

© Académie des sciences / Elsevier, Paris

Geochemistry / *Géochimie*  
(Isotopic Geochemistry / *Géochimie isotopique*)

# Dating of weathering profiles by radioactive disequilibria: contribution of the study of authigenic mineral fractions

*Datation de profils d'altération par les déséquilibres radioactifs : intérêt de l'étude des fractions minérales authigènes*

Olivier Dequincey<sup>a</sup>, François Chabaux<sup>a\*</sup>, Norbert Clauer<sup>a</sup>, Nicole Liewig<sup>a</sup>, Jean-Pierre Muller<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centre de géochimie de la surface (CNRS–ULP), Eost, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg, France

<sup>b</sup> IRD, Unité de recherche « Géosciences de l'environnement tropical », 32, av. H.-Varagnat, 93143 Bondy, France

(Reçu le 18 janvier 1999, accepté après révision le 12 avril 1999)

**Abstract** — Soil isotopic dating is important for understanding mass transfers related to rock weathering. Here we evaluate a method including TIMS analyses of (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) activity ratios on < 0.2 μm fractions of a Cameroon laterite. Variations of the (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) ratios with depth show (1) significant (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) disequilibrium at the bottom of the pedological units, and (2) progressive returns towards secular equilibrium above. These results suggest that U fractionation occurs at the base of the units and that the analysed fractions probably evolve as closed/restricted systems within each unit. From these data, an overall age of 1.5 Ma may be proposed for the development of this laterite. (© Académie des sciences / Elsevier, Paris.)

**weathering profile / laterite / geochronology / radioactive disequilibrium / Rb–Sr**

**Résumé** — La datation isotopique des sols est importante pour comprendre les transferts de matière liés à l'altération. Nous présentons ici une méthode incluant l'analyse par TIMS des déséquilibres (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) de fractions inférieures à 0,2 μm d'une latérite du Cameroun. Les variations avec la profondeur du rapport d'activité (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) font apparaître des déséquilibres importants à la base des unités pédologiques et un retour progressif vers l'équilibre au-dessus. Ces résultats suggèrent que les fractionnements de l'uranium ont lieu à la base des unités et que les fractions analysées évoluent probablement en système clos au sein de chaque unité. L'utilisation chronométrique de ces résultats donnerait un âge global de 1,5 Ma pour le développement de cette latérite. (© Académie des sciences / Elsevier, Paris.)

**profil d'altération / latérite / géochronologie / déséquilibres radioactifs / Rb–Sr**

**Version abrégée (voir p. 683)**

## 1. Introduction

Dating of soil and lateritic profiles and evaluation of their evolution rates have often provided contradictory

results. Methods based on long half-life chronometers, such as Rb–Sr, K–Ar and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar, which are usually applied to separated clay minerals (Clauer and Chaudhuri, 1995) or K–Mn oxides (Vasconcelos et al., 1994; Ruffet et

Note présentée par Georges Pédro.

\* Correspondence and reprints.  
fchabaux@illite.u-strasbg.fr

C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes / *Earth & Planetary Sciences*  
1999, 328, 679–685



Fonds Documentaire ORSTOM 679

Cote: B\* 19058 Ex: 1

↑ n°10

al., 1996), provide ages of several tens of millions years. By contrast, studies involving short half-life chronometers lead to younger ages. Uranium radioactive disequilibria, carried out on whole rocks (Rosholt et al., 1966; Hansen and Stout, 1968; Boulad et al., 1977; Moreira-Nordemann, 1980; Goetz, 1990; Mathieu et al., 1995) or more seldom on Fe-Mn oxides (Short et al., 1989), yield Quaternary ages. Similar young ages were also obtained for quartz minerals dated by the  $^{10}\text{Be}$  method (Brown et al., 1994; Colin et al., 1997). Given that laterites are mineralogically heterogeneous, i.e. composed of more or less weathered precursors and authigenic minerals (Tardy and Roquin, 1998), and that the different chronometers used in the referred studies were not applied to the same kind of material, a simple explanation for the apparently contradictory results would be that the different mineral phases of soils and weathering profiles are of variable ages. Some of the phases could be several million and even tens of million years old, while others could be very young. Two kinds of information would therefore be required to identify the steps of formation and evolution of soils and weathering profiles: firstly to distinguish the presently active mineral phases from the inactive or less active ones in a weathering profile; secondly to recognise the successive transformation steps for each mineral phase. To obtain such information, it is proposed to work on separate mineral phases and to apply chronometers of different investigation time scales to each of them. We present here the first results of such a study, involving both the Rb-Sr and ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) systematics applied on  $< 0.2 \mu\text{m}$  size fractions extracted from an African lateritic profile.

## 2. Geological setting, sampling description and analytical methods

The studied laterite profile is located in central-eastern Cameroon characterized by a humid tropical climate, on the Goyoum Deng-Deng plateau. It developed on a Precambrian substratum consisting of metamorphic gneiss which has been reached in some parts of the sequence but not in the studied one. The two ca. 9 m deep profiles consist of three distinct units: a basal saprolite zone, a ferruginous nodular zone with a soft reddish clayey matrix, and a soft yellowish clayey topsoil. Previous studies on this lateritic formation included petrographical, mineralogical and/or geochemical approaches (Sarrazin et al., 1982; Muller and Bocquier, 1986, 1987; Muller, 1987; Braun et al., 1998), as well as preliminary oxygen and Sr isotopic investigations (in Clauer and Chaudhuri, 1995).

The nineteen selected samples belong to two sections (numbered 347 and 387) located on the same topographical slope, ca. 30 m apart. They were taken from above the fluctuation zone of the watertable which is 11 to 12 m deep in this part of the sequence (Sarrazin et al., 1982; Braun et al., 1998). The  $< 0.2 \mu\text{m}$  granulometric fraction of each sample was extracted by sedimentation and ultracentrifugation. The aim of this extraction was to concen-

trate authigenic minerals formed during weathering, and thus to avoid any bias on the dating information due to minerals inherited from bedrock (muscovite, quartz). Electron microscopy and X-ray diffraction data showed that the  $< 0.2 \mu\text{m}$  fractions consist almost exclusively of kaolinite and Fe-oxihydroxides (goethite and hematite), which are the major phases controlling the Al and Fe solubilities in the waters of the sequence (Sarrazin et al., 1982).

The U and Th concentrations of the  $< 0.2 \mu\text{m}$  fractions were measured for three samples by ICP-MS with a precision of  $\pm 10\%$ . The ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios and the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratios, as well as the Rb and Sr concentrations were determined on the nineteen  $< 0.2 \mu\text{m}$  fractions. The Sr and Rb were separated using an ion-exchange resin and an elution with 1.5N and 4N HCl. The Sr and Rb isotope determinations were carried out on a VG Sector and a Thomson 206S thermo-ionisation mass spectrometer (TIMS), respectively. The analytical error was controlled by periodic measurement of the NBS 987 Sr standard (13 determinations), which gave a mean value of  $0.710258 \pm 0.000013$  ( $2 \sigma$  m). The U separation and purification were made on anion exchange resins (Edwards et al., 1986/87; Chabaux et al., 1995). The  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  atomic ratios were measured on a VG Sector TIMS using a Daly detector in analogue mode. The analytical error for the ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratio is  $0.5\%$  ( $2 \sigma$ ). The HU1 U standard was used for reproducibility control. Its regular determination (14 measurements) gave a mean value of  $1.003 \pm 0.002$  ( $2 \sigma$  m) which is slightly higher than the theoretical value of 1, i.e. secular equilibrium (see also Riotte and Chabaux, 1999). The slight difference could be due to a contribution of the  $^{235}\text{U}$  signal to the  $^{234}\text{U}$  signal, estimated at  $0.1\%$  by recording the  $^{238}\text{U}$  contribution to the  $^{237}\text{U}$  peak, and/or a slight mass discrimination estimated at  $0.08$  to  $0.14\%$  by measuring the  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio before and/or after the  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  ratio. This possible bias is lower than the analytical error, and it has consequently not been considered for data corrections. The procedural U blank is less than  $20 \text{ pg}$ , which is negligible compared to the ca.  $300 \text{ ng U}$  handled for the isotopic determinations.

## 3. Results and discussion

The Sr and Rb concentrations show wide variations (*table*), no discernible relationship with depth being observed. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  ratios are widely scattered (*table*). The variations in both ratios with depth are different in each section, and are difficult to interpret straightforwardly. No isochron line can be drawn in an  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  diagram, neither through the whole of the data set, nor through the data of each section, of each petrographical unit or of each depth (*figure 1a*). The data scatter could result from an age heterogeneity of the different minerals within each lithological unit or even within a single depth. It could also result from an isotopic heterogeneity of the mineral fractions analysed. Mixing of

**Table.** The U and Sr isotope ratios and the  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  ratios of the  $< 0.2 \mu\text{m}$  fractions extracted from the two profiles of the Goyoum laterite. Quoted uncertainties are two times the standard mean errors. The accuracy is 4 % for Rb and Sr, 10 % for U and Th concentrations. The ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios are calculated from the measured  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  isotope ratio, assuming  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$  and using the following decay constants:  $\lambda_{238} = 1.55125 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ,  $\lambda_{235} = 2.835 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$  (Jaffey et al., 1971; Lounsbury and Durham, 1971).

Rapports isotopiques de l'uranium et du strontium et rapport  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  des fractions inférieures à  $0,2 \mu\text{m}$  extraites des deux profils de la latérite de Goyoum. Les incertitudes données correspondent à deux fois l'erreur standard moyenne. La précision est de 4 % pour les concentrations de Sr et de Rb, de 10 % pour celles de Th et de U. Les rapports d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) sont calculés à partir des mesures des rapports atomiques  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ , en utilisant les constantes suivantes :  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$  et  $\lambda_{238} = 1,55125 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ,  $\lambda_{235} = 2,835 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$  (Jaffey et al., 1971 ; Lounsbury et Durham, 1971).

Sample name	Depth	Sample type	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	U (ppm)	Th (ppm)	U/Th
<b>First profile (pit 347)</b>										
05a	1.50	yellow clay	0.72104 ± 1	53.0	18.5	8.3	1.049 ± 2			
08b	2.85	red clay	0.72578 ± 1	45.6	15.5	8.6	1.102 ± 4			
09a	3.25	nodule	0.71908 ± 1	22.4	21.1	3.1	1.122 ± 4			
11C	4.40	red clay	0.72381 ± 1	29.3	12.6	6.7	1.197 ± 4	6.3	20.1	0.31
11d	4.40	red clay	0.72271 ± 2	47.2	16.9	8.1	0.902 ± 3	7.6	23.6	0.32
13b	5.15	red clay	0.72567 ± 1	39.8	16.0	7.2	1.032 ± 3			
16b	7.05	red clay	0.72425 ± 1	40.6	17.3	6.7	0.917 ± 2	9.0	27.8	0.32
17a	8.75	alterite	0.72029 ± 1	9.4	20.4	1.3	0.850 ± 2			
<b>Second profile (pit 387)</b>										
04a	0.85	clay	0.72119 ± 2	56.7	20.8	7.9	0.956 ± 4			
06a	2.05	nodule	0.71564 ± 3	17.4	24.6	2.1	1.162 ± 4			
06b	2.05	red clay	0.72005 ± 2	47.8	19.1	7.2	1.077 ± 3			
06c	2.05	yellow clay	0.72009 ± 6	54.0	19.5	8.3	0.925 ± 4			
08a	3.35	module	0.71618 ± 2	18.8	10.1	5.4	1.135 ± 3			
08b	3.35	nodule	0.71517 ± 1	14.2	23.1	1.8	1.156 ± 4			
08c	3.35	red clay	0.71901 ± 2	33.1	17.6	5.5	1.152 ± 4			
08d	3.35	yellow clay	0.72021 ± 2	47.6	18.5	7.5	0.946 ± 4			
10b	4.75	red clay	0.71835 ± 3	30.9	16.7	5.4	1.154 ± 5			
12b	6.15	red clay	0.72098 ± 3	39.1	18.9	6.0	0.960 ± 3			
13a	8.35	alterite	0.72171 ± 6	13.6	26.5	1.5	0.905 ± 3			

at least three end-members would be for instance required to explain the scatter of the data points in a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $1/\text{Sr}$  diagram (figure 1b). In fact, this Sr isotopic heterogeneity could represent either an initial isotopic variability of the studied mineral mixtures (kaolinite, Fe-oxihydroxides), or a secondary process disturbing the mineral mixtures that could have been isotopically homogeneous at the time of their formation.

The ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratio varies in each section from 0.85 to 1.20 (table and figure 2). Of particular importance, the variations of the ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratio with depth describe similar trends in both sections. A significant disequilibrium is visible at the base of the saprolite in each profile, with a ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratio significantly below unity. Above, the values tend progressively towards equilibrium. A new significant ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) disequilibrium occurs at the base of the nodular zone with values on both sides of the equilibrium. As in the lower saprolite, the values tend towards equilibrium in the nodular zone. A third similar trend could possibly exist in the clayey topsoil. The fact that the ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) variations show similar trends in both studied sections of the profile leads us to believe that these variations are relevant to the whole lateritic profile. This

profile would then contain two main horizons showing U fractionation at their base and returns towards secular equilibrium above. This subdivision based on the U behaviour reflects the petrographic description. The lower horizon corresponds to the saprolite and the disequilibria at its base ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.85$ ) indicate a depletion of  $^{234}\text{U}$  in the rocks. This may result from leaching of the bedrock initially in secular equilibrium, with preferential removal of  $^{234}\text{U}$  into solution (Osmond and Ivanovich, 1992), and crystallisation of mineral phases (kaolinite and/or Fe-oxihydroxides) depleted in  $^{234}\text{U}$ . The progressive trend towards secular equilibrium when moving up in the saprolite, suggests that no further fractionation affects the analysed mineralogical fractions of the petrological unit. The second U-fractionation horizon can be identified in the nodular zone. The disequilibria at its base could record an isotopic perturbation of the mineral mixture at the transition between the saprolite and the nodular zone with either recrystallisation of one or both of the existing minerals, or addition of new minerals. The ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios below unity may relate to a new episode of mineral leaching with formation of  $^{234}\text{U}$ -depleted residual minerals and  $^{234}\text{U}$ -enriched fluids. Occurrence in the same

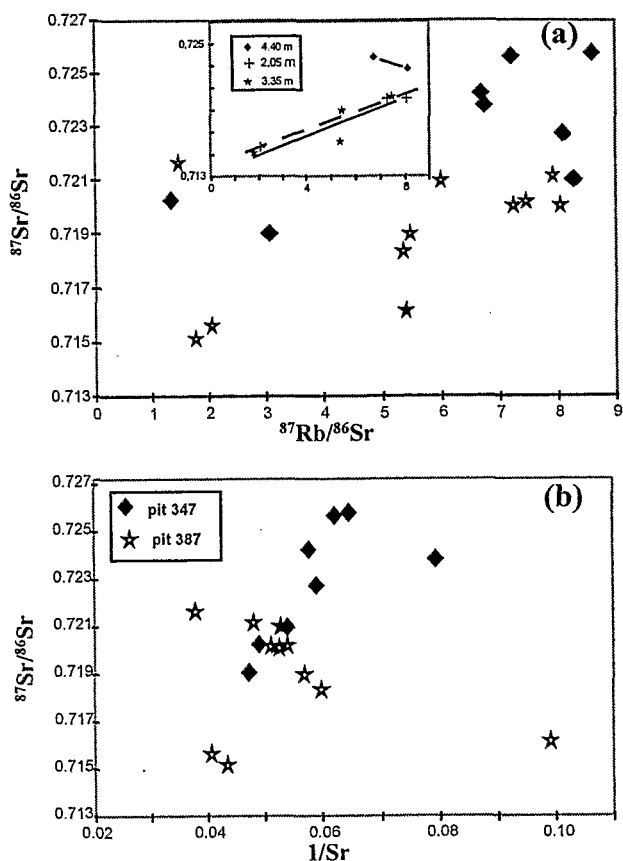


Figure 1. Plot of the samples in the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  isochron diagram with samples of three different depths in insert (a), and in the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $1/\text{Sr}$  mixing diagram (b).

Diagramme isochrone (a), avec en encart les échantillons de 3 profondeurs différentes, et diagramme de mélange (b).

horizon of mineral fractions with disequilibria above unity shall result from short-distance fluid migrations and crystallisation of  $^{234}\text{U}$ -enriched minerals from  $^{234}\text{U}$ -enriched fluids. By using the U and Th concentration data of Braun et al. (1998) for a similar profile located ca. 300 m downwards in the sequence (pit 341), it can be seen that the U/Th ratio of the whole-rock samples varies only slightly when moving from saprolite to the nodular zone through the transition level, the values ranging from 0.23 to 0.32 being lower than the U/Th ratio of 0.80 in the bedrock. Such a result confirms the occurrence of a significant U-Th fractionation in the deep part of the saprolite but the absence of any major U-Th fractionation at the transition level between the saprolite and the nodular zone. We also observed that for three  $< 0.2 \mu\text{m}$  fractions coming from each side of the latter transition level, the U concentration varies from 6 to 9 ppm and that of Th from 20 to 28 ppm, but that the U/Th ratio remains quite constant (U/Th = 0.31 to 0.32) (table). These independent observations support the hypothesis that the fractionation process inducing the  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  disequilibrium at the base of the nodular zone occurred with U redistribution on only short distances. The return towards secular equilibrium in the

nodular zone above the fractionation zone may indicate a confinement of the process to the transition unit.

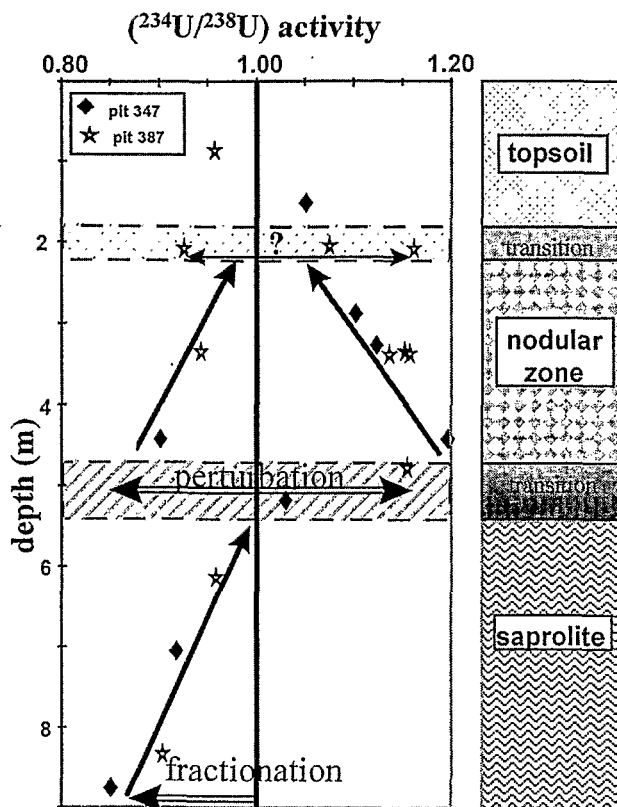


Figure 2. Variations of the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibrium with depth for the 2 studied profiles.

Variations du déséquilibre  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  avec la profondeur.

In summary, the occurrence of  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  disequilibria in both studied pits indicates that weathering processes are currently active, i.e. the profile is affected by recent ( $< 1 \text{ Ma}$ ) to present-day geochemical fractionation. Also, similar trends of  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  ratios with depth in the two sections of the lateritic profile with significant  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  disequilibria at the bottom of each petrological unit and progressive returns towards secular equilibrium above, suggests that (1) the analysed mineral fractions evolve, at least for U, as closed systems over hundreds of thousands of years after having been removed from geochemically active zones, and (2) each fractionation process, confined to the lower part of a petrological unit, leads to specific and quite steady  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  disequilibria. These two assumptions are linked: no trends would be observed, in the case of closed system behaviour, if large variations with time of the U disequilibrium resulting from the fractionation processes had occurred. The  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  variations in each petrological unit may then be interpreted in terms of radioactive decay, and thus may record chronometric information. Relative ages can be calculated for samples from the same unit, assuming a similar initial disequilibrium for these samples and using the U activity-ratio age equation (see Osmond and Ivanovitch, 1992). Knowing

the position of each sample in the profile, a vertical propagation rate of the U isotopic perturbation is then estimated. With the results given in this paper, rates of  $7\text{--}8\text{ m}\cdot\text{Ma}^{-1}$  and of  $6\text{--}7\text{ m}\cdot\text{Ma}^{-1}$  are obtained for the propagation of the U fractionation front in the saprolite and in the nodular zone, respectively.

If one agrees that the U fractionation zones at the base of the petrographic units correspond to fractionation processes that induce the formation of these units, a recent age has to be proposed for the studied profile. Assuming that the lower fractionation process records the weathering of the bedrock, and that the propagation rates of the weathering front and of the subsequent transformations are those calculated above, i.e.  $6\text{--}8\text{ m}\cdot\text{Ma}^{-1}$ , the 9-m-thick studied profile requires only 1.1 to 1.5 Ma to develop. An immediate consequence of this conclusion is that the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of the  $< 0.2\text{ }\mu\text{m}$  fractions cannot be significantly affected by the radioactive decay of Rb. The observed variations of the Sr isotope ratios would then record Sr isotopic heterogeneity of the analysed fractions. A pos-

sible explanation for this heterogeneity is that the Sr isotope ratios reflect the isotopic signature of the parent minerals from which the weathering minerals formed, indicating that the present-day Sr isotopic heterogeneity results from isotopic variability of the bedrock-forming minerals, as already suggested (see Clauer and Chaudhuri, 1995 for references).

The above interpretation clearly relies on the assumption that ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) disequilibria measured in the Goyoum lateritic profile represent geochemical fractionation accompanying the formation and evolution of the profile. Such an interpretation is certainly not definitive. The chronometric interpretation needs to be confirmed by the application of other chronometers and eventually by more specific mineral separations. However, these preliminary results emphasise (1) the potential of careful mineral separations to obtain age information about weathering processes in continental environments, and (2) the importance of studying very fine-grained size fractions for application of U radioactive disequilibria to soils.

## Version abrégée

### Introduction

La datation des latérites et l'évaluation de leur(s) vitesse(s) d'évolution ont souvent conduit à des résultats contradictoires. Alors que les chronomètres longues périodes (Rb–Sr, K–Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ) donnent des âges de plusieurs dizaines de millions d'années (Vasconcelos et al., 1994; Clauer et Chaudhuri, 1995; Ruffet et al., 1996), les chronomètres courtes périodes, tels que la méthode des déséquilibres radioactifs  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$  (Boulad et al., 1977; Moreira Nordemann, 1980; Short et al., 1989; Goetz, 1990; Mathieu et al., 1995), ou la méthode du  $^{10}\text{Be}$  (Brown et al., 1994; Colin et al., 1997) suggèrent des âges quaternaires. Ces apparentes contradictions traduisent certainement l'histoire complexe de ces formations et l'évolution minéralogique différenciée qui en résulte (Tardy et Roquin, 1998). Les âges différents reflèteraient l'existence, au sein de ces formations, de minéraux anciens de plusieurs millions ou dizaines de millions d'années, et de minéraux beaucoup plus jeunes. Dans ces conditions, l'identification des étapes de formation et d'évolution des profils d'altération impose de travailler sur phases minérales séparées, et requiert au moins deux informations complémentaires: (1) la différenciation, parmi les phases minérales des sols et des profils d'altération, de celles qui sont actuellement actives et de celles qui ne le sont pas ou ne le sont plus; (2) la reconnaissance, pour chacune de ces phases minéralogiques, des différentes étapes de formation et d'évolution qu'elles ont subies. Ces informations ne pourront être acquises qu'en combinant l'étude de chronomètres de périodes radioactives différentes sur chacune de ces fractions séparées. Nous présentons dans ce travail les résultats d'une première étude réalisée en ce sens, qui combine l'analyse du déséquilibre ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) et du couple Rb–Sr sur des fractions  $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$  extraites d'un profil latéritique africain.

### Localisation géologique et techniques analytiques

Le profil latéritique étudié est situé au Cameroun, sur le plateau de Goyoum Deng-Deng (Sarrazin et al., 1982; Muller et Bocquier, 1986, 1987; Muller, 1987; Braun et al., 1998). Dix-neuf échantillons provenant de deux profils voisins, situés au-dessus de la zone de fluctuation de la nappe phréatique (Sarrazin et al., 1982; Braun et al., 1998), ont été analysés. La fraction inférieure à  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  est formée exclusivement de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer. Les concentrations en Rb et Sr, ainsi que les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), ont été déterminés par spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Les traces d'uranium ont été séparées et purifiées par chromatographie sur résines échangeuses d'anions (Chabaux et al., 1995). La précision d'analyse du rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  est voisine de 0,5 % ( $2\sigma$ ). La reproductibilité des mesures a été testée par l'analyse régulière du standard HU1, qui donne une valeur moyenne de  $1,003 \pm 0,002$  ( $2\sigma$ ) pour une valeur attendue de 1 (ce travail; Riotte et Chabaux, 1999).

### Résultats et discussion

Les variations en fonction de la profondeur des concentrations en Rb et Sr, ainsi que des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , sont complexes et différentes d'un profil à l'autre. L'absence d'alignements des données, tant dans le diagramme isochrone (figure 1a) que dans le diagramme de mélange (figure 1b) suggère des hétérogénéités d'âge et/ou des hétérogénéités isotopiques des fractions analysées au sein des deux profils.

Le rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) varie de 0,85 à 1,20 dans chaque profil (tableau, figure 2), avec des variations en fonction de la profondeur similaires pour les deux profils. On observe un fort déséquilibre à la base de la saprolite, avec un

rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) inférieur à 1. Au-dessus, le déséquilibre ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) décroît progressivement vers l'équilibre séculaire. Un deuxième niveau de forts déséquilibres se situe à la base de l'ensemble nodulaire, avec des valeurs de part et d'autre de l'équilibre séculaire. Comme dans la saprolite, les déséquilibres décroissent progressivement dans cet ensemble nodulaire. Une troisième séquence de déséquilibre, puis de retour vers l'équilibre pourrait se trouver dans le sol argileux meuble près de la surface. Le fait que les variations du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) dans les deux profils soient similaires permet d'envisager qu'elles soient caractéristiques de la formation étudiée. Cette latérite contiendrait donc deux niveaux de fractionnement d'uranium, au-dessus desquels s'opère un retour progressif vers l'équilibre. Le niveau inférieur correspond à la saprolite. Il est marqué à sa base par un déséquilibre  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} < 1$ , qui traduit un appauvrissement de la roche en  $^{234}\text{U}$ . Un tel appauvrissement pourrait correspondre à un lessivage de la roche mère initialement à l'équilibre séculaire, avec perte préférentielle de  $^{234}\text{U}$  (Osmond et Ivanovich, 1992) et cristallisation de minéraux appauvris en  $^{234}\text{U}$ . Le retour progressif à l'équilibre dans la saprolite marquerait alors l'absence de fractionnements ultérieurs dans cet ensemble. Le second niveau de fractionnement d'uranium correspond à l'ensemble nodulaire, avec des déséquilibres à la base indiquant une perturbation du mélange kaolinite + oxyhydroxydes de fer, soit par addition de minéraux préexistants, soit par addition d'autres phases minérales. Pour les valeurs inférieures à 1, on peut envisager un processus de lessivage, avec formation de fluides enrichis en  $^{234}\text{U}$ . La migration de ces fluides sur de courtes distances expliquerait une cristallisation de minéraux enrichis en  $^{234}\text{U}$ . Cette hypothèse d'une redistribution de l'uranium sur de courtes distances est appuyée par les teneurs en U et Th obtenues par Braun et al. (1998) sur roches totales d'un profil voisin. Ces données montrent que le rapport U/Th ne varie que très faiblement à la transition saprolite – zone nodulaire, alors qu'il est nettement différent dans la roche mère. Des rapports U/Th similaires pour trois fractions inférieures à  $0,2 \mu\text{m}$  situées de part et d'autre de la transition saprolite – zone nodulaire (tableau) confortent cette interprétation. Le retour progressif du déséquilibre  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$  vers l'équilibre séculaire observé dans l'ensemble nodulaire in-

diquerait, d'autre part, un confinement du fractionnement de l'uranium à la transition saprolite – ensemble nodulaire.

Les déséquilibres ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) observés dans la latérite de Goyoum démontrent l'existence de fractionnements géochimiques récents ( $< 1 \text{ Ma}$ ). Des variations similaires du rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) dans deux profils voisins suggèrent (1) que les fractions analysées évoluent en système clos, du moins pour l'uranium, en dehors de zones géochimiquement actives localisées à la base des unités pédologiques, et (2) que le déséquilibre ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) a des valeurs caractéristiques, relativement constantes dans chacune des zones de fractionnement. À partir de ces hypothèses et des variations du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) en fonction de la profondeur, des âges relatifs peuvent être déterminés entre des échantillons appartenant à une même unité. Des vitesses de  $6 \text{ à } 8 \text{ m}\cdot\text{Ma}^{-1}$  sont ainsi obtenues pour la propagation des deux fronts de fractionnement mis en évidence. Si l'on considère que ces fronts correspondent aux étapes de fractionnement accompagnant la formation et l'évolution du profil latéritique, on peut alors envisager qu'il a fallu environ  $1,5 \text{ Ma}$  pour que se développe le profil étudié, qui a environ  $9 \text{ m}$  d'épaisseur. Dans ce cas, les rapports isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  n'ont pas pu être affectés significativement par la décroissance radioactive du Rb, et les variations isotopiques du Sr marqueraient alors l'hétérogénéité isotopique des fractions analysées. Cette hétérogénéité pourrait découler de la variabilité isotopique des minéraux de la roche mère (voir Clauer et Chaudhuri, 1995 pour références) dont sont issus les minéraux des fractions analysées.

L'interprétation proposée repose clairement sur l'hypothèse que les déséquilibres mesurés représentent des fractionnements géochimiques caractéristiques de la formation et de l'évolution du profil latéritique étudié. Une telle interprétation chronométrique demande évidemment à être confirmée par l'utilisation d'autres chronomètres et certainement par l'emploi de méthodes de séparation minérale plus fines. Ces résultats préliminaires démontrent toutefois les potentialités des séparations minérales fines pour l'obtention de données chronométriques dans l'étude des processus d'altération en milieu continental, ainsi que l'intérêt de l'étude de fractions granulométriques fines pour l'application des déséquilibres de l'uranium à l'étude des sols.

**Acknowledgements.** We thank C. France-Lanord (CRPG-Nancy) for a careful review of the draft and improving remarks and comments, as well as A.S. Cohen (Open University-UK) for comments on a preliminary version. We also thank J. Riotte, B. Kiefel and D. Tisserant for technical assistance during the course of the study, L. Turpin for supplying us with the U standard, and G. Shields for improving the English presentation. This work was supported by the GDR Métallogénie (CNRS/BRGM).

#### 4. References

- Boulad A.D., Muller J.-P. and 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, *Sci. Géol. Bull.*, 30, 3, 175–188
- Braun J.-J., Viers J., Dupré B., Polve M., Ndam J. and Muller J.-P. 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2, 273–299
- Brown E.T., Bourlès D.L., Colin F., Sanfo Z., Raisbeck G.M. and Yiou F. 1994. The development of iron crust lateritic systems in Burkina Faso, West Africa examined with in-situ-produced cosmogenic nuclides, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 124, 19–33
- Chabaux F., Cohen A.S., O'Nions R.K. and Hein J.R. 1995.  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$ – $^{230}\text{Th}$  chronometry of Fe-Mn crusts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3, 633–638
- Clauer N. and Chaudhuri S. 1995. *Clays in crustal environment. Isotopic dating and tracing*, Springer Verlag, 359 p.
- Colin F., Sanfo Z., Brown E., Bourlès D. and Edou Minko A. 1997. Gold: a tracer of the dynamics of tropical laterites, *Geology*, 25, 1, 81–84
- Edwards R.L., Chen J.H. and Wasserburg G.J. 1986–1987.

$^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurement of time over the past 500 000 years, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 81, 175-192

Goetz C. 1990. Potentiel chronologique des déséquilibres Th/U dans les profils d'altération et les sédiments carottés des lacs Magadi (Kenya) et Manyara (Tanzanie), *Thèse*, Université Aix-Marseille-II, 216 p.

Hansen R.O. and Stout P.R. 1968. Isotopic distributions of uranium and thorium in soils, *Soil Science*, 105, 1, 44-50

Jaffey A.H., Flynn K.F., Glendenin L.E., Bentley W.C. and Essling A.M. 1971. Precision measurements of half-lives and specific activities of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ , *Phys. Rev. C*, 4, 1889

Lounsbury M. and Durham R.W. 1971. The alpha half-life of  $^{234}\text{U}$ , in: Hurrell M.L. (éd.), *Proc. Int. Conf. Chem. Nucl. Data, Measurement and Applications*, Canterbury, Inst. Civil Engineers, London, 221

Mathieu D., Bernat M. and Nahon D. 1995. Short-lived U and Th isotope distribution in a laterite derived from granite (Pitinga river basin, Amazonia, Brazil): application to assessment of weathering rate, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 136, 703-714

Moreira-Nordemann L.M. 1980. Use of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibrium in measuring chemical weathering rate of rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 103-108

Muller J.-P. 1987. Analyse pétrologique d'une formation latéritique meuble du Cameroun. Essai de traçage d'une différenciation supergène par les paragenèses minérales secondaires, *Thèse*, Université Paris-7, 664 p.

Muller J.-P. and Bocquier G. 1986. Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules: mineralogical and microstructural transformations, *Geoderma*, 37, 113-136

Muller J.-P. and Bocquier G. 1987. Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey

matrices in a laterite from Cameroon, in: Schultz L.G., van Olphen H. et Mumpton F.A. (éds), *Proc. Internat. Clay Conf.*, Denver, 1985, The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 186-194

Osmond J.K. and Ivanovich M. 1992. Uranium-series mobilization and surface hydrology, in: Ivanovich M. et Harmon R.S. (éds), *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, Clarendon Press, Oxford, 259-289

Riotte J. and Chabaux F. 1999. Origin of  $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$  radioactive disequilibria in freshwater: evidence from the U and Sr isotopes in the Strengbach watershed (Vosges, France), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (in press)

Rosholt J.N., Doe B.R. and Tatsumoto M. 1966. Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 77, 987-1004

Ruffet G., Innocent C., Michard A., Féraud G., Beauvais A., Nahon D. and Hamelin B. 1996. A geochronological  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  study of K-Mn oxides from the weathering sequence of Azul, Brazil, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 12, 2219-2232

Sarrazin G., Ildefonse P. and Muller J.-P. 1982. Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1267-1279

Short S.A., Lowson R.T., Ellis J. and Price D.M. 1989. Thorium-uranium disequilibrium dating of Late Quaternary ferruginous concretions and rinds, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1379-1389

Tardy Y. and Roquin C. 1998. *Dérive des continents, paléoclimats et altérations tropicales*, Éditions BRGM, Orléans, 473 p.

Vasconcelos P.M., Renne P.R., Brimhall G.H. and Becker T.A. 1994. Direct dating of weathering phenomena by  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K-Ar analysis of supergene K-Mn oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 6, 1635-1665

