Utilisation des isotopes stables et radioactifs pour la détermination des conditions anciennes et des vitesses de l'altération

G. BOCQUIER, C. BERNARD, A.-P. BOULAD (1)

⁽¹⁾ Laboratoire de Pédologie, Université Pa:is VII, 2, place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05.

Utilisation des isotopes stables et radioactifs pour la détermination des conditions anciennes et des vitesses de l'altération

G. BOCQUIER, C. BERNARD, A.-P. BOULAD (1)

SOMMAIRE

Les équilibres isotopiques, réalisés lors de l'altération et de la pédogénèse, peuvent être mesurés dans certains minéraux secondaires pour témoigner des conditions anciennes ou des vitesses de ces processus de l'altération.

Deux utilisations d'isotopes comme traceurs géochimiques sont successivement présentées. Ainsi, les minéraux secondaires de diverses formations bauxitiques ont des compositions isotopiques distinctes, liées à la structure de ces minéraux. Dans une altération ferrallitique, la méthode du déséquilibre radioactif permet d'estimer la vitesse ou l'âge de cette altération.

Actuellement, ce sont les difficultés techniques pour séparer les différentes phases minérales dans les échantillons pédologiques, qui limitent le plus l'utilisation de ces mesures isotopiques.

I. — INTRODUCTION.

Dans l'étude des phénomènes d'altération, deux approches théorique et expérimentale, à savoir les approches thermodynamique et cinétique, s'intéressent aux conditions d'équilibre entre minéraux et solutions. Mais à ces équilibres chimiques peuvent aussi correspondre des **équilibres** isotopiques, susceptibles de s'inscrire dans la composition des minéraux. Ces équilibres isotopiques, s'ils sont conservés dans le cas d'isotopes stables, ou s'ils évoluent suivant des lois générales dans le cas d'isotopes radioactifs, peuvent être alors mesurés dans les minéraux de l'altération et de la pédogénèse. L'on peut ainsi espérer obtenir par ces mesures des renseignements sur les conditions et sur les vitesses de ces processus d'altération.

⁽¹⁾ Laboratoire de Pédologie, Université Paris VII, 2, place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05.

Cette nouvelle approche, liée à la géochimie isotopique, concerne donc principalement les minéraux présents dans les phases résiduelles, mais également les solutions d'altération. Elle s'adresse :

- Soit aux isotopes d'éléments légers (hydrogène, oxygène), qui sont des isotopes stables, dont les variations, liées aux fractionnements isotopiques naturels, sont principalement fonction de la température. Ces isotopes stables sont donc utilisables comme géothermomètres, sinon comme indicateurs géochimiques des conditions de formation des minéraux;
- Soit aux isotopes d'éléments plus lourds (uranium, thorium), qui sont des Isotopes instables ou radioactifs, dont les variations dépendent des lois de désintégration, pour lesquelles intervient le temps. Ces isotopes radioactifs sont donc utilisables comme des horloges géologiques, permettant des datations absolues, sinon des estimations de vitesse.

Nous présentons deux essais récents d'utilisation des isotopes comme traceurs géochimiques : l'un s'adressant aux isotopes stables et concernant les minéraux secondaires des bauxites (C. BERNARD, 1978), l'autre, aux isotopes radioactifs et concernant la vitesse de l'altération en milieu ferralitique (A.P. BOULAD et al., 1977).

II. — UTILISATION DES ISOTOPES STABLES DANS L'ETUDE DES CONSTITUANTS SECONDAIRES DE L'ALTERATION.

— Les travaux antérieurs : Historiquement, l'utilisation des isotopes stables en géochimie de la surface à d'abord concerné les eaux naturelles, avant de s'adresser aux constituants minéraux des altérations et des sols, qui sont généralement en équilibre avec celles-ci.

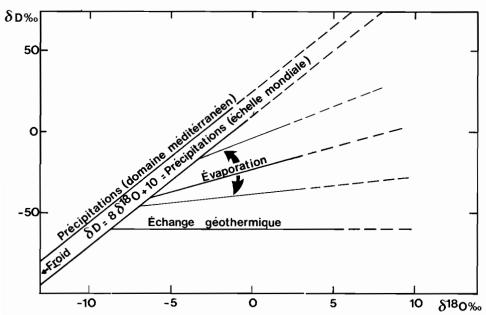


FIGURE I. — Modalités du traçage naturel en isotopes stables (d'après J.-C. FONTES, 1976)

Some aspects of natural tracing by the use of stable isotope (from J.-C. FONTES, 1976)

Dans les eaux naturelles, les isotopes étudiés : oxygène 18 et deutérium, entrent dans la constitution de la molécule d'eau et représentent donc des traceurs internes, excellents pour l'étude du cycle de l'eau. Deux types de résultats très généraux ont été obtenus :

Dans les eaux météoriques, les teneurs en D/18O sont corrélées au long d'une droite de pente 8, caractéristique du phénomène général de condensation, qui se produit toujours à saturation, c'est-à-dire à l'équilibre. A 20 °C le fractionnement en deutérium est 8 fois plus important que celui en oxygène 18 (H. CRAIG, 1961) (fig. I).

L'évaporation (hors équilibre) de ces eaux conduit à des corrélations linéaires de pente variable, liées aux paramètres climatiques locaux. Quant à l'échange géothermique, il n'affecte que les teneurs en ¹⁸O, qui se trouvent déplacées sur une horizontale.

Ces modalités du traçage isotopique des eaux naturelles sont représentées synthétiquement dans le diagramme de la figure I (d'après J.-C. FONTES, 1976).

Pour les constituants minéraux secondaires, rappelons tout d'abord que si une altération a lieu dans des conditions d'équilibre chimique et isotopique, les rapports D/H et 18O/16O des produits de l'altération sont déterminés par :

- la composition isotopique des eaux météoriques en présence ;
- la proportion relative d'eau par rapport à la roche mère : si elle est grande, la composition isotopique de la roche mère n'intervient pas ;
- les coefficients de fractionnement entre les minéraux secondaires formés et l'eau : coefficients qui dépendent de la température.

Les premières mesures isotopiques concernant les sols sont dues à H.P. TAYLOR et al. (1964). Ces auteurs ont présenté une relation entre les teneurs en ¹⁸O de 13 sols des U.S.A. et celles des eaux météoriques, qui montre un enrichissement des sols en ¹⁸O de l'ordre de 10 % unité *.

Puis S.-M. SAVIN et al. (1970) réalisent des mesures couplées de ¹⁸O et D dans différents minéraux argileux des roches sédimentaires. Ils signalent la difficulté des mesures dans les minéraux qui présentent de l'eau interfoliaire. En effet, celle-ci est d'autant plus susceptible d'échanger isotopiquement avec des hydroxyles du réseau, qu'elle se trouve en contact direct avec ces hydroxyles : c'est le cas de l'halloysite avec laquelle les échanges en deutérium sont beaucoup plus rapides que dans le cas d'une montmorillonite, où l'eau interfoliaire est séparée des hydroxyles par une couche tétraé-drique. Ainsi la composition isotopique acquise lors de la formation d'un minéral secondaire phylliteux ne peut être conservée que par des minéraux qui — comme la kaolinite ou la gibbsite — n'ont pas de molécules d'eau interfoliaire, et ne subissent plus d'échange isotopique après leur formation (J.R. LAWRENCE, 1970).

En 1971, J.R. LAWRENCE et al., obtiennent sur 75 échantillons de sols et d'altérites des mesures globales de ¹⁸O et D. Ils calculent — d'après les compositions minéralogiques approchées de ces échantillons — les compositions isotopiques de la gibbsite et de la kaolinite d'altération, qui sont comparées à celles des eaux météoriques. Dans un

$$E = 1000 \frac{R_{\epsilon} \cdot R_{s}}{R_{\epsilon}}$$

^(°) La composition isotopique d'un échantillon E est mesurée en unité δ , par son écart à celle d'un standard S (le SMOW : composition moyenne de l'eau de mer, pour l'hydrogène et l'oxygène) :

R_e = rapport isotopique de l'échantillon.

R = rapport isotopique du standard.

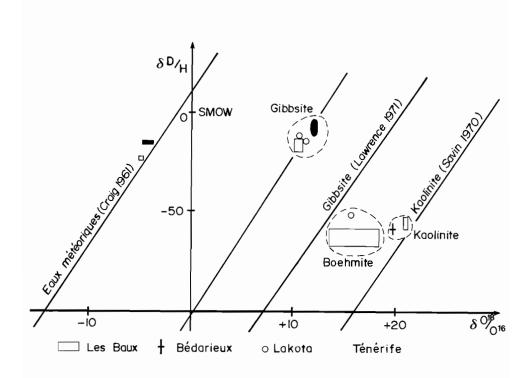


diagramme δD/δ¹ºO, ils situent ces deux minéraux sur des droites parallèles à la droite de CRAIG (Fig. II). Ils en déduisent que la gibbsite a une plus faible préférence pour la coeffcient de préférence pour D que la kaolinite. Ils estiment également le coeffcient de fractionnement de la gibbsite avec l'eau, et montrent qu'il diffère de celui de la kaolinite, alors que les coeffcients de fractionnement de la kaolinite et de la montmorillonite ne peuvent être distingués, aussi bien dans les sols qu'en milieu sédimentaire.

D'autre part, H.P. TAYLOR en 1974 signale que les minéraux secondaires hypogènes seraient moins riches en ¹⁸O que les minéraux d'altération supergène, et qu'ils conserveraient ainsi une mémoire de la composition isotopique du minérai primaire, à l'origine de la transformation. C'est seulement dans de tels cas (et dans celui des milieux supergènes confinés) que les isotopes stables pourraient être utilisés comme traceurs de filiation minéralogique.

LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE MINERAUX SECONDAIRES DES BAUXITES (C. BER-NARD, 1978).

Cette étude concerne la kaolinite et les hydroxydes d'aluminium présents dans les deux grands types de formations bauxitiques : la gibbsite dans les bauxites latériques, et la boehmite dans les bauxites de karst. Les buts recherchés étaient de différencier isotopiquement ces deux hydroxydes, qui ne peuvent l'être actuellement par les seules données thermodynamiques, et de tenter de reconstituer leurs conditions paléoclimatiques de formation, sinon leurs équilibres avec les eaux météoriques actuelles.

La mesure directe des compositions isotopiques de chacun des minéraux n'a pu être réalisée exceptionnellement que sur la gibbsite, étant donnée la quasi impossibilité de séparer les minéraux à partir des échantillons. Les données isotopiques sont donc généralement obtenues par le calcul à partir de mesures sur échantillons totaux, et de données sur la composition minéralogique de ces échantillons. Les principales difficultés rencontrées tiennent alors à la présence dans ces bauxites de minéraux mal pristallisés, variablement hydratés ou même substitués, qui limitent la précision des reconstitutions minéralogiques. Les déterminations sont améliorées en :

- Choisissant une gamme d'échantillons, dont la composition en ces minéraux variera beaucoup;
- Pratiquant des enrichissements de certaines phases minéralogiques par des séparations manuelles;
- Précisant, au mieux, les compositions minéralogiques par le recoupement des données de diffractométrie X, de thermogravimétrie, de fluorescence X et de pétrographie.

Les principaux résultats ainsi obtenus (tableau 1) ont été reportés sur un diagramme $\delta D/\delta^{18}O$, où figurent les droites de S.-M. SAVIN (1970) pour la kaolinite et de J.R. LAWRENCE (1971) pour la gibbsite (Fig. II).

Concernant la kaolinite, les valeurs obtenues sont raisonnablement situées par rapport aux valeurs déjà publiées, ce qui tend à montrer que ces kaolinites se sont formées en équilibre avec les eaux météoriques. Leur léger écart par rapport à la droite de SAVIN (qui correspond à une température de 25 °C), s'expliquerait par une différence de température plus sensible à Bédarieux qu'aux Baux, et pourrait correspondre à des conditions paléoclimatiques de type tropical. Mais une interprétation paléoclimatique pius précise nécessiterait que soit déterminé expérimentalement le coefficient de fractionnement avec l'eau pour une gamme de températures de la surface.

Concernant la **boehmite**, qui est ainsi analysée isotopiquement pour la première fois (C. BERNARD et al, 1976), les valeurs trouvées, sont très voisines pour deux formations bauxitiques très différentes, et surtout ces valeurs sont très distinctes et intermédiaires

TABLEAU 1. — Valeurs de δ^{10} O et δD de chacun des minéraux secondaires des bauxites, selon leur provenance δ^{10} O and δD values for each secundary mineral from bauxites, with reference to its origin

:			: :Kaolimite	: :Gibbsite	
	<u> </u>		:	<u>:</u> :	:
DAUNTTEC	: :	δ ¹⁸ 0	: +21,0	+16,0	: +10,6
BAUXITES DE	: Les Baux : :	δ D	: : -55,5 :	: -63,0 :	: : -16,3 :_
KARST	Bédarieux	δ ¹⁸ 0	: +19,7	: :	:
		δD	-58,0 :	: :	: :
BAUXITES	: : Lakota :	δ ¹⁸ 0	:	: : +15,8	: : +11,3
		δD	<u>:</u>	-50,6	: -14,4 :
LATERITIQUES	: : : Ténérife :	δ 180	:	:	: +12,2
		δ D	:	· ·	: - 8,4 :

de celles présentées ici pour la kaolinite et la gibbsite. Dans un diagramme $\delta D/\delta^{18}O$ la boehmite se situe au voisinage de la droite attribuée à la gibbsite par J.R. LAWRENCE (1971).

Enfin pour la gibbsite, deux faits ressortent clairement sur la figure II :

- Les valeurs sont **bien groupées,** ce qui peut correspondre à des conditions analogues de formation entre les différentes bauxites, et ce qui a permis connaissant la composition isotopique d'une eau de formation de calculer un coefficient de fractionnement gibbsite-eau :
- Les valeurs ne se situent pas du tout sur la droite de la gibbsite présentée par J.R. LAWRENCE et al. (1971). Ceci pourrait provenir du fait que ces auteurs, en dégazant leurs échantillons à 130 °C, auraient transformé la gibbsite en boehmite.

Le résultat le plus intéressant est que le coefficient de fractionnement en hydrogène entre la gibbsite et l'eau apparaisse légèrement positif, mais très voisin de $0^{\circ}/_{\infty}$. S'il en est bien ainsi, la composition isotopique en hydrogène d'une gibbsite suffirait pour en déduire la composition isotopique de l'eau de formation, à condition toutefois que celle-ci ait lieu à l'équilibre.

CONCLUSION.

Ce dernier résultat concernant le comportement isotopique original de la gibbsite, ainsi que la situation relative des trois droites d'équilibre de la gibbsite, de la boehmite et de la kaolinite dans un diagramme $\delta D/\delta^{18}O$, pourraient être **liés à la structure différente de ces minéraux**, et en particulier à la géométrie et à l'énergie de leurs diverses liaisons hydrogènes. On remarque en effet (C. BERNARD, 1978) que la gibbsite, avec des liaisons hydrogènes plus nombreuses et plus faibles, s'apparente le plus à l'eau. Elle présente ainsi le plus petit fractionnement avec l'eau, et ce fractionnement augmente pour la boehmite puis pour la kaolinite.

D'autre part, les minéraux secondaires des anciennes bauxites de karst **n'apparaissent** pas isotopiquement différents de ceux des bauxites latéritiques actuelles, ce qui indiquerait que le paléoenvironnement des premières ait pu être comparable aux conditions tropicales actuelles des secondes.

Néanmoins des interprétations paléoclimatiques plus précises nécessitent que soient déterminés expérimentalement les coefficients de fractionnement de ces minéraux. Il s'agit là sans doute de la prochaine étape de ces études, maintenant que nous sommes assurés du comportement isotopique distinct de ces trois minéraux de l'altération.

III. — UTILISATION DU DESEQUILIBRE RADIOACTIF URANIUM-THORIUM POUR DETERMINER LA VITESSE DE L'ALTERATION EN MILIEU FERRALLITIQUE (BOULAD et al., 1977).

LES PRECEDENTES METHODES DE CALCUL DES VITESSES DE L'ALTERATION.

Trois grands groupes de méthodes de calcul ont permis jusqu'à présent l'estimation des vitesses d'altération :

- La détermination des pertes de matière à l'échelle d'un profil;
- La réalisation des bilans à l'échelle régionale;
- La simulation des réactions de l'altération.

Ces trois approches concernent les « phases migratrices » actuelles, c'est-à-dire les solutions d'altération ou leurs équilibres avec les minéraux. On peut désormais envisager avec J.N. ROSHOLT et al. (1966) de s'adresser directement aux profils eux-

mêmes, c'est-à-dire à la « phase résiduelle » de l'altération, et d'effectuer des mesures du déséquilibre radioactif (200 Thorium-224 Uranium) au long du profil d'altération.

LA METHODE DU DESEQUILIBRE RADIOACTIF.

Les chaînes radioactives naturelles, par la désintégration en cascade de leurs éléments, sont constituées d'une succession d'isotopes radioactifs (à période de vie variable), qui se termine par un isotope stable : ²⁵⁸U->²⁵⁸Pb.

Au-delà de quelques périodes de l'isotope de plus longue durée, les activités (désintégration par minute) de tous les isotopes deviennent égales. Les éléments de la chaîne sont alors en équilibre.

Ainsi, dans la chaîne de l'uranium 238,

238
U \rightarrow 234 Th \rightarrow 234 Pa \rightarrow 234 U \rightarrow 230 Th \rightarrow 206 Pb (période) 4,4.10° ans 24,1 jours 1,18 minute 2,48.10° ans 7,52.10° ans

si nous supposons que ²³⁴U et ²³⁸U ont un même comportement isotopique, leurs activités seraient égales, et la chaîne serait en équilibre au bout d'un million d'années. Il en est de même pour ²³⁴U et son fils le ²³⁰Th ou lo, pour lesquels (en l'absence de fractionnement) l'équilibre serait atteint au bout de 300.000 ans. Or l'uranium, l'ionium et le protoactinium ont des comportements isotopiques distincts : ils réagiront différemment aux sollicitations géochimiques des processus d'altération (ou de sédimentation), et c'est cette irrégularité dans le mécanisme de la chaîne qui déclenche le déséquilibre radioactif.

Il est alors possible d'écrire :

ξ (t) étant fonction de l'ouverture du système.

APPLICATION AUX PROFILS D'ALTERATION.

Avec t=Z/V, l'équation précédente nous donne les moyens de déterminer la vitesse de progression V du front d'altération (Z= distance du front d'altération à l'horizon considéré). Ce front est défini comme étant le premier niveau de déséquilibre radioactif : signal du début de l'altération. L'estimation de l'âge d'un sol apparaît alors possible à partir de **l'écriture des blians pour l'ionium et l'uranium** en fonction de leurs comportements géochimiques différents et des conditions de fonctionnement du système d'altération.

Les comportements géochimques de l'uranium et du thorium, tels qu'ils sont connus dans les altérations et les sols (R. PLILER et al., 1962; J.N. ROSHOLT et al., 1966), nous permettent de sélectionner un modèle simple de système d'altération dans lequel :

- Le thorium est inerte dans le profil et sert à « normer » l'uranium ;
- La migration (perte) de l'uranium se déclanche au niveau du front d'altération;
- La fixation de l'uranium intervient dans un deuxième temps;
- Le 200Th est calculé à partir des lois de la radiochronologie.

Ce modèle de profil d'altération se traduit, par exemple, par les équations suivantes :

- Pour l'uranium.

la fonction perte s'exprime par :

U perte =
$$U_o e^{-\frac{\kappa}{1}z'v}$$

la fonction fixation par :

U fixation = U. (1-e
$$\frac{-\kappa_2 (z-zF)/V}{}$$
)

pour Z > ZF.

Z = distance du front d'altération à l'horizon considéré;

ZF = niveau de début de fixation de l'uranium;

Us = concentration limite d'uranium fixé;

Uo = concentration initiale en uranium;

 λ = constante de désintégration radioactive.

 pour ²⁰Th/U par une équation complexe, déjà présentée par A.P. BOULAD et al. (1977).

Nous cherchons ensuite la meilleure valeur de la « vitesse » pour que les profils uranium et ²⁰⁰Th/²³⁴U calculés, soient les plus proches possibles des profils mesurés.

MESURES ET RESULTATS.

Nous avons appliqué cette méthode à un **profii ferrallitique** camerounais caractérisé par :

- Une altération ferrallitique d'épaisseur importante (15 m);
- Une filiation continue depuis la roche mère et progressive depuis l'arène, des transformations minéralogiques;
- Une roche mère d'âge très ancien (Précambrien), alors que le site géomorphologique de ce profil correspond à un rajeunissement par troncature, responsable de cette nouvelle altération, estimée post-pliocène.

TABLEAU 2. — Teneurs et rapports isotopiques dans le profil étudié : dans le « sol normal » et dans le mica (italique)

δD contents and isotopic ratios in the profile studied: for the «soil» and for the «mica» (in italics)

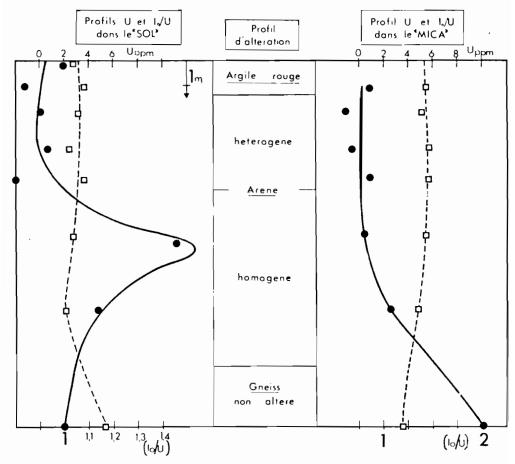
Prof. (cm)	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(Io/Th)	Th ppm	U ppm	⟨U⟩ ppm	[Th/U]	(Io/U)
± 3	+ 3%	± 3 %	± 5%	± 4%			
85	0,98	0,87	31	8,92	2,9	3,46	1
185	0,99	0,94	28,7	10,77	3,77	2,66	0,84
	1,24	1,05	9,9	4,22	5,41	2,4	0,81
285	0,97	0,83	20	6,22	3,13	3,2	0,89
	0,95	0,79	21,9	8,85	5,10	2,5	0,66
425	0,97	0,62	28,7	6,38	2,23	4,4	0,93
	0,90	1,03	14,4	6,64	5,82	2,2	0,72
555	0,95	0,81	20,1	6,94	3,46	2,9	0,78
	1,03	1,05	12,4	5,32	5,45	2,3	0,81
785	0,94	0,42	16,5	4,32	2,62	3,82	1,46
	1,08	0,54	16	7,09	5,4	2,3	0,4
1085	1,05	0,84	25,8	6,02	2,34	4,2	1,13
	0,98	1,21	31	11,8	4,83	2,6	1,06
1570		1,79	10	5,39	5,39	1,8	1
	1,06	1,82	12,7	3,74	3,74	3,4	2,05

⁽U) teneur en uranium normée au thorium du niveau 1570

^[] rapport de concentrations

⁾ activité en désintégration par minute par gramme

ppm partie par million ou 10-6 g/g



rapport isotopique (lo/U) ; □ teneur en uranium corrigée

FIGURE III. — Distribution de l'uranium et de l'ionium dans le profil étudié Uranium and ionium distribution in the profile studied

Dans les huit échantillons prélevés dans ce profil, les mesures radiochimiques ont concerné trois éléments : uranium, thorium et proactinium, et elles ont été effectuées dans chaque horizon sur deux phases : le sol total (dénommé « sol ») et des biotites isolées (dénommées « micas »).

Un programme de calcul permet de rechercher les coïncidences entre les données calculées et les mesures de U, lo/U et Pa/U (« soi » et « mica ») (fig. III).

Il est alors apparu qu'un échantillonnage plus serré au niveau du front d'altération aurait mieux permis de définir la courbe de perte, que l'échantillonnage régulier qui a été fait sur l'ensemble du profil.

Néanmoins, le meilleur calage « modèle-mesures » se fait pour une vitesse de progression du front d'altération :

$$V = 7.10^{-3} \text{ cm/an } \pm 10^{\circ}/_{\circ}$$

Pour ce profil ferrallitique camerounais le front d'altération aurait donc mis 214.000 ans (\pm 10 $^{0}/_{0}$), pour décrire le profil actuel.

IV. — CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

Les progrès de la géochimie isotopique permettent d'envisager l'utilisation de certains isotopes stables et radioactifs comme traceurs géochimiques des processus d'altération supergène.

Actuellement, comme le montrent les travaux récents et les deux essais qui viennent d'être présentés, cette utilisation se **limite** principalement :

- Pour les isotopes stables, aux seuls minéraux phylliteux susceptibles de conserver les compositions isotopiques acquises lors de leur formation. Ces minéraux sont principalement ceux des altérations tropicales de type allitique et monosiallitique : ces minéraux présentent des comportements isotopiques distincts, qui apparaissent liés à leur structure. Il semble donc possible, dès que les coefficients de fractionnement de ces minéraux pourront être établis, d'obtenir par des mesures isotopiques directes des indications sur des paléoclimats et des paléoenvironnements ;
- Pour les isotopes radioactifs, aux seuls profils d'altération dans lesquels sont assurées l'homogénéité des teneurs originelles en éléments radioactifs, ainsi que la continuité des filiations minéralogiques. Il est certain également que des connaissances plus précises de la localisation, de la migration et de la fixation de l'uranium dans les altérites devraient permettre une meilleure estimation des vitesses d'altération par cette méthode du déséquilibre radioactif.

Mais on doit convenir, que ce qui limite le plus actuellement les mesures isotopiques dans les altérations et les sols, demeure la grande difficulté technique de séparer les différentes phases minérales présentes dans ces matériaux pédologiques.

SUMMARY

THE UTILISATION OF STABLE AND RADIOACTIVE ISOTOPES FOR THE DETERMINATION OF ANCIENT CONDITIONS AND RATE OF WEATHERING

The isotopes equilibria occurred during the alteration and the pedogenesis can be measured in certains secondary minerals and give evidence of the ancient conditions or the rate of these alteration processes.

The two kinds of utilisation of isotopes as geochemical tracers are successively presented. Thus, the secondary minerals from various bauxitic formations present different isotopic compositions, according to their structure. In a ferrallitic weathering, the lack of radioactive balance allows to estimate the rate or the age of this alteration.

At present, the restrictive factors to a wider utilisation of this isotopic measures are the technical difficultives for the separation of the different minerals phases in the pedologic samples.

Bibliographie

- BERNARD C. (1978). - Composition isotopique des minéraux secondaires des bauxites. Thèse spécialité, Paris, Multigr., 124 p.
- BERNARD C., BOCQUIER G., JAVOY M. (1976). Détermination des rapports isotopiques ¹⁸O/¹⁶O de la gibbsite et de la boehmite présentes dans différentes bauxites. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 282, p. 1089-1092.
- BOULAD A.-P., MULLER J.-P., BOCQUIER G. (1977). Essai de détermination de l'âge et de la vitesse d'altération d'un sol ferrallitique camerounais, à l'aide de la méthode du déséquilibre radioactif Uranium-Thorium. Sc. Géol., fasc. 3, p. 1-14.
- CRAIG H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. Science, 139, p. 1702-1703.
- FONTES J.-C. (1976). Isotopes du milieu et cycles des eaux naturelles : quelques aspects. Thèse Sc. Paris, multigr., 218 p.
- LAWRENCE J.R. (1970). 18 O/ 16 O and D/H ratios of soils, weathering zones and clay deposits. PH. D. Thesis. Calif. Inst. Tech.
- LAWRENCE J.R., TAYLOR H.P. (1971). Deuterium and oxygen 18 correlation : clay minerals and hydroxydes in quaternary soils compared to meteoric waters. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 35, p. **99**3-1**00**3.
- PLILER R., ADAMS J.S. (1962). The distribution of the Th and U in a Pennsylvanian weathering profile. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 26, p. 1137-1146.
 ROSHOLT J.N., DOE B.R., TATSUMOTO M. (1966). Evolution of the isotopic composition of U and Th in soil profiles. Geol. Soc. Amer. Bull., 77, p. 987-1004.
- SAVIN S.M., EPSTEIN S. (1970). The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. Geochim. Cosmochim. Acta., vol. 34, p. 25-42.
- TAYLOR H.P. (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Econ. Geol., vol. 69 p. 843-883.
 TAYLOR H.P., EPSTEIN S. (1964). Oxygen isotope analyses of tektites, soils and impact glasses. In: Isotopic and cosmic chemistry. North. Holland, p. 181-189.