Un âge crétacé inférieur probable pour les paléoaltérations latéritiques du graben de Saint-Maixent-l'École (seuil du Poitou) d'après l'étude isotopique (Rb-Sr, $\delta^{18}\text{O}$ - δD , U-Th) de pisolites ferrugineux

Christophe Innocent^{1,*}, Jean-Pierre Girard² et Robert Wyns³

¹ BRGM, Direction des Laboratoires, 3 avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans cedex 2, France

² TOTAL Exploration et Production, CSTJF, Avenue Larribau, 64018 Pau cedex, France

³ BRGM, Direction des Géoressources, 3 avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans cedex 2, France

Reçu le 7 mars 2018 / Accepté le 30 novembre 2018

Résumé – Le début du Crétacé a été marqué en Europe occidentale par le développement de paléoaltérations de type latéritique. Les argiles rouges à cuirasse ferrugineuse pisolitique du graben de Saint-Maixent-l'École (seuil du Poitou) peuvent constituer un exemple-témoin de ce type d'altération. Toutefois, leur âge reste inconnu et leur position stratigraphique, au-dessus des calcaires oligocènes du fond du graben, ne permet pas d'exclure un âge de formation beaucoup plus récent. Des pisolites de goethite provenant de ces sols latéritiques ont été échantillonnées dans la forêt de Fouilloux et ont fait l'objet d'analyses isotopiques Rb-Sr, U-Th et $\delta^{18}\text{O}$ - δD , afin de tenter de lever l'indétermination sur l'âge de leur formation. Pour Rb-Sr, outre les analyses sur pisolites totaux, des expériences de lessivages ménagés ont été effectuées afin d'essayer d'isoler un composant radiogénique. Les résultats obtenus n'ont pas permis de donner un âge fiable par la méthode des isochrones, même si les données tendraient plutôt à faire remonter l'épisode d'altération au début du Crétacé. Les analyses $\delta^{18}\text{O}$ - δD ont été effectuées sur des pisolites de goethite totaux, ainsi que sur des fragments sous-échantillonnés. Les résultats plaident en faveur de conditions de formation en zone climatique chaude et/ou aride. Aucun argument en faveur d'un âge fini ou post-oligocène ne peut être tiré de l'étude des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène. Enfin, les analyses U-Th ont été effectuées sur des goethites totales ainsi que sur des fragments sous-échantillonnés. Les rapports d'activités $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ sont tous légèrement supérieurs à l'équilibre séculaire, indiquant que les goethites évoluent actuellement et/ou ont évolué récemment en système ouvert. Ainsi, les sols latéritiques apparaissent toujours comme géochimiquement actifs. Si cette étude n'a pas permis d'apporter une réponse claire sur l'âge des sols latéritiques, l'hypothèse la plus probable au vu des données isotopiques est que ces sols latéritiques se sont développés au-dessus des calcaires kimméridgiens sur les bordures du graben de Saint-Maixent-l'École, puis remaniés et finalement résédimentés au fond du graben.

Mots clés : pisolites / goethites / latérites / isotopes / seuil du Poitou / crétacé inférieur

Abstract – A likely lower cretaceous age for the palaeolateritic formations of the Saint-Maixent-l'École graben (Poitou saddle) as indicated by a Rb-Sr, $\delta^{18}\text{O}$ - δD and U-Th isotopic study of ferruginous pisoids. It has been previously established that Western Europe underwent an important episode of lateritic weathering during early cretaceous times. In this context, the red clays and ferruginous pisoids deposits occurring in the graben of Saint-Maixent-l'École (Poitou saddle) may represent remnants of lateritic formations associated with this paleoweathering episode. However, their exact age is unknown, and since they occur on top of the Oligocene limestones filling the graben, it cannot be ruled out that these lateritic soils formed more recently. In order to better constrain the age of these lateritic formations, goethite pisoids were sampled in the Fouilloux forest and investigated for Rb-Sr, U-Th and δO - δD isotopic systems. Rb and Sr have been measured on bulk pisoids, and also on leachates and residues from leaching experiments carried out in the attempt to isolate a radiogenic component. No reliable Rb-Sr isochron age

*Auteur correspondant : c.innocent@brgm.fr

could be derived, although the isotopic data would favor an early Cretaceous age for these lateritic formations. $\delta^{18}\text{O}$ - δD measurements have been done on bulk goethite pisoids, and also on sub-fragments. The results indicate that the pisoids likely formed under a warm and/or arid climate. No argument for a late of post-oligocene age can be found from the oxygen and hydrogen isotope data. Finally, U-Th analyses have been carried on bulk samples of goethites, and on sub-fragments as well. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios are typically slightly higher than the equilibrium value, which indicates that goethites have recently evolved as open systems (if not still open). Hence, pedogenesis processes are still active from a geochemical point of view in these lateritic soils. This study has not allowed to derive a reliable age for these lateritic soils. However, when the results from the different isotopic systems investigated here are considered together, the best interpretation is that these lateritic soils developed most probably over the kimmeridgian limestones along the edge of the Saint-Maixent-l'École graben, and were reworked and redeposited at the bottom of the graben later on.

Keywords: pisoids / goethites / laterites / isotopes / seuil du Poitou / lower cretaceous

1 Introduction

Les formations latéritiques sont des sols ou horizons superficiels caractérisés par l'évacuation, lors de l'hydrolyse des minéraux constitutifs de la roche-mère, non seulement des éléments alcalins et alcalino-terreux, mais aussi de tout ou partie de la silice. Elles sont ainsi enrichies en éléments métalliques (Fe, Mn, ...) et en aluminium. Les latérites couvrent actuellement des étendues très importantes dans la zone intertropicale, en contexte climatique chaud.

L'existence de paléoolatérations de type latéritique en Europe occidentale est un fait bien avéré. Des paléoprofils latéritiques sont connus au Carbonifère (bauxites de Decazeville; [Bellenguez, 1987](#)), sous le Permien, sous le Trias, sous le Lias, au Crétacé inférieur, dans la première partie du Tertiaire (Paléocène-Eocène), puis au Néogène ([Wyns *et al.*, 2003](#); [Thiry *et al.*, 2006](#); [Théveniaut *et al.*, 2007](#)).

Les altérations soustractives d'âge Néogène sont avérées en Europe de l'Ouest ([Yans, 2003](#)) et continuent à se développer jusqu'au Quaternaire (meuliersisations; [Wyns *et al.*, 2003](#); [Wyns, 2014](#)). Dans ce contexte, les altérations ferrugineuses du graben de Saint-Maixent-l'École, situées au-dessus des calcaires lacustres oligocènes et dans la même position que les altérations soustractives affectant les meuliers, constituent des marqueurs intéressants de ce type d'altération ([Fig. 1](#)). Dans le secteur de Saint-Maixent-l'École, les faciès sédimentaires marins les plus récents sont attribués au Jurassique supérieur (Oxfordien supérieur à Kimméridgien inférieur). Des altérites d'âge Crétacé inférieur (Berriasien à Albien inclus), contemporaines de l'ouverture du Golfe de Gascogne, sont connues dans le Poitou sur le socle ([Steinberg, 1967](#); [Wyns, 2010](#)) et se sont également développées sur le Jurassique. Les sédiments du Crétacé supérieur sont absents autour de Saint-Maixent-l'École, mais sont représentés dans le Poitou par des dépôts marins détritiques d'âge cénomaniens. Les altérites à pisolites reposent sur les calcaires de La Mothe-Saint-Héray, d'âge éocène supérieur à rupélien, qui constituent le remplissage du graben oligocène de Saint-Maixent-l'École. Le caractère non induré des altérations ne permet toutefois pas de datation par les méthodes paléomagnétiques. C'est pourquoi une étude multi-isotopique a été entreprise, le système Rb-Sr pouvant dans un cas favorable apporter des contraintes chronologiques concernant la mise en place de ces formations, les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène permettant quant à

eux de retrouver les conditions climatiques (température-paléolatitudes) contemporaines des processus d'altération. Enfin, le système U-Th permet de savoir si les processus d'altération sont toujours actifs à l'heure actuelle.

2 Contexte géologique – Matériel

Les altérations sont bien développées en forêt de Fouilloux (Saint-Maixent-l'École), où elles se présentent sous la forme d'importantes épaisseurs d'argiles rouges contenant des pisolites ferrugineuses ([Fig. 1](#)). Leur âge n'est pas connu avec précision. Elles reposent sur des calcaires lacustres (calcaires de la Mothe-Saint-Héray) localement silicifiés, rapportés à l'Oligocène. Ces calcaires occupent le cœur du graben de Saint-Maixent-l'École.

Sur le terrain, les relations entre les deux formations ne sont pas claires. S'il n'y a pas d'évidence de contact anormal entre les altérations et les calcaires sous-jacents, ce qui pourrait indiquer que les altérites ferrifères sont postérieures à l'Oligocène inférieur, il est toutefois possible que ces formations proviennent d'altérations plus anciennes, postérieures aux derniers dépôts jurassiques, présentes sur les bords du graben, puis démantelées et résédimentées dans le cœur du graben. Toutefois, aucune évidence géologique ne vient étayer cette hypothèse de façon indiscutable.

Dans la forêt de Fouilloux, les altérites ferrugineuses ont une épaisseur avoisinant la dizaine de mètres. Les pisolites sont très abondantes ([Fig. 1](#)), et deux types distincts coexistent :

- des pisolites (notés P1) de petite taille, millimétriques et presque parfaitement sphériques ;
- des pisolites (notés P2) de plus grande taille, centimétriques et de forme plus irrégulière.

Si on considère qu'une cuirasse latéritique s'est formée durant la paléopédogenèse, alors les pisolites P1 pourraient être liés à son édification et les pisolites P2 à sa destruction.

Des analyses de diffraction X ont été faites sur quelques individus. Les pisolites P1 sont constituées de goéthite très peu substituée en Al (% Al 0,048) avec parfois quelques infratracés de kaolinite, tandis que les pisolites P2, eux aussi goéthitiques un peu plus riches en Al (jusqu'à 0,12 %), contiennent néanmoins quelques % de quartz, ainsi que des infratracés de kaolinite et maghémite.

Fig. 1. Localisation géographique de la forêt de Fouilloux, carte géologique du seuil du Poitou et vue des deux types de pisolites ferrugineux présents dans les formations d'altération. Le couteau donne l'échelle.

Fig. 1. Geographic location of the Fouilloux forest, geological map of the seuil du Poitou, and photographic view of the two types of pisolites occurring in the weathering formations. The scale is given by the knife.

3 Techniques analytiques

3.1 Rb-Sr

Six pisolites P1 et six pisolites P2 ont fait l'objet d'analyses Rb-Sr, les quantités attaquées étant respectivement de l'ordre de 50 et 200 mg. En outre, des tests de lessivage séquentiel ont été effectués respectivement sur un pisolite P2 et une vingtaine de pisolites P1 (500 mg environ dans les deux cas). L'objectif des lessivages était de générer

des fractionnements entre les rapports Rb/Sr des lessivats et des résidus, afin d'en déduire si possible des âges par isochrones Rb/Sr sur un pisolite unique. Après broyage et division en trois aliquotes, une aliquote de chacun des pisolites a été lessivée à l'aide d'HCl 1N pendant 15 min, une autre pendant 1 h, tandis que la troisième a été traitée en tant qu'échantillon total. Les lessivats et les résidus ont été pesés.

Les pisolites totaux et les résidus ont été attaqués avec un mélange HCl 6N-HNO₃ 7N. Puis, le cas échéant, en cas de

Tableau 1. Concentrations en Rb, Sr, et compositions isotopiques en Sr des différents pisolites. Pour les données de lessivage, 15' et 1 h donnent le temps de lessivage, et les lettres L et R distinguent la fraction lessivée du résidu. Les incertitudes sont données en 2σ .

Table 1. Rb and Sr concentrations, and Sr isotopic compositions measured on different pisoids. Considering leaching experiments, 15' and 1 h are leaching times, and letters L and R refer to the leachate and the residue, respectively. Uncertainties are reported as 2σ .

Échantillon	Rb (pg/g)	Sr (pg/g)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erreur
P1 – millimétriques					
P1-1	11,47	15,81	2,05	0,715906	0,000017
P1-2	10,90	10,90	2,82	0,715520	0,000014
P1-3	11,31	12,29	2,60	0,715236	0,000009
P1-4	5,77	10,11	1,61	0,713650	0,000015
P1-5	16,53	16,23	2,88	0,716180	0,000011
P1-6	13,27	13,13	2,85	0,715747	0,000009
Lessivage					
P1	10,75	11,67	2,60	0,715048	0,000010
P1-15'L	16,12	11,97	3,80	0,717274	0,000011
P1-15'R	14,75	16,87	2,47	0,715276	0,000009
P1-1hL	11,82	10,02	3,33	0,717372	0,000025
P1-1hR	15,08	17,14	2,49	0,715299	0,000009
P2 – centimétriques					
P2-1	2,93	8,11	1,02	0,712970	0,000010
P2-2	4,33	9,32	1,31	0,712935	0,000010
P2-3	5,38	10,85	1,40	0,713168	0,000010
P2-4	21,57	8,58	7,10	0,724992	0,000010
P2-5	8,18	13,75	1,68	0,713292	0,000010
P2-6	4,92	10,97	1,27	0,712534	0,000011
Lessivage					
P2	7,07	9,13	2,19	0,713090	0,000009
P2-15'L	15,93	14,19	3,17	0,716826	0,000014
P2-15'R	10,83	14,27	2,14	0,713513	0,000010
P2-1hL	7,38	6,93	3,01	0,716329	0,000012
P2-1hR	9,36	12,15	2,18	0,713552	0,000009

dissolution incomplète, la fraction non dissoute a été attaquée avec un mélange HF-HNO₃-HClO₄.

Les teneurs en Rb et en Sr ont été mesurées par ICP-MS. L'incertitude analytique est inférieure à 1 %.

Les compositions isotopiques en Sr ont été mesurées sur un spectromètre de masse à ionisation thermique à multi-collection Finnigan 262. Les techniques analytiques pour l'extraction chimique de Sr et la spectrométrie de masse ont été détaillées dans Millot *et al.* (2011). Les résultats sont reportés dans le [tableau 1](#).

3.2 U-Th

Trois autres pisolites P1 et P2 (environ 50 et 150 mg, respectivement) ont été analysés pour U-Th, avec les mêmes techniques de dissolution que pour Rb-Sr et après ajout préalable d'un traceur $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ pour U, et ^{229}Th pour Th. Un quatrième pisolite P2 a été analysé en mesurant séparément la partie externe constituée d'un encroûtement de goéthite cryptocristalline, et la partie interne, plus pulvérulente (20 mg environ pour chacune des deux fractions).

Après extraction chimique selon des techniques décrites dans Innocent *et al.* (2005), U et Th ont été mesurés sur un MC-

ICPMS « Neptune » équipé d'un filtre RPQ. La technique d'analyse de U est décrite dans Millot *et al.* (2011). Pour Th, les isotopes ^{229}Th (traceur) et ^{232}Th ont été mesurés sur cage de Faraday, tandis que ^{230}Th l'a été sur un compteur d'ions. Les valeurs mesurées ont été corrigées par intercalation de standards de composition certifiée ou connue, choisis selon les rapports isotopiques attendus. Les blancs totaux s'établissent à 10 pg pour U et 300 pg pour Th. Les résultats sont reportés dans le [tableau 2](#).

3.3 $\delta^{18}\text{O}$ - δD

Les études isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène n'ont concerné que les pisolites P1. Cinq échantillons ont été sélectionnés, quatre d'entre eux ayant été analysés en totalité. Le cinquième pisolite a été cassé en plusieurs fragments analysés séparément, afin d'évaluer l'existence éventuelle d'une hétérogénéité isotopique intra-grain.

La composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) a été déterminée par fluorination laser selon la procédure décrite dans Girard *et al.* (1997). La composition isotopique de l'hydrogène a été déterminée par la méthode de la réduction à l'uranium chaud selon la procédure décrite dans Girard *et al.*

Tableau 2. Concentrations en U, Th, et rapports d'activités (notés entre parenthèses) des nucléides de la chaîne de désintégration de ^{238}U , deux d'entre eux étant normalisés à ^{232}Th . Les incertitudes sont données en 2σ .**Table 2.** *U and Th concentrations, and activity ratios (in parentheses) measured in the nuclides of the ^{238}U decay chain. Two of them are normalized to ^{232}Th . Uncertainties are reported as 2σ .*

Échantillon	U ($\mu\text{g/g}$)	Erreur	Th ($\mu\text{g/g}$)	Erreur	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)	Erreur	($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)	Erreur	($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)	Erreur	($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$)	Erreur	($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$)	Erreur
P1 – millimétriques														
P1-1	4,738	0,019	50,217	0,049	1,1802	0,0031	0,2863	0,0012	0,3542	0,0038	1,2373	0,0051	1,0484	0,0043
P1-2	3,026	0,013	33,704	0,019	1,0915	0,0043	0,2724	0,0012	0,3551	0,0113	1,3033	0,0056	1,1940	0,0051
P1-3	6,087	0,023	17,078	0,010	1,1760	0,0034	1,0816	0,0042	1,3476	0,0141	1,1455	0,0044	0,9741	0,0038
P2 – centimétriques														
P2-1	3,892	0,045	11,310	0,012	1,0685	0,0020	1,0443	0,0121	1,1092	0,0098	1,0622	0,0123	0,9941	0,0115
P2-2	3,953	0,068	72,790	0,101	1,1170	0,0026	0,1648	0,0029	0,1802	0,0017	1,1501	0,0199	1,0296	0,0179
P2-3	4,147	0,015	26,262	0,019	1,0631	0,0033	0,4791	0,0018	0,5462	0,0050	1,1541	0,0043	1,0855	0,0040
P2-4 ext.	4,758	0,012	33,152	0,011	1,0477	0,0090	0,4355	0,0011	0,5683	0,0092	1,3061	0,0033	1,2466	0,0031
P2-4 int.	3,539	0,013	8,551	0,005	1,0960	0,0143	1,2559	0,0048	3,7885	0,0467	3,0177	0,0115	2,7535	0,0105

Tableau 3. Rendements et signatures isotopiques en oxygène et hydrogène des pisolites analysés. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et δD sont exprimées en ‰ par rapport au standard SMOW. Les incertitudes sont respectivement de 0,3 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et 3 ‰ pour δD .**Table 3.** *Yields and oxygen and hydrogen isotopic signatures of the analyzed pisoids. Delta values are expressed in ‰ relative to SMOW. Respective uncertainties are 0.3‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and 3‰ for δD .*

Échantillon	Rendement O_2 ($\mu\text{mole/mg}$)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Rendement H_2O (%)	δD (‰)
P1 – millimétriques				
P1-1a	12,7	4,5		
P1-1b	12,9	4,8		
P1-1c	13,4	4,7		
P1-1d			10,7	-121
P1-1 moyenne	13,0	4,7		
P1-2	14,2	5,6	9,5	-132
P1-3	8,5	5,0	12,3	-125
P1-4	12,8	6,3	8,1	-131
P1-5	7,7	3,1	11,7	-129

(2000). Les rapports isotopiques ont été mesurés par spectrométrie de masse à source gazeuse. L'incertitude analytique est de $\pm 0,3$ ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et de ± 3 ‰ pour δD .

Les résultats sont reportés dans le [tableau 3](#).

Il est à noter enfin que les mesures Rb/Sr, O-H et U-Th ont été faites sur des échantillons ou aliquotes distincts. En dépit des numéros d'échantillons parfois semblables, les pisolites analysés sont donc tous distincts, sauf en cas de sous-échantillonnage, dûment mentionné dans le texte.

4 Résultats et discussion

4.1 Le chronomètre Rb-Sr

La gamme de variation des compositions isotopiques en Sr mesurées dans les pisolites P1 est assez restreinte, entre 0,713 et 0,716. Il en est de même pour celles des pisolites P2 (à une exception près : P2-4, [Tab. 1](#)), avec des valeurs légèrement

inférieures autour de 0,712–0,713 ([Tab. 1](#)). Elles sont toutes assez élevées, les rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ étant par ailleurs assez faibles, aucune teneur en Rb n'étant significativement supérieure à celle en Sr ([Tab. 1](#)), à l'exception de P2-4, déjà cité. Les rapports initiaux recalculés en système clos à 155 Ma (Kimméridgien) s'échelonnent de 0,7083 à 0,7114, qui sont d'ailleurs deux *extrema*. En dehors de ces deux valeurs, les rapports initiaux s'établissent tous à $0,7100 \pm 0,0007$. Si on recalcule les rapports initiaux à 30 Ma (Oligocène), les compositions isotopiques de Sr obtenues sont légèrement plus élevées et beaucoup plus hétérogènes, allant de 0,712 à 0,722 ([Tab. 1](#)). Dans ce dernier cas, la dispersion découle directement du caractère nettement plus radiogénique du point P2-4.

Dans tous les cas, ces valeurs très radiogéniques sont supérieures à celle de la composition isotopique du Sr de l'océan mondial, même dans le cas des valeurs recalculées au Kimméridgien ([Koeppnick et al., 1990](#)).

Fig. 2. Diagramme isochrone Rb-Sr pour les pisolites analysés. Un calcul simple par régression linéaire donne un « âge » de 145 Ma et un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial de 0,71.

Fig. 2. Rb-Sr isochron diagram for the analyzed pisoids. An «age» of 145 My with an initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.71 can be derived by a simple linear regression calculation.

Les lessivages n'ont pas permis d'obtenir des rapport Rb/Sr très différents entre lessivats et résidus correspondants. Cependant, pour les deux types de pisolites, le composant dissous s'est avéré légèrement plus radiogénique que le matériel total (Tab. 1), le temps de lessivage n'ayant pas d'influence. Dans les deux cas l'aliquote totale présente des compositions légèrement inférieures à celles de résidus (alors qu'elles devraient en toute logique être légèrement supérieures). Par ailleurs, à quelques exceptions près, les teneurs recalculées pour les lessivats et les résidus sont le plus souvent toutes deux légèrement supérieures à celle de l'aliquote totale. Cette incohérence peut s'expliquer par l'incertitude inhérente aux pesées, source d'erreur potentiellement importante dans ce type d'étude. Par ailleurs, dans la mesure où les pisolites ont été broyés mécaniquement avant aliquote, il est très possible qu'il y ait eu au départ des hétérogénéités de concentration entre ces différentes aliquotes. Pour autant, l'impact de ces artefacts n'est pas susceptible de remettre fondamentalement en cause l'interprétation des données.

Les données obtenues en Rb-Sr, reportées dans le diagramme isochrone (Fig. 2), ne permettent pas de définir un âge fiable. L'absence d'alignement d'une qualité statistique suffisante pour pouvoir donner un âge fiable peut résulter de deux facteurs non exclusifs :

- les différents pisolites analysés ne sont pas cogénétiques et se sont formés à des âges différents ;
- le système a été ouvert au cours de son évolution, ou l'est encore actuellement.

Néanmoins, l'ensemble des données analytiques, lessivats et résidus compris s'alignent indiscutablement, mais de façon médiocre, sur une droite « erreur-chronne » aboutissant à un « âge » de 145 Ma, avec un intercepte à l'origine correspondant

à un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à l'origine de 0,7100. C'est cette droite qui est reportée sur la figure 2. En ne retenant que les pisolites totaux, la droite donne un « âge » très peu différent : 143 Ma, avec un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à l'origine de 0,7103. Enfin, en excluant le pisolite P2-4 dont les rapports Rb/Sr et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevés contribuent de façon importante à la définition de l'alignement, on obtient un « âge » légèrement plus jeune : 134 Ma, avec un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à l'origine de 0,7104.

Si cet « âge » d'environ 140 Ma, malgré l'absence d'isochrone fiable, est celui de la formation des pisolites, ceux-ci dateraient alors de la fin du Portlandien ou du début du Crétacé inférieur, c'est-à-dire qu'ils seraient postérieurs aux derniers dépôts jurassiques rapportés dans cette région (Kimméridgien inférieur). L'altération latéritique serait alors à rapprocher, compte tenu de l'incertitude sur l'âge obtenu, des paléolités mises en place en Europe occidentale au début du Crétacé.

À ce stade, l'homogénéité relative des rapports isotopiques initiaux de Sr, ainsi que l'existence d'une tendance linéaire, d'« âge » géologiquement non dénué de signification, et incluant le point le plus radiogénique (P2-4) inciterait plutôt à privilégier *a priori* l'hypothèse d'une origine ancienne des pisolites, accompagnée d'une ouverture partielle subséquente du couple Rb-Sr.

4.2 Les données U-Th

Les teneurs en uranium sont comparables d'un pisolite à l'autre, allant de 3 à 6 $\mu\text{g/g}$. Les concentrations en Th sont beaucoup plus dispersées et globalement plus élevées que pour U, de 8 à 73 $\mu\text{g/g}$. Ceci s'explique aisément par le fait que Th est quasiment insoluble dans les conditions de sub-surface et s'accumule comme résidu dans les matériaux altérés. C'est la raison pour laquelle Th est classiquement considéré comme

Fig. 3. Diagramme $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) - ^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pour les pisolites analysés. La présence des points analytiques à l'intérieur d'un des champs en grisé implique une évolution en système ouvert.

Fig. 3. $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) - (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ diagram for the analyzed pisoids. Data points plotting within grey-colored domains depict an open system evolution.

l'un des deux ou trois éléments de référence permettant de quantifier le départ de cations mobilisables. Dans la suite de la discussion, on fait donc l'hypothèse que Th est immobile dans les pisolites.

Le sous-échantillonnage du pisolite P4 montre que la teneur en Th est beaucoup plus faible dans la partie interne du pisolite, associée à un rapport d'activités $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ très élevé (Tab. 2).

Les rapports d'activités $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ sont tous (légèrement) supérieurs à 1. De tels rapports montrent que les pisolites ont évolué au moins épisodiquement en système ouvert lors du dernier million d'années. L'existence de tels rapports d'activités est plutôt inhabituelle dans les formations superficielles, dans la mesure où ces derniers y ont plutôt tendance à être inférieurs à la valeur d'équilibre séculaire du fait du lessivage préférentiel de ^{234}U par les eaux météoriques, conséquence de l'effet de recul alpha (Fleischer, 1980). Les rapports d'activités supérieurs à la valeur d'équilibre plaideraient en faveur d'un piégeage dans les pisolites de l'uranium issu des eaux souterraines. Si l'âge du début de ce processus est inconnu, le fait que la chaîne ne soit pas à l'équilibre montre qu'il s'est poursuivi à tout le moins jusqu'à une date récente (moins de 1 Ma), et qu'il peut même être encore actif à l'heure actuelle.

Le diagramme $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) - (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ (Fig. 3) confirme pleinement cette évolution en système ouvert (Chabaux *et al.*, 2003, 2013). La remise à l'équilibre en système clos des chaînes de désintégration de ^{238}U ne permet pas en théorie que les données se placent dans les quadrants grisés sur la figure 3. Ainsi, les rapports d'activités de l'uranium et du thorium ne peuvent s'expliquer que par le fait que le système est ouvert, ou à tout le moins qu'il l'était récemment (moins d'un million d'années). Par ailleurs, le fait que les points analytiques se

situent à droite de l'équiligne sur la figure 3 démontre qu'en dépit du phénomène de piégeage mis en évidence plus haut, U est globalement lessivé lors de la formation des pisolites.

Par ailleurs, le sous-échantillonnage du pisolite P2-4 montre que ces matériaux sont très hétérogènes, si tant est que ce pisolite soit représentatif. Les rapports d'activités, associés aux teneurs en U et Th, suggèrent que la perte récente (actuelle ?) en U a été très importante. Cependant, puisque la concentration en U n'est pas très différente de celle des autres pisolites, pas plus que de la partie externe de P2-4, on doit envisager un enrichissement préalable en U, suivi d'un temps de désintégration assez long pour obtenir un rapport d'activité $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ très élevé, tel que ou supérieur à celui mesuré.

Les données U/Th obtenues sur les pisolites nous permettent ainsi d'esquisser un scénario possible d'évolution :

- un piégeage « initial » d'uranium lors de la formation du pisolite, l'apport d'uranium se faisant *via* des eaux enrichies en ^{234}U comme c'est classiquement le cas dans ce type d'environnement ;
- puis un lessivage d'une grande partie de l'uranium piégé. Ce lessivage se produirait d'abord en périphérie du pisolite et dans un laps de temps assez court après le piégeage (ou même éventuellement de façon concomitante), de façon à limiter la production de ^{230}Th issu de la désintégration de ^{234}U . L'intérieur du pisolite ne serait pas affecté, permettant une production beaucoup plus importante de ^{230}Th issu de la désintégration de ^{234}U ;
- enfin, au stade actuel ou sub-actuel, le lessivage atteint la partie interne du pisolite. Il est à noter que le rapport $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ légèrement plus faible de la périphérie s'accorde avec l'hypothèse d'un léger lessivage préférentiel en ^{234}U dû à l'effet de recul alpha.

Fig. 4. Diagramme $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}) - (^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ pour les pisolites analysées.

Fig. 4. $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}) - (^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ diagram for the analyzed pisolites.

Cette hypothèse pourrait être vérifiée par le sous-échantillonnage et l'analyse d'autres pisolites. Pour autant, en l'absence d'autres données et au vu des teneurs en Th des pisolites totaux et de celle de la partie interne de P2-4, la signature totale des pisolites totaux apparaît surtout portée par leur partie externe (Fig. 2).

La différence des teneurs en Th entre la périphérie du pisolite et la partie interne peut traduire le fait que, dans la partie interne, un certain nombre d'éléments mobilisables (alcalins, alcalino-terreux) ne seraient pas (encore ?) évacués, contrairement à la partie externe où ils auraient été lessivés, la concentration en Th augmentant par effet d'accumulation. Cette seconde hypothèse s'accorde avec le fait que ce sont les pisolites P2 qui semblent de prime abord conserver la « mémoire », même partielle, du chronomètre Rb/Sr (Fig. 2).

D'autres modèles d'évolution peuvent bien entendu être envisagés. Quoiqu'il en soit, cette évidence d'évolution complexe en système ouvert lors du dernier million d'années (au moins pour U/Th), sans préjuger d'épisodes d'ouverture plus anciens, fournit une explication tout à fait pertinente à l'absence d'alignement statistiquement significatif (ou au mauvais alignement) dans le diagramme isochrone Rb-Sr, Rb et Sr étant des éléments mobilisables. Il apparaît ainsi que le système « pisolites » n'est pas resté géochimiquement clos depuis leur formation.

4.3 Les isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène

Les $\delta^{18}\text{O}$ mesurés pour les 3 fragments de P1-1 (Tab. 3) sont identiques à l'incertitude analytique près, illustrant l'absence d'hétérogénéité isotopique intra-grain significative. En revanche, les cinq grains analysés montrent des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de δD qui varient de façon significative, de 3,1 à 6,3 ‰ et de -132 à -121 ‰, respectivement. Les rendements d'oxygène et d'eau obtenus (Tab. 3) lors des analyses montrent des variations par rapport aux valeurs stoechiométriques

attendues pour une goethite ($\text{O}_2 = 11,2 \mu\text{moles/mg}$; $\text{H}_2\text{O} = 10 \%$). Ces variations peuvent être liées à des problèmes d'éjection lors de la fusion laser pour O_2 , et à des pertes partielles d'eau structurale lors du dégazage des échantillons pour H_2O . Mais ces variations peuvent également refléter la présence d'hématite en mélange avec la goethite, ou résulter de la nature même de la goethite : présence d'excès d'hydrogène (Yapp et Pedley, 1985), ou variation du niveau de substitution en Al d'un grain à l'autre, par exemple. L'absence de corrélation entre $\delta^{18}\text{O}$ et δD (Fig. 5) suggère que les variations ne reflètent pas un mélange binaire de deux constituants de composition isotopique différente, même si cette absence de corrélation repose essentiellement sur la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ de P1-5. On notera toutefois que la bonne homogénéité intra-grain des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés pour P1-1 ne va pas dans le sens d'une contamination significative et hétérogène à l'échelle du pisolite. En l'état actuel des données, on peut donc supposer que les variations observées dans les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et δD sont, pour l'essentiel, d'origine naturelle.

La composition isotopique d'une goethite en équilibre avec les conditions climatiques actuelles du site de Saint-Maixent-l'École a été calculée sur la base des données climatiques et isotopiques d'Orléans (température moyenne annuelle 17°C , $\delta^{18}\text{O}$ et δD respectives de $\approx -7 \%$ et $\approx -48 \%$ SMOW pour la moyenne annuelle des précipitations). En utilisant les équations de fractionnement isotopique de Yapp (1990) et Yapp et Pedley (1985), et en appliquant une correction prenant en compte la substitution en Al (Yapp, 1993), on obtient des compositions isotopiques de $\delta^{18}\text{O} = 0,7 \%$ et $\delta\text{D} = -138 \%$ pour une goethite en équilibre avec les conditions actuelles (Fig. 5). Cette composition est très différente de celles mesurées sur les échantillons étudiés qui montrent des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ entre 3 et 6 ‰, et de δD entre -132 à -121 ‰. Cet enrichissement en isotopes lourds des pisolites se doit de refléter des conditions de formation différentes des conditions climatiques actuelles, et implique que les goethites analysées sont très vraisemblablement d'âge ancien.

Fig. 5. $\delta^{18}\text{O}$ - δD des pisolites de goethite et composition calculée d'une goethite hypothétique en équilibre avec les conditions climatiques actuelles du site (carré bleu). Les lignes $\delta^{18}\text{O}$ - δD des compositions isotopiques de goethites météoriques formées à diverses températures ont été représentées. Le domaine de compositions isotopiques attendues pour des goethites météoriques continentales (Yapp, 2000) est figuré en gris.

Fig. 5. $\delta^{18}\text{O}$ - δD of goethite pisoids and calculated composition expected for a goethite in equilibrium with present-day climatic conditions at the studied site (blue square). Straight lines represent the isotopic compositions of meteoritic goethites formed at different temperatures. The grey domain represents the expected range of isotopic compositions for continental meteoritic goethites (Yapp, 2000).

Si l'on suppose que les goethites analysées se sont formées en équilibre isotopique à partir d'un fluide météorique et que leur composition n'a pas été modifiée depuis leur précipitation, on peut calculer une température de formation à partir des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et δD mesurées (Girard *et al.*, 2000). La figure 5 montre les lignes d'isotherme de formation pour des goethites météoriques, calculées à partir des équations de fractionnement de Yapp (1990) et Yapp et Pedley (1985). Les pisolites analysés correspondraient à des températures d'équilibre variables et essentiellement négatives, allant de -15 à $+3$ °C. De telles températures ne sont pas réalistes, et suggèrent *a priori* que les données de composition isotopiques obtenues ne sont pas porteuses d'un message climatique ou qu'elles sont affectées par un artefact.

Par rapport au domaine global de compositions isotopiques possibles pour des goethites météoriques continentales (Yapp, 2000), on remarque que les compositions isotopiques des goethites de St Maixent sont décalées vers la droite du fait de valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ plutôt élevées pour des goethites météoriques (Fig. 5). Sur la base de ces observations, deux scénarios interprétatifs peuvent être envisagés.

Le premier scénario envisage que les $\delta^{18}\text{O}$ mesurés sont trop élevés, pour une raison inconnue, mais qui pourrait être liée à la présence de minéraux contaminants non hydrogénés et non détectés à l'intérieur des pisolites. On doit alors raisonner uniquement à partir des valeurs de δD . Le fractionnement des isotopes de l'hydrogène entre goethite et eau n'étant pas ou peu thermo-dépendant à basse température, il est possible, d'après les δD mesurés, de calculer directement un δD de l'ordre de -30 à -40 ‰ pour l'eau météorique parente. Puis, en utilisant la relation de Dansgaard (1964), on peut calculer un $\delta^{18}\text{O}$ de -5 à -6 ‰ pour cette eau météorique. On obtient ainsi une composition isotopique approximative de l'eau parente sensiblement enrichie par rapport aux pluies actuelles (voir plus haut). Les goethites seraient donc anciennes et se seraient

formées sous des conditions climatiques favorisant des précipitations enrichies en isotopes lourds par rapport aux conditions actuelles, à savoir une latitude moins élevée et/ou un climat plus chaud. La composition isotopique calculée est compatible avec des latitudes inférieures à $\approx 40^\circ$ et/ou des températures variant entre 15 et 25 °C. Cette hypothèse s'accorde bien avec les reconstructions paléogéographiques pour l'Europe de l'ouest, qui indiquent que la France se trouvait à une latitude inférieure à 40°N du Trias à l'Eocène. En revanche, elle ne plaide pas en faveur d'un âge postérieur aux calcaires oligocènes sous-jacents.

Le second scénario fait l'hypothèse que les pisolites ont précipité à partir de fluides enrichis en isotopes lourds (^{18}O -D) en liaison avec des processus d'évaporation. Girard *et al.* (2000) ont montré que dans les horizons supérieurs des sols latéritiques, horizons dans lesquels se forment les pisolites de goethite, les minéraux d'altération peuvent présenter des compositions isotopiques anormalement élevées par rapport aux conditions d'équilibre climatique moyennes. Ces enrichissements ne sont explicables que par une précipitation à partir de fluides fortement enrichis en isotopes lourds, vraisemblablement à la suite de processus d'évaporation en zone non saturée. Si l'on retient cette hypothèse pour les goethites analysées, les données isotopiques ne permettent pas de contraindre plus avant la nature exacte des conditions climatiques anciennes responsables de la formation des goethites. En revanche, elles suggèrent une mise en place sous un climat chaud et/ou aride.

5 Conclusions

Les études isotopiques Rb-Sr, U-Th et δO - δD effectuées sur les goethites de la forêt de Fouilloux (Saint-Maixent-l'École) tendent à montrer que les sols latéritiques dont sont

issues ces goethites sont anciens, et s'inscrivent donc dans l'épisode majeur de développement de sols latéritiques en Europe occidentale au début du Crétacé. Les pisolites prélevés au-dessus du calcaire lacustre oligocène du graben de Saint-Maixent-l'École sont donc probablement remaniés, au cours du Néogène, depuis la bordure sud du graben. L'absence d'isochrone Rb-Sr fiable est attribuée à une ouverture subséquente du système. Les résultats obtenus sur les isotopes stables semblent corroborer cette hypothèse : les goethites se seraient formées sous un climat chaud et/ou aride. Ceci démontre de surcroît le potentiel des isotopes stables pour contraindre les conditions de formation et les âges des formations superficielles et d'altération. Les données U-Th suggèrent que les goethites sont actuellement et/ou ont été récemment des systèmes ouverts, avec sans doute plusieurs épisodes complexes d'ouverture récente, comme l'indiquent les données obtenues sur les parties internes et externes d'un pisolite.

Une meilleure contrainte de l'âge, des conditions de formations et de l'histoire géochimique récente de ces sols latéritiques passe nécessairement par des études supplémentaires, incluant sans doute l'analyse des différents systèmes isotopiques sur un même échantillon de goethite, ainsi qu'un sous-échantillonnage de différents pisolites (cœur et périphérie).

Remerciements. Les analyses Rb/Sr ont été faites au laboratoire de spectrométrie de masse du BRGM, animé par C. Guerrot.

Références

- Bellenguez G. 1987. Étude minéralogique et géochimique d'une bauxite latéritique du Stéphanois du bassin houiller de Decazeville (Aveyron). Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 273 p.
- Chabaux F, Riotte J, Dequincey O. 2003. U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52: 533–576.
- Chabaux F, Blaes E, Stille P, di Chiara Roupert R, Pelt E, Dosseto A, et al. 2013. Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 100: 73–95.
- Dansgaard W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16: 436–468.
- Fleischer RL. 1980. Isotopic disequilibrium of uranium: Alpha-recoil damage and preferential solution effects. *Science* 207: 979–981.
- Girard J-P, Razanadrano D, Freyssinet P. 1997. Laser oxygen isotope analysis of weathering goethite from the lateritic profile of Yaou, French Guiana: Paleoweathering and paleoclimatic implications. *Applied Geochemistry* 12: 163–174.
- 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 Yaou, French Guiana. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 409–426.
- Innocent C, Fléhoc C, Lemeille F. 2005. U-Th vs. AMS ^{14}C dating of shells from the Achenheim loess (Rhine Graben). *Bulletin de la société géologique de France* 176: 249–255.
- Koepnick RB, Denison RE, Burke WH, Hetherington EA, Dahl DA. 1990. Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chemical Geology* 80: 327–349.
- Millot R, Guerrot C, Innocent C, Négrel P, Sanjuan B. 2011. Chemical, multi-isotopic (Li-B-Sr-U-H-O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chemical Geology* 283: 226–241.
- Steinberg M. 1967. Contribution à l'étude des formations continentales du Poitou (Sidérolithique des auteurs). Thèse d'État, Paris, 415 p.
- Théveniaut H, Quesnel F, Wyns R, Hugues G. 2007. Palaeomagnetic dating of the « Borne de Fer » ferricrete (NE France): Lower Cretaceous continental weathering. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 253: 271–279.
- Thiry M, Quesnel F, Yans J, Wyns R, Vergari A, Théveniaut H, et al. 2006. Continental France and Belgium during the Early Cretaceous: Paleoweatherings and paleolandforms. *Bulletin de la société géologique de France* 177: 155–175.
- Wyns R. 2010. Tertiaire et altérites sur le seuil du Poitou. *Bulletin d'information des géologues du bassin de Paris* 3: 25–28.
- Wyns R. 2014. Le Bassin parisien du Tertiaire à l'Actuel. In : Gély J-P, Hanot F, eds. *Le Bassin parisien : un nouveau regard sur la géologie*. Paris : Association des Géologues du Bassin de Paris, pp. 85–93.
- Wyns R, Quesnel F, Simon-Coinçon R, Guillocheau F, Lacquement F. 2003. Major weathering in France related to lithospheric deformation. *Géologie de la France* 1: 79–87.
- Yans J. 2003. Chronologie des sédiments kaoliniques faciès wealdiens (Barrémien moyen Albi supérieur ; bassin de Mons) et de la saprolite polyphasée (Crétacé inférieur et Miocène inférieur) de la Haute-Lesse (Belgique). Implications géodynamiques et paléoclimatiques. Thèse de doctorat, Faculté Polytechnique de Mons & Université Paris-Sud Orsay, Orsay, 316 p.
- Yapp CJ. 1990. Oxygen isotopes in iron (III) oxides. Mineralwater fractionation factors. *Chemical Geology* 85: 329–335.
- Yapp CJ. 1993. The stable isotope geochemistry of low temperature Fe(III) and Al "oxides" with implications for continental paleoclimates. In: Swart PK, Lohmann KC, Mc Kennie J, Savin S, eds. *Climate change in continental isotopic records. Geophysical Monograph Series*, vol. 78, Washington, pp. 285–294.
- Yapp CJ. 2000. Climatic implications of surface domains in arrays of δD and $\delta^{18}\text{O}$ from hydroxyl minerals: Goethite as an example. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 2009–2025.
- Yapp CJ, Pedley MD. 1985. Stable hydrogen isotopes in iron oxides-II. D/H variations among natural goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 487–495.

Citation de l'article : Innocent C, Girard J-P, Wyns R. 2019. Un âge crétacé inférieur probable pour les paléaltérations latéritiques du graben de Saint-Maixent-l'École (seuil du Poitou) d'après l'étude isotopique (Rb-Sr, $\delta^{18}\text{O}$ - δD , U-Th) de pisolites ferrugineux, *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190: 2.