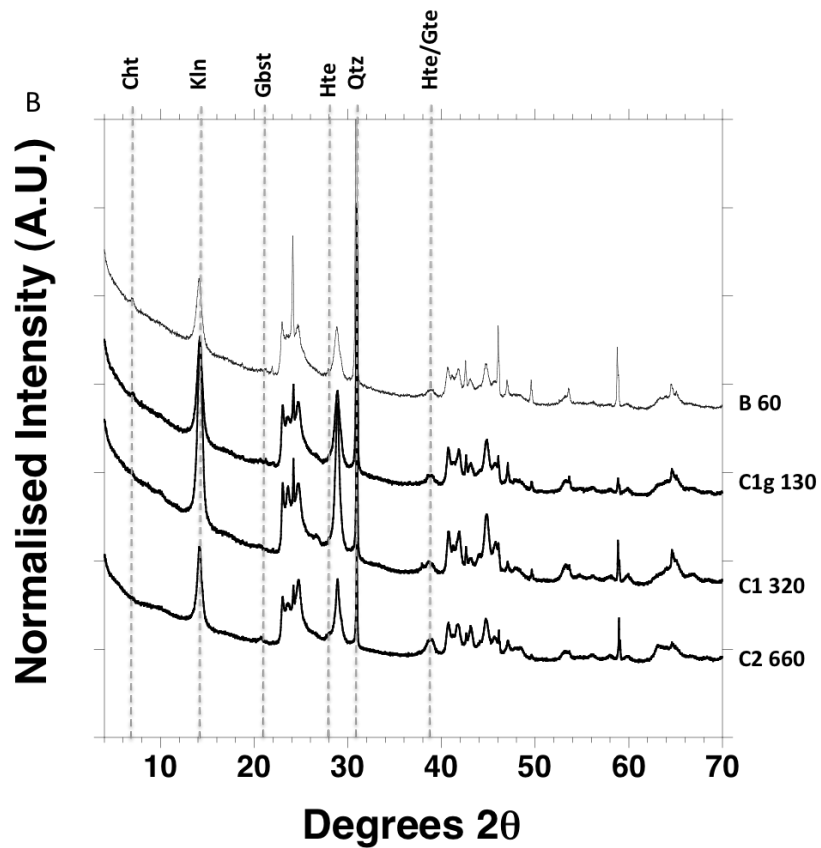
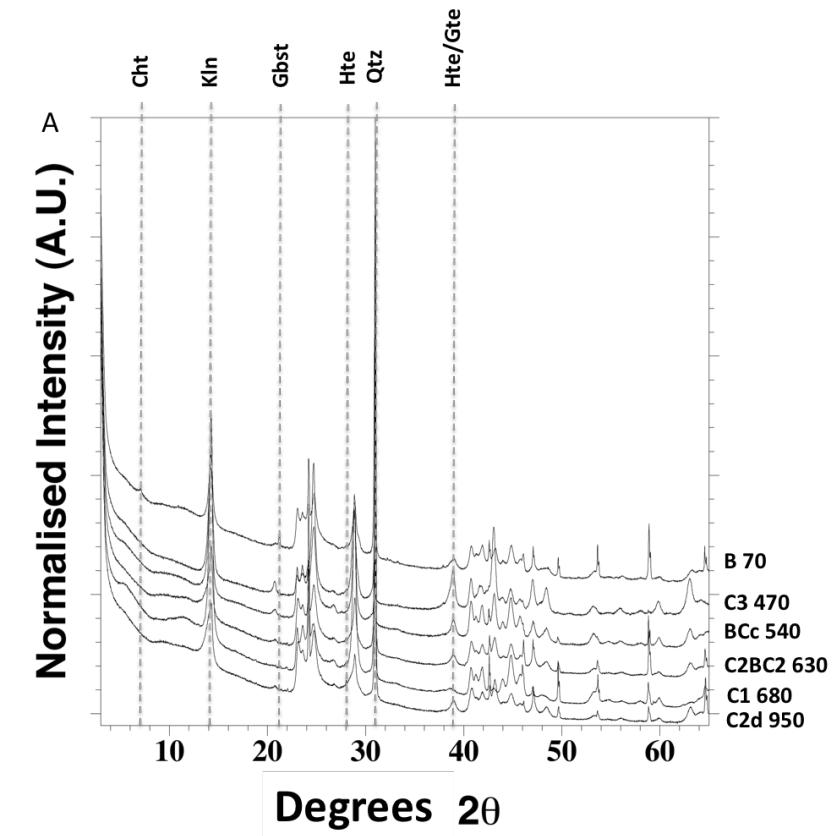
- **C1/C2 horizon:** Succession of pale purple (10R6/3) and ocher (10YR5/6) facies. The horizon exhibits a clay-rich loamy texture and a massive subangular polyhedral structure. The gneiss foliation can easily be recognized.
- **C2 horizon:** Yellowish horizon (10YR6/6 to 10YR5/6) with white spots interposed with light brown (7.5YR6/4) and reddish purples (2.5YR3/6) zones. The horizon exhibits a clay-rich loamy texture and a massive subangular polyhedral with meshed face structure. Macropores of this horizon are filled with brown (2.5YR5/6) to dark (7.5YR3/2) clays. Some quartz little veins are visible.
- **C1 horizon:** Dark brownish (2.5YR4/6) to reddish purple (10R4/4) horizon with white spots intercalated with rare brown clay-rich bands (5YR4/6). The horizon displays a massive to subangular with meshed face structure. Some filled macropore have been identified. The gneiss foliation can be recognized.
- **C1g horizon:** Pale purple horizon (10R6/3) darker at the horizon basis (10R5/4) with white spot. Some reddish zones (10R4/6) are present at the basis of this horizon too. Some centimetric tongs, surround by iron oxyhydroxides, are visible in this horizon. They can contain a yellow (7.5YR8/3) clay loamy texture filling or brown (7.5YR6.5/6) clay texture filling.
- **BCg horizon:** Brown reddish (5YR5/6) horizon including some yellow bands (7.5YR7/6) with a clayey texture and a sub-angular to meshed face structure. Its basis

is rich in weathered primary rock fragments of a purple color (10R6/4 to 10R5/4) with white spots. Some macro pores filled with micro-aggregates can be identified.

- **Bn horizon:** Pebble-rich horizon with a brown (5YR5.5/6) clayey matrix rich in porosity. The pebbles, representing 60% of this horizon, are mainly quartz pebbles and iron oxyhydroxides nodules.

- **B horizon:** Homogeneous beige horizon (7.5YR5/5) with fine to blocky polyhedral subangular structure and a clayey texture. It has a high porosity and can be filled by micro-aggregates.

A horizon: Beige horizon, with organic matter coloration, (7.5YR5/4) and a sub-angular blocky structure (large block up to 15 cm) associated with a clayey texture. A high concentration of roots and bioturbation structures can be observed.

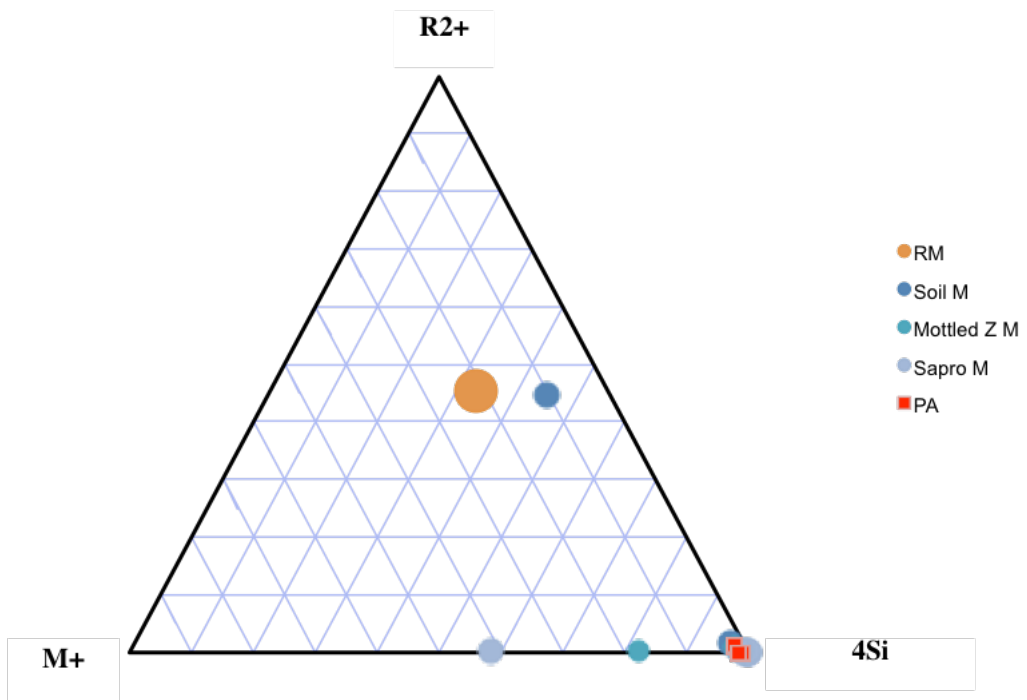


SI 2: XRD patterns of the characteristic samples from each main horizon types of Mananthavady (A) and Payoddu (B). Only the main peaks of dominant minerals have been indexed. Cht: Chlorite ; Kln: Kaolinite, Gbst: Gibbsite, Hte: Hematite, Qtz: Quartz, Gte: Goethite

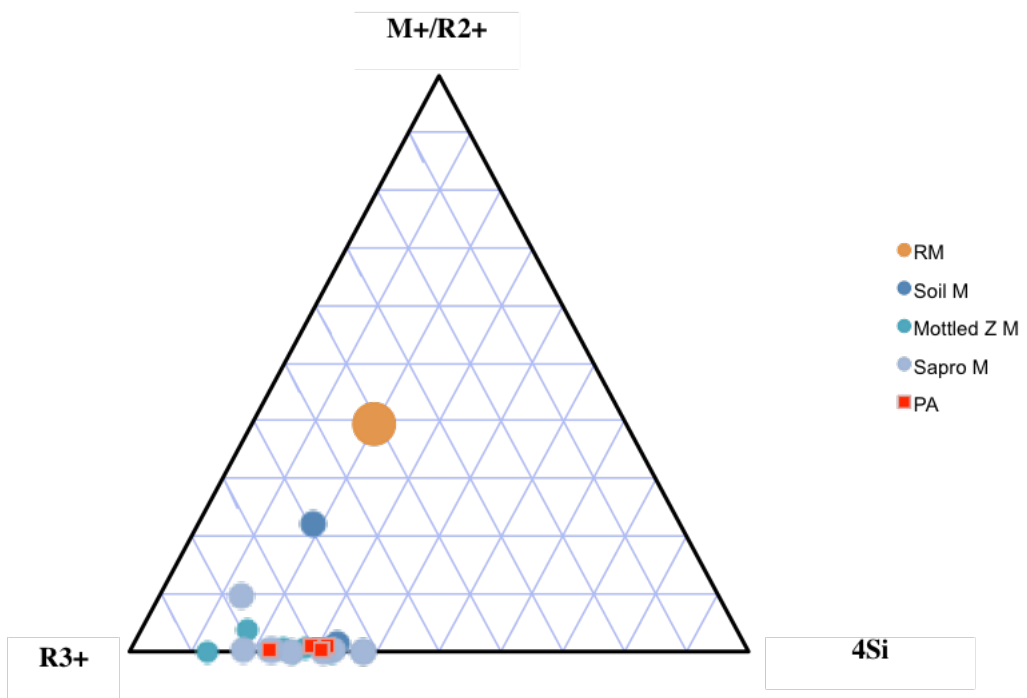
A:

Samples	Si (wt%)	Al (wt%)	Fe (wt%)	Mg (wt%)	Ca (wt%)	Na (wt%)	Ti (wt%)	Zr (ppm)	εTh	τU (based on Th)
MA A 30	56.99	16.72	11.70	0.21	0.10	0.00	1.11	408.40	-0,97	-0,54
MA B 70	39.87	20.45	10.95	1.52	5.63	0.12	0.75	324.50	-0,97	-0,53
MA BCa 120	48.48	22.34	14.75	0.16	0.05	0.00	1.16	209.90	-0,97	-0,63
MA BCa 200	54.07	21.72	11.45	0.15	0.03	0.00	0.86	219.30	-0,98	-0,84
MA BCb 270	37.61	23.49	21.50	1.35	0.04	0.00	0.95	121.90	-0,94	-0,52
MA C1 370	59.74	21.18	8.07	0.03	0.00	0.00	0.78	228.70	-0,96	-0,77
MA C3 470	28.55	21.37	32.88	0.01	0.00	0.00	1.98	201.90	-0,90	-0,37
MA BCb 470	52.55	22.95	12.72	0.02	0.00	0.00	0.96	174.20	-0,95	-0,73
MA BCc 540	38.75	25.80	17.79	0.04	0.02	0.00	0.77	139.40	-0,89	-0,60
MA C2 BC2 630	56.99	16.66	12.46	0.01	0.02	0.00	1.12	76.32	-0,71	-0,01
MA C1 680	59.01	23.92	5.87	0.02	0.00	0.00	0.62	188.30	-0,97	-0,91
MA C2BC2 740	44.80	19.89	18.78	0.06	0.00	0.00	1.66	208.10	-0,95	-0,70
MA C3 830	30.29	17.24	31.60	3.63	0.03	0.00	0.78	99.32	-0,86	-0,35
MA C3C2 960	65.59	20.51	4.13	0.02	0.00	0.00	0.43	195.20	-0,98	-0,91
MA C2d 950	50.94	21.37	14.60	0.00	0.02	0.00	1.32	89.28	0,04	1,99
MA C1 960	45.58	20.65	20.05	0.09	0.02	0.00	1.15	185.20	-0,91	-0,49
PA B 60	56.46	17.29	13.67	0.19	0.06	0.00	1.14	263.00	-0,94	-0,36
PA BC1g 130	54.46	20.52	12.07	0.15	0.06	0.00	1.00	249.60	-0,93	-0,45
PA C1 320	57.88	21.65	9.53	0.10	0.00	0.00	0.95	85.06	-0,64	-0,35
PA C2 660	46.05	21.21	19.57	0.14	0.00	0.00	1.72	149.10	-0,68	-0,46

B:



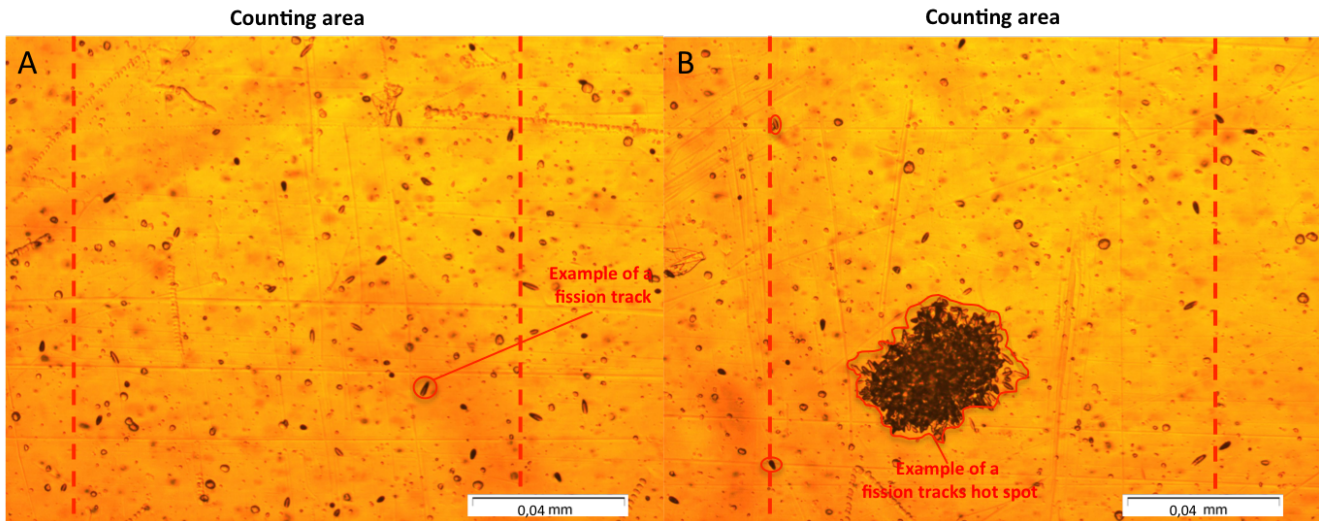
C:



D:

Sample	4Si	Delta 4Si%	M+	R2+	M+ R2+	R3+
MA A 30	237,437	-21,895	4,03	5,24	9,26	474,58
MA B 70	166,141	41,337	164,25	37,71	201,97	538,28
MA BCa 120	202	9,534	2,26	3,94	6,21	622,85
MA BCa 200	225,304	-11,134	0,61	3,70	4,30	569,54
MA BCb 270	156,695	49,715	0,64	33,54	34,19	730,00
MA C1 370	248,929	-32,087	0,00	0,72	0,72	516,40
MA C3 470	118,962	83,181	0,00	0,30	0,30	830,98
MA BCb 470	218,966	-5,513	0,00	0,52	0,52	609,59
MA BCc 540	161,458	45,491	0,38	1,04	1,42	728,95
MA C2 BC2 630	237,454	-21,910	0,41	0,35	0,76	482,82
MA C1 680	245,891	-29,393	0,00	0,50	0,50	542,70
MA C2BC2 740	186,654	23,144	0,00	1,49	1,49	625,34
MA C3 830	126,204	76,759	0,61	90,11	90,72	733,88
MA C3C2 960	273,279	-53,684	0,00	0,52	0,52	453,99
MA C2d 950	212,237	0,454	0,43	0,00	0,43	602,02
MA C1 960	189,929	20,240	0,38	2,23	2,61	656,05
PA B 60	235,242	-19,948	2,720	4,590	7,310	510,341
PA BC1g 130	226,921	-12,568	2,880	3,746	6,626	553,636
PA C1 320	241,150	-25,188	0,000	2,556	2,556	544,059
PA C2 660	191,883	18,507	0,000	3,449	3,449	661,179
Primary rock	212,750	0,000	291,803	136,459	428,263	439,235

SI 3: A: Chemical analysis of the studied samples of both regoliths, Th based volumetric strain calculation results and related U mass balance estimation. **B:** $R^{2+}/M^+/4Si$ Ternary plot of WIS calculation. With: RM: parent rock; Soil M: Mananthavady soil samples; Mottled Z M: samples of the Mottled zone of the Mananthavady profile; Sapro M: Mananthavady saprolite samples and PA: samples of Payoddu. **C:** $M^+R^{2+}/R^{3+}/4Si$ Ternary plot of WIS calculation. With: RM: parent rock; Soil M: Mananthavady soil samples; Mottled Z M: samples of the Mottled zone of the Mananthavady profile; Sapro M: Mananthavady saprolite samples and PA: samples of Payoddu. **D:** Table with the calculated WIS data.



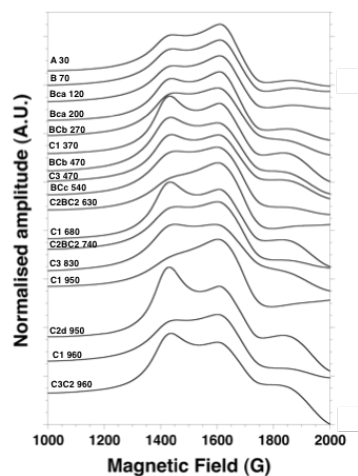
SI 4 : Fission tracks mapping of thin sections were done by counting the fission tracks inside 20 counting area of 0,8484 mm² spread homogeneously on the Kapton[®] in order to get the most representative idea of the fission tracks repartition. Two main cases of fission tracks organization were observed: 1) tracks homogeneously spread through the counting area (A) ; 2) rare traces are spread homogeneously through the Kapton[®] foils but the majority (i.e. between 10 to more than 150) is concentrated in hot spots (i.e. massive spot are generally titanium oxides and urchin are generally zircons). The first case was interpreted as a homogeneous repartition of uranium inside the sample matrix (lateritic plasma). The second was interpreted as the evidence for U-bearing minerals location. For this example, samples (C1 680), 7,39% of the Uranium is included inside U-bearing minerals.

Name	Matrix minimum Cu (ppm)	Matrix maximum Cu (ppm)	Matrix mean Cu (ppm)	Hot spots minimum Cu (ppm)	Hot spots maximum Cu (ppm)	Hot spots mean Cu (ppm)	Hot spot surface (% analyzed area)	% U in the matrix	% U in the hot spots
MA B 60	0,321	1,11	0,795	182,74	685,27	362,97	0,012%	93,57	6,43
MA BCc 540	0,145	0,286	0,221	228,42	502,53	361,67	0,004%	94,39	5,61
MA C1 680	0,158	0,453	0,356	53,3	137,05	82,48	0,032%	92,61	7,39
MA C3 830	0,157	0,347	0,219	3,41	487,3	244,79	0,174%	96,03	3,97
MA C1 950	0,134	0,471	0,214	229,85	448,33	301,65	0,021%	75,8	24,2

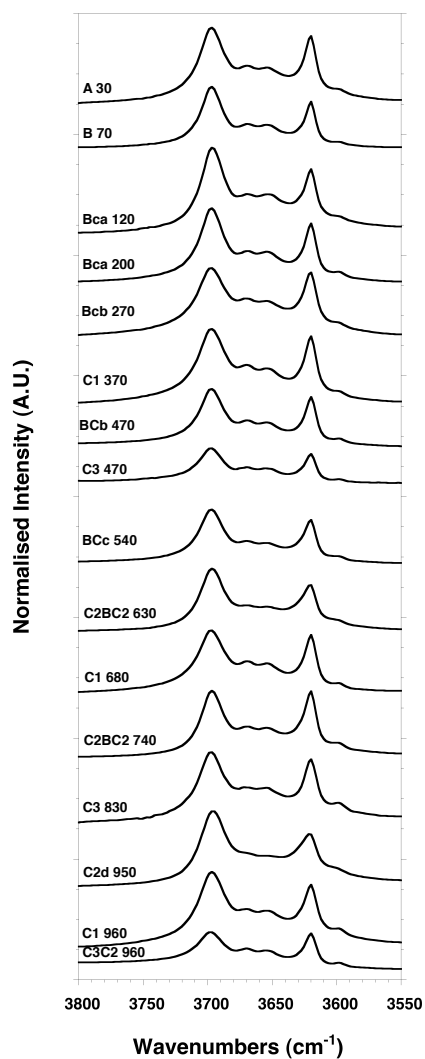
SI 5: Table resuming the fission track mapping results. Twenty counting areas of 0,8484 mm² were investigated in each thin section. The maximum and minimum values of uranium concentration (Cu) found in matrix and hot spot are given as an example for each Mananthavady thin section. The average Cu included inside the matrix and the hot spots are also detailed for each of them. The percentage of the counting surfaces occupied by the fission tracks hot spots are also given as well as the calculated U proportion of the samples contains inside the matrix and the hot spots inside these five samples. The uncorrected age of the samples is also provided.

Name	Horizon group	Uncorrected age (Ma)	Petrographic family	% U concentration
MA A 30	Soil	1.95	Soil samples	6.43%
MA B 70	Soil	3.01	Soil samples	6.43%
MA Bca 120	BC	2.24	Primary-minerals fragments rich	7.39%
MA Bca 200	BC	2.69	Primary-minerals fragments rich	7.39%
MA BCb 270	BC	7.32	Primary-minerals fragments rich	7.39%
MA C1 370	C1	0.64	Primary-minerals fragments rich	7.39%
MA C3 470	C3	0.8	Septa-rich	3.97%
MA BCb 470	BC	0.67	Primary-minerals fragments rich	7.39%
MA BCc 540	BC	1.5	Plasma-rich	5.61%
MA C2BC2 630	C2	3.06	Septa-rich	3.97%
MA C1 680	C1	0.95	Primary-minerals fragments rich	7.39%
MA C2BC2 740	C2	6.94	Septa-rich	3.97%
MA C3 830	C3	0.73	Septa-rich	3.97%
MA C2d 950	C2	6.62	Septa-rich	3.97%
MA C1 960	C1	6.26	Kaolinite pouch	24.2%
MA C3C2 960	C3	0.17	Plasma-rich	5.61%
PA B60	Soil	5.53	Soil sample	9.21%
PA BC1g 130	BCg	3.22	Primary-minerals fragments rich	3.1%
PA C1 320	C1	28.84	Primary-minerals fragments rich	3.1%
PA C2 660	C2	31.34	Mixed primary-mineral fragments rich/kaolinite pouch	0%

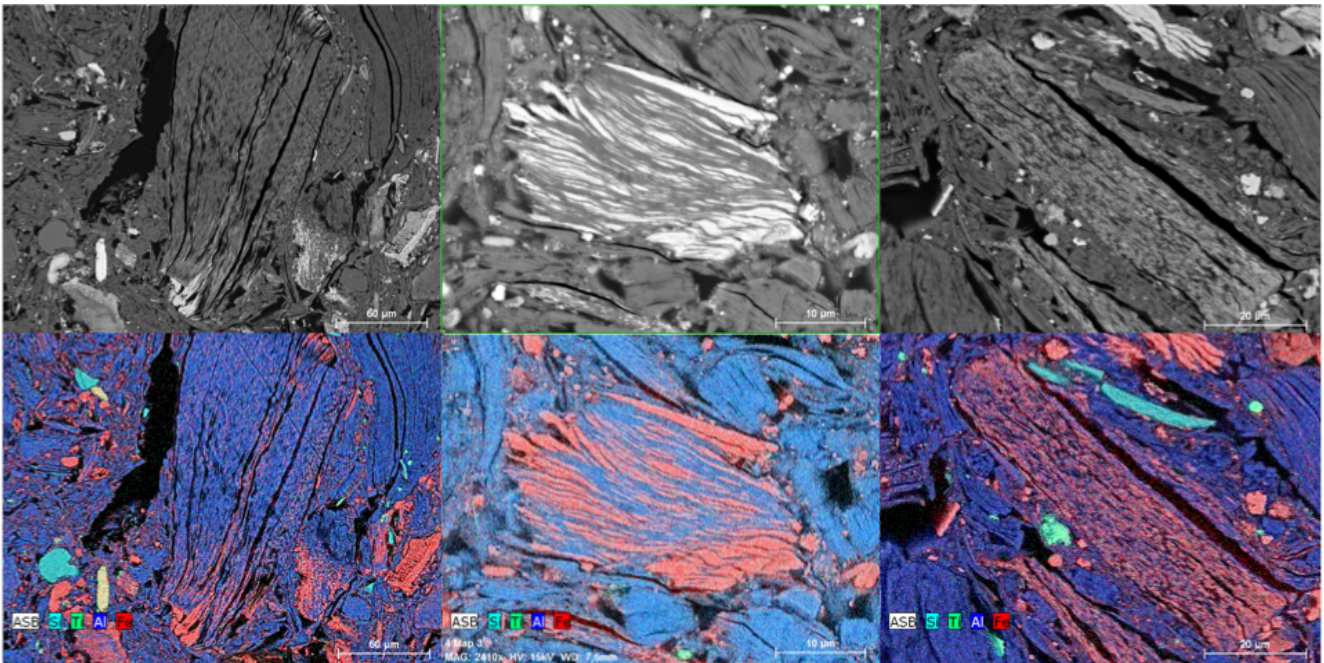
SI 6: Uncorrected ages, fission tracks mapping settings and final results of this methodology.



SI 7 : EPR spectra of the Mananthavady studied samples



SI 8: IR spectra of the studied Mananthavady samples



→
Increase of the Kaolinite/iron oxides pseudomorphosis

SI 9: Different stages of pseudomorphosis of some vermicular kaolinite sheets by iron oxides/oxyhydroxides observed in the Mananthavady samples. It corresponds to the advancement of the “oxi-hydroxide” weathering stage described by Nahon and Colin (1982). Samples have been analyzed using a Zeiss ultra 55 equipped with a FEG used at a working distance of 7.5 mm and energy of 15 kV. The images were performed in the backscattered electrons mode using the AsB detector. The hypermap were acquired using the Bruker® Esprit program.

Name	Horizon type	Disorder family	I_{∞}	μ	P	F_i
MA B 70	B	F4	12.292	0.00586	40.698	0.0179
MA Bca 120	BC	F4	11.529	0.00918	23.564	0.0214
MA Bca 200	BC	F3	8.155	0.00587	35.597	0.0167
MA BCb 270	BC1	F4	10.031	0.00452	46.067	0.0122
MA BCb 470	BC1	F1	9,7645	0,00888	8,324	0,01007
MA BCc 540	BC2	F4'	6.8725	0.00530	33.47	0.0176
MA C1 680	C1	F1	9.0723	0.00758	7.845	0.0132
MA C2BC2 740	C2	F4'	5.6584	0.00522	44.156	0.0153
MA C3 830	C3	F2	6.7664	0.01477	3.008	0.00293
MA C2d 950	C2d	F5	4.8768	0.01405	8.613	0.01633
PA B60	B	F2p	9.3709	0.0070733	42.536	0.017205
PA BC1g 130	BCg	F1p	5.598	0.023563	20.178	0.018653
PA C1 320	C1	F3p	9.0318	0.0095769	30.221	0.013416
PA C2 660	C2	F4p	5.0892	0.010199	46.622	0.020457

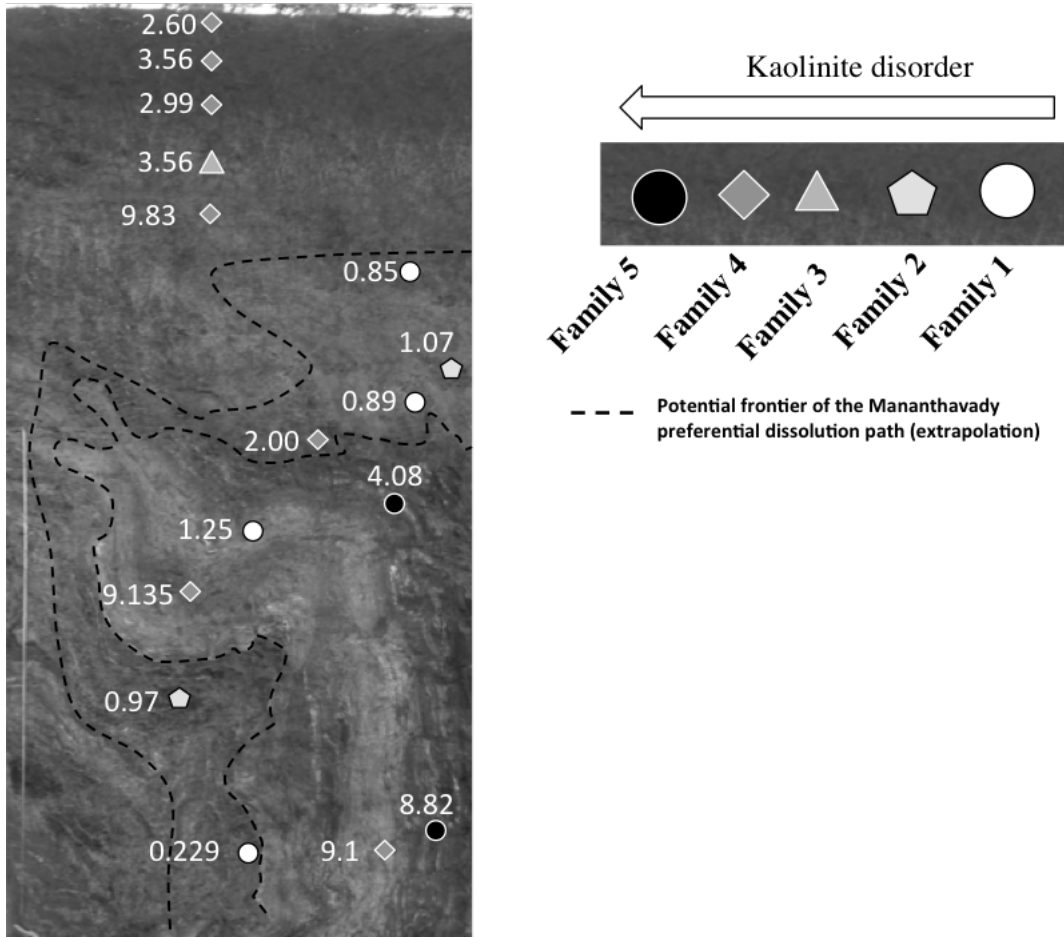
SI 10: Samples dosimetry curves fit parameters

Name	Paléodose (kGy)	Ref. BCc 540	Ref. C2Bc2 740	% error
BCc 540	33.47	/	39.15	22.73
C2Bc2 740	51.288	39.63	/	16.97

Name	Paléodose (kGy)	Ref. B70	Ref. Bca 120	Ref. BCb 270	% error B70	% error Bca 120	% error BCb 270
B 70	47.51	/	33.91	88.89	/	28.62	87.09
BCa 120	23.564	32.6	/	54.85	38.34	/	132.77
BCb 270	56.021	30.5	21.45	/	46.35	61.71	/

Standard deviation 68.23 %

SI 11: Comparison of the paleodoses obtained using: 1) the classical paleodose determination technic, based on dosimetry curve fit; 2) the extrapolation methodology, based on the extrapolation of the dosimetry curves fitting parameters of an irradiated sample to non-irradiated samples of the same disorder family. The extrapolation methodology adds an uncertainty of 68% to the paleodoses calculations.



SI 12: Comparison between kaolinites ages and the disorder families along the Mananthavady profile.

IV.4 : Conclusion du chapitre

Les résultats de cette étude ont pu montrer que la datation RPE des kaolinites est bien capable d'identifier différentes générations de ce minéral au cœur de latérites indiennes non indurées développées sur des gneiss archéens. Ces générations semblent corrélées avec des pics d'altération résultant d'évènements paléoclimatiques majeurs. Ce résultat montre bien, que comme les méthodologies de datation d'(U-Th)/He des goethites et Ar/Ar des oxydes de manganèse, la datation RPE de phyllosilicates peut être utilisée pour discriminer l'impact des variations climatiques continentales enregistrées dans les surfaces d'altération. Les âges des kaolinites identifiés lors de cette étude sont toutefois assez récents comparés à ceux couramment déterminés par les deux autres techniques de datation précédemment citées. Ceci tend à montrer que les kaolinites sont plus sensibles aux pics d'altération que les goethites et cryptomélanes et auront tendance à se dissoudre/reprécipiter plus facilement si elles sont dans des zones exposées aux passages de fluides et autres fronts d'altérations. La présence d'âges anciens au cœur de ces deux profils latéritiques montre en outre que des zones reliques ayant échappé à ces recristallisations peuvent être préservées.

Par ailleurs, il est intéressant de constater que les familles de désordre cristallin des kaolinites observées dans ce profil ne correspondent pas aux générations identifiées à l'aide de la datation. Ceci tendrait à montrer que le désordre de ces minéraux est bel est bien le résultat des différents microenvironnements géochimiques présents dans les sols et que ces derniers ne sont pas forcément corrélés aux éventuels impacts de différents pics d'altération sur la géochimie des sols. En d'autres termes, cela confirme que les conditions climatiques peuvent initier la formation de kaolinites alors que les conditions physico-chimiques locales (pH, cinétique, impuretés...) auront plutôt tendance à gouverner leur cristallographie (ordre-désordre cristallin, substitutions...).

De plus, il faut noter que chaque échantillon analysé pourrait aussi renfermer un mélange de différentes générations de kaolinites. Cette complexité, suggérée notamment à partir de données spectroscopiques (IRTF et RPE) par Balan et al., (2005 ; 2007) n'a pas été abordée dans ce travail.

Les âges déterminés dans cette étude semblent montrer que les deux sols indiens étudiés ont essentiellement enregistré l'impact d'évènements climatiques régionaux (Fig. IV.3). Il n'y a peu de doute sur le fait que le climat global et son évolution ont une influence sur l'évolution des climats régionaux, toutefois les questions de l'enregistrement de cette influence au cœur des surfaces d'altérations tropicales non indurées et de sa nature peuvent être posées. Des latérites développées sur un continent géodynamiquement plus stable et ayant potentiellement pu subir une influence plus importante des variations du climat global seront ainsi étudiées dans la suite de cette thèse.

Chapitre V : Datation de kaolinites d'Amazonie, mise en évidence des grandes périodes d'altération du bassin Amazonien

Le chapitre IV a pu montrer que les kaolinites des deux profils indiens étudiés étaient relativement récentes (Tertiaires/Quaternaires) par rapport à la période présumée d'installation des latérites. Ces kaolinites sont issues de phases d'altération intenses liées à l'impact de la géodynamique locale sur le climat régional. Ces observations posent la question de la capacité des latérites non indurées à enregistrer dans leur minéralogie l'impact des grands épisodes climatiques globaux, tels que le PETM ou le MMCO. Toutefois, ces derniers ont pu être masqué par les nombreuses phases de dissolution/recristallisation des kaolinites causées par les nombreux changements d'intensité de la mousson indienne depuis la fin du Tertiaire. L'étude d'un continent ayant eu une histoire géodynamique moins complexe devrait permettre de révéler l'impact de l'évolution du climat global.

L'Afrique et l'Amérique du Sud sont deux bons candidats pour ce type d'étude, les deux n'ayant que peu migré en latitude depuis leur séparation initiée au cours du Mésozoïque (*ca* 130 Ma ; McLoughlin, 2001). L'Amérique du Sud est particulièrement intéressante car malgré sa relative stabilité, quelques événements géodynamiques émaillent son histoire géologique depuis le Jurassique, telle que l'orogénèse des Andes et la fermeture de l'isthme de Panama. Les conditions favorables à la formation de surfaces d'altérations tropicales étant prédominantes depuis le Crétacé en Amazonie (Tardy et al., 1991), l'étude des latérites de cette partie du globe terrestre permettrait donc d'identifier l'enregistrement d'éventuelles périodes d'altérations corrélées aussi bien aux variations climatiques globales que régionales dans la minéralogie de ces sols tropicaux.

V. 1 Evolution géodynamique et paléoclimatique de l'Amazonie

L'Amérique du sud est l'un des continents majeurs composant le Gondwana, avec l'Afrique, l'Inde et l'Antarctique notamment. Ce super continent se sépare de la Pangée au cours du Jurassique avec l'ouverture de l'Atlantique Nord. L'Afrique et l'Amérique du Sud commencent ensuite leur séparation avec l'ouverture de l'Atlantique sud aux alentours des 130 Ma. Cette dernière est pleinement terminée au Crétacé (*ca* 105 Ma) avec la connexion entre les deux parties de l'Atlantique. L'Amérique du Sud va ensuite migrer, principalement longitudinalement, pour atteindre sa position actuelle.

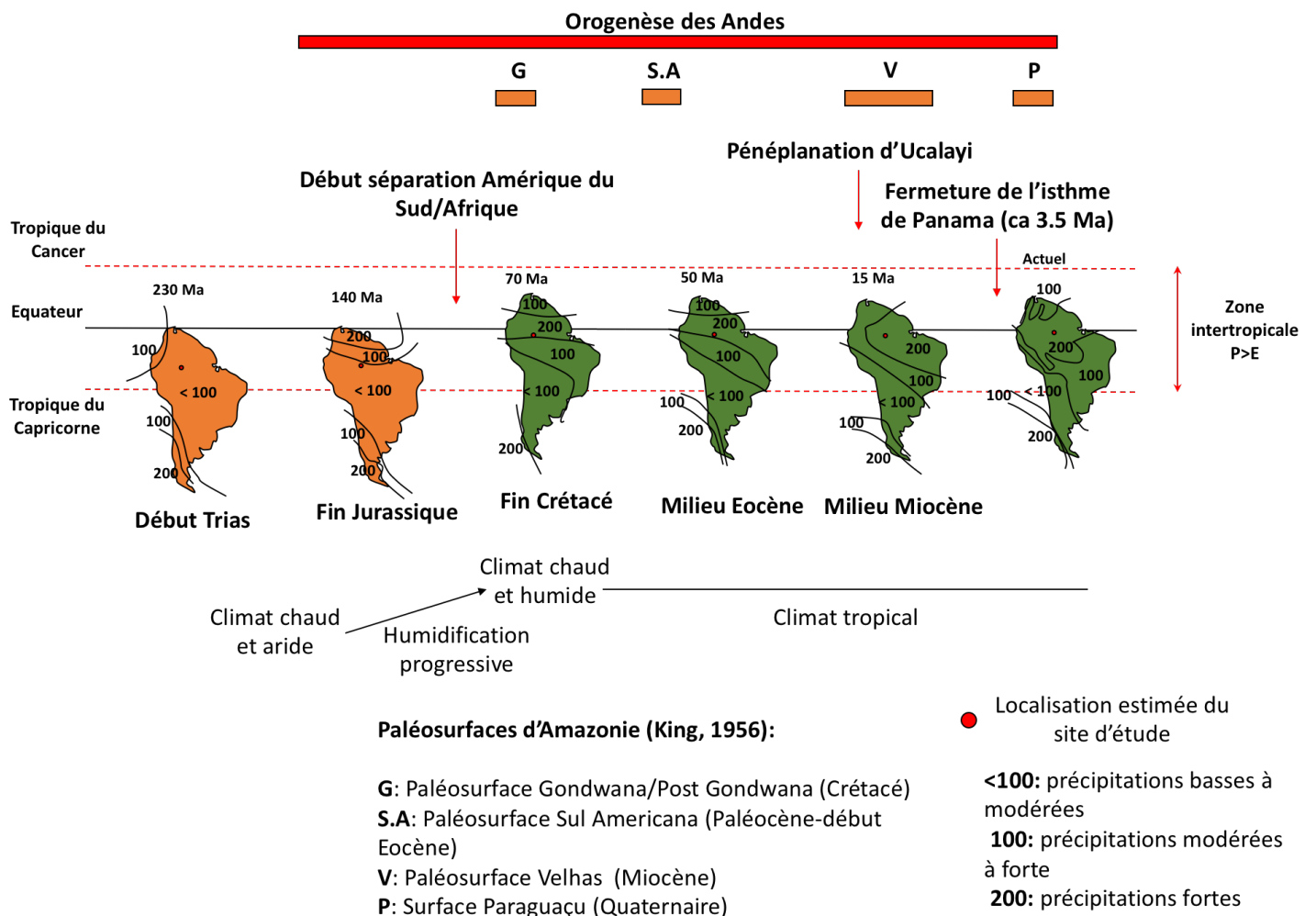


Fig. V.1 : Schéma représentant la migration de l'Amérique du sud et les principaux événements géodynamiques et climatiques ayant affecté cette surface continentale depuis le mésozoïque (modifié d'après Tardy et al., 1991).

Le climat de l'Amazonie est particulièrement aride, peu propice au développement de latérites du Trias au début du Jurassique (Nahon et al., 1991). Grâce à une légère migration vers la zone intertropicale, cette partie de l'Amérique du Sud va peu à peu s'humidifier jusqu'à avoir un climat chaud et humide propice aux développements des surfaces d'altérations tropicales au cours du Crétacé (Fig. V. 1).

Si sa position géographique permet à l'Amazonie d'avoir un climat a priori stable (Fig. V.1), différents épisodes géodynamiques, en plus des grands épisodes climatiques globaux cités dans le Chapitre IV, ont pu impacter le climat de cette région depuis le Mésozoïque. L'orogénèse des Andes, ayant débuté au Jurassique, a eu un impact important sur les circulations des masses d'air en Amérique du Sud. Cette orogénèse est complexe et un désaccord existe dans la littérature entre les auteurs défendant un phénomène continu (Mora et al., 2010) ou épisodique (Campbell et al., 2006, et références, Garziona et al., 2008). Ces derniers ont identifié différentes phases d'orogénèses (Tableau V.1).

Cette surrection ne s'est pas faite de manière homogène (Hoorn, 2010 et références). Elle a débuté par le développement de la cordillère nord (proche de l'équateur) et centre (localisée sous les 30°S). Ces deux cordillères ont ensuite poursuivi leur développement l'une vers l'autre jusqu'à bloquer, au Miocène, le contact entre les easterlies en provenance de l'Atlantique et les westerlies en provenance du Pacifique. De récentes études (Bookhagen and Strecker, 2008; 2010; Insel et al., 2009 ; Sepulchre et al., 2010) ont montré que ce changement d'organisation a impacté la circulation des masses d'air et de l'humidité, causant l'apparition d'un important gradient ouest-est. Les précipitations sont ainsi beaucoup plus importantes le long des Andes qu'au centre du bassin de l'Amazone, qui avant que la chaîne de montagne atteigne son « altitude critique » de plus de 2000 m d'élévation, était plus humide. Par ailleurs, certains auteurs ont aussi pu montrer que cette orogénèse avait aussi influencé l'intensité de la mousson amazonienne (Sepulchre et al., 2010).

Les Andes peuvent être divisées en trois parties : deux chaînes de montagnes est et ouest encadrant un grand plateau central, chacune d'entre elles ne s'étant pas développé lors des mêmes phases d'orogénèses (voir Gregory-Wodzicki, 2013). Une phase à l'Oligocène (Hoorn, 2010) a notamment impacté la cordillère nord et est liée par certains auteurs à l'origine du système de mousson affectant actuellement le Brésil qui se met pleinement en place au Miocène (Vonhof et Kaandrop, 2010 et références). Cette dernière période est caractérisée par les trois

phases de surrection de Quechua (Campbell, 2006 et références) : Quechua I (17-15 Ma), qui semble être à l'origine du blocage des masses d'air ayant eu lieu au Miocène, Quechua II (9-8.5 Ma) et Quechua III (ca 6 Ma). La phase de Quechua I est immédiatement suivie dans le bassin de l'Amazone par une grande phase de pénéplanation à ca 15 Ma (Ucayali). La dernière phase de surrection des Andes a lieu à 4 Ma, au cœur du Pliocène.

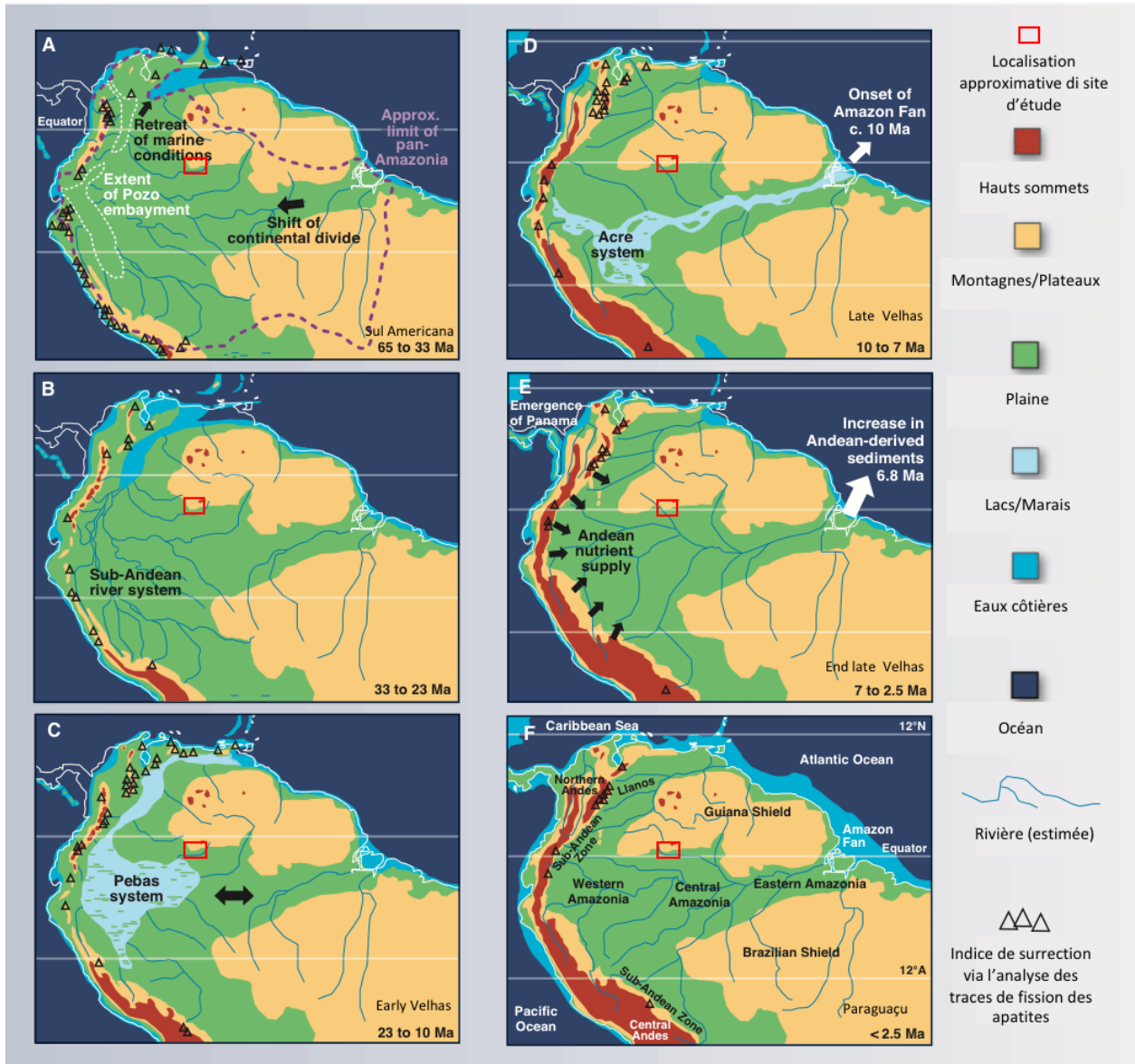


Fig. V.2: Évolution du nord de l'Amérique du Sud du début du Tertiaire à nos jours : A : Paléogéographie du Paléocène à la fin de l'Eocène, les Andes poursuivent leur surrection entamée au Jurassique, la mer se retire du nord-est du continent ; B : Oligocène, les Andes continuent leur surrection notamment au nord de la chaîne, potentielle apparition de la proto-mousson Amazonienne, C : Début Miocène, suite à Quechua I mise un place de la large zone humide de Pebas ; D : Miocène : Quechua II, le système Pebas s'assèche et l'écoulement de l'Amazone actuel se met en place, sa source près des Andes est une région humide composée des restes du système Pebas (système Acre), Fin Miocène/Pliocène : Quechua III et surrection Pliocène, Le système d'Acre disparaît, l'Amazone actuel est pleinement en place ; E : Quaternaire. Modifié d'après Hoorn (2010).

Elle est rapidement suivie par la fermeture de l'Isthme de Panama, qui bien qu'elle ait débuté au cours de l'Oligocène, se termine pleinement à *ca* 3,5 Ma. Cet événement a eu un impact important sur le climat de la région. En effet, ce passage permettait une certaine homogénéisation des eaux des océans Pacifique et Atlantique et sa fermeture a causé l'augmentation de la salinité de ce dernier et paradoxalement une baisse des températures de l'Atlantique Sud combinée à un réchauffement de l'Atlantique Nord (Lear et al., 2013 ; Karas et al., 2016). La fermeture de cet Isthme aurait débuté au cours du Pliocène (Haung et al., 2001), certains auteurs expliquent toutefois que ce passage maritime se serait fermé dès le Miocène (Montes et al., 2015). L'impact de cet événement aurait par ailleurs causé une période d'aridification et de refroidissement du climat tropical de l'Amazonie (Rosetti et al., 2005). Certains auteurs ont aussi relié sa fermeture avec la glaciation de l'hémisphère nord (Bartoli et al., 2005) bien que cela reste controversé (Lunt et al., 2008).

A noter que l'ouverture du passage de Drake entre l'Amérique du Sud et l'Antarctique au cours de l'Eocène (Scher and Martin, 2006) a eu un impact sur la température des océans et sur le climat global via la mise en place du courant Circum-Antarctique. Cette ouverture, cause d'une brève (inférieure à 1 Ma) augmentation de température de l'Atlantique Sud, a causé un refroidissement des températures dans les hautes latitudes sud (Cramer et al., 2009). Ce phénomène est toutefois trop éloigné géographiquement de l'Amazonie et n'a certainement pas eu un impact direct sur son climat régional.

L'évolution paléoenvironnementale de l'Amazonie au Tertiaire est parfaitement résumée par la Fig. V.2, modifiée de Hoorn et al. (2010). Deux grands événements paléoenvironnementaux sont identifiables au Tertiaire (Fig V.2): 1) La formation d'une large zone humide (système de Pebas) au pied des Andes due à leur surrection au début du Miocène ; 2) La disparition de Pebas en faveur d'Acre et la mise en place de l'Amazone actuel, toujours suite à la surrection des Andes.

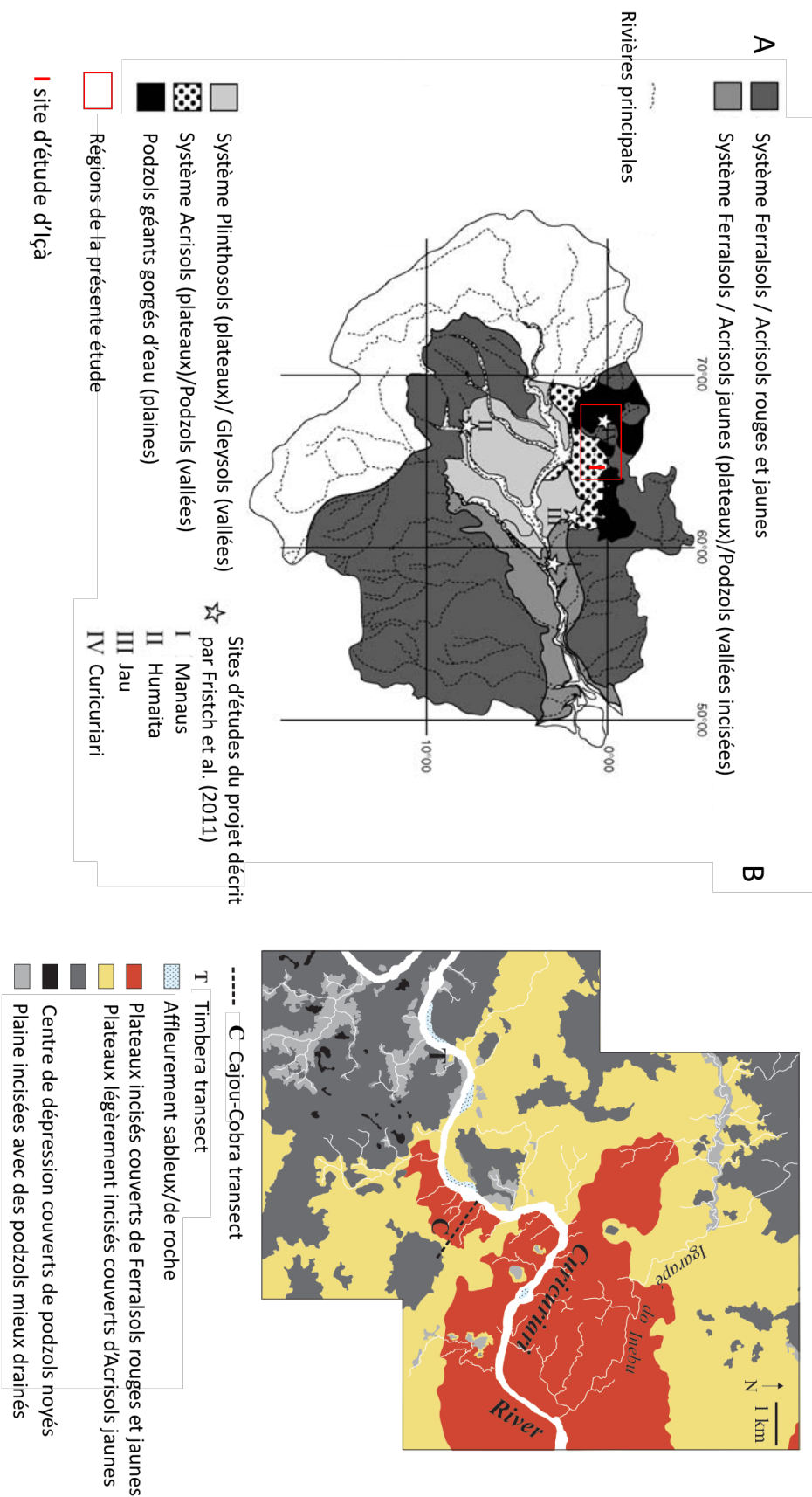


Fig. V.3: A : Schéma simplifié de la répartition des principaux sols d'Amazonie et localisation des sites étudiés par Fritsch et al. (2011) et références ainsi que localisation de la présente étude dont celle approximative de la région d'étude d'Içá. B : Schéma de la répartition des sols du bassin du Rio Curicuriari et localisation des deux transects étudiés.

Le climat actuel est un climat dominé par la mousson, l'air humide provenant du centre de l'Atlantique avant d'être bloqué par les Andes au-dessus du bassin de l'Amazone. Un fort gradient de précipitation ouest-est est présent dans la région, la partie du bassin sous les Andes ayant une pluviosité particulièrement importante. L'intensité de la mousson dépend beaucoup de la localisation de la zone de convergence intertropicale (ITCZ), la rendant ainsi particulièrement vulnérable aux changements climatiques affectant la migration hiver/été de cette ITCZ et sa localisation (Harris and Mix, 1999 ; Vonhof et Kaandrop, 2010). Le climat Amazonien, au quaternaire notamment, est grandement influencé par l'impact des cycles de Milankovitch sur le climat global de la terre (Aris and Mix, 1999).

V. 2 Les latérites du haut bassin de l'Amazone

La répartition des sols brésiliens a pu être déterminée grâce au projet Radam Brazil (1972-1978) qui a montré que les sols tropicaux couvraient une large partie du pays et notamment du bassin de l'Amazone. Ce dernier est essentiellement recouvert par cinq types de sols : de rares plinthosols, riches en pisolithes et généralement couplés à des gleysols dans les zones à faible drainage, des ferralsols, des acrisols et enfin des podzols se développant au détriment des autres sols de la région (Voir Fritsch et al., 2011 et références, Fig. V.3 A). Cette succession de sols, et particulièrement celle entre les acrisols/ferralsols/podzols pose la question de leur origine et de leur évolution.

Des études géomorphologiques et sédimentaires, ont permis d'identifier de grandes paléosurfaces caractéristiques de l'Amazonie mises en place depuis le début du Tertiaire (King, 1956 ; Bardossy and Aleva, 1990 ; Rosseti, 2005 ; Campbell, 2006) : la période Paléocène-début Éocène, ayant permis la formation de la surface Sul Americana, le Miocène, ayant permis le développement de la surface Velhas, et enfin le Quaternaire, correspondant à la surface Paraguaçu. Les études de datation de surfaces d'altération brésiliennes ont pu montrer que la plupart des périodes favorables à leur développement correspondaient aux périodes de développement de ces surfaces d'altération (Vasconcelos, 1994 ; Théveniaut et Freyssinet, 2002 ; Balan et al., 2005 ; Allard et al., 2018, Vasconcelos et Carmo, 2018).

La région du haut bassin de l'Amazone, située au nord-ouest du bassin, est particulièrement riche en cuirasses latéritiques et sols tropicaux non indurés (Fig. V.3 B). Ces

surfaces d'altération se développent aussi bien au détriment de roches Archéennes que de sédiments plus récents.

Balan et al. (2005) ont mené une campagne de datation de kaolinites de ferralsols dans le haut bassin de l'Amazone près de Manaus. Cette étude a pu montrer que les latérites non indurées proches de Manaus s'étaient formées lors d'au moins trois périodes d'altérations intenses : un épisode supérieur à 25 Ma, correspondant à l'altération des sédiments, une allant de 11 à 14 Ma, dont les kaolinites ont été préservées dans des nodules d'oxydes de fer, et une s'étalant de 9 à 6 Ma et coïncidant avec la fin du Miocène. Ces deux générations de kaolinites semblent coïncider avec la période d'altération à l'origine de la paléosurface Velhas.

Ce dernier épisode a aussi été observé dans des cuirasses latéritiques au nord-ouest de Manaus, dans le bassin du Rio Negro, par Allard et al. (2018). Cette étude montre que les trois cuirasses étudiées se sont développées lors de quatre événements distincts : deux au Miocène, à *ca* 17 Ma et entre 6-8 Ma correspondant à l'âge de paléosurface Velhas, une au Pliocène vers *ca* 3,5 Ma, et une au quaternaire s'étalant de 2,5 à 1,1 Ma et pouvant être corrélée à la surface d'altération Paraguaçu. A titre d'indication, les résultats des autres méthodologies de datation ayant concerné le Brésil et/ou l'Amazone sont résumés dans le Tableau V.1.

Période	Balan et al. (2005)	Allard et al. (2018)	Vasconcelos et al. (1994)	Ruffet et al. (1996)	Théveniaut et Fressynet (2002)	Riffel et al. (2010)	Riffel et al. (2015)	Riffel et al. (2016)	Vasconcelos et Carmo (2018)
Quaternaire		2,5-1 Ma	1 Ma -auj.			2,5-2,1 Ma	2,5-1 Ma	3,5-0,5 Ma	3-0,8 Ma
Pliocène		5-3 Ma				3,2-2,9 Ma			4-5 Ma
Miocène supérieur	9-6 Ma	8-6 Ma	10-5,6 Ma						6-7 Ma
Miocène moyen	14-11 Ma	ca 11 Ma 17-15 Ma	17-12 Ma		10 Ma		14-8 Ma ca 16 Ma		10,5-8Ma ca 13 Ma
Miocène inférieur	20 Ma		20 Ma 24 Ma	ca 25-28 Ma			20-18 Ma		
Oligocène							25-32 Ma		
Fin Eocène			35-33 Ma	30-40 Ma			34-37 Ma		34-30 Ma
Début Eocène			56-51 Ma	46-48 Ma	40 Ma				52-42 Ma
Paléocène				ca 55 Ma ca 58 Ma	50 Ma				63-54 Ma
Mésozoïque			69-65 Ma	ca 63-68 Ma ca 70-72 Ma ca 75-80 Ma	60 Ma 80 Ma				

Tableau V.1: Principales périodes d'altérations reportées pour quelques études de surfaces d'altérations du Brésil et d'Amazonie

Le bassin du Rio Negro, au sein duquel des cuirasses ont pu être datées par Allard et al. (2018), est par ailleurs connu pour comporter de nombreuses transitions entre les ferrasols, acrisols et podzols. Si plusieurs études ont concerné les phénomènes à l'origine de la transformation latérale des ferrasols ou acrisols en podzols (Do Nascimento et al., 2004 ; Fritsch et al., 2011 et références ; Lucas et al., 2012 ; Ishida et al., 2014), le contact entre les acrisols et ferrasols et l'éventuel lien de parenté entre ces deux types de sols reste méconnu.

Ce chapitre propose donc d'appliquer la datation RPE de kaolinites sur des profils caractéristiques des acrisol et des ferrasol. Les objectifs sont de mieux contraindre leur mode de formation, de vérifier leur éventuel lien de parenté et de confirmer qu'ils contiennent des générations distinctes de phyllosilicates reliques qui puissent être corrélées à des événements paléoclimatiques particuliers. Ceci permettra notamment de vérifier si ces sols se sont formés conjointement ou s'ils sont au contraire caractéristiques de conditions paléoclimatiques particulières.

Pour répondre à ces questions, un transect (Caju-Cobra) comportant la transition entre un ferrasol et un acrisol situé dans le bassin du Rio Curicuriari a été sélectionné (Fig V.3 B). En tout, une vingtaine d'échantillons ont été prélevés sur deux profils : un acrisol (Cobra 2) et à un ferrasol (Caju). Il est intéressant de constater que dans ce bassin, les ferrasols ont tendance à se développer sur des bordures de plateaux très incisées, là où les acrisols se forment sur des plateaux peu incisés. Les deux profils se développent au détriment de la même roche mère : un monzogranite faisant partie de la formation de granitoïdes d'Uaupés datée d'environ 1,51 Ga (Almeida, 2005). Ces résultats sont reportés dans un article en préparation pour *Geoderma*.

En plus de cette étude, un second transect (Timbira), localisé en amont du premier le long du Rio Curicuriari, et caractérisant la transformation des acrisols en podzols a été étudié au cours de cette thèse. Le principal objectif de cette étude consistait notamment à vérifier l'enregistrement climatique préservé dans les générations de kaolinite proche d'un front de podzolisation.

Par ailleurs, la datation de sols se formant au détriment de la formation d'Içà, affleurement majeur d'Amazonie centrale (bassin du Rio Negro), a aussi été menée. Les résultats

correspondants sont détaillés dans une publication en préparation pour *Palaeogeography* (Annexe V.1).

V. 3 Résultats de l'étude du transect de Caju-Cobra : Draft d'article pour *Geoderma*

Les résultats de cette partie sont présentés sous la forme d'une publication en cours de préparation pour *Geoderma*.

Kaolinite dating in Acrisol and Ferralsol from NW Amazonia (Brazil)

Maximilien Mathian¹, Guilherme Taitson Bueno², Etienne Balan¹, Madeleine Selo¹, Emmanuel Fritsch¹, Thierry Allard¹

¹Sorbonne Université, Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie, UMR CNRS 7590, IRD, MNHN, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005, France

²UFG, IESA, Federal University of Goiás, Brazil

³Sorbonne Université, Institut des Sciences de la Terre de Paris, UMR CNRS 7193, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005, France

Abstract :

Ferralsols, Acrisols and Podzols are main types of soils of the Amazon basin. If the lateral transformation of ferralsols and acrisols into podzols have been previously studied, this paper focuses for the first time on the acrisols/ferralsols transition. Recent dating studies revealed that a single soil profile contains several generations of secondary minerals that can be linked to preferential weathering periods resulting from paleoclimatic events. EPR dating of kaolinites was applied on one acrisol and one ferralsol from a transect located into the Curicuriari basin (northwest Brasil). The results highlight that soils *stricto sensu* (ss) and saprolite are distinct systems owing to their mineralogy and kaolinite ages variation. The kaolinites correspond to three main preferential weathering periods: one from 6 to 3.6 Ma recorded into the acrisol saprolite, one from 2.5 to 1 Ma recorded in both acrisol and ferralsol soil ss horizons and one from 1 Ma to present recorded only within the ferralsol saprolite. Thus, acrisols, developed on slightly incised plateaus, are relatively old whereas Ferralsols, developed on incised plateau edges are still forming under the present Amazonian climate. These ages also confirm that loose laterites are formed during distinct intense periods of weathering. In Brazil, these periods correspond to paleosurfaces recognized at the scale of the South America subcontinent. The present data set also suggest that ferralsols of this region are formed due to the important drainage on the plateau edges and that a possible acrisols/ferralsols lateral transformation may also occurred.

Keywords: Laterite, EPR dating, Kaolinite, Ferralsol/Acrisol transition, Amazonia

1. Introduction

Tropical weathering covers extend over one third of the present-day continental surfaces (Nahon, 2003). They generally consist in indurated or loose regoliths with a mineralogy dominated by various oxides/hydroxides/oxyhydroxides (iron, aluminium or manganese), kaolinite and quartz. Several dating studies have shown that these minerals can be relics of intense weathering pulses resulting from particular ancient paleoclimatic events (Vasconcelos et al., 1999 and ref. therein; Balan et al., 2005; Retallack et al., 2010; Bonnet et al., 2016; Allard et al., 2018). Besides, it was also proposed that evolution of mineralogy could result from self-geochemical organization not necessarily related to climate change (Nahon et al., 1991). By deciphering past preferential periods of weathering, the secondary minerals dating improves our understanding of regolith genesis and more generally of the continental surfaces evolution through geological time. Several relatively recent methods were developed to date secondary minerals, such as Mn oxides with Ar/Ar (Vasconcelos, 2015 and reference therein), iron oxides or oxyhydroxides using (U-Th)/He and kaolinite with electron paramagnetic resonance (Balan et al., 2005).

Among tropical weathering region, the Amazonia basin has been widely studied due to its important size (6.1×10^6 km²) and diversity of regoliths (Fritsch et al., 2011). The Brazilian project of soil mapping (Radam, 1972-1978) highlighted the presence of four main types of soils in Amazonia: ferralsols (rich in sesquioxides), Acrisols (poor in leachable cations and including a clayey accumulation horizon), groundwater laterite/gleysols systems and giant waterlogged podzols that correspond to various states of degradation. The upper Amazon basin is particularly interesting because of direct transitions between ferralsols, Acrisols and podzols (Radam, 1972-1978; Lucas et al., 1987; Almeida et al., 2005; Fritsch et al., 2011). These soils are developed on several primary rocks, from Amazonian sediments to granitoid rocks of the Guyana Shield or related intrusions. Considering Acrisols and ferralsols as laterites in the broad sense, yellow and red laterites occupy a large part of the Amazonian landscape. In particular, the central Amazonia (Rio Negro Basin) yellow Acrisols and red ferralsols are very common (Figure 1 A) but the transition between them is still poorly understood. Increasing the knowledge about genesis of these soils and identify the process at the origin of this transformation is critical for the reconstruction of the Amazon Basin evolution. Besides, the ferralsol/podzol (Lucas et al., 1996; Dubroeuq et Volkoff, 1998; Do Nascimento et al., 2004;

Ishida et al., 2014) or red to yellow ferralsols transitions (Fritsch et al., 2005; Balan et al., 2007) have been intensively studied in the Amazon basin. The yellowing process of ferralsols proceeds with the progressive replacement of kaolinite, hematite and Al-poor goethite by Al-rich goethite and gibbsite resulting from the action of the present-day humid climate (Fritsch et al., 2002; 2005). Yellowing of red ferralsols was also described in other parts of the world, such as in Africa (Maignien, 1961; Chauvel et Pedro, 1978; Fritsch et al., 1989); it is related to the influence of topography, structural changes and to mineralogical transformations.

In addition, an increase of structural disorder of kaolinite from the bottom to the topsoil of ferralsol profiles has also been observed (Lucas et al., 1987; Balan et al., 2007). The dating of ferralsol kaolinites from the Manaus region also showed different generations within the profile (older than 25 Ma, 11-14 Ma and 9-6 Ma), with decreasing age towards the topsoil (Balan et al., 2005). This was interpreted as a partial kaolinite recrystallization under the action of at least an additional weathering front predated by the saprolite weathering front. The authors also proposed to link these kaolinites with an eventual impact of the Andes orogenesis on runoff and precipitation over Amazonia.

As the ferralsols/acrisols transition wasn't investigated, the objectives of this study are to bring chronological constraints on the formation of these soils and link them to preferential weathering periods related to paleoclimatic/geodynamic events. As a matter of fact, the South America subcontinent did not drift substantially during the Cenozoic (Tardy and Roquin, 1991), but the Andes uplift or the closure of the Panama isthmus potentially influenced the regional climate of Amazonia (Insel et al., 2009; Karas et al., 2017).

With these aims in view, one yellow acrisol and one red ferralsol profiles from one transect in the Sao Gabriel region (Rio Curicuriari watershed, Brazil, NW Amazon Basin) have been investigated.

2. Material and Methods

All of the collected samples were sieved at 2 mm and dried at room temperature. The kaolinite-enriched fractions were obtained after three steps: 1) The destruction of residual

organic matter using H₂O₂; 2) The destruction of iron oxides/oxyhydroxides using Citrate-Dithionite-Bicarbonate treatments (Mehra and Jackson, 1960); 3) The infra 2 μm grain size fractions of the samples were collected using sedimentation. Magnetic oxides of the ferralsol samples that would hinder EPR measurement were removed by stirring their infra 2μm fractions in water with a magnet for 24 hours.

The mineralogy of the bulk samples was recorded using XRD measurements with a Panalytical Pro MPD equipped with a X'Celerator detector and Co-K α radiations. Diffractograms were acquired with a 2 θ range of 3 to 65°, with steps of 0.017° and an acquisition of 480 ms/per step.

The chemistry analyses were performed at the Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy, France) by inductively coupled plasma atomic optical emission spectrometry (ICP-OES) for major elements quantification and inductively coupled plasma atomic mass spectrometry (ICPMS) for the trace elements quantification. The complete procedure and experimental errors are described at <http://www.crpg.cnrs-nancy.fr/SARM/index.html>.

The U atoms mapping in raw samples was determined using ²³⁵U induced fission tracks on polished thin sections obtained from resin embedded samples (see part 3.2). Kapton® foils covering the thin sections were used as external detectors (see Price and Walker, 1963 and Kleeman and Lovering, 1967). The samples and standard glasses (SRM- 613 from the National Bureau of Standard, Washington) were irradiated using thermal neutrons at the FRM2 reactor in Munich (Germany). An instant flux of 1,15.10¹³ n/cm²/s was used during 600s. The revelation of fission tracks, recorded inside the Kapton® foils, was performed by an etching of 8 minutes in an aqueous solution of 14% NaClO and 12% NaCl heated at 100 °C (Sélo, 1983). Fission tracks were counted using an optical microscope with an objective of 10x100 magnification in transmitted light.

Kaolinite crystal-chemistry was investigated using Fourier transform mid-infrared spectroscopy (MIR) and Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy (EPR). MIR spectra were acquired from KBr pellets made of 1 mg of infra 2 μm samples and 150 mg of KBr using Nicolet Magna 560 FTIR spectrometer. Each spectrum had a resolution of 2 cm⁻¹ in the 400-

4000 cm⁻¹ range and was obtained by averaging 100 spectra.

EPR spectra were obtained using a Bruker EMXplusTM spectrometer equipped with a high sensibility cavity at X-Band (9.86 GHz). Acquisitions have been performed with a microwave power of 40 mW, a magnetic field modulation with frequency of 100 kHz and amplitudes from 0.3 mT (Radiation Induced Defects (RID) spectra) to 0.5 mT (total spectra). The disoriented powders of infra 2µm samples were measured in suprasyl grade silica tubes at room temperature. To compare the intensity of each EPR spectra, the spectra were normalized using their height in the tubes, their weight and their recording gain. Note that the EPR signals are characterized by effective g values defined by the resonance condition:

$$h\nu = g\beta H \quad (1)$$

where h is the Planck constant, ν the hyperfrequency, β the Bohr magneton and H the magnetic field. The DPPH standard ($g = 2.0036$) was used to calibrate the g values. The standard error on measured RID normalized amplitude was equal to 15%.

To perform the dating of kaolinite, dosimetry curves were obtained using artificial irradiations performed on the ARAMIS electrostatic accelerator (Orsay, France). A beam of 1.5 MeV He⁺ ions with a 0.3 A current was used to simulate radiation effects due to alpha particles on kaolinite structure for six different fluences ($3 \cdot 10^{11}$, $6 \cdot 10^{11}$, 10^{12} , $3 \cdot 10^{12}$, $6 \cdot 10^{12}$ and 10^{13} ions/cm²). The amount of irradiated sample for each fluence was 35 mg (see 3.2 part), which was deposited on circulate steel plate to obtain a thickness of 4 µm corresponding to the range of 1.5 MeV He⁺ ions in kaolinite. After irradiation, the unstable defects formed inside the kaolinite structure where annealed by 2 hours heating at 250°C (Allard et al., 1994).

3. Profile and transect descriptions

3.1 Regional settings

The study area is located in NW Amazonia (Brazil) on the K'Mudku Shear Belt formation in the south of the Guyana shield (Santos et al., 2000). This geological region is dominated by mylonite rocks dated ca 1.20 Ga (Santos et al., 2000), however the studied soils from the Rio Curicuriari area are developed on intrusive "Uaupés" granitoïds, dated around 1.51 Ga

(Almeida, 2005). These rocks were preserved during the Shear Belt activation even if some pegmatites related to this event are also present (Almeida, 2005). The Uaupés granitic enclaves are mainly composed by monzogranite, a rock with a mineralogy dominated by feldspaths, biotite, titanite, amphibole, quartz, apatite and few secondary minerals as magnetite, ilmenite, and pyrite (as described by Dall'agnol and Macambira, 1992; Santos et al., 2000 and Almeida, 2005).

The northern part of the Amazon basin is characterized by the transition between three of the characteristic soils of Amazonia: ferralsols, Acrisols and seasonally waterlogged podzols, as reported in Fig. 1A (Radam, 1972-1978; Lucas et al., 1987; Almeida et al., 2005; Fritsch et al., 2011). The studied soil sequence is located in the Rio Curicuriari area (Fig. 1), in the south of the Rio Negro basin near to the city of Sao Gabriel da Cachoeira (northwest of Brazil). The topography of the region is fully described in Dubroeuq and Volkoff (1988) and Allard et al. (2018) but can be resume by a succession of low elevation plateaus (about 80 m of altitude) and valley incised by streams and rivers (Supporting Information (SI) 1). The soils sequence succession is correlated with the topography (Fig. 1, SI 1): podzols formed over inundated plains and depressions, Acrisols on slightly incised plateaus and ferralsols on incised plateau edges with an important drainage. This correlation has also been observed in previous studies focused on regoliths developed in the Manaus area (Fritsch et al., 2011 and ref. therein). The western part of the Curicuriari basin is dominantly covered by podzols, whereas the central western part of this area is mainly covered by ferralsols (Fig. 1B). Even if the sequence ferralsol-Acrisol-podzols is observed at the regional scale, no clear transition can be observed and several “pouches” of podzols can be found in the dominant Acrisol zone of this region. Some rare direct contact between ferralsols and podzols can also be observed (Fig. 1B).

Water has an important role in the podzol development which are always linked to the local groundwater/rivers system where important reducing and acidic conditions prevailed (see Fritsch et al., 2011, and ref. therein). By contrast to the Manaus area where podzols evolved at the expense of ferralsols, both from the center of regional plateaus and upward on their slopes, in the Rio Curicuriari area these soils are mainly laterally developed at the expense of Acrisols. Because of their development on poorly drained slightly incised plateaus, water drainage should play an important role in Acrisols development.

The present days climate is described as a monsoonal climate (i.e. with seasonal precipitations). The average temperature is 26.4°C, the mean annual air humidity set around 84% and the mean annual rainfalls are about 2900 mm per year.

3.2 Paleoclimatic highlights on Amazon basin

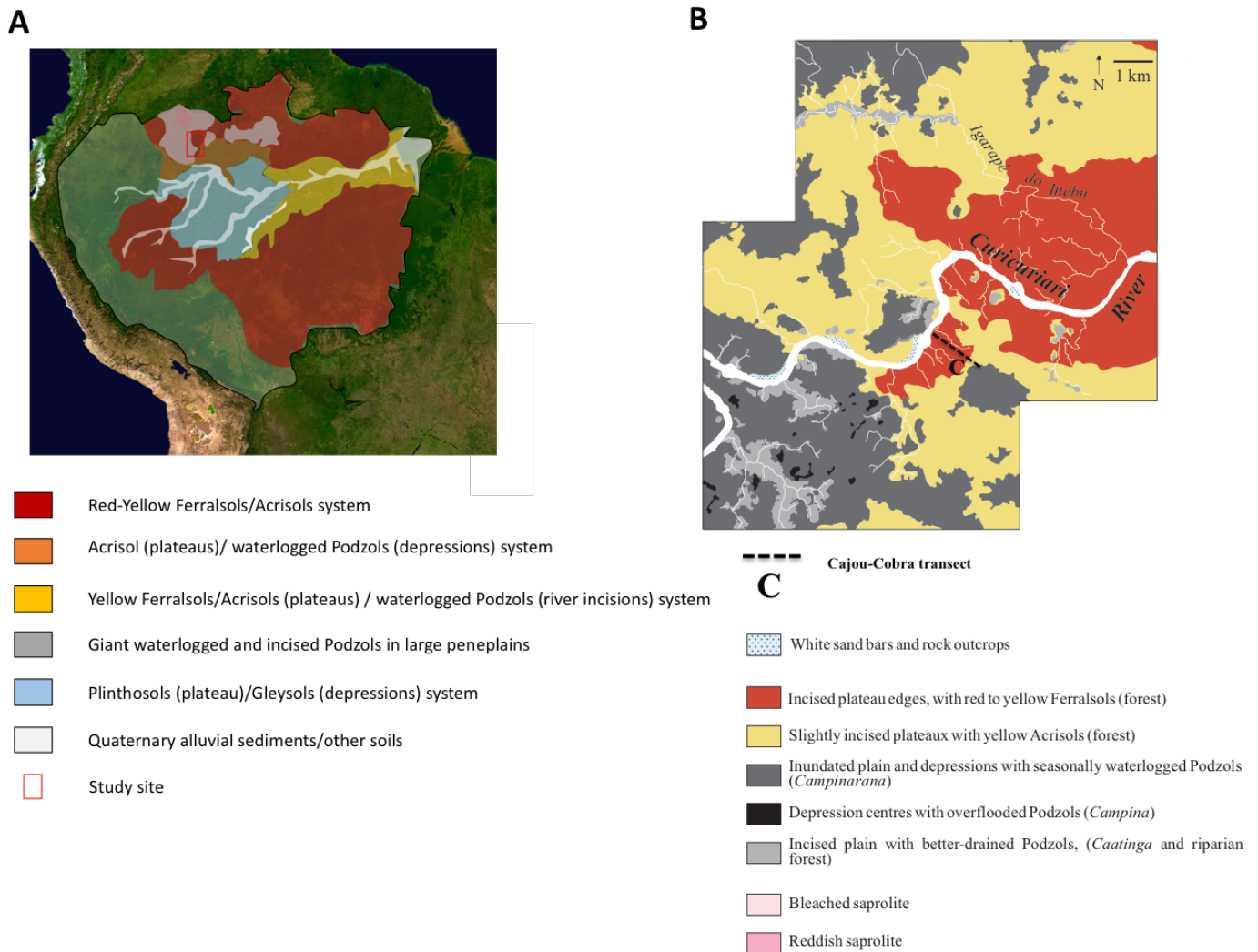


Fig. 1: **A:** Simplified map of the repartition of Ferralsols, Acrisols and Podzols in Amazonia (modified from Fritsch et al. 2011, satellite image from the NASA) and approximate location of the region study **B:** Soil map of the Rio Curicuriari basin, with the several soils transitions linked to the topography.

Among dating studies, some have clearly established a link between secondary minerals generations, weathering pulses and paleoclimatic/geodynamic events (Retallack, 2010; Mathian et al., 2018). *A contrario* to other continental surfaces, Brazil has not substantially drifted northward since the Mesozoïque. This part of the world must have suffered a relatively stable climate, mainly influenced by the global climatic variation presented in the work of

Zachos et al. (2001). Tardy et al. (1991) proposed that a warm and humid climate, favourable to tropical weathering surfaces formation (bauxites, iron duricrusts, laterites), affected the Amazonia basin since the late Cretaceous (ca 70 Ma).

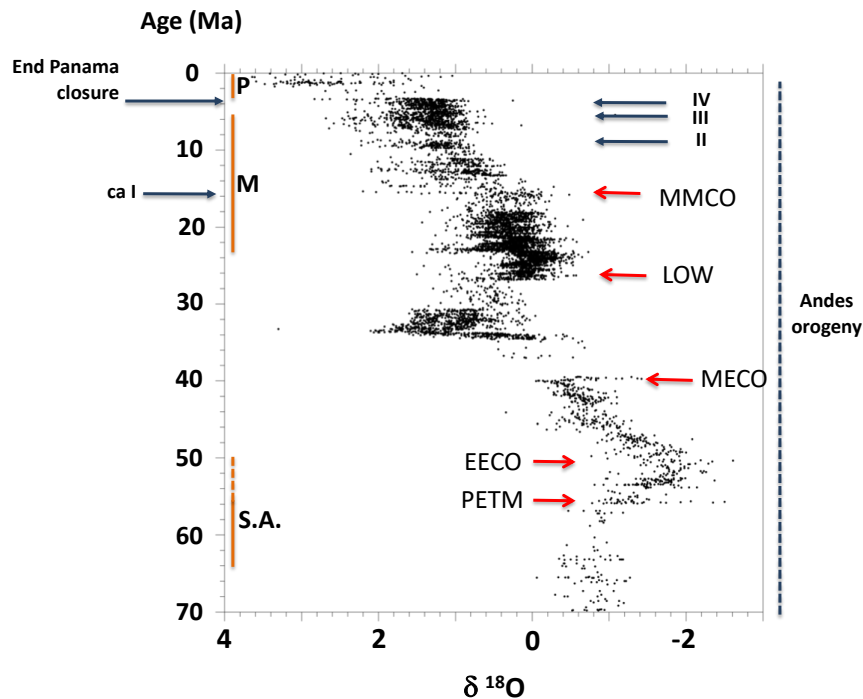


Fig. 2: Delta ^{18}O curve from all oceans from Cramer (2009), the main warming peak and geodynamics events that have affected Amazonia are reported. With: PETM: Paleocene/Eocene Temperature Maximum, EECO: Early Eocène Climatic Optimum, MECO: Mid Eocene Climatic Optimum, LOW: Late Oligocene Warming, MMCO: Mid Miocène Climatic Optimum. The major late tertiary phases of Andean uplifts are reported as ca I: Quechua I; II: Quechua II, III: Quechua III and IV: Pliocene uplift.

The evolution of ocean temperature can be used as a proxy for global temperature evolution and thus of the continental ones. In monsoonal climate, warmer temperatures can also be linked to higher precipitations. Indeed, it will induce more oceanic evaporation and the resulting oceanic air humidity will be higher when it will arrive on the continent. These periods may so coincide with precipitations and warm peak in Amazonia. During the Tertiary, five main climatic events were recorded by Zachos et al. (2001) and confirmed by Cramer et al. (2009): the Palaeocene/Eocene Temperature Maximum (PETM), the Early Eocene Climatic Optimum (EECO), the Mid-Eocene Climatic Optimum (MECO), the Late Oligocene Warming (LOW) and the Mid-Miocene Climatic Optimum (MMCO). Note that according to Tardy et al. (1991), the Brazilian climate became tropical, and favourable to laterite formation, at the end of the Cretaceous

In addition to the global climate variations, two main geodynamic events have particularly influenced the Amazonia basin climate: the several tertiary phases of the Andean uplifts (Bookhagen and Strecker, 2008; 2010; Sepulchre et al., 2010) and the closure of the Panama seaway (Sepulchre et al., 2010; Karas et al., 2017).

The present-day climate of Amazonian basin is a monsoonal system, driven by the Atlantic moist air circulation (Vonhof and Kaandorp, 2010). Andean Cordillera has an important influence on this circulation. It blocks the westerlies from Pacific Ocean which cannot come over the Amazon basin and also the easterlies from the Atlantic Ocean on its Amazonian edge (Insel et al., 2009). This phenomenon causes a precipitation gradient from the Cordillera to the Atlantic Ocean (Bookhagen and Strecker, 2008; 2010). In addition to the Andes, the present days variations of rainfall intensity between summer and winter are directly inherited from the migration of the intertropical convergence zone between the two seasons.

The Andean orogenesis is debated, as some researchers argue that it is continuous (Mora et al., 2010) and others which observe evidences for several uplifts events visible through apatite fission tracks (Hoorn et al., 2010) and sedimentary records (see Campbell et al., 2006, and ref. therein). This orogenesis begun in the Early Jurassic but it didn't cause a homogeneous uplift of the cordillera, as the northern and central part of this mountains chain developed independently and joined during the Miocene. Before that, Pacific westerlies and Atlantic easterlies joined over the Amazon basin and caused homogeneous precipitations (Sepulchre et al., 2010). But with the Quechua I uplift phase between 17-15 Ma and the blocking of the westerlies, the present days rainfalls gradient has established. Three others particular uplifts events have been observed in the last 10 Ma: the Quechua II uplift (9.5-8.5 Ma) following the Ucayali penneplains event, the Quechua III (ca 6 Ma) uplift and the last Pliocene uplift event (ca 4 Ma). Due to their influence on the air mass circulation, these events could cause monsoon intensity variations, the Amazonian monsoonal system existing since at least 15 Ma (Vonhof et Kaandorp, 2010 and ref. therein).

The final closure of the Panama seaway at ca 3.5 Ma also influenced the Brazilian climate, affecting the oceanic current organization and the Atlantic salinity and temperature. This closure is linked to two phenomena, a brief warming of the south Atlantic Ocean sea surface temperature from 3.8 to 3 Ma (Karas et al., 2017), quickly followed by a cooling of the southern

hemisphere oceans linked to an increase of global temperatures from the northern hemisphere (Bartoli et al., 2005) that facilitate the following ice age of the northern hemisphere despite it remains controversial (Lunt et al., 2008). During the Pliocene and Quaternary, Amazonian climate remain tropical, however it become drier and colder after the Panama closure, as explained in Rosetti et al. (2005) and ref. therein.

As Amazonian monsoon intensity is the result of the Intertropical convergence zone seasonal migration, all factors that will influence its location will influence the Amazonian climate, as Milankovitch cycles as example (Vonhof et Kaandrop, 2010). Several authors described an increase of rainfall, in South America between 5 and 4 Ma, linked to ICZ variation (Hovan, 1995 and Billups et al., 1999). Some authors explained that this closure happened earlier in Earth History (Montes et al., 2015).

All of these factors may have been recorded within secondary minerals mineralogy of both studied soils.

3.3 Transect and profiles descriptions

The Caju-Cobra transect (Fig. 1B, Fig. 3), long of *ca* 1.6 km, is located in the south of the Curicuriari river (Fig. 3). It is characterized by the presence of the two main soil transitions of the Curicuriari area: 1) the lateral transition between ferralsol, along the Rio Curicuriari river, and Acrisol; 2) the lateral transition between Acrisol and waterlogged podzol. While the second is characterized by a clear limit between the two types of soils, the limit between ferralsol and Acrisol is less defined.

In order to highlight the mineralogy variations between the ferralsol and Acrisol, two regolith profiles have been selected from the Caju-Cobra transect: one representative of the ferralsol, the Caju profile (CA), and one representative of the Acrisol, the Cobra profile (CO2). Both profiles are poorly differentiated, with only six large horizons detected. These horizons are fully described in the Table 1. According to observations in the field, the Acrisol exhibits a slight clay depletion at surface. Note that the primary rocks have not been reached using the auger for both profiles but samples from this rock have been found in the rivers surrounding the transect.

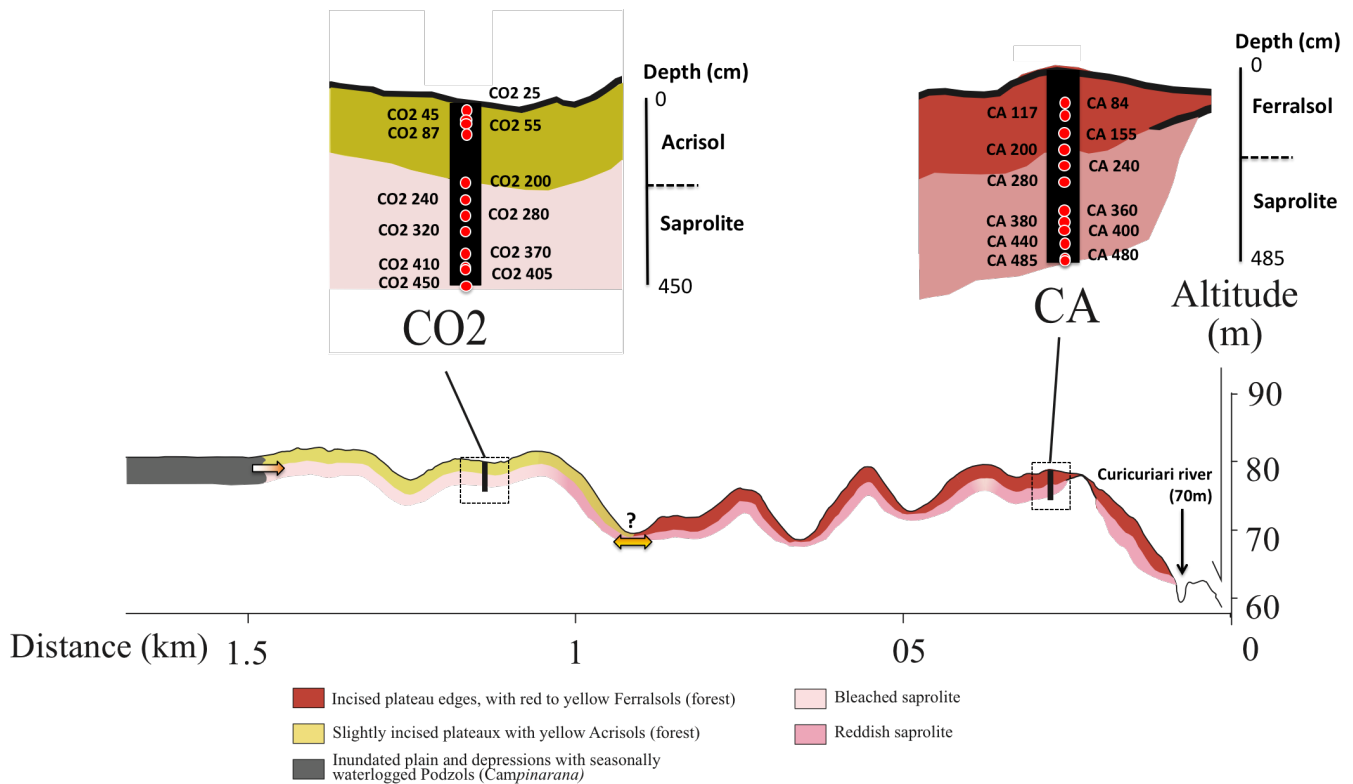


Fig. 3: Scheme of the Caju (CA)-Cobra (CO2) transect, with the lateral transformation of Acrisol into Podzol and the Ferralsol/Acrisol transition. Two profiles, Caju and Cobra, were selected to represent local Ferralsol and Acrisol. Twelve and eleven samples were sampled respectively from CA and CO2.

Both CA and CO2 profiles contain A, B and BC/C horizons with different colour. Their saprolite are 2 meters deep (Table 1). The 12 and 11 samples selected in this study from CA and CO2, respectively, were collected at similar depths. The specific mineralogy of the two profiles is described below. Their organisation has a similarity considering the depth of each main type of horizon, as their A and B and saprolite begin and stop at almost the same depth.

In the CA profile (Ferralsol), kaolinite and hematite XRD peaks are present in all the samples, CA 480 excluded. The reddish coloration of the Ferralsol horizons is consistent with the detection of hematite by XRD (Fig. 4 B). However, this profile mineralogy is dominated by quartz and gibbsite. This last mineral seems to be the initial main product of the granite weathering (SI 2), as it has been observed in other sites of the Amazonia basin (Dubroeuq and Volkoff, 1988; Lucas et al., 1996; Furian et al., 2001). A noticeable increase of the kaolinite content is visible on the normalised XRD from the saprolite to the soil *ss* samples (Fig. 4B), jointly to a gibbsite content diminution compared to other minerals. However, this observation

is not a generality for the Amazonian ferralsols, as the kaolinite is dominant in the majority of the soils developed from local sediments (Fritsch et al., 2011). With its progressive dissolution, occurring with the depth diminution, gibbsite seems to act as an aluminium source that allow/accelerate the kaolinite formation, when the Si from these kaolinites could come from quartz dissolution and plant geochemical recycling in the top soil (Lucas et al., 1996). These observations are consistent with the chemical trend of this profile (SI 2 and 3), in which the Al/Zr ratio decreases from bottom to top and Si/Zr decreases in the soil base but is accumulating in the topsoil. The quartz content, compared to the gibbsite one, is also increasing from saprolite to the soil. The CA 480 sample has a mineralogy that may correspond to an immature weathered primary rocks pouch. In addition to the previous observations, the kaolinite presence in the clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) has been confirmed for all the CA samples by FTIR spectroscopy (Fig. 5 D). The results show that gibbsite and kaolinite are present in all the clay fraction samples. By comparing gibbsite and kaolinite FTIR bands intensity, gibbsite is dominant in all the saprolite samples, CA 485 excluded, but in the soil samples kaolinite is the dominant phase of the clay fraction. It is correlated with the previous XRD data, in which kaolinite content increases in parallel to gibbsite content reduction.

The CA mineralogical evolution is different from the yellowing process affecting the ferralsol (i.e kaolinite, hematite and Al-poor goethite replacement by Al-rich goethite and gibbsite) from the Manaus area described by Fritsch et al., (2005). The well-drained soil *ss* horizon seems more favourable to the kaolinite precipitation than to the goethite and gibbsite formation, despite the Amazonian climate has been described as favourable to both minerals formation.

CA	Depth (cm)	Profile section	Color	Texture	Structure	Porosity	Samples
A11	0-22	Ferrasol	Dark brown (7.5YR 3/4)	Sandy clay loam with coarse sand	Granular	Highly porous	/
A12	22-41	Ferrasol	Strong brown (7.5YR 4/6)	Sandy clays with fine and coarse sand	Granular to blocky	Porous	/
B(r)	41-205	Ferrasol	Brown (5YR 5/8)	Sandy clay with fine and coarse sand	Blocky with numerous micropeds	Porous	CA 84* CA 117 CA 155 CA 200*
BC(r)	205-345	Saprolite	Red (2.5YR to 10R 4/6)	Sandy clay loam with coarse sands	Massive to blocky with micropeds	Porous	CA 240 CA 280
BC(r)	345-475	Saprolite	Red (10 R 4/6)	Sandy clay loam with coarse sands	Massive	Porous	CA 360 CA 380 CA 400 CA 440*
C3	475- ?	Saprolite	Heterogeneous	Weathered rock horizon with numerous relics of feldspatic and mafic minerals with small amount of clay	/	No porosity	CA 480* CA 485

CO2	Depth (cm)	Profile section	Color	Texture	Structure	Porosity	Samples
A11	0-15	Acrisol	Olive brown (2.5YR 4/3)	Loamy sand with coarse	Granular	Porous	/
A12	15-42	Acrisol	Light olive brown (2.5YR 5/4)	Sandy loam with fine to coarse sands	Blocky to massive	Weakly porous	CO2 25
B(y)	42-126	Acrisol	Yellowish brown (10YR 6/6)	Sandy clay loam with fine and coarse sand	Blocky to massive	Porous	CO2 45* CO2 55 CO2 87
B(r)	126-215	Acrisol	Reddish yellowish (7.5YR 6/6)	Sandy clay loam with fine and coarse sand	Blocky with micropeds	Porous	CO2 200*
BCg (r-y)	215-365	Saprolite	Mottled: Reddish yellow (2.5-5 YR 6/6) Brownish yellow (10YR 6/8) White	Sandy clay loam with fine and coarse sands	Massive	No porosity	CO2 240 CO2 280* CO2 320
BCg (w-y)	365-455	Saprolite	Mottled: White Brownish yellow (1YR 6/8) Reddish yellow (2.5-5YR 6/6)	Sandy clay loam with fine and coarse sands Weathered primary minerals can be observed	Massive	No porosity	CO2 370 CO2 405 CO2 410 CO2 450*

Table 1: CA and CO2 horizon description and samples location. The samples noted with an * are the one used for artificial irradiation and have been investigated using fission tracks mapping methodology.

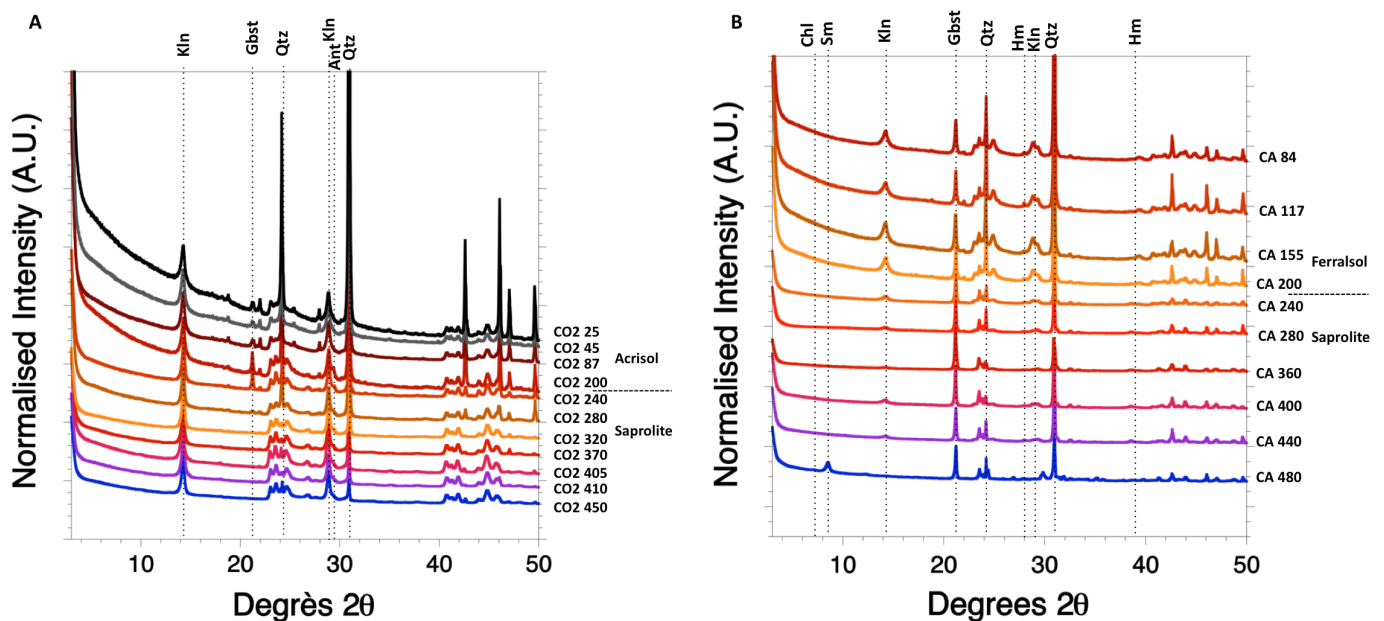


Fig. 4: A: XRD pattern of CO2 samples, normalised to the 7.2Å peak of the kaolinite. B: XRD pattern of the CA samples, normalised to the 4.95 peak of gibbsite. The CO2 55, CA 380, and CA 485 sample XRD has not been recorded due to the lack of sample.

The CO₂ samples mineralogy (Fig. 4A) is different from the ones of the ferralsol. Quartz and kaolinite are the main minerals. The yellow coloration of the Acrisol dominantly arises from goethite (Schwertmann, 1993), although it is not clearly detected by XRD owing to its low content. However, a non-intense broad peak around 2.70 Å and a deformation of the kaolinite peak at 4.18 Å are slightly visible. It may indicate that a low amount of potentially poorly crystallized goethite is present within CO₂ samples. Gibbsite is only present in the top of the profile, from CO₂ 280 to 25), but its content decreases in the topsoil samples. The normalised XRD do not provide the precise proportion of each minerals of these samples, however some observation can be deduced from these data. With the apparent increase of quartz content on the normalised XRD, the kaolinite one seems to decrease from the saprolite samples to the topsoil. Within the soil ss horizon, the CA 200 sample is the one with the highest relative amplitude of kaolinite peak compare to the quartz one. Its horizon corresponds to the clay accumulation horizon characteristic from Acrisols. As for CA, the CO₂ transition between saprolite and soils ss horizon is brutal. It is characterized by an important decrease of kaolinite content from the former to the latter. Relictual anatase is present in the CO₂ samples.

The FTIR spectra of the samples clay fractions (Fig. 5 C), clearly show that kaolinite is the main phase in all of them. As for XRD, gibbsite can be detected from CO₂ 280 to the top profile. However, it remained a minor phase in these fractions.

4. Dating of kaolinites

4.1 Distinction of kaolinite populations using crystalline disorder

Kaolinite is a mineral particularly common in tropical weathering surfaces. It is relatively stable through geological times (Balan et al., 2005) and is sensitive to intense climatic events (Mathian et al., 2018). Together with other oxides *sensu lato* (hematite, goethite, gibbsite), kaolinites can be considered as witnesses of the regoliths profile history. The study of their crystal chemistry, and particularly of their crystalline disorder, can be used to identify several kaolinite populations within a same profile (Balan et al., 2007). Each of them can express the influence of microenvironments (Mathian et al., 2018) as well as the global geochemical

evolution of the soil from the parent rock to the topsoil. Kaolinite occurrence in all the $< 2 \mu\text{m}$ sample fractions has been confirmed using Infrared and EPR spectroscopy (Fig. 5).

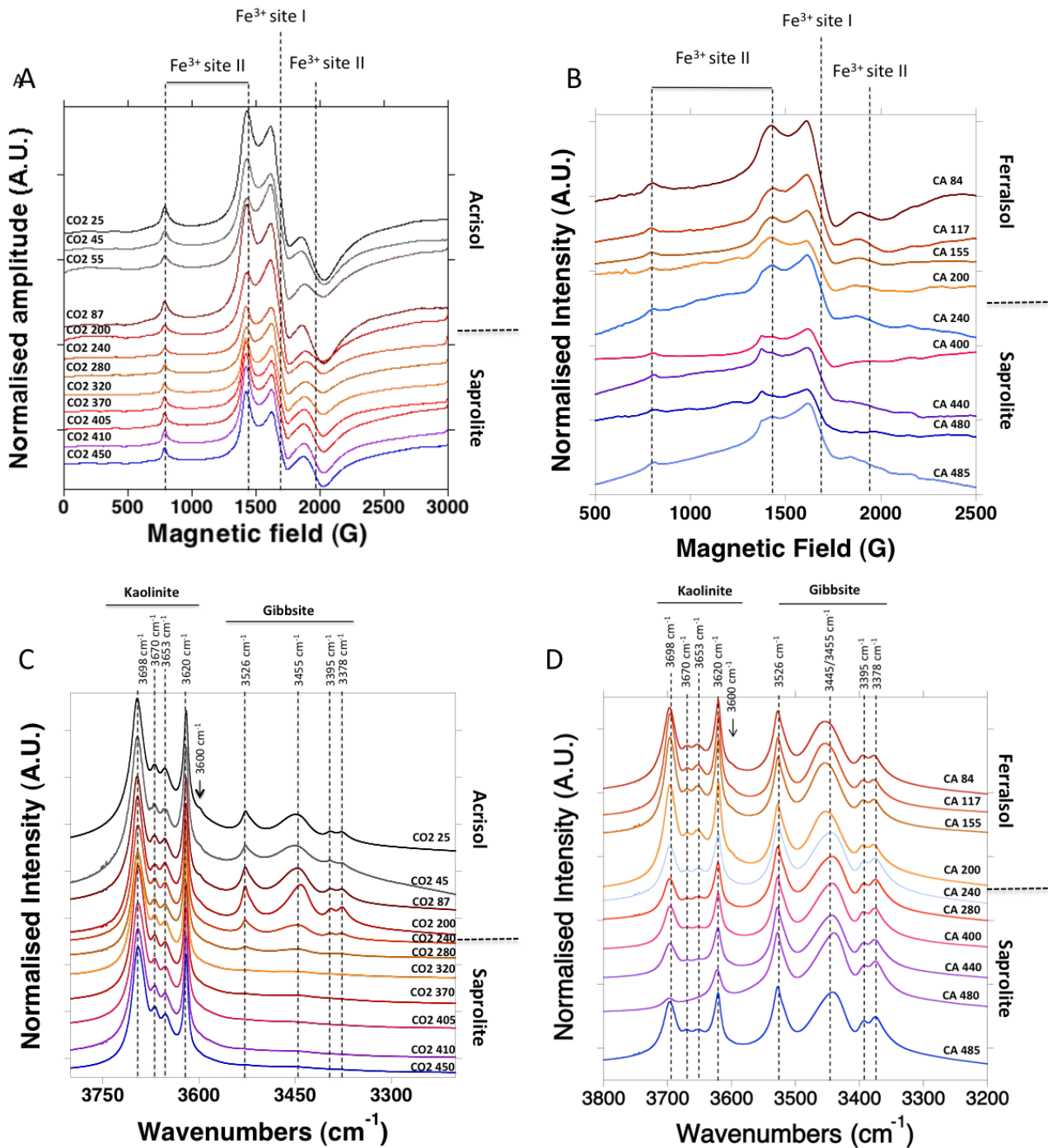


Fig. 5: **A:** EPR spectra of CO₂ clay fractions. **B:** EPR spectra of CA clay fractions CA 280, 360 and 380 excluded due to their remaining magnetic minerals content influence in the $g=4$ zone. **C:** Zoom on the stretching zone of the CO₂ clay fraction FTIR spectra. The spectra are normalized considering the 3620cm⁻¹ band attributed to the kaolinite. The CO₂ 55 sample spectrum has not been recorded due to the lack of sample. **D:** Zoom on the stretching zone of the CA clay fraction FTIR spectra, CA 360 and 380 excluded due to the number of samples. The spectra are normalised considering the 3526cm⁻¹ band attributed to gibbsite.

Both methods can be used to characterize structural order using the shape and intensity ratio of the O-H stretching bands in the MIR region (Farmer, 1974; Russel and Fraser, 1994; Balan et al., 2007) and structural Fe³⁺ EPR signal (Gaite et al., 1997; Balan et al., 1999). Concerning infrared signal, intense and thin 3698, 3670, 3650 and 3620 cm⁻¹ bands, and a high 3670/3650 cm⁻¹ intensity ratio characterize well-ordered kaolinites. The progressive broadening of these bands will express the crystalline disorder increase. The structural Fe³⁺ substituting Al³⁺ in kaolinite structure can also be used as a probe of crystalline order. Two signals in the g=4 zone can be attributed to this substitution: the Fe³⁺_(I) signal, with a band near to g = 4.19, and the Fe³⁺_(II) signal, with bands in g = 4.17, 3.69 and near 8.62 (Balan et al., 1999; 2000; 2007). An EPR signal from a disordered kaolinite will be characterized by a relatively intense Fe³⁺_(I) signal, while a well ordered one is defined by a relatively intense Fe³⁺_(II) signal.

The EPR and IR spectra for the CA profile samples (Fig. 5 B, D) are both characteristic of disordered kaolinites with a Fe³⁺_(I) EPR signal dominant and broad IR bands. Mostly from IR signals, the CA kaolinites are slightly more ordered at the top of the profile than in its base. CA 485 is an exception with FTIR and EPR spectra similar to the CA 240 one. According to EPR spectroscopy the CA 200 sample is the less disordered.

EPR spectroscopy shows that CO2 top samples kaolinites are, *a contrario*, more disordered than the ones from CO2 base. However, they are still less disordered than the one of CA, with EPR signal dominated by Fe³⁺_(II) signal (Fig. 5A) and very sharp IR bands (Fig. 5C). Note that despite the slight crystalline order variation in each profile, CA and CO2 samples are not displaying a clear continuous evolution from ordered kaolinite in the profile basis to disordered one in the top soil horizon as it has been observed in Manaus laterites (Lucas et al., 1987; Balan et al., 2007). Indeed, the transitions between the soil horizon *ss* and the saprolite are characterized by an important contrast, highlighting the difference between each part of both profiles.

The infrared analyses also show that the 3600 cm⁻¹ band characteristics from OH-Fe³⁺ stretching, is only corresponding to a weak shoulder in both CA and CO2 profiles. The intensity of this shoulder is more important in CO2 samples. It also increases from the saprolite to soil *ss*. In CA, only the top soil samples have a distinct broad signal that correspond to this band.

The results above show that the Acrisol and Ferralsol contain different types of kaolinites, formed in different geochemical conditions. Moreover, kaolinites from the Ferralsols are more disordered than those from the Acrisol. These spectroscopies can be used to discriminate four main types of kaolinite within CA samples: the kaolinite with the lowest disorder of the profile, CA 200, the CA 84 samples with the second lowest disorder, disordered kaolinites from top soil and saprolite (CA 485, 240, 155 and 117) and the most disordered kaolinites from this profile (CA 480, 440 and 400). Within the CO₂ profile, EPR and FTIR also identified four disorders of kaolinite: the ones with the lowest disorder within the saprolite (CO₂ 320 to CO₂ 450 samples), the second saprolite family, with a low disorder (CO₂ 240 and 280), the soil *ss* samples with the lowest disorder (CO₂ 25, 45 and 87) and the ones with the highest disorder CO₂ 55 and 200.

4.2 Calculation of kaolinite ages

The EPR dating of kaolinite is based on the fact that kaolinite accumulates radiation-induced defects (RID) within its structure under natural ionizing radiation (alpha, beta and gamma radiations) since its crystallisation (Balan et al., 2005; Allard et al., 2018; Mathian et al., 2018). Among the several RIDs formed within the kaolinite structure (Clozel et al., 1994 ; Allard et al., 2012), the A-centers are good geochronometers because of their thermal stability and sensitivity to radiations over large natural cumulative doses. They correspond to an electron hole located on an oxygen atom (Angel et Jones, 1964; Clozel et al., 1994). It is characterized by EPR signals near to $g = 2.049$ ($g_{//}$), and $g = 2.007$ (g_{\perp}) (Fig. 6). The intensity of the latter is used to estimate the A-center concentration in each kaolinite sample.

Knowing the A-center EPR signal intensity of each sample, the second step of this dating methodology consists in determining the behaviour of the kaolinite under ionizing irradiation, e.g. its ability to accumulate A-centers through time. The selected samples were artificially irradiated at 6 selected doses, ranging from 70 to 2342 KGy. Resulting dosimetry curves are then used to determine the paleodose. The paleodose is corresponding to the dose experienced by the kaolinites since their formation. This value is then divided by the corrected dose rate of the sample to provide a kaolinite age. Note that due to the low amount of sample, the bulk chemistry of CO₂ 405, CA 485 and 380 samples has not been analysed. Consequently, no age can be given for these samples.

4.2.1 Concentration of radiation-induced defects

The EPR spectroscopy is very sensitive and could detect species with unpaired electrons (Calas et al., 1988). Among them, the vanadyle complex VO^{2+} has been observed in kaolinites or their polymorphs, dickites, from sedimentary (Muller & Calas, 1993) or hydrothermal (Mosser et al., 1996) origin. It can also be found in soils (present study and another unpublished data on Amazonian soil). It has a complex hyperfine structure signal in the $g = 2$ zone with 8 components (Hall et al., 1980; Gehring et al., 1993). The most intense resonance from VO^{2+} interferes with the g_{\perp} of the A-center signal, preventing a direct use of the EPR spectra intensity of the $g = 2.007$ band.

Each sample displays a VO^{2+} signal of relatively small intensity (Fig. 6 A, B). In order to perform the EPR dating of these kaolinites, the first step of this study was to subtract the signal due to the VO^{2+} from the intense signal at $g = 2.007$.

To estimate the intensity of this EPR band due to vanadyle within each sample, the dimex dickite, showing a dominant VO^{2+} signal, has been considered as a reference. Previous study has shown that the intensity of EPR vanadyle bands are increasing linearly with its concentration (Premovic et al., 2011). Firstly, the ratio between the VO^{2+} concentration of dimex sample and the one from each sample has been calculated based on the comparison of the VO^{2+} isolated parallel band located at $g = 1.881$.

$$VO^{2+} \text{ ratio} = \frac{I_{zdim}}{I_{zs}} \quad (2)$$

with I_{zdim} : the normalised intensity of the 1.881 g signal of the EPR dimex spectra and I_{zs} : the normalised intensity of the 1.881 signal of the sample EPR spectra (Figure 6 A, B). Note that the $g = 1.881$ EPR signal is only attributed to VO^{2+} .

Secondly, knowing the VO^{2+} ratio, its influence has been subtracted from the $g = 2.007$ EPR band using the following equation:

$$RID \text{ intensity} = TI_s - TI_{dim} \times VO^{2+} \text{ ratio} \quad (3)$$

With RID intensity: the A-center EPR signal intensity, TI_s : the $g = 2.006$ normalized intensity of the considered sample and TI_{dim} : the $g = 2.007$ normalized intensity of the dimex EPR signal (Fig. 6 A, B).

The complete results of these two calculations are presented in the SI 4. The resulting calculated intensities related to A-center set between 0.24 to 5.58 A.U. for CA, and 0 to 21.23 A.U. for CO₂.

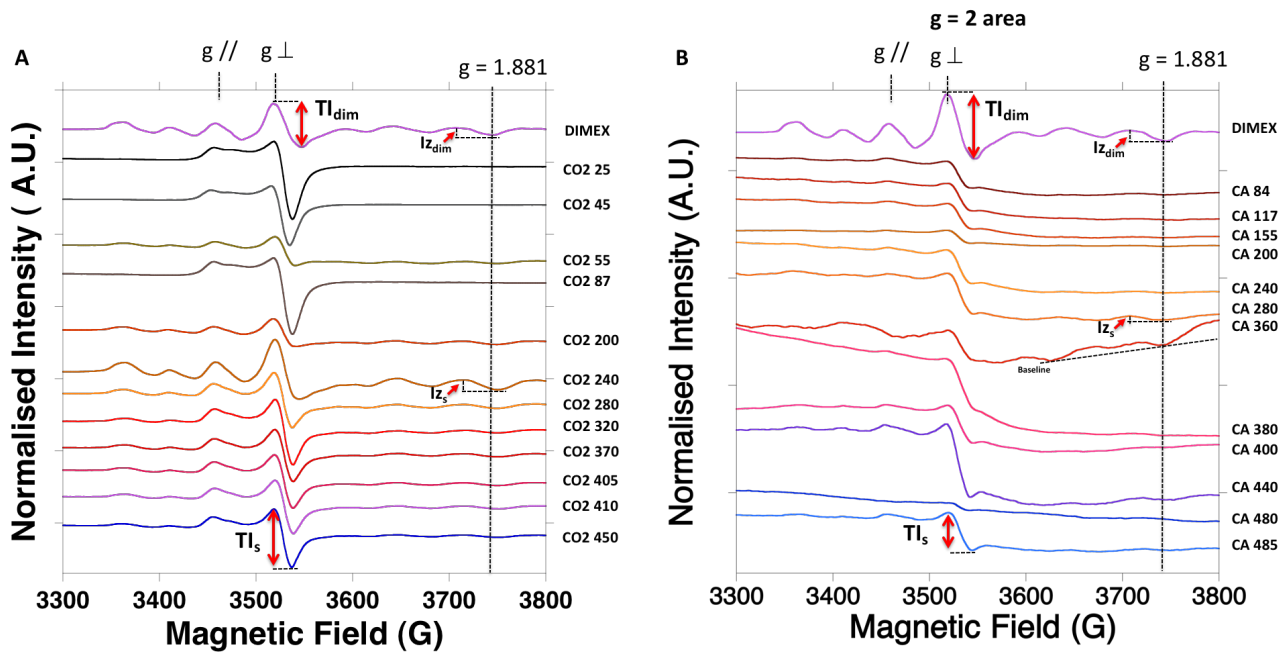
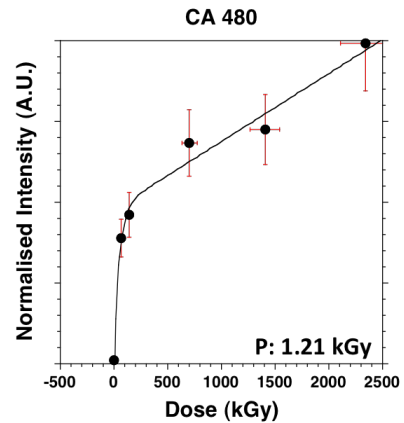
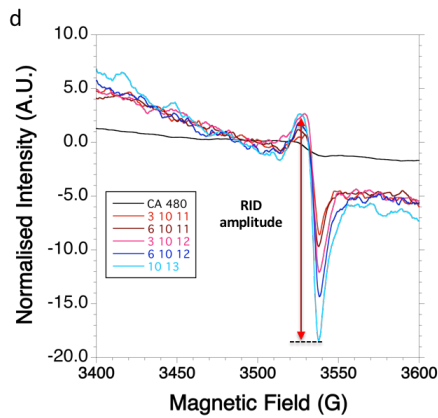
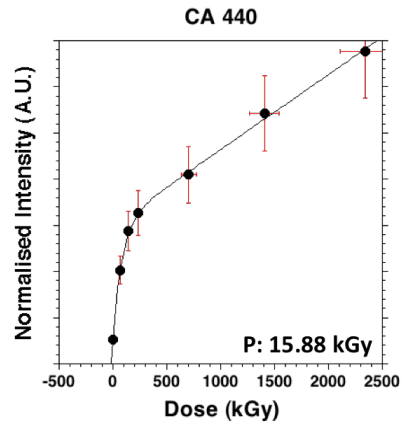
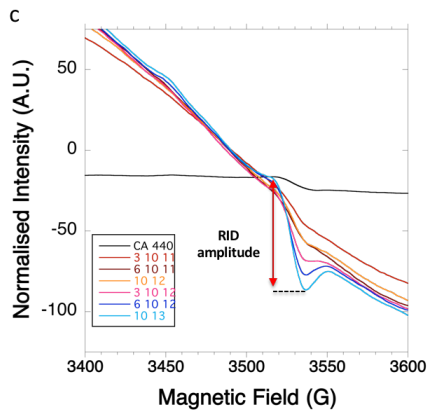
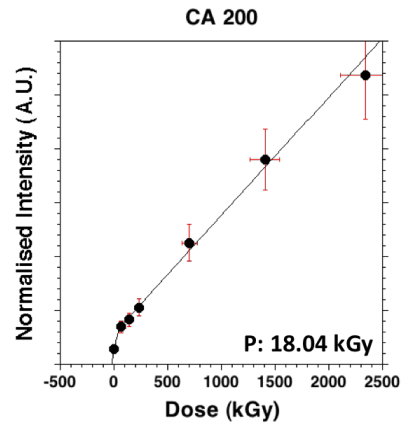
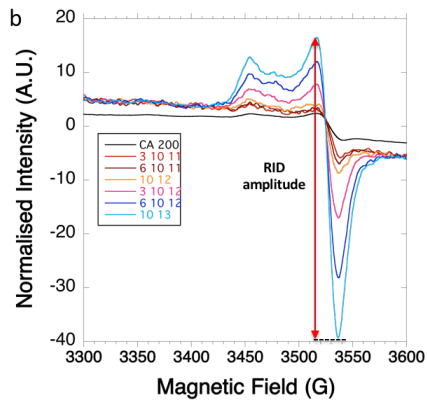
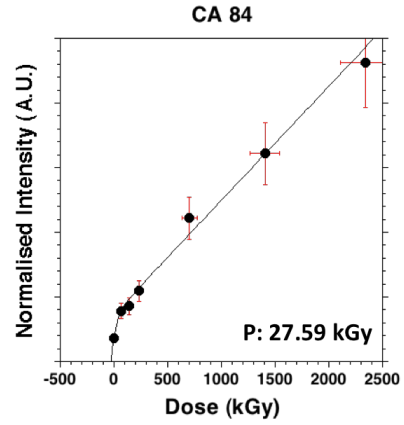
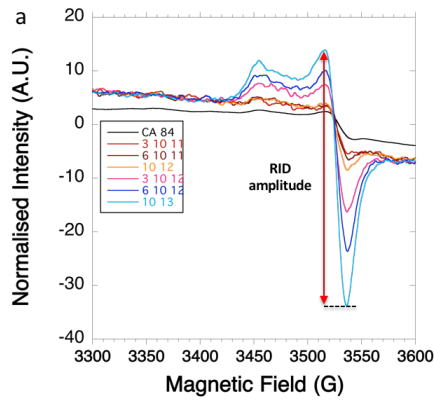


Fig. 6: A: Zoom of the $g=2$ zone of the CO₂ clay fraction EPR spectra. **B:** Zoom of the $g=2$ zone of the CA clay fraction EPR spectra. With TI_s : the $g = 2.006$ normalized intensity of the considered sample and TI_{dim} : the $g = 2.007$ normalized intensity of the dimex EPR signal, $I_{z_{dim}}$: the normalized intensity of the 1.881 g signal of the EPR dimex spectra and I_{z_s} : the normalized intensity of the 1.881 signal of the sample EPR spectra

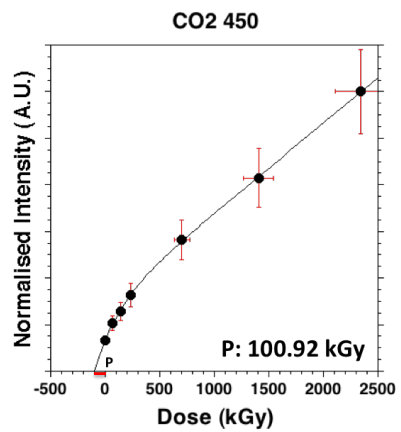
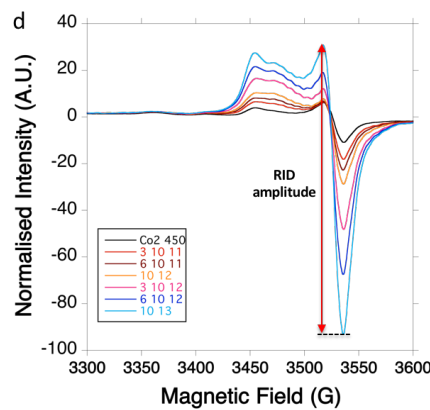
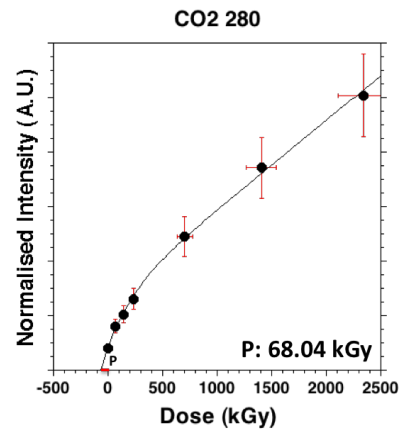
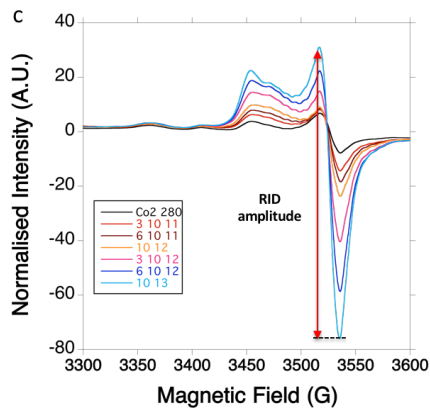
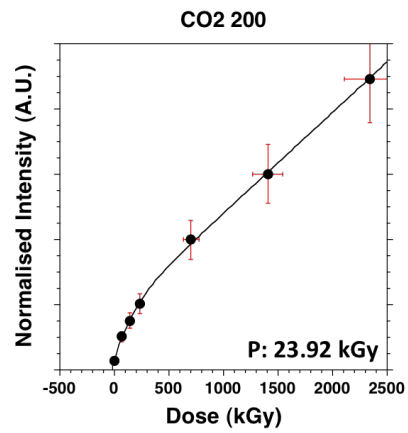
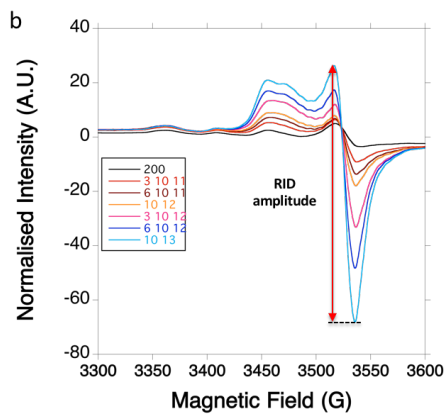
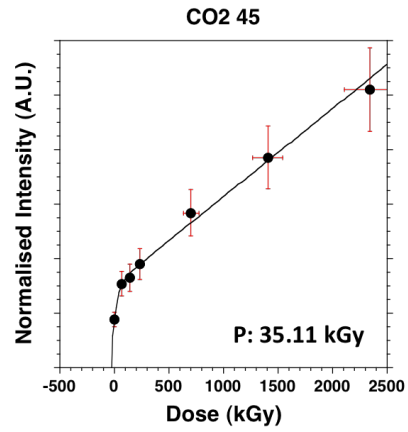
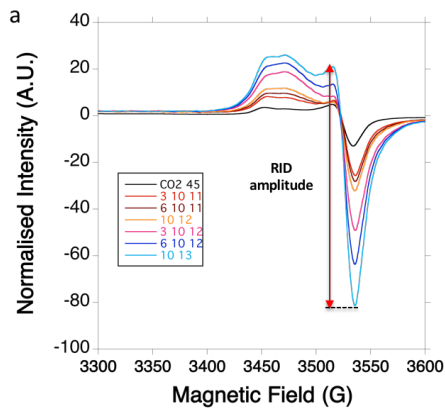
4.2.2 Paleodose determination

Fig. 7: A: EPR spectra in the $g=2$ zone for irradiated CA samples, corresponding dosimetry curves and resulting paleodoses with a: CA 84, b: CA 200, c: CA 440, d: CA 480. The 10^{12} irradiation amplitude has not been considered as it appears aberrant. **B:** EPR spectra in the $g=2$ zone for irradiated CO₂ samples, corresponding dosimetry curves and resulting paleodoses with samples. With a: CO₂ 45, b: CO₂ 200, c: CO₂ 280, d: CO₂ 450).

A



B



Four samples in CA (CA 84, CA 200, CA 440, CA 480) and CO2 (CO2 45, CO2 200, CO2 280, CO2 450) have been selected for artificial irradiation (Tables 1). The resulting dosimetry curves have been fitted using an exponential function (Allard et al., 1994) combined with a linear parameter (F1), as described in Duval (2012) and Allard et al. (2018), to enhance the fit precision:

$$I = I_{\infty} \times (1 - e^{-\mu(D+P)}) + F1 \times (D + P) \quad (4)$$

where I is the RID concentration, I_{∞} is the RID concentration at saturation, μ is an efficiency factor, P is the natural paleodose, D is the artificial dose rate and F1 is a linear factor.

The resulting dosimetry curves fitting parameters of each sample are presented in the SI 5. The paleodoses (Tables 2 and 3) are ranging from $1.21_{\pm 0.24}$ kGy to $27.59_{\pm 8.81}$ kGy for CA (Fig. 7 A), and $23.92_{\pm 6.54}$ to $100.92_{\pm 27.32}$ kGy for CO2 (Fig. 7 B). The errors on the paleodose have been calculated using a Monte Carlo simulation based on an experimental error of 15% on each point of the curve data set as described in Mathian et al. (2018).

Paleodose estimation for non-irradiated samples were performed using the extrapolation methodology from Balan et al. (2005) and Mathian et al. (2018). It is based on the fact that kaolinite with a similar disorder will accumulate similarly radiation-induced defects (Allard et al., 1994). Thus, the fitting parameters of the dosimetry curve from the irradiated kaolinite were extrapolated to the ones with a similar disorder, providing an estimate of paleodose. The group of extrapolations are detailed in the Tables 2 and 3: for CA1 kaolinites, the CA 84 fitting parameters have been used, for CA2 the group of CA 200, for CA3 the one of 440 and for CA4 the one of 480. Concerning CO2, the parameters of CO2 45 have been used for the C1 group, CO2 200 for C2, CO2 280 for C3 and CO2 450 for C4. This methodology should be used on samples having a similar clay fraction mineralogy. In the present study, the kaolinite/gibbsite ratio varies in the profile. It will cause light overestimation of the paléodoses for samples containing more gibbsite than their irradiated reference (as for CO2 55). The reverse will cause light paléodose underestimation (as for CA 240 and 280 samples).

Indeed, variations on the dose rate compare to irradiated samples have a standard deviation error of 68% (Mathian et al., 2018), value that must be added to the calculated paleodose errors obtained by fitting the initial dosimetry curves. It can only provide a wide idea of the non-irradiated kaolinites period of formation.

4.2.3 Dose rate determination

The dose rate of each sample was calculated using the formula from Aitken (1985) and the concentrations from U, Th and K (Table 2 and 3). The dose rate of the cosmic rays is small and decreasing exponentially within the first soil meter (Balan et al., 2005), and was neglected for these calculations. The resulting uncorrected dose rate are ranging from $29.18_{\pm 2.1}$ to $70.87_{\pm 3.55}$ Gy/ka for CA samples and from $19.62_{\pm 1.44}$ to $46.93_{\pm 2.92}$ Gy/ka for CO2 (Table 2 and 3).

However, this geochemical dose rate is not corresponding to the one that creates RID within the kaolinites and it needs to be corrected using the proportion of uranium contained in U-bearing minerals, the proportion of radon escape of each samples and the average water content of the local soil, which all can decrease the dose rate received by kaolinites.

The alpha particles average mean path in silicates is corresponding to 20 μm . Consequently, the alpha particles emitted from the uranium included in U-bearing minerals will not participate to the A-center defects formation within the bulk kaolinite sample. To estimate the proportion of U hosted in U-bearing minerals, the induced-fission tracks methodology was used on two thin sections obtained from resin embedded samples from each profile: CA 84, representative of the top profile samples and CA 155 representative of the bottom profile samples, CO2 87 representative of the Acrisol samples and another considered as representative of the bottom profile named after as CO 3875 (localized at *ca* 130 cm deep).

The fission tracks results show that a large part of uranium is localized in hot spots characterizing U-bearer minerals. They can be zirconium oxides, characterized by stars-shaped hot spots, or iron/titanium oxides, characterized by amorphous hot spots (see Balan et al., 2005). The distribution of these traces through CA exhibits a light decrease of U contained in U-bearing minerals from bottom to the top profile (Table 2 and SI 6) as 51 % of the fission tracks are contained within these minerals in the top profiles samples and 65% in the bottom profile samples.

This general trend is also visible to a higher extent within the CO₂ profile (Table 3 and SI 6). Indeed, the top soil samples have U contained at around 55% in their matrix, adsorbed on phyllosilicates and oxides/oxyhydroxides, but this content decreases to *ca* 29% for the bottom samples. It must indicate a dissolution of U-bearing minerals within the soils horizons, as their size and number decrease from the bottom samples to the top ones. The dose rate was corrected according to these observations, by removing the alpha contribution from the U contained in U-bearing minerals. As explained in Balan et al. (2005) and Mathian et al. (2018), it has been assumed that the Th is distributed homogeneously in the samples matrix forming Th oxides (Langmuir & Herman, 1980).

Nom	Group	Center-A Content (A.U.)	U	Th	K	% U matrice	DR (Gy/ka)	DR corrected (Gy/ka)	Paleodose (kGy)	Age (Ma)
CA 84	CA1	3.67	5	18.2	0.0664	0.4826	29.95	17.88	27.59_{+/-3.81}	1.54_{+/-0.50}
CA 117	CA1	3.63	4.2	20.3	0.0332	0.4826	29.18	18.18	27.19	1.50
CA 155	CA1	3.73	4.8	19.2	0.0083	0.3442	30.09	16.77	28.17	1.68
CA 200	CA2	2.76	4.6	20	0.0332	0.3442	30.15	17.10	18.05_{+/-3.57}	1.05_{+/-0.2}
CA 240	CA1	1.94	8.4	23.3	0.0581	0.3442	44.39	22.87	12.69	0.55
CA 280	CA1	3.15	9.4	26.6	0.0913	0.3442	50.12	25.94	22.64	0.87
CA 360	CA3	2.33	14.3	27.8	0.0913	0.3442	65.98	31.41	6.63	0.21
CA 380	CA 3	7.50	NA	NA	NA	0.3442	NA	NA	17.13	NA
CA 400	CA3	5.58	11.7	30.2	0.0664	0.3442	59.99	30.41	16.77	0.55
CA 440	CA3	5.31	15.4	29.7	0.0996	0.3442	70.87	33.67	15.88_{+/-3.94}	0.47_{+/-0.12}
CA 480	CA4	0.24	6.2	21.6	1.9173	0.3442	38.24	21.23	1.21_{+/-0.24}	Quaternary
CA 485	CA 1	5.31	NA	NA	NA	0.3442	NA	NA	11.8	NA

Table 2: Data table for the Caju profile and resulting calculated ages.

Nom	Group	Center-A Content (A.U.)	U	Th	K	% U matrice	DR (Gy/ka)	DR corrected (Gy/ka)	Paleodose (kGy)	Age (Ma)
CO2 25	C1	21.23	4.03	39.9	0	0.558	46.97	35.91	46.736	1.302
CO2 45	C1	17.76	4.03	39.9	0	0.558	44.44	34.05	35.11_{+/-11.55}	1.031_{+/-0.34}
CO2 55	C2	4.64	3.6	14.3	0.0083	0.558	22.49	15.55	39.12	2.515
CO2 87	C1	20.57	3.76	44	0	0.558	46.93	36.49	44.28	1.213
CO2 200	C2	2.92	3	13	0.0166	0.558	19.62	13.72	23.92_{+/-6.54}	1.743_{+/-0.49}
CO2 240	C3	0	3	13.3	0.0415	0.2883	19.89	13.09	Negligible	Quaternary
CO2 280	C3	8.11	3	15.7	0.0083	0.2883	21.79	14.90	68.05_{+/-21.5}	4.568_{+/-1.48}
CO2 320	C4	14.05	2.6	20.5	0.0166	0.2883	24.46	18.18	108.73	5.982
CO2 370	C4	9.55	1.8	23	0.0664	0.2883	24.1	19.35	69.74	3.605
CO2 405	C4	10.42	NA	NA	NA	0.2883	NA	NA	76.95	NA
CO2 410	C4	10.4	0.5	24.4	0.0332	0.2883	21.24	19.12	76.735	4.013
CO2 450	C4	13.13	2.7	20.7	0.0332	0.2883	24.94	18.44	100.92_{+/-27.3}	5.473_{+/-1.52}

Table 3: Data table for the Cobra (CO2) profile and resulting calculated ages.

Laterites, and more generally soils, are geochemical open systems (Dequincey et al., 2002; Balan et al., 2005) and are often characterized to a certain degree by disequilibrium among U/Th decay chains. Gamma spectrometry was performed on representative samples from each profile (CA 84, CO2 200 and CO2 450) to estimate this disequilibrium. CA 84 has been estimated representative of its profile, CO2 200 has been considered representative of the Acrisol part of CO2 and CO2 450 of its Saprilitic part. This study has been focused on ^{238}U and ^{222}Rn activity variation within each sample, as radon is described as one of the most current sources of disequilibrium of decay chains in the literature (Ozkowski et al., 2000). At equilibrium, all radioactive elements have an equivalent activity. The present results are not characterizing a radon loss but an equilibrium state for the CA sample and a Rn accumulation of 17 and 36% for CO2 200 and CO2 450 respectively (Table 4). It suggests a recent mobilization of U within the CO2 profile. This Rn accumulation was used to correct the dose rate by adding a ^{222}Rn and daughter products influence equivalent to its percentage of accumulation.

Sample	²³⁸ U dpm/g	²²² Rn dpm/g	Rn/U	²²⁶ Ra dpm/g	²³² Th dpm/g
CA84	4.05+/-0.13	4.0104+/-0.04	0.989	4.6266+/-0.26	6.6782+/-0.084
CO2 200	2.379+/-0.08	2.791+/-0.028	1.173	2.87535+/-0.158	4.2054+/-0.028
CO2 450	1.904+/-0.10	2.606+/-0.035	1.368	2.905+/-0.2	7.2946+/-0.075

Table 4: Data table of the ²³⁸U, ²²²Rn, ²²⁶Ra and ²³²Th activity obtained by gamma spectroscopy. Ratio between the two activity have been performed to assess the equilibrium of the decay chain.

In addition to the previous phenomena, the water content of soil has an important effect on the dose rate received by a soil kaolinite (Hennig et Grün, 1983; Allard, 1994). Local studies have shown that the low vertical water drainage of the Rio Negro soils is the cause of an important residence time of water in the soil (Rozanski et al., 1991). Bruno et al. (2006) have estimated average volumetric soil moisture of 38 m³/m³ in the dry season minimum to 56 m³/m³ in the humid season maximum for soils of the Amazon basin. It is roughly corresponding to average weighted water content of 0.2 for the local soil. The previously calculated dose rates are thus corrected using the formula of Hennig et Grün (1983).

$$D_{H_2O} = D\alpha \times (1 + 1.49W)^{-1} + D\beta \times (1 + 1.25W)^{-1} + D\gamma \times (1 + W)^{-1} \quad (5)$$

where W is a weighed water content (between 0 and 1), D_{H₂O} the dose rate of the humid sample, D α , D β and D γ respectively the alpha, beta and gamma corrected dose rate of the sample.

The comparison of the corrected dose rate evolution with depth in each profile highlights its variation within each saprolite (Fig. 8B). It is probably linked to the dissolution of U-bearing minerals revealed by fission tracks analyses. However, their behaviour is particularly different in the soil samples, as it is quite stable within CA but increases drastically in the top soil samples of CO2, in accordance with the behaviour of each element within soil ss horizons and saprolite (Fig. 8A). The CA sample from the saprolite seems to have an equivalent decrease in U and Th from the bottom to the top. *A contrario*, in CO2 soil samples, the U concentration is stable when Th content globally increases compare to its saprolite one, CO2 55 excepted. It can explain the corresponding dose rate evolution. In its saprolite, both U and Th content are varying but they

are not correlated, as a high U content is correlated to a low Th content and reverse. This can also be observed in CA soil samples.

These results confirm that each part of both soils is characterized by its own geochemical processes, as it has been observed by investigating the kaolinite crystallinity that is the result, of soils geochemical microenvironment (Mathian et al., 2018).

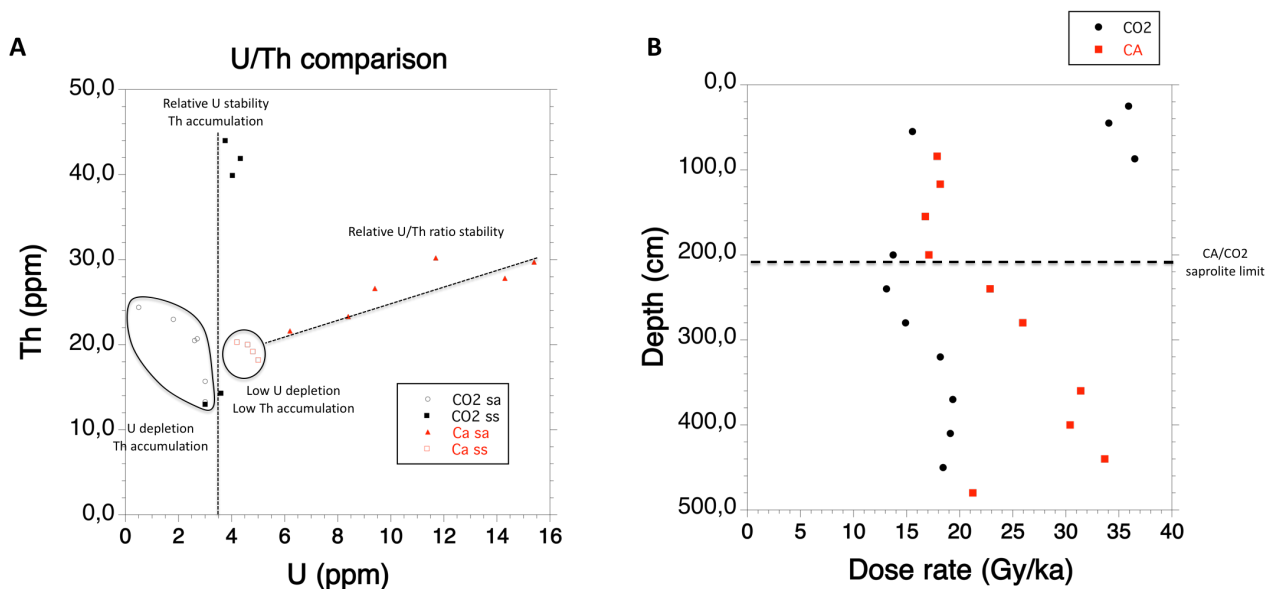


Fig. 8: **A:** U and Th comparison for both parts of the two studied profiles with sa: Saprolite and ss: soil stricto sensu horizons. **B:** Dose rate trend with depth of both profiles.

4.2.4 Ages distribution

The resulting ages have been obtained from the division of the paleodose by corrected dose rate (Tables 2 and 3). The ages are ranging from $0.02_{\pm 0.007}$ Ma to 5.98 Ma. Kaolinites with small ages below 0.25 Ma have just been indicated as “quaternary” kaolinites, owing to the difficulty to determine small values of ages (Fig. 9).

Despite their variation of crystalline disorder, both profiles soil *ss* kaolinites have an equivalent age ranging from to ca 2 Ma to 1 Ma (Fig. 9). However, kaolinites from the acrisol saprolite are older (6 Ma to 3.6 Ma), than the ones from the ferralsol saprolite (< 1 Ma). It is also interesting to see that the transition between the acrisol *ss* horizons and the saprolite has kaolinite of contemporaneous ages. It may indicates a recent activation of soil/saprolite transformation front described in several paper (see Nahon et al, 2003).

These ages are fully consistent with mineralogy, geochemistry and kaolinite disorder variation: the saprolites and soils *ss* are different systems. They also confirm the previous trends that distinguish Acrisol versus Ferralsol.

5. Discussion

5.1 Weathering fronts

The present study shows that two different regolith profiles contain several types of kaolinites with different ages and crystal chemistry. This is usual within laterite profiles (Balan et al., 2005; Allard et al., 2018; Mathian et al., 2018). In laterites developed at the expense of kaolinite-rich sediments from Amazonia basin (Lucas et al., 1987; Giral-Karmacik et al., 1998; Balan et al., 2005; Balan et al., 2007), kaolinites were characterized by a decrease of the structural order and size from the bottom to the top of the profile. This evolution, attributed to the increase of dickite-like stacking faults in their structure (Balan et al., 1999), has been interpreted as the progressive replacement of sedimentary kaolinite by secondary ones along the profile (Balan et al., 2007) due to the action of one continuous weathering front over the saprolite. In this case, the kaolinites resulted from the mixing of two generations in a proportion continuously varying with depth.

In this data set, the Caju soil ages decline from the top profile to its basis. It is consistent with the action of one vertical weathering front acting at the saprolite/primary rock contact. The CO₂ soil display an “inverse” age succession, with younger kaolinites in the top soil and old within the saprolite. This type of soil has been described previously several times (Balan et al., 2005; Mathian et al., 2018). It can result from the action of several vertical/lateral weathering fronts possibly related to different weathering pulses. However, in both profiles, these fronts fit with the soil/saprolite transition, which is characterized by a brutal geochemical, kaolinites crystallochemistry and kaolinite age transition. Nahon (2003) suggested that this transition may act as a weathering front and this study confirms his hypothesis. Indeed, the CO₂ soil continue to develop until 1 Ma when the saprolite kaolinite do not evolved since 3.6 Ma. Not that the actual kaolinite age at the soil/saprolite transition may induce a quaternary reactivation of its corresponding weathering front.

Beside the recognition of several generations one above the other in a profile, it is noticed that the age of kaolinites determined with our approach is a bulk age and that several coexisting generations of kaolinites could also be present within a sample.

The presence of distinct generations of secondary minerals within a same regolith indicates that several precipitation/dissolution events have affected specific parts of the profile (Lucas et al., 1996; Girard et al., 2002). Dating studies of secondary minerals in laterites have shown that these phenomena are often linked to the succession of specific preferential weathering periods, sometimes linked to weathering pulses. These events cause the formation of large quantity of secondary minerals that can mask or overprint the signal of continuous weathering recorded within a regolith mineralogy. It confirms that relictual secondary minerals are, in most cases, witnesses of several events (Vasconcelos, 1999; Balan et al., 2005; Retallack et al., 2010; Bonnet et al., 2016; Miller et al., 2017; Allard et al., 2018; Mathian et al., 2018). However, they seem essentially correspond to intense weathering periods. Indeed, during these events, large amount of old kaolinites are dissolved to form the observed large amount of renewed younger kaolinites. This phenomenon will erase the record of less intense weathering episodes. It also induces that, in most cases, the dating of kaolinite can probably not date the beginning of a profile formation.

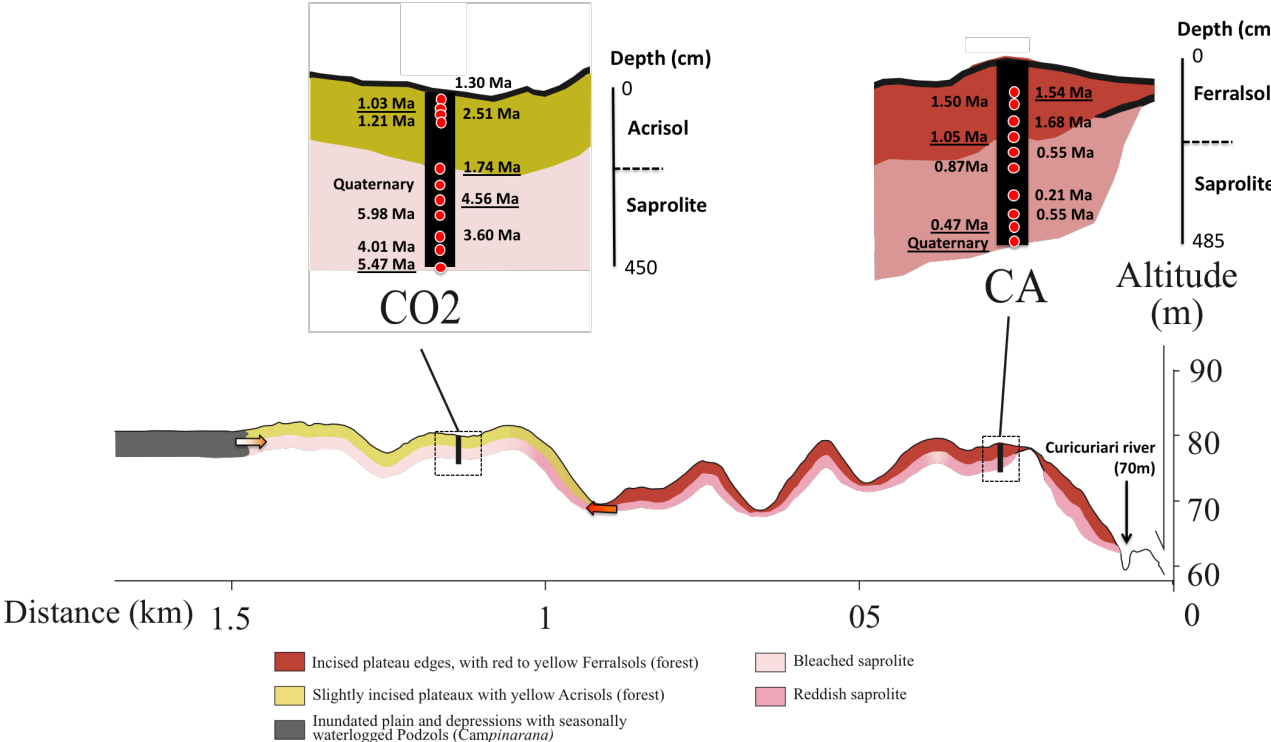


Fig. 9: Kaolinites ages distribution over the Caju-Cobra transect.

The observation above also highlight that the precipitation amount prevailed over the kaolinite dissolution kinetic factor to explain their formation and preservation through the geological times. Indeed, as observed in Indian laterite (Mathian et al., 2018), preferential weathering periods recorded in tropical regolite often correspond to high rainfalls periods. During these periods, the soil is richer in kaolinite undersaturated fluids compare to other periods. Furthermore, Tardy (1993) explained that fluids from soil aggregates microporosity are in equilibrium with their surrounding mineralogy. It can roughly be interpreted as the fact that fluids from the majority of soil microenvironment are in equilibrium with their local fluids. The present ages induce that the high precipitation periods will *in fine* cause the replacement of local fluids by new ones undersaturated compare to kaolinite. However, in the present data set, the origin of the 6-3.5 Ma, 2.5-1 Ma and 1 Ma-actual weathering pulses need to be investigated to confirm this hypothesis.

5.2 Relation with paleoclimates

The present results can be discussed using an isochron diagram plotting the paleodose as a function of dose rate (Fig. 10). Boundaries between generations are tentatively related to irradiated sample data, owing to the larger uncertainty on extrapolated ages. The diagram displays three main preferential periods of formation for kaolinite: ca 6-3.6 Ma in the Acrisol Saproliite, ca 2.5- ca 1 Ma that affected both Acrisol and Ferralsol and a continuous succession of ages from ca 0.9 to recent periods within the Ferralsol Saproliite and at the Acrisol/Saproliite transition. Note the clearly distinct kaolinite generations in the Acrisol and the continuity of ages in the CA profile since ca 1.5 Ma.

As detailed hereafter, several regional climatic events coincide with the formation of the kaolinite generations in the studied profiles. These climatic events could be linked to several major paleosurfaces identified in South America using paleomagnetism and some other dating methodologies in the 3 last decades (Bardossy and Aleva, 1990; Vasconcelos et al., 1994; Retallack, 2010; Leonardi et al., 2011 and ref. therein; Monteiro et al., 2014; Allard et al., 2018; Theveniaut & Freyssinet 1999; 2002).

The first weathering period, extending from 6 Ma to 3.6 Ma, is recorded in the Acrisol Saprolite. This generation of kaolinites may be linked to the one observed in the Manaus laterites (Balan et al., 2005), as well as to some goethites from the Rio Negro basin (Allard et al., 2018). From a geomorphologic point of view, this would be related to the end of late Velhas paleosurface of South America as defined by Bardossy and Aleva (1990). The beginning of this period also coincides with the last Quechua Andean uplift event: Quechua III as defined in Campbell et al., (2006). Even if the global Earth climate was relatively cold at this time period (Zachos et al., 2001), the Andean uplift has influenced the intensity of the rainfall in this region, already governed by a monsoon climate (Vonhof et Kaandrop, 2010 and ref. therein). As a matter of fact, the Andean uplift was described as increasing the monsoon seasonality over Amazonia (Sepulchre et al., 2010). Consequently, this kaolinite generation may result from a period of strong intensity of the Amazonian monsoon and is not clearly linked to a global Earth climate variation. This period seems to stop around ca 3.6 Ma. This age is close to a slight fall of precipitation and temperature in Amazonian basin, linked to the Panama isthmus closure (Rosetti et al., 2004). It may explain the lack of record of intense weathering in this period. However, the global warm period of the Mid-Pliocene (ca 3.3-3 Ma, Haywood et al., 2016) is not recorded either in the two studied soils.

The Pleistocene period can be divided into two main weathering periods, one from 2.5 to 1 Ma that affects both Acrisol and Ferralsol and another from 1 to the actual that only affect the Ferralsol regolith. The first period has also been recorded within a duricrust of the Rio Negro basin (Allard et al., 2018). The second Pleistocene weathering period (less than 1 Ma) has also been identified in Amazonia by Vasconcelos et al., (1994). Both periods can be correlated with the Paraguaçu weathering surface (King, 1956; Bardossy and Aleva, 1990), corresponding to the Quaternary. No regional geodynamic events can be linked with these preferential periods of weathering. However, the Amazonian climate since the Miocene, and particularly during the Quaternary, was dependent on the Intertropical convergence zone migration as proposed by Aris & Mix, (1999) and Vonhof & Kaandrop (2010). These authors explained that its position is particularly dependent on Milankovitch cycles and the linked global climate. Aris & Mix (1999) explained that the ICTZ migration through the Quaternary has caused in Amazonia a succession of arid climates during the ice age periods, and hot and warm climate during the interglacial periods. Consequently, the Quaternary kaolinites from both profiles may have developed through these last periods. However, due to its precision, the EPR dating methodology can't,

for now, identify precisely the succession of short arid and humid periods in a soil, as those that occurred in the Quaternary.

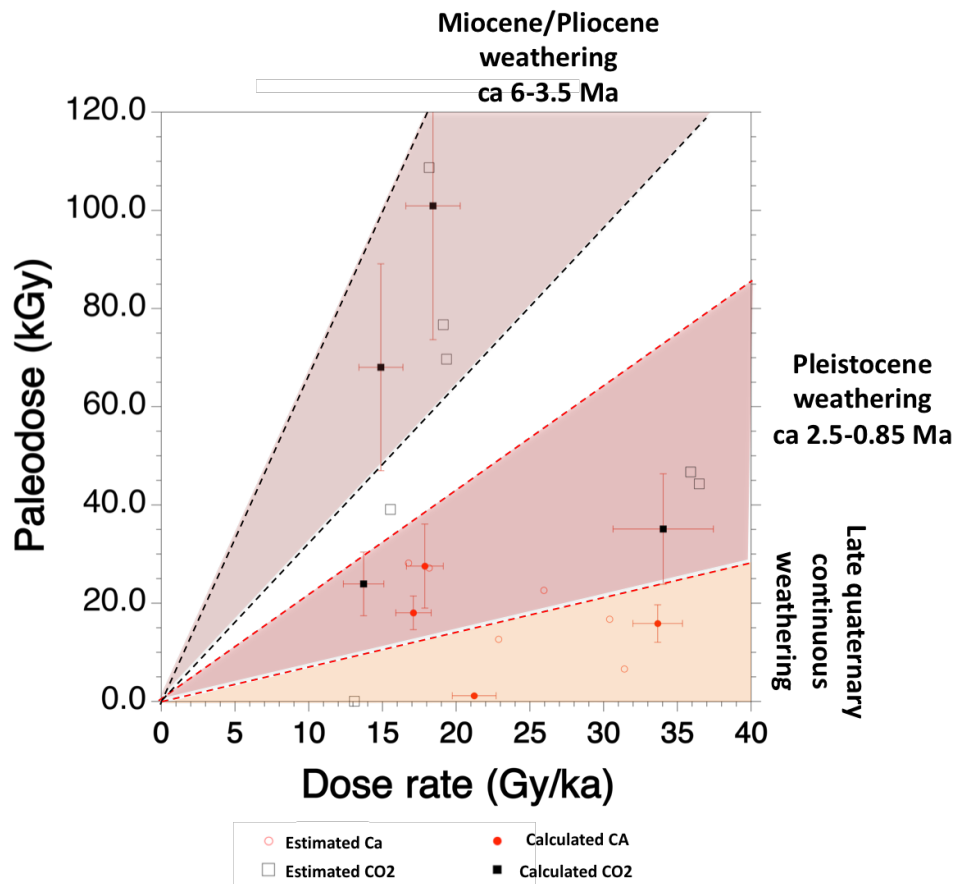


Fig.10: Paleodose vs Dose rate plot of the studied samples, the open symbols are corresponding to the samples with an estimated paleodose. Three preferential periods of weathering can be identified: a Miocene-Pliocene period (6-3.6 Ma), a Pleistocene period (2.5-1.5 Ma) and a Quaternary period (1 Ma to Actual).

5.3 The Ferralsol/Acrisol transition

This study highlights major differences between the Acrisol and the Ferralsol. The yellowish Acrisols contain kaolinite and goethite from the bottom to the top profile, however the phyllosilicate content decreases in the soil ss toward the surface. This clay content variation is common for Acrisols, with B horizon that accumulates the clays and surface horizons that are clay-depleted. By contrast, the mineralogical evolution of the Ferralsol can be described by a kaolinite accumulation from the top saprolite to the top soil. Indeed, the first products of weathering formed in this profile are gibbsite and hematite. The presence of gibbsite as one of the earliest secondary minerals has been observed in other sites from Brazil (Dubroeuq and

Volkoff, 1988; Lucas et al., 1996; Furian et al., 2001). This gibbsite is replaced by kaolinite in the top profile, probably linked to quartz dissolution, as suggested by the CA Si geochemical trend (SI 3).

Our data show that the ferralsol is younger than the Acrisol, then they do not support its transformation into the Acrisol as would be expected in a classical yellowing process. The Manaus yellowing of ferralsol described in Fritsch et al. (2011) and references therein has been interpreted as a clue of mineralogical transformations due to the present days warm and humid climate. However, the young ferralsols formed in the Curicuriari region contain a non-negligible content of hematite and gibbsite which both, in turn, indicates respectively a low and a high soil water activity (Beauvais et Tardy, 1991). This mineralogy may be inherited from the local soil drainage, as all ferralsols from this area are developed on incised plateau edge. This drainage seems to be higher in the top soils samples, as kaolinite replace gibbsite.

The present results also question the significance of Acrisol / ferralsol transition. On one hand it has been shown that podzol were replacing the Acrisols and ferralsols of the Amazonian basin (Lucas et al., 1996 Dubroeuq et Volkoff, 1998; Do Nascimento et al., 2004; Fritsch et al, 2011 and ref. therein; Ishida et al., 2014). On the other hand, the younger age of ferralsol is advocating for an Acrisol toward ferralsol transformation. Acrisols in this assumption would disappear in favour to both podzols and ferralsols. However, to support this assumption, a detailed investigation of the clay content of the raw samples together with a mass balance study would be required, as the Acrisol is described, from observations in the field, as clay depleted in surficial horizons.

6. Conclusion

This study provides new chronological data for Acrisol and ferralsol, that are common weathering covers in the upper Amazon Basin. Both types of soils are the result of different processes linked to the topography and that possibly to their respective soil drainage. It also confirms that soil *ss* and saprolite are distinct systems, owing to their mineralogy, kaolinite crystalline disorders and ages. The results of this present study show that the ferralsol is younger than the Acrisol, but a full understanding of their transition and filiation would require additional study.

In the continuity of other laterites dating studies, this study shows that both loose laterite profiles contain several kaolinites generations that have recorded the signature of short discrete preferential weathering periods consistent with climatic evolution. At least 3 events are recognized: one that affected only the Acrisol between ca 6-3.6 Ma, one that renewed the Acrisol ss horizons and maybe triggered the Ferralsol formation between 2.5 to ca 1 Ma and a last that affected only the Ferralsols between 1 Ma and present. These ages are those of relictual kaolinites remaining after possible dissolution/recrystallization, so that the formation of the regolith may be older. Note that the extreme ages of each previously described weathering periods are calculated from the estimated paleodoses characterized by an important error. These weathering pulses could be so shorter than explained above.

This study also shows that the weathering periods coincide with major paleoclimatic events. The first weathering period may have been triggered by the impact of Quechua III event on Amazonian monsoonal system and may have stop after an aridification of this region linked to the impact of the Panama closure on climate. The two others result from ITCZ migration due to global climate evolution and Milankovitch cycles succession. In line with other dating studies, these results also confirmed that end of Miocene/beginning of Pliocene period and Quaternary were favourable to the laterite development over Amazonia.

Bibliography

- Aitken, M.J. (1985) Thermoluminescence dating. Studies in archaeological science. *Academic Press, London* (359 pp).
- Allard, T., Muller, J.P., Dran, J.C., Ménager, M.T. (1994) Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites : alpha dosimetry with ion beam irradiation, *Physics and chemistry of minerals*, 85-96.
- Allard, T., Muller, J.P. (1998) Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface, *Applied Geochemistry*, **13** (6), 751-765.
- Allard, T., Balan, E., Calas, G., Fourdrin, C., Morichon, E., Sorieul, S. (2012) Radiation induced defects in clay minerals : A review, *Nuclear Instruments and methods in physics research*, 112-120.
- Allard, T., Gautheron, C., Riffel, S.B., Balan, E., Soares, B.F., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Morin G., Bueno, G.T., do Nascimento, N. (2018a) Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia, *Chemical Geology*, **479**, 136-150.
- Almeida, M.E. (2005) Reconhecimento geológico ao longo do baixo curso do rio Curicuriari, noroeste do Estado do Amazonas, *CRPM*.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E., Hall, P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic Kaolinite I, *Clay Minerals*, **10**, 247-255.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (1999) Structural Fe³⁺ in natural kaolinites: new insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies. *Clays clay Miner.*, **47** (5), 605-616.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (2000) Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite, *Clay and Clay minerals*, **48** (4), 439-445.

- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T. & Calas, G. (2005) Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin : Insights from radiation-induced defects in kaolinite, *Geochimica and Cosmochimica Acta.*, **69** (9), 2193-2204.
- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T. & Calas, G. (2007) Inheritance vs. Neof ormation of kaolinite during lateritic soil formation : a case study in the middle Amazon Basin, *Clays and Clay minerals*, **55** (3), 253-259.
- Bardossy, G., Aleva, G.J.J. (1990) Lateritic bauxites. *Dev. Econ. Geol.*, **27**, 624.
- Bartoli, G., Sarnthein, M., Weinelt, M., Erlenkeuser, H., Garbe-Schönberg, D., Lea, D.W. (2005) Final closure of Panama and the onset of northern hemisphere glaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, **237**, 33-44.
- Beauvais, A., Tardy, Y. (1991), Formation et dégradation des cuirasses ferrugineuses sous climat tropical humide, à la lisière de la forêt équatoriale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Séries II* **13**, 1539-1545
- Billups, K., Ravelo, A.C., Zachos, J.C., Norris, R.D. (1999) Link between oceanic heat transport, thermohaline circulation and the Intertropical Convergence Zone in the early Pliocene Atlantic. *Geology*, **27**, 319-322.
- Bonnet, N.J., Beauvais, A., Amaud, N., Chardon, D., Jayananda, M. (2016), Cenozoic lateritic weathering and erosion history of Peninsular India from ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of supergene K-Mn oxides, *Chemical Geology*, **446**, 33-53.
- Bookhagen, B., Strecker, M.R. (2010). Modern Andean rainfall variation during ENSO cycles and its impact on the Amazon drainage basin. *Amazonia, Landscape and Species Evolution: A look into the Past.*, **1 st edition**. Edited by C. Hoorn and F.P. Wesselingh, Chapter thirteen.
- Bookhagen, B., Strecker, M.R. (2008). Orographic barriers, high resolution TRMM rainfall, and relief variations along the eastern Andes. *Geophys. Res. Lett.*, **33**
- Braun, J.J., Marechal, J.C., Riotte, J., Boeglin, J.L., Bedimo Bedimo, J.P., Ngoupayou, J.R.N., Nyeck, B., Robain, H., Sekhar, M., Audry, S., Viers, J. (2012) Elemental weathering fluxes and saprolite production rate in Central African lateritic terrain (Nsimi, South Cameroon), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **99**, 243-270
- Bruno, R.D., da Rocha, H.R., de Freitas, H.C., Goulden, M.L., Miller, S. (2006) Soil moisture dynamics in an eastern Amazonian tropical forest. *Hydrological Processes*, **20**, 2477-2489.
- Calas, G. (1988) Electron Paramagnetic Resonance. *Rev. Mineral*, **18**, 513-571.
- Campbell, K.E. Jr.; Frailey, C.D.; Romero-Pittman, L. (2006) The Pan-Amazonian Ucayali Peneplain, late Neogene sedimentation in Amazonia, and the birth of the modern Amazon River system. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **239**, 166-219.
- Chauvel, A., Pedro, G. (1978) Genèse de sols beiges (ferrugineux tropicaux lessivés) par transformation des sols rouges (ferrallitiques) de Casamance (Sénégal) modalité de leur propagation. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, **16** (3), 231-249
- Clozel, B., Allard, T., Muller, J.P. (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites : new results and a reappraisal of published works. *Clay and Clay Minerals*, **42** (6), 657-666.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.P., Luizao, F., Rouiller, J. (1999) Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, Central Amazonia. *Geoderma*, **91**, 281-295.
- Cramer, B.S., Toggweiler, J.R., Wright, J.D., Katz, M.E., Miller, K.G. (2009) Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. *Paleoceanography*, **24**, 4216
- Dall'agnol R., Macambira M.J.B. (1992) Titanita-biotita granitos do Baixo Rio Uaupés, Provincia Rio Negro, Amazonas. Parte I: Geologia petrografia e geocronologia. *Rev. Bras. Geoc*, **22**, 3-14.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liewig, N., Leprun, J.C. (2002) Chemical obilizations in laterites: evidence from trace elements and ²³⁸U-²²³U-²³⁰Th disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66** (7), 1197-1210.
- Do Nascimento, N.R., Bueno, G.T., Fritsch, E., Herbillon, A.J., Allard, T., Melfi, A.J., Astolfo, R., Boucher, H., Li, Y. (2004) Podzolisation as a deferralitization process. A study of an Acrisol-Podzol sequence de- rived from Paleozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. *Eur. J. Soil Sci.*, **55**, 523-538.
- Dubroeuq, D. Volkoff, B. (1988) Evolution des couvertures pédologiques sableuses à podzols géants d'Amazonie, basin du haut Rio Negro. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, **24** (3), 191-214
- Dubroeuq, D. Volkoff, B. (1998) From oxisols to Spodosols and Histosols: evolution of the soil mantles in the Rio Negro basin (Amazonia). *Catena*, **32**, 245-280
- Duval, M., (2012) Dose reponse curve of the ESR signal of the Aluminium center in quartz grains extracted from sediment. *Ancient TL*, **30**, 41-49.
- FAO Unesco (1998) Soil Map of the world
- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates. *The infrared spectra of minerals*, The mineralogical society, **4**, 331-363
- Fritsch, E., Herbillon, A.J., Jeanroy, E., Pillon, P., Barres, O. (1989) Variations minéralogiques et structurales accompagnant le passage « sols rouges – sols jaunes » dans un bassin versant caractéristique de la zone de contact forêt-savane de l'Afrique occidentale (Booro-Borotou, Côte d'Ivoire). *Sci. Geol. Bull.*, **42** (2), 65-89.
- Fritsch, E., Montes-Lauar, C.R., Boulet, R., Melfi, A.J., Balan, E., Magat, P. (2002) Lateritic and redoximorphic features in fractured soils and sediments of the Manaus plateaus, Brazil. *Eur. J. Soil Sci.*, **53**, 203-218.

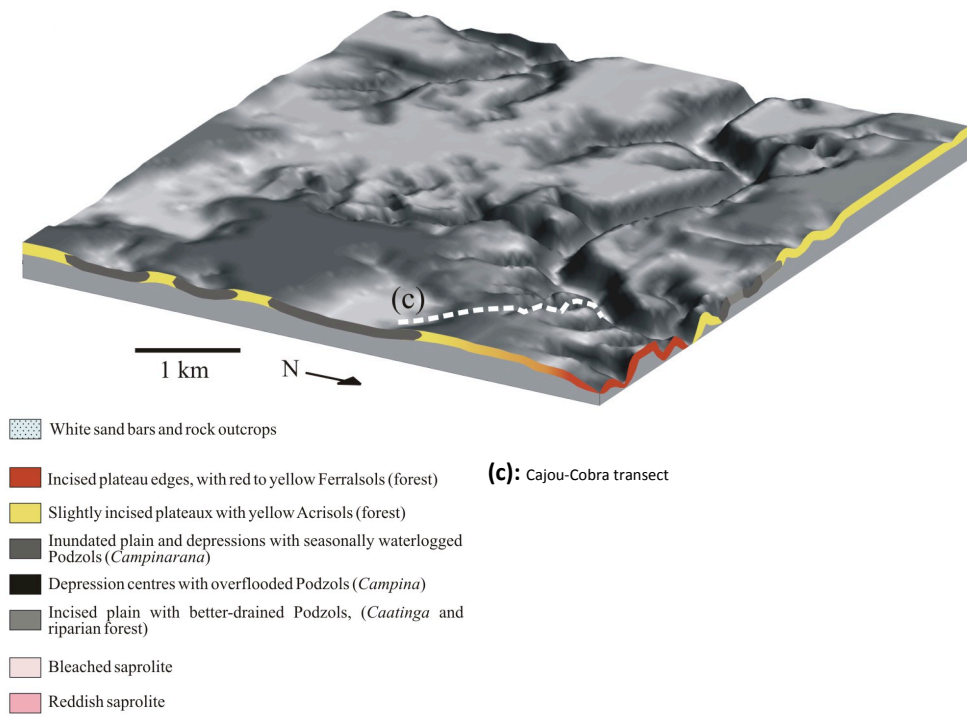
- Fritsch, E., Morin, G., Bedidi, A., Bonnin, D., Balan, E., Caquineau, S. & Calas, G. (2005) Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferrallitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). *European Journal of Soil Science*, **56**, 575–588.
- Fritsch, E., Balan, E., Régina Do Nascimento, N., Allard, T., Bardy, M., Bueno, G., Derenne, S., Melfi, A.J. & Calas, G. (2011) Deciphering the weathering processes using environmental mineralogy and geochemistry: Towards an integrated model of laterite and podzol genesis in the Upper Amazon Basin. *Comptes Rendus Geoscience*, **343**, 188–198.
- Furian, S., Barbiero, L., Boulet, R., Curmi, P., Grimaldi, M., Grimaldi, C. (2001) Distribution and Dynamic of Gibbsite and Kaolinite in an Oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. *Geoderma*, **106**, 83-100.
- Gaite, J.M., Ermakoff, P., Allard, T., Muller, J.P. (1997) Paramagnetic Fe³⁺: A sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clay and clay minerals*, **45**, 496-505.
- Gehring, A.U., Fry, I.V., Luster, J., Sposito, G. (1993), The chemical form of Vanadium (IV) in Kaolinite. *Clay Minerals*, **41** (6), 662-667.
- Giral-Kacmarčík, S., Savin, S.M., Nahon, D.B., Girard, J.-P., Lucas, Y. & Abel, L.J. (1998) Oxygen isotope geochemistry of kaolinite in laterite-forming processes, Manaus, Amazonas, Brazil. *Geochimica et cosmochimica acta*, **62**, 1865–1879.
- Girard, J.-P., Freyssinet, P. & Morillon, A.-C. (2002) Oxygen isotope study of Cayenne duricrust paleosurfaces: implications for past climate and laterization processes over French Guiana. *Chemical Geology*, **191**, 329–343.
- Hall, P.L. (1980) The application of electronic paramagnetic resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*, **15**, 321-335.
- Hennig, G.J., Grün, R. (1983) ESR dating in quaternary geology. *Quaternary Science Review*, **2**, 157-238.
- Hoorn, C., Wesselingh, F.P., ter Steege, H., Bermudez, M.A., Mora, A., Sevink, J., Sanmartin, I., Sanchez-Meseguer, A., Anderson, C.L., Figueiredo, J.P., Jaramillo, C., Riff, D., Negri, F.R., Hooghiemstra, H., Lundberg, J., Stadler, T., Särkinen, T., Antonelli, A. (2010) Amazonia Through Time: Andean Uplift, Climate Change, Landscape Evolution and Biodiversity. *Science*, **330**, 927.
- Hovan, S. (1995) Late Cenozoic atmospheric circulation intensity and climate history recorded in eolian deposits in the eastern equatorial Pacific. *Proceeding of Ocean Drilling Program*, **138**, 615-625.
- Insel, N., Poulsen, C.J., Ehlers, T.A. (2009) Influence of the Andes Mountains on South American moisture transport, convection and precipitation. *Clim. Dyn.*, **35** (7-8), 1477-1492.
- Ishida, D.A., Montes, C.R., Lucas, Y., Pereira, O.J.R., Merdy, P., Melfi, A.J. (2014) Genetic relationships between ferralsols, podzols and white kaolin in Amazonia. *European Journal of Soil Science*, **65**, 706-717.
- Karas, C., Nürnberg, D., Bahr, A., Groeneveld, J., Herrle, J.O., Tiedemann, R., deMenocal, P. (2017). Pliocene oceanic seaways and global climate. *Sci. Rep.*, **7**, **39842**
- King, L.C. (1956) Geomorfologia do Brazil Oriental. *Rev. Bras. Geografia*. **18** (2), 146-265
- Kleeman, J.D., Lovering, J.F. (1967) Uranium distribution in rocks by fission-track registration in lexan plastic. *Science*, **156** (3774), 512-513.
- Leonardi, F.A.; Ladeira, F.S.B. (2011) Santos, M. Paleosurfaces and Bauxite Profiles in the Poços de Caldas Plateau, São Paulo/Minas Gerais, Brazil. *Geociências*, **30** (2), 147-160.
- Lucas, Y., Boulet, R. et Veillon, L. 1987. Systèmes sols ferrallitiques - podzols en région amazonienne. *Podzols et Podzolisation*, Righi, D. et Chauvel, A., éd. INRA, Paris, 53-65.
- Lucas, Y., Nahon, D., Cornu, S., Eyrolle, F. (1996) Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences*, **322**, 1-16.
- Lucas, Y., Montes, C.R., Mounier, S., Loustau Cazalet, M., Ishida, D., Achard, R., Garnier, C., Coulomb, B., Melfi, A.J. (2012) Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsols soil system with white kaolin. *Biogeosciences*, **9**, 3705-3720.
- Maignien, R. (1961) Le passage des sols ferrugineux aux sols ferrallitiques dans les régions sud-ouest du Sénégal (République du Sénégal). *Sols africains*, **6** (2 et 3), 113-228
- Mathian, M., Aufort, J., Braun, J.J., Riotte, J., Selo, M., Balan, E., Fritsch, E., Bhattacharya, S., Allard, T. (2018) EPR dating of laterites from Western Ghats (India): a record of Asiatic monsoon strengthening. Submitted in Gondwana Research.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay minerals*, **7**, 317-327.
- Monteiro, H.S., Vasconcelos, P.M., Farley, K.A., Spier, C.A., Mello, C.L. (2014) (U–Th)/He geochronology of goethite and the origin and evolution of cangas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **131**, 267-289.
- Montes, C., Cardona, A., Jaramillo, C., Pardo, A., Silva, J.C., Valencia, V., Ayala, C., Pérez-Angel, L.C., Rofriguez-Parra, L.A., Ramirez, V., Nino, H. (2015) Middle Miocene closure of the Central American Seaway. *Science*, **348**, 226-229.
- Mora, A., Baby, P., Roddaz, M., Parra, M., Brusset, S., Hermoza, W., Espurt, N. (2010) Tectonic history of the Andes and Sub-Andean zones: implications for the development of the Amazon drainage basin. *Amazonia*,

- Landscape and Species Evolution: A look into the Past.*, **1 st edition**. Edited by C. Hoorn and F.P. Wesselingh, Chapter four.
- Mosser, C., Boudeulle, M., Weber, F., Pacquet, A. (1996) Ferriferous and vanadiferous kaolinites from the hydrothermal alteration halo of the Cigar Lake uranium deposit (Canada). *Clay Minerals*, **32**, 291-299.
- Muller, J.P., Calas, G. (1993) Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites. *Kaolin Genesis and Utilization*, HH. Murray, W. Bundy and C. Harvey, eds, The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, 261-289.
- Nahon, D. (1991) Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. *Wiley-Interscience Publication*, 97-134.
- Nahon, D. (2003) Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *C.R. Geosciences*, **335**, 1109-1119.
- Oczkowski, H.L., Prezegietka, K.R., Lankauf, K.R., Szmanda, J.B. (2000) Gamma spectrometry in thermoluminescence dating. *Geochronometria*, **18**, 57-62
- Premović P.I., Ilić B.S. & Djordjević D.M. (2011) A new method for determining the concentration of vanadyl ions in clays. *Geol.Carpatica*, **62**, 181-186.
- Price, P.B., Walker, R.M. (1963) Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. *Journal of geophysical research*, **68 (16)**, 4847-4862.
- Projeto Radam (or Radam Brazil) 1972–78. Levantamento de Recursos Naturais. Ministerio das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produca o Mineral, Rio de Janeiro, Brazil.
- Prost, R., Dameme, A., Huard, E., Driard, J., Leydecker, J.P. (1989) Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600K. *Clays and Clay Minerals*, **37 (5)**, 464-468.
- Rossetti, D.d.F., de Toledo, P.M., Goes, A.M. (2005) New geological framework for Western Amazonia (Brazil) and implications for biogeography and evolution. *Quaternary Research*, **63**, 78-89.
- Rozanski, K. Araguas-Aruaguas, L., Plata, B.A., Franken, W., Tancredi, A.C., Tundis Vital, A. (1991) Downward movement of soil moisture in the central Amazon region traced by means of hydrogen isotopes. *Proc. International Symposium on the use of stable isotopes in Plant nutrition, soil fertility and environmental study*, **IAEA-SM-313**.
- Santos J.O.S, Hartmann L.A., Gaudette H.E., Groves D.I., Mc Naughton N.J., Fletcher I.R. (2000) A new understanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Research*, **3 (4)**, 453-488
- Sélo, M. (1983) La fission nucléaire et sa signification en géochronologie, paléothermométrie et géochimie. Applications à l'étude particulière des basalts océaniques. Thèse d'état, Université Paris VI.
- Sepulchre, P., Sloa, L.C., Fluteau, F. (2010). Climate variation in Amazonia during the Neogene and the Quaternary. *Amazonia, Landscape and Species Evolution: A look into the Past.*, **1 st edition**. Edited by C. Hoorn and F.P. Wesselingh, Chapter thirteen.
- Schwertmann, U. (1993) Relations between iron oxides, soil color and soil formation. *Soil color*, J.M. Bogham and E.J. Ciolkosz, editors, SSSA, Madison, WI, 51-69
- Tardy, Y., Kobilsek, B., Paquet, H. (1991) Mineralogical composition and geographical distribution of African and Brazilian periatlantic laterites. The influence of continental drift and tropical paleoclimate during the past 150 million years and implications for India and Australia, *Journal of African Earth Sciences*, **12**, 283-295
- Tardy, Y. (1993) Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. Masson, Paris.
- Théveniaut, H., Freyssinet, P. (1999) Paleomagnetism applied to lateritic profiles to assess saprolite and duricrust formation processes: the example of Mont Baduel profile (French Guiana). *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol*, **148 (4)**, 209-231.
- Théveniaut, H., Freyssinet, P. (2002) Timing of lateritization on the Guiana Shield: synthesis of paleomagnetic results from French Guiana and Suriname. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol*, **178 (1–2)**, 91-117.
- Retallack, G.J. (2010) Lateritization and bauxitization events. *Economic Geology*, **105**, 655–667.
- Russel, J.D., Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. *Clay mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative methods*, London: Chapman et al., 11-67
- Vasconcelos, P.M., Renne, P.R., Brimhall, G.H., Becker, T.A. (1994) Direct dating of weathering phenomena by ⁴⁰Ar/³⁹Ar and K-Ar analysis of supergene K-Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **6**, 1635-1665.
- Vasconcelos, P.M. (1999) K-Ar AND ⁴⁰Ar/³⁹Ar Geochronology of weathering processes. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **27**, 183-229.
- Vasconcelos, P.M., Reich, M., Suster, D.L., (2015). The paleoclimatic signatures of supergene metal deposits. *Elements*, **11**, 317-322.
- Vasconcelos, P.M., Carmo, I.d.O., (2018) Calibrating denudation chronology through the ⁴⁰Ar/³⁹Ar weathering geochronology. *Earth science review*, **179**, 1635-1665.
- Vonhof, H.B., Kaandorp, R.J.G. (2010). Climate variation in Amazonia during the Neogene and the Quaternary. *Amazonia, Landscape and Species Evolution: A look into the Past.*, **1 st edition**. Edited by C. Hoorn and F.P. Wesselingh, Chapter twelve.

Zachos, J., Pagani, M, Sloan, L., Thomas, E., Billups, K. (2001) Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present. *Science*, **292**, 686-693.

Supplementary Information

SI 1:



SI 1: Topography and soils repartition of the Curicuriari basin studied area with (c) the Cajou-Cobra transects.

SI 2:

A

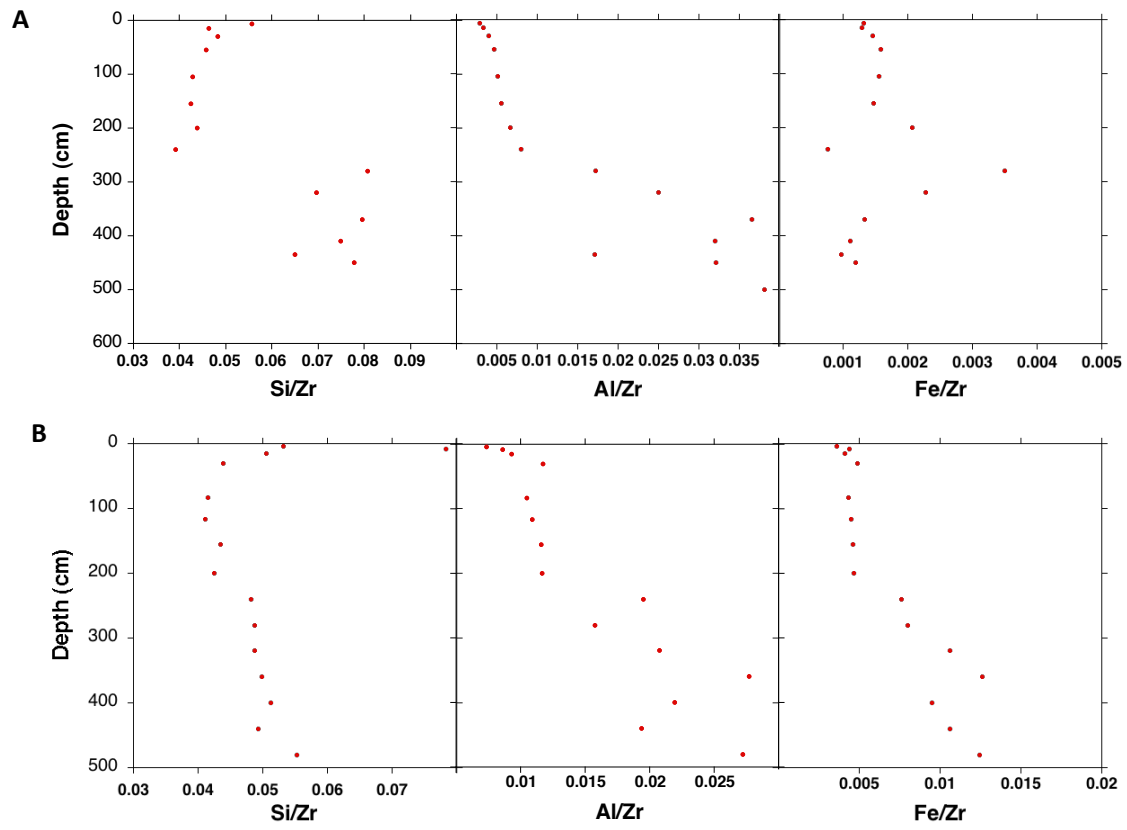
Name	SiO₂ (%)	Al₂O₃(%)	Fe₂O₃(%)	TiO₂(%)	Zr (ppm)	Si/Zr	Al/Zr	Fe/Zr
CA 4	68.92	9.58	4.72	1.105	1297	0.0531	0.0074	0.0036
CA 8	78.8	8.7	4.39	1.015	1006	0.0783	0.0086	0.0044
CA 15	70.4	12.91	5.69	1.491	1392	0.0506	0.0093	0.0041
CA 30	62.86	16.82	6.99	1.869	1431	0.0439	0.0118	0.0049
CA 84	64.5	16.29	6.76	1.832	1554	0.0415	0.0105	0.0044
CA 117	64.28	17.03	7.03	1.913	1562	0.0412	0.0109	0.0045
CA 155	64.25	17.13	6.83	1.905	1477	0.0435	0.0116	0.0046
CA 200	63.74	17.5	7.03	1.94	1499	0.0425	0.0117	0.0047
CA 240	54.62	22.06	8.65	2.061	1132	0.0483	0.0195	0.0076
CA 280	58.06	18.74	9.54	2.261	1191	0.0487	0.0157	0.0080
CA 320	51.19	21.82	11.18	2.258	1051	0.0487	0.0208	0.0106
CA 360	45.08	25.07	11.4	2.09	904	0.0499	0.0277	0.0126
CA 400	52.01	22.33	9.66	2.329	1016	0.0512	0.0220	0.0095
CA 440	53.15	20.9	11.44	2.393	1078	0.0493	0.0194	0.0106
CA 480	46.53	22.9	10.46	1.798	842	0.0553	0.0272	0.0124

B:

Name	SiO₂ (%)	Al₂O₃(%)	Fe₂O₃(%)	TiO₂(%)	Zr (ppm)	Si/Zr	Al/Zr	Fe/Zr
CO 2-7	84.92	4.46	2.02	1.011	1527	0.0556	0.0029	0.0013
CO 2-15	82.86	5.93	2.31	1.296	1790	0.0463	0.0033	0.0013
CO 2-30	82.82	6.83	2.51	1.404	1717	0.0482	0.0040	0.0015
CO 2-55	81.34	8.33	2.82	1.582	1775	0.0458	0.0047	0.0016
CO 2-105	80.37	9.62	2.93	1.719	1878	0.0428	0.0051	0.0016
CO 2-155	79.72	10.37	2.78	1.641	1882	0.0424	0.0055	0.0015
CO 2-200	77.05	11.66	3.63	1.478	1756	0.0439	0.0066	0.0021
CO 2-240	74.81	15.24	1.47	1.257	1907	0.0392	0.0080	0.0008
CO 2-280	72.2	15.41	3.13	1.233	895	0.0807	0.0172	0.0035
CO 2-320	63.15	22.71	2.07	1.676	907	0.0696	0.0250	0.0023
CO 2-370	58.69	26.99	0.98	1.838	738	0.0795	0.0366	0.0013
CO 2-410	60.41	25.82	0.9	1.797	806	0.0750	0.0320	0.0011
CO 2-435	69.97	18.4	1.04	2.473	1076	0.0650	0.0171	0.0010
CO 2-450	61.36	25.32	0.94	1.769	789	0.0778	0.0321	0.0012

SI 2: Tables representing the SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ and Zr content and Si/Zr, Al/Zr and Fe/Zr calculations for CA (A), CO2 (B).

SI 3:



SI 3: Si, Al and Fe content compared to Zr content evolution within Ca (A) and CO2 (B).

SI 4:

	Amplitude g=1.881	% Vanadium	Amplitude g=2	Vrl g=2	Amplitude RID
<i>DIMEX</i>	1.9547	100	12.014	12.014	0
<i>CA 84</i>	0.25	12.79	5.21	1.54	3.67
<i>CA 200</i>	0.36	18.42	4.971	2.21	2.76
<i>CA 440</i>	0.496	25.37	8.36	3.05	5.31
<i>CA 480</i>	0.19	9.72	1.41	1.17	0.24
<i>CA 117</i>	0.24	12.02	5.075	1.447	3.63
<i>CA 155</i>	0.166	8.49	4.75	1.02	3.73
<i>CA 240</i>	0.71	36.32	6.3	4.36	1.94
<i>CA 280</i>	0.72	36.83	7.575	4.425	3.15
<i>CA 360</i>	0.92	47.06	7.988	5.65	2.33
<i>CA 380</i>	0.36	18.42	9.708	2.21	7.495
<i>CA 400</i>	0.237	12.12	7.0416	1.47	5.58
<i>CA 485</i>	0.281	14.375	7.0416	1.73	5.31
	Amplitude g=1.881	% Vanadium	Amplitude g=2	Vrl g=2	Amplitude RID
<i>DIMEX</i>	1.9547	100	12.014	12.014	0
<i>CO2 45</i>	0.059	3.02	18.12	0.36	17.76
<i>CO2 200</i>	0.907	46.40	8.49	5.57	2.92
<i>CO2 280</i>	1.058	54.13	14.614	6.50	8.11
<i>CO2 450</i>	0.642	32.84	17.08	3.95	13.13
<i>CO2 25</i>	0.07	3.58	21.66	0.43	21.23
<i>CO2 55</i>	0.555	28.39	8.048	3.41	4.64
<i>CO2 87</i>	0.111	5.68	21.25	0.68	20.57
<i>CO2 240</i>	2.7	138.13	16.596	16.59	0.001
<i>CO2 320</i>	0.673	34.43	18.19	4.14	14.05
<i>CO2 370</i>	0.795	40.67	14.44	4.89	9.55
<i>CO2 405</i>	0.725	37.09	14.88	4.46	10.42
<i>CO2 410</i>	0.729	37.29	14.88	4.48	10.4

SI 4: Vanadium calculations parameters for CA, CO2

SI 5:

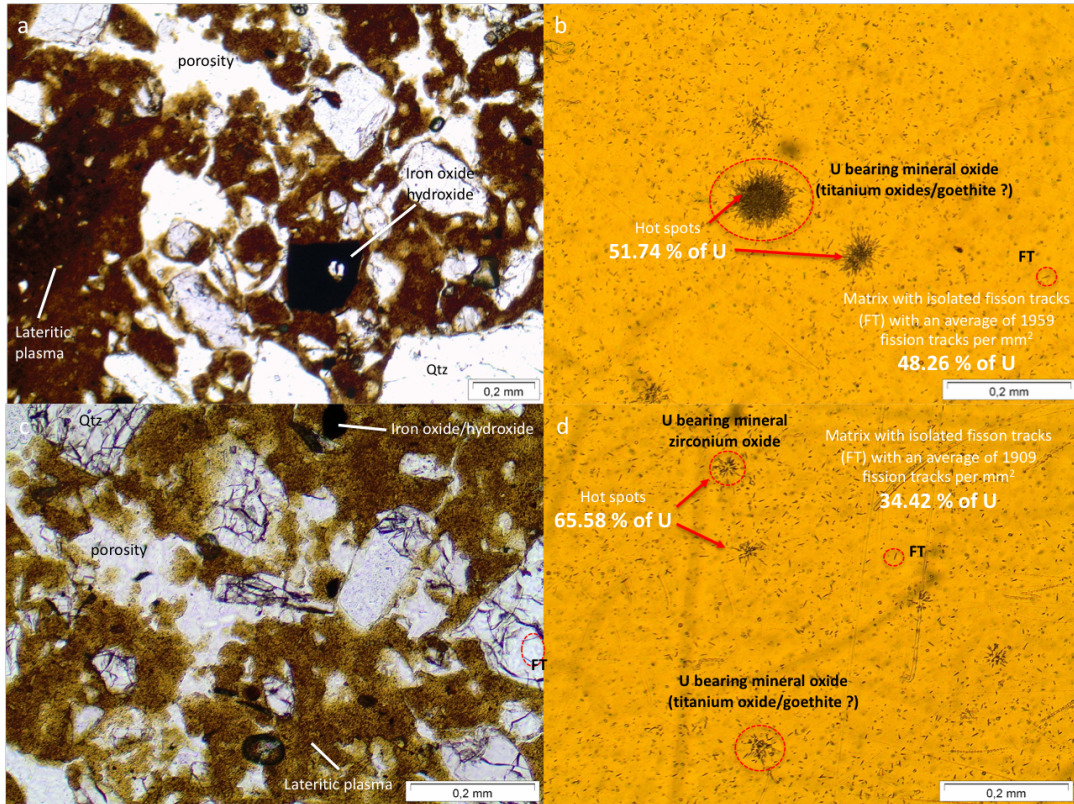
Nom	Group	m1	m2	m3	m4
<i>CA 84</i>	<i>CA1</i>	6.82931	0.0227504	27.5937	0.0176381
<i>CA 200</i>	<i>CA2</i>	5.31906	0.0325731	18.0472	0.0219315
<i>CA 440</i>	<i>CA3</i>	29.9766	0.0116196	15.8807	0.0162449
<i>CA 480</i>	<i>CA4</i>	9.5483	0.020617	1.2083	0.0042056

Nom	Famille	m1	m2	m3	m4
<i>CO2 45</i>	<i>C1</i>	29.3814	0.0237984	35.1125	0.032279
<i>CO2 200</i>	<i>C2</i>	16.4384	0.00597831	23.9165	0.0309003
<i>CO2 280</i>	<i>C3</i>	24.2533	0.00417967	68.0466	0.0326472
<i>CO2 450</i>	<i>C4</i>	25.52039	0.004489324	100.9248	0.03859895

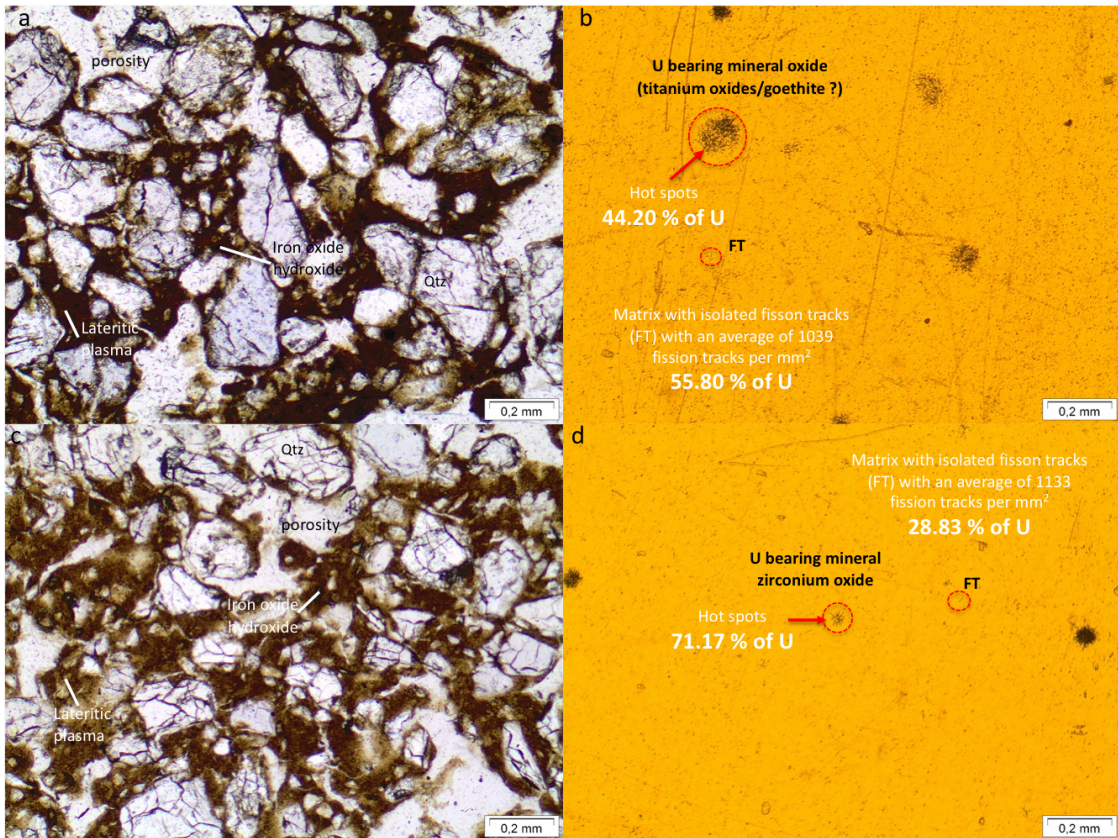
SI 5: Dosimetry curves fitting parameters for artificially irradiated samples from CA and Co2. With m1 the RID's concentration at saturation, m2 the efficiency factor, m3 the natural paleodose and m4 the linear parameter.

SI 6:

A



B



SI 6: A- General petrographic view of the CA samples, CA 84 (a) and CA 155 (c) and the corresponding fission tracks mapping results (b for CA 84 and d for CA 155). The petrographic organisation of these samples is characterized by a high amount of quartz dispersed with oxides within a lateritic plasma containing kaolinite and iron oxides/hydroxides. **B-** General petrographic view of the CO₂ samples, CO₂ 87 (a) and CO 3875 (c) and the corresponding fission tracks mapping results (b for CO₂ 87 and d for CO 3875). The petrographic organisation of these samples is characterized by a high amount of quartz with a minor content of lateritic plasma and oxides. This is particularly visible for the CO₂ 87 sample.

V. 4 Résultats de l'étude d'une interface acrisol/podzol : le transect de Timbera

Cette partie du manuscrit présente les résultats obtenus lors de l'étude du transect de Timbera, caractérisé par le développement d'un podzol au détriment d'un acrisol. La méthodologie d'analyse des échantillons et les équipements utilisés pour cette étude sont identiques à ceux utilisés lors de celle du transect de Caju-Cobra (V.3) et ne seront donc pas détaillés dans cette partie de la thèse.

Les précédentes études de la transformation de latérites en podzols dans la région de Manaus (Lucas, 1988 ; Do Nascimento et al., 2004, Fritsch et al., 2011 et références ; Lucas et al., 2012; Ishida et al., 2014) ont permis d'identifier que cette dernière était due à l'avancée latérale d'un front de podzolisation pouvant, pour les sols se développant sur des sédiments, agir en parallèle de l'enfoncement de la couverture pédogénique dans ces derniers (Lucas, 1988). Ce phénomène de transformation peut d'un point de vue géochimique être résumé par une accumulation de Si et un lessivage de l'Al, Ti, et Fe lié à la dissolution des minéraux caractéristiques des latérites (kaolinite, oxydes/hydroxydes de fer...) grâce à l'action d'acides organiques dissous (Do Nascimento et al., 2004). La podzolisation des latérites est par ailleurs aussi permise par le faible drainage des sols qui se transforment. Ces derniers sont en effet saturés en eau durant une partie de l'année comme le montrent les observations du projet Radam Brazil (1972-1978). Par ailleurs, un phénomène parallèle de formation de couches/poches riches en kaolinite près des fronts de podzolisation a aussi pu être observé dans la littérature (Montes et al., 2007 ; Lucas et al., 2012; Ishida et al., 2014). Ces auteurs proposent que la formation de kaolin en profondeur serait associée à la combinaison de la libération de phases organiques riches en aluminium à partir de l'horizon d'accumulation du podzol ainsi qu'à un phénomène de dissolution des quartz dans ces zones enrichies en kaolinite.

V.4.1 Le transect de Timbera

Le transect de Timbera, long d'une vingtaine de mètres, est localisé le long du Curicuriari non loin du transect de Caju-Cobra précédemment étudié (voir Fig V. 3). Il traverse une poche

d'acrisol en train de subir le phénomène de podzolisation dû à l'avancée d'un front que le transect recoupe (Fig. V.4). L'acrisol sur lequel se concentre cette étude a ainsi déjà subi les premières transformations minéralogiques caractérisant l'arrivée de ce front. Il peut ainsi être comparé aux « sols de transitions » décrits par Lucas et al. (1988), c'est-à-dire que ses caractéristiques (organisation, minéralogie, etc...) restent celles d'un acrisol mais ce dernier s'est enrichi en quartz et appauvri en oxyde et kaolinite.

Le front de podzolisation est constitué d'une double langue. La première, située au sud du présent transect (proche du ruisseau Igarapé), progresse vers la rivière du Rio Curicuriari. La seconde progresse quant à elle du nord au sud. Cette dernière semble toutefois n'influencer que la base des horizons de sols *ss* de cette zone.

L'objectif de cette étude est de vérifier si les âges des kaolinites de l'acrisol Cobra 2 sont toujours discernables dans le système à priori soustracif qu'est cette poche de sols commençant à se podzoliser. Pour ce faire, deux profils ont été sélectionnés, un proche du front de podzolisation, Tib III, et un profil proche du Curicuriari et dont la base, saprolite exclu, est reprise par la langue de podzol, Tib I.

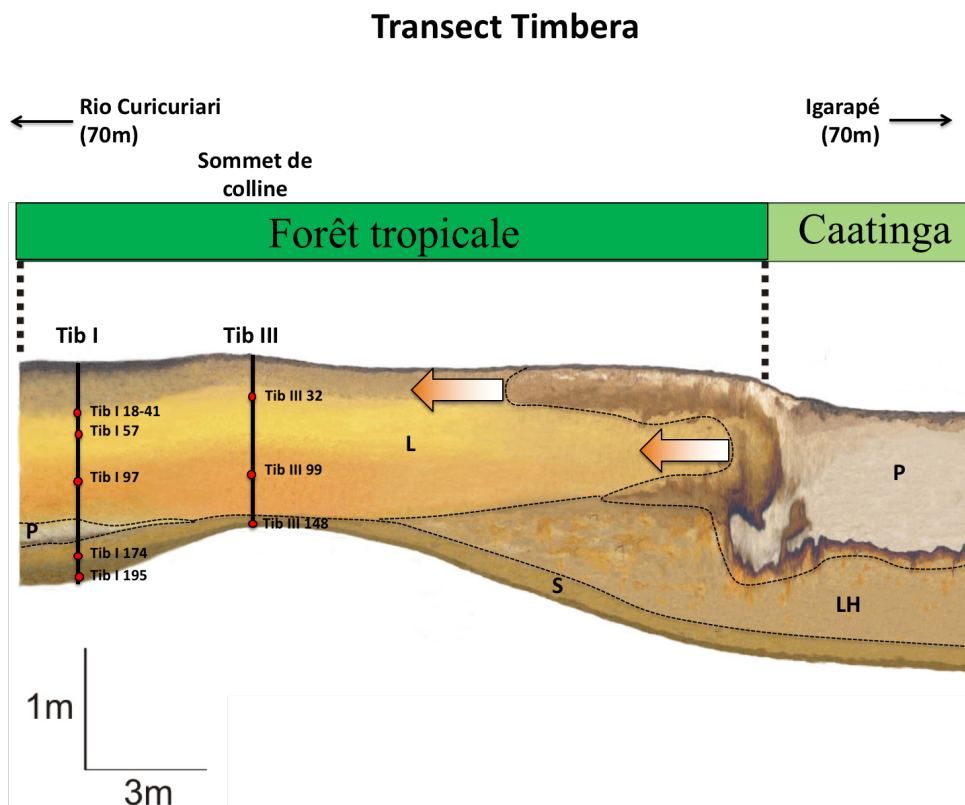


Fig. V.4: Transect de Timbera, localisation des profils étudiés (Tib I et III) et localisation des échantillons. Avec : P : Podzol ; LH: Latérite hydromorphe; L : Latérite (Acrisol bien drainé); S : Saprolite.

La description des deux profils étudiés est présentée dans le tableau V.2 (en anglais). A noter que si la langue de podzol nord n'est pas prise en compte, ces deux profils possèdent une organisation très similaire, ce qui reste logique vu qu'il s'agit en soit du même sol. Toutefois, le profil Tib III semble plus riche en quartz, comme sa texture de laisse supposer. Il semble donc être logiquement à un stade de podzolisation plus avancé.

Tib I	Depth (cm)	Profile section	Color	Texture	Structure	Porosity	Samples
A11	0-3	Podsolized Acrisol	Brownish black (10 YR 2/2)	Loam to sandy loam	Granular	Porous	/
A12	3-18	Podsolized Acrisol	Dull Yellowish brown (10 YR 4/3)	Loam to sandy loam	Granular	Porous	/
A3	18-41	Podsolized Acrisol	Yellowish brown (10 YR 5/6 to 6/6)	Medium	Massive to granular	Porous	Tib 1 18-41
B1	41-73	Podsolized Acrisol	Bright yellowish brown (10 YR 6/6)	Medium	Massive to granular	Porous	Tib 1 57
B1/B2	73-82	Podsolized Acrisol	Bright yellowish brown (10 YR 6/6)	Medium	Granular	Porous	/
B2	82-112	Podsolized Acrisol	Bright yellowish brown (10 YR 6/8)	Sandy loam	Massive	Porous	Tib 1 97
Bg	112-135	Podzol	Bright yellowish brown (10 YR 6/6 – 7/6)	Sand	Massive	Porous	/
Eg	135-150	Podzol	Light reddish gray (2.5 Y 7/2)	Sand	Massive	Porous	/
Bhsg	150-160	Podzol	Dark reddish brown (2.5 YR 3/3) Pale reddish orange (2.5 YR 7/4)	Sandy clay	Massive	High porosity	/
C1	160-193	Saprolite	Yellow orange (10 YR 7/8) Orange mottles (7.5 YR 6/8)	Coarse sandy texture	Massive	No porosity	Tib 1 174
C2	193-198	Saprolite	Weathered primary rock	Weathered feldspaths are visible	/	No porosity	Tib 1 195

Tib III	Depth (cm)	Profile section	Color	Texture	Structure	Porosity	Samples
A11	0-7	Podsolized Acrisol	Dull Yellowish brown (10YR 4/3)	Loam to loamy sand	Granular	Porous	/
A12	7-12	Podsolized Acrisol	Yellowish brown (10YR 5/6)	Sand	Granular	Porous	/
A31	12-41	Podsolized Acrisol	Brown (10YR 4/4 to 4/6)	Sandy-clay	Granular to blocky	Porous	Tib 3 32
A32	41-57	Podsolized Acrisol	Bright yellowish brown (10YR 6/6)	Sandy-clay	Granular to blocky	Porous	/
B1	57-72	Podsolized Acrisol	Yellow orange (10YR 7/8)	Sandy-clay	Granular	Porous	/
B2	72-115	Podsolized Acrisol	Bright yellowish brown (10YR 6/8)	Sandy-clay	Massive to granular	Porous	Tib 3 99
B3	115-137	Podsolized Acrisol	Orange (10YR to 7.5YR – 6/8)	Sandy-clay	Massive	Porous	/
C1	137-?	Saprolite	Yellow orange (10YR 7/8)	Sandy-clay	Massive	No porosity	Tib 3 195

Tableau V.2: Description des horizons des profils de Tib I et III.

Pour cette étude de datation des kaolinites, deux échantillons ont été prélevés dans l'horizon A de l'acrisol (Tib I 18-41 et Tib III 32), trois proviennent de son horizon B (Tib I 57, Tib I 97, Tib III 99) et trois autres de son saprolite (Tib I 174, Tib I 195 and Tib 3 148).

V.4.2 Minéralogie des profils de Timbera

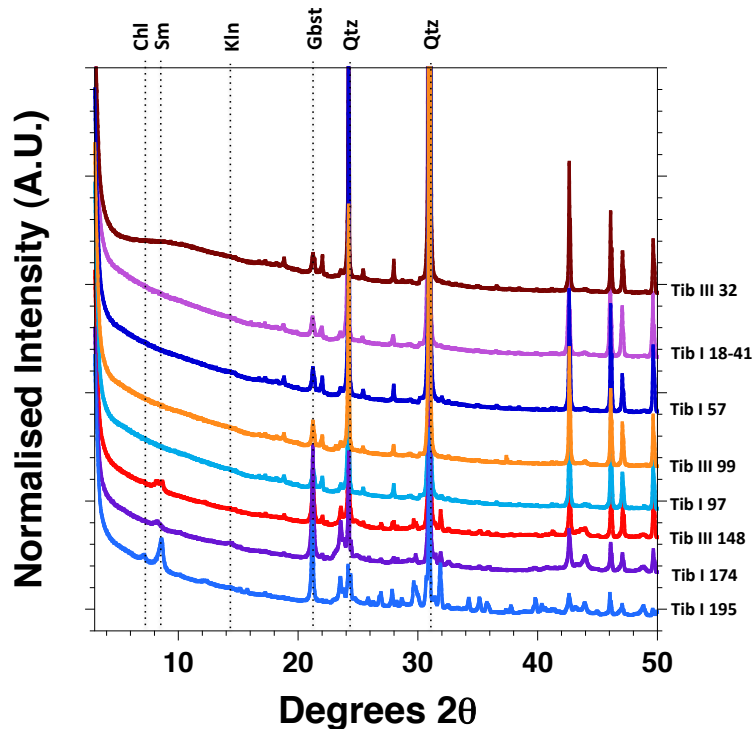


Fig. V.5: Diffractogrammes de rayons-X des poudres désorientées des échantillons du transect de Timbera. Avec Chl : Chlorite, Sm : Smectite, Kln : Kaolinite, Gbste : Gibbsite, Qtz : Quartz

La minéralogie des échantillons non purifiés en provenance des horizons A et B des deux profils (Fig. V.5) est assez similaire. Elle est dominée par le quartz et la gibbsite mais aucun pic caractérisant la présence de kaolinite n'est visible induisant soit son absence, soit le fait qu'elle ne soit présente qu'en faible quantité dans ces échantillons. Les échantillons du saprolite semblent toutefois être caractéristiques de matériaux « non matures » issus de l'altération tropicale. Ils possèdent en effet un drx comportant des pics de chlorite et smectite en plus du quartz et de la gibbsite (Fig. V.5).

Malgré ces premières observations, l'étude en spectroscopie RPE et FTIR (Fig. V.6) de la fraction < 2 μm des échantillons révèle que la kaolinite, ainsi que la gibbsite qui reste toujours dominante, sont toutes deux présentes dans tous les échantillons. Les spectres des fractions en provenance des échantillons du saprolite ne permettent par ailleurs pas d'identifier la présence de chlorite/smectite dans ces dernières. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces deux phyllosilicates remplacent en pseudomorphose les micas de grande taille du monzogranite à partir duquel ces sols se développent. Pour rappel, ce dernier est considéré comme la roche mère des profils étudiés car c'est la roche majoritaire identifiable dans les rivières et les ruisseaux de cette région.

Quoiqu'il en soit, la minéralogie de ces échantillons est riche en quartz, plus pauvre en gibbsite et très pauvre en oxydes de fer et kaolinites. Elle semble correspondre au dernier stade de transformation d'une latérite en podzol avant l'arrivée du front de podzolisation en lui-même (Do Nascimento et al., 2004).

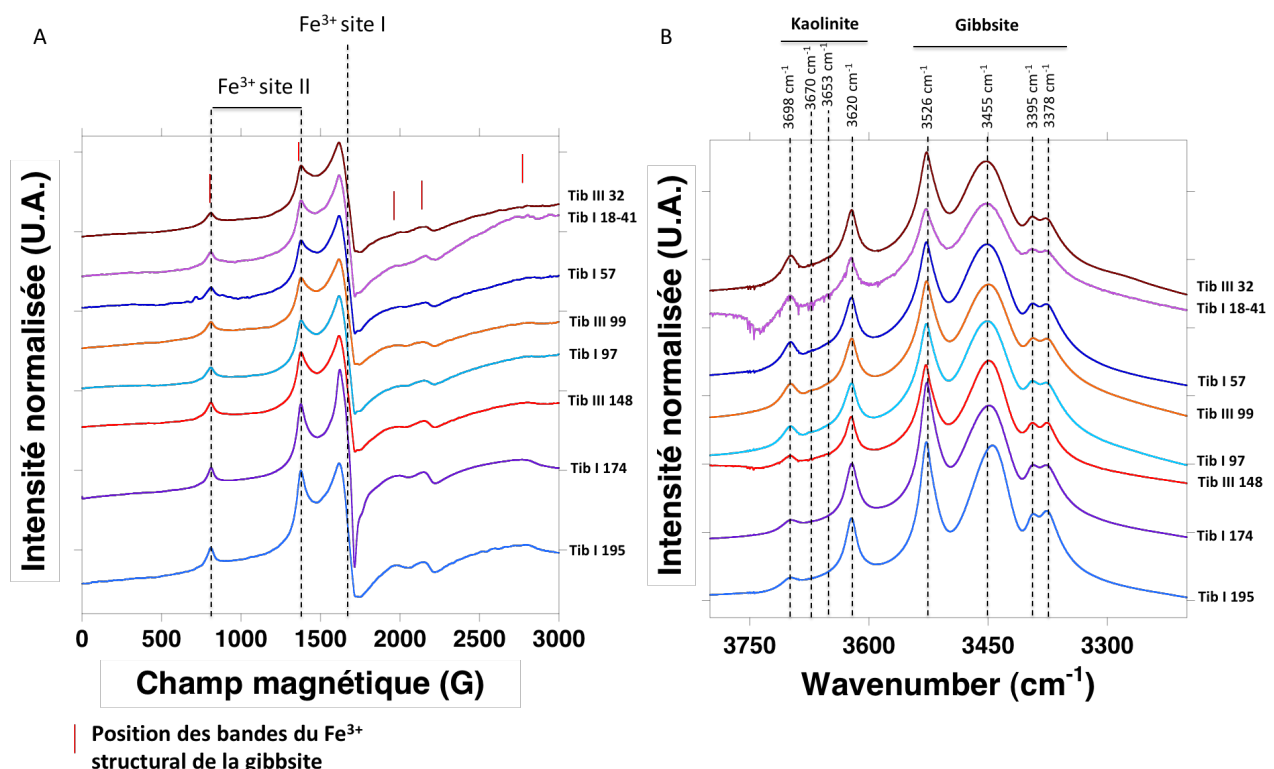


Fig. V.6: A : Spectres RPE des fractions infra 2 μm des échantillons du transect de Timbera. La méthodologie de normalisation est décrite dans la partie méthodologie de la partie V.3. B : Spectres FTIR des fractions infra 2 μm des échantillons du transect de Timbera.

Les kaolinites de cet acrisol possèdent toutes des spectres FTIR et RPE plutôt similaires, Tib I 174 et 195 exclues (Fig. V.6). Ils sont tous caractéristiques de kaolinites très désordonnées avec un signal RPE dominé par la bande du $\text{Fe}^{3+}_{(I)}$ et la quasi absence des bandes de la kaolinite à 3650 et 3670 cm^{-1} . Les échantillons en provenance du saprolite de Tib I semblent posséder des kaolinites encore plus mal cristallisées. La présence de la gibbsite dans la fraction argileuse de chaque échantillon est confirmée par les deux méthodologies.

Ces spectres caractérisent des kaolinites beaucoup plus désordonnées que celles de l'acrisol précédemment étudiées (CO2). Ce phénomène peut-être expliquer soit par le fait que ces kaolinites ont cristallisé dans des microenvironnement géochimiquement très différents, soit que les kaolinites de ces profils sont suffisamment attaquées par les acides organiques pour influencer leur ordre cristallin apparent. Cette dernière hypothèse n'est toutefois pas confirmée dans la littérature.

V.4.3 Datation RPE des kaolinites

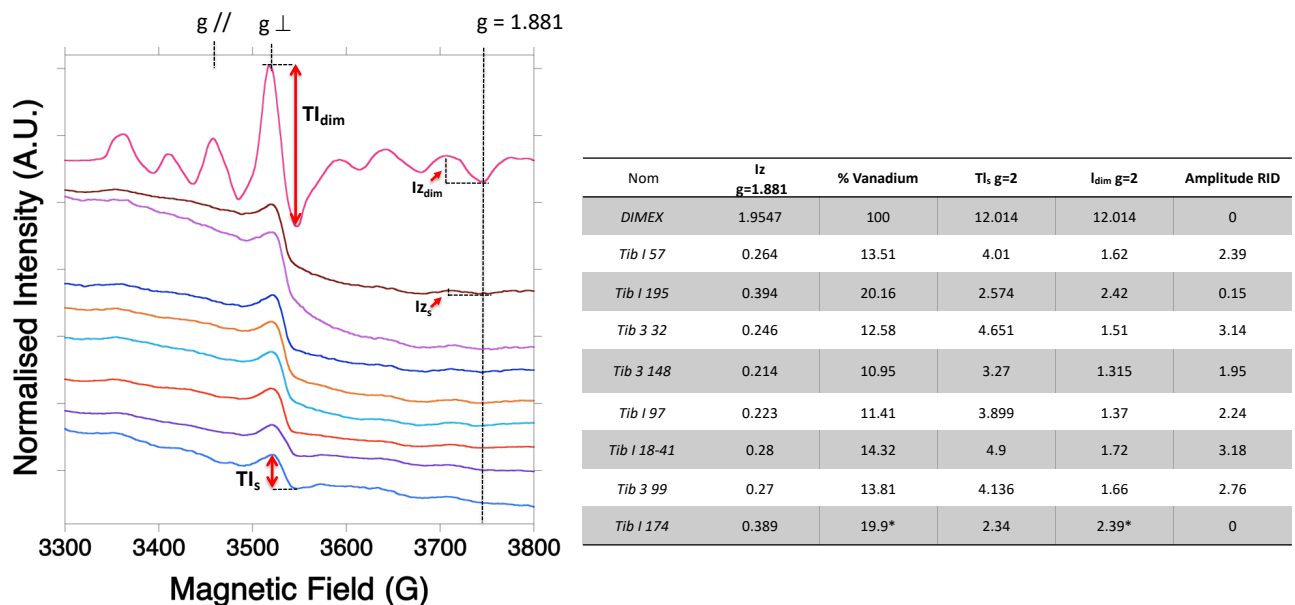


Fig. V.7: Spectres RPE des échantillons de Timbera dans la zone des $g=2$ et résultats des calculs de détermination de l'amplitude des échantillons. Avec I_z : Intensité de la bande à 1.881g, Tl_s : Intensité total du signal RPE à $g=2.007$, I_{dim} : Intensité correspondant au signal du vanadyle.

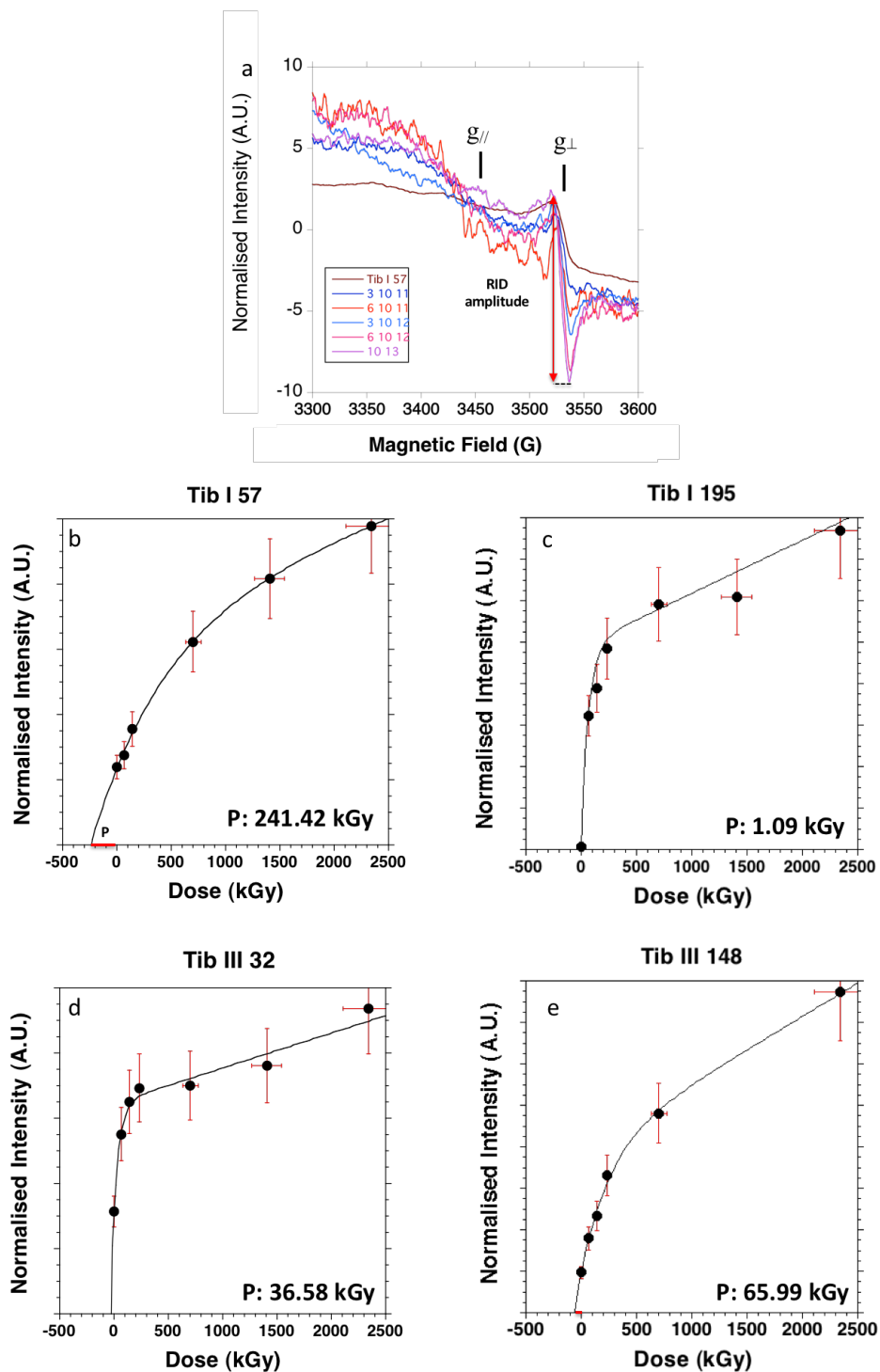


Fig. V.8: **a** : Spectres RPE des échantillons irradiés de Tib I 195. Du à la faible quantité d'échantillon analysé en RPE, le signal est particulièrement bruité. **b** : Courbe de dosimétrie de l'échantillon Tib I 57 et paléodose correspondante. L'échantillon 10^{12} a été considéré comme aberrant et n'est donc pas représenté. **c** : Courbe de dosimétrie de l'échantillon Tib I 195 et paléodose correspondante. **d** : Courbe de dosimétrie de l'échantillon Tib III 32 et paléodose correspondante. **e** : Courbe de dosimétrie de l'échantillon Tib III 148 et paléodose correspondante. L'échantillon $6 \cdot 10^{12}$ a été considéré comme aberrant et n'est donc pas représenté.

Tout comme dans l'étude précédente, les échantillons de Timbera analysés en RPE comportent sur leurs spectres un faible signal caractérisant la présence de complexe de Vanadyle (VO^{2+}) dans les échantillons (Fig. V.7). La méthode de soustraction décrite dans la partie datation RPE de la partie V.3 de ce chapitre a donc aussi été utilisée sur les 8 échantillons

Les amplitudes du signal de défaut (RID) calculées avec cette procédure varie entre 0 et 3.18 U.A. En tout et pour tout, deux échantillons de chaque profil ont été irradiés pour tracer les courbes de dosimétrie. Toutefois, au vu de la faible quantité d'échantillon correspondant à ces fractions irradiées (entre 3 et 5 mg par aliquote en moyenne), les spectres RPE analysés sont particulièrement bruités. L'erreur usuelle résultant de la mesure de l'amplitude du signal des défauts d'irradiation peut donc être légèrement sous-estimée. Toutes les courbes obtenues ont été modélisées en utilisant les équations Exp+Lin. Les paléodoses correspondantes vont de $1.09_{\pm 0.39}$ kGy à $241.42_{\pm 84.34}$ kGy (Fig V.8, Tableau V.3, Tableau V.4).

Nom	Group	I_{∞}	μ	P	FI
1 57	T1	6.5985	0.0015	241.4188	0.0013
3 32	T1b	6.43117	0.0179533	36.58	0.00107034
3 148	T2	7.68948	0.00386471	65.9933	0.0032
1 195	T3	9.1952	0.014757	1.0938	0.0025581

Tableau V.3: Description des horizons des paramètres utilisés pour modéliser les courbes de dosimétrie. Avec I_{∞} la saturation, μ le coefficient d'efficacité, P la paléodose et FI le facteur linéaire.

Tout comme dans l'étude précédente, la méthodologie d'extrapolation des paramètres de courbes de dosimétrie a été utilisée sur les 4 autres échantillons (Tableau VI.4). Les paléodoses estimées varient ainsi du négligeable à 343,92 kGy, bien que cette dernière soit certainement surestimée à cause de l'erreur importante de l'extrapolation. Comme précisé précédemment, ces paléodoses et les âges correspondants sont des estimations.

Le débit de dose des échantillons a été déterminé suivant la même procédure que celle détaillée dans la partie précédente de ce chapitre. Les valeurs brutes varient entre 18.75 Gy/ka et 47.36 Gy/ka (Tableau VI.4). Cette valeur a été corrigée suivant les trois facteurs classiques

de correction (perte de radon, teneur en eau et proportion de l'uranium contenue dans les échantillons) mais aussi en considérant un quatrième facteur.

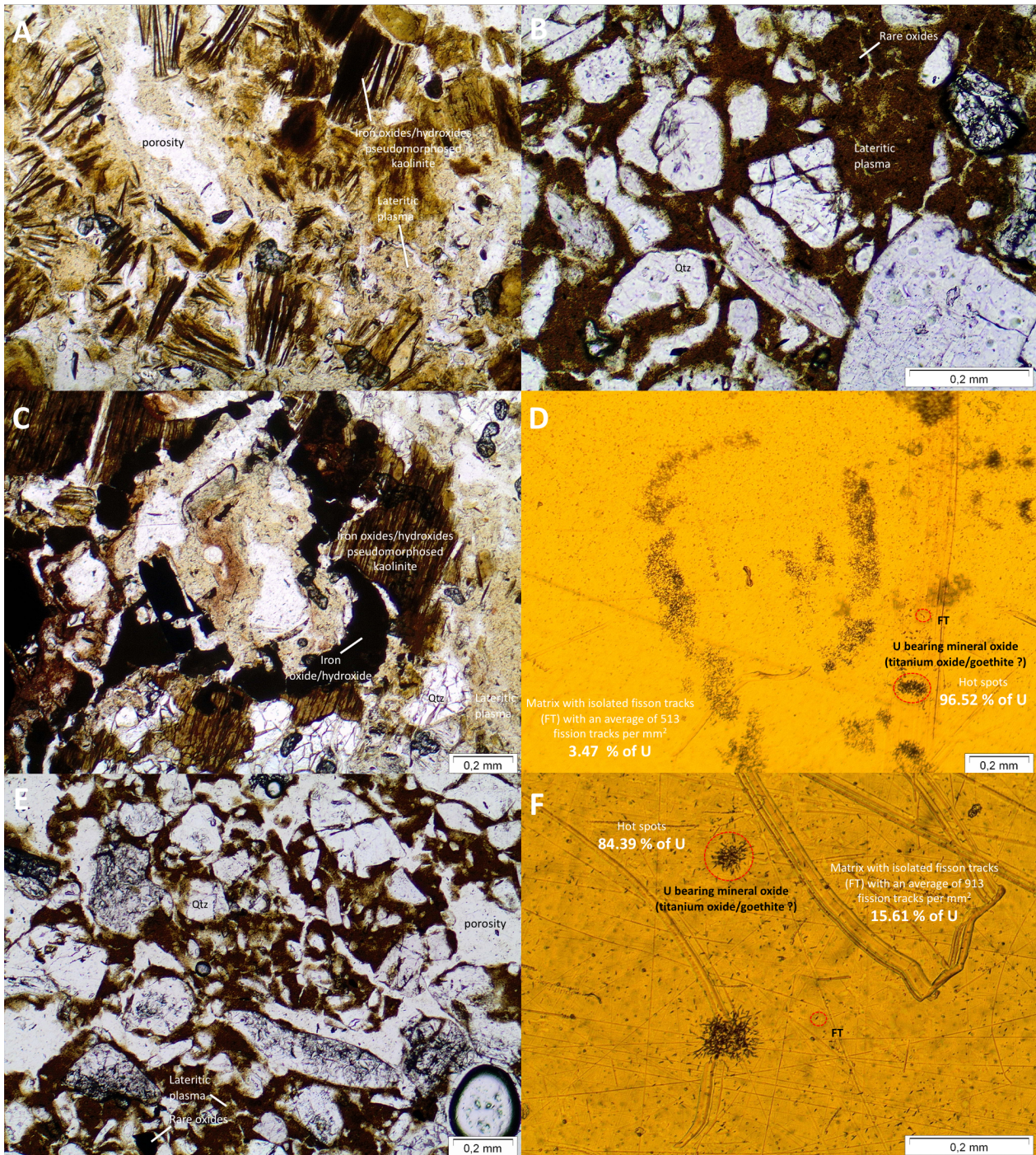


Fig. V.9: A : Organisation générale de l'échantillon caractéristique de Tib I. Des restes de kaolinites en train d'être pseudomorphosées par des oxydes de fer sont visibles (stade oxi-hydroxide). B : Organisation générale de l'échantillon caractéristique de Tib III. Le quartz est la phase dominante. C : Vue de la zone approximative d'observation des traces de fission de l'échantillon en provenance de Tib I. D : Résultats de la cartographie des traces de fissions pour l'échantillon de Tib I. E : Vue de la zone approximative d'observation des traces de fission de l'échantillon en provenance de Tib III. F : Résultats de la cartographie des traces de fissions pour l'échantillon de Tib III.

En effet, dans les échantillons où le quartz est le minéral majoritaire, il agit comme un diluant pour le débit de dose si l'on suppose que l'uranium n'est pas présent dans les quartz sous forme de minéraux accessoires. L'Uranium et le Thorium seront donc exclusivement présents dans le reste de l'échantillon (fraction $< 2 \mu\text{m}$), adsorbé sur des minéraux dans la matrice, sous forme de Thorianite pour le Th, ou contenus dans des minéraux porteurs répartis dans cette même matrice. Les teneurs en U et Th données par les analyses chimiques représentent donc les teneurs non pas contenues dans tout l'échantillon mais celles contenues uniquement dans la fraction infra $2 \mu\text{m}$. Comme proposé par Allard et al. (2018), une correction de ce débit de dose en le normalisant en fonction de la teneur en quartz de chaque échantillon a donc été menée. Cette dernière a été estimée à partir de la méthodologie de calculs normatifs, proposée par Quirt (1995), basée sur la DRX et les analyses chimiques des échantillons bruts (Annexe V.2). Dans les huit échantillons de Tib, la proportion de quartz contenu dans les échantillons varie entre 91 et 55%. Si l'application de cette méthodologie est discutable sur les deux échantillons du saprolite de Tib I dont le quartz représente *ca* 55% et 59% des minéraux qu'ils contiennent, il a été décidé de l'utiliser sur tous les échantillons pour homogénéiser la méthodologie de calcul du débit de dose. A noter que ces deux kaolinites possédant une paléodose négligeables, les âges obtenus restent les mêmes quelle que soit la méthodologie de calcul appliquée.

La teneur en eau utilisée pour la correction du débit de dose est, comme précédemment, égale à 0.2. Cette valeur représente une teneur en eau courante des sols du bassin de l'Amazone d'après les observations de Bruno et al. (2006). La spectroscopie gamma utilisée sur un échantillon du transect a permis de constater que l'activité de l'U était de 3.74 dpm/min là où celle du Rn correspondait à 2.82 dpm/min. Une fuite de 25% de Rn a donc été considérée pour la correction du débit de dose. Pour finir, la méthodologie des traces de fission a permis de constater que la quasi-totalité de l'U des échantillons était contenue dans des minéraux porteurs. En effet, un échantillon caractéristique de Tib I (Tib I 57) et un de Tib III (Tib III 3825 non utilisé pour la datation) ont été analysés avec cette méthode (Fig V.9). Les lames minces de ces échantillons attestent de l'état d'avancement important de la podzolisation, particulièrement pour le profil Tib III. En effet, celle de ce dernier est essentiellement composée de quartz dispersé dans une faible quantité de plasma latéritiques (oxides/hydroxydes/kaolinite...). *A contrario*, celle de l'échantillon Tib I 57 comporte moins de quartz mais possède de nombreux vermicules de kaolinites fragmentées et en partie pseudomorphosés par des oxydes ou des oxyhydroxydes (stade pétrographique oxy-hydroxyde de Nahon et Colin, 1982). La lame de

l'échantillon Tib I 57 possède 96.52% d'U contenu dans des minéraux porteurs ; contre 84.39% pour l'échantillon de Tib III. A noter que ces minéraux porteurs correspondent principalement à des oxydes de titane ou des goethites et non à des zircons. Les débits de dose corrigés varient entre 40.82 Gy/ka pour Tib I 195 à 69.85 Gy/ka pour Tib III 99 (Tableau VI.4).

Nom	Groupe	Amplitude Centre-A (A.U.)	U	Th	K	% estimé quartz	% U matrice	DD (Gy/ka)	DD corrected (Gy/ka)	Paléodose (kGy)	Age (Ma)
3 32	T1b	3.14	4.1	9.8	0	90.51	15.61	20.37	52.59 $_{\pm 5.2}$	36.58 $_{\pm 14.23}$	0.70 $_{\pm 0.28}$
I 18-41	T1	3.18	3.52	10.6	0.0664	58.89	3.48	19.32	49.22 $_{\pm 3.84}$	349.92	7.11
I 57	T1	2.39	3.84	9.33	0.0664	90.771	3.48	19.27	55.15 $_{\pm 5.5}$	241.42 $_{\pm 84.34}$	4.38 $_{\pm 1.59}$
Tib 3 99	T1b	2.76	4	10.2	0.0664	79.072	15.61	20.45	69.85 $_{\pm 5.6}$	34.71	0.50
Tib I 97	T1	2.24	3.86	8.64	0.0498	91.11	3.48	18.75	66.69 $_{\pm 6.7}$	228.92	3.43
3 148	T2	1.95	4.8	16.3	0.747	88.97	15.61	28.51	56.48 $_{\pm 4.3}$	65.99 $_{\pm 14.57}$	1.17 $_{\pm 0.27}$
Tib I 174	T3	0	4.9	29.8	0.6474	89.843	3.48	42.64	42.44 $_{\pm 3.2}$	Negligible	Quaternary
I 195	T3	0.15	7.65	25.1	3.7682	54.413	3.48	47.36	40.87 $_{\pm 3.0}$	1.09 $_{\pm 0.39}$	Quaternary

Tableau V.4: Présentation des résultats de datation

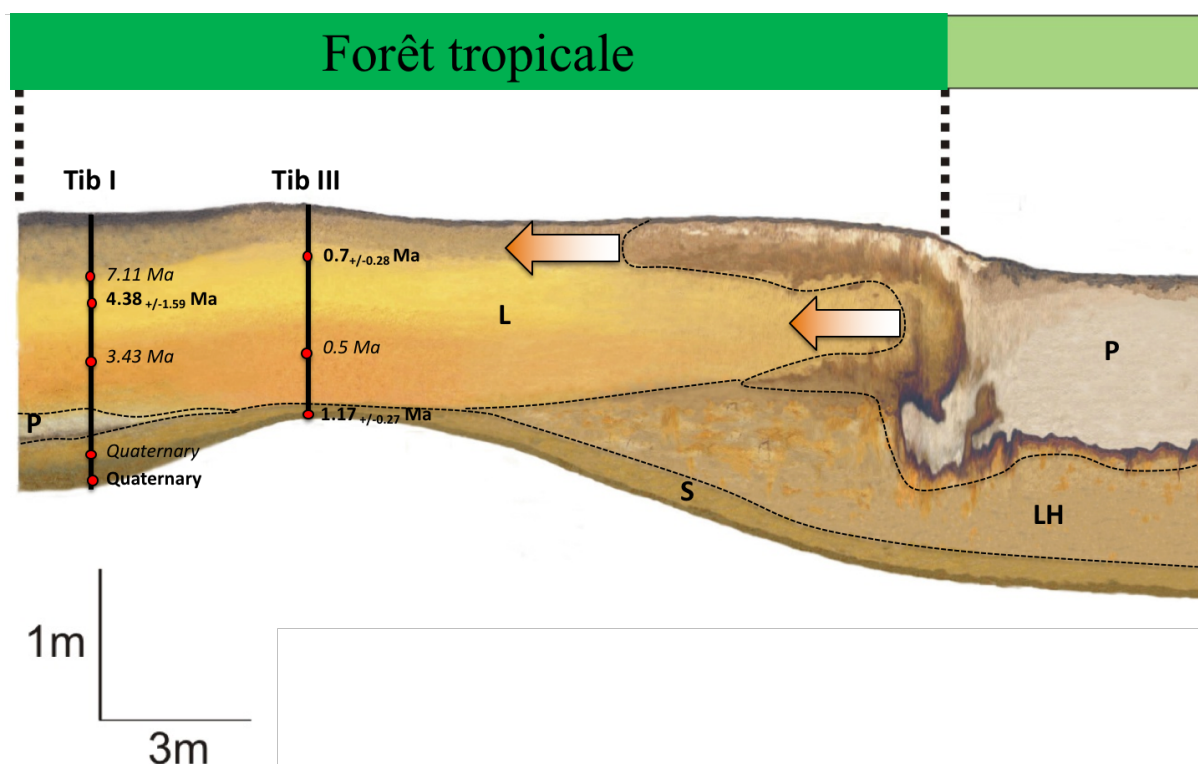


Fig. V.10: Répartition des âges sur les profils Tib I et Tib III.

Les âges résultants de la division des paléodoses obtenues varient entre des kaolinites récentes et d'autres âgées de 7.11 Ma (Tableau V.4, Figure V.10). La répartition de ces derniers dans les profils montre que Tib I possède à la fois les kaolinites les plus récentes, localisées

dans son saprolite, et les kaolinites les plus anciennes dans le haut de son profil avec des âges situés entre 3.4 et 7.11 Ma. Les âges obtenus montrent toutefois que les kaolinites de Tib III, âgées entre 0.5 et 1.17 Ma, sont globalement plus récentes que celles de Tib I, saprolite exclu (Figure V.10).

V.4.4 Interprétation des âges de Timbera

En comparant les âges obtenus à Timbera et ceux de l'étude précédente portant sur des regoliths de la même région, on remarque qu'ils sont logiquement corrélables. En effet, les kaolinites du sol *ss* de Tib I semblent issues de la même période préférentielle d'altération enregistrée dans les kaolinites du saprolite de CO2. Par ailleurs les kaolinites de Tib III et du saprolite de Tib I semblent être plutôt synchrones avec celle du profil de CA.

Toutefois, les deux profils de Timbera, séparés uniquement par quelques mètres, possèdent des kaolinites d'âges différents. Le profil de Tib III semble toutefois avoir subi de manière plus importante l'action des fluides riches en acides organiques (Do Nascimento et al., 2004) que Tib I, comme le suggère sa pétrographie dominée par les quartz, mais Tib I, au vu de sa faible quantité de kaolinite, semble aussi avoir subi leur action.

En observant les résultats de tous les échantillons, sauf ceux du saprolite de Tib I dont l'âge récent peut très bien s'expliquer par l'altération actuelle de la roche mère, on peut remarquer que : tous les échantillons possèdent une amplitude de signal de défauts (RID) similaire, comprise entre 1.95 et 3.18 U.A., possèdent un débit de dose corrigé (et non corrigé) relativement proches, compris entre *ca* 49 et 69 kGy/Ka et que leur désordre cristallin déterminé à l'aide des spectroscopies infrarouge et RPE semble là aussi assez proche. Pourtant les paléodose de Tib I et Tib III sont très différentes, leurs kaolinites réagissant différemment face à l'irradiation. Ceci peut être expliqué par un phénomène : la dissolution partielle plus ou moins avancée des kaolinites sous l'action des acides organique causant la podzolisation de l'acrisol (Do Nascimento et al., 2004; Lucas et al., 2012; Ishida et al., 2014). La pétrographie des lames mince a permis d'identifier qu'en plus du plasma latéritique, qui accueille fréquemment des kaolinites, des vermicules de kaolinites fragmentés et en parti pseudomorphosés par des oxydes/oxyhydroxydes étaient présents dans la lame mince de Tib I. Ces derniers ne sont pas

visibles sur la lame mince observée de Tib III, laissant supposée que la kaolinite n'est présente qu'en faible proportion dans son plasma. Ceci, plus la texture des horizons de Tib III, suggère que les kaolinites des échantillons de ce profil ont subi un phénomène de dissolution plus intense.

Il est probable que cette dissolution plus poussée soit donc la cause de la différence de comportement entre les kaolinites des deux profils. En effet, la datation RPE des kaolinites est basée sur le fait que la kaolinite irradiée possède depuis sa cristallisation les mêmes coefficients d'efficacité, la même saturation en défaut et un facteur linéaire identique. Toutefois, l'attaque acide plus poussée des kaolinites de Tib III a pu potentiellement influencer sur leur capacité à accumuler les défauts de centre-A. Aucune donnée dans la littérature ne peut toutefois confirmer ou infirmer cette théorie, tenter de faire une dissolution expérimentale de kaolinites pour voir comment évolue sa courbe de dosimétrie est donc une solution. Quoiqu'il en soit les âges déterminés des kaolinites de Tib III, et d'une moindre mesure de Tib I aussi, ne correspondent donc potentiellement pas à leur âge réel.

Si ces âges sont justes, cela signifierait toutefois la présence d'un front d'altération horizontale ayant causé la dissolution/recristallisation des kaolinites d'un profil (Tib III) au détriment de l'autre (Tib I) qui possède encore des kaolinites plus anciennes. L'accessibilité des kaolinites face aux acides causant leur dissolution peut aussi jouer sur les âges observés, en préservant les kaolinites les plus anciennes par exemple, toutefois seule une étude pétrographique poussée des échantillons pourrait identifier l'ampleur de l'influence de ce paramètre sur les âges observés.

La datation de kaolinites de sols se trouvant près d'un front de podzolisation ne semble pas recommandée pour étudier l'impact des paléoclimats sur l'altération continentale. En effet, en plus de conditions d'études non optimales résultant de la faible proportion de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ au sein des échantillons qui ne comporte elle-même que peu de kaolinite, l'enregistrement des successions de pics d'altération ayant affecté un profil semble très incomplet. A l'heure actuelle il est aussi difficile de savoir la valeur des âges des kaolinites déterminés pour cette étude. Il faudrait en effet pour cela étudier l'impact de la dissolution en condition acide des kaolinites sur leurs dosimétries.

V. 5 Conclusion du chapitre

Les résultats de ce chapitre confirment les premières observations faites lors de l'étude des kaolinites issues de latérites indiennes. On retrouve en effet au sein des quatre profils étudiés des phyllosilicates datés de la fin du Tertiaire à nos jours. Les âges des kaolinites obtenus ne sont là encore pas corrélés avec leur cristallinité, qui semble là encore héritée de leur microenvironnement géochimique. Du point de vue de la formation des kaolinites, les acrisols jaunes ne sont pas le résultat du « jaunissement » des ferralsols rouges. Leur formation semble être en majeure partie le résultat de la topographie et du drainage qui en découle mais la transition entre ces couvertures d'altération demeure mal comprise en attendant des données supplémentaires sur l'organisation pétrographique de ces sols et les bilans de masse. Le fait que les acrisols se transformeraient en ferralsols, en plus d'être repris par les podzols, restent toutefois à être confirmés. Par ailleurs, les données sur les acrisols à l'interface avec un podzol montrent en partie des âges potentiellement similaires au profil de Cobra mais la valeur de ces derniers reste à être confirmée par l'étude de l'évolution de la dosimétrie des kaolinites lors de leur dissolution.

L'étude du transect de Caju-Cobra a permis de reconnaître trois périodes préférentielles de formation des kaolinites, coïncidant avec de probables périodes de fortes précipitations. Ces dernières sont toujours courtes, bien que leurs étendues pourraient être précisées en faisant de nouvelles irradiations artificielles sur les kaolinites situées aux limites des familles d'âges identifiées. Avec les données actuelles, leur étendue ne semble là encore pas dépasser la durée de 3 Ma, on parlera alors de pics d'altération. Si la première semble plutôt bien coïncider avec deux événements géodynamiques locaux (Quechua III et fermeture de l'Isthme de Panama), les deux périodes quaternaires ne semblent pas corrélées avec des événements géodynamiques régionaux ayant pu influencer le climat local.

Toutefois, la mousson Amazonienne, et notamment son intensité, dépend essentiellement de la migration de la zone de convergence intertropicale entre l'été et l'hiver. Cette dernière est très sensible aux variations du climat global. Il semble donc raisonnable de penser que la formation des kaolinites quaternaires des deux profils étudiés est liée à l'impact du climat global et des cycles de Milankovitch sur le climat Amazonien bien qu'aucune donnée ne puisse confirmer cette hypothèse. A noter que le quaternaire est une période caractérisée par des

périodes chaudes et humides en Amazonie et d'autres plus froides et plus sèches. Il est donc probable que les kaolinites des latérites locales ne se soient formées que lors des périodes chaudes et humides. La datation RPE n'est toutefois, à l'heure actuelle, pas encore assez précise pour discriminer ces courts (100 ka maximum) épisodes de formation.

Cet âge récent des échantillons étudiés semble directement hérité du fait que les kaolinites jeunes remplacent une partie des kaolinites les plus anciennes à cause de l'action de fronts de dissolution/reprécipitation successifs. Seules les zones les moins accessibles à la circulation des fluides sous-saturés vis-à-vis de la kaolinite peuvent préserver des kaolinites reliques. Toutefois, malgré l'existence avérée de telles générations de kaolinites dans les latérites, les âges déterminés dans cette étude ne dépassent pas le Miocène. Il sera crucial de déterminer par la suite s'il s'agit d'un biais de prélèvement ou si cela correspond vraiment à une période majeure de formation des kaolinites au Cénozoïque.

Un moyen d'identifier des kaolinites plus anciennes, pour étudier l'enregistrement des variations paléoclimatiques le plus large possible sur une région donnée, serait par exemple de dater aussi des kaolinites protégées dans des zones stables d'un régalithe, par exemple fossilisées dans des pisolithes ou dans une cuirasse. Le prochain chapitre est donc consacré à la datation de kaolinites en provenance d'un tel contexte.

Chapitre VI : Datation de kaolinites piégées dans des cuirasses. Cas de l’Australie du sud-est

Les résultats du chapitre V ont pu montrer que si les générations de kaolinites des latérites pouvaient bien résulter de pic d’altération régionaux parfois associés à des évènements géodynamiques locaux, ces derniers pouvaient potentiellement aussi être initiés par des variations du climat global. Ces phyllosilicates restent toutefois relativement jeunes dans les profils étudiés, parce qu’aucun des échantillons précédemment datés ne possède un âge de plus de 45 Ma. Ces minéraux ont pu subir un phénomène de dissolution/recristallisation lors de périodes de précipitations intenses. Certains contextes semblent toutefois plus favorables à la préservation de kaolinites reliques, par exemple celles piégées dans les cuirasses ferrugineuses pourraient être protégées des processus géochimiques induit par le contact entre ces phyllosilicates et l’eau météoritique. En effet, la structure de la cuirasse n’est pas affectée par les évènements de précipitation intense tant que le fer n’est pas remobilisé, empêchant ainsi ces minéraux de rentrer en contact avec des fluides sous-saturés.

Certaines datations de kaolinites effectuées récemment ont effectivement montré que ces minéraux pouvaient être « fossilisés » au sein de nodules ferrugineux (Balan et al., 2005) ou de pisolithes cimentés (Allard et al., 2018). Il s’agirait donc concrètement de savoir si l’étude d’échantillons de cuirasses anciennes pourrait mettre en évidence des kaolinites d’âge supérieur à 45 Ma formées dans des contextes paléoclimatiques favorables.

Un système de « double cuirasse » a été récemment identifié et étudié (Chassé et al., 2017) en Australie du Sud Est, non loin de la ville de Syerston (New South Wales). Ce type de régolithe tropical est généralement composé d’un profil latéritique complet comportant notamment une cuirasse in situ, elle-même surmontée par une cuirasse allochtone dite détritique. Ce dernier type de cuirasse est issu de l’accumulation de clastes (i.e. fragments) latéritiques indurés par un épisode dit de « latéritisation » secondaire. D’après la littérature, l’Eocène serait la période principale propice au développement de latérites en Australie, avec un climat particulièrement chaud et humide (Macphail, 2007). Pour confirmer que cette latérite

ancienne a bien pu permettre la préservation de kaolinites anciennes, la datation RPE a donc été utilisée sur 8 échantillons issu du profil latéritique étudié par Chassé et al. (2017).

VI.1 : Histoire paléoclimatique de l’Australie du Mésozoïque jusqu’au quaternaire

L’Australie, tout comme l’Inde et l’Amérique du Sud, était une des composantes du super continent Gondwana. Elle fait partie d’un bloc continental, avec notamment l’Inde et l’Antarctique, qui se sépare de l’Afrique au cours du Jurassique (*ca* 130 Ma). Après la séparation avec l’Inde, le groupe Antarctique/Australie va migrer très légèrement vers les hautes latitudes sud. La séparation de ces deux sous-continent, bien que débutée plus tôt au tertiaire (*ca* 53 Ma, Veevers and McElhinny, 1976), n’est quant à elle effective qu’à la transition Eocène/Oligocène (*ca* 33 Ma). Elle permettra la mise en place du courant circum polar qui va causer un important refroidissement des hautes latitudes de l’hémisphère sud, sud-est australien compris. Après cet évènement géodynamique, l’Australie va migrer légèrement vers le nord pour se rapprocher de l’équateur (Fig. VI. 1).

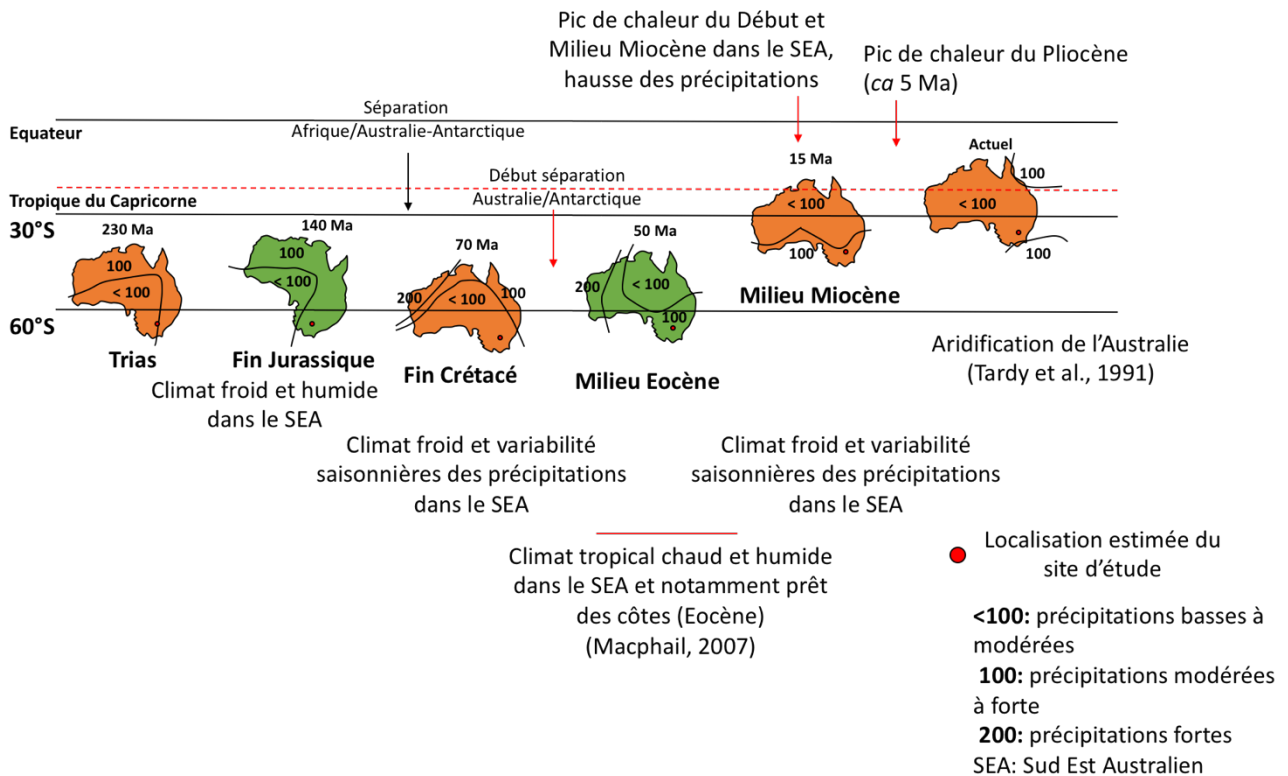


Fig. VI.1 : Schéma représentant la migration de l’Australie et évolution paléoclimatique du Sud Est Australien du Mésozoïque à nos jours, modifié d’après Tardy et al. (1991).

Des périodes discrètes de formation des latérites, qui couvrent 20% du territoire australien (Tardy et al., 1991), ont pu être proposées dans la littérature bien que le climat australien ait rarement été uniforme sur tout ce sous-continent Macphail (2007). A l'heure actuelle, ces paléoclimats ont surtout été reconstruits grâce à l'étude de taxons fossiles (végétaux, animaux, invertébrés lacustres, ...) caractéristiques de certains environnements (Macphail, 2007, McLaren, 2014), bien que plusieurs études de paléosurfaces d'altérations aient pu être conduites en parallèle (Li and Vasconcelos, 2002; Metzger and Retallack, 2010 ; Miller et al., 2017)

Le climat australien de la fin du Mésozoïque a été décrit comme étant plutôt froid et humide sur une large partie du sous-continent (McLaren, 2014), bien que la mise en place d'une saisonnalité des précipitations ait été observée dans le Sud-Est australien (SEA) à la fin du Crétacé (Macphail, 2007). Les températures augmentent progressivement à partir du Paléocène pour atteindre un climat chaud et humide particulièrement propice au développement des latérites au début de l'Eocène (Tardy et al., 1991 ; Macphail, 2007, McLaren, 2014). Les températures vont peu à peu baisser à partir du milieu de l'Eocène sur toute l'Australie, jusqu'à leur baisse drastique à la mise en place du Courant Circum Polar à la transition Eocène/Oligocène. L'Australie du Sud-Est semble avoir été la partie du sous-continent la plus impactée par ce phénomène, là où le nord australien, de par sa position géographique, a été épargné par la baisse importante des températures (Li and Vasconcelos, 2002 ; Macphail, 2006). Le sud-est Australien est ainsi caractérisé à l'Oligocène par un climat froid et des précipitations importantes qui deviennent peu à peu saisonnières.

La migration géodynamique de l'Australie a permis au Miocène à la partie nord de ce sous-continent d'atteindre la zone intertropicale, favorable au développement de régoïlithes tropicaux. Malgré cela, le climat du Miocène est quant à lui un sujet de vif débat, notamment concernant l'impact du MMCO sur cette partie du globe (Travouillon et al., 2009). Diverses sources tendent à montrer que le climat du sud est Australien, voir même Australien en général, était chaud et humide (Li and Vasconcelos, 2002; McLaren et al., 2014 et références) au début et milieu Miocène. En particulier, des restes de foraminifères de sédiments proches des côtes de cette partie de l'Australie ont un rapport δO^{18} caractéristique des mers chaudes, suggérant le développement de régoïlithes latéritiques et de gisements de kaolins à cette période (Metzger and Retallack, 2010 et références). De plus, des fossiles attestent de la présence de végétation tropicale le long des côtes de cette partie du globe. Des estimations, basées sur ces fossiles,

montreraient que les températures à cette époque seraient en moyenne supérieures de 5°C aux températures actuelles et les précipitations supérieures à 1500 mm par an (Kershaw, 1997) en Australie du sud-est. Ces conditions sont proches de celles qui sont décrites comme favorables au développement des surfaces d'altération tropicale dans la littérature (Nahon, 1991). Toutefois, certains auteurs, à partir de l'étude de sols du centre-sud du sous-continent et l'utilisation de modèles paléoenvironnementaux, nient l'extension importante du climat tropical au Miocène (Metzger and Retallack, 2010), voire même sa simple présence sur une large partie de l'Australie (Herold et al., 2011 ; Greenwood et al., 2012) a contrario de ce que les datations de gisements d'oxydes de Manganèse supergènes du sud du Queensland, caractéristiques d'un climat chaud et humide, ont pu montrer (Li and Vasconcelos, 2002).

D'après Macphail (2007) et MacLaren et al. (2014), les températures et les précipitations rechutent à la fin du Miocène jusqu'à un nouveau pic de chaleur et d'humidité au début du Pliocène (ca 5 Ma). Ce bref épisode de climat chaud et toujours humide est ensuite rapidement suivi par une baisse des températures dans cette partie de l'Australie puis par l'aridification progressive du sous-continent à partir du début du quaternaire. Le climat quaternaire a toutefois pu osciller entre de brèves périodes chaudes et humides et des périodes plus froides et plus sèches avant d'atteindre le climat actuel (Gallagher et al., 2003). Contrairement aux deux autres sites d'études de cette thèse, le climat actuel de la région est très loin d'un climat pouvant être qualifié de tropical, avec des températures allant de 24 à 12 °C en moyenne et des précipitations moyennes de 400 mm par an.

Trois périodes ont donc été potentiellement propices au développement des latérites dans le Sud-Est Australien : la première s'étend de la fin du Paléocène à la transition Eocène/Oligocène, la seconde est localisée au milieu du Miocène et enfin la dernière peut correspondre au pic de chaleur du Pliocène. A noter que la datation des oxydes de manganèses supergènes menée par Li and Vasconcelos (2002) au sud du Queensland montre que l'est Australien a subi une grosse période de climat chaud et humide entre 20 et 16 Ma. Un objectif de cette partie de la thèse consiste alors à déterminer l'âge de kaolinites piégées dans des cuirasses et à identifier la ou les périodes paléoclimatiques favorables à la formation de ces couvertures d'altération. En particulier, on cherchera à voir si le Miocène fait partie de ces périodes, afin d'apporter des contraintes au débat existant dans la littérature.

VI.2 : La latérite de Syerstone

Tardy et al. (1991) expliquent que les surfaces d'altérations tropicales couvrent 20% de la surface émergée du sous-continent australien. La répartition de ces dernières permet d'identifier quatre grandes zones (Tardy et Roquin, 1992) : le sud dont les sols tropicaux sont surtout des calcrètes, le centre-est dominé par les silcrètes, le centre ouest riche en sol latéritiques *ss* et un croissant côtier ouest-nord-est en partie recouvert par des bauxites, latérites et cuirasses latéritiques *ss* (ferricète).

La zone « côtière » du New South Wales, s'étendant jusqu'à 400 km environs de la côte du sud-est de l'Australie, est particulièrement riche en ce dernier type de surface d'altération. La plaine côtière autour de Sydney possède ainsi de nombreux profils qualifiés de latéritiques se développant au détriment de grès, de granites ou de basaltes. La littérature a longtemps expliqué que ces profils étaient la preuve d'une grande pénéplanation Miocène avant de réfuter cette idée (Hunt et al., 1977 et références incluses). Si les Bauxites de la région ont un âge supposé Eocène/Miocène, certains profils latéritiques de cette région ont été décrits comme probablement datés du Miocène (Metzger and Retallack, 2010 et références incluses).

Le profil étudié est localisé à 380 Km à l'ouest nord-ouest de Sydney près de la ville de Syerstone (New South Wales, Australie). Il est situé sur la concession minière EL 7805 de Jervois Mining Ltd, produisant actuellement du minerai d'or et du platine. Récemment, une anomalie en Scandium (Sc), un élément très rarement suffisamment concentré pour permettre son exploitation, a été identifiée dans la partie sud de la concession, au sein d'un régolithe latéritique se développant au détriment de l'intrusion mafique-ultramafique de Tout. Ce profil possède une teneur en Sc moyenne de 434 ppm, contre 22 ppm dans la croûte terrestre (Rudnik and Gao, 2014), et représenterait en tout 1364 t de cet élément, en faisant l'un des potentiels plus importants gisement du monde (Rangott et al., 2015 ; Chassé, 2017). A noter que cette région contient aussi quatre autres gisements de scandium exceptionnels correspondant à des surfaces d'altération (Rapport ressource et énergie du gouvernement du New South Wales, Juillet 2017) dont le développement pourrait être lié à l'histoire paléoclimatique de la région.

L'intrusion mafique-ultramafique de type « Alaskienne » de Tout (Slansky et al., 1991) est essentiellement composée de pyroxénite, monzonite et serpentinite. Ce type d'intrusion est caractérisé par une zonation des roches plus ou moins concentrique. Il est généralement composé de dunite au centre, suivi par la wehrlite, la clinopyroxénite d'abord riche en olivine puis s'enrichissant peu à peu en hornblende, pour finir sur de l'hornblendite et du gabbro à ses extrémités (Himmelberg and Loney, 1995). Ce complexe, lié à la formation des trois chaînes volcaniques des Tasmanides (Fig. VI.2), ce serait formé aux alentours des 440 Ma (Webb et al., 2014) en s'intrudant dans des métasédiments de l'Ordovicien (*ca* 470 Ma).

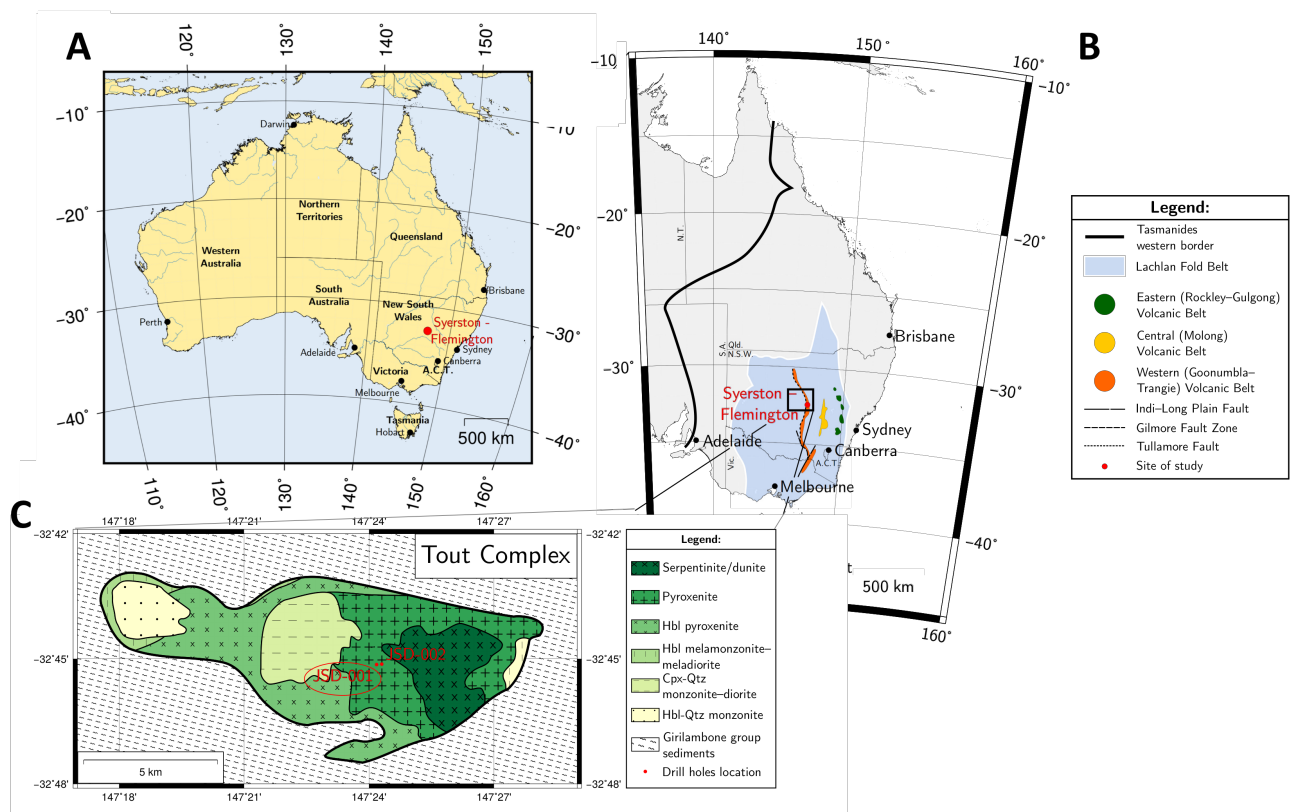


Fig. VI.2 : A : Localisation du complexe de Syerston-Flemington dans l'Australie du Sud-Est (De Chassé, 2017); B : Localisation du complexe au sein des trois arcs volcaniques des Tasmanides en Australie (De Chassé, 2017); C : Zoom sur la géologie de l'intrusion de Tout, au sein de la région du complexe de Syerston-Flemington, et localisation des deux profils étudiés par Chassé, 2017 (modifié à partir de Chassé, 2017). Seul le profil JSD-001 a été retenu pour l'étude de datation.

Si l'âge du complexe de Tout est ancien, cette intrusion a subi différentes périodes d'immersion et de submersion depuis sa formation. Sa première submersion aurait eu lieu à *ca* 325 Ma (Chassé, 2017 et références) là où sa dernière immersion aurait eu lieu à la fin du Crétacé. Si le régolithe latéritique se développe sur toute l'intrusion (Chassé et al., 2017), le

profil JSD 001 sélectionné pour l'étude de datation se développe uniquement au détriment d'une pyroxénite.

La latérite étudiée a une organisation peu commune décrite en détail dans la partie résultat de ce chapitre. Si on retrouve la structure classique d'une latérite au bas du profil, avec un saprolite, une zone tachetée et une ferricrête, son sommet correspond à une ferricrête dite secondaire ou détritique. Ce type de cuirasse est généralement issu de la dégradation et de l'érosion d'une première cuirasse dont les clastes se sont déposés sur la latérite in situ. Un second phénomène de latéritisation a ensuite permis la cimentation de ces fragments et la formation d'une nouvelle cuirasse qualifiée de secondaire. La couche de gravillons latéritiques (0-30 cm) surmontant le profil montre que ce dernier a toutefois débuté sa désagrégation.

Les latérites se développant sur des roches composées presque uniquement de minéraux ferromagnésiens possèdent une minéralogie très particulière. En effet, la kaolinite n'est pas le phyllosilicate préférentiellement formé par leur altération, mais les saprolites et zones tachetées résultant de leurs altérations sont très souvent riches en serpentines/talcs/chlorites et smectites. La minéralogie du profil JSD 001, estimée par raffinement Rietveld de diffractogrammes de rayons-X (Chassé, 2017), n'y fait pas exception. Sa saprolite et sa zone tachetée (mottled-zone) sont en effet toutes deux riches en serpentine et smectite. La partie supérieure du profile, allant du haut de sa zone tachetée à son sommet, possède toutefois plusieurs zones étonnamment riches en kaolinite, qui peut représenter jusqu'à 40% de la masse des échantillons étudiés par Chassé (2017) (Fig. VI.3). Huit de ces échantillons riches en kaolinites, quatre dans la partie in situ de la latérite et quatre dans la partie détritique ont été sélectionnés pour l'étude de datation. Pour les analyses par RPE, les échantillons de kaolinites ont été purifiés par attaque des oxydes de fer puis tri granulométrique (voir article ci-joint).

La topographie locale est plutôt plate avec seulement une pente inférieure à 2°, le drainage dans la zone où se développe le profil est donc faible voire inexistant, ce qui impliquerait aussi une érosion assez faible de ce profil et sa préservation tout le long du Tertiaire (Chassé, 2017 et références), contrairement à ce qui a pu être précédemment étudié en Inde.

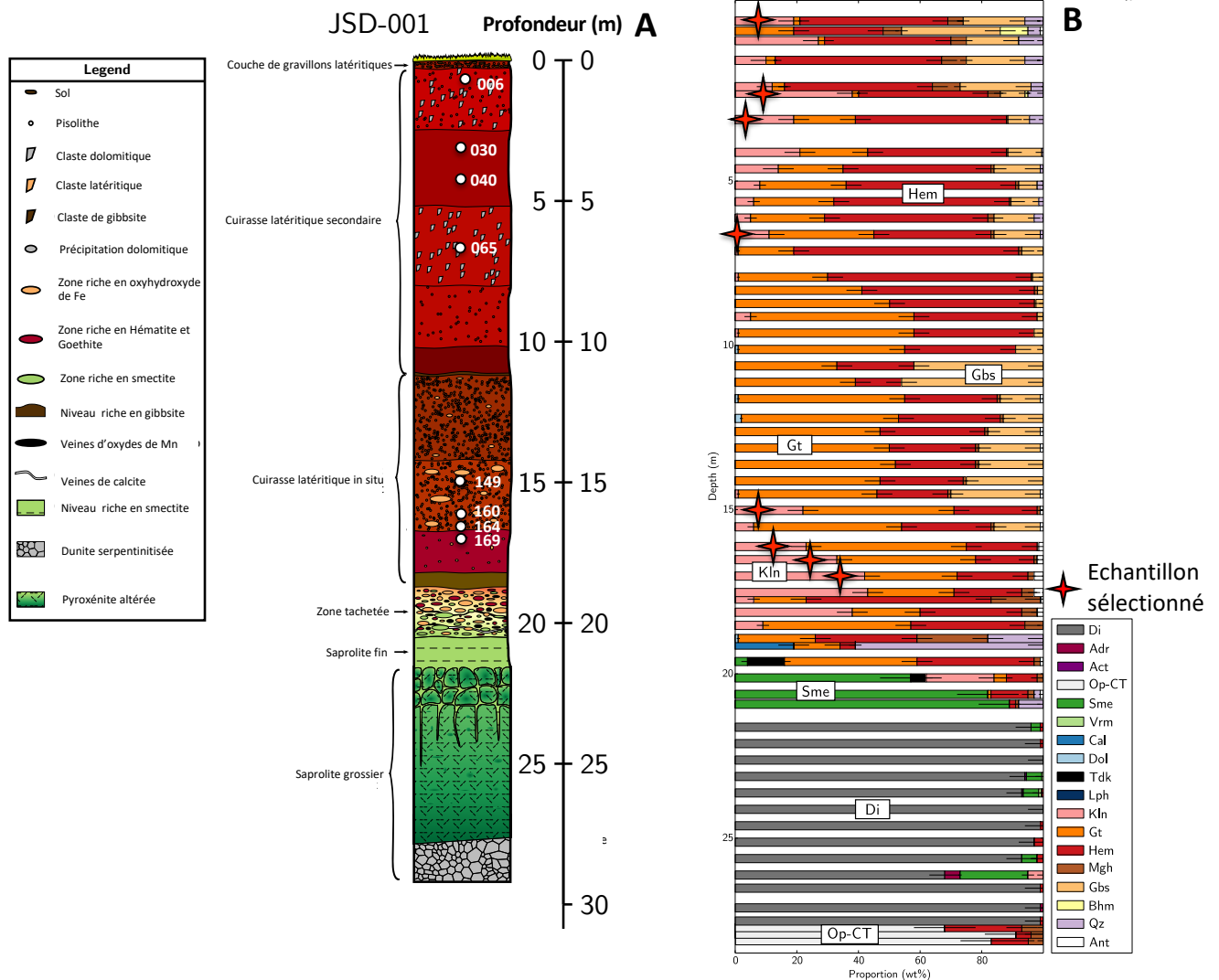


Fig. VI.3 : **A :** Schéma du profil latéritique JSD-001 et localisation des échantillons sélectionnés pour la datation (Modifié de Chassé, 2017); **B :** Minéralogie des échantillons sélectionnés (étoile rouge), les proportions ont été estimées à partir de raffinement Rietveld de diffractogrammes à rayons-X à partir du programme FullProf (De Chassé, 2017). A noter que ce programme ne donne pas le pourcentage réel des phyllosilicates, il n'est en effet pas capable de restituer l'impact des fautes d'empilements et des substitutions sur les pics des drx. Ceci explique que les pourcentages donnés ne sont que des estimations et ne traduisent pas les véritables proportions entre les minéraux.

VI.3 : Résultats de l'étude : article en préparation pour Geology

Les résultats de cette étude sont présentés dans ce chapitre sous la forme d'un draft de publication en préparation pour Geology. Il est important de considérer que les résultats, et donc la discussion qui en résulte, ne sont que provisoires. En effet, bien que des âges préliminaires

aient pu être déterminés, des expériences complémentaires détaillées dans la partie VI.4 doivent encore être conduites pour valider les âges obtenus. Malgré tout, ces premiers résultats peuvent d'ores et déjà être discuté vis-à-vis du contexte des connaissances paléoclimatiques particuliers de cette partie du monde.

Evidence of Miocene tropical weathering pulses from kaolinite dating of the Tout-complex duricrust (NSW, Australia)

Maximilien Mathian¹, Mathieu Chassé¹, George Calas¹, Thierry Allard¹

Abstract :

Some tropical weathering paleosurfaces from Southeast Australia are suspected to have a Miocene age, which is proposed to correspond to warm and humid climatic conditions, but this is highly debated in the literature. Absolute dating of weathering surfaces, such as laterites, can address this issue. As a matter of fact, it was shown that laterites can contain several generations of secondary minerals that may be linked to particular climatic events. To clearly decipher the main periods of weathering that influenced lateritic regoliths from southeast Australia, dating of kaolinites by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy has been used on a duricrust profile from New South Wales.

This profile is divided in an in situ complete lateritic profile and a secondary duricrust. Four samples of each part of this regolith have been dated. Their ages range from quaternary kaolinite to 21.31 Ma and can be divided in three groups of samples: 1) Two relictual kaolinite samples of *ca* 20 Ma ; 2) a large group of samples with an age between 10 and 12 Ma, that corresponds to an intense weathering pulse that have affected both parts of the profile and may be at the origin of the secondary duricrust formation; 3) recent kaolinites that must be linked to top-profile dissolution/recrystallisation processes. This study confirms that Early and Mid-Miocene period in New South Wales was a wet and warm period that was favourable to laterite formation. These data in addition to the ones from manganese oxides dating studies from the south Queensland suggests favourable conditions for the rainforest development in the eastern Australia.

1. Introduction :

Laterites are formed under tropical weathering (Nahon, 2003), with two types of particularly favourable climates (Tardy et al., 1993): 1) A temperature between 20-30°C

combined with a dry season of 4 months maximum and an average rainfall of 1700 mm per year; 2) An average temperature of 30°C combined to a dry season from 4 to 6 months and an average 1100-1600 mm rainfall per year. The literature explained that Australian climate during Eocene was hot and humid allowing the development of laterites and rainforests over large part of the subcontinent (Martin, 1990; Tardy et al., 1991; Greenwood, 1996; Macphail, 2007). However, the Eocene/Paleocene transition is characterized by a drastic fall of temperature due to the formation of the Circum Polar Current. Besides, the climate of Miocene period, and particularly the impact of Mid-Miocene Climatic Optimum, is thus highly debated in the literature. Some authors explained that the Early and Mid-Miocene is sometime characterized by a large extension of rainforest over Australia due to a warm and wet climate (Kemp, 1978; Archer et al., 1991; Martin, 2006; Travouillon et al., 2012). This is support in eastern Australia by manganese oxides dating studies (Li and Vasconcelos, 2002) that highlight the presence of warm and humid climate in Queensland at this period. This is however contested by modelling and soil studies (Metzger and Retallack, 2010; Herold et al., 2011, 2012; Greenwood et al., 2012). However, in the conclusion of their studies Metzger and Retallack (2010) indicates that several laterites from New South Wales that probably formed during the Miocene, showing that a possible warm and wet climate affected at least this part of Australia. These observations also fit with the presence of plant species related to warm climate during the early and mid-Miocene in this region too (McLaren et al., 2014 and ref. therein).

Recent dating studies of regolith secondary minerals have shown that they can discriminate, within a single profile, several generations linked to the influence of weathering pulses generally caused by important climatic events (Vasconcelos, 1995; Retallack, 2010; Bonnet et al., 2016; Allard et al., 2018, Mathian et al., 2018). To develop our knowledge on weathering in SE Australia and question the existence of a warm and wet period at the Miocene in this part of the world, a recent dating methodology, the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) dating of kaolinite has been used on a lateritic profile from New South Wales. This methodology was successfully applied to loose laterites and Fe duricrusts in Amazonia, Brazil (Balan et al., 2005; Allard et al., 2018) as well as regoliths from India (Mathian et al., 2018). The regolith selected in this study is deep (30 m), intensively weathered and contains two superimposed Fe-duricrusts a detrital secondary duricrust lying on another one from a complete in situ lateritic profile, both parts containing kaolinite-rich levels. This regolith is located into the Syerstone-Flemington Sc deposit, near to the Syerstone city, and has been described in detail by Chassé (2017) for its particularly high Sc content.

2. Material and Methods:

The detailed methodologies used for this paper are described in the Supplementary Information (SI) I. The full chemistry (major and minor elements) of whole samples have been performed using the Standard X-ray fluorescence (XRF) technique for both major and minor elements analysis (Potts et al., 1984). A PANalytical Axios 1 kW energy-dispersive XRF spectrometer have been used for the XRF measurement. Before any other analysis, samples have been purified using dithionite-citrate-bicarbonate attacks (Mehra and Jackson, 1960) to remove iron oxides. The kaolinite enriched in the clay size fractions ($< 2 \mu\text{m}$) of the samples, referred after as kaolinite samples, have then been extracted by sedimentation. The kaolinite crystalline disorder has been investigated using both Fourier Transformed Mid-Infrared Spectroscopy (FTIR), with a Nicolet Magna 560 FTIR, and EPR spectroscopy, using a Bruker EMXplusTM spectrometer using an X-Band (9.44 GHz). This last spectroscopy as also been used to quantify Radiation Induced Defects (RID) in kaolinites. The kaolinite samples have been artificially irradiated at six different doses from 70 to 2342 kGy on the ARAMIS electrostatic accelerator (Orsay, France). To localize uranium inside the samples, induced-fission tracks mapping of two representative samples thin sections have been done following the procedure described in Sélo (1983). The thin sections neutron irradiation has been performed in the FRM2 reactor in Munich (Germany).

3. Profile and samples:

The investigated tropical weathering surface is developed over the Tout complex (Fig. 1A), an Alaskan-type ultramafic rock intrusion of ca 440 Ma (Webb, 2014), forming notably into the Syerstone-Flemmington Sc deposit (New South Wales, Australia), one of the five new discovered major Sc deposit. This intrusion, linked to the Tasmanide volcanic arc formation, suffered a complex succession of immersion and emergence since its crystallisation (Chassé, 2017 and references therein). Its last period of immersion ends at the late Cretaceous highlighting that the laterite on this profile must have a Tertiary origin. The sampled profile developed at the expense of the pyroxenitic part of this intrusion (Fig. 1B).

This tropical regolith is fully described in the SI (2). It can be divided into five parts: 1) the saprolite, rich in serpentinized dunite and smectite; 2) a pallid zone also rich in smectite; 3)

a mottled zone initially rich in smectite which is replaced by kaolinite; 4) an in situ duricrust; 5) a detrital secondary duricrust (Fig. 1B). A XRD Rietveld refinement study of this profile samples (Chassé, 2017) have shown that kaolinite is present up to 40 wt% in several raw samples of this profile (SI 3). Note that this phyllosilicate content can only be considered as an estimation. Indeed, the Rietveld FullProf suite cannot estimate the stacking fault and atomic substitution current in these minerals on the XRD pattern. This phyllosilicate seems to replace here the smectite due to the chemical leaching induced by tropical weathering. Eight samples rich in kaolinites, four in the in-situ regolith (the 149, 160, 164 and 169 samples) and four in the detrital duricrust (006, 030, 040 and 065), have been selected for the present dating study. The kaolinite is the only phyllosilicates contains in these samples according to the XRD results.

The literature explained that kaolinite disorder has an influence on RID dosimetry curves (Allard et al., 1994, Allard et Muller, 1998). The FTIR and EPR spectroscopy (Farmer, 1974; Russel and Fraser, 1994; Gaite al., 1997; Allard et Muller, 1998; Balan et al., 2007) are often used before kaolinite EPR dating to classify samples into kaolinite disorder families that will accumulate in a similar way RID (Mathian et al., 2018). Both spectroscopies have been applied on the 8 kaolinite samples of this study. Due to the complexity to remove all iron oxides from samples enriched in this type of minerals with CBD attacks, only five of them have an exploitable EPR spectra in their $g=4$ zone. Nonetheless, the eight FTIR spectra, normalized to have an equal 3620cm^{-1} band intensity, clearly show that the profile samples can be divided into two large families of kaolinite disorder. The ones from the basis of the regolith (160-164-169) are characterized by broad FTIR spectrum with low resolved IR bands at 3668 and 3652cm^{-1} and a $3697/3620\text{cm}^{-1}$ bands ratio dominated by the 3697cm^{-1} band. A slight broadening around 3595cm^{-1} also characterized some non-negligible $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ substitution. The 030 kaolinite sample can be also classified in this family, even if the bands are more visible and if the 3595cm^{-1} broadening isn't visible. All other samples (006-040-065-149), have FTIR spectra characterized by a $3697/3620\text{cm}^{-1}$ bands ratio dominated by the 3620cm^{-1} band, highlighting their important disorder, but no clear evidence of the $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ substitution. They are also rich in gibbsite, particularly the 065 one in which this mineral is dominant compare to kaolinite. These results are confirmed by the 5 recorded EPR spectra which show that the samples from in-situ laterite are slightly less disordered than the one of the detrital duricrust (SI 4).

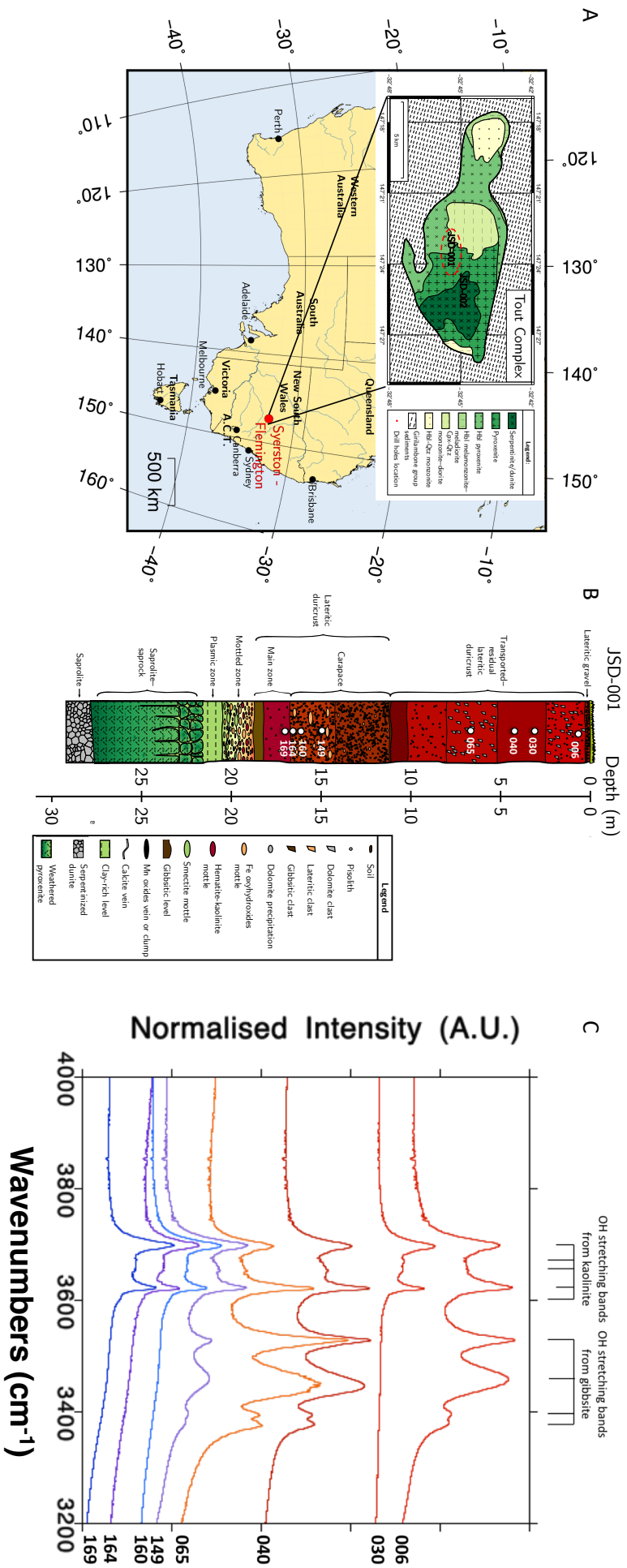


Fig. 1: A: Location of the Tout complex from the Syerstone-Flemmington deposit and scheme of the complex geology and location of the JSD 001 profile (From Chassé, 2017); **B:** Regolith profile scheme and sample location (From Chassé, 2017); **C:** Zoom of the OH-stretching region of the kaolinite sample FTIR spectra.

If these two types of kaolinite disorder have no link with their formation period, as shown in Mathian et al. (2018), they are the clue that this regolith has at least two main types of geochemical microenvironments that have influenced the phyllosilicate crystallization. The bottom of the regolith displays kaolinite with a non-negligible disorder but which is lower than the one from the detrital duricrust phyllosilicate. The specific disorder of the top regolith kaolinite, 030 excepted, could indicate that: 1) the kaolinites from the clasts have suffered phenomenon of dissolution/recrystallisation during their transport or secondary lateralization (i.e. the formation of detrital duricrust) process and similar geochemical conditions occurred at the top of the *in situ* profile; 2) their original duricrust had a very different geochemical environment compared to the *in situ* one, top profile excepted. The plot of U versus Th concentration displays a rough alignment of data between the detrital duricrust, the *in situ* one and zero (Figure 2A). This suggests that these materials may have a same origin, although with a severe concentration of these elements in the detrital duricrust possibly originating from differential dissolution.

4. Kaolinite dating:

As explained in Balan et al. (2005) and Mathian et al. (2018), the EPR dating of kaolinites is based on the creation of RID inside the kaolinite structure resulting from the natural ionizing radiations. Among them, the so-called A-centers are stable at the scale of geological periods at ambient temperature (Clozel, 1994). This defect can be observed and quantified in the $g=2$ zone of the EPR spectra with a g_{\perp} signal near to 2.007 and a $g_{//}$ signal near to 2.049 (Clozel, 1994, Allard et al., 2012). In this case, the EPR signal of the 8 studied samples is similar to the ones observed in India by Mathian et al. (2018), with only a weak g_{\perp} visible signal due to the important preserved iron oxides content of the samples. A background influence subtraction have been done for three of the studied samples (040, 149 and 169, SI5 B). Note that, this RID

signal is not visible in the 006 sample, it has been considered as negligible. The other samples have EPR concentrations of A-center ranging from 0.74 to 7.97 arbitrary units (a.u.).

Four samples with the clearest EPR center-A signal have been selected for the artificial irradiation: the 030 and 065 sample, coming from the detrital secondary duricrust, and the 160 and 164 samples, coming from the *in situ* laterite. They have been irradiated in order to plot the dosimetry calibration curves between the A-center signal intensity and the corresponding artificial irradiation dose.

Kaolinite samples paleodoses, i.e. the doses that the kaolinites have experienced since their formation, have been determined by fitting the obtained dosimetry curves (SI 4). The measured signal of RID display a center-B defect component (SI 5A), the resulting paleodoses are so probably slightly over estimated. The 030 sample (SI 6) has a curve that can be described by the following equation firstly used by Duval (2012):

$$(1) I = I_{\infty} \times (1 - e^{-\mu(D+P)}) + Fl \times (D + P)$$

where I is the RID's concentration, I_{∞} is the RID's concentration at saturation, μ is an efficiency factor, P is the natural paleodose, D is the artificial dose rate and Fl a linear factor.

Sample	Group	Center-A signal amplitude (A.U.)	Paleodose (kGy)	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	% U U-Bearer minerals	% U matrix	Dose rate uncorrected (Gy/ka)	Dose rate corrected (Gy/ka)	Age corrected (Ma)
6	<i>Detrital</i>	<i>Negligible</i>	<i>Negligible</i>	1.29	7.06	0	0.6815	0.3185	9.61 \pm 0.67	7.05 \pm 0.67	<i>Quaternary</i>
30	Detrital	3.57	15.87 \pm 5.20	1.42	10.92	0	0.6815	0.3185	13.12 \pm 0.87	10.26 \pm 0.87	1.55 \pm 0.51
40	<i>Detrital</i>	7.92	<i>118.28</i>	1.46	<i>10.79</i>	0	0.6815	0.3185	13.14 \pm 0.88	<i>10.2\pm0.88</i>	<i>11.6</i>
65	Detrital	7.97	98.54 \pm 30.08	1.35	8.67	0	0.6815	0.3185	11.09 \pm 0.76	8.39 \pm 0.76	11.74 \pm 3.67
149	<i>In situ</i>	4.82	<i>70.66</i>	0.54	2.56	0	0.1005	0.8995	3.71 \pm 0.26	<i>3.49\pm0.26</i>	<i>20.22</i>
160	In situ	1.73	25.43 \pm 2.98	0.39	1.34	0	0.1005	0.8995	2.26 \pm 0.17	2.12 \pm 0.17	12.00 \pm 1.72
164	In situ	1.79	32.6 \pm 4.55	0.33	0.8	0	0.1005	0.8995	1.64 \pm 0.16	1.53 \pm 0.16	21.31 \pm 3.66
169	<i>In situ</i>	0.74	<i>10.59</i>	0.2	0.65	0	0.1005	0.8995	1.13 \pm 0.11	<i>1.06\pm0.11</i>	<i>10.01</i>

Table 1: Data set of the dating study. The samples with the extrapolated paleodose are presented in italic.

The three other samples have a simple curve that can simply be described by the following reverse exponential equation (SI 6), as done by Balan et al. (2005):

$$(2) I = I_{\infty} \times (1 - e^{-\mu(D+P)})$$

The obtained paleodoses are ranging from 15.87_{+/-5.2} kGy to 98.54_{+/-30.08} kGy (Table 1, SI 7). The paleodose of the four non-irradiated samples have been estimated using the procedure fully described in Mathian et al. (2018). These estimations are based on the fact that samples containing the same content of kaolinite with a similar disorder are expected to have similar dosimetry curves (Allard et al., 1994, Allard et Muller, 1998; Mathian et al., 2018). In the present study, the 149 and 169 paleodoses have been estimated using the 160 sample fitting parameters. The 040 sample have also used these parameters because of the proximity between its kaolinite disorder and the one of the 149 sample. Mathian et al. (2018) have shown that the error of the estimated paleodoses coming from this process are ranging from 30 to 110% depending on the sample. The one from 040 and 149 sample is in addition underestimated due to their high content of gibbsite. They must so only be considered as wide estimation that will provide a geological period of kaolinite age of formation. Due to its negligible center-A content, the 006 sample has also a negligible paleodose.

To estimate a proper age, dose rate has been calculated from the U, Th and K samples concentrations based on the Aitken (1985) data (Table 1). A radon loss of 3% has been considered to correct this calculation based on the value provided by Sakoda et al. (2011). The resulting dose rate is far more important in the detrital duricrust compared to the in situ samples. This arises from a higher accumulation of U and Th in the former material (Fig. 2A).

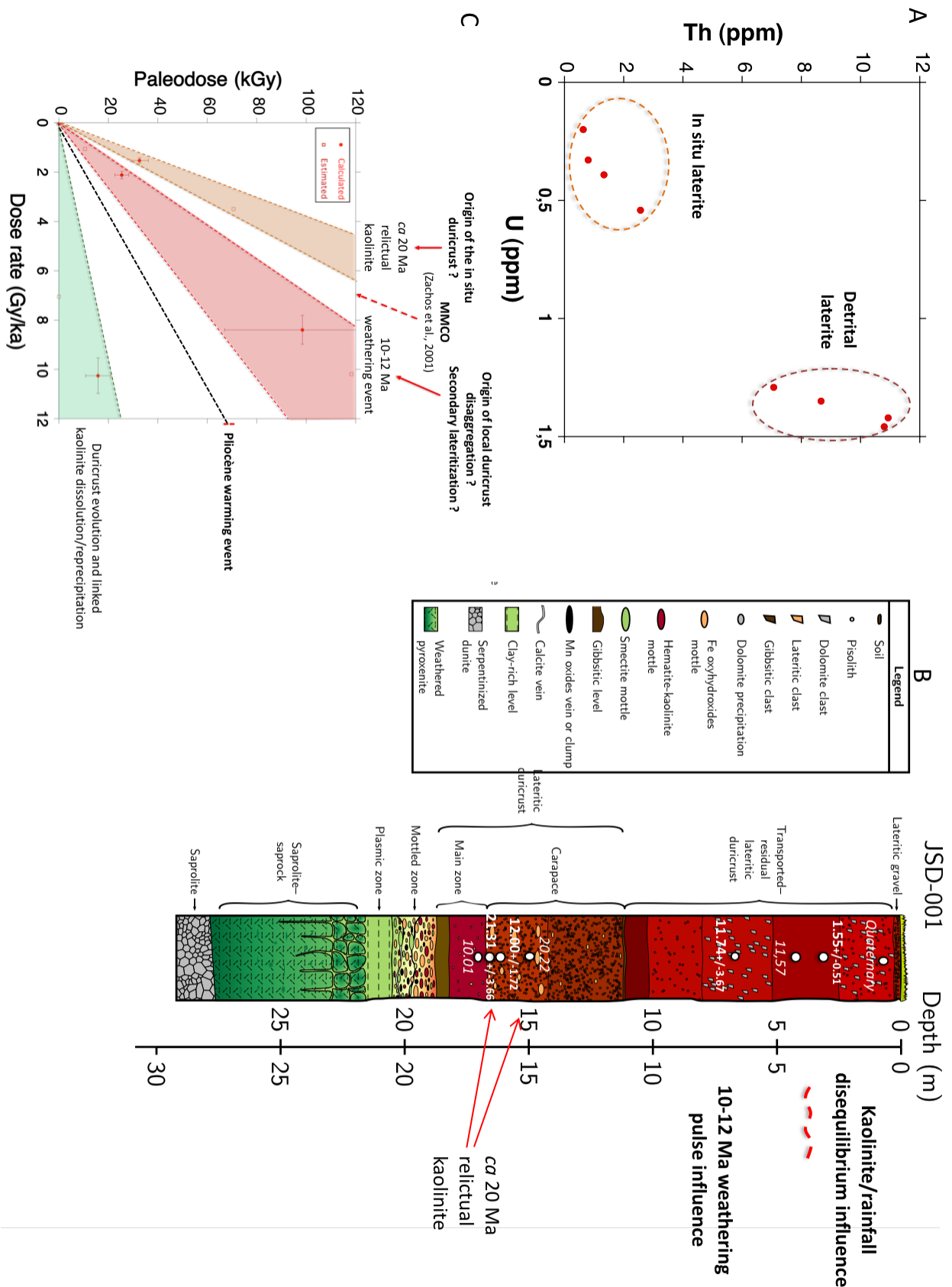


Fig. 2: **A:** Comparison of sample U and Th content: the detrital laterite samples are richer in uranium and thorium; **B:** Age distribution on the regolith profile scheme (modified from Chassé, 2017); **C:** Paleodose/Dose-rate graph : each line passing through zero is an isochron. Three groups of samples (20, 10-12 and inf 2 Ma) can be observed.

Induced fission track mapping methodology can be used to identify the U atoms position precisely based on the fact that each track recorded is coming from the fission reaction of an ^{235}U atom. It is so able to discriminate, using the fission tracks repartition, U contains within the sample matrix and inside the U-bearing minerals. If the U is mainly contained within the U bearer minerals, it may so be a clue to understand its accumulation in the detrital laterite samples. In addition, this methodology can be used to apply a second correction to the dose rate values. Indeed, due to its low average range in silicates ($20\mu\text{m}$), the alpha radiation from U contained in U-bearing minerals will not impact the bulk sample kaolinite. Knowing the proportion of U contained in this type of minerals, the influence of this radiation must be subtracted from the dose rate as done in Balan et al. (2005) and Mathian et al. (2018). A sample representative from the petrology of the *in situ* laterite sample, the 160 ones, and another from the detrital secondary duricrust, the 065 one, have been selected for fission tracks mapping. This methodology has shown that 10.05% of U is present in U-bearing minerals within the *in situ* samples when this value reaches 68 % for detrital samples (SI 8). The increase in U, and Th generally stable in thorianite (ThO_2) (Langmuir & Herman, 1980), in the detrital duricrust is consistent with a chemical and physical reworking of the initial laterite.

The resulting dose rates values are varying between $1.06_{\pm 0.11}$ Gy/ka for the 169 sample and $10.26_{\pm 0.87}$ Gy/ka for the 030 sample. The ages have then been calculated by a simple division between the paleodose and the obtained corrected dose rate. They are ranging from quaternary kaolinite to $21.31_{\pm 3.66}$ Ma kaolinites (Table 1, Fig. 2).

5. A deep-seated Miocene weathering profile:

The resulting calculated ages can be divided in three groups (Fig. 2 B, C): A first one with recent ages in the top of the profile (Fig. 2 B), a second large group of kaolinites with an age between 10 to 12 Ma and a last group of preserved relictual kaolinites of 20 Ma that can only be observed in the *in situ* laterite. Thus, a Miocene age for the kaolinites is clearly represented in the profile during periods surrounding the MMCO. It may induce that these weathering events are mainly the result of a regional war and wet climate in Eastern Australia during the early and middle Miocene, as it has been deduced from manganese oxide dating in south of Queensland (Li and Vasconcelos, 2002 and ref therein).

This study confirms that the tropical regolith from southeast Australia evolved during discrete weathering pulses, as previously considered (Retallack, 2010 and references therein; Allard, 2018; Mathian et al., 2018). This is also coherent with the pulse of Queensland's manganese oxides formation at 20, 16 and 10 Ma (Li and Vasconcelos, 2002).

As a matter of fact, although statistics of data is poor, ages of kaolinites are neither all equivalent nor homogeneously distributed. One set of weathering event is located at 20 Ma, before the MMCO impact on Australian climate. The present data cannot confirm if this particular event can be correlated with the initial formation of the Tout laterite. As a matter of fact, it could also be older, if kaolinites suffered dissolution/crystallization processes after intense interaction with percolating meteoritic waters. Anyway, the 20 Ma kaolinites correspond to relictual clay minerals that remained protected within the duricrust all along a profile history that is deep seated in Miocene and coincide with the 20 Ma weathering pulse observed by (Li and Vasconcelos, 2002) that may affect all the east Australia.

They predated the second set of kaolinites with 10-12 Ma ages, that correspond to the most numerous samples of the studied profile (4 samples) and occur both in the *in situ* laterite and in the detrital secondary laterite. They are surrounding the previous 20 Ma age samples on a vertical scale. The exact scenario to explain their origin cannot be precisely specified from the available data.

Weathering can have affected the *in situ* laterite and the primary duricrust before erosion and transport of the clasts, or it may have occurred after deposition of the clasts onto the primary duricrust. The link between these sample and the porosity/duricrust organisation have to be highlight in future petrographic based studies. These scenarii imply dissolution/recrystallization of iron oxides too, because kaolinite is not expected to be in contact with soil solutions when included in a stable duricrust. Several undocumented factors such as porosity, structural heterogeneity, or setting of a watertable leading to reductive conditions may be able to favour locally the dissolution/recrystallization of iron oxides and, once unprotected, of the kaolinites. The different degrees of disorder of the 11 Ma kaolinites also show that different conditions of formation (such as kinetics, pH, impurity content...) prevailed in the profile at the same period, owing to the local geochemical environments.

The last stage of profile evolution corresponds to the recent (quaternary) weathering. Notice that the potential weathering pulse at 5 Ma age, linked to a warm and wet period in this part of Australia (Gallagher et al., 2014. McLaren et al., 2014 and ref. therein), was not recorded, possibly because it was not strong or long enough to reconstruct the lateritic material. It also may have been obliterated by the more recent episode of weathering revealed at the top profile that is linked to the beginning of the duricrust disaggregation. Meteoritic water infiltration after the beginning of the detrital duricrust dismantling, shown by the lateritic pebble level, would have caused some dissolution/recrystallisation process that affected kaolinite in the top profile during the last 2 Ma, in accordance with the low A-center content of the 006 sample.

6. Conclusion:

The present dating study confirms that laterites contain several generations of kaolinites formed during short and intense pulses of weathering. These first Australian kaolinite ages are deep seated in the Miocene with a majority of 10-12 and 20 Ma ages. Because of its location, in the eastern margin of the coastal plains of New South Wales, this study also confirms that this part of Australia, and probably all the southeast Australia, was particularly hot and humid in the Miocene. In addition to the Li and Vasconcelos (2002) dataset, it highlights the existence of an east Australia weathering event at 20 Ma corresponding to a particularly warm and wet period. This provided favourable conditions for rainforest development as assumed by Metzger and Retallack (2010) and is consistent with the observation of warm and wet species at that period in the New South Wales Coast (Macphail, 2007). However, the potential impact of the MMCO on this subcontinent climate that yields no record despite the fact that the formation of Channel Iron Deposit in Western Australia may be linked to this event (Morris and Ramanaidou, 2007). The 20 and 10 Ma weathering pulse are also difficult to link with a particular identified geodynamic event and may just correspond to regional climatic variation.

Because of dissolution/recrystallization processes, the profile may have formed before the generations of kaolinites revealed by EPR. Nevertheless, the kaolinite dating methodology brings new constraints for modelling lateritic profile formation, in complement to other recent

approaches focused, e.g., on manganese oxides or iron oxides, and participates to the geochronological reconstruction of landscape evolution on continents.

References:

- Adamiec, G., Aitken, M., (1998) Dose-rate conversion factors : update. *Ancient TL*, **16** (2), 41-49
- Allard, T., Muller, J.P., Dran, J.C., Ménager, M.T. (1994) Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites : alpha dosimetry with ion beam irradiation, *Physics and chemistry of minerals*, 85-96.
- Allard, T., Muller, J.P. (1998) Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface, *Applied Geochemistry*, 13 (6), 751-765.
- Allard, T., Balan, E., Calas, G., Fourdrin, C., Morichon, E., Sorieul, S. (2012) Radiation induced defects in clay minerals : A review, *Nuclear Instruments and methods in physics research*, 112-120.
- Allard, T., Gautheron, C., Riffel, S.B., Balan, E., Soares, B.F., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Morin G., Bueno, G.T., do Nascimento, N. (2018) Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia, *Chemical Geology*, 479, 136-150.
- Archer, M., Hand, S.J., Godthelp, H. (1991) Riversleigh: The story of animals in ancient rainforests of Inland Australia. *Reed Books, Kew, Victoria Australia*, 264.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (1999) Structural Fe³⁺ in natural kaolinites : new insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies, *Clays and Clay Minerals*, **47** (5), 605-616.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (2000) Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite, *Clay and Clay minerals*, **48** (4), 439-445.
- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T. & Calas, G. (2005) Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin : Insights from radiation-induced defects in kaolinite, *Geochimica and Cosmochimica Acta.*, **69** (9), 2193-2204.
- Bonnet, N.J., Beauvais, A., Arnaud, N., Chardon, D., Jayananda, M. (2016), Cenozoic lateritic weathering and erosion history of Peninsular India from 40Ar/39Ar dating of supergene K-Mn oxides, *Chemical Geology*, in press.
- Chassé, M. (2017), Geochemical and Crystal-Chemical Processes of Scandium Enrichment from the Mantle to Lateritic Contexts- contribution to the understanding of the processes of critical metals enrichments, *PhD thesis*.
- Clozel, B., Allard, T., Muller, J.P. (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites : new results and a reappraisal of published works. *Clay and Clay Minerals*, **42** (6), 657-666.
- Duval, M., (2012) Dose reponse curve of the ESR signal of the Aluminium center in quartz grains extracted from sediment. *Ancient TL*, **30**, 41-49.
- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates. *The infrared spectra of minerals*, The mineralogical society, **4**, 331-363
- Gaite, J.M., Ermakoff, P. Allard, T., Muller, J.P. (1997) Paramagnetic Fe³⁺ : A sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clay and clay minerals*, **45**, 496-505.
- Gallagher, S.J., Greenwood, D.R., Taylor, D., Smith, A.J., Wallace, M.W., Holdgate, G.R. (2003) The Pliocene climatic and environmental evolution of southeastern Australia: evidence from the marine and terrestrial realm, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **193**, 349-382.
- Greenwood, D.R., (1996) Eocene Monsoon forests in central Australia, *Australian system Botany*, **9**, 95-112.
- Greenwood, D.R., Herold, N., Huber, M., Müller, R.D., Seton, M. (2012) Early to middle Miocene monsoon climate in Australia: Reply, *Geology*, **40** (6), e274.
- Herold, N., Huber, M., Greenwood, D.R., Müller, R.D., and Seton, M. (2011) Early to middle Miocene monsoon climate in Australia: *Geology*, **39**, 3-6.
- Himmelberg, G.R., Loney, R.A. (1995) Characteristics and Petrogenesis of Alaskan-Type Ultramafic-Mafic Intrusions, Southeastern Alaska. *Technical report, U.S. Geological Survey*, Denver, Co, USA.
- Kemp, E.M. (1976) Early Tertiary pollen from Napperby, central Australia, *BMR Journal of Australian Geology and Geophysics*, **1**, 109-114.
- Li, J.W., Vasconcelos, P. (2002) Cenozoic continental weathering and its implications for the paleoclimate : evidence from 40Ar/39Ar geochronology of supergene K-Mn oxides in Mt Tabor, central Queensland, Australia. *Earth and planetary science Letters*, **200**, 223-239.
- Mathian, M., Aufort, J., Braun, J.J., Riotte, J., Selo, M., Balan, E., Fritsch, E., Bhattacharya, S., Allard, T. (2018) Kaolinite dating from Western Ghats (India), evidence for regional Tertiary weathering pulses. *Accepted in Gondwana Research*
- Macphail, M. (2007) Australian paleoclimates cretaceous to tertiary : A review of palaeobotanical and related evidence to the year 2000. *CRC LEME Open File Report*, **151**.

- Martin, H.A. (1990) Tertiary climate and phytogeography in southeastern Australia. *Review of Paleobotany and Palynology*, **65**, 47-55.
- Martin, H.A. (2006) Cenozoic climatic change and the development of the arid vegetation in Australia. *Journal of the arid environment*, **66**, 533-563.
- McLaren, S., Wallace, M.W., Gallagher, S.J., Wagstaff, B.E., Tosolini, A.M.P. (2014) The development of a climate- an arid continent with wet fringes. *Prins., H&Gordon, I. eds, Invasion Biology and Ecosystem Theory, Cambridge University Press*, **256-280**.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay minerals*, **7**, 317-327.
- Metzger, C.A., Retallack, G.J. (2010) Paleosol record of Neogene climate change in the Australian outback. *Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia*, **57 (7)**, 871-885.
- Miller, H.B.D., Vasconcelos, P.M., Eiler, J.M., Farley, K.A. (2017) A Cenozoic terrestrial paleoclimate record from He dating and stable isotope geochemistry of goethites from Western Australia. *Geology*, **45 (10)**, 895-898.
- Morris, R.C., Ramanaidou, E.R. (2007) Genesis of the channel iron deposits (CID) of the Pilbara region, Western Australia. *Australian Journal of Earth Science*, **54 (5)**, 733-756.
- Nahon, D. (2003) Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *Comptes Rendus Geoscience*, **335**, 1109-1119.
- Price, P.B., Walker, R.M. (1963) Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. *Journal of geophysical research*, **68 (16)**, 4847-4862.
- Russel, J.D., Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. Clay mineralogy : Spectroscopic and Chemical Determinative methods, London : Chapman et al., 11-67
- Sakoda, A., Ishimori, Y., Yamaoka, K. (2011) A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mail tailing and fly ash. *Applied Radiation and Isotopes*, **69**, 1422-1435
- Sélo, M. (1983) La fission nucléaire et sa signification en géochronologie, paléothermométrie et géochimie. Applications à l'étude particulière des basalts océaniques. Thèse d'état, Université Paris VI.
- Slansky, E., Johan, Z., Ohnenstetter, M., Barran, L.M., Suppel, D.W. (1991) Platinum Mineralization in the Alaskan-Type Intrusive Complexes near Fifield, N.S.W. Australia Part 2. Platinum-Group Minerals in Placer Deposits. *Mineralogy and Petrology*, **43**, 161-180
- Tardy, Y., Kobilsek, B., Paquet, H. (1991) Mineralogical composition and geographical distribution of African and Brazilian periatlantic laterites. The influence of continental drift and tropical paleoclimate during the past 150 million years and implications for India and Australia, *Journal of African Earth Sciences*, **12**, 283-295.
- Tardy, Y. (1993) Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. *Masson*, 401-404.
- Travouillon, K.J., Archer, M., and Hand, S.J. (2012) Early to middle Miocene monsoon climate in Australia: Comment, *Geology*, e273
- Travouillon, K.J., Legendre, S., Archer, M., and Hand, S.J. (2009) Palaeoecological analyses of Riversleigh's Oligo-Miocene sites: Implications for Oligo-Miocene climate change in Australia, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **276**, 24-37
- Vasconcelos, P.M., Renne, P.R., Brimhall, G.H., 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*, **6**, 1635-1665.
- Webb, K. (2014) The Age and Tectonometallogenic Setting of the Fifield "Alaskan-Type" Intrusive Suite, Lachlan Orogen, NSW. B. Sc. thesis, University of Wollongong.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K. (2001) Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present. *Science*, **292**, 686-693.

Supporting information:

SI 1:

Sample preparation:

Samples were dried at room temperature and crushed. They were purified to allow the EPR dating methodology by removing firstly the iron oxides following the procedure described by (Mehra and Jackson, 1960) for dithionite-citrate-bicarbonate attacks. An average of ten attacks have been performed on each sample. The clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) of the samples have then been recovered by sedimentation.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy:

Fourier transform middle infrared (FTIR) measurements were performed using the transmission mode of a Nicolet Magna 560 FTIR spectrometer purged by dried air. KBr pellets were prepared using 1 mg of kaolinite samples mixed with 150 mg of KBr and dried during 24 hours in an oven at 190°C . Spectra were obtained by averaging 100 spectra with a resolution of 2 cm^{-1} in the $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ range.

Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy:

A Bruker EMXplusTM spectrometer equipped with a high sensibility cavity have been used at X-Band (9.44 GHz) to analyze the samples. Acquisitions were performed with a magnetic field modulation frequency of 100 kHz, a microwave power of 40 mW. An amplitude of magnetic field modulation of 0.3 mT and a temperature of 110K were used for Radiation Induced Defects (RID) spectra acquisition and 0.5 mT and an ambient temperature were used for total spectra acquisition. Samples were measured in calibrated silica tubes (suprasyl grade). The EPR signals are characterized by effective g values defined by the resonance condition:

$$h\nu = g\beta H \quad (3)$$

where h is the Planck constant, ν the hyperfrequency, β the Bohr magneton and H the magnetic field. The DPPH standard ($g = 2.0036$) was used to calibrate the g values.

The A-center concentration was assessed from the amplitude of the perpendicular component (dominantly due to A-center) of the RID signal. This value has been normalized using the volume of samples and its position in the cavity. The standard error on the A-center measured normalized amplitude was equal to 15%.

Artificial irradiation:

Artificial irradiations used for dosimetry to simulate radiation effects due to alpha particles on kaolinites were performed with an 1.5 MeV He⁺ ions beam with a 0.3 A current in the ARAMIS electrostatic accelerator (Orsay, France). The range of 1.5 MeV He⁺ ions in kaolinite, as calculated by the SRIM code (Ziegler et al., 2010) is 4 µm. Kaolinite samples of 35 mg each were deposited by sedimentation on circular steel plates to obtain layers with this constant thickness. Six different ion fluences were used (3 10¹¹, 6 10¹¹, 10¹², 3 10¹², 6 10¹² and 10¹³ ions/cm²) to produce 6 irradiation doses from 70 to 2342 kGy.

²³⁵U induced fission tracks mapping:

Polished section of resin embedded samples were prepared for this methodology. They were covered by a thin Kapton® foil as external detector (Price and Walker, 1963; Kleeman and Lovering, 1967). Both thin section and Kapton® foil were jointly irradiated, using thermal neutrons, at the FRM2 reactor in Munich (Germany) during 600s using an instant flux of 1,15.10¹³ n/cm²/s. Standard glasses (i.e. SRM-613 from the National Bureau of Standard, Washington), were also irradiated in parallel for the calibration of the U content (12,33 µg/g of normalized U for the SRM-613). Irradiations were performed Fissions tracks registered in the Kapton® foils were revealed using an etching of 8 minutes in an aqueous solution of 14% NaClO and 12% NaCl heated at 100 °C (Sélo, 1983). The fission tracks have then been counted using an optical microscope with an objective of 10x100 magnification in transmitted light.

Bulk samples chemical analysis:

Bulk sample chemical analyses have been performed on fine crush powders (< 50 µm), obtained using a tungsten carbide mill. Analyses were carried out using the Standard X-ray fluorescence (XRF) technique was used for both major and minor elements analysis (Potts et al., 1984). 1 g of each samples was mixed with 10g of lithium tetraborate metaborate and fused in a Pt crucible and then cooled to obtained glass discs. They were then analysed using a PANalytical Axios 1 kW energy-dispersive XRF spectrometer. The error has been estimated using BIR-1 and BHVO-2 standards replicated measurement.

Kleeman, J.D., Lovering, J.F. (1967) Uranium distribution in rocks by fission-track registration in lexan plastic, *Science*, **156** (3774), 512-513.

Price, P.B., Walker, R.M. (1963) Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. *Journal of geophysical research*, **68** (16), 4847-4862.

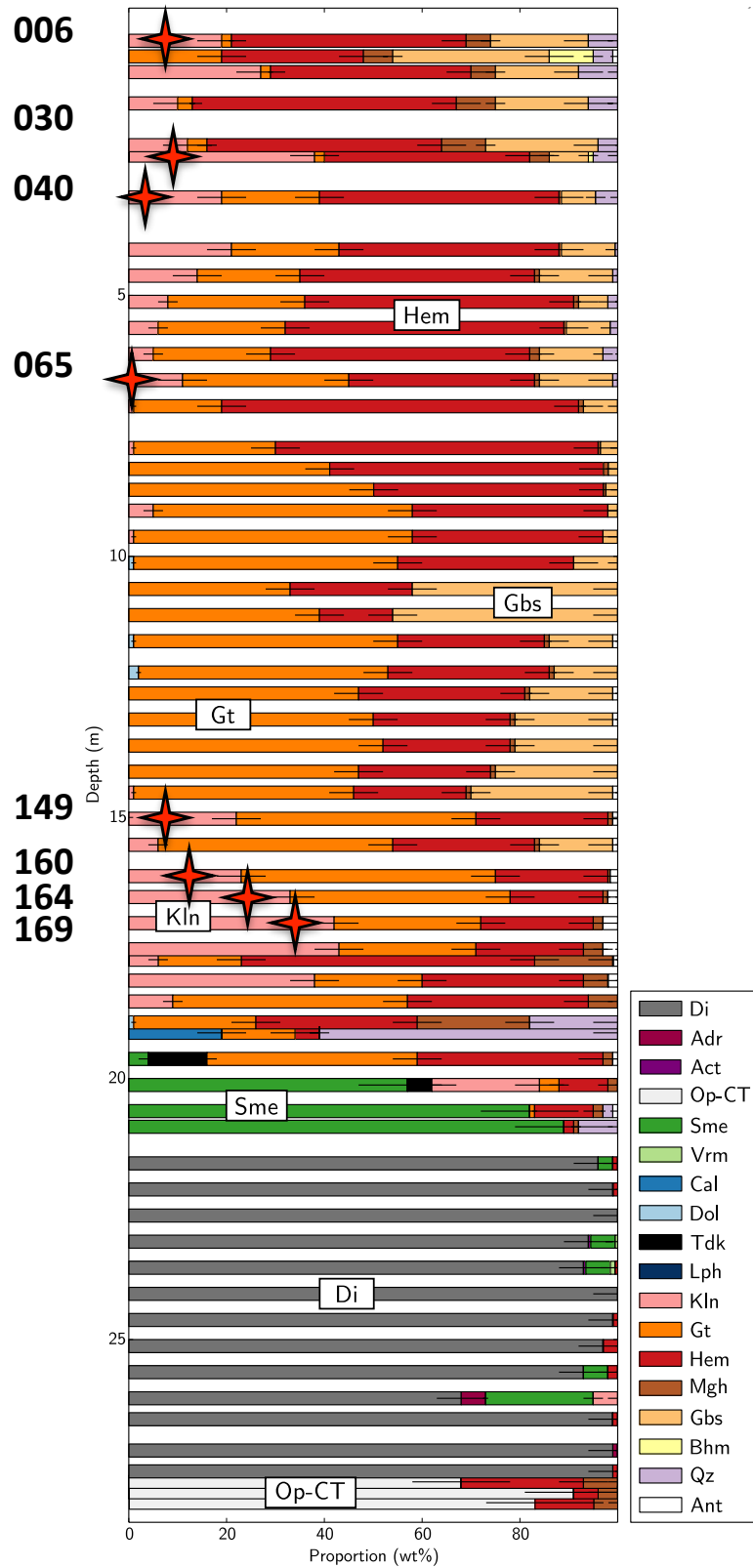
- Potts, P.J., Webb, P.C., Watson, J.S. (1984) Energy dispersive X-rays Fluorescence Analysis fo Silicate rocks for major and trace elements. *X-rays spectrometry*, **13**, 2-15.
- Sélo, M. (1983) La fission nucléaire et sa signification en géochronologie, paléothermométrie et géochimie. Applications à l'étude particulière des basalts océaniques. Thèse d'état, Université Paris VI.
- Ziegler, J.F., Ziegler, M.D., Biersack, J.P. (2010) SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter

SI 2:

Horizon	Depth	Colour	Fabric and/or texture
Transported laterite	0 m – 0.3 m	Red-brown	Brecciated; coarsely grained (>5 mm); mixture of soil (<25 %) and residual lateritic material (<25 %), supporting Fe pisoliths (<50 %); cavernous and interstitial porosity.
Transported laterite	0.3 m – 2.5 m	Red mottled with orange spots	Massive with a breccia-like texture; fine to coarse grains (<0.002 mm – 5 mm); matrix of lateritic material, probably a mixture of Fe oxides and oxyhydroxides with kaolinites (>80 %), associated with few Fe pisoliths (<10 %), lateritic clasts (<10 %) and fine sandy grains, possibly quartz, accessory orange areas (<5 %) without pisoliths or clasts and probably richer in Fe oxyhydroxides; interstitial porosity.
Transported laterite	2.5 m – 5.2 m	Dark red	Massive; fine grains when visible (<1 mm); dominated by a matrix of fine grains with clayey content (>95 %), probably a mixture of Fe oxides and oxyhydroxides with kaolinite; rare sandy grains (<2 mm); possibly quartz; interstitial porosity.
Transported laterite	5.2 m – 8 m	Dark red to dark orange-red	Massive with breccia-like texture; fine grains when visible (<1 mm) with coarse clasts (>3 mm); dominated by a fine grained matrix with minor clay content (<75 %), probably a mixture of Fe oxides and oxyhydroxides with kaolinite, common angular clasts of lateritic material (<20 %); interstitial porosity.
Haematitic laterite	8 m – 10.2 m	Dark red to dark orange-red	Massive to cemented granular material; fine to coarse grains (<0.002 mm – 5 mm); dominated by a clayey matrix with fine grains (>70 %), probably a mixture of Fe oxides and oxyhydroxides with kaolinite, common to minor Fe pisoliths (5 % – 25 %); interstitial porosity.
Haematitic laterite	10.2 m – 11.2 m	Dark brown to red	Massive; fine grains when visible (<1 mm); dominant matrix of fine grains and clays (>90 %), probably a mixture of Fe oxides and oxyhydroxides with kaolinite, a homogeneous dark-brown vein at the bottom of the level, possibly rich in Al oxyhydroxides; interstitial and cavernous porosity.
Limonic laterite	11.2 m – 14.2 m	Dark to medium orange-red	Massive to cemented granular material; fine to coarse grains (<0.002 mm – >5 mm); dominant to minor Fe pisoliths (5 % – 70 %) in a common to dominant matrix of fine grains and clays (30 % – 90 %), probably a mixture of Fe oxides and oxyhydroxides with kaolinite; rare to common orange areas, richer in Fe oxyhydroxides; interstitial and cavernous porosity.
Limonic laterite	14.2 m – 16.7 m	Medium to light orange-red mottled with rare orange spots	Massive to cemented granular material; similar to the above level, with rarer orange areas (<10 %).
Limonic laterite	16.7 m – 18.2 m	Red-pink mottled with orange spots	Massive to cemented granular material; fine grains when visible (<1 mm); dominated by a matrix of fine pinkish grains associated with clayey material (>90 %), probably Fe oxides and oxyhydroxides associated with kaolinites, with minor orange areas (<10 %), probably rich in Fe oxyhydroxides; interstitial to cavernous porosity.
Limonic laterite	18.2 m – 18.7 m	Tan-brown to khaki-brown	Massive; fine grains when visible (<1 mm); dominated by a matrix of fine grains and clayey material (>80 %), probably Fe oxides and oxyhydroxides associated with kaolinite, accessory white crystals (<1 %); interstitial porosity.
Transitional laterite	18.7 m – 20.5 m	Variable, mottled with green, orange, red, purple, brown and black spots	Granular; medium to fine grains (<0.002 mm – 3 mm); dominated by a red-brown finely grained matrix (50 % – 80 %), probably a mixture of Fe oxides and oxyhydroxides, common green clayey areas becoming accessory in the upper parts (<20 % – <1 %); two types of veins, filled-in by a black fine-grained matrix, possibly Mn oxides or by a white homogeneous matrix, possibly calcite; important interstitial porosity with fractures.
Transitional laterite	20.5 m – 21.5 m	Green-grey mottled with orange and black spots	Clay texture; dominant clay matrix (>70 %), possibly smectite; minor fine grained orange areas (<10 %), possibly clays coated with Fe oxides and oxyhydroxides; accessory crystalline black areas (<5 %), remnants of primary pyroxenes; probably important porosity but pores are not visible.
Saprolite	21.5 m – 27.6 m	Green to light green-grey mottled with orange and black spots	Crystalline to granular; medium to fine grains (<0.002 mm – 3 mm); dominated by green clay minerals (>70 %), possibly smectite, with accessory remnants of black crystals (<5 %) identified as pyroxenes and minor rust-coloured areas (<10 %) formed by weathered crystals covered by Fe oxides; limited interstitial porosity increasing in the upper levels.
Saprolite	27.6 m – 29.2 m	Dark brown-grey with light green to green brown fractures	Mesh texture with filled-in fractures; rare sandy grains (<5 %) in a dominant serpentinized groundmass (>90 %), fractures filled with clay fibres, probably serpentines; low porosity except in fractures.

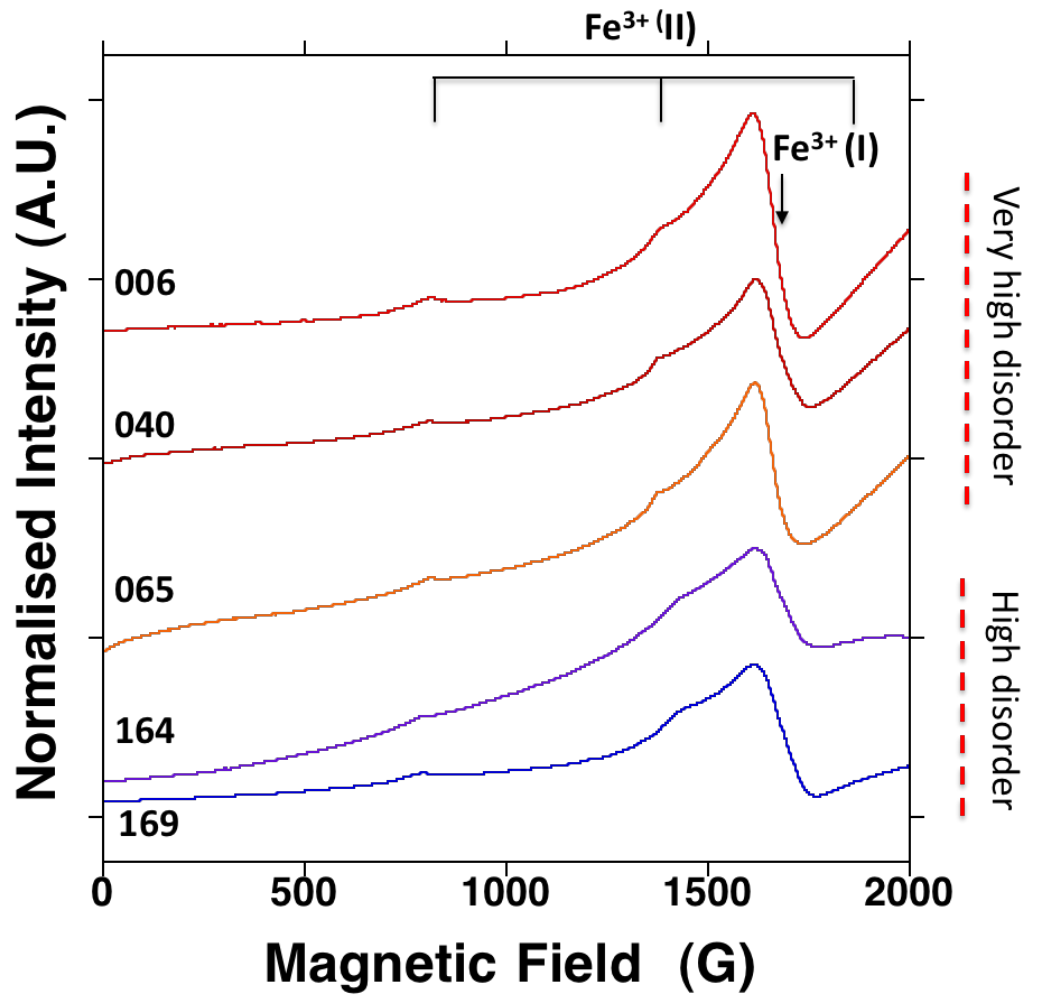
Table description of the soil horizons of the JSD 001 profile (from Chassé, 2017)

SI 3:



Samples mineral compositions in wt% determined by Rietveld refinement of XRD pattern using the Fullprof software. The selected samples are characterized by a red star (modified from Chassé, 2017).

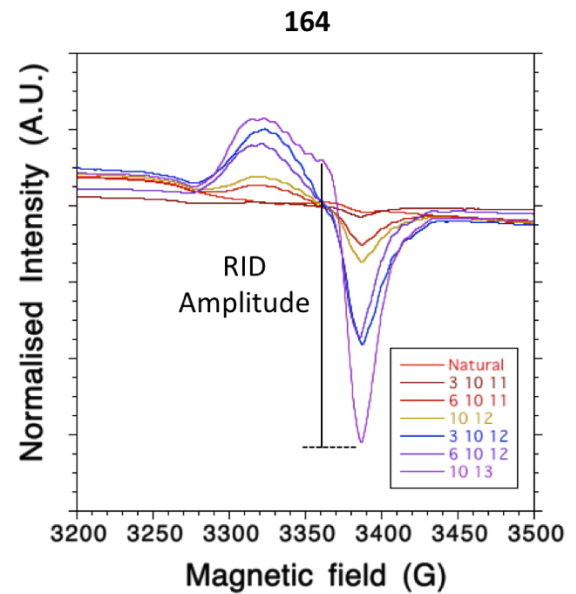
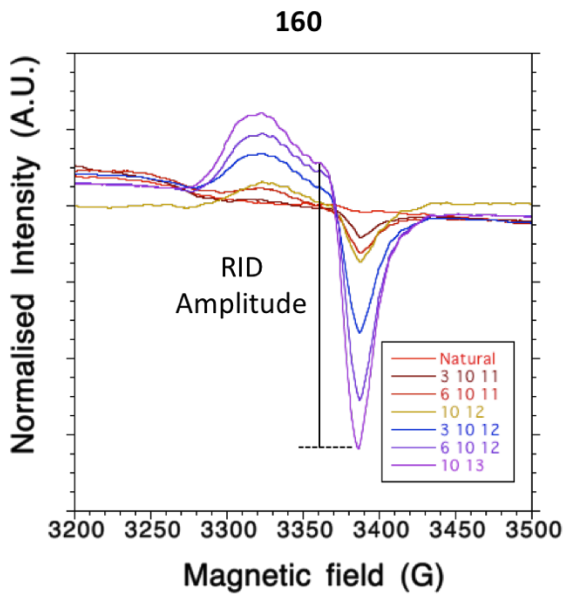
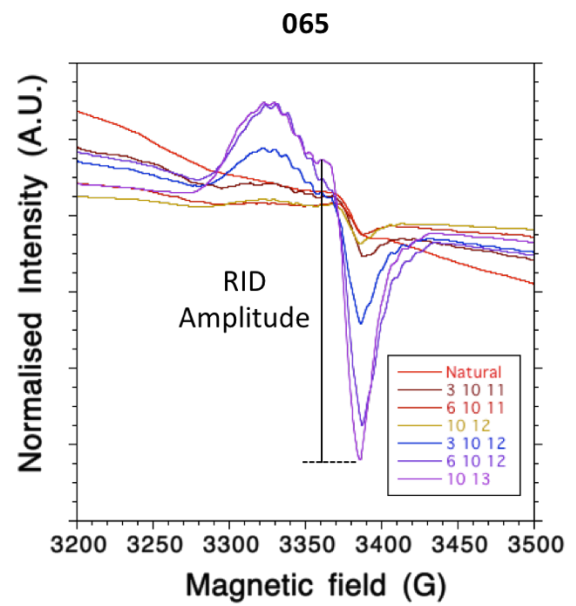
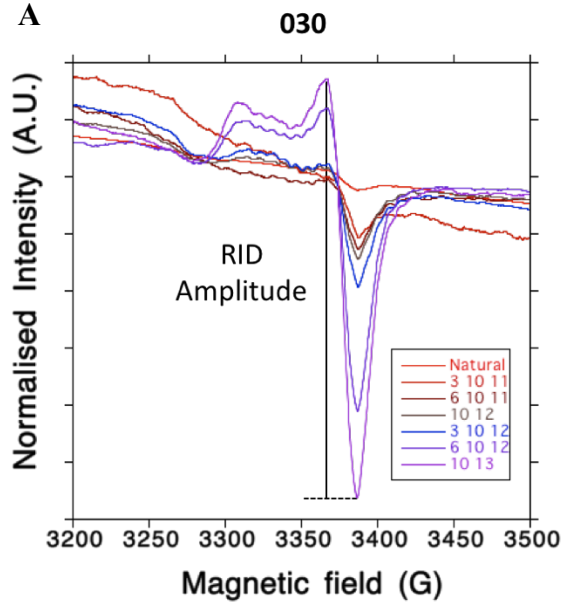
SI 4:



g=4 zoom on the EPR spectra of the 006, 040, 065, 164 and 169 samples. The 065 sample contains the most disordered kaolinites.

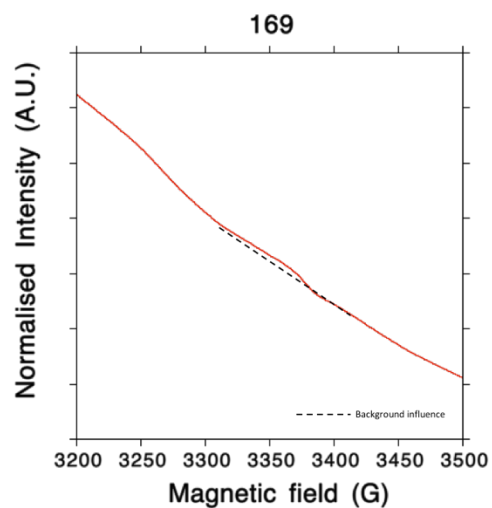
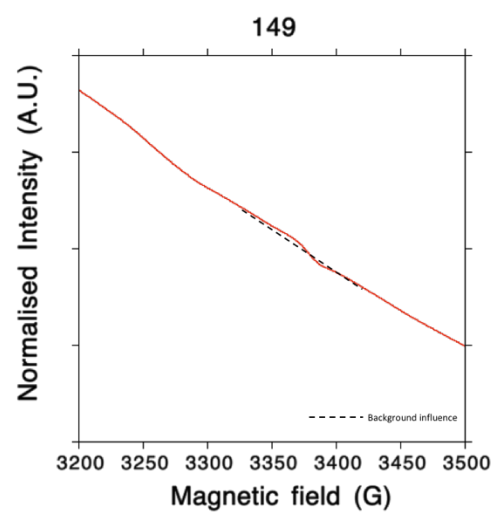
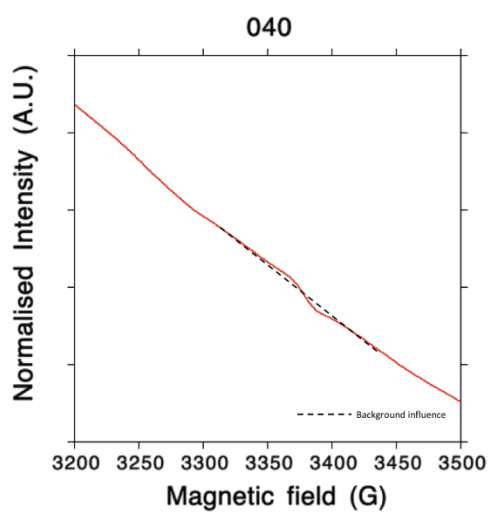
SI 5:

A



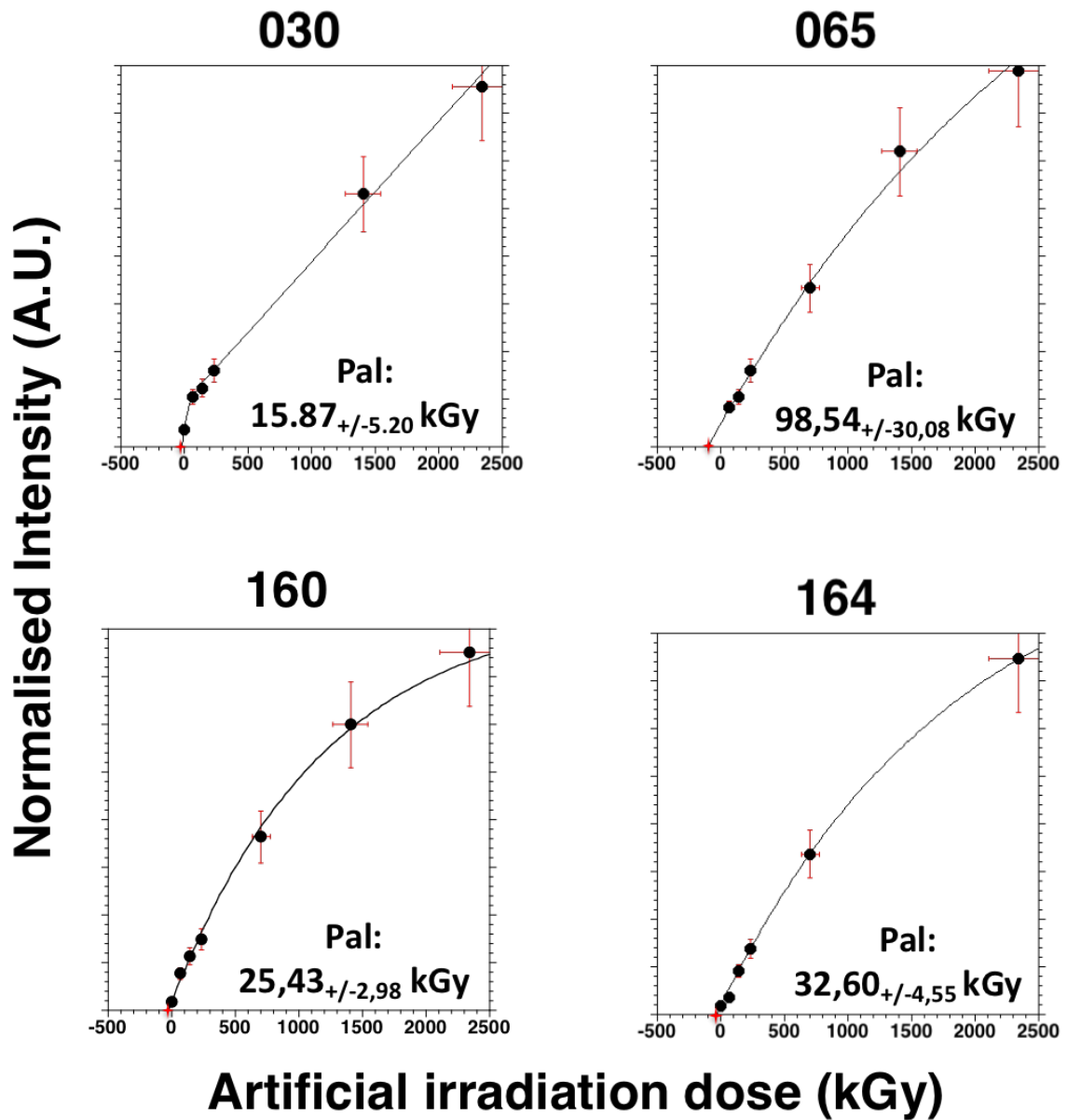
RID signal amplitude evolution under artificial irradiation for the samples 030, 065, 160 and 164. The obtained values for 030 3 10 12, 065 natural samples and 164 6 10 12 are considered as aberrant compare to the dosimetry curves evolution.

B:



EPR spectrum of the natural non-artificially irradiated samples. Due to their low RID intensity compare to the background influence, the estimated background (dote-line) have been subtracted from the RID region of EPR spectra before the amplitude measurement.

SI 6:



Fitted dosimetry curve of the 4 artificially irradiated samples and corresponding obtained paleodose. The 065 samples paleodose is quite surestimated.

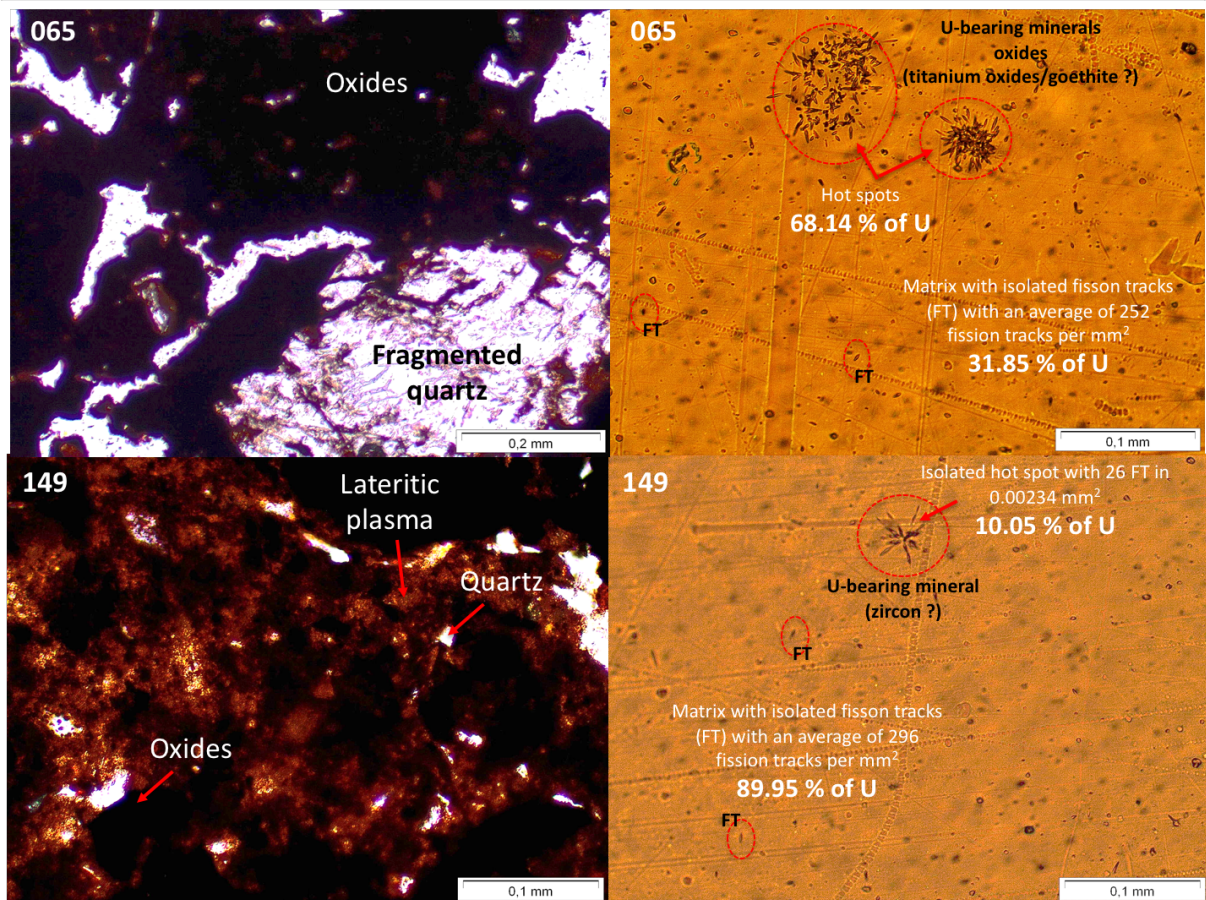
SI 7:

Sample	Group	I_{∞}	μ	P (kGy)	FI
030	Detrital	8.80147	0.0274701	15.8679	0.0294517
065	Detrital	145.0461	0.00033707	98.54116	0
160	In situ	85.4108	0.00082269	25.4347	0
164	In situ	103.875	0.00053322	32.59877	

Table of the fitting parameters used to describe the 4 obtained dosimetry curves.

SI 8:

Name	Matrix: Minimum Cu (ppm)	Matrix: Maximum Cu (ppm)	Matrix: Average Cu (ppm)	Hot spots: Minimum Cu (ppm)	Hot spots: Maximum Cu (ppm)	Hot spots: Average Cu (ppm)	Hot spots surface (% counted area)	U in the matrice (%)	U in the hot spots (%)
065	0.71	1.11	0.92	8.49	125.27	35.09	3.623	31.86	68.14
149	0.34	0.517	0.468	7.38	14.49	10.93	0.35	89.95	10.05



Fission tracks results of the two investigated representative samples.

VI.4 : Questions en suspens :

Si le draft de publication ci-dessus présente déjà de premières interprétations obtenues à partir des âges présentés, ces derniers restent à confirmer. En effet, les courbes de dosimétries ont été tracées en mesurant l'amplitude du signal de défauts de centre-A de la manière classique : en faisant la différence entre l'intensité du sommet et de la base du décrochement le plus intense de la zone des $g=2$. Toutefois, cette méthodologie repose sur le fait qu'après un recuit de deux heures à 250°C, ce signal correspond alors presque uniquement à celui g_{\perp} des défauts de centre-A. Toutefois, les échantillons 065, 160 et 164 irradiés possèdent malgré le recuit un signal des RID de la zone des $g=2$ composites (Fig. VI.4).

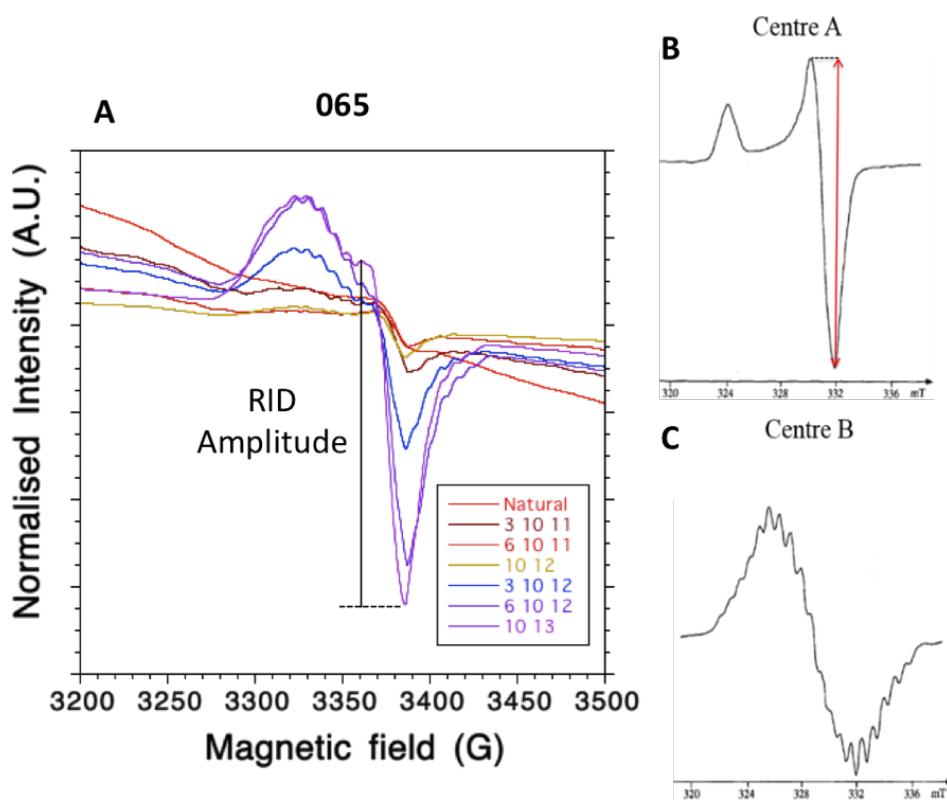


Fig. VI.4 : A : Spectres irradiés artificiellement de l'échantillon 065; B : Signal RPE théorique des défauts de centre-A (d'après Clozel, 1994) ; C : Signal RPE théorique des défauts de centre-B (d'après Clozel, 1994).

Le signal RPE de ces échantillons (Fig. VI.4, SI 5 du draft) montre qu'en plus de la composante classique des défauts de centre-A, dont le décrochement est à chaque fois bien visible, un signal comportant une composante hyperfine est présent. Ce dernier semble

correspondre à celui des défauts de centre-B, pourtant peu stable à haute température. Les centre-B, ou centre aluminium, correspondent à une perte d'électron d'un oxygène proche de deux voisins aluminium au cœur de la couche octaédrique de la kaolinite. Ce défaut, courant dans les kaolinites, peut donc théoriquement se former au cœur des gibbsites. Deux phénomènes peuvent expliquer la présence de ces défauts de centre-B, dont l'influence a causé une certaine surestimation du signal de défaut mesuré pour dater les kaolinites : soit une grande quantité de ces défauts a été créée lors de l'irradiation des échantillons et la cinétique de leur destruction à 250°C n'a pas été suffisante pour tous les éliminer, soit un problème est survenu lors de la chauffe prévenant ainsi leur disparition. A noter que si la première hypothèse peut s'appuyer sur la présence importante de gibbsite dans les échantillons pour l'échantillon 065, elle n'explique pas la présence de ces défauts pour les échantillons 160 et 164. Ces kaolinites pourraient toutefois posséder une cristallographie facilitant l'emménagement des défauts de centre-B dans leur structure. A noter toutefois que même si ce signal est présent et impacte l'amplitude mesurée du signal de défauts, l'influence des centre-B n'est pas majoritaire, le signal de défaut plongeant de manière linéaire sans être impacté par les bandes de la composante hyperfine de ces derniers. Pour corriger les âges obtenus en considérant ce paramètre, une décomposition linéaire du signal de défauts (cf Clozel et al., 1994) serait nécessaire pour corriger les courbes de dosimétrie. Faire un second recuit sur les échantillons est aussi possible.

Dans un second temps, la méthodologie d'extrapolation, bien que donnant des âges cohérents, est ici encore plus approximative que dans les études précédemment décrites. En effet, dans ces dernières, la proportion de kaolinite dans la fraction infra 2 µm des échantillons était majoritaire et similaire entre les échantillons irradiés et ceux qui utilisaient leurs paramètres de courbes de dosimétrie pour déterminer leur paléodose (cf la SI 8 du draft du chapitre V et la SI 5 du draft du chapitre 6). Or dans cette étude, l'échantillon 040 et 149 possèdent une quantité de gibbsite non négligeable dans leur fraction infra 2 µm (cf. Fig. 1 du draft de ce chapitre) contrairement à l'échantillon 160 dont les paramètres sont utilisés pour déterminer la paléodose des deux précédents. L'erreur induite par cette teneur en gibbsite cause une minimisation des paléodoses, proportionnelle à la fraction de gibbsite contenue dans les échantillons. Une mesure ATG sur ces deux échantillons, pour déterminer les proportions kaolinite/gibbsite, serait donc nécessaire pour corriger les deux âges approximatifs obtenus.

Pour terminer, aucun signal de défauts n'a pu être observé sur le spectre RPE de l'échantillon 006. Toutefois, ce dernier spectre est riche en artefacts de mesures semblant

signaler qu'un problème a eu lieu lors de la mesure. Un second passage à la RPE de cet échantillon serait donc nécessaire pour valider sa quasi absence de signal RPE de RID.

A côté de ça, le lien entre la structure du profil et les âges obtenus, ainsi que celui entre l'histoire paléoclimatique du New South Wales et la présence de ses nombreux gisements de scandium sont aussi en train d'être évalués pour compléter la discussion du présent article.

VI.5 : Conclusion du chapitre

L'un des buts initiaux de cette étude consistait à vérifier si des générations de kaolinites du début du Tertiaire, marqueurs d'épisodes d'altération particuliers, avaient pu être conservées au cœur d'un profil latéritique complexe s'étant potentiellement formé au cours de l'Eocène.

Les résultats de l'étude des huit échantillons sélectionnés, montrent une nouvelle fois que les kaolinites datées sont plutôt relativement récentes (ca 20 Ma-aujourd'hui) et les âges ne remontent pas aussi loin que l'Eocène. Ces données peuvent être interprétées de deux façons principales : soit la cuirasse in situ a bel et bien un âge Miocène, qui semble être une période particulièrement globalement favorable au développement des latérites dans le monde, soit le pic d'altération du Miocène a effacé le signal des précédentes générations ayant permis à la latérite in situ de se former. Bien que le pic à 20 Ma semble avoir été commun à tout l'est Australien (Li et Vasconcelos, 2002), il est difficile d'identifier une origine climatique global ou de les relier à des évènements géodynamiques. Ces deux pics d'altérations semblent toutefois caractéristiques d'une période de pluviosité intense encadrant le MMCO.

Les résultats de cette étude, et les précédents, tendent toutefois à montrer que les kaolinites anciennes ne se conserveraient que dans des conditions très particulières. Ces dernières sont toutes des reliques ayant échappé aux processus de dissolution/recristallisation. Comme le montrent les kaolinites de surface qui sont plus récentes, les profils latéritiques peuvent évoluer minéralogiquement au sommet des profils même en dehors des climats qualifiés de tropicaux, bien qu'elle puisse aussi résulter d'une brève période chaude et humide du Quaternaire. Certains auteurs décrivent en effet le climat de cette période comme une

succession entre des périodes chaudes et humides et d'autres froides et sèches (Gallhager et al., 2003).

La procédure de datation de kaolinites de latérites via l'utilisation de la spectroscopie RPE semble surtout à même d'identifier des périodes d'altérations « récentes » (i.e. Oligocène/Miocène-Quaternaire). Ceci n'est pas relié à la méthodologie de datation en elle-même, des résultats aujourd'hui non publiés montrant que la datation RPE peut dater des phyllosilicates de plus de 1 Ga (Allard communication personnelle). Ces âges récents semblent plutôt hérités du fait que les kaolinites sont relativement sensibles aux phénomènes de dissolution/reprécipitation qui peuvent se dérouler au cours de l'évolution d'un sol. L'identification de zones à même de protéger des kaolinites reliques des fluides sous saturés, qui sont à l'origine des fronts d'altérations décrits dans la littérature, est donc essentielle si on veut reconstituer l'histoire la plus complète d'un profil. Un échantillonnage précis fondé sur la compréhension de la structure du sol est donc nécessaire avant d'appliquer la datation RPE de kaolinite. Quoiqu'il en soit, faire des corrélations entre les âges obtenus à partir de la datation de kaolinites de latérites et ceux provenant d'autres méthodologies de datations de paléosurfaces ((U-Th/He) de goethites de cuirasses, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ d'oxydes de manganèses ou des jarosites de gisements supergènes,...) permettrait d'identifier de manière claire des périodes d'altérations régionales résultant d'évènements climatiques.

Quoiqu'il en soit les présents résultats, et ceux des deux études précédentes, attestent le lien entre la cristallisation des kaolinites et des périodes de climat généralement chaud mais surtout caractérisées par des précipitations intenses. Ils confirment aussi que le microenvironnement cristallin des kaolinites, correspondant à l'environnement immédiat de ces minéraux, impacte les conditions de cristallisation qui influe sur leur organisation (défauts structuraux, impuretés, ...). Les observations de Tardy (1993) laissent à penser que ces microenvironnements sont assez stables géochimiquement. Seule une arrivée massive de fluides sous-saturés dans cet environnement pourrait ainsi causer le déséquilibre nécessaire pour causer la dissolution/recrystallisation des kaolinites.

Cette datation d'échantillons australiens montre toutefois que cette méthodologie peut, au même titre que l'étude de la présence de taxons fossiles, être utilisée pour identifier précisément des périodes chaudes et humides ayant affecté les continents. Son utilisation permettrait ainsi d'éclairer l'histoire des environnements continentaux ayant subi ce type de climat dans les

zones où les proxys traditionnels ne permettent pas d'obtenir des données consensuelles. Ces résultats confirment ainsi l'utilité de développer des méthodologies de datation des surfaces d'altération se développant dans des zones climatiques particulières pour affiner notre connaissance de l'évolution des environnements régionaux des différentes surfaces continentales.

L'amélioration de la datation RPE de kaolinites passe aussi par la compréhension du phénomène permettant son utilisation : l'accumulation des défauts de centre-A dans la structure des phyllosilicates. Le prochain chapitre tâche donc d'améliorer notre connaissance des paramètres affectant cette accumulation en regardant le comportement sous irradiations de différentes kaolinites synthétisées.

Chapitre VII : Étude préliminaire de l'origine des défauts de centre-A, approche par voie de synthèse

La méthodologie de datation RPE des phyllosilicates est basée sur leur capacité à accumuler des défauts électroniques au cœur de leur structure sous l'action des rayonnements ionisants (α , β , γ). Comme expliqué dans le chapitre I, trois types principaux de défauts d'irradiation sont communément créés sous ce type d'irradiation au cours des temps géologiques (Allard, 2012 et références): les centre-A, correspondant à une perte d'électron d'un atome d'oxygène lié à un atome de silicium et dont l'orientation est perpendiculaire au plan (ab) de la maille de la kaolinite, les centre-A', qui correspondent aussi à une perte d'électron d'un atome d'oxygène lié à un atome de silicium mais dont l'orientation est parallèle au plan (ab) de la kaolinite, et enfin les centre-B, correspondant là encore à une perte d'électrons d'un atome d'oxygène mais localisée à équidistance de deux atomes d'aluminium et dont l'orientation est localisée à 45° du plan (ab). Deux autres types de défauts ont par ailleurs récemment été découverts : les H, caractérisant des radicaux hydrogènes piégés dans la structure de la kaolinite (Stoesser et al., 1996 ; Toriyama et al., 2000), et les Centre-C qui correspondent à une perte d'électron d'un oxygène lié à un unique atome d'Aluminium (Goodman et al., 2016). Ils ont été observés dans des kaolinites naturelles en relativement faible quantité et sont supposés moins stables dans le temps que les centre-A (Allard, 2012).

La nature de ces défauts a pu être déterminée notamment grâce à l'analyse de leurs caractéristiques spectrales (présence d'une structure hyperfine, position, largeur, orientation des échantillons) suivant deux types d'approches: 1) l'étude d'échantillons de kaolinite provenant de synthèses contrôlées (Angel et Jones, 1974a,b ; Angel et al., 1976 ; Angel et al., 1977 ; Cuttler, 1980 ; Stroesser et al., 1996) ; 2) l'étude des spectres de kaolinites naturelles ayant des caractéristiques cristalochimiques différentes (Muller, 1990 ; Clozel, 1994, Allard et al., 1994 ; Allard et Muller, 1998).

Les défauts de centre-A, du fait de leur stabilité, sont utilisés comme géochronomètres dans la datation RPE. Les paramètres qui régissent leur accumulation dans la structure des kaolinites ainsi que la nature de leurs précurseurs (*i.e.* défaut structurel/substitution permettant


la création et le maintien des centres) sont méconnus. Quelques études ont toutefois permis d'identifier certaines caractéristiques de ces défauts et de leurs. On peut notamment citer :


- 1) Les irradiations de kaolinites de synthèses dopées en Fe/Mg d'Angel et Jones (1974a,b) et de Angel et al., (1977) ont pu montrer que le signal caractéristique de ces défauts d'irradiation n'apparaissait pas pour les kaolinites ne contenant que du Fe^{3+} en substitution dans leur structure. Il est toutefois présent après l'irradiation de kaolinites synthétiques enrichies en Mg^{2+} et Fe^{2+} . Ces résultats ont poussé les auteurs à dire que la substitution d'un trivalent par un divalent était nécessaire pour permettre la formation de ce défaut et sa stabilisation (Fig VII.1). En effet, cette substitution induit un gain d'électron qui est ensuite localement compensé par la perte d'un électron sous l'action de l'irradiation. Avant irradiation, il est possible que le gain d'électron soit localement compensé par un cation monovalent supplémentaire, un H^+ par exemple, comme cela a été vu pour les défauts E_4' dans les quartz (Galeener et al., 1985 et références). Après l'irradiation et la création du défaut, le petit cation H^+ devenu inutile diffuserait alors dans la structure. Il peut aussi être compensé par le fait que toutes les deux substitutions, un magnésium vient s'installer dans les lacunes de la couche octaédrique comme il a été observé par Cuttler (1980) dans les kaolinites contenant du Fe^{3+} et Fe^{2+} . Cette organisation ne permettrait ainsi de former qu'un défaut pour trois divalents groupés dans la structure.

- 2) Angel et Jones (1974a) expliquent par ailleurs qu'en plus des substitutions, les défauts peroxy (O_2^-), potentiellement présent dans la structure des kaolinites, pourraient permettre la stabilisation des centre-A (Fig VII.1). Ils sont définis par la présence d'un oxygène interstitiel. Ces derniers ont couramment été observés dans les quartz et autres verres amorphes (Baker et Robinson, 1983 ; Griscom, 1987 et références incluses). Bien que sa présence n'ait pas directement été observée dans les kaolinites irradiées, deux modèles possibles pourraient expliquer sa présence : 1) des défauts cristallins de type Si-O-O-Si présents dans la couche tétraédrique de la kaolinite qui vont sous l'action de l'irradiation, perdre un électron et casser une liaison Si-O produisant ainsi un groupement Si-O-O \cdot (Griscom, 1987 et références incluses); 2) des anions de types O_2^- produits par l'irradiation et piégés dans la couche octaédrique de la kaolinite, proche d'une substitution divalent/trivalent (Angel et Jones, 1974a).).

- 3) La stabilité de ce signal de défaut face à l'exposition à de l'acide et à d'autres réactifs (oxydants, ect...) décrite par Angel et Jones (1974b) montre que ce défaut est situé au cœur de la structure de la kaolinite et n'est donc pas un défaut cristallin superficiel. De plus, l'action du DMSO permettant une intercalation interfoliaire n'affecte pas le spectre du centre A, contrairement à celui du centre B (com. pers. T. Allard).
- 4) Allard et Muller (1998) ont pu comparer les comportements sous irradiations artificielles de kaolinites caractérisées par différentes cristallinités. Leur étude a permis de montrer que le désordre cristallin avait un impact direct sur les paramètres de dosimétrie (saturation, efficacité). En effet, les kaolinites les plus désordonnées auraient ainsi une saturation en défauts de centre-A plus importante et une efficacité moindre.

Si ces premiers résultats permettent de mieux cerner et comprendre le centre-A, il est essentiel pour améliorer et développer la méthodologie de datation RPE de mieux comprendre la nature et l'origine de ces centres. A l'heure actuelle, de nombreuses questions subsistent :

 Peut-on prévoir les paramètres de dosimétrie (saturation, efficacité) à partir d'indices structuraux (désordre) ou chimiques (impuretés), dans le but de s'affranchir des irradiations artificielles nécessaires à la datation RPE ? En particulier, peut-on quantifier l'influence du désordre cristallin des kaolinites sur la saturation ? Et, ce désordre influe-t-il sur d'autres paramètres ?

 Peut-on identifier les précurseurs à l'origine des défauts de centre-A ? Correspondent-ils à des substitutions en trivalents/divalents et/ou à des défauts peroxy ? Si ces derniers sont responsables de certains défauts d'irradiations, peut-on distinguer une accumulation de centre-A, même instables, dans des kaolinites sans magnésium à l'aide d'une cavité RPE à haute sensibilité ?

Pour aborder ces questions, des synthèses de kaolinites en présence ou non de Mg^{2+} et des irradiations artificielles ont été menées. Les résultats présentés ici sont les résultats préliminaires de cette étude, qui sera ultérieurement menée à son terme.

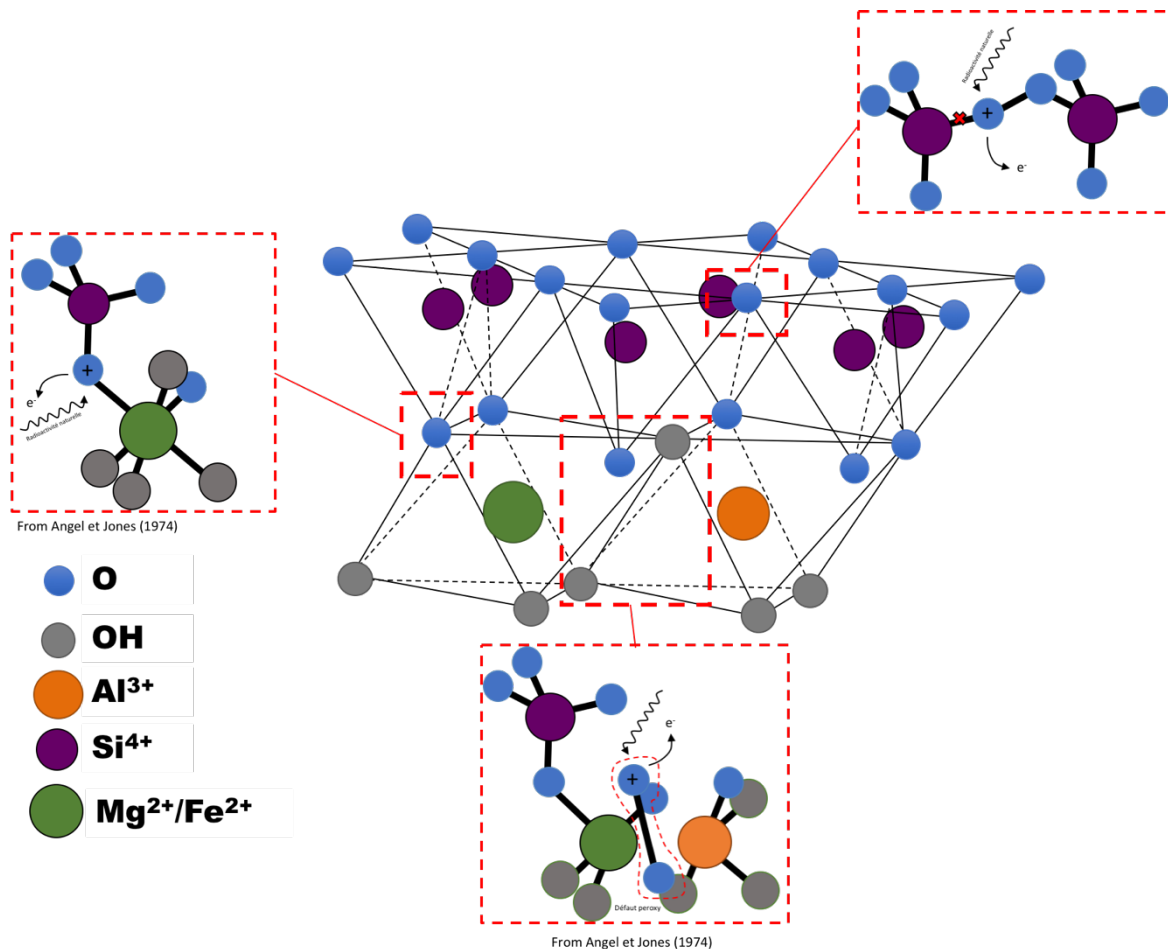


Fig. VII.1 : Schéma représentant les potentiels modèles de précurseurs de défauts de centre-A dans la structure de la kaolinite (d'après Angel et Jones, 1974 ; Griscom, 1987).

VII.1 : Procédure de synthèse

Il existe deux principales méthodes de synthèse de kaolinites *stricto sensu* à partir de gels amorphes dans la littérature : la méthode décrite par Petit et Decarreau (1990) et Fialips et al. (2000), basée sur l'utilisation de sels et de nitrates pour former le gel, et la méthode adaptée de Hamilton et Henderson (1968), basée sur l'utilisation d'un mélange de nitrates et d'ammoniac pour permettre la précipitation dudit gel en solution. Là où la première lave les impuretés (sels de sodium, nitrates) *via* des lavages par centrifugation, la seconde élimine les impuretés (nitrates, composantes organiques) au moyen de différents paliers de chauffage. Cette dernière méthode a l'avantage d'éviter la contamination des synthèses par des cations, comme le Na⁺

par exemple, et a ainsi été retenue pour cette étude. Les gels ont été préparés en collaboration avec Jean-Louis Robert (IMPMC), spécialiste de cette méthode de synthèse.

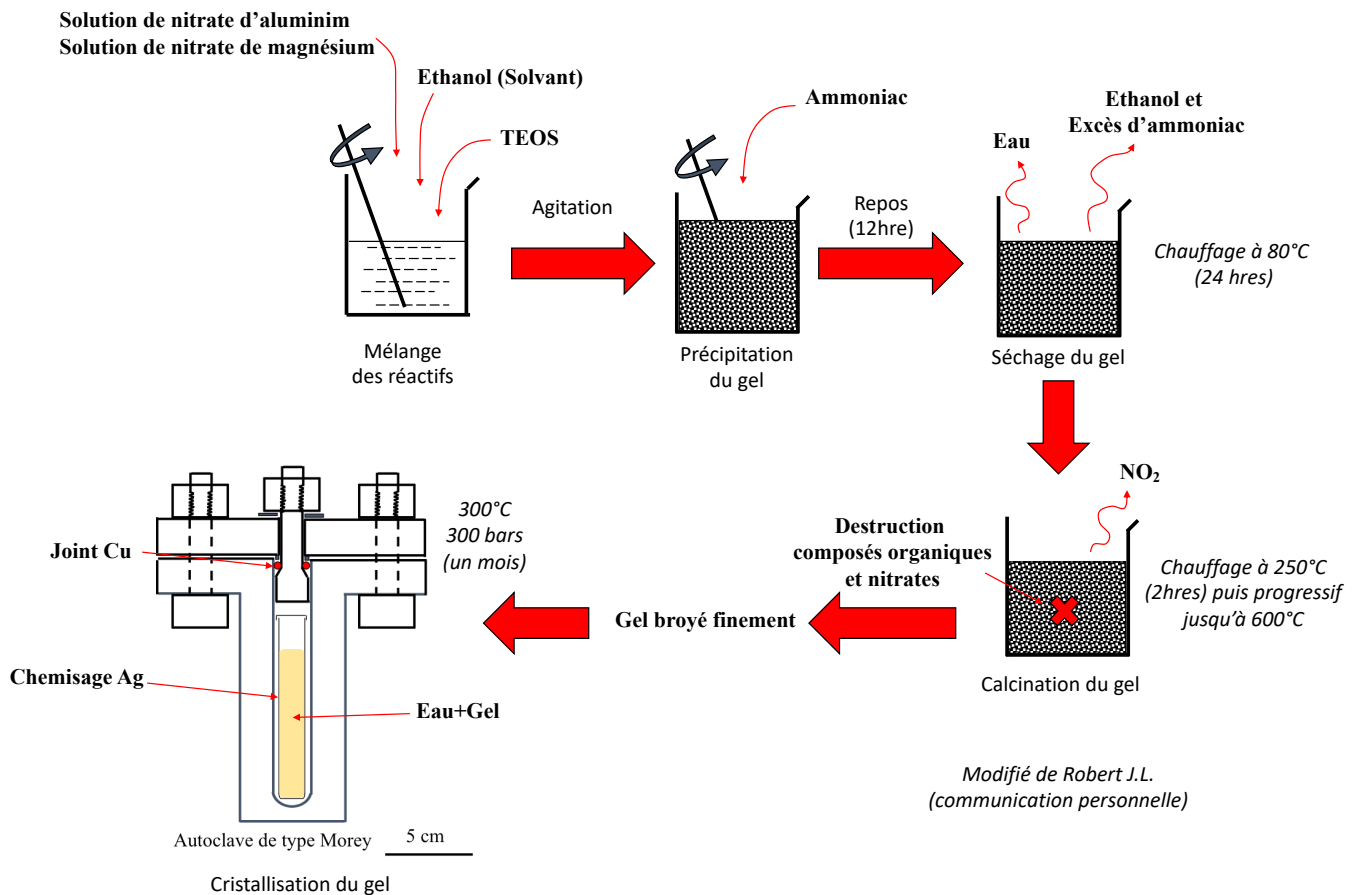


Fig. VII.2 : Figure résumant le procédé de synthèse utilisé pour cristalliser des kaolinites (modifié de Robert, J.L. communication personnelle).

La première étape de ce protocole consiste à préparer le gel qui servira de précurseur à la formation des kaolinites. Dans un premier temps, les différentes solutions concentrées de nitrates, ici du nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), du nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et du nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), doivent être mélangés sous agitation. La concentration précise de chaque solution de nitrate a été préalablement obtenue via l'utilisation de la méthode de titrage gravimétrique. En vue d'obtenir la bonne stœchiométrie entre les différents cations dans le gel précurseur, ces solutions sont préalablement pesées et mélangées pour obtenir un mélange homogène. La source en silicium retenue pour la préparation du gel correspond ici à de l'orthosilicate de tétraéthyle, (TEOS, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$). Avant de rajouter la quantité voulue de solution de TEOS, de l'éthanol est ajouté à la solution de nitrate, le TEOS n'étant pas miscible avec les solutions pures de nitrates. La coprécipitation du

gel a lieu en milieu basique et se produit grâce à l'ajout d'ammoniac en excès à la solution sous agitation manuelle.

Après une nuit de réaction permettant la formation complète du gel, il est ensuite séché à 80°C pendant 24 heures pour retirer l'eau, l'ammoniac et l'éthanol en excès. Le gel sec, contenant les précurseurs de la kaolinite, des nitrates, de l'eau résiduelle et des composés organiques, est ensuite transféré dans un bécher d'alumine pour subir deux étapes de calcination. Dans un premier temps, le gel sec réduit en poudre est chauffé sous hotte à 250 °C pendant 2 heures. Cette étape permet de décomposer les nitrates encore présents dans la structure précristalline du gel. Ces derniers se transforment en effet en oxyde (NO_2) dès 200°C. Cet oxyde va être évacué des échantillons sous la forme de vapeurs rousses grâce à cette première étape de chauffe. La seconde étape de calcination consiste à augmenter la température du four de 100°C par heure jusqu'à 600 °C, ensuite un palier d'au moins 4 heures maintient le gel à cette température. Cette température permettra de purifier le gel en évaporant l'eau résiduelle tout en éliminant les radicaux NO_3^- et les composés organiques restants. Le gel final est ensuite finement broyé et stocké dans des récipients hermétiques pour éviter sa réhydratation.

La cristallisation des kaolinites à partir des gels se fait via l'utilisation de bombes hydrothermales. Dans le cas présent, des autoclaves de type Morley (Fig VII.1) dont l'étanchéité est assurée par un joint en cuivre recuit, ont été utilisés. Les gels finement broyés sont placés avec un volume d'eau déterminé dans des chemisages en argent, pour empêcher tout contact entre le gel et les autoclaves en acier. Les gels ont cristallisé à 300 °C et 300 bars pendant un mois. La pression est imposée par l'eau contenue dans le chemisage en argent. Son volume, a été déterminé à partir du diagramme PVT de l'eau et permet d'obtenir la pression d'eau supercritique autogérée voulue. Pour la pression et la température citées plus haut, l'eau représentait ainsi 75% du volume libre des autoclaves. A noter que d'après Lainé (2016), les erreurs sur la température et la pression varient respectivement entre $\pm 0.5^\circ\text{C}$ et ± 0.50 bars. La capacité de cette méthodologie à produire, à partir d'un même gel, des kaolinites possédant un ordre cristallin identique n'a toutefois pas été testée lors de ce travail.

La teneur en Mg la plus importante dans un 1:1 dioctaédrique observée dans la nature est de 0.05 atomes par demi-maille (ca 0,47wt%, Bentabol et al., 2006 et références). Pour la présente étude, différents gels ont pu être préparés pour obtenir 6 kaolinites possédants une

cristallochimie théoriquement différente. Dans un premier temps, on suppose ici que tout le Mg^{2+} et le Fe^{3+} sont incorporés dans la structure de l'argile. Ces gels sont :

- 1) Deux kaolinites de formule $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, dites « pures ». Les deux gels ont été conçus à partir de solutions de nitrates différentes et ont cristallisé lors de deux séries de cristallisation hydrothermales différentes. Ceci a pour but de tester la reproductibilité de la méthode de synthèse. Ces kaolinites sont appelées par la suite « K.P » et « K.P.2 ».
- 2) Une kaolinite mais comportant en son sein 2,14 wt% de fer. Sa formule est $Si_2Al_{1,9}Fe_{0,1}O_5(OH)_4$. Elle a été utilisée pour vérifier à l'aide de la RPE l'ordre cristallin de la kaolinite formée. Cette kaolinite est appelée par la suite « pure Fe ».
- 3) Une kaolinite dopée avec une faible quantité de Mg^{2+} , ici 500 ppm soit 0,05 wt% de la kaolinite. Ce divalent se substituerait aux Al^{3+} pour créer des précurseurs de défauts d'irradiation de centre-A. La formule théorique de la kaolinite formée correspond à *ca* $Si_2Al_{1,9945}Mg_{0,0055}O_5(OH)_4$. Cette kaolinite est appelée par la suite « 500 ppm ».
- 4) Une kaolinite similaire mais incluant aussi *ca* 2,14 wt% de fer pour vérifier l'impact de l'incorporation du Mg^{2+} sur le désordre cristallin. La formule théorique de la kaolinite formée correspond à *ca* $Si_2Al_{1,8945}Fe_{0,1}Mg_{0,0055}O_5(OH)_4$. Cette kaolinite est appelée par la suite « 500 ppm Fe ».
- 5) Une kaolinite dopée avec une quantité plus importante de Mg^{2+} , ici 1000 ppm soit 0,1 wt% de la kaolinite. La formule théorique de la kaolinite formée correspond à *ca* $Si_2Al_{1,989}Mg_{0,011}O_5(OH)_4$. Cette kaolinite est appelée par la suite « 1000 ppm ».
- 6) Une kaolinite dopée avec une quantité encore plus importante de Mg^{2+} , ici 2000 ppm soit 0,2 wt% de la kaolinite. Ceci a pour objectif de tenter de visualiser l'impact de la concentration en Mg^{2+} sur la formation des défauts d'irradiation de centre-A. La formule théorique de la kaolinite formée correspond à *ca* $Si_2Al_{1,978}Mg_{0,022}O_5(OH)_4$. Cette kaolinite est appelée par la suite « 2000 ppm ».

Synthèse	SiO ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	MgO (g)	Fe ₂ O ₃ (g)	Si (g)	Al (g)	Mg (g)	Fe (g)	Tétra/Octa
<i>Pure JL</i>	10,82	9,181	0,000	0,000	5,06	4,86	0,000	0,00	1,04
<i>500 JL</i>	16,22	13,744	0,029	0,000	7,58	7,27	0,017	0,00	1,04
<i>1000 JL</i>	16,22	13,766	0,058	0,000	7,58	7,29	0,035	0,00	1,04
<i>2000 JL</i>	10,91	9,006	0,081	0,000	5,10	4,77	0,049	0,00	1,06
<i>Pure JL2</i>	8,10	6,900	0,000	0,000	3,79	3,65	0,000	0,00	1,04
<i>500 JL2 Fe</i>	3,39	2,729	0,006	0,223	1,58	1,44	0,004	0,16	0,99
<i>Pure JL2 Fe</i>	8,01	6,466	0,000	0,526	3,74	3,42	0,000	0,37	0,99

Tableau. VII.1 : Tableau représentant le poids de Silicium, Aluminium, Magnésium et Fer, sous forme oxyde ou atomique, utilisée pour la préparation des gels. Le ratio Silicium/ (Aluminium+ Magnésium+Fer) est aussi présenté. On constate que la plupart des synthèses ont un léger excès de silicium. Une valeur de 0, 000 signifie qu'aucun nitrate comportant l'élément correspondant n'a été utilisé pour former le gel.

Les masses de Si, Al, Mg et Fe mises en jeu dans la formation des gels sont présentées dans le Tableau VII.1. Presque tous les gels ont au final un léger excès de Si. A noter que des gels préparés avec la seconde méthodologie de synthèse des kaolinites (Petit et Decarreau, 1990) ont été créés au cours de cette thèse. Toutefois, des problèmes de fuite d'autoclaves n'ont pas permis leur cristallisation.

VII.2 : Caractérisation des gels

Diverses questions se posent après la cristallisation des gels à 300°C et 300 bars pendant un mois : la kaolinite a-t-elle pu cristalliser ? S'est-elle formée seule ? Le gel a-t-il totalement cristallisé ? Quel est le désordre cristallin de ces kaolinites ? Le fer a-t-il été incorporé à sa structure ? Pour tenter de répondre à ces questions, une étude DRX, infrarouge et RPE des synthèses cristallisées et gels a été menée. Toutefois, l'incorporation de faibles quantités de Mg²⁺ dans la structure de la kaolinite n'a pas pu être mise en évidence par ces méthodes.

La comparaison des diffractogrammes de rayons-X entre les deux kaolinites « pures », K.P et K.P 2, est présentée dans la Fig. IV.3. On peut remarquer que si le phyllosilicate

recherché est bien présent, quelques pics peu intenses semblent attester de la présence de phases mineures non identifiées. La position de leurs premiers pics, localisé à 12, 10, 6 et 5 Å, font penser à des 001 et 002 de deux phyllosilicate like de type 2/1. Ces pics sont assez éloignés des valeurs classiques de la pyrophyllite, et de ses potentielles harmoniques. La présence de smectites ou de talcs issus de ces gels reste toutefois assez improbables, sauf en cas de contamination des gels par d'autres cations ($\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Mg}^{2+}$). Même si des tests plus poussés doivent être effectués pour identifier plus exactement leur nature, le fait que ces phases restent largement mineures face à la kaolinite nous a permis de mener à bien la suite des expériences. Toutefois, la potentielle contamination des gels par des cations divalents peut poser problème. En effet, les défauts d'irradiations sont eux même des traces et une contamination, même mineure, des gels pourrait très bien les affecter.

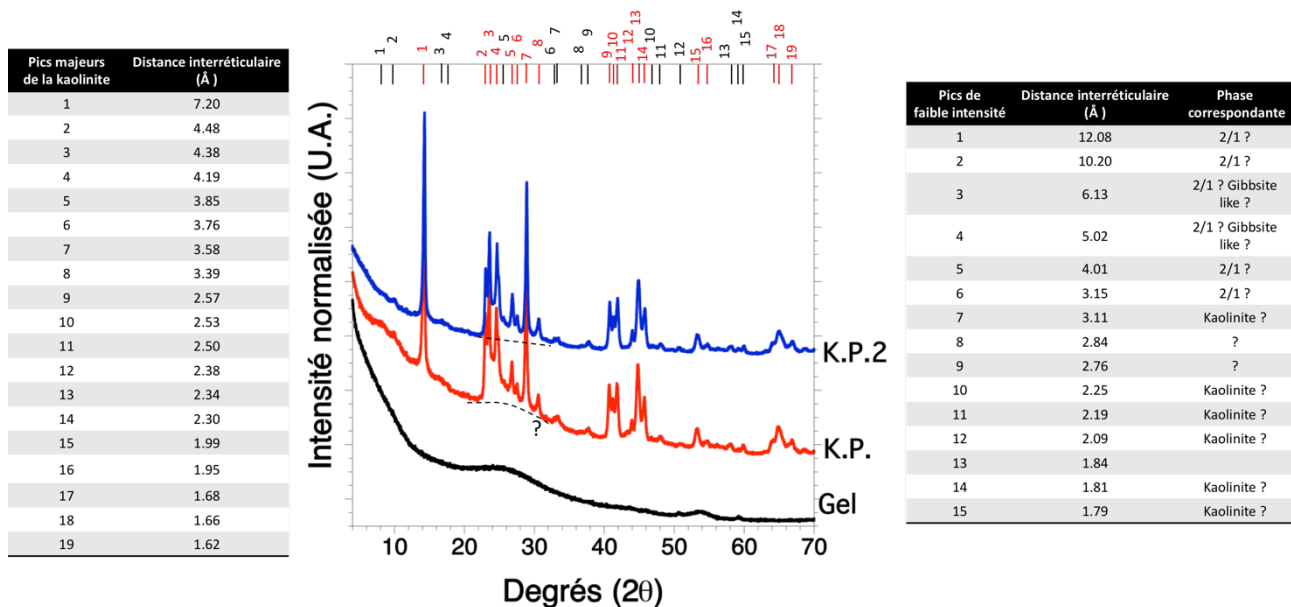


Fig. VII.3 : Diffractogrammes de rayons-X et valeurs de la distance interartculaire (Å) correspondants aux pics observés sur le diffractogramme. Avec gel le gel initial de la kaolinite K.P avant cristallisation, K.P. kaolinite pure 1 et K.P.2 Kaolinite pure 2.

D'après l'analyse des diffractogrammes, le gel a en majeure partie cristallisé dans tous les échantillons et la synthèse semble plutôt reproductible. Les ratios d'intensité entre les pics, leur largeur et leur position sont préservées d'une synthèse à l'autre. Il est toutefois possible qu'un peu de gel n'ait pas totalement cristallisé dans le cas de la kaolinite K.P.

La similarité des diffractogrammes entre les kaolinites ayant différentes concentrations en Mg montre que la faible teneur en cet élément dopant n'est pas suffisante pour impacter de manière visible l'organisation des kaolinites (Fig IV.4). Les différents ratios entre les pics semblent équivalents pour tous les diffractogrammes, kaolinite dopée à 1000 ppm exclue. En effet, les pics de diffraction situés entre 40 et 47 degrés 2θ semblent moins bien définies et être plus larges que ceux des autres synthèses. Les pics s'étalant de 45 à 47 degrés 2θ sont par ailleurs celles utilisées dans le calcul de l'indice de Liétard (1977). Ce dernier est corrélé à la présence de défauts aléatoires dans le plan (ab) des kaolinites mais est souvent utilisé pour caractériser l'importance des fautes d'empilements dans les kaolinites d'un échantillon (Allard et al., 1994). Bien que cet indice n'ait pas pour le moment été calculé, l'analyse qualitative de ces réflexions semble indiquer une plus grande quantité de fautes d'empilement dans cette kaolinite comparé aux autres. Il est toutefois difficile d'expliquer la cause de ce phénomène qui peut aussi bien résulter de variations involontaires des conditions de cristallisation que de l'incorporation de Mg par exemple.

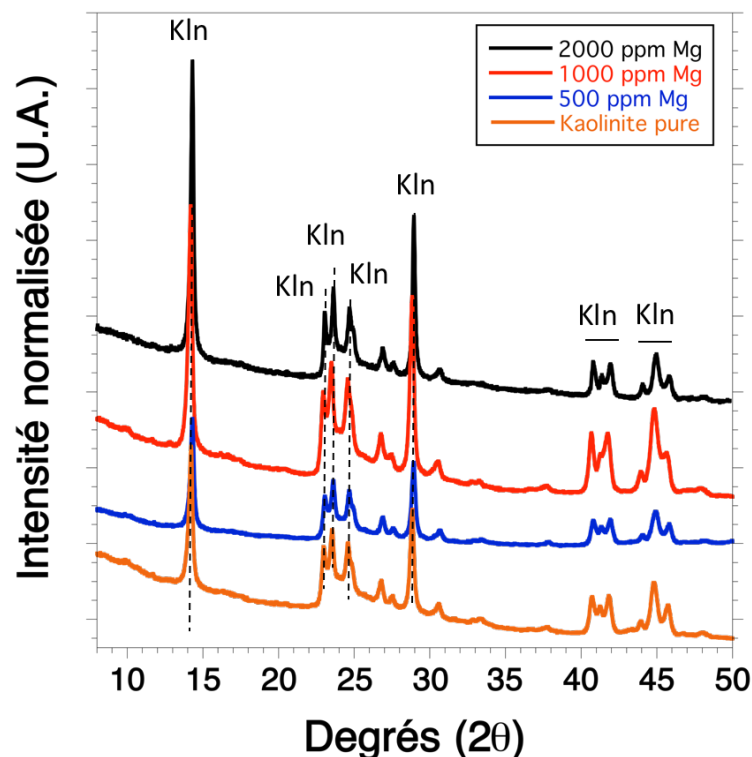


Fig. VII.4 : Diffractogrammes de rayons-X présentant le signal des kaolinites dopées avec 0, 500, 1000 et 2000 ppm de Mg. Seuls les pics principaux de la kaolinite ont été ici indexés.

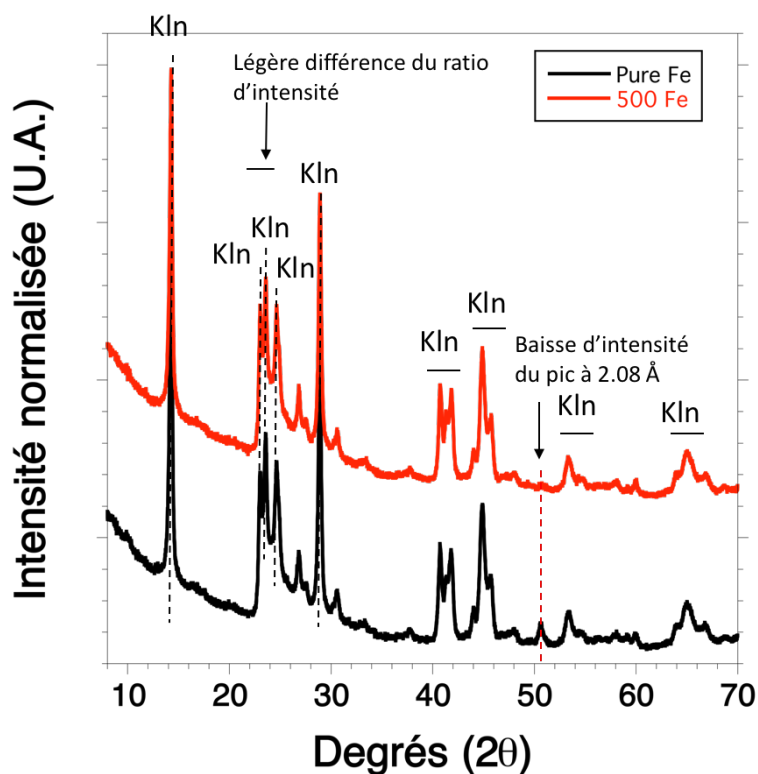
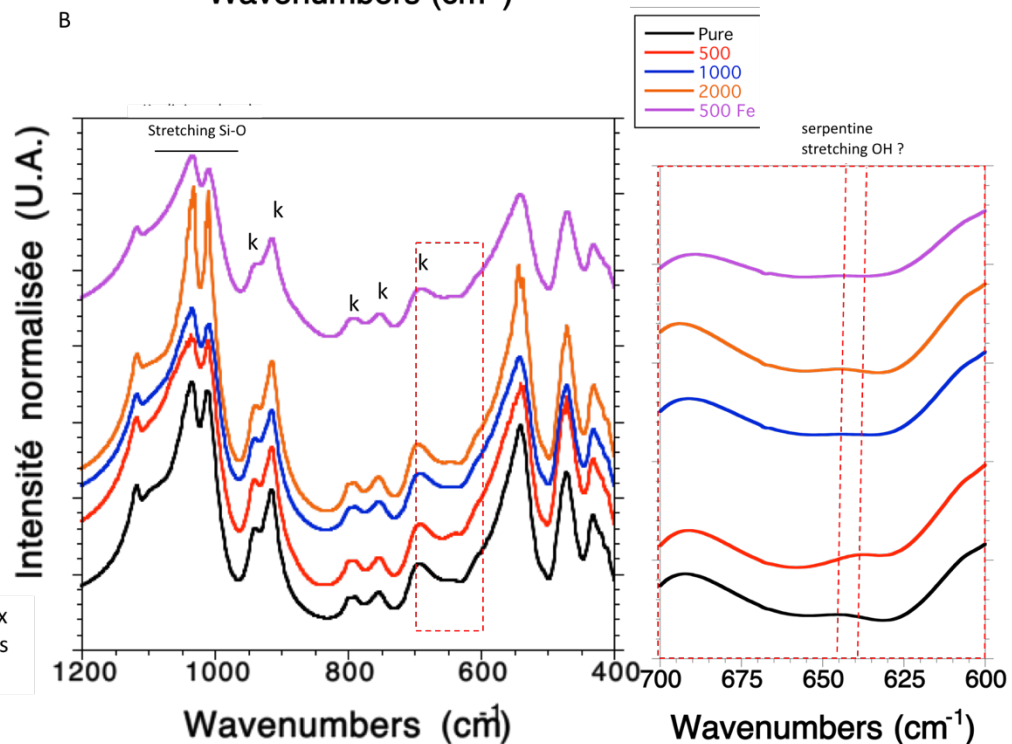
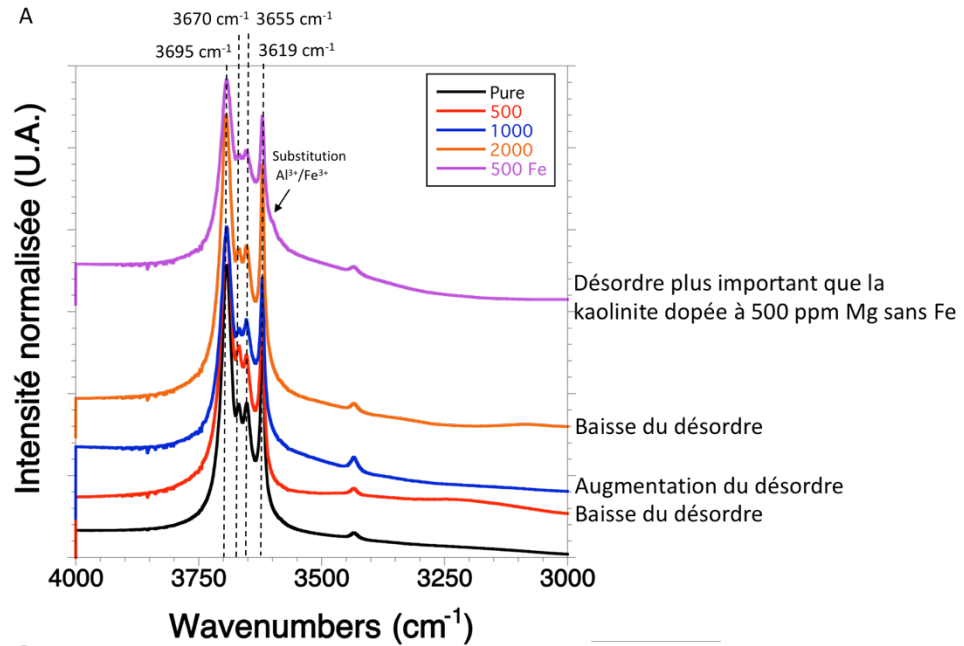


Fig. VII.5 : Diffractogrammes de rayons-X présentant le signal des kaolinites dopées avec 0, 500 ppm de Mg et contenant 2,14 wt% de Fe. Seuls les pics principaux de la kaolinite ont été ici indexés.

La même observation peut être faite sur les diffractogrammes des kaolinites enrichies en fer, les deux étant plutôt équivalents. Une différence notable d'intensité, correspondant à la raie de diffraction (024) de la kaolinite, est toutefois visible entre les deux kaolinites la 0 ppm ayant un pic beaucoup intense. Il reste toutefois difficile d'expliquer ce phénomène ou de corrélérer ça avec la teneur en magnésium de ces kaolinites. A noter que le corindon possède un pic intense à cette position, toutefois l'absence de déformation flagrante à 2,5Å ne semble pas confirmer sa présence.

Ainsi, comme on pouvait s'y attendre compte-tenu de sa faible concentration, aucune observation sur les diffractogrammes ne confirme même indirectement, l'incorporation de Mg^{2+} dans la structure de la kaolinite. L'utilisation de techniques de spectroscopie est donc nécessaire pour tenter de voir si des indices de cette substitution sont discernables à l'échelle locale.



K: bande corrélée aux vibrations des liaisons de la kaolinite

Fig. VII.6 : **A :** Zoom sur la zone des stretchings OH du spectre FTIR des kaolinites dopées à 0, 500, 1000 et 2000 ppm ainsi que de la kaolinite dopée avec 500 ppm de Mg et contenant du Fe. L'évolution du désordre cristallin comparé au spectre du dessous est indiquée. **B :** Zoom sur la zone des bending OH du spectre FTIR kaolinites dopées à 0, 500, 1000 et 2000 ppm ainsi que de la kaolinite dopée avec 500 ppm de Mg et contenant du Fe. Avec k : bandes corrélées aux vibrations des liaisons de la kaolinite.

La spectroscopie infrarouge dans la zone des vibrations d'élongation (stretching) des liaisons OH, permet d'attester que le fer fait bien partie de la structure des kaolinites « pure Fe » et « 500 ppm Fe ». En effet, la bande caractéristique d'une liaison OH voisine d'un Fe et

d'un Al (Petit et Decarreau, 2000) est identifiable sur le spectre de la kaolinite contenant à la fois du Mg et du Fe (Fig VII.6). Aucune bande dans cette zone, ni dans le spectre total, ne confirme la présence de Mg dans la structure de ces minéraux synthétisés. Des variations d'ordre cristallin sont toutefois visibles d'une kaolinite à l'autre. La kaolinite enrichie à 0 ppm de Mg possède un désordre structural plutôt faible et équivalent de celui observable pour la synthèse dopée avec 2000 ppm de Mg (Fig VII.6). La kaolinite enrichie avec 1000 ppm de Mg possède un désordre structural très important, confirmant les observations de la DRX, là où la kaolinite la moins désordonnée semble être la kaolinite enrichie avec 500 ppm de Mg. La kaolinite la plus désordonnée du groupe correspond toutefois à celle incluant à la fois du Fe et du Mg, les deux bandes à 3670 et 3655 cm^{-1} étant suffisamment large pour commencer à se chevaucher.

Ces différences ne semblent au premier abord pas corrélées avec la teneur de Mg dopant les gels synthétisés. Toutefois, on ne connaît pas la proportion de Mg réellement incorporée dans la structure de ces kaolinites, ni son éventuel impact sur leur désordre cristallin. Certaines hypothèses pourraient être émises en corrélant l'évolution du désordre cristallin avec des variations de la teneur en Mg des kaolinites si on considère que cette dernière n'est pas proportionnelle à la quantité de Mg présent dans les gels initiaux. Par exemple, en admettant que le Mg favorise l'ordre cristallin des kaolinites, ces résultats pourraient montrer qu'au-delà d'une certaine concentration seuil de Mg dans le gel initial, ce dernier ne rentre plus dans la kaolinite, expliquant le meilleur désordre apparent de la kaolinite possédant 500 ppm Mg comparé aux autres. Toutefois, rien ne permet de lier la cristallinité de ces phases avec une incorporation de Mg, cette dernière pouvant résulter de variations de conditions de pression et de températures lors de la cristallisation des gels. A noter toutefois qu'un « coude » est observable sur le spectre de la kaolinite dopée avec 2000ppm de Mg à 645 cm^{-1} et un autre localisé à 640 cm^{-1} pour la kaolinite dopée avec 500 ppm. Ces valeurs sont proches des bande à 649 et 620 cm^{-1} que certains auteurs relient aux vibrations bending des OH des serpentines riches en Fe et Mg (Russel et Fraser, 1994 ; Bentabol et al., 2006). Ceci pourrait potentiellement indiquer la présence, en très faible quantité, de feuillets ayant des caractéristiques cristallographiques similaires aux serpentines. Ceci n'est toutefois pas évident (Fig. VII.6 B). Une étude plus poussée de ces kaolinites, comme par exemple celle de l'évolution du paramètre de maille b (Bentabol et al., 2006), serait nécessaire pour tenter de confirmer la présence de ces substitutions.

Les observations en spectroscopie RPE des deux échantillons contenant 2.14wt% de fer confirment la présence de ce dernier dans la structure de la kaolinite. Le signal du fer dans la zone des spectres RPE à $g=4$ montre par ailleurs que la proportion de fer contenue dans les sites Fe (I), caractéristique du désordre local de ce phyllosilicate (Balan et al., 2000), est plus importante dans la synthèse contenant 500 ppm de Mg dans le gel initial, dite « 500 ppm Fe ». Cette dernière est donc plus désordonnée localement que la kaolinite ne contenant pas de Mg. Toutefois, là encore aucun indice direct d'incorporation du Mg dans la structure de ce phyllosilicate n'est observable. En effet, le Mg n'est pas une espèce paramagnétique, bien qu'un de ses isotopes (le ^{25}Mg) puisse théoriquement être visible en RPE.

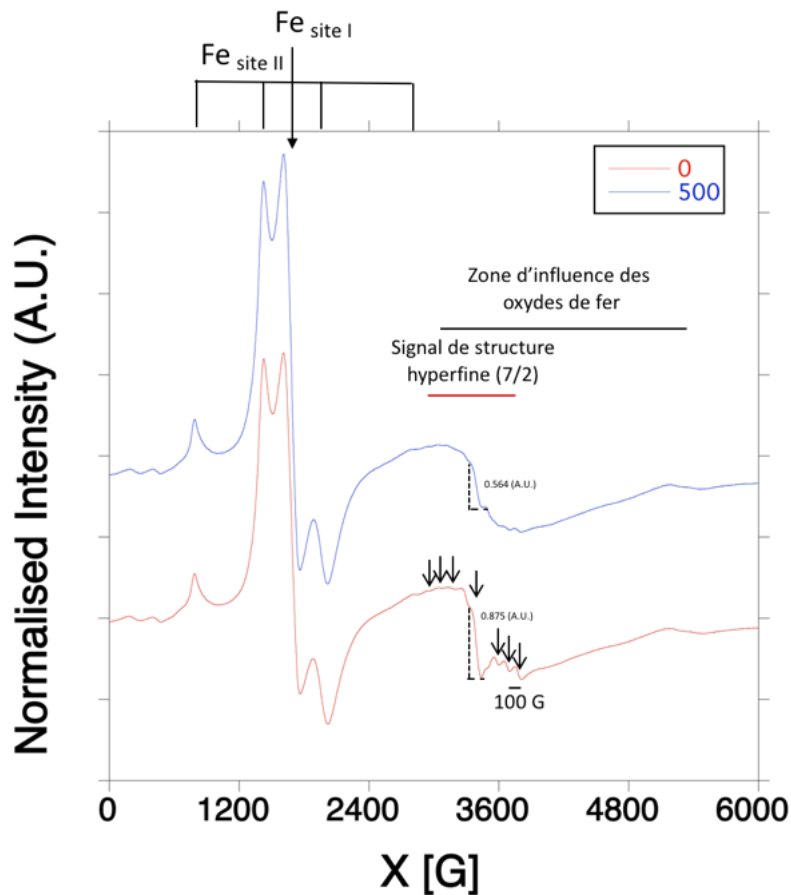


Fig. VII.7 : Spectre RPE des kaolinites de synthèse contenant du fer ainsi que 0 et 500 ppm de Mg dans le gel initial. Avec X : Champ magnétique.

Les analyses des spectres RPE montrent que des impuretés sont présentes dans les échantillons. Un signal semblant correspondre à la structure hyperfine d'un centre paramagnétique non identifié, caractérisé par au moins 7 bandes identifiables toutes séparées

par 100 G, est visible dans la zone des $g=2$. De plus, un signal RPE dans cette zone provoque aussi un décrochement de la ligne de base. Ces signaux, attribués à une contamination, ne sont pas encore identifiés, mais une caractérisation plus poussée, impliquant des mesures à froid et l'utilisation de la bande Q pourrait être effectuée.

VII.3 : Résultats : Irradiations artificielles des kaolinites de synthèses

La kaolinite représente dans toutes les synthèses la phase principale cristallisée. Les protocoles de synthèse utilisés ont bien permis d'inclure du fer dans la structure de ce minéral et probablement aussi du Mg^{2+} bien qu'aucun indice direct de cette inclusion ne puisse être formellement observé. Quoi qu'il en soit, les kaolinites formées possèdent toutes un désordre cristallin différent. Allard et al. (1994) et Allard et Muller (1998) ont pu montrer que ce désordre avait une importance sur la réaction des kaolinites face à l'irradiation, les moins bien cristallisées ayant une saturation en défauts d'irradiation plus importante selon un modèle de croissance exponentielle. Dans la suite de ce chapitre, les résultats des différentes irradiations artificielles des kaolinites seront présentés.

La procédure classique d'irradiation artificielle des synthèses, a pu être menée sur les 5 kaolinites sans Fe dont le gel contenait des teneurs en Mg^{2+} initiales différentes. Ces dernières ont été irradiées artificiellement à différentes fluences d'ions He^+ possédant une énergie de 1.5 MeV : $3 \cdot 10^{11}$, $6 \cdot 10^{11}$, 10^{12} , $3 \cdot 10^{12}$, $6 \cdot 10^{12}$ and 10^{13} ions/cm². Ces valeurs de fluences correspondent à respectivement une dose de : 70, 140, 234, 702, 1405 et 2342 kGy. Tous les échantillons ont ensuite été recuits à 250°C pendant deux heures. Le signal de ces kaolinites dans la zone des $g=2$ est ainsi dominée par le signal des défauts de centre-A. L'amplitude de chacun des échantillons irradiés a été déterminée en utilisant la méthodologie de mesure utilisée dans la datation RPE (cf. Chapitre III).

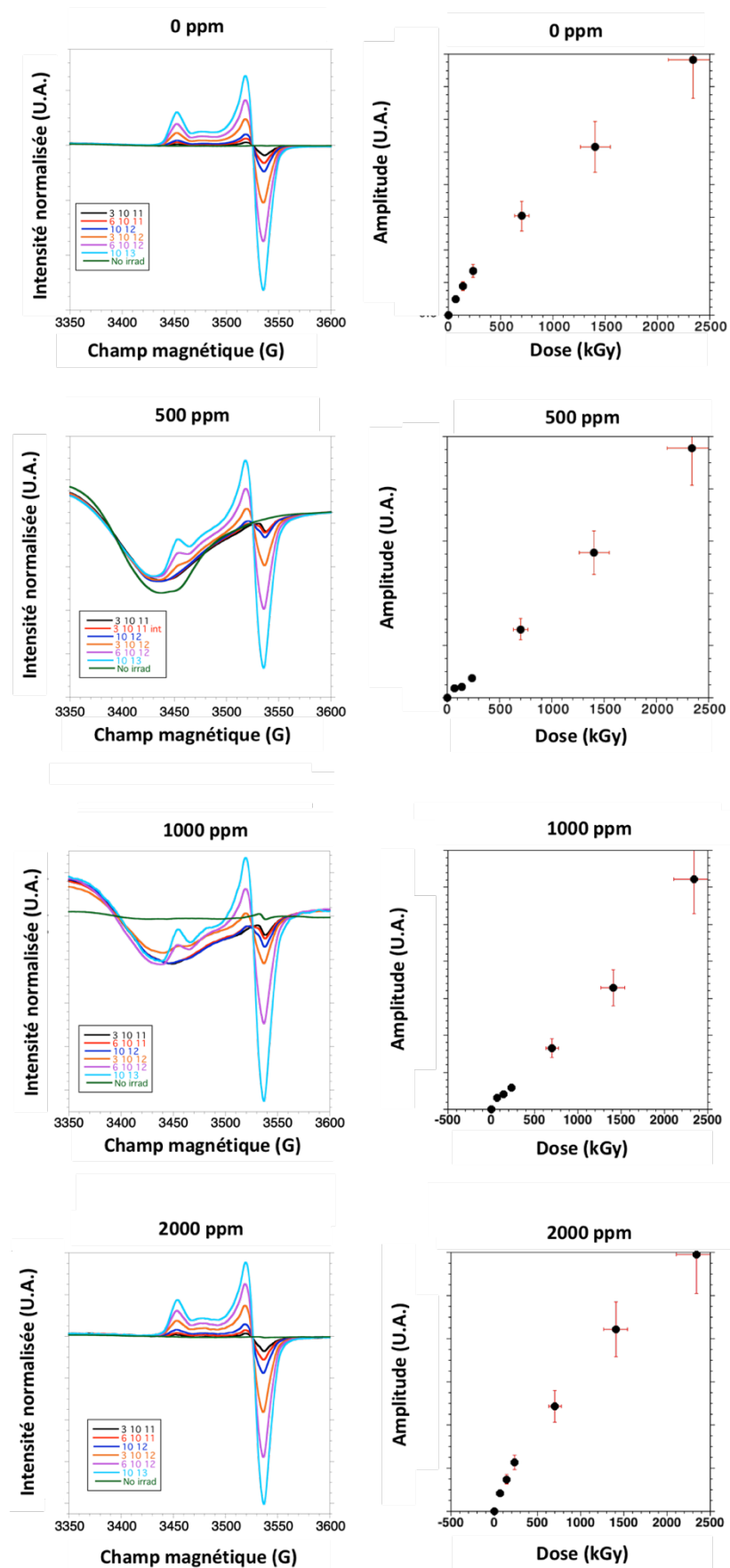


Fig. VII. 8: Spectres RPE des échantillons de synthèses irradiés et courbse de dosimétrie correspondantes. Avec No irradi : sans irradiation.

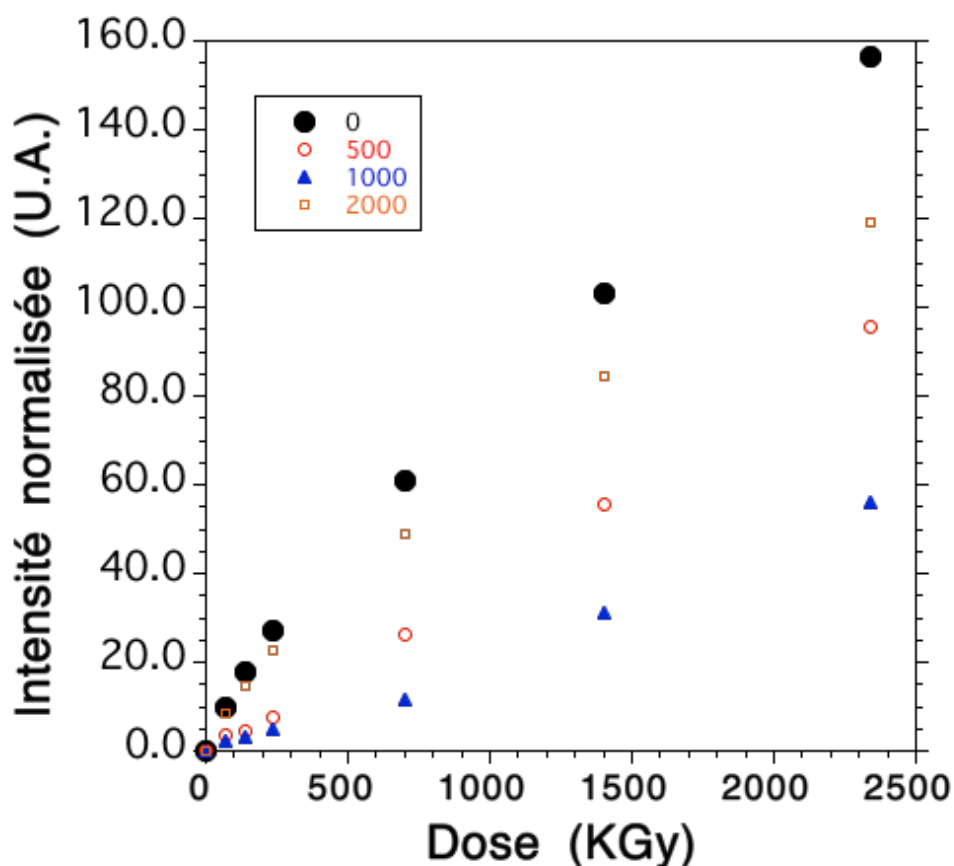


Fig. VII. 9: Comparaison des 4 courbes de dosimétrie obtenues à partir de l'irradiation artificielle des synthèses.

Contrairement aux observations d'Angel et Jones (1974), la kaolinite ne contenant à priori pas de divalents dans son gel initial comporte un signal dans la zone des $g=2$ très intense et caractéristique des centre-A (Fig. VII. 8). Deux phénomènes peuvent expliquer cette observation : les impuretés précédemment observées sur les spectres des kaolinites enrichies en fer (non visibles ici), ou d'autres non détectables, agissent comme des précurseurs de défauts, ou cette kaolinite contient une quantité non négligeable de défauts péroxy/structuraux pouvant aussi agir comme précurseurs. En comparant l'intensité des courbes de dosimétrie obtenues (Fig. VII. 9), on peut remarquer que celle de la synthèse ne contenant pas de Mg^{2+} dans le gel initial accumule aussi le plus de défauts pour chaque dose reçue. Par ailleurs, aucune tendance claire n'est visible entre la teneur en Mg du gel initial et l'intensité des courbes de dosimétrie. Par contre, cette observation montre que le modèle de précurseur associé à Mg^{2+} n'est pas nécessaire pour expliquer les résultats de dosimétrie. Une autre hypothèse, non envisagée jusqu'ici, serait que certains précurseurs de défauts puissent se créer pendant l'irradiation. Les facteurs capables d'influencer ces phénomènes restent toutefois inconnus à l'heure actuelle.

En regardant les spectres irradiés, on peut distinguer deux types de signal RPE dans la zone des $g=2$: le spectre des kaolinites « 0 ppm » et « 2000 ppm » qui ressemble à celui qui est couramment observé dans la nature, et le spectre des kaolinites « 500 » et « 1000 ppm » qui n'a jusqu'ici jamais été observé. L'évolution des courbes de dosimétrie de ces deux dernières synthèses est aussi inédite.

En effet, là où les synthèses 0 et 2000 ppm ont une évolution de courbe de dosimétrie classique, dites EXP+LIN avec un facteur linéaire peu marqué, les deux autres, qui sont respectivement la plus ordonnée et la plus désordonnée des kaolinites irradiées, ont des courbes pouvant être subdivisées en deux parties : une exponentielle et une linéaire chacune semblant être indépendante de l'autre. Les centre-A semblent donc s'accumuler en deux temps dans ces synthèses. Tout d'abord, (1) une accumulation exponentielle des défauts atteint rapidement sa valeur de saturation, (2) sous l'action de l'irradiation, un second mécanisme d'accumulation, pouvant être lié à la présence d'un nouveau type de défauts possédant un signal de RPE similaire à celui des centre-A, se met en place. Ces derniers semblent s'accumuler de manière continue, mais cette accumulation pourrait aussi être caractérisée par une valeur de saturation située au-delà de doses artificielles utilisées.

A noter que le premier pallier de saturation (étape 1) pourrait aussi très bien être un épiphénomène. En cas d'accumulation linéaire de ces défauts, ces données pourraient aussi suggérer que les centre-A n'ont pas besoin de précurseurs pour se créer ou que ces derniers se forment en parallèle de l'irradiation de la kaolinite.

Les deux synthèses « 500 ppm » et « 1000ppm » comportent en outre un signal dans la zone des $g=2$ qui se superpose au signal g_{\perp} des défauts de centre-A. Ce dernier n'a jusqu'ici jamais été observé dans un échantillon naturel. Sa nature, sa position exacte (g) et son comportement à froid doivent être étudiés pour en savoir plus.

Une tentative de modélisation des courbes à partir de l'équation EXP+LIN a pu être conduite, les résultats sont présentés dans le Tableau VII.2. Les courbes des synthèses « 0ppm » et « 2000ppm » ont pu être modélisées directement à l'aide des équations utilisées dans la méthodologie de datation RPE. Les deux autres n'ont pas pu être modélisées directement par

ces équations. Les paramètres donnés dans le tableau VII.2 ont été obtenus en modélisant à part la partie exponentielle et la partie linéaire de ces courbes et ne peuvent donc être considérées que comme une estimation.

Synthèse	Saturation en RID I_{∞}	Coefficient d'efficacité μ	Facteur Linéaire FI
0 ppm Mg	22.24	0.00415	0.057
500 ppm Mg	4.375	0.025	0.042
1000 ppm Mg	3.35	0.016	0.023
2000 ppm Mg	33.233	0.00246	0.035

Tableau. VII.2: Tableau représentant les valeurs des modélisations des courbes EXP+LIN (0 et 2000 ppm Mg) et des courbes divisées en parties EXP (I_{∞} , μ) et LIN (FI) (500 et 1000 ppm)

Ces résultats confirment les observations visuelles de ces courbes (Fig. VII.9), la saturation des synthèses « 500ppm » et « 1000 ppm » semble basse. Il est d'ailleurs intéressant de constater que la kaolinite « 1000 ppm », qui est la plus désordonnée des 4, est aussi celle avec la plus basse saturation. Malgré leur cristallinité similaire, les kaolinites « 0 ppm » et « 2000 ppm » ont des paramètres de modélisation des courbes de dosimétrie légèrement différents.

VII.4 : Discussion et perspective

A l'heure actuelle, ces données préliminaires ne permettent pas de répondre aux questions initialement posées sur les facteurs influençant l'accumulation des défauts et l'origine de leurs éventuels précurseurs. Elles permettent toutefois d'attester que :

- La kaolinite est bien la phase dominante de ces différentes synthèses.
- Le fer est bien présent dans la structure des kaolinites qui en comportaient dans leur gel initial.

- Les différentes synthèses possèdent un désordre cristallin différent : la kaolinite comportant 500 ppm de Mg dans son gel initial est la plus ordonnée et celle comportant du fer dans sa structure et 500 ppm de Mg dans son gel initial est la plus désordonnée.
- Toutes les kaolinites irradiées possèdent un comportement sous irradiation différent.
- Bien que comportant un désordre cristallin similaire d'après la spectroscopie infrarouge, les kaolinites enrichies à 0 et 2000 ppm ont des paramètres de modélisation des courbes de dosimétrie relativement différents. Pour une dose donnée, ces deux kaolinites emmagasinent toutefois plus de défauts que les deux autres.
- Il n'y a apparemment pas d'évolution continue entre ces paramètres de modélisation et la teneur en Mg^{2+} dans le gel initial.
- Et surtout, contrairement aux observations d'Angel et Jones (1974), des défauts d'irradiation se créent dans la structure de la kaolinite ne contenant à priori pas de divalent. Certains défauts structuraux, tels que les défauts péroxy, pourraient ainsi bien agir comme des précurseurs pour les défauts de centre-A.

Ces premières observations préliminaires ouvrent des pistes de réflexions intéressantes. Toutefois, il est pour l'instant impossible d'établir quels facteurs, entre le Mg ou de potentielles variations de conditions de cristallisation, sont à l'origine des variations de désordre observées dans les différentes synthèses.

Pour mieux comprendre les résultats décrits dans ce chapitre, il est en effet nécessaire de mieux caractériser et maîtriser la cristallographie des produits de synthèse. Il est essentiel de savoir si le Mg est bien incorporé dans la structure de la kaolinite et à quelle teneur. Ceci est toutefois difficile à mettre en œuvre, en effet, les cations Mg^{2+} sont présents sous forme de trace dans ces synthèses. Seules des techniques de haute précision, tel que l'utilisation d'un MET à très haute résolution capable de faire de la cartographie atomique par exemple, pourrait permettre d'identifier l'incorporation de Mg dans les kaolinites à des teneurs si faibles. La possibilité d'utiliser une microsonde électronique pour identifier où se trouve le Mg dans les échantillons de synthèse pourrait aussi être à creuser. La spectroscopie d'absorption des rayons-X pourrait être intéressante à utiliser pour voir l'environnement atomique des atomes de Mg dans les produits de synthèse. Toutefois, cette méthodologie reste compliquée à mettre en œuvre car l'aluminium est difficilement différenciable du magnésium en second voisin (Manceau, 1990), ce qui ne permettrait pas de conclure quant à la formation de clusters d'atomes de Mg dans la structure.

Il serait aussi intéressant de vérifier si les défauts de type péroxy influencent bien la création des défauts d'irradiation de centre-A. Ces derniers sont décrits comme peu stables à une température supérieure à 150°C dans d'autres phases minérales, à tel point qu'Angel et Jones (1974) ont proposé qu'ils soient eux même localisés près des substitutions divalent/trivalent dans la kaolinite pour les stabiliser dans les temps géologiques. Dans ce dernier cas, ces dernières ne seraient donc pas le précurseur à l'origine des défauts. Étudier l'évolution de l'amplitude du signal de défaut à différentes températures, comme il a été fait sur les kaolinites naturelles par Clozel et al. (1994), pourrait ainsi potentiellement permettre de discriminer le signal dû aux défauts péroxy et celui provenant d'autres précurseurs.

Même si l'incorporation du Mg dans la structure de la kaolinite est proportionnelle à sa teneur dans le gel initial, cela ne va pas forcément être corrélé à une augmentation de la saturation en défauts des phyllosilicates synthétisés. En effet, la répartition de divalents dans la structure des phyllosilicates peut aussi influencer la formation des défauts. La littérature décrit communément dans la couche octaédrique un phénomène de « clustérisation » des cations divalents minoritaires, cela a par exemple été observé dans diverses solutions solides Ni-Mg comme les séries Lizardite/Népouites et Kérolites/Pimelite par exemple (Manceau et Calas, 1985 ; 1986), la spectroscopie EXAFS a pu identifier des clusters $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Mg}^{2+}$ dispersés dans une couche dioctaédrique d'une montmorillonite naturelle (Muller et al., 1997), et Cuttler (1980) propose que les substitutions de trivalents par des divalents dans la structure de kaolinites de synthèses se fassent par cluster de trois atomes substituants (deux à la place d'aluminium et un dans une lacune octaédrique). Il explique aussi que ce modèle de compensation des charges ne va permettre la formation que d'un seul défaut de centre-A pour chacun de ces clusters de trois divalents. Ce dernier modèle est discutable, notamment sur le fait que si les charges sont compensées localement par autre chose que des atomes capables de diffuser dans la structure de la kaolinite (H^+ par exemple), il y a théoriquement peu de chance que ces clusters agissent comme des précurseurs de défaut. Ainsi, il est possible qu'une kaolinite ne comportant que peu de Mg^{2+} dans son gel initial forme moins de clusters de ce divalent. Elle pourrait ainsi emmagasiner une quantité de défauts plus importante qu'une autre possédant plus de Mg dans sa structure due à la répartition plus « optimale » de ses substitutions.

VII.5 : Conclusion du chapitre

Les résultats préliminaires obtenus sur les kaolinites de synthèse ne précisent pour le moment pas l'influence de la concentration en divalents et du désordre cristallin sur les paramètres régissant l'accumulation des défauts de centre-A. En effet, la caractérisation complète des produits de synthèse reste encore à être améliorée. En revanche, cette étude montre que les divalents ne sont potentiellement pas nécessaires à la création de ces défauts. Ceci induit que les défauts structuraux peuvent potentiellement aussi agir comme précurseurs.

Dans cette étude, il n'est pas confirmé que les variations du désordre cristallin identifiées résultent d'une incorporation en Mg^{2+} différente (en concentration et en organisation) dans la structure de la kaolinite. Elle pourrait très bien résulter d'une variation de pression ou de température dans les autoclaves lors de la cristallisation des gels. Ceci limite l'interprétation poussée des présents résultats. La difficulté d'identifier les paramètres influençant l'accumulation des défauts d'irradiation dans la structure des kaolinites tient notamment du fait que ces derniers sont des traces. Leurs précurseurs sont donc probablement eux même ponctuels dans la structure de ces minéraux, rendant leur identification dans des minéraux naturels où synthétiques encore plus difficile.

En perspective, l'impact du désordre sur la dosimétrie des kaolinites pourrait être directement estimé en faisant une nouvelle série de synthèses, basée cette fois sur l'utilisation d'un même gel initial. En effet, Aung et al. (2014) ont pu voir que le pH pouvait grandement jouer sur la cristallinité des kaolinites formées. Ils ont déterminé que les kaolinites se formant en milieu acide étaient plus ordonnées que celles formées en milieu basique. Suivre ces protocoles et irradier les kaolinites formées pourraient donc être une poursuite décisive de cette problématique. L'étude de la clustérisation, ou non, des divalents dans la kaolinite en fonction de leur concentration dans le gel initial est aussi une bonne piste à creuser pour comprendre les mécanismes régissant cette accumulation de défauts.

Bien que notre connaissance des précurseurs des défauts de centre-A et des facteurs cristallochimiques influençant leur accumulation restent encore à être développée, les données de la littérature confirment bien que ces défauts sont stables dans les temps géologiques et peuvent être utilisés comme géochronomètres (Clozel et al., 1994 ; Allard et Muller, 1998 ;

Balan et al., 2005 ; Allard et al., 2018). L'étude des kaolinites naturelles doit donc se poursuivre pour identifier de potentiels paramètres influençant leur accumulation.

Conclusion générale et perspectives

Les précédentes études de cuirasses latéritiques et gisements d'oxydes de manganèse supergènes (Vasconcelos, 1994 ; Théveniaut et Freyssinet, 2002 ; Bonnet et al., 2014 ; Bonnet et al., 2016 ; Allard et al., 2018 ; Vasconcelos et Carmo, 2018) ont pu identifier différentes générations de minéraux secondaires au sein d'une même surface d'altération. Ces données, en plus d'étendre notre compréhension des mécanismes à l'origine de leur formation, attestent de la formation épisodique de ces surfaces lors de périodes, plus ou moins longues, propices à l'altération tropicale. Retallack (2010) et Bonnet et al. (2016) soutiennent d'ailleurs que ces dernières sont corrélées à des événements climatiques particuliers (pics de précipitations, de CO₂ dans l'atmosphère, ...). Les datations menées durant cette thèse ont permis d'étendre la chronologie aux latérites meubles et de confirmer que ces dernières possédaient un enregistrement paléoclimatique comparable à celui des surfaces d'altération tropicales indurées.

L'objectif principal de ce travail consistait à confirmer que des générations distinctes de kaolinites étaient aussi présentes au sein des profils latéritiques non-indurés et qu'elles coïncidaient avec des événements paléoclimatiques strictement régionaux et/ou globaux.

Les résultats des chapitres IV, V et VI ont pu confirmer que, malgré son incertitude, la datation RPE était à même d'identifier des générations distinctes de kaolinites dans des latérites en provenance de continents à l'histoire géodynamique très différente. On peut notamment citer que :

- L'étude des profils indiens a pu mettre à jour la présence de quatre générations dans deux latérites : une à 39 Ma, une à *ca* 9 Ma, une vers 3.5 Ma et une localisée autour des 1 Ma.

- L'étude brésilienne a fait ressortir une génération de kaolinites âgée de 6 à 3.5 Ma et une période propice au développement des latérites, pouvant être subdivisée en deux, étalée de potentiellement 2.5 Ma à l'actuel.
- L'étude de la cuirasse australienne a permis d'identifier deux générations principales de kaolinites : une à *ca* 20 et une à *ca* 10 Ma.

Ces données permettent de faire ressortir que dans les trois profils, ces générations définissent des périodes dont la durée ne dépasse pas 3 Ma. Elles peuvent ainsi être rattachées aux pics d'altération identifiés à l'aide des autres méthodes de datation (voir Rettallack, 2010). Toutefois, la statistique de la datation RPE est faible comparée à celle des autres méthodologies, il est donc plus difficile de discerner la durée précise des pics d'altération précédemment décrits. Une plus forte statistique d'âges au sein d'un même profil pourrait aussi mieux aider à discriminer les générations de kaolinites entre elles, tout particulièrement si leurs âges sont rapprochés comme dans le cas des profils brésiliens.

Toutes les générations précédemment décrites ont pu être rattachées à des phénomènes paléoclimatiques qui semblent donc bien avoir été enregistrés dans la minéralogie des latérites non indurées. On peut ainsi citer que :

- Les générations indiennes sont toutes corrélables avec des épisodes d'intensification de la mousson directement liés à l'évolution de l'orogénèse Himalayenne.
- Les kaolinites brésiliennes les plus anciennes se sont formées entre deux épisodes géodynamiques locaux : Quechua III, marquant le début de cette période d'altération poussée, et la fermeture de l'isthme de Panama, marquant le début d'une période d'aridification de cette partie du globe. Les kaolinites les plus récentes pourraient quant à elles être le résultat de l'impact des variations du climat global sur la mousson Amazonienne.
- Les deux principales générations de kaolinites Australiennes encadrent le MMCO et semblent s'être formées à une époque où le sud-est Australien subissait les effets d'un climat tropical chaud et humide.

Toutefois, aucune génération de kaolinites identifiée dans ces sols n'est directement associable (*e.g.* possède un âge identique) à un des grands pics de température décrit par Zachos et al., (2001) et Cramer et al. (2009). Ceci suggère, qu'en plus de la possibilité d'existence d'une certaine inertie entre la variation du climat global et leurs réponses sur le climat régional, ce dernier possède une influence prépondérante sur l'altération locale. Cette observation est par ailleurs confirmée par les résultats des autres méthodologies de datation qui, jusqu'à présent, ne parviennent pas à obtenir de corrélation parfaite entre l'histoire de l'altération continentale qu'elles révèlent, et l'évolution des températures océaniques enregistrées dans le registre fossile. Ces techniques ne datent d'ailleurs pas forcément les mêmes épisodes et phénomènes d'altération, comme l'a montré Vasconcelos et al. (2015). Ceci est en partie le résultat direct du fait que les minéraux datés sont issus de processus géochimiques différents (oxydes de manganèse, oxydes de fer, alunite-jarosite). Ces données renforcent bien l'idée induite par Goddérès et Brantley (2013), qui considèrent que l'évolution de l'altération locale face à un changement global est différente suivant la région d'étude. A noter que les données de l'évolution des températures océaniques, déterminées grâce à l'étude du delta O₁₈ et du delta C₁₃ des foraminifères, ont récemment été contestées (Bernard et al., 2017).

Quoi qu'il en soit, les résultats de cette thèse montrent que : les kaolinites sont issues de périodes de précipitations intenses, que plusieurs générations de kaolinites sont présentes dans un profil et que ces dernières, cas du Brésil exclu, ne sont pas réparties de manière croissante ou décroissante dans les latérites étudiées. Elles ne sont pas non plus spécifiques à des horizons particuliers.

Les générations de kaolinites identifiées sont en fait issues de phénomènes successifs de rajeunissement de ces latérites, comme le suggéraient déjà Yapp (2000), Girard et al. (2002) et Balan et al., (2005). Ce phénomène est lié à l'avancée de fronts d'altération, verticaux ou horizontaux, pouvant être larges ou limités à une seule partie d'un profil. La préservation de kaolinites anciennes au milieu de zones plus récentes semble directement héritée de l'accessibilité aux kaolinites des fluides qui génèrent le phénomène de dissolution/reprécipitation à l'origine du rajeunissement. La pétrographie et l'organisation du sol, régissant la circulation des fluides, semblent donc essentielles pour permettre la préservation de différentes générations de kaolinites au sein d'une même latérite comme le montre le schéma simplifié de la figure ii.2. Ces éléments n'ont toutefois pas été étudiés lors de cette thèse, que ce soit via des aspects structuraux (cartographie de la porosité) ou

pétrographiques (lames minces, MEB). Il pourrait toutefois être plus qu'intéressant de connaître les conditions de préservation des kaolinites anciennes dans une latérite ou au contraire les caractéristiques des zones accueillant les kaolinites les plus récentes d'un profil.

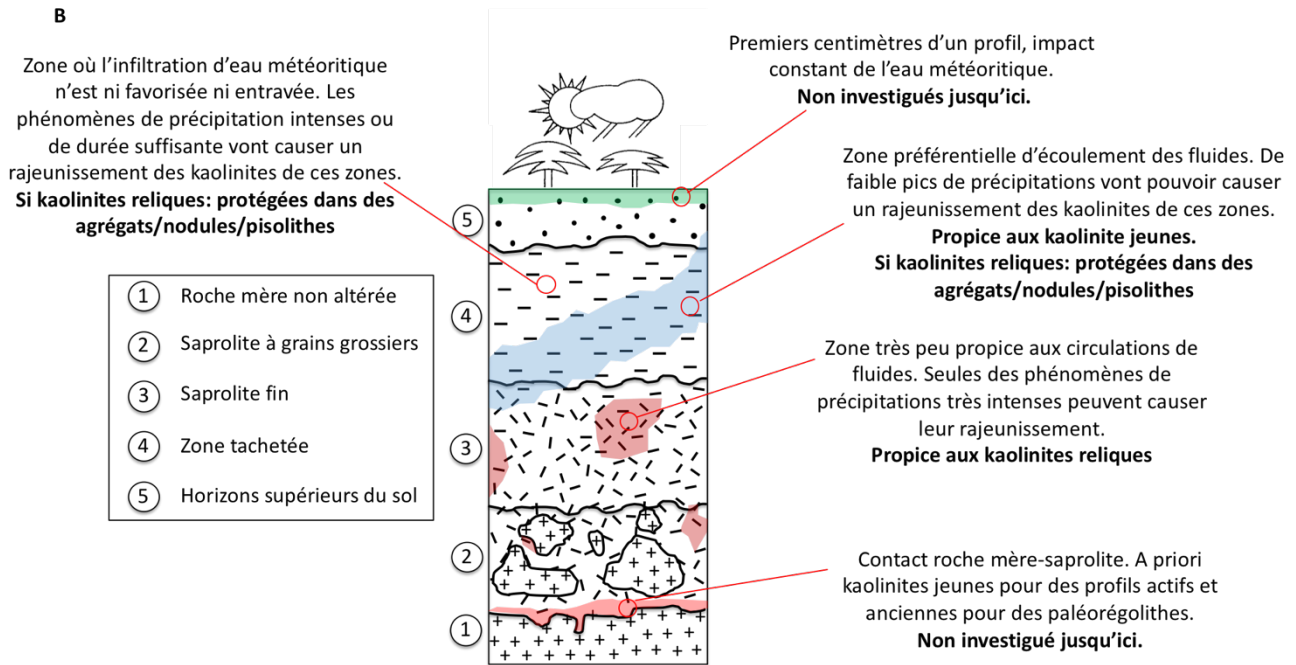


Fig. ii. 1 : Modèle simplifié résumant les causes possibles de la présence de kaolinites récentes et anciennes dans un même profil latéritique non induré.

Ces résultats confirment enfin la stabilité des kaolinites dans ces sols, qui n'est malgré tout pas négligeable. Si cette dernière semble plutôt être le résultat de l'équilibre de ces phyllosilicates avec les fluides de leurs microenvironnement (Tardy, 1993), la cinétique des réactions de dissolution peut aussi jouer sur leur préservation (Lucas, 1996). Ces données confirment par ailleurs que la datation RPE ne pourra que très rarement dater la formation initiale d'une latérite.

L'échantillonnage est donc crucial pour pouvoir obtenir l'enregistrement paléoclimatique le plus complet d'un profil latéritique. Une étude attentive des variations de porosité et de texture du sol sur le terrain devrait ainsi être menée au préalable pour définir les zones les plus à même de contenir des kaolinites reliques. A noter que celles piégées dans des nodules et ou des pisolithes, qui sont aussi présents dans les profils latéritiques non indurés, pourraient être de bonnes candidates pour obtenir des âges anciens.

La présence de différentes générations de kaolinites au sein d'un même échantillon, précédemment évoquée, est un des points d'achoppement de la méthodologie de datation RPE. En effet, un même échantillon peut très bien comporter des agrégats ayant protégé des kaolinites anciennes mais aussi des kaolinites provenant de zones plus exposées aux fluides sursaturés. Il a en outre aussi été observé dans la littérature, par microscopie infrarouge, que des mélanges de kaolinites de cristallinités différentes au sein d'un même échantillon latéritique étaient courants (Beauvais et Bertaux, 2002). Un mélange d'âges des kaolinites est donc possible. En cas de mélange de générations, la spectroscopie RPE donnerait ainsi l'âge moyen des échantillons étudiés (voir Annexes de cette partie). Il est donc nécessaire de pousser plus avant la datation des échantillons pour voir l'impact de ce phénomène, en étudiant par exemple la similarité de l'âge de différentes sous-fractions des échantillons (2-1 μm , 1-0.5 μm , 0.5-0.2 μm , 0.2 μm - inf). Des tests de dissolution pourraient par ailleurs être menés pour identifier l'influence de potentiels phénomènes de surcroissance des feuillets de kaolinite sur les âges. Des études préliminaires, non détaillées ici, ont pu être menées dans l'optique de répondre à ces questions mais n'ont pour l'instant pas produit de résultats définitifs.

Différentes questions ont par ailleurs émergé des résultats de ce travail :

- Les kaolinites datées ne dépassent pour la plupart pas le Miocène. Il serait donc intéressant de tester la stabilité de ce minéral dans les sols, pour confirmer que les âges précédents sont l'expression réelle d'un pic d'altération et non d'un biais d'échantillonnage. Pour ce faire, dater des kaolinites en provenance de paléosols préservés, très anciens, et déjà identifiés dans la littérature est une poursuite intéressante de ce travail.
- Les kaolinites datées durant cette thèse semblent pour la plupart avoir un âge supérieur à 0,5 Ma. Ceci pose la question de la justesse des domaines climatiques décrits comme favorables au développement des latérites dans certains ouvrages comme Tardy (1993) ou Tardy et Roquins (1998). La datation de minéraux secondaires à la base de la saprolite pourrait toutefois valider que ces domaines climatiques, établis à partir de la répartition actuelle des latérites, permettent bien leur développement et non uniquement leur maintien, validant ainsi l'hypothèse que leur évolution/formation ne nécessite pas des précipitations plus fortes.

- Les données de cette thèse suggèrent que si les pics de précipitations et de températures permettent bien le développement des latérites, ils sont aussi la cause du rajeunissement de leur minéralogie. Cette observation implique qu'une partie du CO₂ atmosphérique consommé par l'altération des silicates serait utilisée pour permettre la dissolution de la kaolinite. En plus de ne pas piéger ce gaz à effet de serre de manière pérenne, les kaolinites ne comportant ni Ca²⁺ ni Mg²⁺, ce phénomène pourrait potentiellement agir comme un facteur limitant pour le développement de larges volumes de latérites lors de ces périodes. Il pourrait être très intéressant de voir son impact sur les modèles prédisant l'évolution de l'altération lors des changements climatiques futurs.
- Il serait aussi intéressant de voir l'impact de la stabilité sur plusieurs millions d'années de ce large volume de kaolinites sur les autres cycles globaux, comme celui du Si par exemple.

Cette méthodologie est pour l'instant la seule capable de dater des minéraux se formant dans des latérites meubles. Toutefois, elle nécessite l'utilisation d'un grand nombre d'outils (RPE, accélérateur de particules, réacteur à neutrons, ICPMS, ...) et l'âge obtenu correspond à l'âge moyen des échantillons tout en possédant une erreur assez importante tournant aux alentours des 30% d'incertitude. Elle reste donc perfectible.

L'utilisation en routine de la méthodologie d'extrapolation des paramètres de courbe de dosimétrie devrait être améliorée ou repensée. Elle pourrait être notamment perfectionnée en normalisant les amplitudes des défauts d'irradiation mesurées avec non le poids de l'échantillon analysé en RPE mais sa teneur en kaolinite. Ceci nécessiterait l'ajout d'une routine ATG au protocole de cette méthodologie, mais permettrait de réduire de manière importante l'erreur d'extrapolation. Comprendre la nature des paramètres influant sur l'accumulation des défauts dans la structure des kaolinites permettrait aussi d'optimiser l'utilisation de cette méthodologie. La poursuite de l'étude de synthèses de kaolinites est donc essentielle pour améliorer *in fine* la statistique de la datation RPE.

Par ailleurs, l'erreur importante de cette datation et surtout celle donnée sur la paléodose est potentiellement surestimée (voir Annexes de cette partie). En effet, si la variation d'amplitude du signal RPE des défauts d'irradiation de 15% a été indéniablement observée, il semble peu probable qu'une telle variation d'amplitude, qui reste assez rare malgré tout, puisse

affecter tous les points de mesure d'une courbe de dosimétrie en suivant la même tendance de variation d'intensité. Avoir une variation de la paléodose de 30% pour un même échantillon entre deux tentatives de datation semble hautement improbable. Il serait intéressant de tenter d'irradier de manière indépendante, une dizaine de fois, un ou plusieurs échantillons pour voir de combien varie réellement, et non mathématiquement, les paléodoses obtenues. Par ailleurs, une mesure de l'erreur expérimentale des âges pourrait être confirmée en datant un groupe d'échantillons statistique de kaolinites venant de sols/sédiments/gisement hydrothermaux déjà datés.

Ce travail de thèse ouvre de nouvelles pistes de recherches, que ce soit pour améliorer notre compréhension du fonctionnement de l'altération globale, pour mieux comprendre les phénomènes favorisant l'accumulation des défauts dans la kaolinite et pour développer et améliorer la méthodologie de datation RPE, voire même pour pouvoir l'élargir à d'autres phyllosilicates ainsi qu'à d'autres contextes environnementaux.

Bibliographie

A :

- Adamiec, G., Aitken, M. (1998) Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*, **16** (2), 41-49.
- Aitken, M. (1985) Thermoluminescence Dating. Academic Press, London.
- Aleva, G.J.J. (1994) Laterites. Concepts, geology, morphology and chemistry, *Wageningen*, 1-169.
- Allard, T. (1994) La kaolinite un dosimètre des rayonnements naturels. Application au traçage de migrations anciennes de radioéléments dans la géosphère. *Thèse Université Paris VII*.
- Allard, T., Muller, J.P., Dran, J.C., Ménager, M.T. (1994) Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites: alpha dosimetry with ion beam irradiation, *Physics and chemistry of minerals*, 85-96.
- Allard, T., Muller, J.P. (1998) Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface, *Applied Geochemistry*, 13 (6), 751-765.
- Allard, T., Balan, E., Calas, G., Fourdrin, C., Morichon, E., Sorieul, S. (2012) Radiation induced defects in clay minerals: A review, *Nuclear Instruments and methods in physics research*, 112-120.
- Allard, T., Gautheron, C., Riffel, S.B., Balan, E., Soares, B.F., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Morin G., Bueno, G.T., do Nascimento, N. (2018) Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia, *Chemical Geology*, **479**, 136-150.
- Allard, T., Beaufort, D., Mathian, M., Uri, F., Brun, E., Quirt, D. (2018b) Radioactivity recorded by clay minerals in the Shea Creek area, Athabasca Basin (Canada): Implication for uranium transfers and exploration, *Journal of geochemical exploration*, **188**, 340-349.
- Almeida, M.E. (2005) Reconhecimento geológico ao longo do baixo curso do rio Curicuriari, noroeste do Estado do Amazonas, *CRPM*.
- Ambrosi, J.P., Nahon, D., Herbillon, A.J. (1986) The epigenetic replacement of kaolinite by hematite in laterites-petrographic evidence and the mechanisms involved, *Geoderma*, **37**, 283-294.
- Anderson, S.P., von Blanckenburg, F., White, A.F. (2007) Physical and Chemical Controls on the Critical Zone. *Elements*, **3**, 315-319.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E., Hall, P.L. (1974a) Electron spin resonance studies of doped synthetic Kaolinite I, *Clay Minerals*, **10**, 247-255.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E., Hall, P.L. (1974b) Electron spin resonance studies of doped synthetic Kaolinite II, *Clay Minerals*, **10**, 257-271.
- Angel, B.R., Richards, K., Jones, J.P.E. (1976) The synthesis, morphology, and general properties of kaolinites specifically doped with metallic ions, and defects generated by irradiation. *Proceedings of the International Clay conference 1975*, 297-304.
- Angel, B.R., Cuttler, A.H., Richards, K.S., Vincent, W.E.J. (1977) Synthetic Kaolinites doped with Fe²⁺ and Fe³⁺ ions. *Clays and Clay minerals*, **25**, 381-383.
- Archer, M., Hand, S.J., Godthelp, H. (1991) Riversleigh: The story of animals in ancient rainforests of Inland Australia. *Reed Books, Kew, Victoria Australia*, 264.
- Aubert, G., (1954) Les sols latéritiques, Actes et Comptes Rendus du V^e Congrès International de la Science du Sol, **1**, 103-118
- Aung, L.L., Tertre, E., Petit, S. (2015) Effect of the morphology of synthetic kaolinites on their sorption properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **443** (1), 177-186

B :

- Bachlet, D., Neilson, R.P., Hickler, T., Drapek, R.J., Lenihan, J.M., Stykes, M.T., Smith, B., Sitch, S., Thonicke, K. (2003) Simulating past and future dynamics of natural ecosystems in the United States. *Global Biogeochemical Cycles*, **17**, 1045-1053.
- Bailey, S.W. (1963) Polymorphism of the kaolin minerals. *American Mineralogist*, **48**, 1196-1209
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (1999) Structural Fe³⁺ in natural kaolinites: new insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies, *Clays and Clay Minerals*, **47** (5), 605-616.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (2000) Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite, *Clay and Clay minerals*, **48** (4), 439-445.

- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T. & Calas, G. (2005) Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **69** (9), 2193-2204.
- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T. & Calas, G. (2007) Inheritance vs. Neof ormation of kaolinite during lateritic soil formation: a case study in the middle Amazon Basin, *Clays and Clay minerals*, **55** (3), 253-259.
- Banwart, S.A., Berg, A., Beerling, D.J. (2009) Process-based modeling of silicate mineral weathering responses to increasing atmospheric CO₂ and climate change. *Global Biogeochemical cycles*, **23**, GB4013.
- Banwart, S.A., Bernasconi, S.M., Blum, W.E.H., de Souza D.M., Chabaux, F., Duffy, C., Kercheva, M., Kram, P., Lair, G., Lundin, L., Menon, M., Nikolaidis, N., Novak, M., Panagos, P., Ragnardsdottir, K.V., Robinson, D., Rousseva, S., de Ruyter, P., van Gaans, P., Weng, L., White, T., Zhang, B. (2017) Soil Functions in Earth's Critical Zone: Key Results and Conclusions. *Advances in Agronomy*, **142**, 119-142
- Bardossy, G., Aleva, G.J.J. (1990) Lateritic bauxites. *Dev. Econ. Geol.*, **27**, 624.
- Bartoli, G., Sarnthein, M., Weinelt, M., Erlenkeuser, H., Garbe-Schönberg, D., Lea, D.W. (2005) Final closure of Panama and the onset of northern hemisphere glaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, **237**, 33-44.
- Beauvais, A., Tardy, Y. (1991) Formation et dégradation des cuirasses ferrugineuses sous climat tropical humide, à la lisière de la forêt équatoriale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Séries II* **13**, 1539-1545.
- Beauvais, A., Bertaux, J. (2002) In situ characterization and differentiation of kaolinites in lateritic weathering profiles using infrared microspectroscopy. *Clay and Clay minerals*, **50** (3), 314-330.
- Beauvais, A., Ruffet, G., Hénocque, O., Colin, F. (2008) Chemical and physical erosion rhythms of the West African Cenozoic morphogenesis: The Ar-39(40) Ar dating of supergene K-Mn oxides. *Journal of Geophysical Research*, **118** (4), 04007.
- Benke, R.R., Kearfott, K.J. (2000) Accounting for ²²²Rn loss during oven drying for the immediate laboratory gamma-ray spectroscopy of collected soil samples. *Applied Radiation and Isotopes*, **52**, 271-287.
- Bentabol, M., Huertas, F.J., Linares, J. (2006) Hydrothermal Synthesis of Mg-rich and Mg-Ni-rich kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **54** (6), 667-677.
- Berner, R.A. (1992) Palaeo-CO₂ and climate. *Nature*, **358**, 114.
- Billups, K., Ravelo, A.C., Zachos, J.C., Norris, R.D. (1999) Link between oceanic heat transport, thermohaline circulation and the Intertropical Convergence Zone in the early Pliocene Atlantic. *Geology*, **27**, 319-322.
- Bird, M.I., Longstaffe, F.J., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I., Kishida, A. (1993) An oxygen-isotope study of weathering in the Eastern Amazon basin, Brazil. *Climate Change in continental Isotopic Records. Geophysical Monograph*, **78**, 295-307.
- Bish, D., L. (1993) Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1,5K, *Clays and Clay Minerals*, **41** (6), 738-744.
- Bohaty, S.M., Zachos, J.C., Florindo, F., Delaney, M.L. (2009) Coupled greenhouse warming and deep-sea acidification in the Middle Eocene. *Paleocoenography*, **24** (2), PA 2207
- Bonnet, N.J., Beauvais, A., Arnaud, N., Chardon, D., Jayananda, M. (2014) First ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of intense Late Palaeogene lateritic weathering in Peninsular India. *Earth and Planetary Science Letter*, **386**, 126-137.
- Bonnet, N.J., Beauvais, A., Arnaud, N., Chardon, D., Jayananda, M. (2016), Cenozoic lateritic weathering and erosion history of Peninsular India from 40Ar/39Ar dating of supergene K-Mn oxides, *Chemical Geology*, in press.
- Bonnet, N.J. (2016), Dynamique long-terme d'une marge continentale divergente (Les ghâts Occidentaux de l'Inde péninsulaire): Contraintes géochronologiques 40Ar-39Ar des paléosurfaces latéritiques, *Thèse université d'Aix-Marseille*.
- Bookhagen, B., Strecker, M.R. (2010). Modern Andean rainfall variation during ENSO cycles and its impact on the Amazon drainage basin. *Amazonia, Landscape and Species Evolution: A look into the Past.*, **1 st edition**. Edited by C. Hoorn and F.P. Wesselingh, Chapter thirteen.
- Bookhagen, B., Strecker, M.R. (2008). Orographic barriers, high resolution TRMM rainfall, and relief variations along the eastern Andes. *Geophys. Res. Lett.*, **33**
- Bourgeon, R.P. (1989) Reconnaissance soil map of forest area. Western Karnataka and Goa. *Institut Français de Pondichéry*.
- Bourman, R.P. (1993) Perennial problems in the study of laterite : A review, *Australian Journal of Earth Sciences*, **40**, 387-401.
- Bourman, R.P., Ollier, C.D. (2002) A critique of the Schellmann definition and classification of laterites, *Catena*, **47** (2), 117-131.
- Bosoon, R.E., Abels, H.A., Hoorn, C., Van den Berg, B.C.J., Gui, Z., Dupont-Nivet, G. (2014) Aridification in continental Asia after the Middle Eocene Climatic Optimum (MECO). *Earth and Planetary Science Letter*, **389**, 34-42

- Braun, J.J., Descloitres, M., Riotte, J., Fleury, S., Barbiéro, L., Boeglin, J.-L., Violette, A., Lacarce, E., Ruiz, L., Sekhar, M., Mohan Kumar, M.S., Subramanian, S. & Dupré, B. (2009) Regolith mass balance inferred from combined mineralogical, geochemical and geophysical studies: Mule Hole gneissic watershed, South India. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 935–961.
- Braun, J.J., Marechal, J.C., Riotte, J., Boeglin, J.L., Bedimo Bedimo, J.P., Ngoupayou, J.R.N., Nyeck, B., Robain, H., Sekhar, M., Audry, S., Viers, J. (2012) Elemental weathering fluxes and saprolite production rate in Central African lateritic terrain (Nsimi, South Cameroon), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **99**, 243-270
- Brantley, S.L., Goldhaber, M.B., Ragnarsdottir, K.V., (2007) Crossing disciplines and scales to understand the critical zone, *Elements*, **3**, 307-314.
- Brantley, S.L., Lebedeva, M (2011) Learning to read the chemistry of regolith to understand the critical Zone, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **39**, 387-416.
- Brimhall, G. H., Dietrich, W.E. (1987), Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51 (3)**, 567-587.
- Brimhall, G. H., C. J. Lewis, C. Ford, J. Bratt, G. Taylor, and O. Warin (1991), Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion and eolian influx in laterization, *Geoderma*, **51**, 51-91.
- Brindley, G.W., Brown, G. (1980) Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification, *Mineralogical society*.
- Bruno, R.D., da Rocha, H.R., de Freitas, H.C., Goulden, M.L., Miller, S. (2006) Soil moisture dynamics in an eastern Amazonian tropical forest. *Hydrological Processes*, **20**, 2477-2489.

C :

- Calas, G. (1986) Méthodes d'étude spectroscopiques des minéraux. *Société Française de Minéralogie et Cristallographie*
- Calas, G. (1988) Electron Paramagnetic Resonance. *Rev. Mineral*, **18**, 513-571.
- Campbell, K.E. Jr.; Frailey, C.D.; Romero-Pittman, L. (2006) The Pan-Amazonian Ucayali Peneplain, late Neogene sedimentation in Amazonia, and the birth of the modern Amazon River system. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **239**, 166-219.
- Chabaux, F., Dequincey, O., Lévêque, J.J., Leprun, J.C., Clauer, N., Riotte, J., Paquet, H. (2003a) Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina-Faso), *C.R. Geoscience*, **335**, 1219-1231
- Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O. (2003b) U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **52 (1)**, 533-576
- Chabaux, F., Ma, L., Stille, P., Pelt, E., Granet, M., Lemarchand, D., Di Chiara Roupert, R., Brantley, S.L. (2011) Determination of chemical weathering rates from U series nuclides in soils and weathering profiles: Principles, applications and limitations. *Applied Geochemistry*, **26**, 20-23.
- Chadwick, O.A., Chorover, J. (2001) The chemistry of pedogenic thresholds. *Geoderma*, **100**, 321-353.
- Chardon, D., Jayananda, M., Chetty, T.R., Peucat, J.J. (2008) Precambrian continental strain and shear zone patterns: South Indian case. *Journal of Geophysical research*, **113 (B8)**, 1-16.
- Chassé, M. (2017), Geochemical and Crystal-Chemical Processes of Scandium Enrichment from the Mantle to Lateritic Contexts- contribution to the understanding of the processes of critical metals enrichments, *PhD thesis*.
- Chatterjee, S., Goswami, A., Scotese, C.R. (2013) The longest voyage : Tectonic, magmatic, and paleoclimatic evolution of the Indian plate during its northward flight from Gondwana to Asia. *Gondwana Research*, **23**, 238-267.
- Chauvel, A., Pedro, G. (1978) Genèse de sols beiges (ferrugineux tropicaux lessivés) par transformation des sols rouges (ferrallitiques) de Casamance (Sénégal) modalité de leur propagation. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, **16 (3)**, 231-249.
- Chorover, J., Kretschmar, R., Gardcia-Pichel, F., Sparks, D.L. (2007) Soil Biogeochemical Processes within the Critical Zone. *Elements*, **3**, 321-326.
- Clozel, B., Allard, T., Muller, J.P. (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works. *Clay and Clay Minerals*, **42 (6)**, 657-666.

- Clift, P.D., Hodges, K.V., Heslop, D., Hannigan, R., Van Long, H., Calves, G. (2008) Correlation of Himalayan exhumation rates and Asian monsoon intensity. *Nature Geoscience*, **1** (december 2008), 875-880
- Corbett, W.J., Burson, J.H., Young, R.A. (1963) Gamma-irradiation of kaolinite. *Clays and Clay minerals proceeding of the Tenth International conference on Clays and Clay Minerals*, 344-355
- Cornu, S., Lucas, Y., Ambrosi, J.P., Desjardins, T. (1998) Transfer of dissolved Al, Fe and Si in two Amazonian forest environments in Brazil. *European Journal of Soil Science*, **49** (3), 377-384
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.P., Luizao, F., Rouiller, J. (1999) Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, Central Amazonia. *Geoderma*, **91**, 281-295.
- Cornu, S., Montagne, D., Vasconcelos, P. M. (2009). Dating constituent formation in soils to determine rates of soil processes: A review. *Geoderma* 153, 293-303
- Cuttler, H. (1980) The behaviour of synthetic ⁵⁷Fe-Doped Kaolin: Mössbauer and Electron paramagnetic Resonance studies. *Clay Minerals*, **15**, 429-444.
- Cramer, B.S., Toggweiler, J.R., Wright, J.D., Katz, M.E., Miller, K.G. (2009) Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. *Paleoceanography*, **24**, 4216
- Crutzen, P.J. (2006) The “Anthropocene”. *Earth System Science in the Anthropocene*, 13-18

D :

- Dall’agnol R., Macambira M.J.B. (1992) Titanita-biotita granitos do Baixo Rio Uaupés, Provincia Rio Negro, Amazonas. Parte I: Geologia petrografia e geocronologia. *Rev. Bras. Geoc*, **22**, 3-14.
- Delucia, M.S., Guenther, W.R., Marshak, S., Thomson, S.N., Ault, A.K. (2018) Thermochronology links denudation of the Great Unconformity surface to the supercontinent cycle and snowball Earth. *Geology*, **46** (2), 167-170.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liewig, N., Leprun, J.C. (2002) Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and ²³⁸U-²²³U-²³⁰Th disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66** (7), 1197-1210.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J.C., Paquet, H., Clauer, N., Larque, P. (2006) Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: Inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. *European Journal of Soil Science*, **57**, 816-830
- Dixon, J.L., Von Blanckenburg, F. (2012) Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering, *Comptes Rendus Geoscience*, **344** (11-12), 597-609
- Do Nascimento, N.R., Bueno, G.T., Fritsch, E., Herbillon, A.J., Allard, T., Melfi, A.J., Astolfo, R., Boucher, H., Li, Y. (2004) Podzolisation as a deferralization process. A study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Paleozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. *Eur. J. Soil Sci.*, **55**, 523-538.
- Dosseto, A. (2015) Chemical Weathering (U-series). *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*, Netherland: Springer, 1-28
- Dubroeuq, D. Volkoff, B. (1988) Evolution des couvertures pédologiques sableuses à podzols géants d’Amazonie, basin du haut Rio Negro. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, **24** (3), 191-214
- Dubroeuq, D. Volkoff, B. (1998) From oxisols to Spodosols and Histosols: evolution of the soil mantles in the Rio Negro basin (Amazonia). *Catena*, **32**, 245-280
- Duval, M., (2012) Dose response curve of the ESR signal of the Aluminium center in quartz grains extracted from sediment. *Ancient TL*, **30**, 41-49.

E :

- Evans, D., Badger, M.P.S., Foster, G.L., Henahan, M.J., Lear, C.H., Zachos, J.C. (2018) No substantial long-term bias in the Cenozoic benthic foraminifera oxygen-isotope record. *Nature communications*, **9**, 2875.
- Eggleton, R.A., The regolith glossary: Surficial geology, soils and landscapes, *CSIRO*.

F :

- FAO Unesco (1998) Soil Map of the world
- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates. *The infrared spectra of minerals*, The mineralogical society, **4**, 331-363

- Fermor, L.L. (1911) What is laterite ? *Geol. Mag.*, **5**, 454-566.
- Fialips, C.I., Petit, S., Decarreau, A., Beaufort, D. (2000) Influence of synthesis pH on Kaolinite « cristallinité » and surface properties. *Clay and Clay Minerals*, **48** (2), 173-184.
- Fritsch, E., Herbillon, A.J., Jeanroy, E., Pillon, P., Barres, O. (1989) Variations minéralogiques et structurales accompagnant le passage « sols rouges – sols jaunes » dans un bassin versant caractéristique de la zone de contact forêt-savane de l’Afrique occidentale (Booro-Borotou, Côte d’Ivoire). *Sci. Geol. Bull.*, **42** (2), 65–89.
- Fritsch, E., Montes-Lauar, C.R., Boulet, R., Melfi, A.J., Balan, E., Magat, P. (2002) Lateritic and redoximorphic features in fractured soils and sediments of the Manaus plateaus, Brazil. *Eur. J. Soil Sci.*, **53**, 203–218.
- Fritsch, E., Morin, G., Bedidi, A., Bonnin, D., Balan, E., Caquineau, S. & Calas, G. (2005) Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). *European Journal of Soil Science*, **56**, 575–588.
- Fritsch, E., Balan, E., Régina Do Nascimento, N., Allard, T., Bardy, M., Bueno, G., Derenne, S., Melfi, A.J. & Calas, G. (2011) Deciphering the weathering processes using environmental mineralogy and geochemistry: Towards an integrated model of laterite and podzol genesis in the Upper Amazon Basin. *Comptes Rendus Geoscience*, **343**, 188–198.
- Furian, S., Barbiero, L., Boulet, R., Curmi, P., Grimaldi, M., Grimaldi, C. (2001) Distribution and Dynamic of Gibbsite and Kaolinite in an Oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. *Geoderma*, **106**, 83-100.

G :

- 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** (1-4), 3-30.
- Gaite, J.M., Ermakoff, P., Allard, T., Muller, J.P. (1997) Paramagnetic Fe³⁺ : A sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clay and clay minerals*, **45**, 496-505.
- Gaite, J.M., Mosser, C. (1993) Experimental and modeled electron paramagnetic resonance spectra of Cr³⁺ in kaolinite. *J. Phys. Condens. Matt.*, **4**, 4929-4934.
- Garzzone, C.N., Hoke, G.D., Libarkin, J.C., Withers, S., MacFadden, B., Eiler, J., Ghosh, P., Mulch, A. (2008) Rise of the Andes. *Science*, **320**, 1304.
- Gallagher, S.J., Greenwood, D.R., Taylor, D., Smith, A.J., Wallace, M.W., Holdgate, G.R. (2003) The Pliocene climatic and environmental evolution of southeastern Australia: evidence from the marine and terrestrial realm, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **193**, 349-382.
- Gehring, A.U., Fry, I.V., Luster, J. Sposito, G. (1993), The chemical form of Vanadium (IV) in Kaolinite. *Clay Minerals*, **41** (6), 662-667.
- Giese, R.F. (1973) Interlayer Bonding in kaolinite dickite and nacrite. *Clays and Clay Minerals*, **21**, 145-149.
- Giese, R.F. (1982) Theoretical studies of the kaolin minerals : Electrostatic calculations. *Bull. Mineral.*, **105**, 417-424.
- Giral-Kacmarčík, S., Savin, S.M., Nahon, D.B., Girard, J.-P., Lucas, Y. & Abel, L.J. (1998) Oxygen isotope geochemistry of kaolinite in laterite-forming processes, Manaus, Amazonas, Brazil. *Geochimica et cosmochimica acta*, **62**, 1865–1879.
- Girard, J.-P., Freyssinet, P. & Chazot, G. (2000) Unraveling climatic changes from intraprofile variation in oxygen and hydrogen isotopic composition of goethite and kaolinite in laterites: an integrated study from Yaou, French Guiana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 409–426.
- Girard, J.-P., Freyssinet, P. & Morillon, A.-C. (2002) Oxygen isotope study of Cayenne duricrust paleosurfaces: implications for past climate and laterization processes over French Guiana. *Chemical Geology*, **191**, 329–343.
- Goddéris, Y., Brantley, S.L. (2013) Earthcasting the future Critical Zone. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 1:000019
- Goldschmidt, V.M. (1945) Goldschmidt diagram.
- Goodman, B.A., Wraith, N., Deng, W. (2016) EPR spectra of a new radiation-induced paramagnetic centre in kaolins. *Clay Minerals*, **51** (5), 707-714
- Gourlan, A.T., Meynadier, L., Allègre, C.J. (2008) Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma: Neodymium isotope evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, **267**, 353-364
- Greenwood, D.R., (1996) Eocene Monsoon forests in central Australia, *Australian system Botany*, **9**, 95-112.
- Greenwood, D.R., Herold, N., Huber, M., Müller, R.D., Seton, M. (2012) Early to middle Miocene monsoon climate in Australia: Reply, *Geology*, **40** (6), e274.
- Gregory-Wodzicki, K.M. (2013) Uplift history of the Central and Northern Andes: A review. *GSA bulletin*, **112** (7), 1091-1105

- Griscom, D.L. (1987) Silica Glass. *MSR Bull*, 20-23.
- Guillocheau, F., Simon, B., Baby, G., Bessin, P., Robin, C., Dauteuil, O. (2018) Planation surfaces as a record of mantle dynamics: The case example of Africa, *Gondwana Research*, **53**, 82-98
- Gunnell, Y., (1997) Relief and Climate in South Asia : the influence of the Western Ghats on the current climate pattern of Peninsular India, *International Journal of Climatology*, **17**, 1169-1182.
- Gunnell, Y., Bourgeon, G. (1997) Soil and climatic geomorphology on the Karnataka plateau, peninsular India, *Catena*, **29**, 239-262.
- Gunnell, Y., Fleitout, L. (1998) Shoulder uplift of the Western Ghats passive margin, India : a denudational model, *Earth Surface Processes and Landforms*, **23 (5)**, 391-404.

H :

- Hall, P.L. (1980) The application of electronic paramagnetic resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*, **15**, 321-335.
- Hamilton, D.L., Henderson, C.M.B (1987) The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineral Magazine*.
- Haug, G.H., Tiedemann, R., Zahn, R., Christina Ravelo, A. (2001) Role of Panama uplift on oceanic freshwater balance. *Geology*, **29 (3)**, 207-210.
- Harris, S.E., Mix, A.C. (1999) Pleistocene Precipitation Balance in the Amazon Basin Recorded in Deep Sea Sediments. *Quaternary Research*, **51**, 14-36.
- Helgren, D.M., Butzer, K.W. (1977) Paleosols of the Southern Cape coast, South Africa: Implications for laterite definition, genesis and age. *Geographical Review*, **67 (4)**, 430-445
- Hennig, G.J., Grün, R. (1983) ESR dating in quaternary geology. *Quaternary Science Review*, **2**, 157-238.
- Herbillon, A.J., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L., Derouane, E.G. (1976) Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. *Clay Minerals*, **11**, 201.
- Herold, N., Huber, M., Greenwood, D.R., Müller, R.D., and Seton, M. (2011) Early to middle Miocene monsoon climate in Australia: *Geology*, **39**, 3-6.
- Himmelberg, G.R., Loney, R.A. (1995) Characteristics and Petrogenesis of Alaskan-Type Ultramafic-Mafic Intrusions, Southeastern Alaska. *Technical report, U.S. Geological Survey*, Denver, Co, USA.
- Hoffman, P.F., Schrag, D.P. (2002) The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova*, **14 (3)**, 129-155.
- Hoorn, C., Wesselingh, F.P., ter Steege, H., Bermudez, M.A., Mora, A., Sevink, J., Sanmartin, I., Sanchez-Meseguer, A., Anderson, C.L., Figueiredo, J.P., Jaramillo, C., Riff, D., Negri, F.R., Hooghiemstra, H., Lundberg, J., Stadler, T., Särkinen, T., Antonelli, A. (2010) Amazonia Through Time: Andean Uplift, Climate Change, Landscape Evolution and Biodiversity. *Science*, **330**, 927.
- Hovan, S. (1995) Late Cenozoic atmospheric circulation intensity and climate history recorded in eolian deposits in the eastern equatorial Pacific. *Proceeding of Ocean Drilling Program*, **138**, 615-625.
- Hubert, M., Goldner, A. (2012) Eocene monsoon. *J. Asian Earth Sci.*, **44**, 3-23

I :

- Ikeya, M. (1993) New Applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy. *World Scientific Publishin Co. Pte. Ltd.*, Singapore.
- Insel, N., Poulsen, C.J., Ehlers, T.A. (2009) Influence of the Andes Mountains on South American moisture transport, convection and precipitation. *Clim. Dyn.*, **35 (7-8)**, 1477-1492.
- Ishida, D.A., Montes, C.R., Lucas, Y., Pereira, O.J.R., Merdy, P., Melfi, A.J. (2014) Genetic relationships between ferralsols, podzols and white kaolin in Amazonia. *European Journal of Soil Science*, **65**, 706-717.

J :

- Jayalakshmi, K., Nair, K.M., Kumai, H., Santosh, M. (2004) Late Pleistocene-Holocene Paleoclimatic History of the Southern Kerala Basin, Southwest India. *Gondwana Research*, **7 (2)**, 585-594.

K :

- Kale, V.S., Shejwalkar, N. (2008) Uplift along the western margin of the Deccan Basalt Province: Is there any geomorphometric evidence? *Journal of Earth System Science*, **117** (6), 959-971
- Kale, V.S. (2010) The Western Ghat : The great escarpment of India, *Geomorphological Landscapes of the World*, 257-264.
- Karas, C., Nürnberg, D., Bahr, A., Groeneveld, J., Herrle, J.O., Tiedemann, R., deMenocal, P. (2017). Pliocene oceanic seaways and global climate. *Sci. Rep.*, **7**, 39842
- Kellog, C.E. (1949), Preliminary suggestions for the classification and nomenclature of great soil group in tropical and equatorial regions, *Comm. Bur. Soil sci. Techn. Commun.*, **46**, 76-85.
- Kemp, E.M. (1976) Early Tertiary pollen from Napperby, central Australia, *BMR Journal of Australian Geology and Geophysics*, **1**, 109–114.
- Kershaw, A.P. (1997) A Bioclimatic Analysis of Early to Middle Miocene Brown Coal Floras, Latrobe Valley, South-eastern Australia. *Australian Journal of Botany*, **45**, 373-387.
- King, L.C. (1956) Geomorfologia do Brazil Oriental. *Rev. Bras. Geografia*. **18** (2), 146-265
- Kleeman, J.D., Lovering, J.F. (1967) Uranium distribution in rocks by fission-track registration in lexan plastic, *Science*, **156** (3774), 512-513.
- Knorr, G., Lohmann, G. (2014) Climate warming during Antarctic ice sheet expansion at the Middle Miocene transition. *Nature geoscience*, **7**, 376-381.
- Kulmar, A. (1986) Palaeolatitudes and the age of Indian laterites, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **53** (2-3), 231-237.

L :

- Langmuir D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 6A, 547-569.
- Langmuir D. & Herman J.S. (1980) The mobility of thorium in natural waters at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 11, 1753-1766.
- Lear, C.H., Rosenthal, Y., Wright, J.D. (2003) The closing of a seaway: Ocean water masses and global climate change. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **210**, 425-436.
- Leonardi, F.A.; Ladeira, F.S.B. (2011) Santos, M. Paleosurfaces and Bauxite Profiles in the Poços de Caldas Plateau, São Paulo/Minas Gerais, Brazil. *Geociências*, **30** (2), 147-160.
- Li, J.W., Vasconcelos, P. (2002) Cenozoic continental weathering and its implications for the paleoclimate : evidence from ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of supergene K-Mn oxides in Mt Tabor, central Queensland, Australia. *Earth and planetary science Letters*, **200**, 223-239.
- Licht, A., Van Capelle, M., Abels, H.A., Ladant, J.B., Trabuchi-Alexandre, J., France-Lanord, C., Donnadiou, Y. (2014) Asian monsoons in a late Eocene greenhouse world. *Nature*, **513**, 501-506
- Licht, A., Boura, A., De Franceschi, D., Utescher, T., Sein, C., Jaeger, J.J. (2015) Late middle Eocene fossil wood of Myanmar: implications for the landscape and the climate of the Eocene Bengal Bay. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **216**, 44-54
- Liétard, O. (1977) Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. *Thèse Doc. Sci. Phys.*, Nancy.
- Lucas, Y., Chauvel, A., Ambrosi, J.P. (1986), Processes of aluminium and iron accumulation in Latosols developed on quartz rich sediments from Central Amazonia (Manaus, Brazil), *Geochemistry and mineral formation in the earth surface*, 289-299.
- Lucas, Y., Boulet, R. et Veillon, L. 1987. Systèmes sols ferrallitiques - podzols en région amazonienne. *Podzols et Podzolisation*, Righi, D. et Chauvel, A., éd. INRA, Paris, 53-65.
- Lucas, Y. (1989) Systèmes pédologiques en Amazonie brésilienne. Equilibres, déséquilibres et transformations, Thèse N°211, Université de Poitiers.
- Lucas, Y., Nahon, D., Cornu, S., Eyrolle, F. (1996) Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences*, **322**, 1-16.
- Lucas, Y., Montes, C.R., Mounier, S., Loustau Cazalet, M., Ishida, D., Achard, R., Garnier, C., Coulomb, B., Melfi, A.J. (2012) Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsols soil system with white kaolin. *Biogeosciences*, **9**, 3705-3720.
- Lunt, D., Valdes, P.J., Haywood, A., Rutt, I.C. (2008) Closure of the Panama Seaway during the Pliocene: Implications for climate and Northern Hemisphere glaciation. *Clim. Dyn.*, **30**, 1-18

M :

- Macphail, M. (2007) Australian paleoclimates cretaceous to tertiary : A review of palaeobotanical and related evidence to the year 2000. *CRC LEME Open File Report*, **151**.
- Maignien, R. (1961) Le passage des sols ferrugineux aux sols ferrallitiques dans les régions sud-ouest du Sénégal (République du Sénégal). *Sols africains*, **6 (2 et 3)**, 113-228
- Maignien, R. (1966) Review of research on laterites. *Natural resources research*, **4**, 17-45, 54-57, 58-76.
- Mandal, S.K., Lupker, M., Burg, J.P., Valla, P.G., Haghypour, N., Christl, M. (2015) Spatial variability of 10Be-derived erosion rates across the southern Peninsular Indianescarpment : A key to landscape evolution across passive margins, *Earth and planetary science letters*, **425**, 154-167.
- Manceau, A., Calas, G. (1985) Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. *American Mineralogist*, **70**, 549-558.
- Manceau, A., Calas, G. (1986) Nickel-Bearing clay minerals: II. Intracrystalline distribution of Nickel: an X-ray absorption study. *Clay Minerals*, **18**, 341-360.
- Manceau, A. (1990) Distribution of cations among the octahedra of phyllosilicates: insight from EXAFS. *Canadian Mineralogist*, **28**, 321-328.
- Martin, H.A. (1990) Tertiary climate and phytogeography in southeastern Australia. *Review of Paleobotany and Palynology*, **65**, 47-55.
- Martin, H.A. (2006) Cenozoic climatic change and the development of the arid vegetation in Australia. *Journal of the arid environment*, **66**, 533-563.
- Mathian, M., Aufort, J., Braun, J.J., Riotte, J., Selo, M., Balan, E., Fritsch, E., Bhattacharya, S., Allard, T. (2018) Kaolinite dating from Western Ghats (India), evidence for regional Tertiary weathering pulses. *Accepted in Gondwana Research*
- Mathieu, D., Bernat, M., Nahon, D. (1995) Short-lived U and Th isotope distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitinga river basin, Amazonia, Brazil): Application to assessment of weathering rate, *Earth and planetary science letters*, **136**, 703-714.
- McFarlane, M.J. (1976) Laterites and Landscape, *London Academic Press*, 1-164.
- McLaren, S., Wallace, M.W., Gallagher, S.J., Wagstaff, B.E., Tosolini, A.M.P. (2014) The development of a climate- an arid continent with wet fringes. *Prins., H&Gordon, I. eds, Invasion Biology and Ecosystem Theory, Cambridge University Press*, **256-280**.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay minerals*, **7**, 317-327.
- Meunier, A., Caner, L., Hubert, F., El Albania, A. and Prêt, D.(2013) The weathering intensity scale (WIS): an alternative approach of the chemical index of alteration (CIA). *American Journal of Science*, **313**, 113-143.
- Metsdagh, M.M., Vielvoye, L., Herbillon, A.J. (1980) Iron in Kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals*, **15**, 1.
- Metzger, C.A., Retallack, G.J. (2010) Paleosol record of Neogene climate change in the Australian outback. *Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia*, **57 (7)**, 871-885.
- Miller, H.B.D., Vasconcelos, P.M., Eiler, J.M., Farley, K.A. (2017) A Cenozoic terrestrial paleoclimate record from He dating and stable isotope geochemistry of goethites from Western Australia. *Geology*, **45 (10)**, 895-898.
- Millot, G. (1964) Géologie des argües, *Masson*, 499.
- Molnar, P., England, P., Martinod, J. (1993) Mantle dynamics, uplift of the tibetan plateau, and the Indian monsoon. *Review of Geophysics*, **31 (4)**, 357-396.
- Monteiro, H.S., Vasconcelos, P.M., Farley, K.A., Spier, C.A., Mello, C.L. (2014) (U-Th)/He geochronology of goethite and the origin and evolution of cangas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **131**, 267-289.
- Monteiro, H.S., Vasconcelos, P.M., Farley, K.A., Lopes, C.A.M. (2018) Age and evolution of diachronous erosion surfaces in the Amazon: Combining (U-Th)/He and cosmogenic ³He records, *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Montes, C., Cardona, A., Jaramillo, C., Pardo, A., Silva, J.C., Valencia, V., Ayala, C., Pérez-Angel, L.C., Rofriguez-Parra, L.A., Ramirez, V., Nino, H. (2015) Middle Miocene closure of the Central American Seaway. *Science*, **348**, 226-229.
- Mora, A., Baby, P., Roddaz, M., Parra, M., Brusset, S., Hermoza, W., Espurt, N. (2010) Tectonic history of the Andes and Sub-Andean zones: implications for the development of the Amazon drainage basin. *Amazonia, Landscape and Species Evolution: A look into the Past.*, **1 st edition**. Edited by C. Hoorn and F.P. Wesselingh, Chapter four.
- Morris, R.C., Ramanaidou, E.R. (2007) Genesis of the channel iron deposits (CID) of the Pilbara region, Western Australia. *Australian Journal of Earth Science*, **54 (5)**, 733-756.
- Moss, R.H., Edmonds, J.A., Hibbard, K.A., Manning, M.R., Rose, S.K., van Vuuren, D.P., Carter, T.R., Emori, S., Kainuma, M., Kram, T., Meehl, G.A., Mitchell, J.F.B, Nakicenovic, N., Riahi, K., Smith, S.J., Stouffer,

- R.J., Thomson, A.M., Weyant, J.P., Wilbanks, T.J. (2010) The next generation of scenarios for climate change research and assessment. *Nature*, **463**, 747-756.
- Mosser, C., Boudeulle, M., Weber, F., Pacquet, A. (1996) Ferriferous and vanadiferous kaolinites from the hydrothermal alteration halo of the Cigar Lake uranium deposit (Canada). *Clay Minerals*, **32**, 291-299.
- Muller, J.P., Ildefonse, P., Calas, G. (1990) Paramagnetic defect centers in hydrothermal kaolinite from an altered tuff in the Nopal Uranium Deposit, Chihuahua, Mexico. *Clays and Clay Minerals*, **38 (6)**, 600-608.
- Muller, J.P., Calas, G. (1993) Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites. *Kaolin Genesis and Utilization*, HH. Murray, W. Bundy and C. Harvey, eds, The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, 261-289.
- Muller J.-P., Manceau A., Calas G., Allard T., Ildefonse Ph., and Hazemann J.-L. (1995) Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low-temperature systems. *Am. J. Sci.* **295**, 115-155.
- Muller J.-P., Besson, G., Manceau, A., Drits, V.A. (1997) Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux. *Physics and Chemistry of Minerals*. **24 (3)**, 159-166.

N :

- Nahon, D. and Colin, F. (1982) Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. *American Journal of Science*, **282**, 1232-1243.
- Nahon, D. (1991) Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. *Wiley-Interscience Publication*, 97-134.
- Nahon, D., Tardy, Y. (1992) The ferruginous laterites. *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains*, **4**, 41-58.
- Nahon, D. (2003) Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *Comptes Rendus Geoscience*, **335**, 1109-1119.
- Naqvi, S.M., Rogers, J.W. (1987) Precambrian geology of India, *Clarendon Press. Oxford University Press*
- Neder, R.B., Burghammer, M., Grasl, T.H., Schultz, H., Bram, A., Fiedler, S. (1999) Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data. *Clays and Clay minerals*, **47 (4)**, 487-494.
- Nesbit, H.W., Young, G.M. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites, *Nature*, **299**, 715-717.

O :

- Oczkowski, H.L., Prezegietka, K.R., Lankauf, K.R., Szmada, J.B. (2000) Gamma spectrometry in thermoluminescence dating. *Geochronometria*, **18**, 57-62
- Oh, N.H., Richter, D.D. (2005) Elemental translocation and loss from three highly weathered soil-bedrock profiles in the southeastern United States, *Geoderma*, 126, 5-25
- Ollier, C.D., Galloway, R.W. (1990) The laterite profile ferricrete and unconformity, *Catena*, **17**, 97-109.
- Ollier, C.D., Pain, C. (1996) Regolith, Soils and Landforms, *John Wiley*
- Osmond, J.K., Ivanovich, M. (1992) Uranium-series mobilization and surface hydrology. *Uranium-Series Disequilibrium*, Oxford : Clarendon Press, 259-289

P :

- Pan, Y., Nilges, M.J., Mashkovtsev, R.I. (2009), Radiation-induced defects in quartz: a multifrequency EPR study and DFT modelling of new peroxy radicals. *Mineralogical Magazine*, **73 (4)**, 519-535.
- Petit, S., Decarreau, A. (1990) Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals*, **25**, 181-196.
- Plötze, M., Kahr, G., Hermanns Stengele, R. (2003) Alteration of clay minerals-gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science*, **23 (1-4)**, 195-202.
- Potts, P.J., Webb, P.C., Watson, J.S. (1984) Energy dispersive X-rays Fluorescence Analysis fo Silicate rocks for major and trace elements. *X-rays spectrometry*, **13**, 2-15.

- Premović P.I., Ilić B.S. & Djordjević D.M. (2011) A new method for determining the concentration of vanadyl ions in clays. *Geol.Carpatica*, **62**, 181-186.
- Prescot, J.A., Pendleton, R.L. (1952), Laterite and lateritic soils, Technical communication of the bureau of soil science, **47**.
- Price, P.B., Walker, R.M. (1963) Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. *Journal of geophysical research*, **68 (16)**, 4847-4862.
- Projeto Radam (or Radam Brazil) 1972–78. Levantamento de Recursos Naturais. Ministerio das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produçxa o Mineral, Rio de Janeiro, Brazil.
- Prost, R., Dameme, A., Huard, E., Driard, J., Leydecker, J.P. (1989) Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600K. *Clays and Clay Minerals*, **37 (5)**, 464-468.

Q:

R:

- Ramkumar, M., Menier, D., Mathew, M., Santosh, M. (2016) Geological, geophysical, and inherited tectonic imprints on the climate and contrasting coastal geomorphology of the Indian peninsula, *Gondwana Research*, **36**, 65-93
- Ramstein, G., Fluteau, F., Besse, J., Joussaume, S. (1997) Effect of orogeny, plate motion and land sea distribution on Eurasian climate change over the past 30 million years. *Nature*, **386**, 788-795
- Retallack, G.J. (2010) Lateritization and bauxitization events. *Economic Geology*, **105**, 655–667.
- Retallack, G.J., Bajpai, S., Liu, X., Kapur, V.V., and Pandey, S.K. (2018) Advent of strong Indian monsoon by 22 million years ago. *Journal of Geology*, **126**, 1-24.
- Ricordel-Prognon, C., Quesnel, F., Thiry, M. (2009) Les altérites : l'épiderme de la terre. *Geosciences*, **9**, 56-63.
- Riotte J., Chabaux, F. (1999) ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: The Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica Cosmochimica Acta*, **63**, 1263-1275
- Riffel, S.B., Vasconcelos, P.M., Carmo, I.O., Farley, K.A. (2015) Combined $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and (U-Th)/He geochronological constraints on long-term landscape evolution of the Second Parana Plateau and its ruiniform surface features, Parana, Brazil. *Geomorphology*, **233**, 52-63.
- Riffel, S.B., Vasconcelos, P.M., Carmo, I.O., Farley, K.A. (2016) Goethite (U-Th)/He geochronology and precipitation mechanisms during weathering of basalts. *Chemical Geology*, **446**, 18-32
- Rossetti, D.d.F., de Toledo, P.M., Goes, A.M. (2005) New geological framework for Western Amazonia (Brazil) and implications for biogeography and evolution. *Quaternary Research*, **63**, 78-89.
- Rozanski, K. Araguas-Aruaguas, L., Plata, B.A., Franken, W., Tancredi, A.C., Tundis Vital, A. (1991) Downward movement of soil moisture in the central Amazon region traced by means of hydrogen isotopes. *Proc. International Symposium on the use of stable isotopes in Plant nutrition, soil fertility and environmental study*, **IAEA-SM-313**.
- Ruffet, G., Innocent, C., Michard, A., Feraud, G., Beauvais, A., Nahon, D., Hamelin, B (1996) A geochronological $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ study of K-Mn oxides from the weathering sequence of Azul, Brazil, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60 (12)**, 2219-2232.
- Russel, J.D., Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. Clay mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative methods, London : Chapman et al., 11-67

S:

- Sakoda, A., Ishimori, Y., Yamaoka, K. (2011) A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mail tailing and fly ash. *Applied Radiation and Isotopes*, **69**, 1422-1435
- Santos J.O.S, Hartmann L.A., Gaudette H.E., Groves D.I., Mc Naughton N.J., Fletcher I.R. (2000) A new understanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Research*, **3 (4)**, 453-488
- Schellmann, W. (1983) A new definition of laterites, *Nat. Resour. Dev.*, **18**, 7–21. Schmidt, P.W., Prasad, V., Ramam, P.K. (1983), Magnetic ages of some Indian laterites, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **44 (3-4)**, 185-202
- Schwertmann, U. (1993) Relations between iron oxides, soil color and soil formation. *Soil color*, J.M. Bogham and E.J. Ciolkosz, editors, SSSA, Madison, WI, 51-69

- Sélo, M. (1983) La fission nucléaire et sa signification en géochronologie, paléothermométrie et géochimie. Applications à l'étude particulière des basalts océaniques. Thèse d'état, Université Paris VI.
- Sepulchre, P., Sloa, L.C., Fluteau, F. (2010). Climate variation in Amazonia during the Neogene and the Quaternary. *Amazonia, Landscape and Species Evolution: A look into the Past.*, **1 st edition**. Edited by C. Hoorn and F.P. Wesselingh, Chapter thirteen.
- Shevenell, A.E., Kennet, J.P., Lea, D.W. (2004) Middle Miocene southern ocean cooling and antarctic cryosphere expansion. *Science*, **305**, 1766-1770.
- Shinghvi, K.A., Krishnan, R. (2014) Past and the present climate of India. *Landscape and Landforms of India, World Geomorphological Landscapes*, 15-23.
- Shuster, D.L., Vasconcelos, P.M., Heim, J.A. & Farley, K.A. (2005) Weathering geochronology by (U-Th)/He dating of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 659–673.
- Slansky, E., Johan, Z., Ohnenstetter, M., Barran, L.M., Suppel, D.W. (1991) Platinum Mineralization in the Alaskan-Type Intrusive Complexes near Fifield, N.S.W. Australia Part 2. Platinum-Group Minerals in Placer Deposits. *Mineralogy and Petrology*, **43**, 161-180
- Steffen, W., Crutzen, P.J., McNeill, J.R. (2007) The Anthropocene: Are humans now Overwhelming the Great Forces of Nature. *AMBIO: A journal of the Human Environment*, **36 (8)**, 614-621
- Stoesser, R. (1996) ESR of trapped holes and electrons in natural and synthetic carbonates, silicates, aluminosilicates. *Appl. Radiat. Isot.*, **47 (11-12)**, 1489-1496.
- Sun, J., Ye, J., Wu, W., Ni, X., Bi, S., Zhang, Z., Liu, W., Meng, J. (2010) Late oligocene-Miocene mid-latitude aridification and wind patterns in the Asian interior. *Geology*, **38**, 515-518
- Swindale, L.D. (1975) The crystallography of minerals of the kaolin group. *Soil components : volume 2 inorganic components*, 121-154.

T:

- Tardy, Y., Kobilsek, B., Paquet, H. (1991) Mineralogical composition and geographical distribution of African and Brazilian periatlantic laterites. The influence of continental drift and tropical paleoclimate during the past 150 million years and implications for India and Australia, *Journal of African Earth Sciences*, **12**, 283-295.
- Tardy, Y. (1993) Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. *Masson*, 401-404.
- Tardy, Y., Roquin, C. (1998) Dérive des continents, paléoclimats et altérations tropicales. Editions BRGM, 11-47, 159-205, 217-229, 337-450.
- Théveniaut, H., Freyssinet, P. (1999) Paleomagnetism applied to lateritic profiles to assess saprolite and duricrust formation processes: the example of Mont Baduel profile (French Guiana). *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, **148 (4)**, 209-231.
- Théveniaut, H., Freyssinet, P. (2002) Timing of lateritization on the Guiana Shield: synthesis of paleomagnetic results from French Guiana and Suriname. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, **178 (1-2)**, 91-117.
- Toriyama, K., Lund, A., Okazaki, M. (2000) Trapped hydrogen atoms radiolytically formed in natural and synthetic kaolinites: an electron paramagnetic resonance study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4697-4701
- Travouillon, K.J., Archer, M., and Hand, S.J. (2012) Early to middle Miocene monsoon climate in Australia: Comment, *Geology*, e273
- Travouillon, K.J., Legendre, S., Archer, M., and Hand, S.J. (2009) Palaeoecological analyses of Riversleigh's Oligo-Miocene sites: Implications for Oligo-Miocene climate change in Australia, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **276**, 24–37

U:

V:

- Vasconcelos, P.M., Renne, P.R., Brimhall, G.H., 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*, **6**, 1635-1665.
- Vasconcelos, P.M. (1999) K-Ar AND $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology of weathering processes. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **27**, 183-229.

- Vasconcelos, P.M., Reich, M., Suster, D.L., 2015. The paleoclimatic signatures of supergene metal deposits. *Elements*, 11, 317-322.
- Vasconcelos, P.M., Carmo, I.d.O., (2018) Calibrating denudation chronology through the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ weathering geochronology. *Earth science review*, **179**, 1635-1665.
- Veevers, J.J., McElhinny, M.W., The separation of Australia from other continents. *Earth Science Review*, **12 (2-3)**, 139-143
- Violette, A., Godd ris, Y., Maréchal, J.-C., Riotte, J., Oliva, P., Kumar, M.S.M., Sekhar, M. & Braun, J.-J. (2010) Modelling the chemical weathering fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India): Relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals. *Chemical Geology*, **277**, 42–60.
- Volkoff, B. (1998) Red and Lateritic soils: World Scenario. *Red and lateritic soils*, J. Sehgal, W.E., Blum, K.S., Gajbhiye, Oxford publishing, 58-74.
- Vonhof, H.B., Kaandorp, R.J.G. (2010). Climate variation in Amazonia during the Neogene and the Quaternary. *Amazonia, Landscape and Species Evolution: A look into the Past.*, **1 st edition**. Edited by C. Hoorn and F.P. Wesselingh, Chapter twelve.

W:

- Wilson, M.J. (1999) The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, **34**, 7-25.
- Windrowson, M. (1997) Tertiary palaeosurfaces of the SW Deccan, Western India : implications for passive margin uplift. *Geological Society, London, Special Publications*, **120**, 221-248.
- Webb, K. (2014) The Age and Tectonometallogenic Setting of the Fifield “Alaskan-Type” Intrusive Suite, Lachlan Orogen, NSW. B. Sc. thesis, University of Wollongong.
- West, A.J., Galy, A., Bickle, M. (2005) Tectonic and climatic controls on silicate weathering, *Earth Planet Science Letter*, **235 (1-2)**, 299-304.

X:

Y:

- Yapp, C.J., 2000. Climatic implications of surface domains in arrays of δD and $\delta^{18}\text{O}$ from hydroxyl minerals: Goethite as an example. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 12, 2009-2025.
- Yapp, C.J., 2001. Mixing of CO_2 in superficial environments as recorded by the concentration and $\delta^{13}\text{C}$ values of the $\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}$ component in goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **65**, 4115-4130.
- Yokoyama, Y., Nguyen, H.V. (1980) Direct non-destructive dating of marine sediments, manganese nodules and corals by high resolution gamma-ray spectrometry. Goldberg E.D. ed. et al. *Isotope Marine Chemistry*, Tokyo

Z:

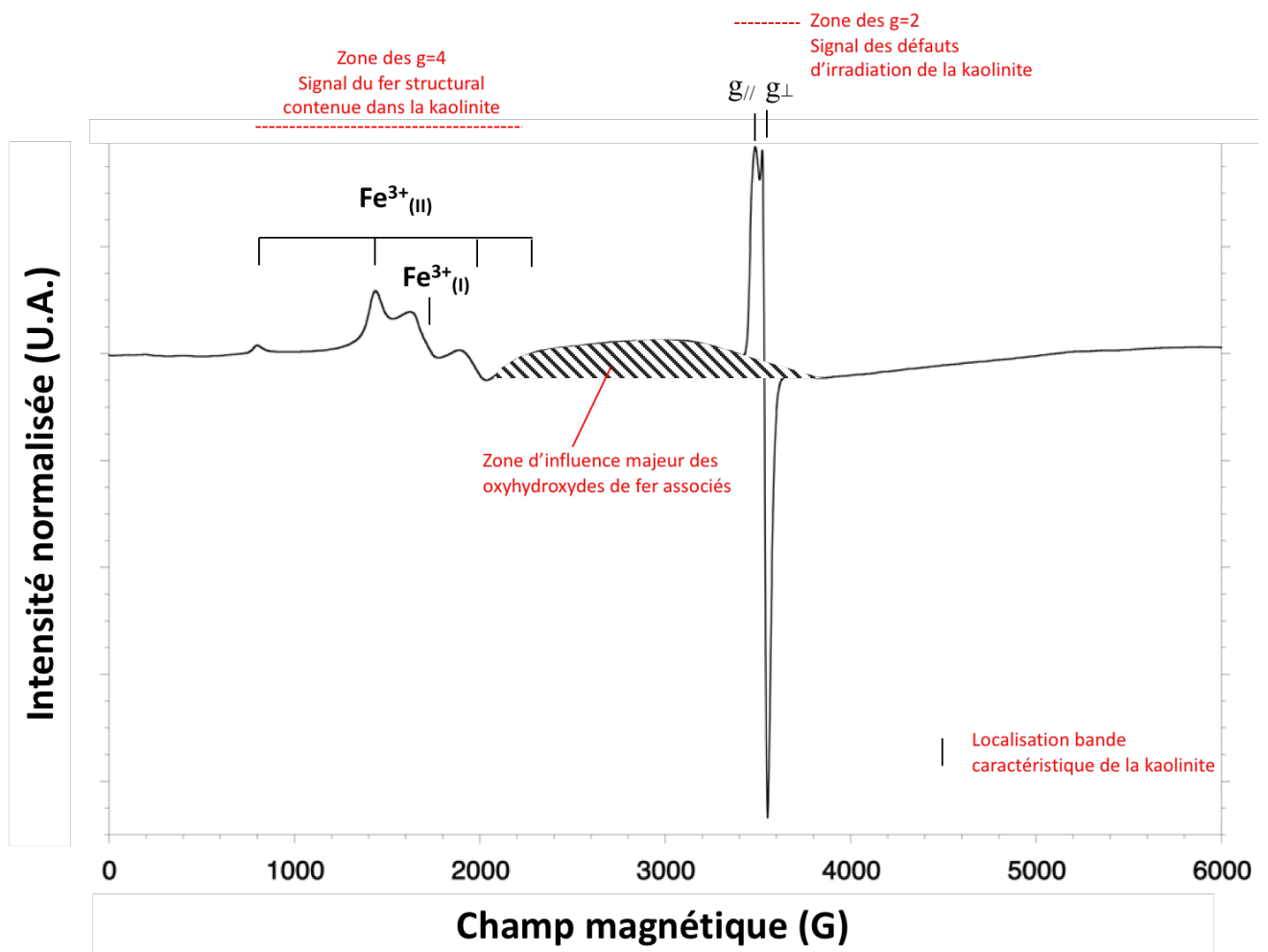
- Zachos, J., Pagani, M, Sloan, L., Thomas, E., Billups, K. (2001) Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present. *Science*, **292**, 686-693.
- Zachos, J., Dickens, G.R., Zeebe, R.E. (2008) An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics *Nature*, **45**, 17, 279-283.
- Zhao, L., Hong, H., Fang, Q., Yin, K., Wang, C., Li, Z., Torrent, J., Cheng, F., Algeo, T.J. (2017) Monsoonal climate evolution in southern China since 1.2 Ma: New constraints from Fe-oxide records in red earth sediments from the Shengli section, Chendgu Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **473**, 1-15
- Zhisheng, A., Kutzbach, J.E., Prell, W.L., Porter, S.C (2001) Evolution of Asian monsoons and phased uplift of the Himalaya-Tibetan plateau since the Late Miocene times. *Nature*, **411**, 62-66
- Ziegler, J.F., Ziegler, M.D., Biersack, J.P. (2010) SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter

Annexes

Annexes Chapitre I :

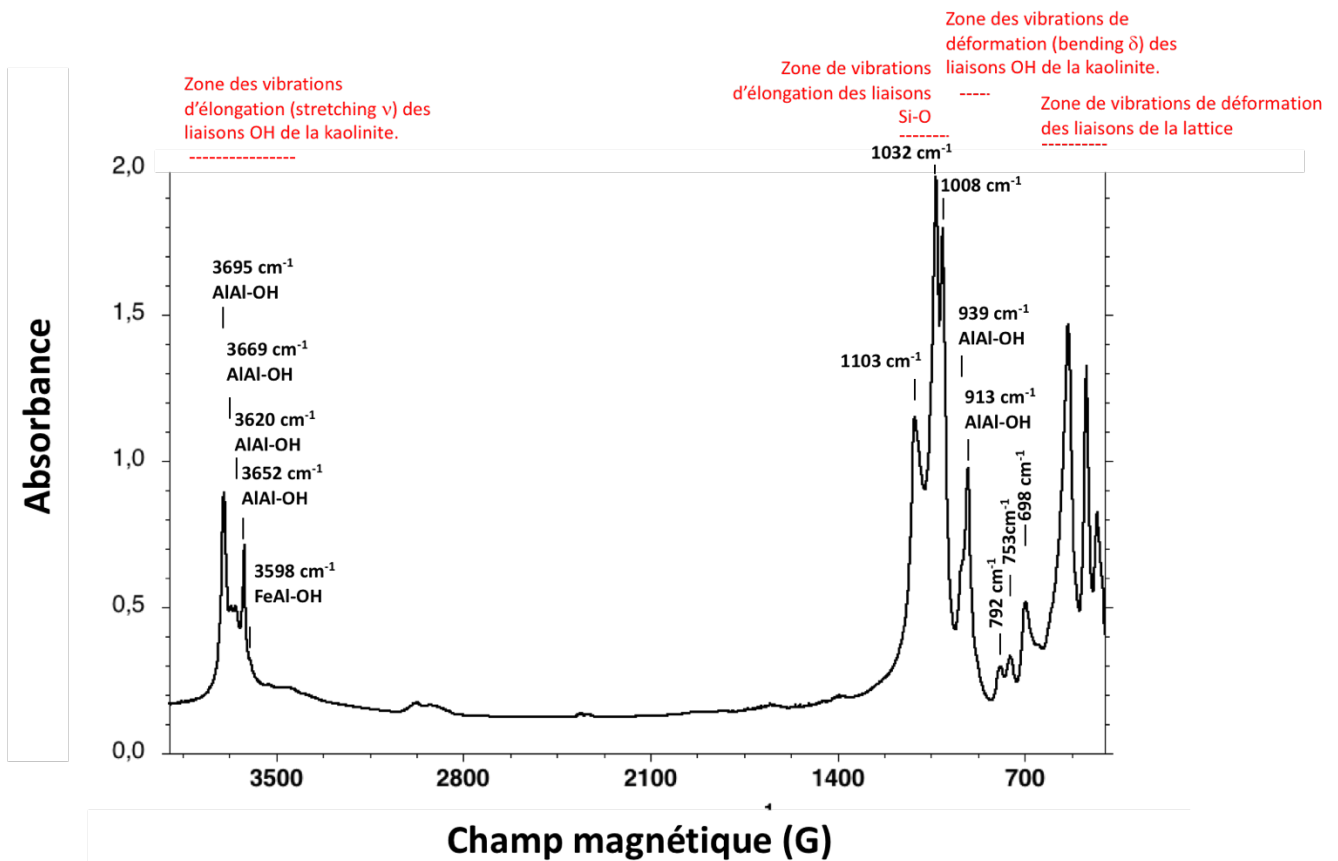
Annexe I.1 :

Spectre RPE complet de la kaolinite. La zone des $g=4$ comporte les bandes du fer structural de ce phyllosilicate. La bande $Fe^{3+}_{(I)}$ est caractéristique des kaolinites désordonnées. La zone des $g=2$ comporte les bandes des défauts d'irradiations contenus dans la kaolinite. L'amplitude du signal g_{\perp} est utilisée comme proxy de la concentration en défauts d'irradiation.



Annexe I.2 :

Spectre infrarouge moyen de la kaolinite. La zone des stretchings OH a été utilisée pour estimer le désordre cristallin des kaolinites étudiées.



Annexes Chapitre II :

Annexe II.1 :

En spectroscopie RPE, l'intensité mesurée du signal dépend de quatre facteurs principaux : la proportion de l'espèce paramagnétique considérée, le poids de l'échantillon étudié, le paramètre d'acquisition dit du « gain » permettant d'augmenter ou de réduire l'intensité du signal reçu par le détecteur et aussi la position de l'échantillon dans la cavité de mesure du spectromètre. Ce dernier paramètre dépend de la hauteur de l'échantillon et de son centrage dans la cavité.

A l'heure actuelle deux possibilités existent pour normaliser les spectres et obtenir une intensité du signal dépendant uniquement de la proportion du centre paramagnétique étudié. La première consiste à normaliser les spectres en fonction du poids des échantillons et du gain utilisé. Lors de la mesure tous les échantillons doivent toutefois avoir la même hauteur et, lors de l'acquisition des spectres, ils doivent aussi être placés à une position identique dans la cavité.

La seconde option consiste à normaliser les spectres en fonction de leur poids, de leur gain et d'un facteur correctif dépendant de la cavité utilisée et de la hauteur de l'échantillon. Lors de l'acquisition des spectres, on place les échantillons de telle sorte que le centre de la cavité soit localisé à la moitié de la hauteur qu'ils occupent dans le tube de mesure.

Cette dernière méthode a été utilisée au cours de cette thèse. La cavité à haute sensibilité du spectromètre utilisé est caractérisée par le facteur correctif suivant :

$$F_c = 1,2864 - 0,014318 \times Hech$$

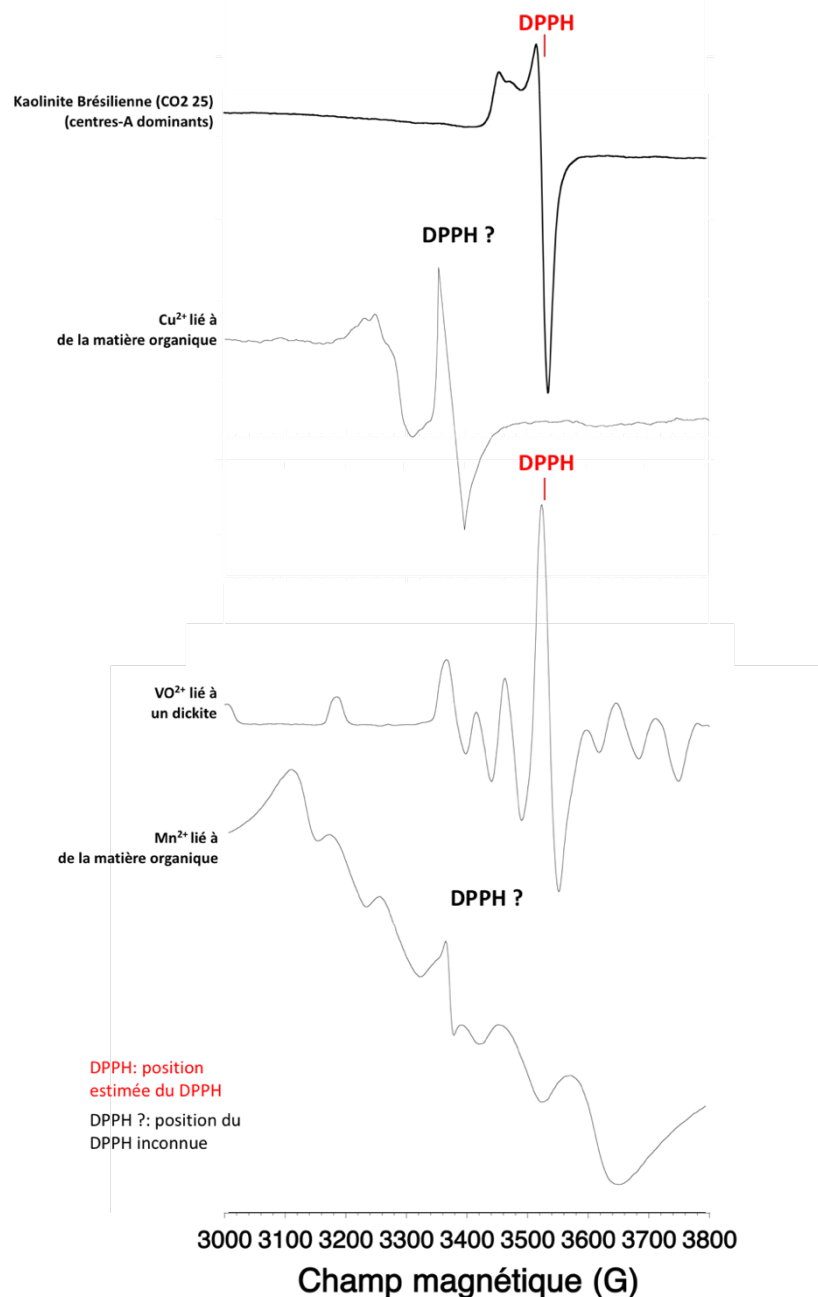
Avec F_c , le facteur de correction utilisé et $Hech$ la hauteur de l'échantillon.

Annexes Chapitre III :

Annexe III.1 :

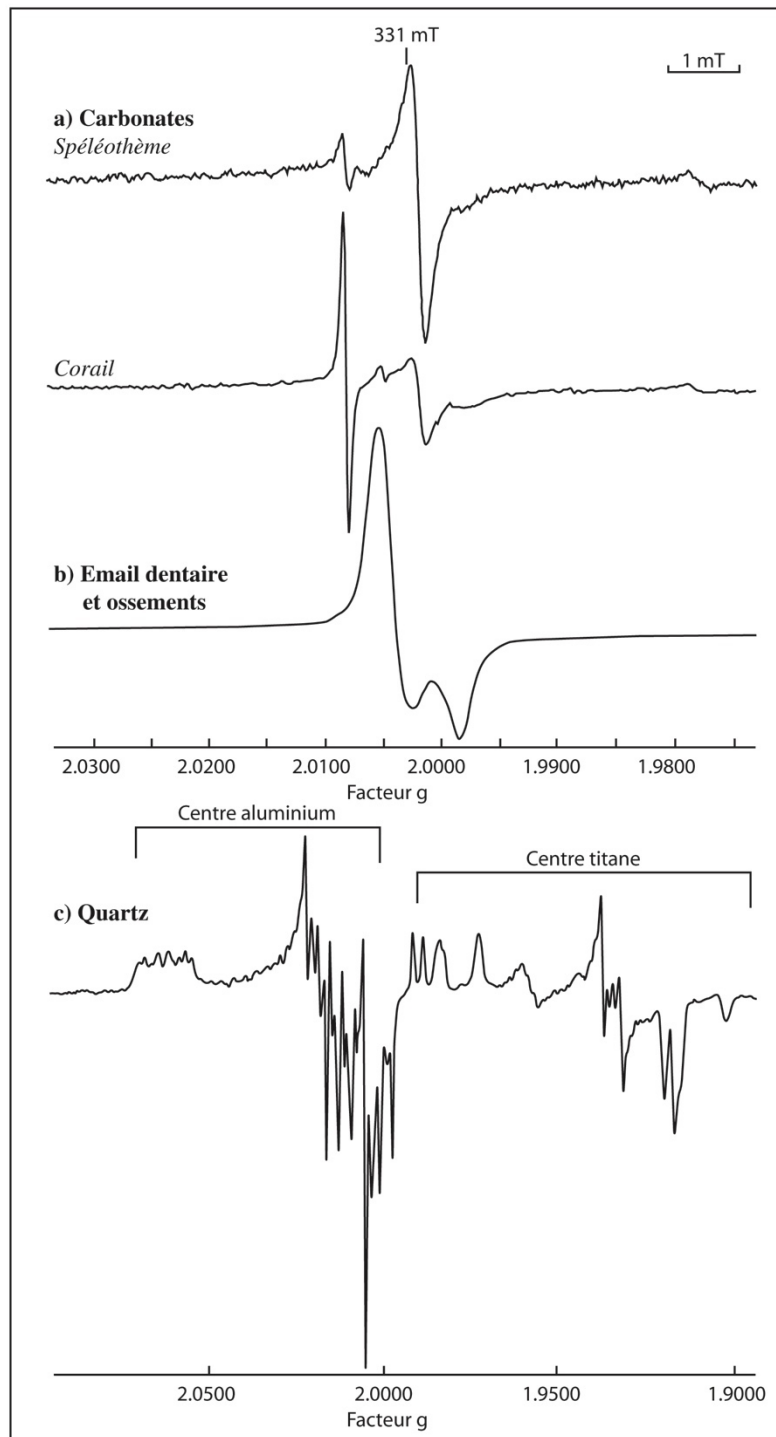
A :

Spectre RPE dans la zone des $g=2$ de quelques impuretés souvent associées à la kaolinite dans des échantillons naturels. Annoter que les signaux de Cu^{2+} et Mn^{2+} présentés sont liés à la matière organique et non à un phyllosilicate, par ailleurs la position du DPPH n'ayant pas été mesurée pour ces échantillons, il se peut que ces spectres soient légèrement décalés en G. Merci à Thierry Allard pour le don des spectres du Cu^{2+} et Mn^{2+} .



B :

Figure détaillant les spectres de carbonates et du quartz dans la zone des $g=2$ du spectre RPE. Le quartz dans certains contextes peu perturber la mesure du signal de défauts d'irradiation de la kaolinite (dont la position est centrée à 2,007 g). Figure en provenance de BERTRAND P. (dir.) « La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique : Applications », Grenoble EDP science éditions, 1-26. Merci à Jean-Jacque Bahain pour la figure.



C :

Tableau présentant quelques isotopes et leur spin nucléaire. Pour rappel, le nombre de bandes RPE visibles sur les spectres de centres paramagnétiques, sans interaction hyperfine ou superhyperfine, correspond à $2 \times \text{Spin} + 1$. Tableau en provenance d'Allard 1994.

Isotope	Abondance (%)	Spin Nucléaire
¹ H	99,985	1/2
⁶ Li	7,2	1
⁷ Li	92,7	3/2
⁹ Be	100	3/2
¹⁰ B	18,83	3
¹¹ B	81,17	3/2
¹³ C	1,1	1/2
¹⁴ N	99,62	1
¹⁵ N	0,38	1/2
¹⁷ O	0,04	5/2
¹⁹ F	100	1/2
²³ Na	100	3/2
²⁵ Mg	10,1	5/2
²⁷ Al	100	5/2
²⁹ Si	4,67	1/2
³¹ P	100	1/2
³³ S	0,74	3/2
³⁵ Cl	75,4	3/2
³⁷ Cl	24,6	3/2
³⁹ K	93,2	3/2
⁴¹ K	6,8	3/2
⁵¹ V	99,8	7/2
⁵⁵ Mn	100	5/2
⁶³ Cu	69	3/2
⁶⁵ Cu	31	3/2
⁷³ Ge	7,8	9/2
⁹⁵ Mo	16,5	5/2
⁹⁷ Mo	9,4	5/2
⁹¹ Zr	11,2	5/2
¹³⁵ Ba	6,6	3/2
¹³⁷ Ba	11,3	3/2
²⁰⁷ Pb	21,1	1/2

Annexe III.2 :

A :

Tableau présentant les résultats d'amplitudes de plusieurs mesures d'un même échantillon (erreur spectromètre).

Echantillon	Valeur amplitude (U.A.)	Variation (%)
Tib I 57 3 10 12	8,2	/
T 1	7,925	3,354
T2	7,8	4,878
T3	7,498	8,561
Tib I 57 6 10 12	10,2052	/
T 1	9,593	5,999
T2	9,7466	4,494
T3	9,624	5,695
Tib I 195 6 10 12	15,1583	/
T 1	14,73	2,826
T 2	14,59	3,749
T 3	14,353	5,313
T 4	14,213	6,236
Tib I 195 10 13	18,828	/
T 1	17,43	7,425
T 2	17	9,709
T 3	17,997	4,414
Tib I 195 6 10 11	10,668	/
T 1	10,166	4,706
T 2	9,955	6,684
T 3	10,132	5,024
T 4	10,064	5,662
Tib I 195 3 10 12	14,625	/
T 1	14,2513	2,555
T 2	14,208	2,851
T 3	13,949	4,622
CA 440 3 10 11	23,33	/
T 1	25,7	10,159
CA 440 6 10 11	31,83	/
T 1	35,86	12,661
CA 440 3 10 12	44	/
T 1	50	13,636
164 6 10 12	39,14	/
T 1	34,081	12,925
164 10 13	81,45	/
T 1	74,6	8,410
Ecart-type		ca 4%

B :

Tableau présentant les résultats de mesures d'amplitude d'aliquotes d'un même échantillon irradiés séparément. De part ces résultats, l'erreur sur l'amplitude des doses mesurées à été considérée comme égale à 15%. L'échantillon en rouge est considéré comme aberrant.

Echantillon irradié	Valeur amplitude (U.A.)	Variation (%)
CA 84 10 13	55,83	/
T 1	57,552	3,084
CA 200 10 13	55,83	/
T 1	62,21	11,428
BCb 270 10 13	38,66	/
T 1	39,47	2,095
T2	37,9	1,966
T3	40,61	5,044
BCb 270 3 10 11	6,11	/
T 1	4,22	30,933
T2	4,66	23,732
T 3	9	47,300
Ecart-type		ca 13%

Annexe III.3 :

Codes Matlab™ utilisés pour modéliser les courbes de dosimétries et réalisé en collaboration avec le Dr. Dubacq.

A : Code principale- Modélisation (CHI2) des courbes EX+LIN.

```
% dosi_fit.m
%
% Pour calculer les constantes dans l'équation  $Y = m1 (1 - \exp(-m2(X+m3))) + m4 (X+m3)$ 
% avec Y = amplitude, X = dose (Kgy)
%
% M. Mathian & B. Dubacq, 21-11-2017

% entrer les données

data2fit = [%Dose (Kgys)    Amplitude F3
0, A1;
70, A2;
140, A3;
234, A4;
702, A5;
1405, A6;
2342, A7];

dose = data2fit(:,1);
amplitude = data2fit(:,2);
incert_amp = 15 .* amplitude ./ 100;

% données initiales pour m1 m2 etc...

fitm = [6, 0.001, 50, 0.0001]; % contient m1, m2, m3, m4 % valeurs
initiales !!! m1= saturation, m2 : coef. Efficacité, m3 : paleodose et m4
FL

% fitm = [25, 0.01, 30, 0.001]; % contient m1, m2, m3, m4
m1 = fitm(1); m2 = fitm(2); m3 = fitm(3); m4 = fitm(4);
X = [0 : 10 : 2500]; % varie de 10 en 10 jusqu'à 2500
eq_model = m1.*(1-exp(-m2.*(X+m3))) + m4.*(X+m3);

% représenter les valeurs
figure,
plot(dose, amplitude, 'kd-', 'markerfacecolor', 'y'), hold on
plot(X, eq_model, 'm-'), hold on
xlabel('dose')
ylabel('amplitude')

% définir la tolérance et paramètres de fit
options = optimset('fminsearch');
options=optimset(options, 'TolX', 1e-7, 'TolFun', 1e-4,
'display', 'off', 'MaxIter', 1e5, 'MaxFunEvals', 1e5,
'LargeScale', 'off'); % 'HessUpdate', 'bfgs'); % 'DiffMaxChange',
Fe3init(1)); % 'LargeScale', 'off'); % 'TypicalX', X0); 'HessUpdate', 'dfp'

% lancer la minimisation (Nelder-Mead)
```

```

[mfitted, residu] = fminsearch('dosiChi', fitm, options, dose, amplitude,
incert_amp);% modifier fitm jusqu'à convergence

%vérifier valeurs fittedes
m1 = mfitted(1); m2 = mfitted(2); m3 = mfitted(3); m4 = mfitted(4);
Xnew = [0 : 10 : 2500];% varie de 10 en 10 jusqu'à 2500
eq_fitted = m1.*(1-exp(-m2.*(Xnew+m3))) + m4.*(Xnew+m3);

% représenter les valeurs
figure,
plot(dose, amplitude, 'kd-', 'markerfacecolor', 'y'), hold on
plot(X, eq_model, 'm-'), hold on
plot(Xnew, eq_fitted, 'r-'), hold on
xlabel('dose')
ylabel('amplitude')

%meilleure figure

Xnew = [-200 : 10 : 2500];% varie de 10 en 10 jusqu'à 2500
eq_fitted = m1.*(1-exp(-m2.*(Xnew+m3))) + m4.*(Xnew+m3);

amp_fitted = m1.*(1-exp(-m2.*(dose+m3))) + m4.*(dose+m3);%valeurs
calculées juste pour les points

figure,% en deux volets
subplot(1,2,1)
plot(dose, amplitude, 'kd-', 'markerfacecolor', 'y'), hold on
plot(Xnew, eq_fitted, 'r-'), hold on
xlim([-200,2500])
grid on
xlabel('dose')
ylabel('amplitude')
text(500,2,num2str(mfitted))

subplot(1,2,2)
plot(dose, 100*(amp_fitted-amplitude)./amp_fitted, 'kd-',
'markerfacecolor', 'y'), hold on
xlabel('dose')
ylabel('erreur en % (surestimé si positif)')

```

B: Code secondaire-Minimisation du CHI2 pour les courbes EXP+LIN

```

function chi2 = dosiChi(testm, dose, amplitude, incert_amp)
% fonction pour calculer chi2 pour le modèle envisagé
%
% M. Mathian & B. Dubacq, 21-11-2017

m1 = testm(1); m2 = testm(2); m3 = testm(3); m4 = testm(4);

eq_model = m1.*(1-exp(-m2.*(dose+m3))) + m4.*(dose+m3);

diffCalcMes = amplitude - eq_model;

chi2_i = ((diffCalcMes./incert_amp).^2);%une valeur par donnée

```

```
chi2 = (1/length(dose)) .* sum(chi2_i);
```

```
return
```

C: Code de modélisation de Monté Carlo de l'erreur des courbes de dosimétrie EXP+LIN (%erreur amplitude considéré : 15%). A noter que l'erreur classique d'un paramètre est une fonction gaussienne, l'erreur sur la paléodose considérée est celle correspondant à cette fonction, et ne s'étend pas au-delà.

```
SIMULATION MONTECARLO
```

```
%  
%
```

```
fitm = [1.4989    0.0106    43.4278    0.002833]; % contient m1, m2, m3, m4  
% valeurs initiales !!!
```

```
% d'initialiser la tolérance et paramètres de fit  
options = optimset('fminsearch');  
options=optimset(options,'TolX',1e-7,'TolFun',1e-4,  
'display','off','MaxIter',1e5,'MaxFunEvals',1e5,  
'LargeScale','off');%,'HessUpdate','bfgs');% 'DiffMaxChange',  
Fe3init(1));%,'LargeScale','off');%,'TypicalX',X0);,'HessUpdate','dfp'
```

```
nSimul = 1000;% nombre de simulations
```

```
fitMC = NaN.* zeros(nSimul,5);% pour sauver les résultats des fits
```

```
for i = 1 : nSimul  
    uncert = incert_amp .* (2.*rand(size(incert_amp)) - 1);% valeur au  
    hasard  $\sqrt{t}$  + - un sigma...  
    new_amp = amplitude + uncert;% ... rajouter  $\sqrt{t}$  la donnée  
    pour simuler l'incertitude  
    %lance la minimisation (Nelder-Mead)  
    [mfittedMC, residuMC] = fminsearch('dosiChi', fitm, options, dose,  
new_amp, incert_amp);% modifier fitm jusqu'à convergence  
    fitMC(i,1:4) = mfittedMC; % sauvegarde les données  
    fitMC(i,5) = residuMC; % sauvegarde le résidu  
end
```

```
ok = (fitMC(:,1) < 5) & (fitMC(:,2) < 0.2) & fitMC(:,5) < 0.2; % critère  
de convergence / qualité du fit
```

```
Valmoyenne = sum(fitMC(ok,1:4))./nSimul;
```

```
Valmedian = median(fitMC(ok,1:4));
```

```
StdVal = std(fitMC(ok,1:4));
```

```
figure,  
subplot(2,3,1)  
plot(fitMC(ok,1)), hold on  
plot([0,nSimul],[Valmoyenne(1),Valmoyenne(1)],'k--')  
plot([0,nSimul],[fitm(1),fitm(1)],'r--')  
xlabel('simulation')  
ylabel('m1')  
subplot(2,3,2)  
plot(fitMC(ok,2)), hold on
```

```

plot([0,nSimul],[Valmoyenne(2),Valmoyenne(2)],'k--')
plot([0,nSimul],[fitm(2),fitm(2)],'r--')
xlabel('simulation')
ylabel('m2')
subplot(2,3,4)
plot(fitMC(ok,3)), hold on
plot([0,nSimul],[Valmoyenne(3),Valmoyenne(3)],'k--')
plot([0,nSimul],[fitm(3),fitm(3)],'r--')
xlabel('simulation')
ylabel('m3')
subplot(2,3,5)
plot(fitMC(ok,4)), hold on
plot([0,nSimul],[Valmoyenne(4),Valmoyenne(4)],'k--')
plot([0,nSimul],[fitm(4),fitm(4)],'r--')
xlabel('simulation')
ylabel('m4')
subplot(2,3,[3,6])
plot(fitMC(ok,5)), hold on
xlabel('simulation')
ylabel('residu (\chi^2)')

```

```

figure,
subplot(2,2,1)
plot(fitMC(ok,1),fitMC(ok,5),'k+'), hold on
plot(fitm(1),residu,'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m1')
ylabel('residu (\chi^2)')

```

```

subplot(2,2,2)
plot(fitMC(ok,2),fitMC(ok,5),'k+'), hold on
plot(fitm(2),residu,'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m2')
ylabel('residu (\chi^2)')

```

```

subplot(2,2,3)
plot(fitMC(ok,3),fitMC(ok,5),'k+'), hold on
plot(fitm(3),residu,'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m3')
ylabel('residu (\chi^2)')

```

```

subplot(2,2,4)
plot(fitMC(ok,4),fitMC(ok,5),'k+'), hold on
plot(fitm(4),residu,'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m4')
ylabel('residu (\chi^2)')

```

```

figure,
subplot(2,2,1)
plot(fitMC(ok,1),fitMC(ok,2),'k+'), hold on
plot(fitm(1),fitm(2),'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m1')
ylabel('m2')

```

```

subplot(2,2,2)
plot(fitMC(ok,1),fitMC(ok,3),'k+'), hold on
plot(fitm(1),fitm(3),'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m1')
ylabel('m3')

```

```

subplot(2,2,3)
plot(fitMC(ok,1),fitMC(ok,4),'k+'), hold on
plot(fitm(1),fitm(4),'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m1')
ylabel('m4')

subplot(2,2,4)
plot(fitMC(ok,2),fitMC(ok,3),'k+'), hold on
plot(fitm(2),fitm(3),'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m2')
ylabel('m3')

figure,
subplot(2,2,1)
hist(fitMC(ok,1),25), hold on
xlabel(['m1 = ',num2str(Valmedian(1)), ' +/- ',num2str(StdVal(1))])

subplot(2,2,2)
hist(fitMC(ok,2),25), hold on
xlabel(['m2 = ',num2str(Valmedian(2)), ' +/- ',num2str(StdVal(2))])

subplot(2,2,3)
hist(fitMC(ok,3),25), hold on
xlabel(['m3 = ',num2str(Valmedian(3)), ' +/- ',num2str(StdVal(3))])

subplot(2,2,4)
hist(fitMC(ok,4),25), hold on
xlabel(['m4 = ',num2str(Valmedian(4)), ' +/- ',num2str(StdVal(4))])

```

D : Code pour modéliser les courbes de dosimétrie EXP.

```

% dosi_fitEXP.m
%
% Pour calculer les constantes dans l'équation  $Y = m1 (1 - \exp(-m2(X+m3))) + m4 (X+m3)$ 
% avec Y = amplitude, X = dose (Kgy)
%
% M. Mathian & B. Dubacq, 21-11-2017

% entrer les données

data2fit = [%Dose (Kgys)    Amplitude F3
0, A1;
70, A2;
140, A3;
234, A4;
702, A5;
1405, A6;
2342, A7];

dose = data2fit(:,1);
amplitude = data2fit(:,2);
incert_amp = 15 .* amplitude ./ 100;

```



```

%données initiales pour m1 m2 etc...

fitm = [6, 0.001, 50]; % contient m1, m2, m3 % valeurs initiales !!!

% fitm = [25, 0.01, 30, 0.001]; % contient m1, m2, m3
m1 = fitm(1); m2 = fitm(2); m3 = fitm(3);
X = [0 : 10 : 2500];% varie de 10 en 10 jusqu'à 2500
eq_model = m1.*(1-exp(-m2.*(X+m3)));

% représenter les valeurs
figure,
plot(dose, amplitude, 'kd-', 'markerfacecolor', 'y'), hold on
plot(X, eq_model, 'm-'), hold on
xlabel('dose')
ylabel('amplitude')

% définir la tolérance et paramètres de fit
options = optimset('fminsearch');
options=optimset(options, 'TolX', 1e-7, 'TolFun', 1e-4,
'display', 'off', 'MaxIter', 1e5, 'MaxFunEvals', 1e5,
'LargeScale', 'off');%,'HessUpdate', 'bfgs');% 'DiffMaxChange',
Fe3init(1));%,'LargeScale', 'off');%,'TypicalX', X0);,'HessUpdate', 'dfp'

%lance la minimisation (Nelder-Mead)
[mfitted, residu] = fminsearch('dosiChiEXP', fitm, options, dose,
amplitude, incert_amp);% modifier fitm jusqu'à convergence

%vérifie valeurs fittedées
m1 = mfitted(1); m2 = mfitted(2); m3 = mfitted(3);
Xnew = [0 : 10 : 2500];% varie de 10 en 10 jusqu'à 2500
eq_fitted = m1.*(1-exp(-m2.*(Xnew+m3)));

% représenter les valeurs
figure,
plot(dose, amplitude, 'kd-', 'markerfacecolor', 'y'), hold on
plot(X, eq_model, 'm-'), hold on
plot(Xnew, eq_fitted, 'r-'), hold on
xlabel('dose')
ylabel('amplitude')

%meilleure figure

Xnew = [-200 : 10 : 2500];% varie de 10 en 10 jusqu'à 2500
eq_fitted = m1.*(1-exp(-m2.*(Xnew+m3)));

amp_fitted = m1.*(1-exp(-m2.*(dose+m3)));%valeurs calculées juste pour les
points

figure,% en deux volets
subplot(1,2,1)
plot(dose, amplitude, 'kd-', 'markerfacecolor', 'y'), hold on
plot(Xnew, eq_fitted, 'r-'), hold on
xlim([-200,2500])
grid on
xlabel('dose')
ylabel('amplitude')
text(500,2,num2str(mfitted))

subplot(1,2,2)
plot(dose, 100*(amp_fitted-amplitude)./amp_fitted, 'kd-
', 'markerfacecolor', 'y'), hold on

```

```
xlabel('dose')
ylabel('erreur en % (surestimé si positif)')
```

E : Code secondaire nécessaire pour lancer la minimisation du CHI2.

```
function chi2 = dosiChiEXP(testm, dose, amplitude, incert_amp)
% fonction pour calculer chi2 pour le modèle envisagé
%
% M. Mathian & B. Dubacq, 21-11-2017

m1 = testm(1); m2 = testm(2); m3 = testm(3);

eq_model = m1.*(1-exp(-m2.*(dose+m3)));

diffCalcMes = amplitude - eq_model;

chi2_i = ((diffCalcMes./incert_amp).^2); %une valeur par donnée
chi2 = (1/length(dose)) .* sum(chi2_i);

return
```

F : Code de modélisation de Monté Carlo pour déterminer l'erreur de modélisation de la paléodose.

```
SIMULATION MONTECARLO
%
%

fitm = [1.4989    0.0106   43.4278]; % contient m1, m2, m3 % valeurs
initiales !!!

% définir la tolérance et paramètres de fit
options = optimset('fminsearch');
options=optimset(options, 'TolX', 1e-7, 'TolFun', 1e-4,
'display', 'off', 'MaxIter', 1e5, 'MaxFunEvals', 1e5,
'LargeScale', 'off'); %,'HessUpdate', 'bfgs'); % 'DiffMaxChange',
Fe3init(1)); %,'LargeScale', 'off'); %,'TypicalX', X0); %,'HessUpdate', 'dfp'

nSimul = 1000; % nombre de simulations

fitMC = NaN.* zeros(nSimul,5); % pour sauver les résultats des fits

for i = 1 : nSimul
    uncert = incert_amp .* (2.*rand(size(incert_amp)) - 1); % valeur au
    hasard sqrt + - un sigma...
    new_amp = amplitude + uncert; % ... rajouter sqrt la donnée
    pour simuler l'incertitude
    %lance la minimisation (Nelder-Mead)
    [mfittedMC, residuMC] = fminsearch('dosiChi', fitm, options, dose,
new_amp, incert_amp); % modifier fitm jusqu'à convergence
    fitMC(i,1:4) = mfittedMC; % sauvegarde les données
```

```

    fitMC(i,5) = residuMC; % sauvegarde le rvsidu
end

ok = (fitMC(:,1) < 5) & (fitMC(:,2) < 0.2) & fitMC(:,5) < 0.2; % critvre
de convergence / qualitv du fit

Valmoyenne = sum(fitMC(ok,1:4))./nSimul;
Valmedian = median(fitMC(ok,1:4));
StdVal = std(fitMC(ok,1:4));

figure,
subplot(2,3,1)
plot(fitMC(ok,1)), hold on
plot([0,nSimul],[Valmoyenne(1),Valmoyenne(1)],'k--')
plot([0,nSimul],[fitm(1),fitm(1)],'r--')
xlabel('simulation')
ylabel('m1')
subplot(2,3,2)
plot(fitMC(ok,2)), hold on
plot([0,nSimul],[Valmoyenne(2),Valmoyenne(2)],'k--')
plot([0,nSimul],[fitm(2),fitm(2)],'r--')
xlabel('simulation')
ylabel('m2')
subplot(2,3,4)
plot(fitMC(ok,3)), hold on
plot([0,nSimul],[Valmoyenne(3),Valmoyenne(3)],'k--')
plot([0,nSimul],[fitm(3),fitm(3)],'r--')
xlabel('simulation')
ylabel('m3')
subplot(2,3,5)
plot(fitMC(ok,4)), hold on
plot([0,nSimul],[Valmoyenne(4),Valmoyenne(4)],'k--')
plot([0,nSimul],[fitm(4),fitm(4)],'r--')
xlabel('simulation')
ylabel('m4')
subplot(2,3,[3,6])
plot(fitMC(ok,5)), hold on
xlabel('simulation')
ylabel('residu (\chi^2)')

figure,
subplot(2,2,1)
plot(fitMC(ok,1),fitMC(ok,5),'k+'), hold on
plot(fitm(1),residu,'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m1')
ylabel('residu (\chi^2)')

subplot(2,2,2)
plot(fitMC(ok,2),fitMC(ok,5),'k+'), hold on
plot(fitm(2),residu,'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m2')
ylabel('residu (\chi^2)')

subplot(2,2,3)
plot(fitMC(ok,3),fitMC(ok,5),'k+'), hold on
plot(fitm(3),residu,'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m3')
ylabel('residu (\chi^2)')

```

```

subplot(2,2,4)
plot(fitMC(ok,4),fitMC(ok,5),'k+'), hold on
plot(fitm(4),residu,'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m4')
ylabel('residu (\chi^2)')

figure,
subplot(2,2,1)
plot(fitMC(ok,1),fitMC(ok,2),'k+'), hold on
plot(fitm(1),fitm(2),'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m1')
ylabel('m2')

subplot(2,2,2)
plot(fitMC(ok,1),fitMC(ok,3),'k+'), hold on
plot(fitm(1),fitm(3),'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m1')
ylabel('m3')

subplot(2,2,3)
plot(fitMC(ok,1),fitMC(ok,4),'k+'), hold on
plot(fitm(1),fitm(4),'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m1')
ylabel('m4')

subplot(2,2,4)
plot(fitMC(ok,2),fitMC(ok,3),'k+'), hold on
plot(fitm(2),fitm(3),'ro','markerfacecolor','r')
xlabel('m2')
ylabel('m3')

figure,
subplot(2,2,1)
hist(fitMC(ok,1),25), hold on
xlabel(['m1 = ',num2str(Valmedian(1)),' +/- ',num2str(StdVal(1))])

subplot(2,2,2)
hist(fitMC(ok,2),25), hold on
xlabel(['m2 = ',num2str(Valmedian(2)),' +/- ',num2str(StdVal(2))])

subplot(2,2,3)
hist(fitMC(ok,3),25), hold on
xlabel(['m3 = ',num2str(Valmedian(3)),' +/- ',num2str(StdVal(3))])

subplot(2,2,4)
hist(fitMC(ok,4),25), hold on
xlabel(['m4 = ',num2str(Valmedian(4)),' +/- ',num2str(StdVal(4))])

```

Annexes Chapitre V :

Annexe V.1 : Article en préparation pour *Paleogeography*.

Dating kaolinites from the sedimentary Içà formation and overlying laterites, central Amazonia, Brazil.

Allard T. *⁽¹⁾, Pereira L.⁽²⁾, Mathian M.⁽¹⁾, Balan E.⁽¹⁾, Taitson Bueno G.⁽³⁾, do Nascimento N.R.⁽⁴⁾

⁽¹⁾ IMPMC, UMR CNRS 7590, Sorbonne Université, Paris, France

⁽²⁾ Pontificia Universidade Catolica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

⁽³⁾ Universidade federal de Goias, Brazil

⁽⁴⁾ UNESP, Rio Claro, Brazil

*corresponding author

email : Thierry.allard@upmc.fr

tel.: 33 1 44 27 98 20

fax: 33 1 44 27 37 85

Abstract:

The neogene Iça formation is a major outcrop in central Amazonia, Brazil. However, its chronostratigraphy is poorly defined, although it is critical for the understanding and modeling of the Amazon basin evolution. This study deals with a first attempt of absolute dating of sediments and overlying soils of the Iça formation by electron paramagnetic resonance of radiation-induced defects in kaolinites (RID's). Four profiles of unconsolidated sediments overlaid by lateritic soils from the Barcelos region were studied. The concentration of RID's was assessed on a selected set of samples, excluding those showing a strong interference with the vanadyle signal. Following a previously defined methodology, the resulting average ages of kaolinites were 3.2 Ma in the sediments and 0.9 Ma in the lateritic soils. The EPR dating of relatively young sediments implies that the origin of kaolinites, either authigenous or detrital, is critical to interpret and discuss the data. We assume here an authigenous, *in situ*, origin according to a relation between age and clay content. It is concluded that our chronologic data, by showing a Miocene/Pleistocene age for the Iça formation, support its stratigraphic correlation with the Peruvian Madre de Dios formation.

Introduction:

Explicative and predictive models of evolution of continental surfaces require the dating of sediments and soils in relation with the influence of geologic events such as orogeneses, and thus tectonic plate drifts, local paleoclimates or paleogeography. Among the greatest basins in the world is the Amazon basin that represents 40% of the South American subcontinent. It is deeply seated on palaeozoic craton and sediment deposits (Hoorn & Wesselingh, 2010). In Brasil, weathering covers consist mainly in laterites that developed on various parent rocks and represent 80% of the basin area, according to the Radam Brasil documents (Fritsch et al. 2011 and reference therein). The long-term history of the Amazon basin is described by increasingly detailed geologic and palaeogeographic studies (see Hoorn & Wesselingh, 2010). Present concerns are, e.g., to explain the great biological diversity of Amazonia (Hoorn et al., 2010) but also to determine the ages and conditions of genesis of natural resources such as kaolins of sedimentary or pedologic origin (da Costa et al., 2009, Sousa et al., 2007). The Neogene represents a particularly noticeable period in the history of the Amazon Basin because it coincides with the development of the modern eastward Amazon River system (Horbe et al., 2013; Rossetti et al. 2015).

In this work, we focus on the dating of the Neogene Içá formation in Brazil, which is a widespread and major outcrop of the central Amazon basin, whose still disputed area may reach 1.000.000 km² (Figure 1; Fritsch et al., 2011; Rossetti et al., 2015). It occurs around 100-140 m a.s.l. and lies unconformably on the Solimões Formation. The chronostratigraphy of Içá Formation in Brazil is particularly badly known owing to the lack of fossils or datable material such as volcanic ashes within it. However, its assumed analogue in Perou, the Madre de Dios Formation, was developed after the Pan-Amazonian Ucayali Peneplain in the beginning of the Quechua II orogenic event (Campbell Jr et al., 2006). This formation is overlaid by Pleistocene-Holocene deposits. The Madre de Dios Formation settled between 9.5 Ma and 2.5 Ma, as assessed from dating of local ash levels in circumscribing levels (Campbell, 2006).

If, so far, it was not possible to perform absolute dating of the Içá formation itself with K-Ar in volcanic ashes or in K-bearing manganese oxides, one of its main components, i.e. kaolinite, may be considered as a potential geochronometer. Indeed, in a previous study, one sample of iron duricrust developed on Içá sediments was dated by electron paramagnetic resonance spectroscopy of trapped kaolinites, yielding an age of 1.7-4.0 Ma (Allard et al.,

2018). As a matter of fact, kaolinite contains radiation-induced defects (RIDs) that accumulate with time as a result of ambient radioactivity (Clozel et al., 1994). As a result, the RID's can be used in various geological applications (Allard et al., 2012) and especially as geochronometers in tropical weathering covers such as laterites (Balan et al., 2005). This approach is consistent with geological periods and is potentially appropriate to date kaolinite-containing tropical sediments and soils. However, an important difficulty arises for relatively recent sediments if their detrital nature was preserved from early diagenesis. In this situation, the kaolinite was not formed in the sediment but in the soils (possibly laterites) that predated erosion, transport and deposition in the basin. Consequently, the corresponding deposition age would be potentially overestimated, except when the residence time in uphill soils was negligible with respect to the age of the sediment deposition. In addition, topsoils (laterites) developed on kaolin sedimentary sequences contain more recent generations of kaolinites (Balan et al., 2005). Consequently, it is of paramount importance to search for indices of authigenic or detrital origin of the clay mineral in order to enforce the challenging task of dating recent sediments using kaolinite.

The main objectives of this study are to estimate the ages of the Içà deposits and overlying soils collected in the central Amazon Basin, whose mineralogy was previously described by Pereira et al (Pereira et al., 2018), and to confront them to the time range determined for the analogous Madre de Dios formation by Campbell et al. (2006) in order to question the stratigraphic correlation between these formations.

Geological background:

As reminded by Hoorn and Vonhof (2006), the Neogene history of Amazonia remains obscure, mainly because of the difficulty to find relevant outcrops and because of scarce chronostratigraphic determinations. For example, the determinant period of the eastward onset of the Amazon system that would have occurred at late Miocene or Pliocene has been many times debated (see e.g. Figueiredo et al., 2009 and Campbell, 2010). Among major outcrops, the Içà formation covers a large part of central Amazonia, although its actual extent remains controversial, extending from 300 000 (Projeto Radam Brasil, 1972-78 ; Rossetti et al., 2005) to 1 000 000 km² as reminded by Rossetti et al., 2015 (see also CPRM, 2010). The Içà formation was described by Maia et al. (1977) as a continental sedimentary series deposited in fluvial context and located in the Amazonas state, Brazil (Reis et al., 2006). It covers the Solimoes formation corresponding partly to the large wetland Pebas paleoenvironment (10-11 Ma

Miocene sediments, Latrubesse et al., 2007), and is deposited above the widespread erosive Ucayali unconformity that marks the Quechua II tectonic phase (Campbell 2006). Sediments from the Iça formation consist in unconsolidated sands with silty and clayey lenses exhibiting various sedimentary patterns including cross-bedding, ripple marks etc... (Horbe et al., 2013). According to de Almeida et al. (2016), the Iça formation also contains large sedimentary structures that correspond to barchanoid dunes settled as deep channel deposits. Different main sources areas determined with primary detrital minerals include Mesoproterozoic regions from the Amazonian craton and adjacent NW to SW provinces (Horbe et al., 2013).

Dating studies of the Iça formation are scarce and provide inhomogeneous data. Sediments from the Iça formation were first thought to be Plio–Pleistocene based on stratigraphic correlations (Maia et al., 1977) or pollen studies (Latrubesse et al., 1994 ; Rossetti et al., 2005). Plant remains were also assigned to Pleistocene by Santos et al. (1974) and Lourenço et al. (1978). Besides, absolute dating by optically stimulated luminescence of sediments from southwestern and northern Amazonia yielded recent ages corresponding to tens to hundreds of ka, i.e. within the Pleistocene period (Rossetti et al., 2015), in line with the pleistocene-holocene ages proposed by Rossetti et al., (2005). The Iça formation was also stratigraphically correlated to the Madre de Dios formation in Peru (Campbell, 2006) which consists in unconsolidated fluvial sands and in its uppermost horizons, of sediments accumulated in a mega-lake complex (deltaic and fluvial-lacustrine). The Madre de Dios formation was dated using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ on volcanic ashes occurring at the top and the bottom of the sedimentary sequence (Campbell, 2001). The sediments started to be deposited before 9 Ma and ended after 3.1 Ma, providing time constraints for important paleofaunas from the Amazon Basin. Subsequently, it was proposed that the analogous, stratigraphically-correlated Iça formation from Brazil deposited in this period with a time range within about 9.5 – 2.5 Ma (Campbell et al., 2006). The model by Campbell et al., (2006) also stated that the Amazonian basin behave as a unique sedimentary basin during this period and that the modern Amazon system appeared at Pliocene, around 2.5 Ma ago.

Materials and Methods:

Description of the profiles:

A terminer

Collection and preparation of samples:

The samples were collected in the region of Barcelos, Amazonia (Figure 1) in four profiles of loose clayey sandy sediments and overlying soils referred to Peirera et al. (Pereira et al., 2018) (Figure 2). P1, P2, P3 and P4 profiles correspond to *Samauma*, *Tabocal*, *Acampamento* and *Tucandero* localities, respectively.

All samples were deferrated with the citrate-dithionite-bicarbonate reagent, following the procedure described in Mehra and Jackson (1968), in order to minimize the interference of iron oxides during the EPR analysis. The fraction $< 5 \mu\text{m}$ was separated by size-sorting in sedimentation columns to concentrate the kaolinite.

The kaolinite GB1 from St Austell, Great Britain (Allard et al., 1994) was used as a reference for the signal of RIDs. A reference VO^{2+} -rich dickite, Dimex, originating from Mexico, was also used to assign the resonances of the vanadyle complex in the Iça samples.

Chemical analyses: The concentrations of U, Th and K were measured on raw samples ground below $80 \mu\text{m}$, by ICP-AES and ICP-MS techniques, at the SARM (CRPG, Nancy, France). Analytical details and errors on measurements are described at <http://www.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/index.html>.

Irradiation: The samples were deposited on stainless steel plates and irradiated with 1.5 MeV He^+ ions on the ARAMIS linear accelerator (CSNSM, Orsay, France). The Thickness of the deposit was $4 \mu\text{m}$, which corresponds to the range of He^+ ions in kaolinite as calculated with the SRIM code (Ziegler et al., 2010). The irradiated samples were subsequently heated for 2 hours at $250 \text{ }^\circ\text{C}$ to anneal the unstable defects, according to the procedure of Allard and Muller (1998). Dosimetry curves were derived from irradiations in the $3 \cdot 10^{11} - 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ fluence range corresponding to doses within 70 - 2342 kGy.

Electron Paramagnetic Resonance: EPR spectra were recorded on kaolinite powder samples at X-band ($\approx 9.4 \text{ GHz}$) at ambient temperature with a Bruker EMXplus™ spectrometer. The acquisition parameters were set as 3-5 Gauss for modulation amplitude and 40 mW for microwave bridge power. The data were normalized for sample mass, recording gain and a constant resonant cavity filling-factor. EPR spectra were defined by their effective spectroscopic factor g values derived from the resonance condition:

$$h\nu = g \times \beta \times H_0 \quad (1)$$

where: h is the Planck constant; ν is the resonance frequency; g is the Landé factor, that is a tensor with the eigenvalues: g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} ; β is the Bohr magneton, and H_0 is the external magnetic field. The principal values of g were calibrated by comparison with a 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) standard ($g_{\text{DPPH}} = 2.0036$) with an accuracy of 0.001.

The concentrations of radiation-induced defects in kaolinite were estimated from a measurement of the maximum amplitude of the EPR spectra in the 3300-3700 Gauss range, and expressed in arbitrary units. The error on the radiation-induced defects concentration is $\pm 10\%$, taking into account the mass, positioning in the cavity, and apparatus deviation.

Dating:

Accordingly, two functions were used to fit the experimental dosimetry data: a classical exponential function (see e.g. Allard et al., 1994) and an exponential + linear function (Duval, 2012) according to the following formalisms:

$$[C] = [Cs](1 - \exp(-\lambda(D+P))) \quad (1)$$

$$[C] = [Cs](1 - \exp(-\lambda(D+P))) + LF(D+P) \quad (2)$$

where $[C]$ is the present concentration of RID's, $[Cs]$ is their saturation value, λ an efficiency exponential factor, P the paleodose, D the artificial dose and LF is a linear factor.

The paleodose being among the resulting parameters, the age is then calculated according to the relation :

$$\text{Age} = \text{Paleodose} / \text{Dose-rate} \quad (3)$$

The dose rate can be calculated using the U, Th and K content measured by ICP-AES and ICP-MS techniques and tabulated elementary values provided by Aitken (1985).

Results and discussion

1- U/Th geochemistry

The radiation-induced defects are produced by the radiations arising mainly from U and Th decay chains, and to a lesser extent from ^{40}K . Consequently, geochemical data on these elements are required to constrain the calculation of the dose rate experienced by the clay minerals. The weight concentrations are the following. For uranium it varies within about 0.5 and 4.7 ppm. The concentration of thorium is 2 – 15.9 ppm. Potassium is 0.01 – 1.37 % of K. These

concentrations are relatively low and correspond to standard values for laterites or sediments derived from laterites (see e.g. Chabaux et al., 2003; Sousa et al., 2007; da Costa et al., 2014; Balan et al., 2005). The concentrations of U and Th show a linear dependence (Figure 3). This strongly suggests that uranium and thorium are associated to the same phases. Consequently, as thorium is classically considered as a geochemical unvariant element, it is inferred that no preferential migration of U (i.e. loss or accumulation) occurred in the profile, which is possible if it is considered that the most labile fraction of uranium was already leached away in the lateritic material that predated the sediment deposition. This is an important finding useful for the correction of dose rate.

2- Microscopy

Thin sections are typical of unconsolidated sands with dominant quartz minerals in a clayey matrix (Figure 4 A,B). In addition, localized iron oxides are observed with surrounding diffuse haloes of irregular shape (Figure 4 A,B). This latter facies suggests post-deposition weathering of iron oxides. The clay matrix does not exhibit well ordered kaolinite crystals potentially visible at the scale of optical microscopy, in contrast to what is observed, e.g., in transformed sediments from the older Alter do Chao formation (Balan et al., 2005; Lucas et al., 1996) or deposits at the base of weathering profiles from eastern Amazon (Sousa et al., 2007; da Costa et al., 2009). The presence of well structured kaolinite booklets of several tens microns size would be a clear indication of authigenic origin, because such particles would not have resisted erosion and transport processes before deposition.

SEM observations show ubiquitous small sized ($<1 \mu\text{m}$) kaolinites often present with traces of potassium as shown for P1-760 and P4-1000 in Figure 4 (D-F). Scarce booklets of several microns are also observed with gaping sheets (Fig. 4, E) or small extension along *c* (Fig. 4, F). They suggest some degree of structural damage tentatively assigned to limited transport of particles. However, nothing conclusive can be inferred about detrital or authigenous origin concerning the associated, dominant, fine particles of kaolinite using microscopy.

Mapping of uranium derived from induced fission tracks experiments is shown for one representative sample P4-1000 in Figure 4 C. There is a clear contribution from uranium-bearing or -trapping minerals that could be for instance zircons (“urchin”-like track clusters with radial orientation (central part of Figure 4 C) or iron oxides (composite group of tracks with multiple orientations (not shown)). The rest of uranium is associated to the clayey matrix

(isolated tracks, Figure 4 C). Track counting in selected areas allows the measurement of the proportion of these two fractions of uranium, either clustered or dispersed. This proportion will be used for the correction of the dose rate (see 4b section).

3- EPR of soils and sediments

Total EPR spectra are presented in Figure 5. They exhibit classical signals of natural kaolinites (see e.g. Muller and Calas, 1993). The so called Fe(I) and Fe(II) signals at low magnetic field are typical of structural Fe³⁺ that arise from two species related to different local structural order. The relative amplitude of the Fe(I) signal (Figure 5) with respect to Fe(II) in kaolinite was used several times as an indice of structural disorder (see e.g. Balan et al., 1999, 2007). Thus, most samples show quite similar spectra of structural Fe³⁺ within each profile, indicating a significant, although not extreme, degree of crystalline disorder. In particular, the sample P3-340 and all those from the P4 profile are clearly more disordered owing to a strong relative contribution of the Fe(I) resonance (Figure 5). The P4 profile belongs to a watershed located at right bank of the Rio Negro and is expected to corresponds to different material source (Pereira et al 2018). Moreover, it cannot be excluded that illite also partly interferes in the samples from the P4 profiles, as this clay mineral exhibits a dominant resonance located at the position of Fe(I) (Morichon et al., 2008). Proceeding in further detail, the fine observation of the shapes of the structural Fe³⁺ spectrum, i.e. the relative contributions of Fe(I) and Fe(II) signals, allows the determination of four groups of samples according to their degree of disorder (Table 1), a critical information for the dosimetry (see Allard and Muller, 1998). As a matter of fact, it was shown a relation between the dosimetry parameters, and thus the behaviour under irradiation, and degree of local structural disorder. Consequently, it is assumed that kaolinites with the same degree of local disorder (as determined using the structural, paramagnetic Fe³⁺ as a local probe) will have similar dosimetry curves or efficiency, albeit with different paleodoses as this last parameter depends on age and radioactivity.

Besides, the large signal responsible for the baseline is assigned to iron oxides *lato sensu*, i.e. irrespective of their actual structure or composition (Muller and Calas, 1993).

In the $g=2$ region, at and from either side of 0.353 tesla magnetic field value, several narrow signals are observed. The enlarged view of this region is shown in Figure 6, which exhibits the typical hyperfine structure of vanadyle complex associated to kaolinite, with outermost parallel components and central perpendicular components (Muller and Calas, 1993),

as can be identified with the reference VO²⁺-rich dickite (Dimex). The corresponding signal in amazonian kaolinites is not intense but it is present in most samples. As a matter of fact, only two samples, P1-350 and P4-1000, clearly do not show a VO²⁺ signal, as revealed by the absence of its parallel components (Figure 6). In these cases, the observed doublet with principal components at $g_{\text{par}} = 2.049$ and $g_{\text{perp}} = 2.002$ is characteristic of RID's in kaolinite as can be seen by comparison to the GB1 reference kaolinite. For vanadyle containing kaolinites, the central VO²⁺ signal perfectly overlaps the spectrum of RID's. In order to simply assess the contribution of RIDs spectrum to the signal in the $g=2$ region with respect to that of vanadyle, the amplitude of the $g_{\text{perp}} = 2.002$ (common to the two species) and the $g \approx 1.881$ resonance (assigned to VO²⁺ only, Figure 6) were compared (Figure 7). In our approach, the reference Dimex sample is considered to contain only the contribution of VO²⁺ signal. Using this spectrum, a simplified correction of the $g=2$ signal amplitude (containing both RID and VO²⁺ signals) is performed by determining the intensity of vanadyle signal with the isolated $g \approx 1.881$ resonance as a reference. This provided an estimate of the RID signal intensity. In Figure 7, the resulting data are positioned by reference to a line corresponding to the vanadyle spectrum defined by the reference Dimex sample. Thus, data cannot occur below this partition line that passes through zero and stands for 100 % VO²⁺ contribution in the $g = 2$ signal amplitude. By contrast, all data above it indicate a significant contribution of the RID signal that can be estimated as shown in the Figure 7, knowing the equation of the partition line. Because they do not reveal any significant RID contribution, all data very close to the partition line (grey points) are discarded from the present study. The RID's content corrected from the vanadyle contribution (points in the uppermost part of the diagram of Figure 7) is reported in Table 1. It varies within 26 to 100 % of the $g = 2$ signal amplitude. The data of sample selected for artificial irradiation are labeled in black in Figure 7. They include the two samples with 100 % RID's signal in the $g = 2$ region, i.e. P1-350 and P4-1000.

4- Dating

a. Dosimetry

The artificially irradiated samples were heated at 250°C, 2 hours, to anneal the less stable defects according to the procedure of Allard et al. (1994) and Balan et al. (2005). The resulting concentrations of defects are plotted as a function of irradiation dose in Figure 8. The natural concentrations of RID's, after correction for VO²⁺ interference, correspond to the first point of the dosimetry curve. They vary within 0.8 – 3.87 (arbitrary units), i.e. over one order of magnitude. Two major shapes of growth curves are clearly displayed, corresponding to

exponential or exponential + linear functions. The parameters of dosimetry are reported in Table SI-1. They include the paleodose. For each sample that was not artificially irradiated, the reference dosimetry parameters from the same group of local disorder were used to calculate the paleodoses. These cases of extrapolation provided ages with higher error when compared to those of irradiated samples. References from soils were used for soil samples and data for sediments were used for sediments. The paleodoses vary within 10.31 to 133.92 kGy, i.e. over one order of magnitude (Table 1). Within each profile, the lowest paleodoses are observed for the soil samples. The average error on paleodose is estimated to be 30 %, although this is believed to be an overestimation due to the fitting procedure of concentrations of RID's with a 10 % error (see error estimations in Allard et al., 2018 and Mathian et al., 2018).

b. Corrections of the dose rate.

The dose rate is, together with paleodose, necessary to calculate the age of kaolinite. Subsequently, several corrections of the dose rate were performed. The first correction deals with the geochemical aperture of the system that may induce a modification of the dose rate. This disequilibrium can originate from Radon escape, as this element is a very mobile rare gas. As our samples correspond to unconsolidated sediments with connected porosity, a degree of aperture of the system was considered that corresponds to an extreme value of 40 % of Rn loss, as described for laterites by Sakoda et al. (2011). Because the radon loss disrupts the decay chains of natural U and Th, the dose rate for the open system is significantly lower than that of the closed system. The second correction arises from the fact that some mineral components may act as diluting agents of the dose experienced by the kaolinite. This is typically the case of quartz crystals that do not host radioelements. Then, uranium and thorium are present in the clayey matrix as revealed on induced-fission tracks maps. Their effective concentration in terms of dose must be increased with respect to the bulk concentration: the concentration of radioelements in the clay fraction is higher than in the bulk, quartz-containing sample. Consequently, a normalization to the clay mineral content is required to properly assess the dose rate. The content of the clay phase was assessed from the Al_2O_3 concentration of the raw samples, by assuming that kaolinite clay was the dominant Al-bearing phase, which was verified for most samples by FTIR and XRD (Pereira et al., 2018). Indeed, all samples from the P1, P2, P3 profiles contain only traces of illite. In addition, P3-465 contains a significant gibbsite content, so the kaolinite content of this sample may be overestimated. The third correction of dose rate arises from the spatial distribution of uranium. This element may occur either concentrated in host minerals or dispersed in the matrix. U-bearing phases are revealed

by induced fission tracks mapping as “urchin”-like concentrations that induce a specific balance of alpha radiation dose (Figure 4C). The alpha particles have a mean energy of 5 MeV in uranium decay chain, which corresponds to a 20 μm range in silicates as calculated from the SRIM code of radiation – matter interaction (Ziegler et al., 2010). By contrast, the ranges of beta and gamma radiations are millimetric and deca-centimetric, respectively. Consequently, the alpha particles only concern a thin rim around U-bearing minerals and do not interact with the bulk clay sample. For U-bearing minerals, the contribution of alpha particles is not considered in the dose rate calculation corresponding to the bulk samples analyzed by EPR, leading to a lower effective dose-rate value. The proportion of uranium concentrated in minerals or dispersed in the matrix, as determined from fission tracks analysis, was used to correct the dose rate experienced by the kaolinite. The resulting dose rates, i.e. after the different above-mentioned corrections, are reported in Table 1. The error on dose rate is estimated to be 10 %, according to the analytical errors on U, Th, K concentrations.

c. Ages of soils and sediments

The age of kaolinite is determined from the following equation:

$$\text{Age} = \text{Paleodose} / (\text{Dose rate}) \quad (3)$$

Calculated ages from soils and sediments of the Iça formation are reported in Table 1. They vary with 0.5 and 8.2 Ma, i.e. over one order of magnitude. The average age for soils is 0.9 Ma ($\sigma = 0.3$), whereas it is 3.2 Ma ($\sigma = 2.3$) for the sediments. For each profile, soils are younger than the sediments. There is no obvious relation as a function of depth, except in profile 1 (and in profile 2 to a lesser extent) that corresponds to an inverse profile. The profiles 3 and 4 cannot be detailed because they contain only one sample at depth. Two different scenarios of detrital or authigenic origin are considered to account for the observed trends.

In a first scenario (detrital scenario), the profiles may correspond to a specific feature of erosion and deposition. As a matter of fact, the study of laterites from Manaus region (Amazonia, Brazil) showed that profiles are younger toward the surface, which was interpreted as a result from the propagation of a secondary weathering front on an older kaolinitic material (Balan et al., 2005). If this is generalized to the watershed of profiles P1 and P2 in the Barcelos region, progressive erosion should have mobilized and deposited relatively young kaolinites first and older kaolinites afterwards. This should produce an inverse sedimentary profile. However, if the source material was structurally similar to that of the alter do chao sediment

and overlying laterite sequence, it would be expected that the oldest clay would be better ordered. Instead of that, the local structural disorder of kaolinites is significant and similar all along the Iça profiles (Figure 5), which does not speak up for this first scenario, except if all materials originate from transition horizons or are fully mixed up during the transport and deposition. Thus, the contrast in ages is not clearly echoed on crystal chemistry of kaolinites, which is a situation totally different from that of Manaus profiles where well-ordered kaolinites are old and disordered ones are younger (Balan et al., 2005). The P4 profile appears aside from the others, as it is the only one with relatively (12-14%) high clay content, constant low degree of crystalline order, a high age (6.6 Ma) at 10 m depth and also a belonging to a contrasting watershed (on the right bank of rio Negro). In this first scenario with detrital origin, the age of deposition would be overestimated because kaolinite was formed earlier in uphill soils. Consequently the EPR dating methodology is not ideal on recent detrital sediments.

A second, alternative scenario of authigenic origin of the kaolinites has to be considered for the discussion of data. In particular, this is true for the relatively young P2-240 sample although the sedimentary structure is still visible in this level, suggesting that it is a saprolite connected to the top-soil. Knowing the distribution of ages in P1 and P2 profiles, authigeny implies that kaolinites preferentially formed recently at depth, suggesting the contribution of the watertable or laterally flowing solutions. In this scenario, two processes of rejuvenation of kaolinites occur both at surface (soil processes) and at depth (weathering in the watertable) within the sedimentary pile. This leads to a preservation of the sedimentologic structures such as cross beds at depth, while the kaolinites experienced dissolution crystallization processes, like in a saprolite horizon. Influence of the topsoil weathering conditions may have also impacted levels as deep as P1-350, which is younger than the underlying level (Table 1), suggesting the presence of at least two generations of kaolinite in the corresponding sample. The occurrence of coexisting generations was discussed for transition horizons of laterites from the region of Manaus by Balan et al. (2005). Most of collected data are not conclusive with respect to a detrital or authigenic origin of the sedimentary kaolinites. This is the case for the SEM data, except for the minor booklets that appear mechanically disturbed and were possibly transported. The EPR spectra of structural iron between the soil and sediment levels are very close, suggesting close conditions of formation, as if a common similar geochemical process triggered the kaolinite evolution, but they may indicate as well mixing of various soil generations during transport and deposition. However, in the sediment samples, there is a rough increase of the age as a function of the clay content as estimated from the Al_2O_3 concentration

(Figure 9). This suggests that the system was more stable in clay-rich levels and more open and sensible to dissolution-recrystallization in the sediments richer in sand. This would indicate that the environmental conditions, i.e. water drainage (infiltration or influence of a water table), was high enough to induce the formation of kaolinite. This is a light argument in favor of an authigenic origin, which is in line with the weathered Alter do Chao sediments studied in the Manaus region by Balan et al. (2005), although well ordered kaolinites occurred in this material. In addition, it is considered that the possible early diagenesis of kaolin sediment occurred soon after deposition.

To proceed further in the discussion, data are presented as a paleodose/dose rate diagram where the points distribute as a function of isochrons (Figure 10?). The ages for the sediments are dominantly located in a 9.5 – 2 Ma area, when we maximize the extrapolated age values. Two samples fitted with the exponential + linear function even exhibit lower extrapolated ages, in a domain where soil data are found (Pleistocene). Nevertheless, within each profile, soils remain more recent than the underlying sediments. Clearly, the ages of the Iça formation are significantly smaller than those of kaolinites from the Alter do Chao sediment or even kaolinites from lateritic transition horizons from the Manaus region (Balan et al., 2005). Besides, the kaolinite sample extracted from a duricrust believed to have developed on Iça sediments (Allard et al., 2018) lies very close to the 2 Ma limit (Pleistocene) in the diagram of Figure 10.

The upper limit of the ages found in our study for the Iça sediments fits with that proposed by Campbell (2006) for the Madre de dios formation in Peru. Nevertheless, our data show a little bit more recent lower limit (down to Pleistocene period) than Campbell estimate. Actually, this last determination is in line with previous estimates by other authors, although these were not supported by absolute dating of sedimentary material (Santos et al., 1974 ; Maia et al., 1977; Lourenço et al., 1978; Latrubesse et al., 1994; Rossetti et al, 2005).

Conclusions:

The dating of kaolinites from the Iça formation by EPR specifies the chronostratigraphy of the corresponding region of Amazonia. It provides ages in the upper Miocene –Pleistocene period, which encompasses estimates provided so far in the literature by several authors and particularly by Campbell (2006). In addition, this supports the correlation with the sedimentary Madre de Dios formation in Peru. To apprehend the scope of the presented chronological data,

it appeared that one key issue is the determination of the detrital (inheritance from older laterites) or authigenic (formation *in situ*) origin of kaolinites. From the relation between ages and clay content it is assumed here that sedimentary kaolinites are authigenic. The used methodology is relevant for soils, where clay minerals are authigenous. Concerning sediments, the proposed approach is more appropriate to ancient systems where diagenesis undoubtedly took place or where the possible lifetime in uphill soils was significantly short compared to the lifetime in the sediments.

Acknowledgement: This study was supported by CAPES COFECUB and PICS/CNRS programs. Ibtissem Boukais (IMPMC) is acknowledged for fission tracks counting. Madeleine Selo is thanked for her advice on induced fission track methodology.

Reference

- Aitken, M.J., 1985. Thermoluminescence dating. Studies in archaeological science. Academic press, London.
- Allard T., Muller J.P., Dran J.C., Menager M.T. (1994) Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites : alpha dosimetry with ion beam irradiation. Phys. Chem. Miner. 21, 85-96
- Allard, T., Balan E., Calas G., Fourdrin C., Morichon E., Sorieul S. (2012). Radiation-induced defects in clay minerals: A review. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 277(0): 112-120.
- Allard, T. and Muller, J.P. (1998). Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the earth's surface. Applied Geochemistry, 13(6): 751-765.
- Balan E., Allard T., Boizot B., Morin G. and Muller J.P. (1999) Structural Fe³⁺ in natural kaolinites: new insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies, *Clays and clay minerals*, 47 605-616.
- Balan E., Neuville D.R., Trocellier P., Fritsch E., Muller J.P., Calas G. (2001) Metamictization and chemical durability of detrital zircon. Amer. Miner. 86, 9, 1025-1033.
- Balan E., Allard T., Morin G. and Calas G. (2002) Incorporation of Cr³⁺ in dickite: a spectroscopic study. Phys. Chem. Miner. 29, 273-279
- Balan, E., Allard T., Fritsch E., Selo M., Falguères C., Chabaux F., Pierret M.C. and Calas G. (2005). Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9): 2193-2204.

- Campbell K.E. (2001) Cenozoic chronostratigraphy of the southwestern Amazon Basin. *Geology*. 595-598.
- Campbell K.E. (2010) Late Miocene onset of the Amazon River and the Amazon deep-sea fan: Evidence from the Foz do Amazonas Basin: comment. *Geology*. E212. doi: 10.1130/G30633C.1
- Chabaux, F., Dequincey, O., Lévêque, J.J., Leprun, J.C., Clauer, N., Riotte, J., Paquet, H., (2003) Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina-Faso). *Compte-Rendus Acad. Sci., Geoscience*. 335, 1219–1231.
- Clozel B., Allard T. and Muller J.-P. (1994) Nature and stability of radiation induced defects in natural kaolinites: New results and a reappraisal of published works, *Clays and clay minerals* **46** 657-666.
- Cornu S., Lucas Y., Lebon E., Ambrosi J.P., Luizao F., Rouiller J., Bonnay M., Neal C. (1999) Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma*, 91, 281-295.
- CPRM, 2010. Mapa geológico do Brasil. Serv. Geol, Brasil, Brasília ([Online] URL: <http://geobank.sa.cprm.gov.br> (accessed December 2010)).
- Da Costa M.L., Souza D. J. L., Angélica R.S. (2009) The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *J.South Amer. Earth Sci.* 27, 219-234
- Da Costa M.L., da Silva Cruz G., de Almeida H.D.F., Poellmann H. (2014) On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: Evidence of genetic relationships. *J. Geochem. Explor.* 146, 58-74.
- De Almeida R.P., Galeazzi C.P., Freitas B.T., Janikian L., Ianniruberto M., Marconato A. (2016) Large barchanoid dunes in the Amazon river and the rock record : implications for interpreting large river systems. *Eart Planet Sci. Lett.* 454, 92-102.
- Duval M. (2012) Dose response curve of the ESR signal of the Aluminum center in quartz grains extracted from sediment. *Ancien TL*, 30, 2, 4149.
- Figueiredo J., Hoorn C., van der Ven P., Soares E. (2009) Late Miocene onset of the Amazon river and the Amazon deep-sea fan: evidence from the Foz do Amazonas Basin. *Geology*. 37, 7 , 619-622.

- Hennig G.J. and Grün R. (1983) ESR dating in quaternary geology, *Quaternary Science Reviews* 2 157-238.
- Horbe A. M. C., Motta M. B., de Almeida C. M., Dantas E. L., L. Cruz Vieira (2013) Provenance of Pliocene and recent sedimentary deposits in western Amazônia, Brazil: Consequences for the paleodrainage of the Solimões-Amazonas River. *Sedim. Geol.* 296, 9-20.
- Hoorn C., Vonhof H. (2006) Neogene Amazonia : Introduction to the special issue. *J. South Amer. Earth Sci.* 21, 1-4.
- Hoorn C., Wesselingh F. P., ter Steege H, Bermudez M. A., Mora, Sevink J., Sanmartín I., Sanchez-Meseguer A., Anderson C. L., Figueiredo P., Jaramillo C., Riff D., Negri F. R., Hooghiemstra H., Lundberg J., Stadler T., Särkinen T., Antonelli A. (2010) Amazonia Through Time: Andean uplift, climate change, landscape evolution, and biodiversity. *Science*, 330, 927-931
- Hoorn C., Wesselingh F. P., (2010) Amazonia : landscape and species evolution. A look into the past. Wiley-Blackwell. 447 p.
- Ikeya, M., 1993. New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy. *Applied Magnetic Resonance*. World Scientific, Singapore.
- Latrubesse E.M., Rancy, A., Ramonell C.G., Souza Filho J.P. (1994) A Formação Solimões: uma formação do Mio-Plioceno da Amazônia sul-ocidental. In: *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 4, 1994. *Boletim de Resumos Expandidos...*, 1994. Belém, Sociedade Brasileira de Geologia-Núcleo Norte, p. 204-205.
- Latrubesse, E.M., Silva, S.A.F., Cazzuol, M., Absy, M.L., 2007. Late Miocene continental sedimentation in southwestern Amazonia and its regional significance: biotic and geological evidence. *Journal of South American Earth Sciences* 23, 61–80.
- Maia, R.G., Godoy, H.K., Yamaguti, H.S., Moura, P.A., Costa, F.S., 1977. Projeto carvão no Alto Amazonas. Final report. CPRM, Rio de Janeiro.
- Morichon E., Allard T., Beaufort D., Patrier P. (2008) Evidence of native radiation-induced paramagnetic defects in natural illites from unconformity-type uranium deposits. *Phys. Chem. Miner.* 35, 339-346.
- Projeto Radam (or Radam Brazil) 1972–78. Levantamento de Recursos Naturais. Ministerio das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produçxa o Mineral, Rio de Janeiro, Brazil.
- Reis N.J., Ferreira A.L., Riker S.L., Almeida M.E. (Eds.). *Geologia e recursos minerais do*

- estado do Amazonas. Manaus: CPRM/CIAMA, 2006. Escala 1:1.000.000. [Texto explicativo]. 148 p. CD-ROM.
- Rossetti, D.F., Toledo, P.M., Góes, A.M., 2005. New geological framework for Western Amazonia (Brazil) and implications for biogeography and evolution. *Quaternary Research* 63, 78–89.
- Rossetti D. F., Cohen M. C. L. , Tatumi S. H., Sawakuchi A. O., Cremon E. H., Mittani J. C. R., Bertani T. C., Munita C. J. A. S., Tudela D. R. G., Yee M., G. Moya (2015) Mid-Late Pleistocene OSL chronology in western Amazonia and implications for the transcontinental Amazon pathway. *Sedim. Geol.* 330, 1-15.
- Sousa D. J. L., Varajao A.F.D.C., Yvon J., da Costa G.M. (2007) Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the kaolin facies deposit from the Capim region (northern Brazil). *Clay Miner.* 42, 69-87.
- Toyoda S. and Ikeya M. (1991) Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history, *Geochemical Journal* **25** 437-445.
- van Olphen H. and Fripiat J.J. (1979) Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals, *Pergamon Press, Oxford, New York* 346 p.
- Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. (2010) SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, Volume 268, Issue 11-12, p. 1818-1823.

Figure captions

Figure 1: Geological map of the studied region in Amazonia and location of selected sites in the region of Barcelos.

Figure 2: Studied profiles and location of selected samples.

Figure 3: Plot of uranium and thorium concentrations in raw samples. The good correlation suggests common bearing minerals for the two elements.

Figure 4: Optical microscopy in natural light: thin sections of P2-530 (A) and P4-1000 (B) and induced fission tracks mapping of P4-1000 showing both dispersed tracks and an urchin-like concentration (C). Dominant quartz grains (Qz) are embedded in a beige clayey matrix (Ma) with some patches of rusty iron oxides (FeOx). SEM of selected samples : in secondary electrons (D) and backscattered electrons (E) on P1-760 showing dominant small-sized kaolinites and minor booklets (Bk). Minor flat booklets dispersed in small kaolinites in P4-1000, secondary electrons (F).

Figure 5: Total EPR spectra of kaolinite groups of local crystalline disorder determined from the signal of structural Fe³⁺. Amplitude of spectra (in arbitrary units) is scaled for the diagram.

Figure 6: Normalized EPR spectra in the $g = 2$ region. Notice the hyperfine structure of vanadyle compared to VO²⁺-rich, reference dickite from Mexico (Dimex) and the RID's signal compared to the GB1 kaolinite reference. Central resonances of the vanadyle spectrum overlap the components of the RID's in kaolinite. The isolated component at $g = 1.881$ is used to determine the interference from vanadyle signal.

Figure 7: Relation between the amplitude of the main resonance around $g = 2$ (where VO²⁺ and RID'S signals overlap) and the isolated parallel peak of VO²⁺ signal at $g = 1.881$ for sediment samples. The straight line defines pure VO²⁺ signal amplitude (Dimex reference and grey points from sediments that are discarded in this study). Points located above the line contain significant RID's contribution (exemplified for the P1-760 sample). Points in black stand for samples used for artificial irradiations.

Figure 8: Dosimetry with He⁺ ions. Experimental data are fitted, when appropriate, by simple exponential or exponential + linear functions.

Figure 9: relation between the age of kaolinite and the clay content assessed by the Al₂O₃ concentration.

Figure 10: Diagram of ages of sediments (full squares) and soils (half-full squares) located according to selected isochrones (dotted lines) and by comparison to data from laterites developed on Alter do Chao sediments (Balan et al., 2005). Red color stands for age determination from artificial irradiation and green one from extrapolation. Estimated error is illustrated on one isolated Manaus latosol point. Measured and oldest extrapolated ages for Iça sediments belong to a 2 – 9.5 Ma interval (Miocene – Pleistocene). As expected, soils are younger.

Figure 1 :

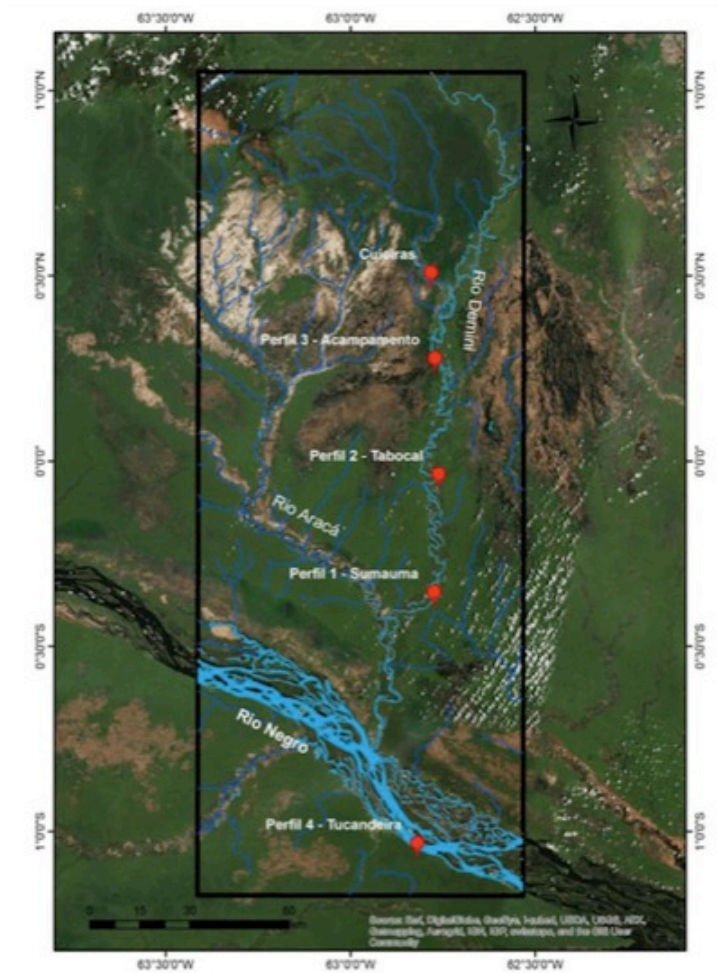


Figure 2 :

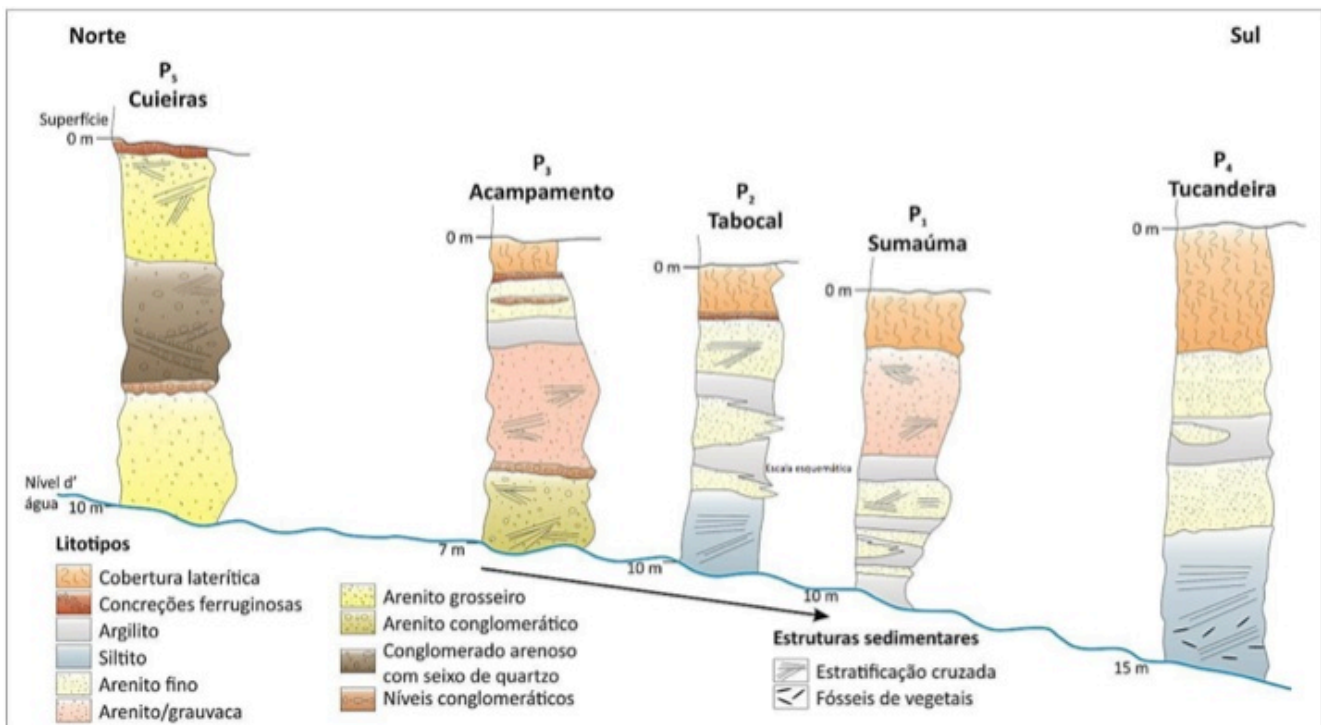


Figure 3 :

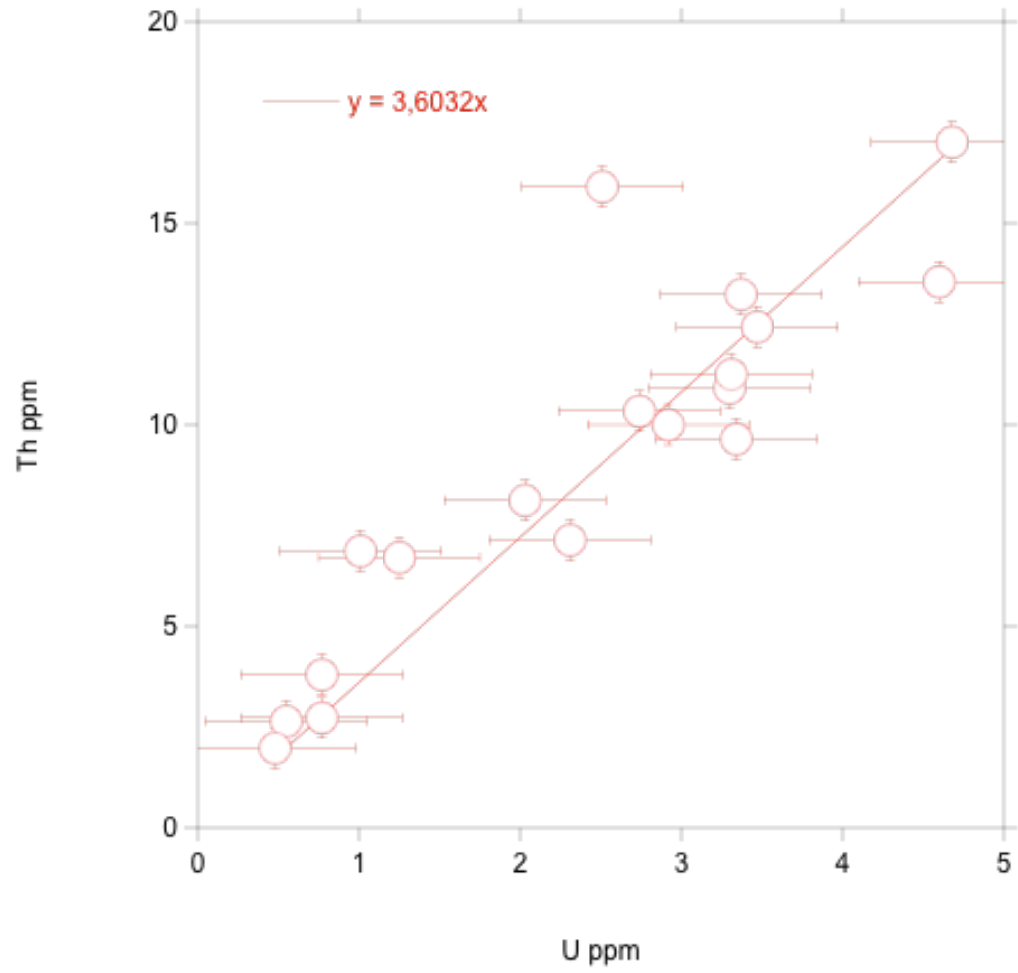


Figure 4 :

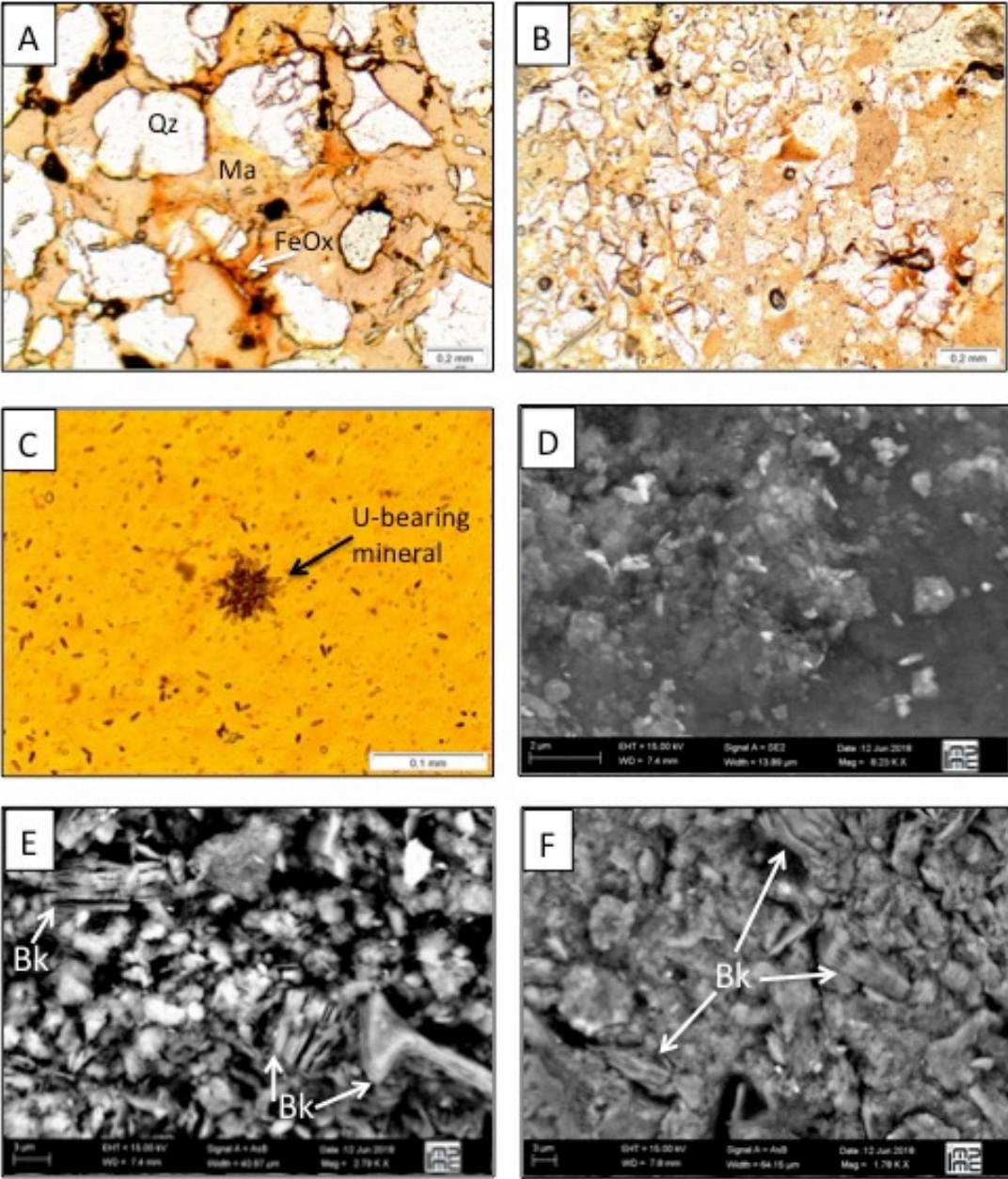


Figure 5 :

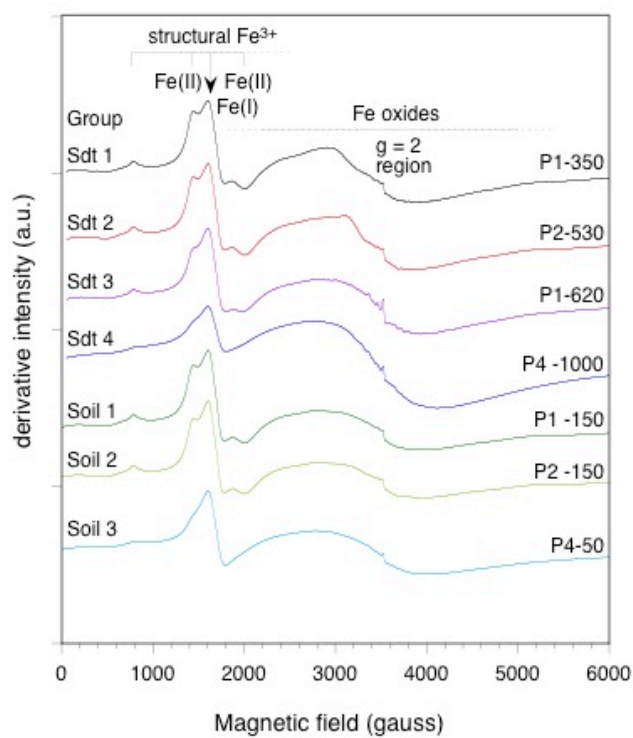


Figure 6 :

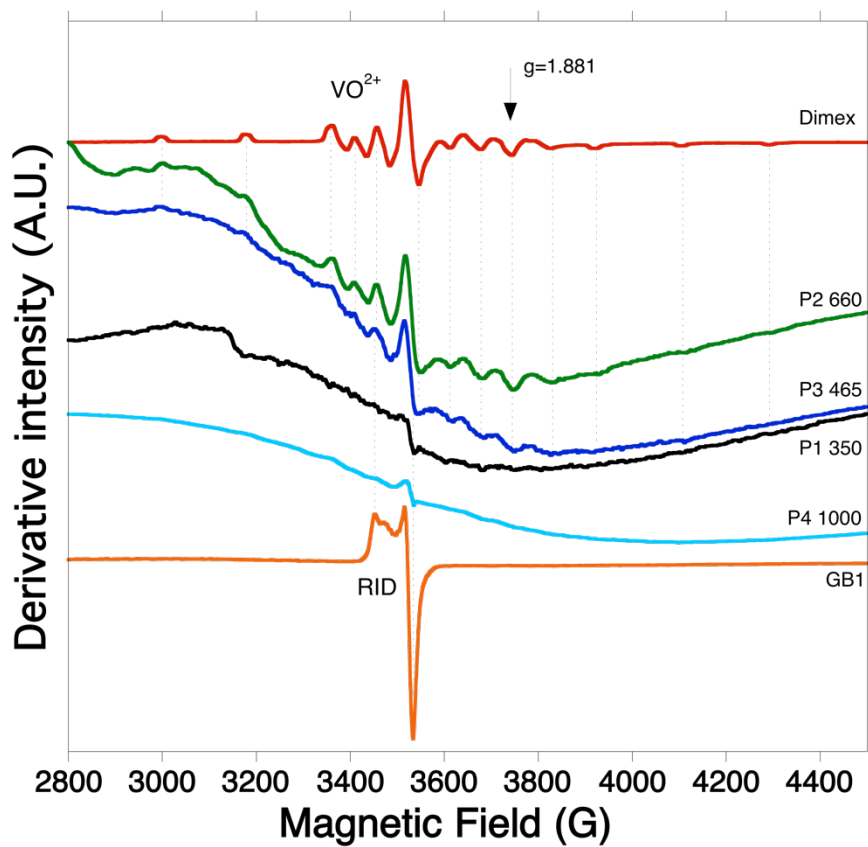


Figure 7 :

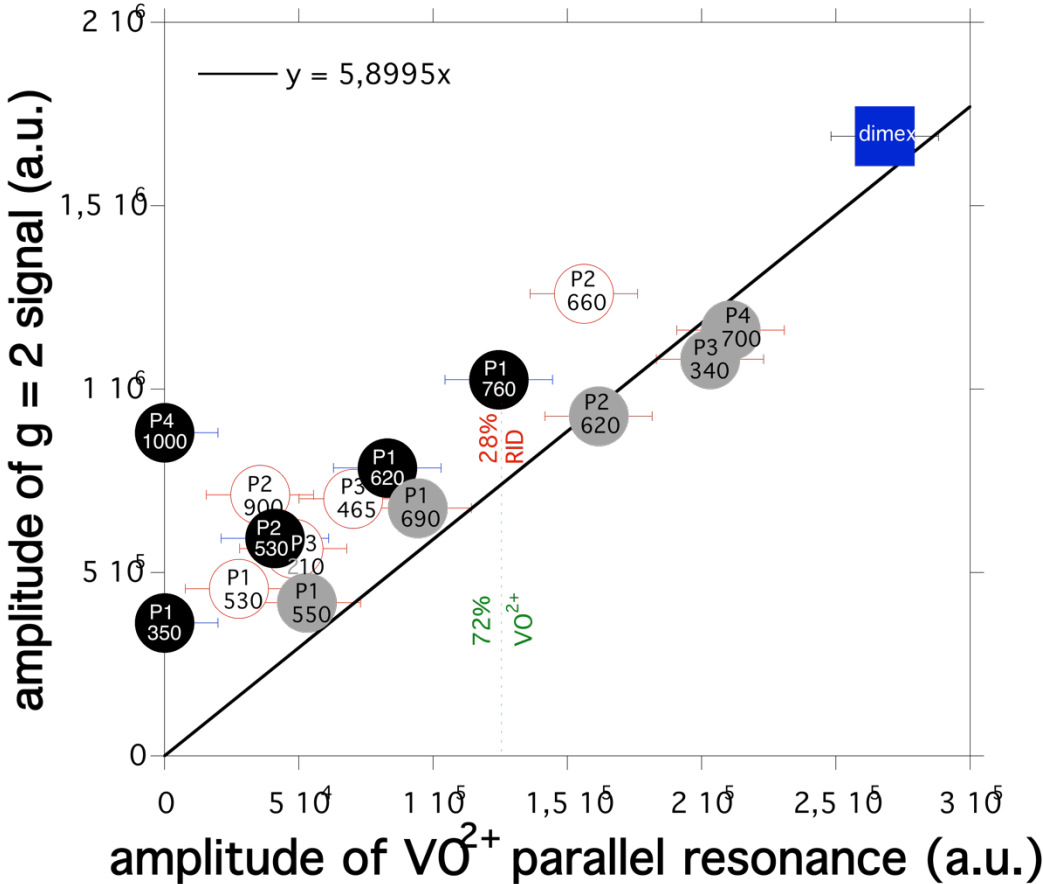


Figure 8 :

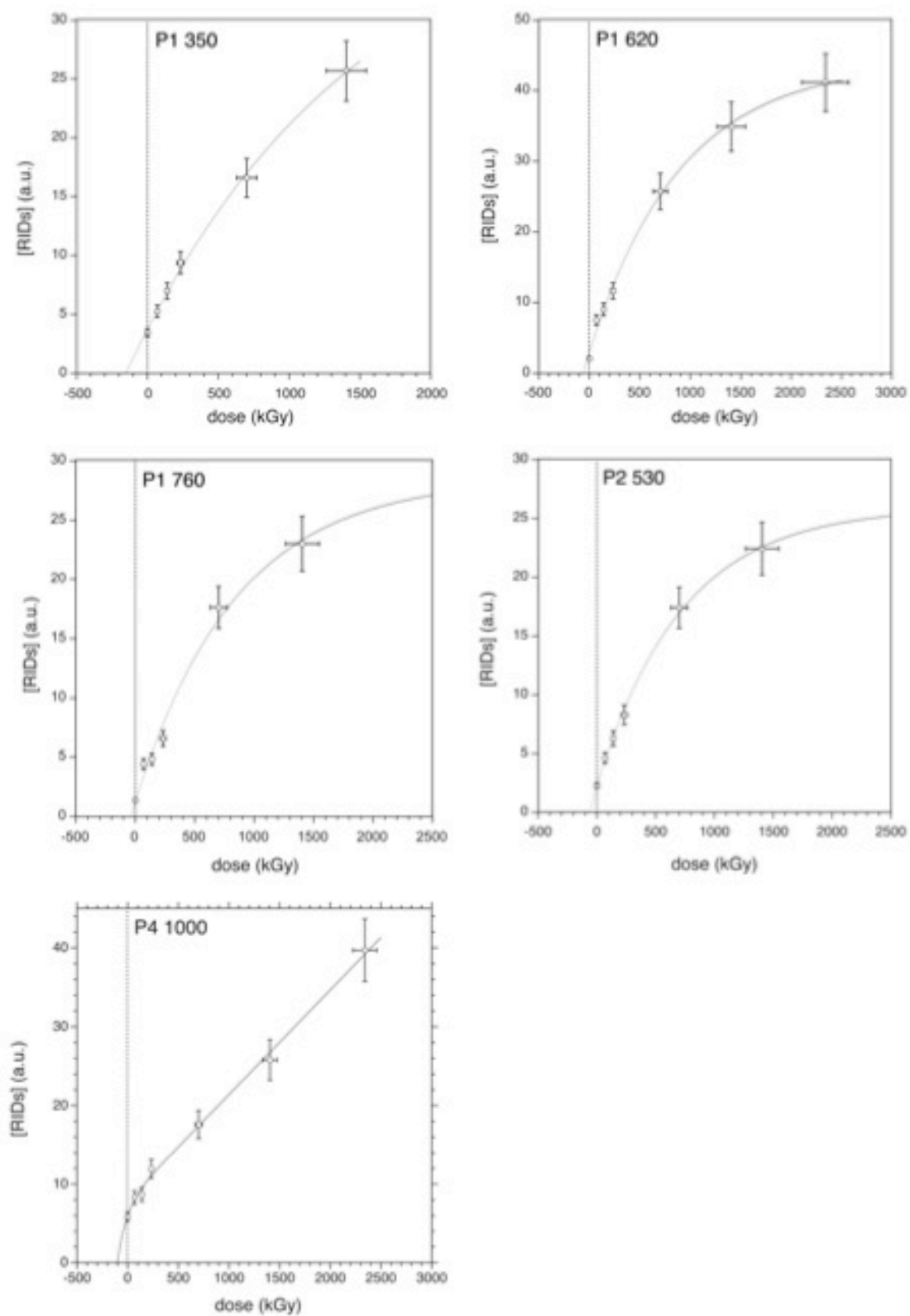


Figure 9 :

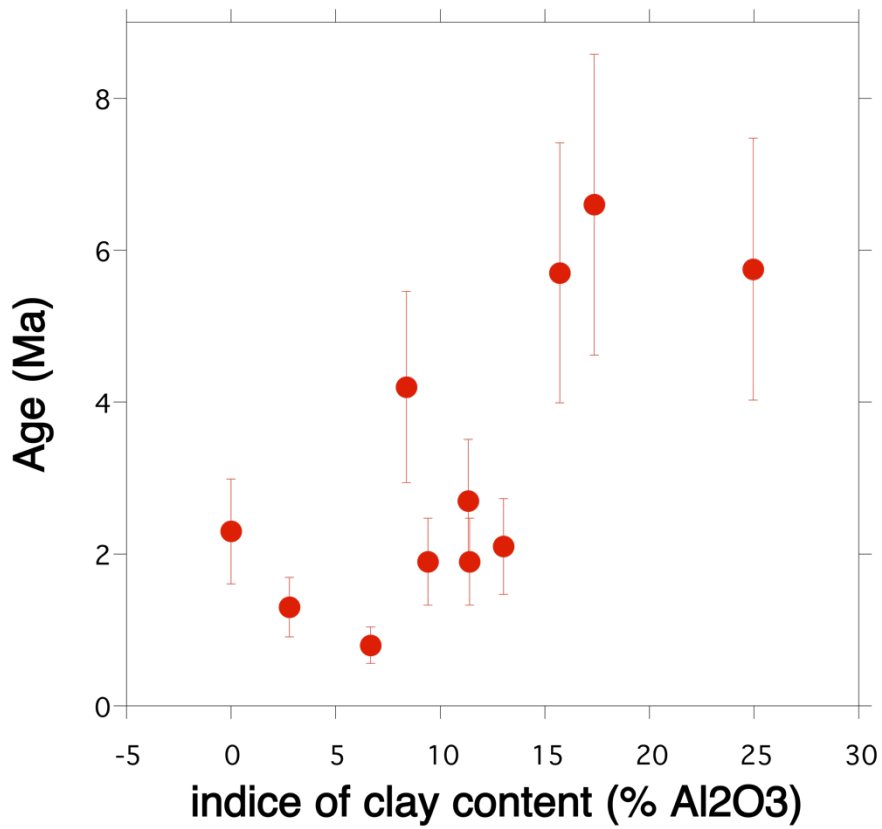


Figure 10 :

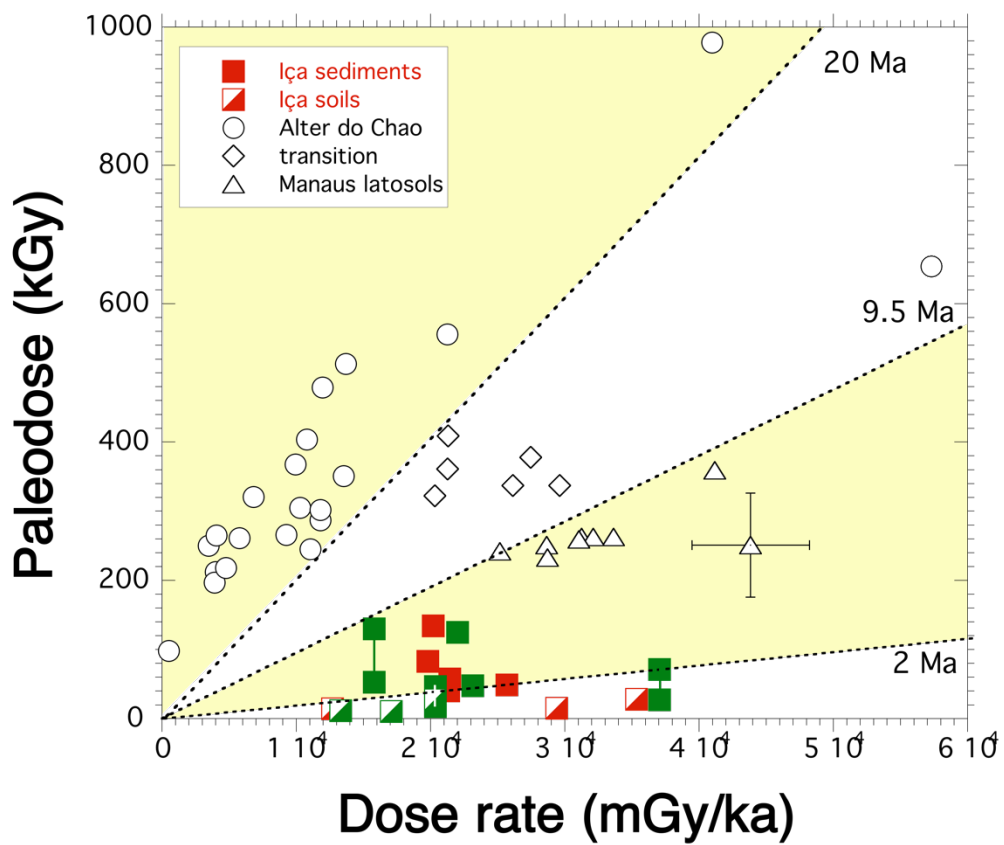


Table 1 : Parameters of age determination for soil and sediment (sdt) samples : * dosimetry from artificial irradiation ; a: groups defined from the degree of local disorder estimated from EPR; b: proportion of EPR amplitude assigned to RID's ; c: concentration of RID's corrected from contribution of VO²⁺ (arbitrary units). d : value for 40% Radon loss. Alternative paleodoses (and ages) are extrapolated for unirradiated samples with different exponential and exponential + linear models when two contrasting references occurred (group 1).

Sample	Material	Group ^a	%RID ^b	[RID]cor ^c (a.u.)	[U] (ppm)	[Th] (ppm)	[K] (%)	[Al ₂ O ₃] %	Paleodose (kGy)	Dose Rate ^d (mGy/ka)	Age (Ma)
P1-150*	soil	Soil 1	90	1.31	5.16	20.50	0.09	34.31	14.37	12718	1.1
P1-300	soil	Soil 2	92	0.8	5.20	17.90	0.11	30.80	11.35	13315	0.9
P1-350*	sdt	Sdt 1	100	3.87	3.34	9.65	0.07	11.34	57.72	21446	2.7
P1-530	sdt	Sdt 2	64	3.44	4.6	13.55	0.09	15.72	124.73	22024	5.7
P1-620*	sdt	Sdt 3	37	2.12	2.92	10.00	0.25	11.40	39.94	21364	1.9
P1-760*	sdt	Sdt 1	28	1.37	2.74	10.34	0.15	9.41	48.85	25691	1.9
P2-20	soil	Soil 2	95	1.72	2.43	9.34	0.00	13.96	27.06	20355	1.3
P2-150	soil	Soil 2	95.5	0.99	2.64	12.30	0.03	20.09	10.31	17094	0.6
P2-240*	soil	Soil 2	81	1.02	1.59	6.81	0.03	6.74	14.82	29396	0.5
P2-530*	sdt	Sdt 2	59	2.29	1.01	6.87	0.04	8.38	83.05	19809	4.2
P2-660	sdt	Sdt 1	26	2.04	0.77	3.80	0.01	2.79	27.18	37058	0.7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	70.93	37058	1.9
P2-900	sdt	Sdt 1	70	3.63	2.51	15.91	0.11	24.96	52.73	15814	3.3
-	-	-	-	-	-	-	-	-	129.93	15814	8.2
P3-210	sdt	Sdt 1	49	1.34	2.03	8.13	0.03	6.67	17.27	20358	0.8
-	-	-	-	-	-	-	-	-	46.11	20358	2.3
P3-465	sdt	Sdt 2	40	1.39	4.68	17.02	0.16	13.03	47.51	23155	2.1
P4-50*	soil	Soil 3	87	2.06	4.28	9.57	0.15	8.60	28.03	35339	0.8
P4-1000*	sdt	Sdt 4	100	5.9	3.47	12.43	1.30	17.36	133.92	20194	6.6

Annexe V.2 :

Tableau des analyses chimiques de chaque échantillon des profils de Timbera utilisés pour les calculs normatifs et ratio vis à vis du Zr.

Name	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Zr (ppm)	Si/Zr	Al/Zr	Fe/Zr
TIB 1-2	85.24	1.76	1.28	0.553	834	0.10221	0.00211	0.00153
TIB 1-8	88.75	2.42	1.29	0.588	821	0.10810	0.00295	0.00157
TIB 1-30	87.14	3.7	1.48	0.759	985	0.08847	0.00376	0.00150
TIB 1-57	89.63	3.61	1.45	0.837	1183	0.07577	0.00305	0.00123
TIB 1-78	63.78	3.57	1.41	0.864	1287	0.04956	0.00277	0.00110
TIB 1-97	91.98	3.41	1.35	0.848	1240	0.07418	0.00275	0.00109
TIB 1-124	94.3	1.62	1.08	0.649	1252	0.07532	0.00129	0.00086
TIB 1-143	97.75	0.6	0.72	0.735	993	0.09844	0.00060	0.00073
TIB 1-154	90.77	2.87	0.86	1.199	872	0.10409	0.00329	0.00099
TIB 1-174	59.43	20.56	3.04	1.427	702	0.08466	0.02929	0.00433
Tib 1-196	56.78	19.78	4.67	1.494	729	0.07789	0.02713	0.00641
TIB 3-8	83.38	1.94	1.33	0.603	1000	0.08338	0.00194	0.00133
TIB 3-15	89.61	1.72	0.62	0.702	805	0.11132	0.00214	0.00077
TIB 3-32	86.84	3.49	1.5	0.749	930	0.09338	0.00375	0.00161
TIB 3-54	88.35	4.27	1.64	0.902	1266	0.06979	0.00337	0.00130
TIB 3-70	88.53	4.16	1.59	0.89	1209	0.07323	0.00344	0.00132
TIB 3-99	89.77	3.88	1.52	0.877	1244	0.07216	0.00312	0.00122
TIB 3-131	89.45	4.2	1.54	0.878	1220	0.07332	0.00344	0.00126
TIB 3-148	80.14	8.03	3.8	1.068	999	0.08022	0.00804	0.00380

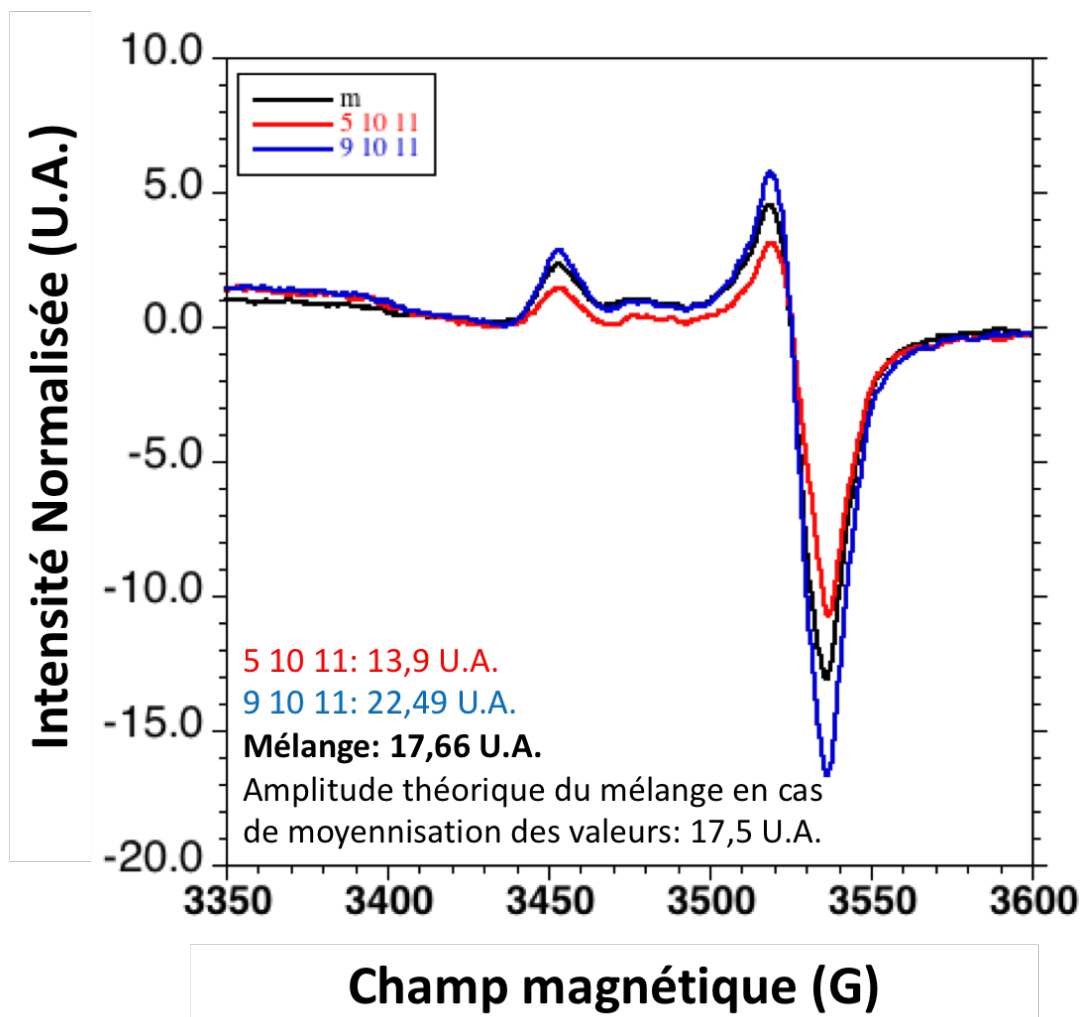
Annexes Conclusion générale :

Annexe ii.1 :

Résultat de la détermination de la paléodose pour des échantillons de synthèses (échantillon « 2000 ppm » ; voir Chapitre VII) irradiés à différentes doses ($5 \cdot 10^{11}$ et $9 \cdot 10^{11}$ ions par cm^2) et d'un mélange des deux aliquotes irradiés (58% $5 \cdot 10^{11}$ et 42% $9 \cdot 10^{11}$).

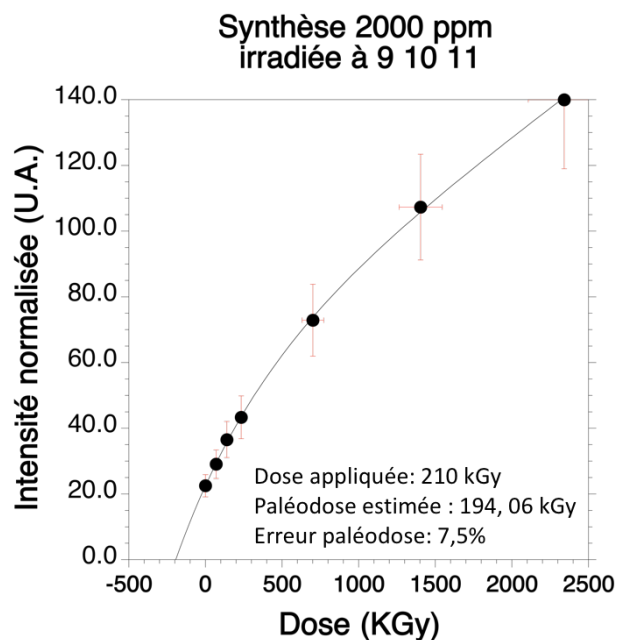
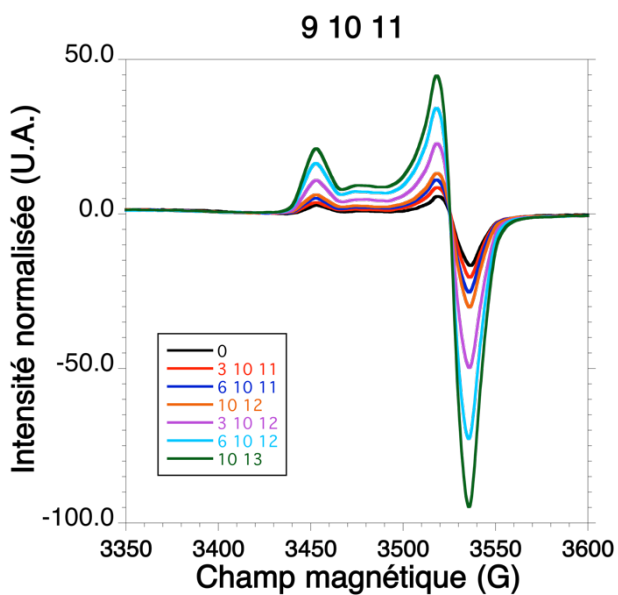
A :

Amplitude de chaque irradiation : $9 \cdot 10^{11}$, $5 \cdot 10^{11}$ et celle du mélange des deux.



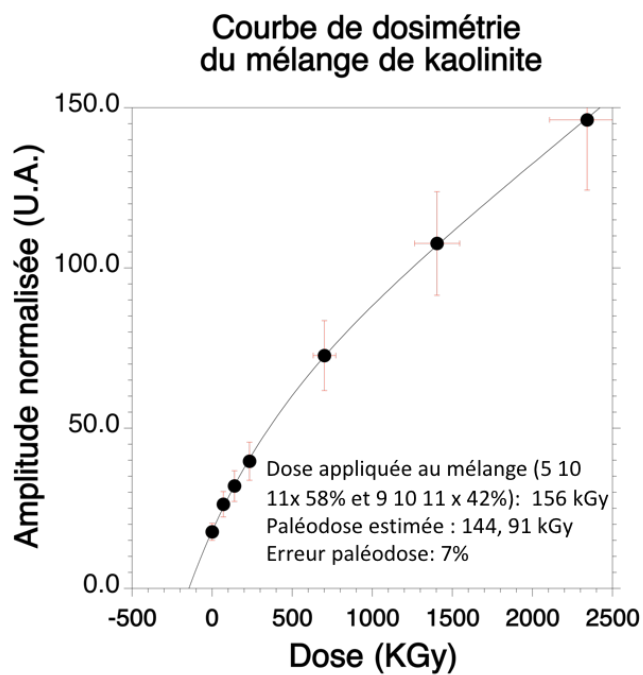
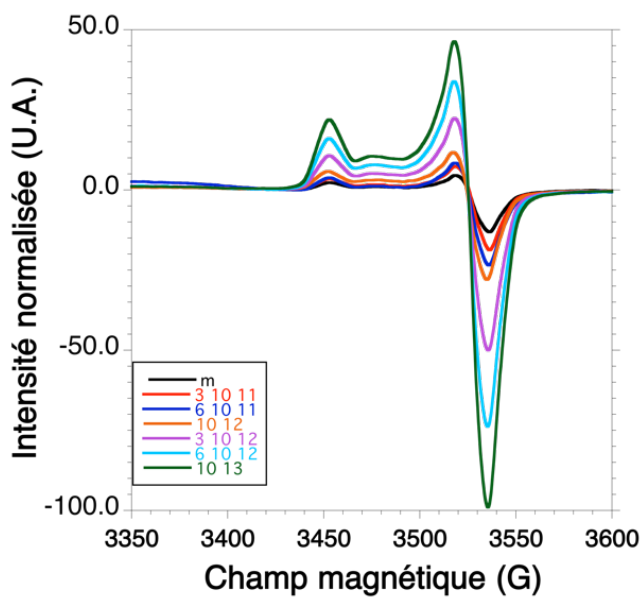
B :

Courbe de dosimétrie échantillon 9 10 11.



C :

Courbe de dosimétrie du mélange.



See you space geologist

Résumé :

Les latérites couvrent plus de 30% des surfaces émergées. Comprendre leur évolution lors du réchauffement climatique en cours est essentiel pour prédire les changements qui affecteront le fonctionnement de la Zone Critique dans les siècles à venir. La littérature a pu montrer que les horizons indurés de ces sols comportaient en leur sein plusieurs générations d'un même minéral secondaire qui pouvaient être reliées à des événements paléoclimatiques particuliers tels que des pics de CO₂ par exemple. Des études isotopiques ont montré que les horizons non indurés de ces sols pouvaient aussi posséder des générations distinctes de minéraux secondaires. Lors de cette thèse, une méthodologie de datation récente, la datation par Résonance Paramagnétique Électronique, a été appliquée sur des kaolinites de latérites dans le but d'identifier si ce minéral possède bien plusieurs générations au sein d'un même profil. Il a aussi été cherché à voir si ces générations étaient corrélées avec des événements paléoclimatiques globaux ou régionaux déjà identifiés dans la littérature.

En plus d'avoir cherché à améliorer cette méthodologie de datation, sept profils latéritiques ont été étudiés : deux en provenance de l'Inde (Plateau du Karnataka), quatre en provenance d'Amérique du sud (Bassin du Rio Negro, Brésil) et un en provenance d'Australie (Région de Syerstone, New South Wales). Les résultats de ces datations ont permis de distinguer différentes générations de kaolinites au sein de chacun des profils étudiés. Ces dernières sont par ailleurs toutes corrélables avec des événements géodynamiques ayant influencé le climat local ou dans une moindre mesure avec des périodes de climat tropical favorisées par l'évolution du climat global. Ces résultats montrent aussi que ces différentes générations de kaolinites sont issues du rajeunissement des kaolinites initialement présentes dans la latérite. Ce phénomène semble être initié lors de pics de précipitations. Le travail de cette thèse confirme ainsi une évolution épisodique de ces sols tropicaux et leur importante stabilité dans les temps géologiques.

Mots clés : Altération, Latérite, Paléoclimat, Kaolinite, Datation RPE de phyllosilicates

Unraveling paleoclimatic events in laterites using the Electron Paramagnetic Resonance dating methodology on kaolinites

Abstract :

Laterites are covering a third of the continental surfaces. Understanding their evolution through the ongoing climate change is critical to predict the future Critical Zone transformation. Laterite duricrusts can contain several generations of secondary minerals that can be correlated with distinct paleoclimatic events. Isotopic studies showed that loose laterites may also be formed by several generations of secondary minerals. The objective of this PhD was to confirm that loose laterites contain several generations of kaolinites and that they formed during regional and/or global paleoclimatic events. With this aim in view, a recent dating methodology, the Electron Paramagnetic Resonance dating of kaolinites, was used on tropical regolith profiles from three continents with distinct geodynamic histories: India (Karnataka plateau), South America (Rio Negro basin, Brazil) and Australia (Syerstone region, New South Wales).

The data set of this PhD confirms that a regolith contains several generations of kaolinites. All the identified generations of the present study can be correlated with regional paleoclimatic events or with tropical weathering favourable periods initiated by global paleoclimatic trends. Kaolinite generations formed preferentially during high precipitations periods and result from the rejuvenation of laterite profiles. The results of this PhD confirm that laterites have an episodic evolution.

Keywords : Weathering, Laterite, Paleoclimate, Kaolinite, EPR dating of phyllosilicates