

Faculté des bioingénieurs

Impact d'un dépôt de téphra issu de la superéruption de Yellowstone sur les flux d'altération chimique et la consommation de CO₂

Auteur : Yseult Dumonceau de Bergendal
Promoteur(s) : Pierre Delmelle, Juliette Glorieux
Lecteurs : Mathieu Jonard, Phillipe Roux
Année académique 2024-2025

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Bioingénieur en sciences et technologies de l'environnement

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ce mémoire et, plus largement, tout au long de mes années d'études de bioingénieur.

Pour ce mémoire, je souhaite adresser un immense merci à mon promoteur, Pierre Delmelle, pour son soutien, ses conseils, ses remarques constructives et sa bienveillance, sans lesquels je n'aurais pas pu avancer aussi loin. Merci également à Juliette Glorieux pour son aide précieuse.

Je remercie chaleureusement mes lecteurs, Mathieu Jonard et Philippe Roux, d'avoir accepté d'évaluer mon mémoire et d'y consacrer de leur temps et de leur attention.

Un merci tout particulier à ma famille. À ma mère, d'abord, pour avoir relu mon état de l'art et m'avoir aidée à écrire quelque chose qu'une non-scientifique puisse (à peu près) comprendre. À mon père et à ma grand-mère, qui étaient prêts à m'aider aussi mais que ma lenteur de travail n'a pas vraiment laissé contribuer.

Merci à mes amis pour leur soutien constant, au kot-é-clown pour tous vos messages d'amour. Merci à Marie-Alix pour nos « samedis mémoire » moyennement productifs et pour ton amitié en général, et à Loutchi et Briec de m'avoir prêté leur kot pour que je puisse profiter au mieux de la salle info.

Enfin, merci à tous les membres de la faculté de bioingénieur pour ces années d'études enrichissantes, et à Juliette, qui m'a inspirée à choisir bioingénieur alors que j'étais un peu perdue en sciences politiques à Bruxelles.

Table des matières

Remerciements	1
Table des matières	2
Liste des figures.....	4
Liste des tableaux.....	6
1. Introduction	7
2. État de l'art	8
2.1. Éruptions explosives.....	8
2.1.1. Mécanisme	8
2.1.2. Retombées de cendres	9
2.1.3. Conséquences climatiques	11
2.1.4. Supereruptions	12
2.2. Tephra	14
2.2.1. Composition	14
2.2.2. Morphologie.....	15
2.2.3. Écoulement d'eau dans un dépôt de téphras	16
2.3. Altération des roches silicatés.....	18
2.3.1. Mécanisme global	18
2.3.2. Équations cinétiques.....	21
2.3.3. Transport des solutés issus de l'altération.....	24
2.4. Influence de l'altération sur cycles d'éléments.....	25
2.4.1. Captation du CO ₂	25
2.4.2. Cycles biogéochimiques.....	26
3. Questions de recherche	28
4. Matériels et méthodes	30
4.1. Modélisation géochimique : Reactive Transport Model (PHREEQC).....	30
4.2. Détermination des propriétés physiques des téphra.....	31
4.2.1. Estimation de la répartition spatiale des téphra.....	31
4.2.2. Caractérisation du milieu poreux	34
4.3. Détermination des propriétés chimique des téphra	35
4.3.1. Composition des téphra.....	35
4.3.2. Paramètres cinétiques d'altération	35
4.4. Facteurs variables et limitations de PHREEQC	37
4.5. Éléments pouvant précipiter	39
4.6. Calcul consommation de CO ₂	39
5. Résultats	41

5.1. Résultats par dépôt	41
5.2. Influence de la porosité sur l'altération des téphras	48
5.3. Influence de la température sur la vitesse de dissolution des téphras	52
6. Discussion	55
6.1. Flux de silices dissoute	55
6.2. Consommation de CO ₂	56
6.3. Paramètres influençant la vitesse d'altération du verre rhyolitique.....	57
7. Conclusion et perspectives	61
Références	63

Liste des figures

Figure 1: Impact de la teneur en silice (barre jaune) des magmas (récipient rose) sur leurs propriétés physiques dans le cadre d'une éruption volcanique. Les bulles sont en blanc et leur grandeur dépend de la pression qu'elles subissent et exercent en retour. Image à partir de (Miller & Wark, 2008)	8
Figure 2: Représentation schématique des principales interactions volcans-atmosphère, d'après le schéma de (Detay, 2013).....	12
Figure 3: Différence schématique entre un réseau de silice cristalline, de la silice amorphe et du verre volcanique Schema crée à partir de (Henri, 2015).	15
Figure 4: Fragment de téphras provenant de Lava Creek Tuff, présente une texture vitreuse. Sur la photo de droite, l'éclat en cerclé en bleu présente des vésicules (Ess & Bennett, 2019). Ces cendres sont schématisés dans la photo de droite (Tucker, 2013)	16
Figure 5: Relation entre la granulométrie médiane et la porosité totale pour plusieurs gisements de téphra. Graphe crée à partir du graphe de (Williams et al., 2021) et données reprises de différentes études (Baumann et al., 2019; Diaz et al., 2005; Fiorillo & Wilson, 2004; Hernández et al., 2013; Leavesley et al., 1989; Tarasenko et al., 2019; Williams et al., 2021)	18
Figure 6: Un exemple de mécanisme d'altération des cations et des aluminiums en cercles colorés. A) élimination des cations univalents et divalents de la surface du verre par réactions d'échange de protons ;B) élimination partielle de l'Al de la structure du verre par échanges de protons. Schéma recrée à partir de (Oelkers, 2001).....	19
Figure 7: Représentation schématique de l'altération du verre en milieu aqueux. Mécanisme de l'altération de la silice par hydrolyse graduelle, menant à une perte de connectivité dans le verre (bulk glass) et créant la couche de verre hydraté. La rapidité des ruptures des liaisons dans le verre se fait selon l'ordre suivant : cation-O > Al-O > Si-O. Schema recrée à partir de (Brunswic et al., 2022), (Brantley, 2008) (Henri, 2015).....	20
Figure 8: Cycle du carbone en lien avec l'altération des silicates. https://sciencepost.fr	27
Figure 9: Localisation du Parc National du Yellowstone aux Etats-Unis	29
Figure 10: Aperçu schématique du fonctionnement de PHREEQC, des hypothèses et des paramètres à définir. Les pointillées sont les différentes cellules qui permettent d'augmenter la résolution, mais de mêmes propriétés. Le bleu est l'eau. Son gradient illustre le fait que la solution aqueuse va progressivement se charger en éléments chimiques résultant de l'altération des téphras. Les fragments gris sont les téphras, composés de verre volcanique et de phénocristaux. Réalisé sur Inkshape.....	31
Figure 11: Graphes des données de Mastin et al., 2014 concernant la simulation de l'éruption du Yellowstone d'une semaine, entre le 21-27 avril avec la distribution granulométrique de la table 1. Régression linéaire de Pyle (1989) pour représenter la diminution de l'épaisseur de la couche de téphra en fonction de la distance, calculée avec l'aire de l'isopaque.	32
Figure 12: Répartition géographique des cendres selon la distribution de Mastin et al., 2014. La légende indique l'épaisseur de la couche de dépôt. Les "d=xmm" annoté sur l'image font référence aux diamètres des grains de téphras.....	33
Figure 13: Quantité restant de verre et phénocristaux dans les dépôts au cours du temps..	41
Figure 14: pH moyen du dépôt et quantité de carbonates dans le dernier mm du dépôt	42
Figure 15: Quantité de Na, K, Ca et Mg relâchés au cours du temps dans le dernier mm de chaque dépôt	43

Figure 16 : Quantités de Si, Al et Fe(2) relâchés dans le dernier mm de chaque dépôt	43
Figure 17: Évolution des précipitations secondaires dans les dépôts, sur tout le dépôt, au cours du temps	44
Figure 18: Pourcentage de composition molaire de solides dans les dépôts de téphra.....	45
Figure 19 : Quantité de minéraux relâchés sur toute le territoire (mol/an).....	46
Figure 20: CO ₂ consommé sur le long terme et le court terme pour chaque dépôt	46
Figure 21: Quantité restante de verre rhyolitique et de phénocristaux dans les dépôts, pour porosité théorique	48
Figure 22: pH moyen du dépôt et quantité de carbonates dans le dernier mm du dépôt, à partir de la porosité théorique	49
Figure 23: Quantité de Na, K, Ca et Mg relâchées au cours du temps dans le dernier mm de chaque dépôt, avec la porosité théorique	50
Figure 24: Quantités de Si, Al et Fe(2) relâchés dans le dernier mm de chaque dépôt, avec la porosité théorique	50
Figure 25: Évolution des précipitations secondaires dans les dépôts, sur tout le dépôt de porosité théorique, au cours du temps	51
Figure 26: Évolution de la vitesse de dissolution du verre rhyolitique en fonction de la température.....	53
Figure 27: : Évolution du pH en fonction de la température	53
Figure 28: Évolution de la concentration de Si et Al aqueuse en fonction de la température	54
Figure 29: : Influence de la température sur les différentes parties de l'équation cinétique de dissolution du verre rhyolitique.....	58

Liste des tableaux

Tableau 1: Composition ionique d'une pluie typique aux Etas-Unis. Une moyenne sur base de relevés de 2021-2022 de USGS. Les ions suivants n'ont pas été pris en compte : NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	30
Tableau 2: Distribution granulométrique, utilisée dans la plupart des simulations de Mastin et al. (2014).....	32
Tableau 3: Aire et diamètre de particule correspondant à chaque épaisseur de dépôt de téphra.	33
Tableau 4: Pour chaque diamètre de particule, la porosité calculée selon l'équation (3), la porosité théorique calculée à l'aide de la régression de la figure 5 et la conductivité hydraulique à saturation (Hers, 2023)	34
Tableau 5: Proportions massiques des espèces chimiques choisies pour le modèle de ce mémoire. Il s'agit d'une moyenne des données de l'annexe 3 (Christiansen, 2001).....	35
Tableau 6: Composition des téphras modélisés. La formule chimique a été associée à chaque espèce, ainsi que son pourcentage massique.....	35
Tableau 7: Paramètres cinétiques des espèces composant les téphras, à entrer dans l'équation (2.16). Les données viennent de Palandri & Kharaka, 2004, sauf (a), qui vient de (Dove, 1994).....	36
Tableau 8: Pluie par an induite pour chaque dépôt à partir de leurs conductivités hydrauliques à saturation et leur porosité. Ensuite, en considérant une pluie par an réaliste de 440 mm, le temps réel de simulation allongé.....	38
Tableau 9: Moyennes de vitesses de dissolution du verre et phénocristaux sur toute la durée de la simulation. Vitesses en mol/L/s	41
Tableau 10: Concentration moyenne des éléments chimiques au cours du temps (mol/L)...	44
Tableau 11 : Consommations court terme et long terme de CO_2 (kg/m^2), ainsi que la part de consommation de CO_2 court terme faite par les phénocristaux au bout de 100 ans.....	47
Tableau 12 : Quantité totale de CO_2 capté au bout de 100 ans de simulation pour chaque dépôt, en prenant en compte leur aire de répartition respectives	47
Tableau 13 : Vitesses de dissolutions moyennes de verre rhyolitique et des minéraux dans les dépôts de porosité théorique, en mol/L/s.....	49
Tableau 14: Concentrations moyennes des éléments chimiques au cours du temps (mol/L)	51
Tableau 15: Consommations court terme et long terme de CO_2 (kg/m^2), ainsi que la part de consommation de CO_2 court terme faite par les phénocristaux au bout de 100 ans, pour la porosité théorique	51
Tableau 16 : Quantité totale de CO_2 capté au bout de 100 ans de simulation pour chaque dépôt, en prenant en compte leur aire de répartition respectives	52
Tableau 17: Consommation de CO_2 court-terme rapportés de plusieurs études.....	56

1. Introduction

L'altération des silicates constitue un processus géologique fondamental, impliquant un ensemble de réactions chimiques susceptibles de mettre en solution divers cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , etc.), ainsi que de la silice dissoute. Ce mécanisme est également associé à une consommation de dioxyde de carbone (CO_2), ce qui lui confère un rôle central dans le cycle du carbone terrestre. L'importance de ce phénomène dépasse le cadre strictement géochimique, puisqu'il intervient dans la régulation des concentrations atmosphériques de CO_2 et, par conséquent, dans les dynamiques climatiques à l'échelle des temps géologiques.

Les roches silicatées de ce processus d'altération sont issues d'un refroidissement rapide ou lent de magma, qui est riche en silice ou non. Il y a par exemple les provinces ignées massives, telles que les trapps du Deccan (~65 Ma) en Inde ou ceux de Sibérie (~251–252 Ma) en Russie, qui résultent d'éruptions volcaniques basaltiques prolongées sur plusieurs milliers d'années. Ces événements ont contribué à des émissions significatives de CO_2 dans l'atmosphère. Toutefois, les roches basaltiques présentent une forte réactivité chimique, ce qui leur confère la capacité d'agir comme des « pompes à CO_2 » sur le long terme, en favorisant l'altération minérale et la séquestration du carbone (Dessert et al., 2003).

À l'inverse, les superéruptions de courte durée, caractérisées par la libération explosive de volumes considérables de magmas siliciques ($> 1\,000\text{ km}^3$), génèrent des dépôts de téphras pouvant recouvrir plusieurs millions de kilomètres carrés. Ces dépôts continentaux, en particulier les cendres rhyolitiques, présentent une réactivité chimique relativement faible, ce qui limite leur contribution potentielle au flux global d'altération et à la réduction du CO_2 atmosphérique. Néanmoins, la vaste étendue de ces dépôts ainsi que certaines de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques, pourraient compenser en partie cette faible réactivité. Ce potentiel demeure toutefois largement inexploré dans la littérature scientifique.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce mémoire. L'objectif est d'examiner le rôle potentiel des dépôts de cendres rhyolitiques issus d'une superéruption dans la consommation de CO_2 atmosphérique et le relâchement de cations issus de l'altération des cendres. Ce travail vise à évaluer dans quelle mesure, certaines propriétés de ces dépôts pourraient contrebalancer leur faible réactivité chimique intrinsèque.

2. État de l'art

2.1. Éruptions explosives

2.1.1. Mécanisme

Le magma, constitué d'un mélange de roche fondue, de cristaux et de gaz dissous, renferme des volatils tels que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone (Cashman & Sparks, 2013). Ces volatils sont plus solubles dans les magmas à haute pression que dans ceux à basse pression (Newman & Lowenstern, 2002). Ainsi, la décompression d'un magma saturé en volatils entraîne une exsolution de la phase gazeuse sous forme de bulles. Celles-ci tendent à remonter vers la surface, constituant le principal moteur de l'ascension du magma depuis les profondeurs jusqu'à la surface terrestre (Cashman & Sparks, 2013). La vitesse de remontée dépend de la formation des bulles et de l'échappement des gaz, deux processus fortement influencés par la viscosité du magma (Lister & Kerr, 1991).

Les magmas basaltiques, peu visqueux et contenant environ 50 % de silice, permettent aux bulles de se séparer facilement du magma en ascension, car leur vitesse de remontée individuelle est plus élevée que celle du magma lui-même (Cashman & Sparks, 2013). À l'inverse, les magmas siliciques riches en silice (plus de 65 %), appelé magmas rhyolitiques, sont beaucoup plus visqueux et tendent à piéger les bulles de gaz.

La présence de bulles joue un rôle fondamental dans le processus éruptif, car elle augmente considérablement la compressibilité du magma. Cela permet le maintien de fortes pressions dans la chambre magmatique et peut conduire à l'éjection brutale de grandes quantités de magma (Huppert & Woods, 2002). Ainsi, un magma appauvri en volatils aura tendance à produire des éruptions effusives sous forme de coulées de lave, tandis qu'un magma riche en gaz retenus sortira de manière explosive (Cashman & Sparks, 2013). L'effet combiné de la viscosité (liée à la teneur en silice) et de la rétention des bulles sur l'explosivité du magma est synthétisé à la Figure 1.

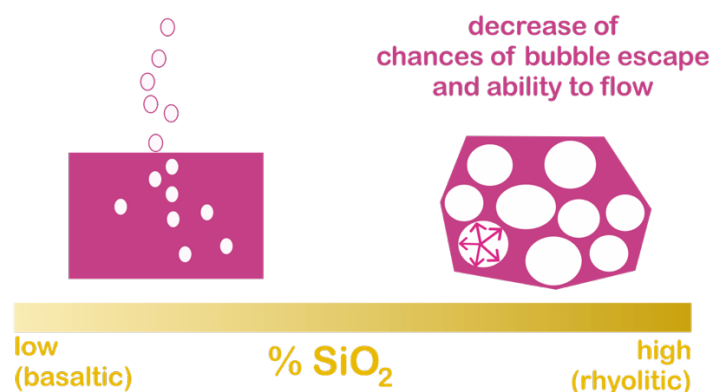


Figure 1: Impact de la teneur en silice (barre jaune) des magmas (récipient rose) sur leurs propriétés physiques dans le cadre d'une éruption volcanique. Les bulles sont en blanc et leur grandeur dépend de la pression qu'elles subissent et exercent en retour. Image à partir de (Miller & Wark, 2008)

Les panaches volcaniques se forment lorsqu'un magma silicique visqueux est fragmenté par sa phase gazeuse associée puis expulsé dans l'atmosphère (Cashman & Sparks, 2013). À ce stade, la diminution simultanée de la viscosité et de la densité du magma provoque une accélération du mélange gaz-particules, atteignant des vitesses très élevées (souvent de plusieurs centaines de mètres par seconde), et conduit à sa décharge sous forme d'un jet initial dominé par l'impulsion (Cashman & Sparks, 2013). Ce jet éruptif, à grande vitesse, induit un entrainement turbulent de l'air ambiant, ce qui ralentit la montée du mélange et diminue sa densité. Une fois que la densité du mélange devient inférieure à celle de l'atmosphère environnante, le jet se transforme en un panache flottant, donnant naissance à une colonne éruptive ascendante (Woods, 1995).

Lorsque les panaches en forme de parapluie atteignent des diamètres supérieurs à 600 km, comme c'est le cas pour de très grosses éruptions, leur expansion latérale est contrôlée par un équilibre entre la gravité et les forces de Coriolis (Baines & Sparks, 2005). Le nuage de cendres forme alors une structure en rotation, aux proportions presque constantes, largement insensible aux vents stratosphériques, ce qui permet une extension radiale stable. La sédimentation gravitationnelle progressive des cendres dans les jours et semaines suivant l'éruption génère une couverture de cendres radiale autour de la zone éruptive (Jones et al., 2007).

2.1.2. Retombées de cendres

Les matériaux volcaniques éjectés varient en taille et en consolidation. Les téphras sont des dépôts meubles de fragments volcaniques, tandis que les roches pyroclastiques sont consolidées. Un dépôt composé de particules de moins de 2 mm est appelé dépôt de cendres volcaniques ; une fois consolidé, il devient un tuf (Maitre et al., 2005).

Les matériaux éjectés lors d'une éruption volcanique retombent sur Terre selon deux mécanismes distincts. Les fragments les plus denses génèrent des coulées pyroclastiques, qui sont des flux turbulents, très chauds et rapides, pouvant atteindre plusieurs centaines de kilomètres par heure. Ces coulées recouvrent de vastes surfaces sous forme de dépôts de téphras de tailles variables (Wilson, 2008). En revanche, les particules plus légères suivent le mouvement ascendant de la colonne éruptive, laquelle se stabilise en altitude, formant un panache volcanique qui se disperse latéralement dans la région dite du parapluie (Wilson, 2008).

Lorsque la colonne éruptive atteint la stratosphère (environ 50 km d'altitude), la dispersion latérale dans la région parapluie se combine aux vents de haute altitude, ce qui permet aux téphras d'être transportés sur des distances allant de plusieurs centaines à des millions de kilomètres carrés (Cashman & Sparks, 2013).

Les dépôts de téphras issus de ces retombées s'amincissent généralement de manière exponentielle avec la distance à l'événement, un comportement qui permet d'estimer le volume total (ou la masse, après correction de la densité) du dépôt de chute (Pyle, 1989).

Le comportement de chute des téphras dépend de leur densité et taille, influençant les forces de frottements subies par les particules et les vitesses de chute. Les particules grossières,

provenant de la périphérie du panache ascendant, vont tomber plus rapidement et se déposeront donc plus proche de l'éruption. Au plus les téphras seront fins et légers, au plus leur vitesse de retombée sera faible, et donc leur dispersion, à partir de la région du parapluie de l'éruption, grande (Cashman & Sparks, 2013).

Relation entre l'épaisseur dépôt et la dispersion des téphras

L'intensité d'une éruption, exprimée par le taux d'éruption massique, peut être estimée à partir des relations établies entre la taille et la densité des grains, la hauteur de la colonne éruptive et les caractéristiques des dépôts (Cashman & Sparks, 2013). Les calculs présentés ci-après, utilisés pour caractériser un dépôt de cendres, proviennent d'une étude de Pyle (1989) qui propose une méthode permettant de déterminer la décroissance exponentielle de l'épaisseur des téphras.

Une difficulté liée aux fonctions exponentielles, comme celle qui décrit l'évolution de l'épaisseur de la couche de téphras en fonction de la distance, réside dans le fait que le graphe présente deux asymptotes. La première asymptote est atteinte lorsque la distance tend vers zéro, tandis que la seconde se situe lorsque la distance tend vers l'infini. Une représentation plus pertinente de cette relation consisterait à tracer le logarithme de l'épaisseur en fonction de la racine de l'aire de l'isopaque. Une isopaque est une courbe sur une carte reliant les points caractérisés par une même épaisseur de couche. L'aire de l'isopaque est l'air contenue entre deux de ces courbes, et donc dans ce cas-ci, l'air associée à une seule épaisseur de dépôt de téphras.

Cette relation est exprimée par l'équation suivante (Pyle, 1989):

$$\ln(T) = \ln(T_0) - kA_{\text{isopaque}}^{1/2} \quad (1)$$

où T représente l'épaisseur de la couche de téphras, T_0 l'épaisseur maximale, et A l'aire de l'isopaque. Ainsi, les dépôts à amincissement exponentiel suivent des droites de pente k et sont extrapolés jusqu'à l'épaisseur maximale T_0 lorsque $A=0$.

L'avantage de cette équation réside dans le fait que tous les termes peuvent être obtenus à partir du graphe de $\ln(T)$ en fonction de $(A_{\text{isopaque}})^{1/2}$, ce qui évite toute extrapolation. Aussi, l'utilisation d'isopaques est pratique car elle permet de faire l'impasse sur des hypothèses de formes de dépôt (ex : retombées en cercles concentriques ou en cercles elliptiques) (Pyle, 1989).

Évolution temporelle du dépôt de cendres

Une étude menée par Cutler et al. (2021) sur les dépôts de cendres de l'éruption du Mont-Saint-Helen (1980) a analysé l'évolution de ces dépôts au fil du temps. Les auteurs ont comparé des échantillons de téphra prélevés 30 ans après l'éruption avec ceux collectés au moment même de celle-ci. Il en ressort que les épaisseurs des couches de téphra sont restées globalement stables au cours du temps.

Les principales causes d'érosion et de remobilisation des dépôts de téphra sont la pluie et le vent. Toutefois, après les chutes de cendres, certains facteurs peuvent inhiber l'érosion et la

remobilisation, tels qu'une couverture végétale qui protège des intempéries, une production primaire abondante favorisant un enfouissement rapide des particules, ainsi que la formation d'une croûte stable (Cutler et al., 2021). Aussi, la remobilisation touche principalement les particules de diamètre entre 100 et 500 μm . En effet, les fractions fines de téphra possèdent des propriétés cohésives qui les rendent moins susceptibles à la remobilisation par le vent, notamment en présence d'humidité, contrairement aux fractions plus grossières (Del Bello et al., 2021).

En plus de l'altération physique, les téphras peuvent s'altérer chimiquement au contact de l'eau. Les éléments qui contrôlent l'évolution géochimique du dépôt sont la température des solutions aqueuses, leur composition, leur volume et vitesse de circulation et enfin la continuité ou discontinuité des phénomènes (climats uniformes ou contrastés) (Pédro, 1987).

Les téphras peuvent subir des phénomènes de formation de minéraux secondaires et/ou de lixiviation en fonction des conditions dans lesquels ils sont. Les composés tels que *Si*, *Al* et *Fe* auront plus tendance à s'accumuler dans la zone d'altération tandis que d'autres composants tels que *Ca*, *Mg*, *Na* et *K* auront plus tendance à être emportés dans une solution aqueuse (Chesworth, 1979). La tendance générale de l'évolution d'un dépôt de téphra dans les climats humide, est donc la formation de minéraux argileux aluminosilicatés (Sedov et al., 2010), de la silice amorphe ainsi que des hydrates ferriques (Pédro, 1987). Ces minéraux secondaires présentent une cryptocristallinité, voir une texture amorphe car ils subissent une cristallogénèse pédologique à de faibles pressions (pression atmosphérique) et à des températures peu élevées (température ambiante) (Pédro, 1987). L'altération chimique entraîne un changement de couleur des téphras riches en silice, qui passent d'une teinte initialement blanche à des nuances plus foncées (Sedov et al., 2010).

À long terme, sous l'effet combiné de l'altération chimique et du développement biologique à la surface du dépôt, un sol peut se former : c'est le processus de pédogenèse. Lorsque le dépôt est peu épais, il peut simplement s'intégrer au profil pédologique préexistant (Lowe & Tonkin, 2010). En revanche, si les dépôts sont épais ou se sont accumulés rapidement, ils peuvent subir des processus de compaction et de cimentation.

2.1.3. Conséquences climatiques

Avant, pendant et après une éruption volcanique, certains gaz sont libérés dans l'atmosphère, tels que le CO_2 , le SO_2 , le HCl et, principalement, de la vapeur d'eau (H_2O), qui représente environ 85 % des éléments volatils émis. L'eau et le CO_2 provoquent des effets de serre. L'impact de l'eau est cependant négligeable par rapport à l'évaporation naturelle de l'eau des océans, et son effet après une grosse éruption est plutôt local et de courte durée (maximum quelques semaines) (Detay, 2013). Le CO_2 par contre a un temps de résidence dans l'atmosphère long, quelques centaines d'années, mais annuellement sa libération volcanique, par rapport aux émissions anthropiques, est négligeable (Delmelle et al., 2015). Le HCl n'a pas d'impact climatique direct. Cependant, quand il est dans la stratosphère, il peut détruire les molécules d'ozone et la vapeur d'eau, pouvant mener à un impact climatique indirect (Devine et al., 1984). Retrouvé à plus basse altitude, dans la troposphère, le HCl peut également mener à des pluies acides localement (Devine et al., 1984).

Un processus similaire se produit pour le SO_2 . Le SO_2 réagit avec l'eau dans l'atmosphère pour former des particules de H_2SO_4 condensés en suspension, appelés aérosols (figure 5). Dans la troposphère, ces aérosols peuvent provoquer un réchauffement après une éruption volcanique et acidifier localement les pluies (Detay, 2013). Cependant si les gaz relâchés par l'éruption atteignent la stratosphère (située à une altitude de 10-50 km, selon la latitude), les aérosols sulfatés vont absorber une part importante de l'énergie solaire incidente et augmenter l'albédo en réfléchissant et en rétrodiffusant la lumière. Leur effet principal est un refroidissement de la surface terrestre (Devine et al., 1984; McCormick et al., 1995; Self et al., 1981). En général, le SO_2 a un temps de résidence de quelques mois à plusieurs années dans l'atmosphère (Self et al., 1981; Slinn, 1991).

Un autre facteur susceptible d'influencer le climat est la présence de téphra en suspension dans l'atmosphère, avant leur retombée complète. Lorsqu'ils atteignent la stratosphère, ces particules peuvent accroître la réflexion du rayonnement solaire vers l'espace (figure 2), réduisant ainsi l'énergie incidente à la surface terrestre (Robock & Mass, 1982).

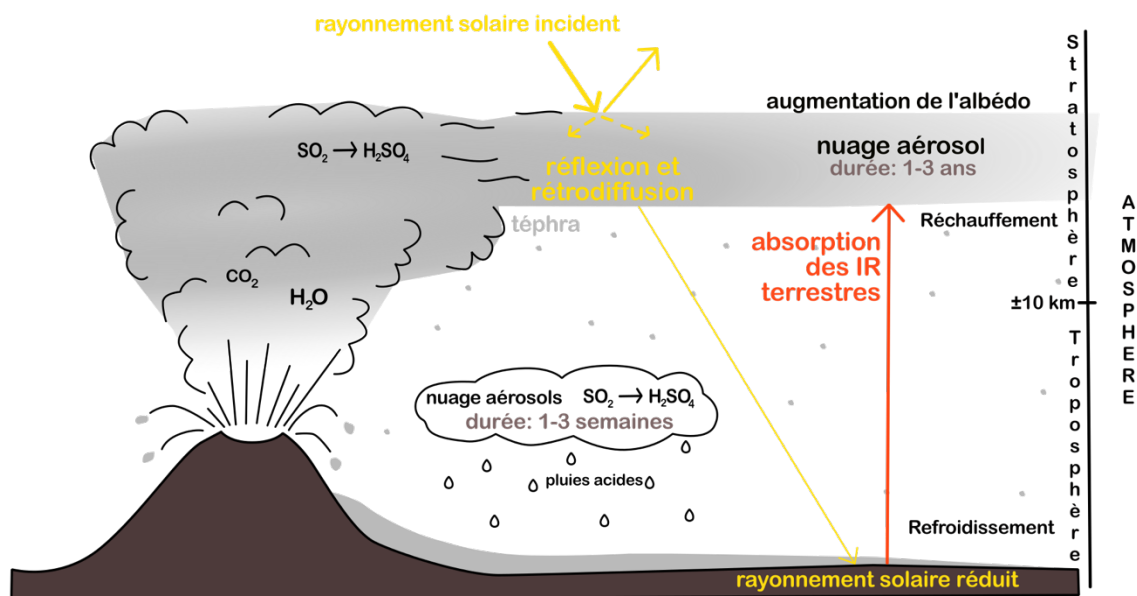


Figure 2: Représentation schématique des principales interactions volcans-atmosphère, d'après le schéma de (Detay, 2013).

2.1.4. Supereruptions

L'indice d'explosivité volcanique, ou échelle VEI (*Volcanic Explosivity Index*), proposé par Newhall et Self (1982), a été conçu pour fournir une mesure relative de l'explosivité des éruptions volcaniques. Il est important de noter que cette échelle est logarithmique en fonction du volume de matériaux éjectés. La valeur maximale, $\text{VEI} = 8$, correspond à une superéruption, caractérisée par l'émission de plus de 10^{15} kg de magma, soit un volume supérieur à 450 km^3 (Sparks et al., 2005). Bien que certaines anciennes éruptions effusives aient produit des volumes similaires, le terme *superéruption* est généralement réservé aux événements explosifs de très forte intensité, se déroulant sur une période relativement brève (Francis et al., 2003). Ces phénomènes sont extrêmement rares, mais les estimations suggèrent qu'il existe au moins

75 % de probabilité qu'une superéruption se produise au cours du prochain million d'années (Mason et al., 2004).

Le volume de 450 km^3 fait référence à l'unité dite DRE (*Dense Rock Equivalent*), qui représente le volume de magma initial, avant fragmentation, à une densité typique comprise entre $\sim 2,2$ et $2,8 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Miller & Wark, 2008). Cette mesure permet de normaliser les volumes en fonction de la densité du magma. En comparaison, le volume total des matériaux pyroclastiques émis lors d'une éruption explosive est généralement 2 à 3 fois plus élevé, en raison de la densité plus faible des produits fragmentés, de l'ordre de $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ainsi, une superéruption peut éjecter plus de $1\,000 \text{ km}^3$ de matériaux fragmentés (Miller & Wark, 2008).

Ces éruptions génèrent des panaches volcaniques capables d'atteindre la stratosphère, à des altitudes supérieures à 40 km (Newhall & Self, 1982). La hauteur maximale théorique d'un panache volcanique est estimée à environ 55 km. Cette limite résulte d'un compromis entre des taux d'éruption élevés, qui tendent à produire des colonnes plus hautes, et la surcharge du panache en matériaux fragmentaires, qui peut entraîner son effondrement gravitationnel (Wilson, 2008).

À la suite d'une éruption, la structure de surface préexistante peut s'effondrer dans la chambre magmatique vidangée, entraînant la formation d'une caldeira. Il s'agit d'une dépression topographique subcirculaire, dont la taille est généralement corrélée à l'ampleur de l'éruption (Smith, 1979). Pour qu'un magma soit en mesure de générer une superéruption, il doit présenter une forte viscosité (souvent liée à une teneur élevée en silice) ainsi qu'une concentration importante en gaz dissous, notamment en eau (Miller & Wark, 2008). Ces éruptions requièrent surtout l'accumulation de volumes magmatiques colossaux dans des chambres peu profondes, lesquelles ne représentent qu'une fraction des réservoirs magmatiques sous-jacents, plus vastes.

La dépression formée par l'effondrement de la caldeira joue par ailleurs un rôle clé dans la rétention des produits éruptifs. Dans de nombreuses superéruptions, entre un tiers et la moitié du volume total de matériaux émis se retrouve stocké sous forme de tufs intra-caldeira, pouvant atteindre des épaisseurs supérieures à 2 km (Lipman, 1997; Wilson, 2008).

Dans l'atmosphère, les cendres suspendues ont un effet climatique négligeables sur le long terme. A l'inverse, le SO_2 émis (plusieurs millions de tonnes) dans la stratosphère, formant des aérosols, peut persister pendant une dizaine d'années. En effet, leur durée de vie est augmentée car une charge excessive en SO_2 peut induire une déshydratation de l'atmosphère, entravant la conversion du SO_2 en H_2SO_4 , nécessaire à son élimination (Bekki, 1995).

Les dépôts de cendres associés aux superéruptions sont blancs et présentent un albédo élevé. Lorsqu'ils excèdent 10 cm d'épaisseur, les cendres peuvent couvrir des superficies supérieures à 10^6 km^2 . Ces dépôts sont généralement non consolidés et vitreux, en raison du refroidissement rapide des produits volcaniques au cours de leur transport (Wilson, 2008). Dans les zones proches de la source, les dépôts peuvent contenir des fragments métriques, tandis qu'à des centaines de kilomètres, ils se composent principalement de cendres fines et vitreuses (Wilson, 2008).

Les écosystèmes subissent un stress après une superéruption, soit à cause des pluies acides, de l'enfouissement de la végétation par les dépôts de cendres ou par la libération de lixiviats toxiques (des grandes concentrations d'aluminium par exemple) lors de la dissolution des cendres. Cela peut mener à des déforestations grande échelle (Jones et al., 2007).

Globalement, après une superéruption, il y a un refroidissement global dû aux aérosols sulfatés (impact court-terme), à l'albédo des cendres et à la déforestation. Ce refroidissement réduit à la fois les taux d'évaporation et le rapport de mélange à saturation de la vapeur dans l'air, ralentissant le cycle hydrologique. Une boucle de rétro-action positive se forme où, moins de précipitations favorise le temps de résidence de la couche de cendres, favorisant des températures négatives, détruisant la végétation, favorisant le refroidissement, ... Au total, une couverture de cendres conserverait un forçage climatique significatif pendant au moins 10-50 ans après une superéruption (Jones et al., 2007).

2.2. Tephra

2.2.1. Composition

La composition chimique des téphras est dominée par les principaux éléments constitutifs de la croûte terrestre, notamment le silicium (Si), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le sodium (Na), le potassium (K) et le titane (Ti) (Wohletz & Heiken, 1992).

En raison du refroidissement rapide auquel les téphras sont soumis, les cristaux n'ont généralement pas le temps de croître, ce qui confère à ces roches une texture à grains fins (présentant de petits cristaux appelés phénocristaux), voire une texture entièrement vitreuse, c'est-à-dire dépourvue de cristallisation (Maitre et al., 2005). Cette dernière correspond à ce que l'on appelle le verre volcanique, qui constitue la texture dominante des téphras produits lors des superéruptions.

Le verre volcanique est un matériau amorphe, formé d'un réseau désordonné de tétraèdres de silice liés entre eux par des ponts oxygène, appelés liaisons pontantes (par exemple : Si–O–Si ou Si–O–Al) (Mysen & Richet, 2019). Des éléments trivalents tels que l'aluminium ou le fer(III) peuvent se substituer au silicium tétravalent dans ce réseau, à condition qu'un cation voisin assure la compensation de charge (Mysen & Richet, 2019). Ces cations, monovalents ou divalents (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}), peuvent également être des modificateurs de réseau (Mysen & Richet, 2019).

La figure 3 illustre les différences de structure entre la silice vitreuse (amorphous SiO_2), sa forme cristalline (crystalline SiO_2) et le verre volcanique (volcanic glass).

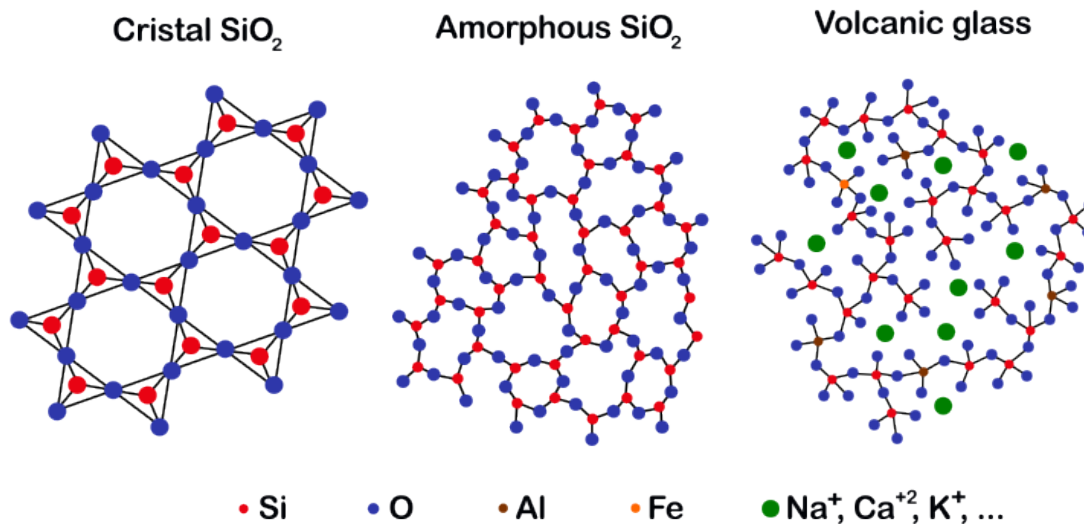


Figure 3: Différence schématique entre un réseau de silice cristalline, de la silice amorphe et du verre volcanique
 Schema créée à partir de (Henri, 2015).

En pratique, le fer(III) est fréquemment omis dans les calculs de composition chimique, car son intégration nécessite une connaissance précise des conditions d'oxydoréduction, lesquelles sont souvent mal définies. De plus, sa teneur dans les verres volcaniques est généralement négligeable (Wolff-Boenisch et al., 2004).

En raison de sa structure amorphe, le verre volcanique n'est pas soumis à des stœchiométries strictes, contrairement aux minéraux cristallins. La connectivité du réseau structural influence fortement sa réactivité : plus le réseau est cohérent et interconnecté, plus le verre présente une résistance élevée à la dissolution. À l'inverse, un réseau désorganisé ou fragmenté expose de nombreux sites réactifs, ce qui accroît sa vulnérabilité à l'altération chimique (Hill, 1996; Liebau, 1985). Il a par ailleurs été démontré que, dans des conditions expérimentales comparables, la silice cristalline (notamment le quartz) se dissout à un rythme environ dix fois inférieur à celui du verre amorphe (Brantley, 2008).

Dans la matrice vitreuse, il peut y avoir des phénocristaux. Il s'agit de minéraux cristallins silicatés formés lors du refroidissement du magma. Leur nature dépend de la température et de la composition chimique du magma. Pour les téphra originaire de magma rhyolitiques, il est fréquent de retrouver des phénocristaux de quartz, orthose, albite,...

2.2.2. Morphologie

La composition du magma influence indirectement les propriétés physiques des téphras, principalement par son effet sur la viscosité de la masse fondue. Plus un magma est riche en silice, en cristaux, en métaux et en éléments volatils, plus sa viscosité (et donc son énergie de fragmentation) est élevée, ce qui favorise la production de téphras plus fins (Mysen & Richet, 2019). La composition chimique et la viscosité du magma source déterminent également d'autres caractéristiques des téphras, telles que leurs densités et leurs morphologies (Wohletz & Heiken, 1992).

Une étude menée par Ess et Bennett (2019) a analysé la morphologie des dépôts de cendres rhyolitiques (à forte teneur en silice) issus du *Lava Creek Tuff*, produit par une superéruption du Yellowstone survenue il y a environ 630 000 ans. Les particules, anguleuses, de taille comparable à celle de l'argile ou du limon, sont de couleur argentée claire, hydrophiles, et tendent à prendre une teinte jaune-brun pâle en s'altérant (Ess & Bennett, 2019). Certains fragments montrent des vésicules, témoins de l'interaction entre le gaz et le magma, qui a conduit à la formation de bulles de verre figées au moment de l'éruption (Tucker, 2013). Lors du refroidissement, la matrice vitreuse s'est fracturée, donnant naissance aux éclats de verre visibles sur la microphotographie de la figure 4a, et ces éclats sont schématisés sur la figure 4b.

Ces dépôts non consolidés se caractérisent par une porosité élevée, offrent de nombreuses surfaces vitreuses réactives et présentent des discontinuités facilitant la pénétration de l'eau et de l'air. Ces éléments contribuent à accroître leur altérabilité (Huddart & Stott, 2010).

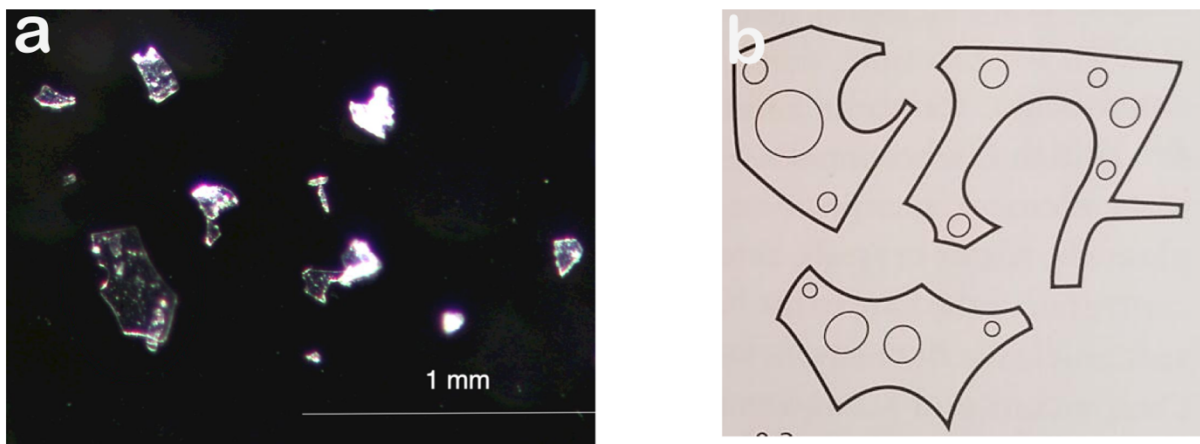


Figure 4: Fragment de téphras provenant de Lava Creek Tuff, présente une texture vitreuse. Sur la photo de droite, l'éclat en cercle en bleu présente des vésicules (Ess & Bennett, 2019). Ces cendres sont schématisés dans la photo de droite (Tucker, 2013)

2.2.3. Écoulement d'eau dans un dépôt de téphras

L'eau qui s'écoule ou qui est retenue dans les téphras peut être influencé par différents facteurs :

Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique (m.s^{-1}) est la vitesse à laquelle l'eau traverse un milieu poreux, induit par un gradient d'énergie potentielle mécanique. Il est représenté par h , la somme de l'énergie induite par la gravité et par la pression exercée sur le fluide. Ce flux d'eau dans un sol saturé en eau, est calculé via la loi de Darcy (Dingman, 2015):

$$q_x = -K_{hx} \cdot \frac{dh}{dx} \quad (2)$$

Où q_x est le débit de l'eau dans la direction x , par unité d'aire ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), K_{hx} est la conductivité hydraulique à saturation dans la direction x et h est la somme des pression exercés sur le fluide.

Pour les flux d'eau dans des sol non-saturés, cette équation est également valable, sauf que dans ce cas-là, h et K_h sont des fonctions de la teneur en eau du sol (Dingman, 2015).

Porosité

La teneur maximale en eau d'un sol dépend de sa porosité (ϕ), définie comme la proportion de vide dans le sol V_v par rapport à son volume total V_t . Ce paramètre est intrinsèquement lié à la densité apparente (ρ_a , exprimée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), qui correspond à la masse volumique des grains d'un sol en tenant compte des espaces vides générés par leur empilement. À l'inverse, la densité absolue (ρ_s , en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) désigne la densité réelle des grains. La porosité peut être calculée à partir de ces deux paramètres selon la relation suivante :

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (3)$$

Les pores présents dans un sol varient en taille, influençant leur capacité à retenir l'eau. Les macropores ($>50 \mu\text{m}$), de grande dimension, retiennent très peu l'eau et permettent un drainage rapide. Les pores capillaires, de taille intermédiaire, retiennent l'eau contre la gravité tout en permettant son mouvement. Les micropores ($<2\mu\text{m}$), quant à eux, sont si petits que l'eau y est immobilisée (Dingman, 2015).

Un dépôt de téphra, caractérisé par un diamètre moyen de particules de 4 mm, présente une porosité composée à parts égales de macropores et de pores capillaires, impliquant que leur rétention en eau n'est pas égale à leur porosité totale (Fiorillo & Wilson, 2004; Williams et al., 2021). Ceux dont le diamètre moyen est de 1 mm ont une prédominance de porosité capillaire, impliquant qu'ils atteignent, sous l'effet des précipitations, un état d'équilibre hydrique où l'infiltration est compensée par le drainage. Les dépôts dont le diamètre moyen des téphras est de 0,25 mm présentent une proportion notable de micropores et peuvent même se compacter encore plus sous l'effet de la pluie (Williams et al., 2021).

La porosité des dépôts de téphras diffère sensiblement de celle des sols classiques. L'étude de Williams et al. (2021) a compilé, dans la figure 5, des données sur la porosité totale et capillaire en fonction du diamètre moyen des téphras, exprimé en ϕ . La relation entre le diamètre de particules mesurés en ϕ par rapport à la mesure en millimètre est :

$$\phi = -\log_2(D(\text{mm})) \quad (4)$$

Il en ressort une tendance inverse à celle observée dans les sédiments granulaires non volcaniques.

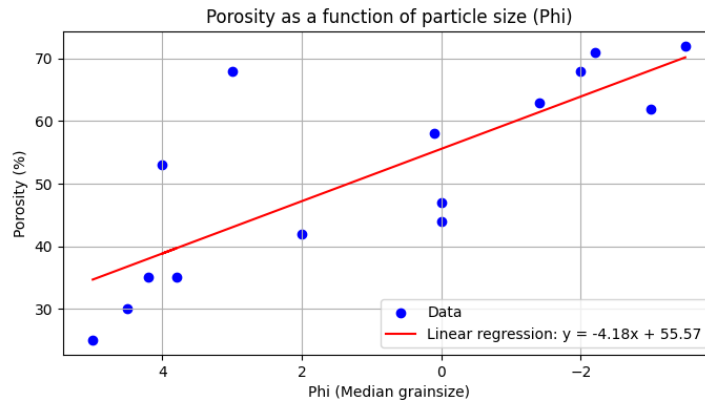


Figure 5: Relation entre la granulométrie médiane et la porosité totale pour plusieurs gisements de téphra. Graphe créée à partir du graphe de (Williams et al., 2021) et données reprises de différentes études (Baumann et al., 2019; Diaz et al., 2005; Fiorillo & Wilson, 2004; Hernández et al., 2013; Leavesley et al., 1989; Tarasenko et al., 2019; Williams et al., 2021)

A partir de ce graphe, une relation empirique approximative ($R=0,65$) peut être mis en avant, mettant en relation une porosité théorique possible pour un dépôt de téphras caractérisé par un certain diamètre de particule médian. La régression linéaire donne :

$$Porosité (\%) = -4,1796. \varphi + 55,574 \quad (5)$$

Facteurs externes

Des facteurs peuvent induire une contrainte physique externe, influençant l'écoulement de l'eau dans le dépôt de téphra : une pente, un fond de vallée, un lac, ... En plus de ces éléments géographiques, il y a sous le dépôt de cendres un certain substrat, c'est-à-dire un sol avec différentes propriétés de perméabilité que les cendres. Si le substrat a une plus grande porosité que le dépôt, l'eau qui s'écoule dans le dépôt de téphras va d'abord se saturer à l'interface et ensuite s'écouler rapidement dans le substrat (Miyazaki, 2005). Si le substrat a une plus faible porosité, l'eau qui s'écoule dans le dépôt va s'accumuler à l'interface car il y aura un passage d'un écoulement rapide vers un écoulement lent (Miyazaki, 2005). Dans les deux cas, lors d'un changement de porosité entre le substrat et le dépôt, le temps de résidence de l'eau dans le dépôt va augmenter.

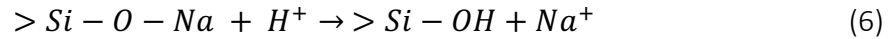
2.3. Altération des roches silicatés

2.3.1. Mécanisme global

Altération du verre volcanique

Les ions alcalins, compensateurs de charges ou modificateurs de réseau, intégrés dans la structure de liaisons pontantes (Si-O-Si et Si-O-Al) vont initier la dissolution du verre volcanique car ils ont des liaisons métal-oxygène à rupture plus rapide (Declercq et al., 2013). Sur le plan chimique, la susceptibilité des cations à l'altération est donnée par l'ordre suivant, allant de la plus grande mobilité à la plus petite : $Ca \geq Na \geq Mg \geq K \geq Fe \geq Ti$ (Huddart & Stott, 2010). Les

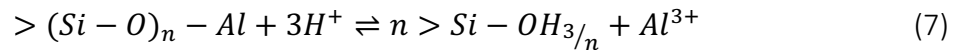
ions alcalins subissent une lixiviation par interdiffusion, ou ils sont remplacés par des protons (figure 6A) (Liotta, 2014) :



Cette réaction (6) n'entraîne pas la dissolution du réseau vitreux, mais correspond uniquement à un échange ionique. En conséquence, la solution s'appauvrit en ions H^+ , ce qui peut induire une augmentation du pH (Liotta, 2014). Ce mécanisme conduit à la formation d'une couche de verre hydraté (figure 12 : mécanisme de l'équation 2.9 en rond colorés en dessous et schéma du verre hydraté en rouge au-dessus), riche en *Si* et *Al*, c'est-à-dire les cations formant le réseau avec les oxygènes, car vidé des ions alcalins.

La couche de verre hydraté agit comme une barrière diffusive vis-à-vis du verre intact, ralentissant les échanges avec la solution d'altération (Brunswic et al., 2022). Cette couche, insensible aux effets d'advection de la solution, présente une épaisseur nanométrique (Chorover & Brusseau, 2008), qui est atteinte en quelques heures d'altération et reste constante dans le temps. Cette stabilisation de la couche de verre hydraté, permet qu'à long terme, la dissolution du verre suive sa stœchiométrie (Gislason & Eugster, 1987).

Les liaisons pontantes subissent ensuite une hydrolyse, l'aluminium plus rapidement que le silicium (figure 6B) (Brantley & Conrad, 2008). C'est donc la rupture du lien des oxygènes avec l'aluminium qui va initier la dissolution (Declercq et al., 2013). Cela va conduire à la formation de tétraèdres de *Si* partiellement détachés dont l'élimination sera l'étape limitante de la dissolution. Ce mécanisme peut être représenté de la manière suivante (Oelkers, 2001) :



Où $> Si - OH_{3/n}$ représente la silice partiellement détachée et $> (Si - O)_n - Al$ représente la silice entièrement attachée à la surface du verre.

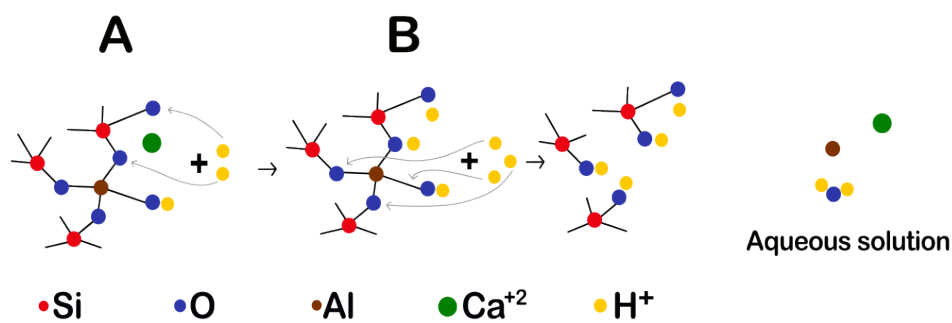


Figure 6: Un exemple de mécanisme d'altération des cations et des aluminiums en cercles colorés. A) élimination des cations univalents et divalents de la surface du verre par réactions d'échange de protons ;B) élimination partielle de l'Al de la structure du verre par échanges de protons. Schéma recrée à partir de (Oelkers, 2001).

Au-delà de cette couche de verre hydraté il y a un gel d'altération, avec les produits d'altération de silice qui peuvent se repolymériser ($2 Si-OH \rightarrow Si-O-Si + H_2O$) et se dépolymériser à nouveau (Brantley, 2008; Brunswic et al., 2022) avant d'arriver totalement dans la solution aqueuse libre. A l'interface entre le gel d'altération et la solution, des phases secondaires,

peuvent précipiter. Ces phases peuvent également dériver du gel d'altération lui-même, par un mécanisme de nucléation-croissance (Brunswic et al., 2022). Leur nature dépend à la fois de la composition du verre initial et de la chimie de la solution environnante.

Il a été démontré que la précipitation de silice peut exercer un effet protecteur contre l'altération, en provoquant une fermeture de la porosité et une densification du gel (Gin et al., 2020). À l'inverse, certaines phases secondaires peuvent maintenir ou même accélérer la cinétique d'altération, notamment en éliminant les produits dissous, ce qui relance la réaction (Brunswic et al., 2022). La nature des phases qui précipitent est l'élément exogène le plus influent sur l'altération (Gin et al., 2021).

Les mécanismes évoqués à cette section sont résumés à la figure 7

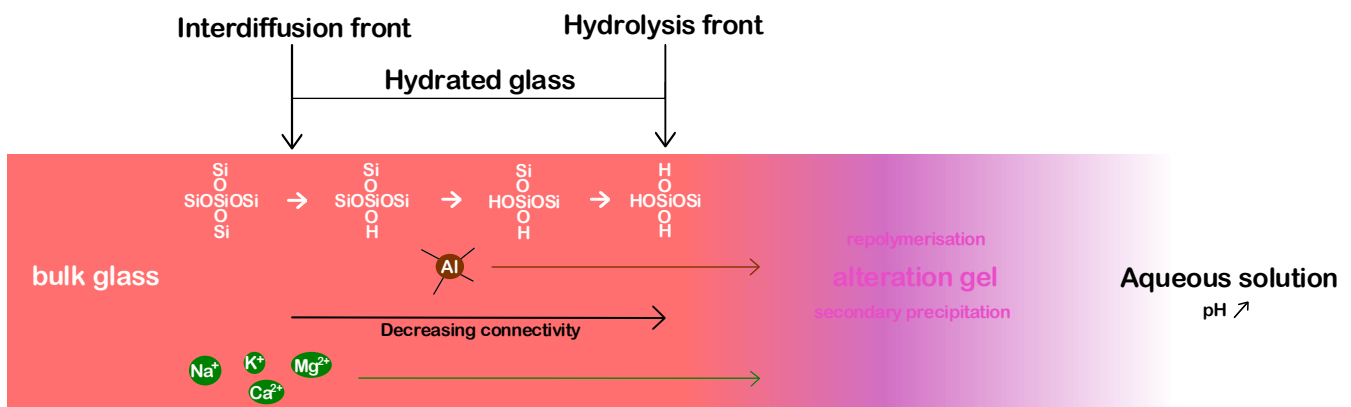
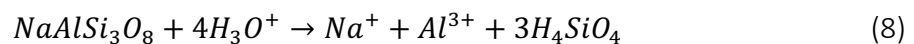


Figure 7: Représentation schématique de l'altération du verre en milieu aqueux. Mécanisme de l'altération de la silice par hydrolyse graduelle, menant à une perte de connectivité dans le verre (bulk glass) et créant la couche de verre hydraté. La rapidité des ruptures des liaisons dans le verre se fait selon l'ordre suivant : cation-O > Al-O > Si-O. Schema recrée à partir de (Brunswic et al., 2022), (Brantley, 2008) (Henri, 2015)

Altération des minéraux

Concernant les cristaux régit par une stœchiométrie stricte, les réactions (6) et (7) sont également d'application, mais se déroulent en plusieurs étapes successives. Par exemple, la dissolution de l'albite peut être exprimée thermodynamiquement par la réaction globale suivante :



Cependant, la probabilité qu'une unité structurale d'albite réagisse en une seule étape avec quatre molécules de H_3O^+ est extrêmement faible, car cela impliquerait la rupture simultanée de multiples liaisons (Kubicki, 2008). En réalité, la réaction progresse par une série d'étapes élémentaires, associés à une part d'incertitude : (1) l'échange d'ions H^+ contre les cations présents, ici Na^+ , suivi de (2) l'hydrolyse successive des liaisons $Al-O-Si$ et $Si-O-Si$. Au minimum, cette dissolution requiert environ dix étapes : une pour l'échange Na^+/H^+ , trois pour l'hydrolyse des liaisons $Al-O-Si$, et six pour celles des liaisons $Si-O-Si$ (Kubicki, 2008).

2.3.2. Équations cinétiques

L'élaboration de modèles théoriques pour exprimer la vitesse et le mécanisme de réaction minérale est complexe car implique de prendre en compte à la fois l'observation expérimentale et avec les concepts fondamentaux de la cinétique chimique, que ce soit à l'échelle atomique, du réacteur, du sol, du substrat rocheux, du bassin versant ou à l'échelle globale (Lasaga, 1995). Plusieurs modèles sont possibles pour la modélisation cinétique de la dissolution de minéraux et de verre volcaniques.

La Transition State Theory (TST) constitue une approche théorique majeur pour décrire la cinétique de dissolution des silicates par hydrolyse, qu'il s'agisse de minéraux cristallins ou de verres volcaniques (Lasaga, 1981). Cette théorie postule que les réactifs d'une réaction chimique sont en équilibre avec un complexe de transition (Brantley, 2008). Ce complexe, formé par des réactions d'échanges rompant certaines liaisons de la structure, entraînant donc une rupture partielle de la structure, contrôle la vitesse de réaction (Daux et al., 1997).

Conformément à la théorie des états de transition, la vitesse globale d'une réaction d'hydrolyse minérale se note r ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et équivaut à la vitesse directe de la réaction moins la vitesse inverse (Lasaga, 1981). Elle peut s'écrire :

$$r = r_+ \left(1 - e^{\frac{-A}{RT}} \right) \quad (9)$$

Où r_+ est la vitesse de dissolution directe ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits et T la température (K). A est l'affinité chimique (kJ/mol) pour la réaction d'hydrolyse globale, donnée par :

$$A = RT \ln \left(\frac{K}{Q} \right) \quad (10)$$

Où K désigne la constante d'équilibre de la réaction et Q , le quotient d'activité ionique. Ce terme est la force motrice et détermine si un minéral va précipiter ou se dissoudre dans des conditions données (Brantley, 2008). En effet, dans un système fermé à température et pression constantes, la force motrice d'une réaction chimique spontanée est la variation de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta G_{\text{gibbs}} = -A$) : plus cette valeur est négative, plus la réaction tend à se produire spontanément. Cette force est directement liée à l'écart entre l'état du système (Q) et l'état d'équilibre (K), car à mesure que l'on approche de l'équilibre, les vitesses de réaction ralentissent (Brantley & Conrad, 2008).

La vitesse de dissolution directe r_+ , est proportionnelle à la concentration d'une espèce de complexe de transition, un précurseur :

$$r_+ = r' \cdot [P'] \quad (11)$$

Avec r' la constante de vitesse directe compatible avec l'espèce du précurseur P' et P' représente la concentration du complexe précurseur par unité de surface.

Lors de l'application des équations (9), (10) et (11) pour la dissolution des silicates, une loi générale de vitesse de dissolution en ressort (Daux et al., 1997):

$$r = k \times \prod a_i^{m_i} \times \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (12)$$

Avec k la constante de vitesse de la réaction, $\prod a_i^{m_i}$ le produit des activités qui décrit l'effet de la catalyse ou de l'inhibition par des espèces aqueuses sur la vitesse de réaction globale. Cette équation est cohérente avec un mécanisme où la vitesse de dissolution est limitée par la sorption d'éléments à la surface sur minéral (Brantley, 2008). Cette équation a donc une relation linéaire entre la vitesse de réaction r et le terme Q/K . Mais pour information, les réactions de dissolution ont parfois des relations non linéaires, et le terme Q/K ainsi que $\left(1 - \frac{Q}{K}\right)$ peuvent avoir des exposants (Brantley, 2008).

La température va également influencer la vitesse de réaction de dissolution. Elle fera varier chaque constante de vitesse k de l'équation (12), via l'équation d'Arrhénius de 1889 (Brantley & Conrad, 2008):

$$k = A. \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (13)$$

Avec A , le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, la quantité minimale d'énergie nécessaire pour initier une réaction, R la constante des gaz parfaits et T , la température en degré Kelvin.

Altération des minéraux

Pour les minéraux, il sera considéré que les ions hydrogènes et hydroxydes seront les seules espèces aqueuses impliqués dans la formation du complexe précurseur. Cela implique que le précurseur présente la même stœchiométrie que le silicate d'origine, et que donc le produit des activités dépendra seulement des activités de H^+ et OH^- dans la solution (Daux et al., 1997).

Il est à noter que pour les minéraux présentant un faible rapport Al/Si (comme l'orthose ou l'albite), leur dissolution passera tout de même par un premier échange réversible entre une molécule d'hydrogène et une molécule d'aluminium à leur surface (Daux et al., 1997). Mais la rupture des liaisons Al-O réactives n'augmentera pas considérablement leur porosité et laissera des tétraèdres de Si partiellement liés, dans une structure semi-stable grâce au réseau régulier et fortement liée du minéral. La destruction de la charpente nécessite ainsi toujours la destruction des liaisons Si-O (Daux et al., 1997). Donc, bien que ces minéraux présentent un précurseur riche en silice et pauvre en aluminium, il ne sera pas considéré lors du calcul de leurs vitesses de dissolution car la rupture d'une liaison Al-O n'augmentera pas considérablement la réactivité du minéral.

La formule empirique reliant la vitesse de dissolution r ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) au k dépendant de l'activité des ions H^+ , H_2O et OH^- (Bandstra & Brantley, 2008) est la suivante :

$$r_+ = k_{H^+} \cdot a_{H^+}^n + k_{OH^-} \cdot a_{OH^-}^m + k_{H_2O} \quad (14)$$

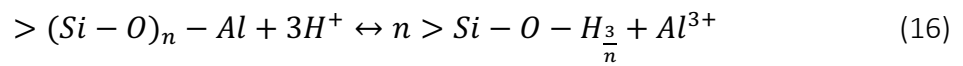
où k_{H_2O} est la constante de vitesse associée à la dissolution causée par les molécules d'eau, k_{H^+} et k_{OH^-} sont respectivement les constantes de vitesse cinétiques pour la dissolution favorisée par les protons et les hydroxydes, a_{H^+} et a_{OH^-} sont les activités des espèces respectives, et n et m sont les ordres de réaction.

A partir des réactions (12), (13) et (14), l'équation d'altération d'un minéral silicaté sera donnée par r_m , en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Palandri & Kharaka, 2004) :

$$r_m = \left(A_{H_2O} \cdot e^{\frac{-E_{H_2O}}{RT}} + A_{H^+} \cdot e^{\frac{-E_{H^+}}{RT}} \cdot a_{H^+}^n + A_{OH^-} \cdot e^{\frac{-E_{OH^-}}{RT}} \cdot a_{OH^-}^m \right) \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (15)$$

Altération du verre

Pour le verre, bien que le rapport Al/Si soit également faible, il ne se comporte pas comme les minéraux, vu que sa structure n'est pas cristalline. L'élimination de l'aluminium conduit donc à une structure déstabilisée avec des tétraèdres de Si détachés. La dissolution est donc contrôlée par un complexe stœchiométrique précurseur, résultant de la rupture d'un lien Al-O, induisant un nombre n de ponts de silice partiellement détachées (Oelkers, 2001) :



Les complexes précurseurs forment une couche de verre hydratée et c'est cette couche qui subit une hydrolyse, et non le verre d'origine. Étant donnée que celui-ci ne peut se former à partir d'une solution, un équilibre thermodynamique entre le verre et la solution ne peut exister (Oelkers, 2001). Au contraire, la couche de verre hydratée a une signification thermodynamique car elle peut se dissoudre ou précipiter en fonction de si la solution est sous-saturée ou sursaturée (Daux et al., 1997).

Selon la formule (11), le calcul de la concentration du précurseur $X_{>Si-O-H_3/n}$ se fait via la loi d'action de masse associée à la réaction (16), dans le cadre d'une dissolution loin de l'équilibre (Declercq et al., 2013) :

$$K_1 = \frac{a_{Al^{3+}} X_{>Si-O-H_3/n}^n}{a_{H^+}^3 X_{>(Si-O)_n-Al}} \quad (17)$$

Où K_1 est la constante d'équilibre de la réaction (de l'hydrolyse du verre hydratée), a_i est l'activité d'une $i^{\text{ème}}$ espèce aqueuse (Al^{3+} ou H^+) et X_i représente la fraction molaire de l'espèce de surface en indice i . Vu que les réactifs sont présents en large excès, la vitesse de réaction ne dépend pas de leur consommation car leur concentration reste quasi constante (Brantley & Conrad, 2008). Ainsi, il est considéré que la surface a retenu la majorité de son aluminium et donc $X_{>(Si-O)_n-Al} \cong 1$. Ainsi (Declercq et al., 2013),

$$X_{>Si-O-H_3/n} = \left(K_1 \frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^{3+}}} \right)^{1/n} \quad (18)$$

La vitesse de dissolution directe r_+ (11) sera donc déterminée par :

$$r_+ = r' \cdot X_{>Si-O-H_3} = r' \cdot K_1^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^{3+}}} \right)^{\frac{1}{n}} = k \left(\frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^{3+}}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (19)$$

Tout comme l'altération des minéraux, le terme k variera avec la température selon l'équation d'Arrhenius. La mise en commun des équations (12), (13) et (19) donne :

$$r_v = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \left(\frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^{3+}}} \right)^{1/n} \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (20)$$

Avec Q et K , relatifs à la réaction d'hydrolyse complète de la couche hydratée du verre.

2.3.3. Transport des solutés issus de l'altération

Les réactions cinétiques développées ci-dessus se produisent à l'interface entre la solution et le minéral ou le verre. Toutefois, pour représenter plus fidèlement les conditions réelles, il convient de prendre en compte les phénomènes de transport, qui amènent les réactifs à la surface du minéral et évacuent les produits issus de la réaction (Brantley & Conrad, 2008). En effet, lorsque le transport entre le cristal et la solution est rapide, la concentration du soluté issu de l'altération minérale reste bien en deçà de l'équilibre à la surface du minéral. En revanche, si ce transport est lent, la concentration peut approcher l'équilibre, ce qui entraîne un ralentissement de la réaction d'altération (Brantley & Conrad, 2008). Une grande concentration de produits d'altération peut aussi favoriser une augmentation de pH et la précipitation de phases secondaires.

Ce transport peut être modélisé par un flux résultant de l'addition de trois processus (Chorover & Brusseau, 2008; Novák & Hlaváčiková, 2019b):

- L'advection, qui correspond au transport du soluté par l'écoulement de la solution aqueuse
- La diffusion moléculaire, qui décrit le mouvement spontané des molécules d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration.
- La dispersion hydrodynamique, qui est la tendance d'un soluté à s'étendre dans diverses directions, en plus de la diffusion moléculaire, au cours de son transport. Ce phénomène dépend notamment de l'échelle d'observation : plus le système est vaste, plus la dispersion du soluté est importante.

Ces processus peuvent être modélisés par la formule d'advection-dispersion qui décrit les profils de distribution de concentration d'un ou des solutés dans la direction verticale (en fonction de z), dans des conditions d'état stationnaires (Novák & Hlaváčiková, 2019b):

$$\frac{dC}{dt} = D_e \frac{d^2C}{dz^2} - v_p \frac{dC}{dz} \quad (21)$$

Le C fait référence à la concentration d'un ion dans la solution (kg m^{-3}), v_p est la vitesse moyenne d'écoulement d'eau dans les pores. Ce terme fait référence au processus de l'advection. D_e est le coefficient de dispersion hydrodynamique effective ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), c'est la

somme du coefficient lié au phénomène de la diffusion et de celui lié à la dispersion (Novák & Hlaváčiková, 2019b):

$$D_e = D_l^w \tau + D_{lh} \quad (22)$$

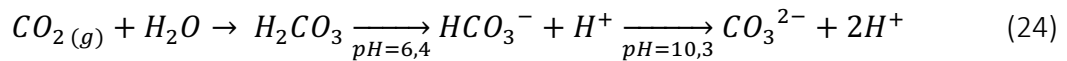
Ici, D_l^w est le coefficient de diffusion d'un ion dans le l'eau pure ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), qui a une valeur typique de $D_l^w = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ (Novák & Hlaváčiková, 2019b). Dans un sol, le transport de l'eau est entravé par les particules, et donc la trajectoire de transport de l'eau n'est pas directe, mais allongé par la tortuosité, τ et c'est pourquoi elle est prise en compte dans l'équation (22). D_{lh} est le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal. Il contient la notion de dispersivité α via la relation suivante (Sheng, 2011):

$$D_{hl} = \alpha \cdot v_p \quad (23)$$

2.4. Influence de l'altération sur cycles d'éléments

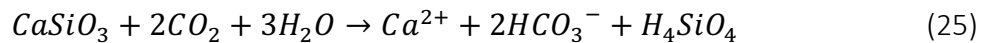
2.4.1. Captation du CO_2

Les protons nécessaires à l'altération des silicates peuvent provenir de l'acidité générée par la dissolution du dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique dans l'eau de pluie. En effet, le CO_2 dissous dans l'eau forme de l'acide carbonique (H_2CO_3), lequel libère des ions H^+ à mesure que le pH augmente. À un pH de 6.4, la forme dominante devient du bicarbonate (HCO_3^-), tandis qu'au-delà de pH 10.3, le carbonate (CO_3^{2-}) prédomine. Ces réactions peuvent être résumées comme suit :



Bien qu'il existe d'autres sources d'acidité (par exemple, les pluies acides dues au SO_2 émis lors d'éruptions volcaniques ou les acides organiques issus du métabolisme des organismes), leur influence à l'échelle mondiale demeure marginale comparée à celle du CO_2 atmosphérique (Grotzinger, 2010).

Prenons pour exemple une structure simplifiée dans laquelle le calcium est associé à la silice : l'altération de la wollastonite (CaSiO_3) peut être décrite par la réaction suivante (Berner, 1995):



L'équation (25) s'applique également à des ions Mg^{2+} associés à la silice (Berner, 1995). À l'échelle des temps géologiques, l'ion HCO_3^- est transporté par les rivières vers les océans, où il peut être piégé sous forme de carbonate de calcium :



Ainsi, pour chaque molécule de silicate de calcium altérée, deux molécules de CO_2 sont consommées, tandis qu'une seule est relâchée lors de la précipitation du carbonate. Le bilan net conduit donc à une élimination nette de CO_2 atmosphérique.

Cette consommation de CO_2 n'est significative que pour l'altération des silicates contenant des cations divalents tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} . En revanche, l'altération des silicates contenant des cations monovalents comme Na^+ ou K^+ conduit à une réémission du CO_2 dans l'atmosphère, notamment lors de la précipitation secondaire de silicates argileux dans l'environnement marin (Berner, 1995). Ces minéraux secondaires peuvent se former à partir de silice dissoute (H_4SiO_4) et de cations métalliques présents en solution (Siffert, 1962). Contrairement aux carbonates de calcium ou de magnésium, les carbonates de sodium et de potassium sont très solubles et ne précipitent donc pas, ce qui limite leur capacité à stocker durablement le CO_2 (Berner, 1995).

Parmi les roches silicatées, les basaltes ont une teneur en silice de 45-52% (Maitre et al., 2005) et présentent les teneurs les plus élevées en cations divalents. Leur altération à elle seule représenterait 30 à 35 % de la consommation totale de CO_2 liée à l'altération des silicates (Dessert et al., 2003; Gaillardet et al., 1999). Pour cette raison, les recherches liés à la consommation de CO_2 par les roches silicatées sont focalisées en grande majorité sur les roches basaltique plutôt que sur les roches rhyolitiques.

2.4.2. Cycles biogéochimiques

La capture du dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique par les roches silicatées s'inscrit dans le cadre des grands cycles biogéochimiques du carbone et de la silice. Ce processus débute avec l'altération chimique des silicates, libérant de la silice dissoute, des cations et du HCO_3^- qui sont ensuite transportés dans les océans (Berner et al., 1983). Ces espèces sédimentent ou précipitent au fond des océans (Berner, 1995). Sur le long terme, ces sédiments enfouis peuvent entrer en subduction dans la croûte terrestre, et contribuer à la genèse de nouvelles roches silicatées dans les zones volcaniques. Ces processus sont illustrés à la figure 8.

En chemin, la silice dissoute et le HCO_3^- peuvent participer à des processus biologiques : être capturés par des plantes depuis le sol (Vallejo Gomez et al, 2000) ou par des algues dans la mer. Parmi les algues, il y a par exemple les diatomées, sorte de phytoplancton, qui peuvent capturer le HCO_3^- et la silice dissoute. Le HCO_3^- est incorporé à la matière organique et la silice sert à créer leurs squelettes. La faible disponibilité de la silice est souvent le facteur limitant de la croissance des diatomées (Dugdale et al., 1995). Les autres éléments relâchés par l'altération des roches silicatées, comme le Na^+ et le K^+ , peuvent participer à la fertilisation des organismes.

Ce cycle géologique, qui se déroule sur des échelles de temps de l'ordre de plusieurs millions d'années, constitue un puits naturel de CO_2 à long terme, jouant un rôle fondamental dans la régulation du climat terrestre (Berner et al., 1983). Il a été calculé que ce mécanisme d'altération des roches silicatées continentales induit une consommation globale de CO_2 de 0,133-0,169 Gt par an (Hartmann et al. 2009).

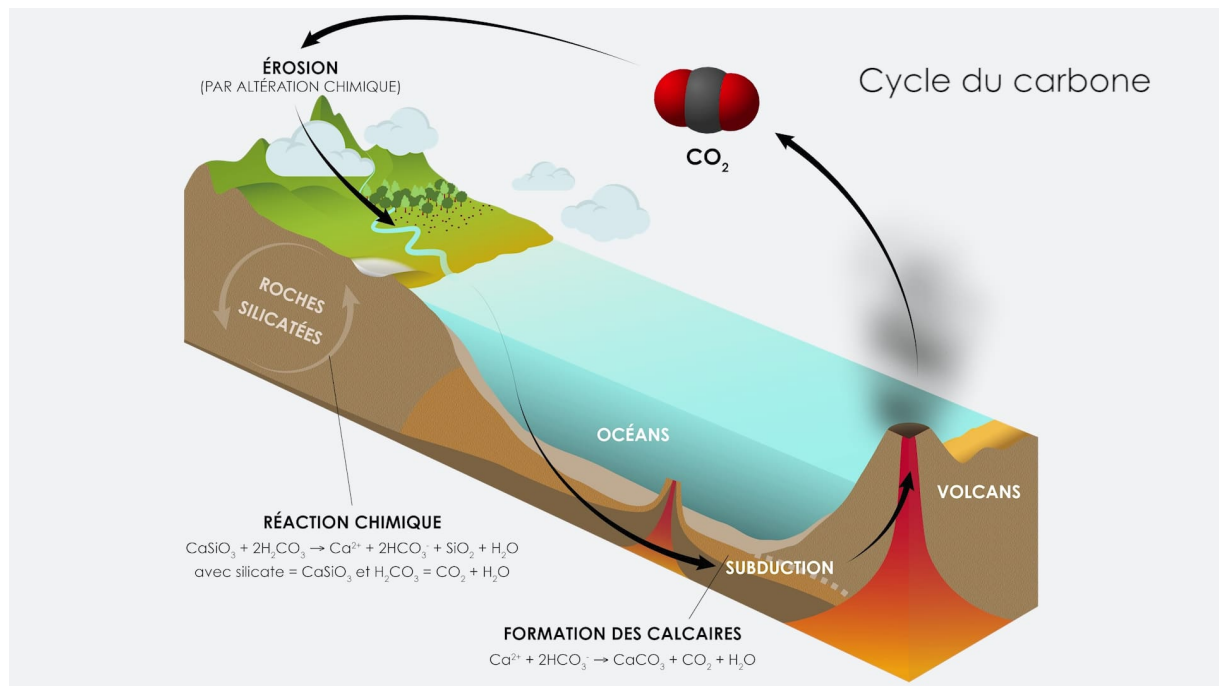


Figure 8: Cycle du carbone en lien avec l'altération des silicates. <https://sciencepost.fr>

3. Questions de recherche

Les roches silicatées consomment du CO_2 atmosphérique lors de leurs dissolution (Berner, 1995), en particulier les basaltes, en raison de leur teneur élevée en cations divalents. De plus, le verre basaltique a une vitesse de dissolution d'un à deux ordres de grandeur plus grande que le verre rhyolitique. Le verre basaltique a en effet une plus grande teneur en aluminium dans la structure de verre, diminuant sa résistance à l'altération (Declercq et al., 2013). La réactivité des roches rhyolitiques peut cependant être accrue durant une superéruption volcanique.

Lors d'une superéruption, d'immenses quantités de matériaux pyroclastiques, majoritairement sous forme de téphra, sont expulsées dans l'atmosphère. Il en résulte des dépôts de téphra de taille équivalente à celle de grains de sable, sur des vastes surfaces, parfois à l'échelle d'un continent. Les téphras de superéruption sont typiquement dominés par la présence de verre volcanique dont la composition est rhyolitique. Ceux-ci ont une surface spécifique élevée qui pourrait contrebalancer leur moindre réactivité chimique. De plus, même si la consommation atmosphérique de CO_2 lors de l'altération chimique du téphra avec une composition rhyolitique est plus faible que celle résultant de l'altération d'une roche basaltique, l'ampleur des dépôts de téphra produits par une superéruption est telle que la consommation totale de CO_2 pourrait être significative.

L'altération des téphras rhyolitiques ne se limite pas à une éventuelle captation de CO_2 . Elle conduit également à la libération d'acide silicique (H_4SiO_4), produit direct de la dissolution du verre volcanique. Étant donné que la rhyolite contient plus de 65 % de silice en masse, il est raisonnable de supposer que l'altération des dépôts volcaniques rhyolitiques, à l'échelle d'un continent, pourrait contribuer à une libération significative de silice dissoute.

Dans ce contexte, les travaux présentés dans ce mémoire visent à répondre aux deux questions suivantes :

1. Quelle est la capacité de captation de CO_2 par les téphras rhyolitiques lors de leur altération chimique ?
2. Quel flux d'acide silicique est libéré au cours de l'altération chimique d'un dépôt continental de téphra rhyolitique ?

La réponse à ces questions dépendra des conditions posées dans la modélisation. En plus des questions de recherche, une analyse de sensibilité quant à la température et la porosité sera également effectuée afin de déterminer leur influence sur l'altération chimique des téphras rhyolitiques.

L'étude sera appliquée à la superéruption du Yellowstone survenue il y a 640 000 ans, appelée l'éruption de « Lava Creek ». Elle a eu lieu dans l'actuel parc National du Yellowstone aux États-Unis (figure 9) et a formé la caldeira du Yellowstone. Aujourd'hui, il reste de cette éruption des grandes quantités de téphra consolidés, notamment le LavaCreek tuff et une caldeira d'environ 70 km de large, encore partiellement active.



Figure 9: Localisation du Parc National du Yellowstone aux Etats-Unis

Il a été estimé que le volume total de roches volcaniques mobilisés durant la superéruption était de 1000 km^3 d'équivalent roche dense (ERD) et qu'il s'agissait de roches rhyolitiques (Christiansen, 2001). De ce volume éruptif, seulement une fraction est transportée par le vent dans l'atmosphère sous forme de fins téphras et déposée pour former un dépôt continu sur l'entièreté des Etats-Unis. Mastin et al. (2014) ont modélisé les retombées des téphra de maximum 2mm de diamètre, appelées cendres, à la suite de cette superéruption. L'étude suggère qu'environ un tiers, donc 330 km^3 de ERD de cendres ont été mobilisés. Cette étude servira de base pour choisir les propriétés du dépôt de cendres qui seront utilisés pour simuler son altération chimique.

4. Matériels et méthodes

4.1. Modélisation géochimique : Reactive Transport Model (PHREEQC)

La modélisation du transport réactif (RTM) est un outil essentiel pour l'analyse des processus physiques, chimiques et biologiques couplés dans les systèmes terrestres (C. Steefel et al., 2005). Plusieurs types de RTM existent, mais celui utilisé pour ce mémoire sera le continuum model.

Le modèle continuum repose sur le calcul de la moyenne des propriétés du système sur un volume représentatif (Lichtner, 1996). Le choix du volume représentatif doit être de l'ordre du macroscopique et il définira la résolution spatiale du système. Aussi, les réactions entre phases sont supposées homogènes et réparties uniformément, avec des phases bien mélangées et sans gradient de concentration. L'écoulement du fluide est décrit par la loi de Darcy (équation (2.8)) (C. Steefel et al., 2005). Le programme utilisé pour ce mémoire sera PHREEQC.

PHREEQC est basé sur un modèle aqueux d'association d'ions, il ne prend pas en compte les processus biologiques (Parkhurst & Appelo, 1999). Ce programme repose sur le calcul d'équilibres thermodynamiques et résout des équations non linéaires, afin de déterminer la distribution des espèces chimiques à l'équilibre. Il est également possible d'ajouter un transport unidirectionnel des solutions et la précipitation de phases secondaires potentielles (Parkhurst & Appelo, 1999). De plus, vu que dans de nombreux contextes géologiques les systèmes ne parviennent pas instantanément à l'équilibre thermodynamique, PHREEQC permet d'introduire des lois cinétiques pour quantifier les vitesses de dissolution des minéraux.

L'étude de la question de recherche se fera en trois temps. D'abord, les retombées des cendres de la superéruption de LavaCreek seront réparties en zones, via la relation entre l'épaisseur de dépôt et la dispersion spatiale des téphras de Pyle (1989). Chaque zone sera caractérisée par une même épaisseur et un même diamètre de particule de téphra. Dans un deuxième temps, une modélisation de la consommation de CO_2 et de la libération de H_4SiO_4 sera réalisée en 1D dans PHREEQC, pour chaque zone définie. Les résultats 1D seront pour finir multipliés par l'aire de leur zone, et l'addition des résultats de chaque zone donnera un résultat global.

Pour simuler l'altération des téphras, une pluie en équilibre avec le CO_2 atmosphérique, sera simulée en entrée du dépôt de cendres. La composition de cette pluie (Tableau 1) est une moyenne de données relevées aux Etats-Unis en 2021-2022 (Wetherbee, 2023). Le pH associé à cette composition est de 5,57 (Wetherbee, 2023). Les espèces suivantes n'ont pas été considérées dans le modèle car elles ont peu d'impact sur les mécanismes d'altération des téphras : NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . De plus, leur introduction menait à des problèmes de convergence numérique.

Tableau 1: Composition ionique d'une pluie typique aux Etats-Unis. Une moyenne sur base de relevés de 2021-2022 de USGS. Les ions suivants n'ont pas été pris en compte : NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
mg/L	0,1851	0,03296	0,1896	0,04640	0,3253	0,2487	0,8038	0,5778	0,0004

Le dépôt de téphra sera discrétisé en un nombre donné de cellules identiques, afin d'augmenter la résolution spatiale (pointillés sur la figure 10). Il sera considéré que ce dépôt sera saturé en eau (par simplification). Le volume d'eau dans le dépôt de cendres sera égal au volume des vides. Ainsi, le volume de la pluie qui tombe sur le dépôt de cendres sera également égal au volume des vides, afin que le volume d'eau dans le dépôt soit constant dans le temps.

La quantité de fois que le volume d'eau dans le dépôt sera renouvelé par de l'eau de pluie, en fonction de sa vitesse d'écoulement, définira le temps de simulation total. Le fonctionnement global, les hypothèses ainsi que les paramètres à définir dans PHREEQC sont schématisés à la figure 10.

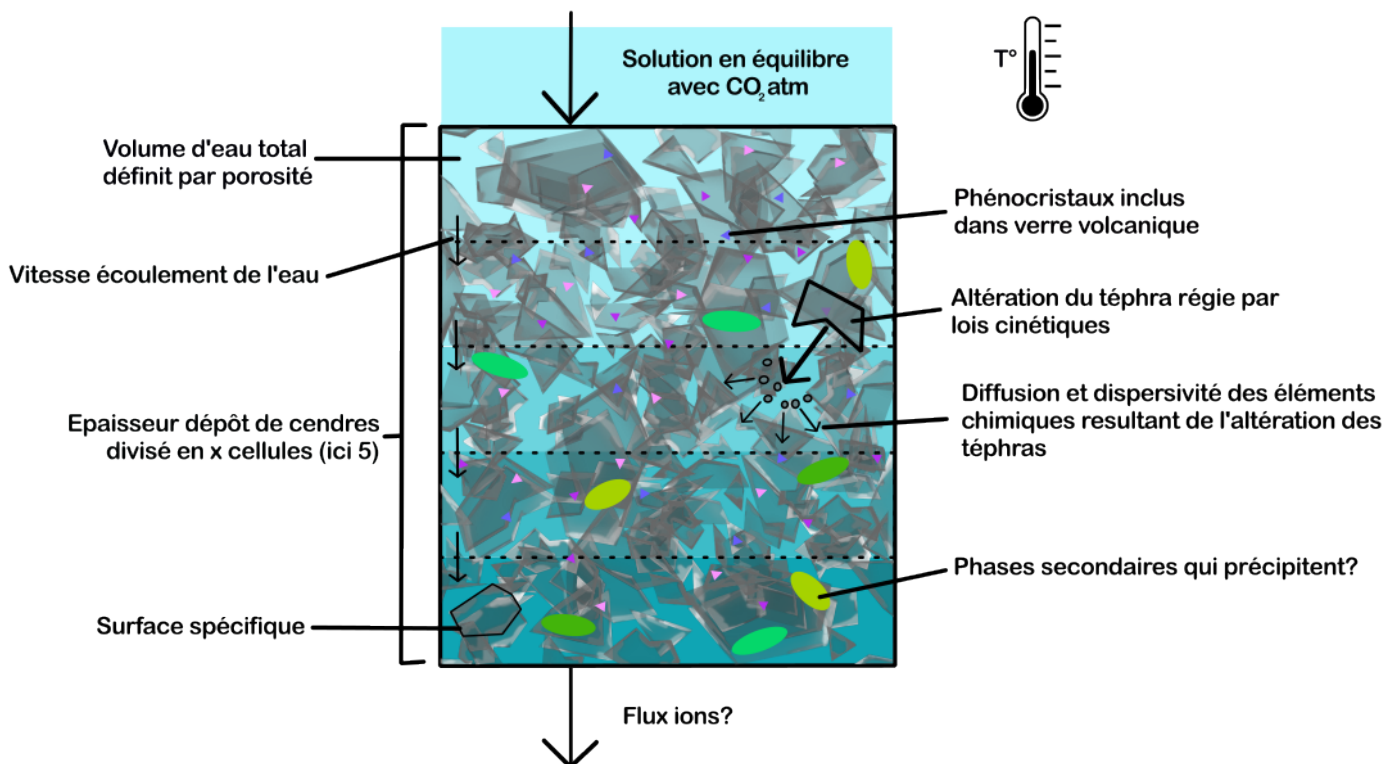


Figure 10: Aperçu schématique du fonctionnement de PHREEQC, des hypothèses et des paramètres à définir. Les pointillées sont les différentes cellules qui permettent d'augmenter la résolution, mais de mêmes propriétés. Le bleu est l'eau. Son gradient illustre le fait que la solution aqueuse va progressivement se charger en éléments chimiques résultant de l'altération des téphras. Les fragments gris sont les téphras, composés de verre volcanique et de phénocristaux. Réalisé sur Inkshape.

4.2. Détermination des propriétés physiques des téphra

4.2.1. Estimation de la répartition spatiale des téphra

Mastin *et al.* (2014) ont simulé la dispersion et le dépôt de téphra pour différents scénarios d'une superéruption du Yellowstone avec les données météorologiques de notre époque. Plusieurs paramètres ont été testés : la distribution granulométrique des cendres, la durée de

l'éruption (3 jours, 1 semaine ou 1 mois), ainsi que la période de l'année (janvier, avril, juillet ou octobre).

La distribution granulométrique la plus simple a été retenue pour notre étude (Tableau 2), car elle ne comporte pas de classes de particules agrégées (Mastin et al., 2014) et correspond à celle utilisée dans la majorité des simulations de l'étude.

Tableau 2: Distribution granulométrique, utilisée dans la plupart des simulations de Mastin et al. (2014)

Taille (mm)	Masse Fraction	Densité apparente (kg.m ⁻³)	Densité absolue (kg.m ⁻³)
2	0.25	800	2500
1	0.15	800	2500
0.5	0.20	1000	2500
0.25	0.15	1000	2500
0.125	0.20	1800	2500
0.0625	0.05	2000	2500

Concernant la durée et la période de l'éruption, le choix s'est porté sur un scénario d'une semaine, du 21 au 27 avril. En effet, pour ces conditions initiales, Mastin *et al.* (2014) donnent une relation qui lie l'épaisseur du dépôt en fonction de la racine carrée de la superficie caractérisée par cette épaisseur de dépôt, conformément à la méthode proposée par Pyle (1989). Cette superficie est appelée « isopaque » (figure 11).

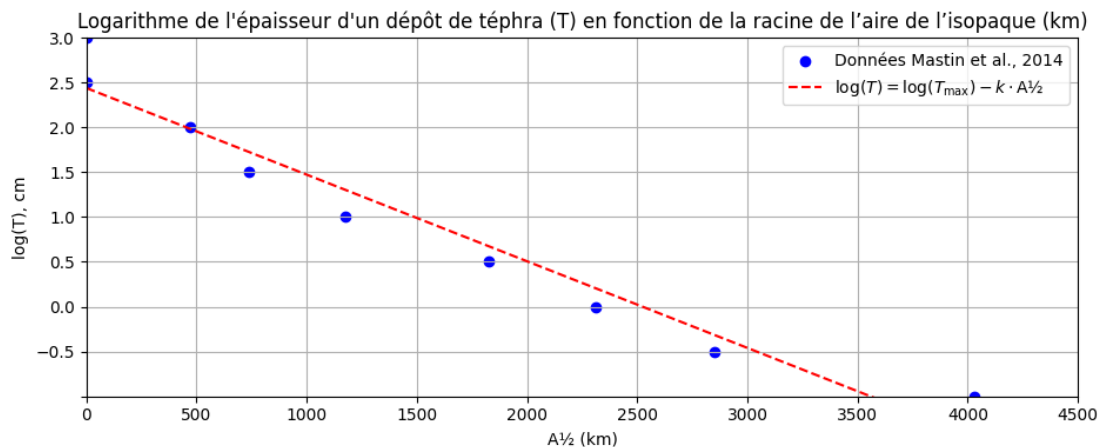


Figure 11: Graphes des données de Mastin et al., 2014 concernant la simulation de l'éruption du Yellowstone d'une semaine, entre le 21-27 avril avec la distribution granulométrique de la table 1. Régression linéaire de Pyle (1989) pour représenter la diminution de l'épaisseur de la couche de téphra en fonction de la distance, calculée avec l'aire de l'isopaque.

La distribution des dépôts de cendres prédite par Mastin *et al.* (2014) est illustrée à la figure 12. Chaque cercle bleu de la figure 11 correspond à une isopaque colorée de la figure 12. Par souci de simplification, et en cohérence avec l'hypothèse selon laquelle les téphras les plus lourds (caractérisés par un plus grand diamètre) retombent plus près de la source éruptive, les six classes granulométriques du tableau 2 ont été associées à des isopaques séparément, en tenant compte de leurs différentes « Mass Fraction » (noté d=x mm sur la figure 12).

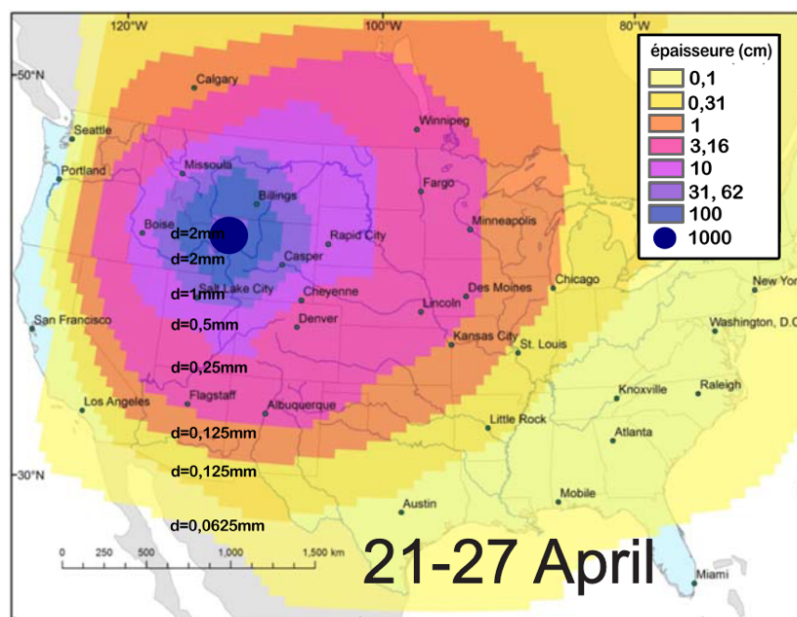


Figure 12: Répartition géographique des cendres selon la distribution de Mastin et al., 2014. La légende indique l'épaisseur de la couche de dépôt. Les "d=xmm" annoté sur l'image font référence aux diamètres des grains de téphras.

Selon les données de Mastin *et al.* (2014), rapportées à la figure 12, l'épaisseur maximale de téphras à une distance nulle de l'éruption est estimée à 10^3 cm, soit 10 mètres. Il est également indiqué que l'épaisseur minimale prise en compte est de 0,1 cm.

Parmi ces données, la seule inconnue demeure l'aire exacte de l'isopaque correspondant à une épaisseur de 10 m de téphra. Cette valeur sera déterminée en soustrayant la masse des dépôts de toutes les autres couches à la masse totale théorique des roches émises. Le détail de ce calcul est présenté en annexe 1. Les retombées de cendres de l'éruption de Lava Creek seront donc divisée en 8 zones caractérisées par une épaisseur, une taille de diamètre et l'aire sur laquelle ils sont étendus (Tableau 3).

Tableau 3: Aire et diamètre de particule correspondant à chaque épaisseur de dépôt de téphra.

Épaisseur (m)	Taille particules (mm)	Aire (m ²)
10	2	$1,1540 \times 10^{10}$
1	2	$2,2146 \times 10^{11}$
0,316	1	$5,4067 \times 10^{11}$
0,1	0,5	$1,3841 \times 10^{12}$
0,0316	0,25	$3,3252 \times 10^{12}$
0,01	0,125	$5,3532 \times 10^{12}$
0,00316	0,125	$8,1390 \times 10^{12}$
0,001	0,0625	$1,6238 \times 10^{13}$

4.2.2. Caractérisation du milieu poreux

La présence de particules de différents diamètres dans un dépôt de cendres influence les propriétés hydrauliques de celui-ci. L'écoulement de l'eau dans le dépôt dépendra de sa conductivité hydraulique à saturation, de la porosité et de sa tortuosité. Il sera considéré que la teneur en eau dans le dépôt sera constamment maximale, et que le gradient hydraulique de la formule de Darcy (dh/dx) vaut 1 (équation (2)).

La conductivité hydraulique saturée du dépôt de téphra K_{sat} ($m.s^{-1}$) a été déterminé grâce aux mesures expérimentales de Hers (2023). Ces mesures concernaient des téphras qui avaient un diamètre de particule entre 20 μm et 250 μm . Étant donné que dans le cadre de notre étude les diamètres des particules vont jusqu'à 2 mm, la conductivité hydraulique à saturation pour les particules de 250 μm de Hers (2023) a été considérée comme maximale et appliquée à l'ensemble des dépôts de téphra dont le diamètre valait plus de 250 μm (Tableau 4).

La porosité dans le dépôt de cendres, calculée via l'équation (3) avec les données d'entrée de Mastin *et al.* (2014) donne des valeurs très élevées pour les gros diamètres (ex : $\phi = 0,68$) et très faibles pour les petits (ex : $\phi = 0,2$). L'influence du choix de la porosité sur la vitesse de l'altération des cendres sera investiguée dans notre étude. Pour cela, une autre porosité a été posée en guise de comparaison, qui provient de la régression de la figure 5. Cette porosité, appelée théorique, est aussi plus proche des porosités calculées par Hers (2023) lors de sa détermination des conductivités hydraulique à saturation.

Tableau 4: Pour chaque diamètre de particule, la porosité calculée selon l'équation (3), la porosité théorique calculée à l'aide de la régression de la figure 5 et la conductivité hydraulique à saturation (Hers, 2023)

Taille (mm)	Porosité	Porosité théorique	Ksat (m/s)
2	0,68	0,598	$1,413 \times 10^{-4}$
1	0,68	0,556	$1,413 \times 10^{-4}$
0,5	0,6	0,514	$1,413 \times 10^{-4}$
0,25	0,6	0,472	$1,413 \times 10^{-4}$
0,125	0,28	0,430	$9,441 \times 10^{-6}$
0,0625	0,2	0,389	$2,441 \times 10^{-6}$

De la porosité découle le calcul de la tortuosité (τ) selon la relation (Matyka et al., 2008) :

$$\tau(\phi) = 1 - p \cdot \ln(\phi) \quad (27)$$

Le p est un paramètre à optimiser et aurait une valeur de 0,8 selon les expériences de Matyka *et al.*, 2008.

Le transport des éléments chimiques dans le milieu est défini selon la diffusion effective et la dispersivité dans PHREEQC. La diffusion effective est le premier terme de l'équation (22), c'est-à-dire la multiplication entre le coefficient de diffusion d'un ion dans l'eau pure et la tortuosité (Novák & Hlaváčiková, 2019) :

$$D_e^w = D_l^w \tau = 10^{-9} \tau \quad [m^2 s^{-1}] \quad (28)$$

La dispersivité quant à elle équivaut généralement à environ 10% de la longueur du milieu 1D dans PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999).

4.3. Détermination des propriétés chimique des téphra

4.3.1. Composition des téphra

La majorité des roches siliciques du plateau de Yellowstone se caractérisent par une minéralogie homogène et une composition chimique en éléments majeurs globalement constante. Elles présentent généralement une teneur élevée en silice (souvent >76 % de SiO₂) (Christiansen, 2001). La composition chimique des téphra retenue est celle du Lava Creek Tuff, une volumineuse nappe de cendres correspondant à l'éruption de notre étude, la superéruption d'il y a 640 000 ans (Christiansen, 2001) (Annexe 3). Le tableau 5 donne la composition (% massique) moyenne des éléments majeurs (exprimés comme des oxides).

Tableau 5: Proportions massiques des espèces chimiques choisies pour le modèle de ce mémoire. Il s'agit d'une moyenne des données de l'annexe 3 (Christiansen, 2001)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
%massique	77,07	12,50	1,39	0,36	3,26	5,15	0,07

Une concentration de 15% de phénocristaux a été choisie. Ceux-ci sont, l'albite, le quartz et l'orthose. Afin de respecter les proportions massiques du Tableau 5, les proportions massiques des différents minéraux ont été calculées, ainsi que la formule chimique du verre (Tableau 6).

Tableau 6: Composition des téphras modélisés. La formule chimique a été associée à chaque espèce, ainsi que son pourcentage massique.

Verre rhyolitique	Al _{0,2} Ca _{0,006} Fe _{0,02} K _{0,08} Mg _{0,0025} Na _{0,08} SiO _{2,4}	85%
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	4,82%
Quartz	SiO ₂	3,91%
Orthose	KAlSi ₃ O ₈	6,27%

4.3.2. Paramètres cinétiques d'altération

Les équation de dissolution cinétique de minéraux (15) ou du verre (20) vues précédemment donnent une vitesse de dissolution en mol.m⁻².s⁻¹. Mais l'altération chimique est proportionnelle à la surface réactive, définie comme la densité des sites réactifs présents sur une surface, où se produisent les réactions d'altération (White, 2008). La surface réactive est mesurée via la surface spécifique SSA, c'est-à-dire la surface du minéral ou du verre exposé à la solution. La SSA peut être calculé via la surface géométrique (SSA_{geo}), qui pose l'hypothèse que les particules sont des sphères (Rimstidt, 2014) :

$$SSA_{geo} = \frac{6}{\rho_s d} \quad (29)$$

avec ρ_s (kg.m⁻³), la densité absolue de la particule et d (m), son diamètre.

Celle-ci diminue au fur et à mesure que la dissolution des minéraux ou du verre se produit. Cette diminution est modélisée par la formule suivante (Zhang et al., 2019):

$$SSA(t) = SSA_i \times \left(\frac{m(t)}{m_0} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (30)$$

Avec SSA_i , la surface spécifique initiale, m_0 la concentration initiale de minéraux ou de verre (mol.L⁻¹) et $m(t)$, la quantité au temps t.

Pour les minéraux, l'équation (15) sera adaptée afin de pouvoir être utilisée avec des bases de données existantes. En effet, les mécanismes de réaction les mieux documentés concernent ceux à 298,15K dans l'eau pure (pH neutre), et ceux catalysés par H⁺ ou OH⁻ (Palandri & Kharaka, 2004).

Le facteur pré-exponentiel A, mesuré à une température donnée pour un mécanisme (réaction en milieu acide, neutre ou basique) spécifique sera notée $k_{\text{mécanisme}}^{\text{température}}$. Par souci de simplification, le mécanisme catalysé par OH⁻ dans l'équation sera exprimé en utilisant l'activité des ions H⁺, élevée à un ordre de réaction négatif (le paramètre m sera donc négatif). La formule de dissolution complète avec r_m en mol.L⁻¹.s⁻¹ sera donc (Palandri & Kharaka, 2004; Zhang et al., 2019) :

$$r_m = \frac{SSA(t)}{V} \left[\begin{aligned} &k_{acid}^{298,15} \cdot e^{\frac{-E_{acid}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right)} \cdot a_{H^+}^n \\ &+ k_{neutral}^{298,15} \cdot e^{\frac{-E_{neutral}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right)} \\ &+ k_{basic}^{298,15} \cdot e^{\frac{-E_{basic}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right)} \cdot a_{H^+}^m \end{aligned} \right] \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (31)$$

Les paramètres de l'équations (31) ont été repris depuis le document de Palandri & Kharaka, (2004) (Tableau 7). Leurs enthalpies et produits d'altération proviennent de la base de données de PHREEQC.

Tableau 7: Paramètres cinétiques des espèces composant les téphras, à entrer dans l'équation (2.16). Les données viennent de Palandri & Kharaka, 2004, sauf (a), qui vient de (Dove, 1994)

	Albite	Quartz	K-feldspar
log(k_{acid})	-10,16	/	-10,06
E_{acid} (kJ/mol)	65	/	51,6
n	0,457	/	0,5
log($k_{neutral}$)	-12,56	-13,99	-12,41
$E_{neutral}$ (kJ/mol)	69,8	87,7	38
log(k_{basic})	-15,6	-16,29	-21,1
E_{basic} (kJ/mol)	71	85 ^(a)	94,1
m	-0,572	-0,5	-0,823

Pour les verres rhyolitiques il n'existe pas de données préexistantes, mais des formules empiriques décrivant certains paramètres de l'équation (20) en fonction du taux de silice dans le verre sont disponibles.

La première relation empirique est celle de la vitesse de dissolution directe du verre (19), mesurée à 25°C via la surface géométrique, à pH=10,6 avec un ratio d'activité $\log(a_{H^+^3}/a_{Al^{3+}})$ constant de $-6,4 \pm 0,6$, (Wolff-Boenisch et al., 2004b) :

$$\log r_{+,geo} (mol.m^{-2}.s^{-1}) = -0,02 (SiO_2(wt\%)) - 7,02 \quad (32)$$

La deuxième détermine le $1/n$ des verres de l'équation (19) et a été mesurée à pH=4 (Wolff-Boenisch et al., 2004a)

$$\frac{1}{n} = -0,0067 \times (SiO_2(wt\%)) + 0,683 \quad (33)$$

Dans l'équation (20), l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel A restent à déterminer. Dans la littérature, l'énergie d'activation pour les verre rhyolitiques varie entre 50-55 kJ/mol (Declercq et al., 2013; Wolff-Boenisch et al., 2004), et donc une valeur de 52,5 kJ/mol sera choisie. A partir des conditions de température et d'activités ioniques de l'étude de (Wolff-Boenisch et al., 2004b), le facteur pré-exponentiel sera déterminé en l'isolant de l'équation (20), fusionnée avec l'équation (19) :

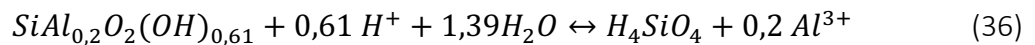
$$A = \frac{r_+}{e^{\frac{-E_a}{RT}} \times \left(\frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^{3+}}}\right)^{\frac{1}{n}}} = 3,266 \times 10^{-8} [mol.m^{-2}.s^{-1}] \quad (34)$$

L'équation finale de la vitesse de dissolution du verre rhyolitique ($mol.L^{-1}.s^{-1}$) est donnée par :

$$r_v = \frac{SSA(t)}{V} \times 3,266 \times 10^{-8} \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \times \left(\frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^{3+}}}\right)^{0,1666} \times \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (35)$$

Etant donné que le $r_{+,geo}$ est valable pour une vitesse de dissolution du verre calculé avec la surface spécifique géométrique, le SSA_t de l'équation (30) sera calculé via la SSA_{geo} (29)

Dans cette équation, le Q et le K ne sont pas propres à l'hydratation du verre rhyolitique total, mais à l'hydrolyse de la couche de verre hydratée, caractérisée par la formule suivante (Wolff-Boenisch et al., 2004b):



4.4. Facteurs variables et limitations de PHREEQC

Le temps de traversée de l'eau dans le dépôt (en secondes) est la vitesse d'écoulement de l'eau dans une cellule. Il s'agit donc de la longueur d'une cellule, Δl (m), divisée par la conductivité hydraulique à saturation K_{sat} ($m.s^{-1}$):

$$t_{traversée} = \frac{\Delta l}{K_{sat}} [s] \quad (37)$$

Ensuite, il sera posé que le temps de simulation total sera de 100 ans. Afin qu'il soit le même peu importe l'épaisseur de téphras, le nombre de passage de la pluie dans les cellules sera tel que :

$$n_{passages} = \frac{t_{simulation}}{t_{traversée}} \quad (38)$$

Une limite par rapport à l'utilisation de PHREEQC est le choix de la quantité de cellules. Un petit Δl permet une meilleure résolution spatiale et temporelle, mais cela mène à des calculs parfois trop lourds pour PHREEQC (échecs de convergence des calculs) ou des temps de simulations trop longs (de l'ordre de plusieurs jours).

Au niveau du climat, la température ainsi que la quantité de pluie exerceront une grande influence sur l'altération des téphras. Cependant ces deux facteurs ont une grande variabilité dans le temps et l'espace, et donc leur influence sur l'altération des téphras sera étudiée.

La pluie ainsi que le dépôt ont la même température, c'est-à-dire 10°C. Il s'agit de la moyenne annuelle des températures des trois états (Wyoming, Montana et Idaho) les plus affectés par l'éruption de Lava Creek (*The Weather Year Round Anywhere on Earth - Weather Spark*, n.d.).

Dans PHREEQC, l'apport en eau de pluie est modélisé comme un flux constant, déterminé par K_{sat} et la porosité du dépôt. Afin d'évaluer la représentativité de ce flux constant, une conversion a été effectuée pour exprimer la quantité d'eau injectée dans le dépôt sur 100 ans (durée de la simulation) en équivalent mm/an. À partir de cette estimation, le temps réel nécessaire pour que le climat local fournisse la même quantité d'eau par les précipitations naturelles a également été calculé (Tableau 8). L'apport de l'eau par le climat a été estimé à 440 mm/an car il s'agit de la précipitation annuelle moyenne dans les trois États américains les plus affectés par l'éruption (*The Weather Year Round Anywhere on Earth - Weather Spark*, n.d.).

Tableau 8: Pluie par an induite pour chaque dépôt à partir de leurs conductivités hydrauliques à saturation et leur porosité. Ensuite, en considérant une pluie par an réaliste de 440 mm, le temps réel de simulation allongé

Depôt (m)	Pluie/an sur 100 ans (mm)	Temps simulation réel (ans)
10	3031188	688906
1	3031188	688906
0,3	3031188	688906
0,1	2674578	607858
0,03	2674578	607858
0,01	83418	18959
0,003	83418	18959
0,001	15404	3501

4.5. Éléments pouvant précipiter

L'altération de téphra mène à la formation de minéraux secondaires. Durant le stade précoce de l'altération, la silice amorphe, des argiles allophanes, ainsi que les hydroxydes et oxydes, comme la gibbsite et la goethite, sont dominants. Plus tard, à partir de ces précurseurs, des argiles 2:1 comme la smectite et l'illite, peuvent se former (Chesworth, 1979).

En général, plus le temps de séjour de l'eau dans le dépôt est long plus la solution sera concentrée et donc plus le risque de formation de silice amorphe dans un premier temps et éventuellement des argiles 2:1 dans un deuxième temps sera élevé. A l'inverse plus le temps de séjour est court, plus la solution sera diluée et plus le risque de formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer et d'aluminium sera élevé (Chesworth, 1979). La kaolinite est stable dans les deux cas, c'est pourquoi c'est une phase secondaire commune dans les processus d'altération (Chesworth, 1979).

Des données thermodynamiques et cinétiques fiables concernant la précipitation d'allophanes étaient manquantes et c'est pourquoi la précipitation de la kaolinite a été utilisée à la place. Pour ce travail, les minéraux autorisés à précipiter choisis sont les suivants : kaolinite, silice amorphe, goethite et gibbsite.

4.6. Calcul consommation de CO₂

Les réactions entre le CO₂ dissous et les minéraux contenant les métaux alcalins et alcalino-terreux courants Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺ produisent des ions bicarbonate et carbonate chargés négativement qui neutralisent les charges cationiques positives en solution (Lerman & Wu, 2008).

À long terme, le CO₂ associé aux cations monovalents (Na⁺, K⁺) est susceptible d'être réémis dans l'atmosphère, tandis que le CO₂ fixé par les cations divalents (Mg²⁺, Ca²⁺) peut être durablement séquestré sous forme de carbonates solides. Par conséquent, il convient de distinguer deux bilans de consommation de CO₂ : un bilan à court terme, incluant l'ensemble des cations, et un bilan à long terme, reposant uniquement sur les cations divalents.

Sur le court terme, le CO₂ consommé sera proportionnel à la dissolution des minéraux (albite, K-feldspar) et du verre volcanique :

$$1 \text{ CO}_2 \text{ consommé CT [g]} = \sum R_i \times v_i \times n_i \times V_{eau} \times Mm_{CO_2} \quad (39)$$

Avec R_i la quantité de verre rhyolitique ou des minéraux qui s'est dissout (mol.L⁻¹), v_i le nombre stoechiométrique associé au cation relâché lors de leurs dissolution, n_i sa charge, V_{eau} est le volume d'eau total contenu dans le dépôt (L) et Mm_{CO_2} est la masse molaire du CO₂ (g.mol⁻¹).

Sur le long terme les cations divalents consommeront la moitié de ce qu'ils avaient consommé sur le court terme. Vu que les cations divalents sont seulement présents dans le verre volcanique :

$$1 \text{ } CO_2 \text{ consommé } LT [g] = \sum R_v \times v_i \times V_{eau} \times Mm_{CO_2} \quad (40)$$

Avec R_v la quantité de verre rhyolitique qui s'est dissout (mol.L^{-1}) et v_i le nombre stoechiométrique du Ca^{2+} ou du Mg^{2+} .

Cette consommation sera étudiée après que le système se soit mis à l'équilibre, afin d'obtenir des vitesses constantes de captation de CO_2 (Wolff-Boenisch et al., 2004). Quelques premiers passages de la pluie dans le dépôt seront donc simulés pour déterminer la composition chimique de la solution aqueuse dans le dépôt en fonction des différentes cellules déterminées.

5. Résultats

5.1. Résultats par dépôt

Les vitesses de dissolution des phénocristaux et du verre rhyolitique varient selon les dépôts et au fil du temps (Tableau 9). Dans les dépôts les plus fins, cette dissolution est plus rapide : le verre s’y dissout presque entièrement, voire totalement, au terme des 100 ans de simulation (Figure 13). Ainsi, dans le dépôt de 0,001 m, le verre est totalement dissous au bout de 8,594 ans. Pour les dépôts de 0,003 m et 0,01 m, les temps de dissolution sont respectivement de 65,135 ans et 65,178 ans. Dans le dépôt de 0,03 m, le verre est presque complètement dissous, avec un temps de dissolution total estimé à 111,166 ans.

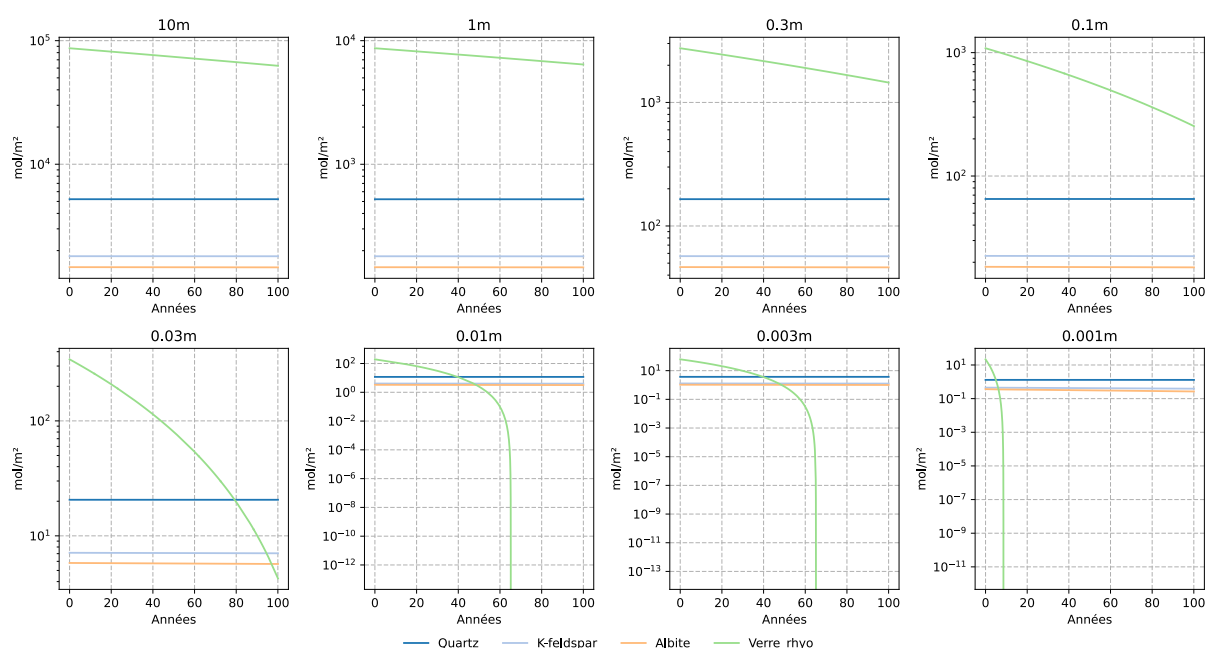


Figure 13: Quantité restant de verre et phénocristaux dans les dépôts au cours du temps

La dissolution du verre est nettement plus rapide que celle des minéraux. Parmi ces derniers, le quartz est le moins altérable, tandis que l’albite l’est le plus (Tableau 9). De manière générale, plus la porosité du dépôt est faible, plus la vitesse de dissolution est élevée.

Tableau 9: Moyennes de vitesses de dissolution du verre et phénocristaux sur toute la durée de la simulation.
Vitesses en mol/L/s

Depot	Albite	K-feldspar	Quartz	Verre
10	-2,7382e-13	-9,7521e-14	-3,5562e-15	-1,1392e-09
1	-1,7880e-13	-1,0504e-13	-7,8403e-15	-1,0836e-09
0,3	-3,4593e-13	-2,1248e-13	-1,6477e-14	-1,9119e-09
0,1	-9,7849e-13	-6,0152e-13	-4,6684e-14	-4,3924e-09
0,03	-1,9504e-12	-1,201e-12	-9,3364e-14	-5,6580e-09
0,01	-1,5963e-11	-9,1054e-12	-5,5847e-13	-3,3924e-08
0,003	-1,5017e-11	-9,2191e-12	-6,6418e-13	-3,3946e-08
0,001	-1,5979e-10	-9,5811e-11	-7,1072e-12	-4,0022e-07

L'altération des téphras entraîne une augmentation du pH (Figure 14). Pour les trois dépôts les plus fins, on observe qu'une fois le verre entièrement dissous, le pH se stabilise. Par ailleurs, pour les quatre dépôts les plus épais, l'évolution du pH suit la même tendance que la diminution de la quantité de verre. Dans tous les dépôts, le début de la dissolution du verre provoque une hausse du pH dans la solution aqueuse. Les plus fortes augmentations de pH sont observées pour les dépôts de 0,01 m et 0,001 m.

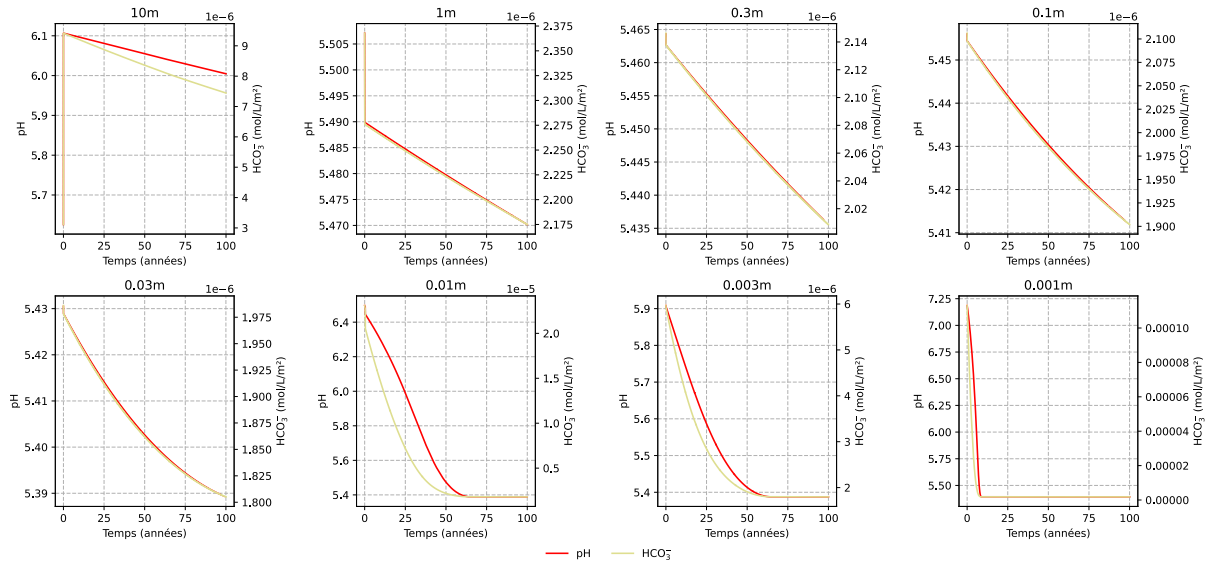


Figure 14: pH moyen du dépôt et quantité de carbonates dans le dernier mm du dépôt

Les valeurs de carbonates présentées dans la Figure 14 correspondent à la quantité mesurée dans le dernier millimètre de chaque dépôt, ce qui permet de comparer directement les dépôts entre eux. On observe qu'un pH moyen élevé, comme dans les dépôts de 10 m et 0,01 m, conduit à une évolution de la quantité de carbonates qui ne suit plus la tendance du pH.

Les dépôts présentent également des compositions chimiques qui évoluent avec le temps (Figures 15 et 16). Parmi les minéraux relâchés, certains proviennent de la pluie initiale. Comme pour les carbonates, les valeurs figurant sur les graphiques correspondent aux quantités mesurées dans le dernier millimètre de chaque dépôt.

Lors de l'altération des téphras, Na^+ et K^+ diminuent jusqu'à stabilisation après dissolution du verre, tandis que Ca^{2+} et Mg^{2+} restent constants. L'Al tend à augmenter avant de se stabiliser, alors que Fe^{2+} et Si suivent une tendance inverse et chutent fortement lorsque le verre est entièrement dissout. Enfin, lorsque le verre a disparu du dépôt, la quantité de silice relâchée dans l'environnement chute à environ 10^{-8} mol/mm/m².

Il est également pertinent d'examiner les concentrations moyennes des éléments chimiques au cours du temps (Tableau 10). Ces moyennes sont moins représentatives de la composition de la solution aqueuse pour les dépôts de 0,001 m et 0,01 m en ce qui concerne les ions Na^+ et K^+ . De manière générale, les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} présentent une variabilité temporelle moins importante que le Si, le Fe^{2+} et l'Al, ce qui rend leurs moyennes plus représentatives.

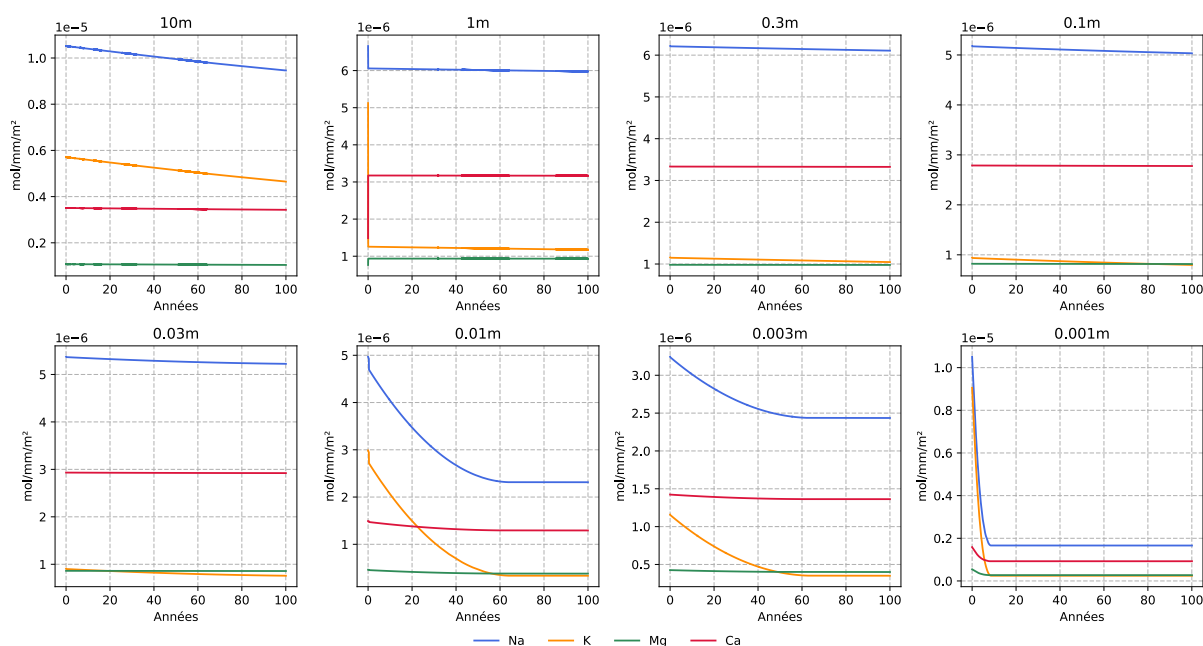


Figure 15: Quantité de Na, K, Ca et Mg relâchés au cours du temps dans le dernier mm de chaque dépôt

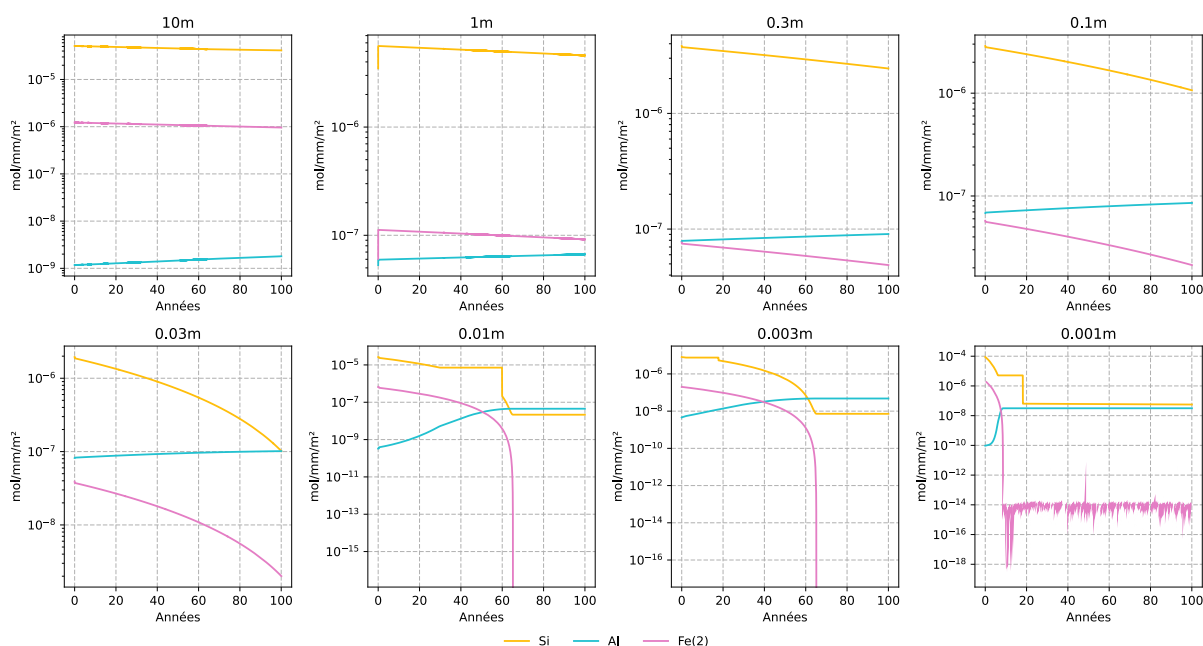


Figure 16 : Quantités de Si, Al et Fe(2) relâchés dans le dernier mm de chaque dépôt

Dans l'ensemble, certains éléments présentent des concentrations moyennes globalement similaires dans tous les dépôts : c'est le cas de l'aluminium, du Mg^{2+} et du Ca^{2+} . Les ions Na^+ et K^+ montrent également peu de variations dans les différents dépôts. Les dépôts où la variabilité de Si et Fe^{2+} est la plus faible correspondent aux quatre plus grandes épaisseurs. On constate que plus le dépôt est épais, plus les concentrations moyennes de Si et surtout de Fe^{2+} sont élevées.

Tableau 10: Concentration moyenne des éléments chimiques au cours du temps (mol/L)

Depot	Al	Si	Fe(2)	K	Mg	Na	Ca
10	1,15e-08	4,40e-05	1,02e-06	5,27e-06	1,48e-06	1,23e-05	4,92e-06
1	1,02e-07	6,33e-06	1,27e-07	1,69e-06	1,37e-06	8,75e-06	4,66e-06
0,3	1,18e-07	4,28e-06	8,56e-08	1,53e-06	1,37e-06	8,59e-06	4,64e-06
0,1	1,29e-07	3,11e-06	6,22e-08	1,44e-06	1,36e-06	8,50e-06	4,64e-06
0,03	1,48e-07	1,27e-06	2,53e-08	1,29e-06	1,36e-06	8,35e-06	4,62e-06
0,01	8,96e-08	2,35e-05	4,68e-07	3,07e-06	1,41e-06	1,01e-05	4,75e-06
0,003	1,14e-07	7,43e-06	1,48e-07	1,78e-06	1,37e-06	8,84e-06	4,66e-06
0,001	1,46e-07	1,44e-05	2,80e-07	2,35e-06	1,39e-06	9,44e-06	4,70e-06

Les concentrations de Si, Al et Fe^{2+} influencent les précipitations éventuelles de minéraux secondaires (Figure 17). Dans les dépôts étudiés, aucune précipitation secondaire de silice amorphe n'a été observée. En revanche, la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) est le minéral qui précipite le plus. Sa précipitation débute dès le début de la simulation, à l'exception des dépôts de 0,01 m et 0,001 m, qui présentent initialement les plus faibles concentrations en aluminium. La précipitation de la goéthite (FeOOH) est plus irrégulière et se produit dans les dépôts présentant les pH les plus élevés dans la solution aqueuse (Figure 14). La kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) peut également précipiter à certains moments, induisant une diminution de la concentration en aluminium dans la solution aqueuse du dépôt (Figure 16).

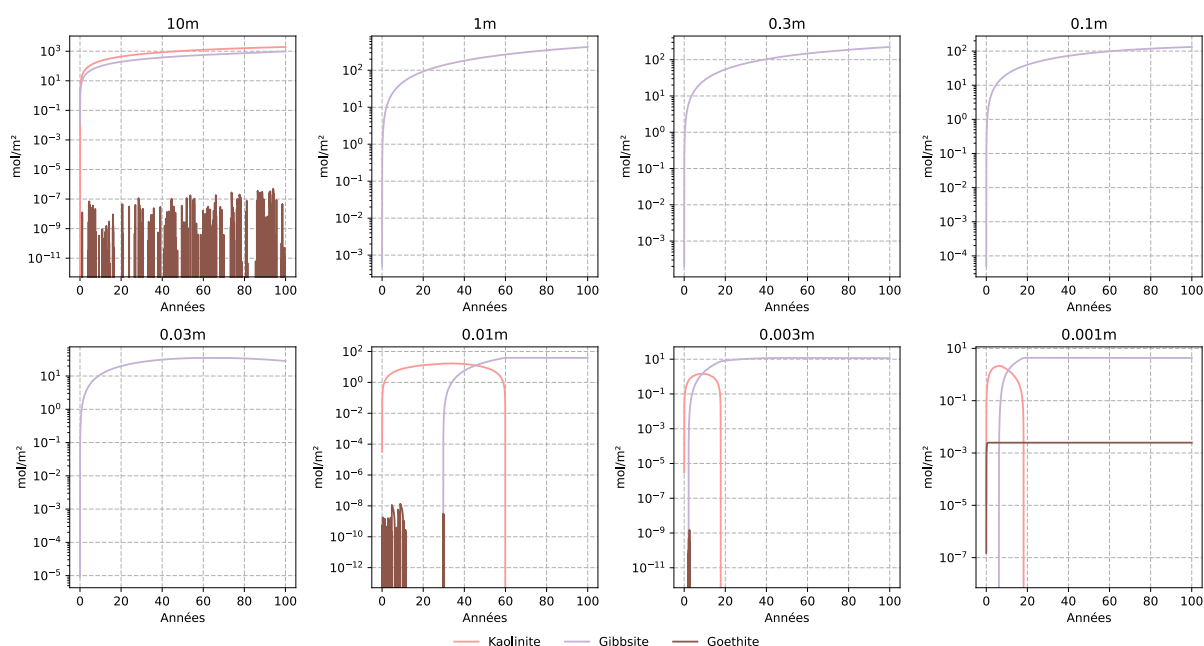


Figure 17: Évolution des précipitations secondaires dans les dépôts, sur tout le dépôt, au cours du temps

Une représentation visuelle de la composition des phases solides dans les dépôts, à différents intervalles de temps, est présentée dans la Figure 18. Elle montre que la présence de kaolinite est temporaire au cours de l'altération, sauf pour le dépôt de 10 m, et que la quantité de goéthite est négligeable dans tous les dépôts. Pour les trois dépôts les plus fins, on observe qu'après la dissolution totale du verre, seuls la gibbsite et les phénocristaux subsistent.

Vu que la quantité de phénocristaux reste globalement constante au cours du temps, leur proportion molaire dans les phases solides permet d'évaluer l'évolution de la masse totale de solides dans le dépôt. Ainsi, par exemple, le dépôt de 0,03 m est celui qui présente la plus faible quantité de matière solide à la fin de la simulation (Figure 18).

Enfin, pour les trois dépôts les plus fins, après la dissolution complète du verre (à partir d'environ 60 ans), leur composition reste stable et similaire entre eux.

Évolution de la composition du sol par dépôt, en pourcentage de composition molaire

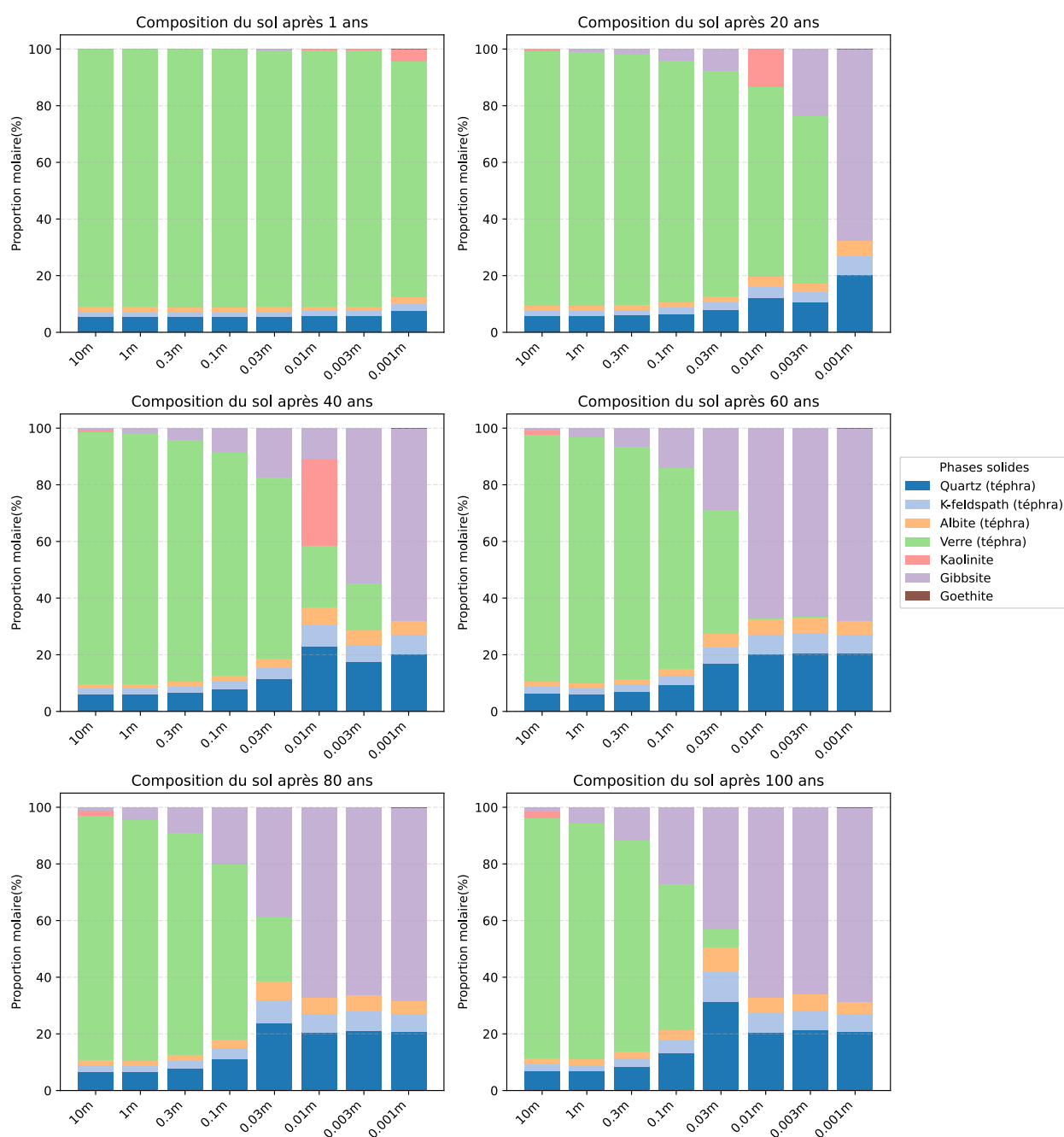


Figure 18: Pourcentage de composition molaire de solides dans les dépôts de téphra

Les flux de minéraux totaux en comptant tout le territoire, sortant des dépôts sont représentés à la figure 19. Les quantités d'aluminium et de fer n'ont pas été prises en compte car il a été considéré que ces éléments précipiteraient avec des oxydes et des hydroxydes. Les éléments qui prennent le plus de temps à se stabiliser dans le temps sont d'abord la silice et ensuite le potassium. Pour le Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , leurs quantités relâchées dans le temps sur le territoire est globalement constante (figure 19).

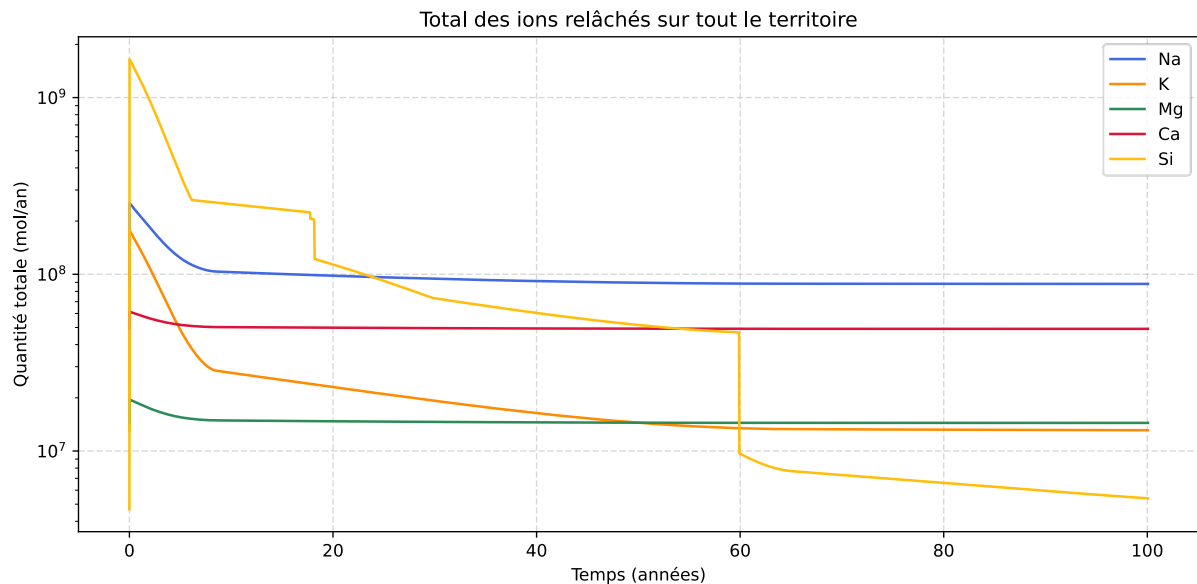


Figure 19 : Quantité de minéraux relâchés sur toute le territoire (mol/an)

La consommation de CO_2 , à court et à long terme (Figures 20 et 21), dépend directement de la dissolution du verre rhyolitique. Ainsi, pour les trois dépôts les plus fins, une fois le verre totalement altéré, aucune consommation de CO_2 à long terme n'est possible. En revanche, la consommation à court terme reste possible grâce aux phénocristaux, qui peuvent encore fixer du CO_2 , bien que dans une moindre mesure.

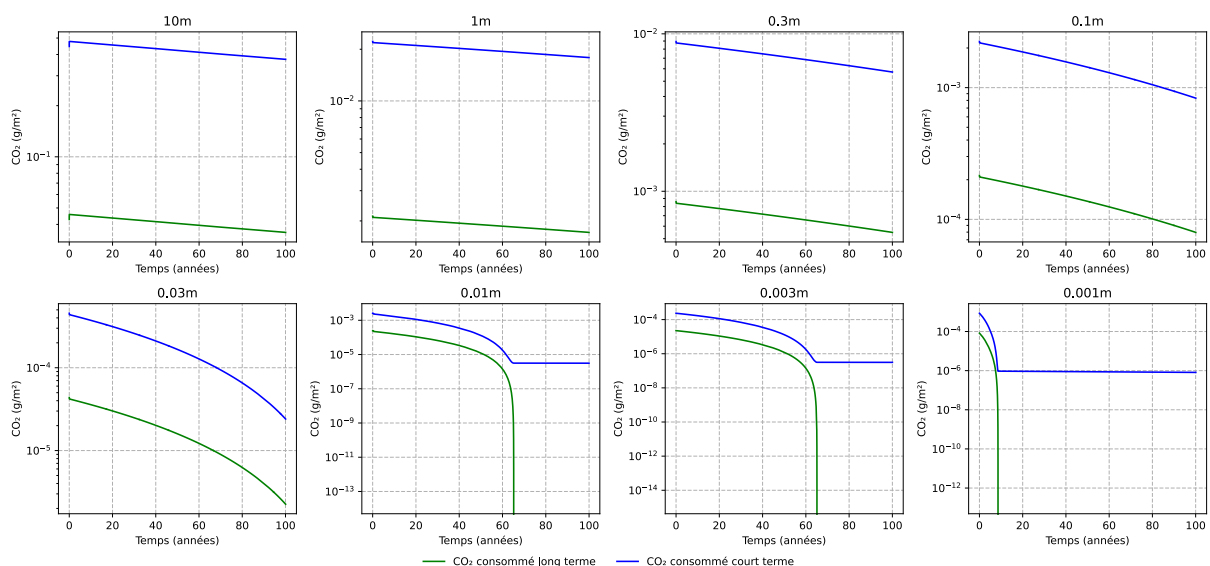


Figure 20: CO_2 consommé sur le long terme et le court terme pour chaque dépôt

Au bout des 100 ans de simulation la consommation de CO₂ au m² est notée dans le tableau suivant, ainsi que la part de CO₂ court terme captée par les phénocristaux. On peut noter le fait que, au m², la consommation de CO₂ court terme est environ 10 fois plus grande que la consommation de CO₂ long terme. Aussi, la part des phénocristaux dans la consommation de CO₂ court terme est très faible.

Tableau 11 : Consommations court terme et long terme de CO₂ (kg/m²), ainsi que la part de consommation de CO₂ court terme faite par les phénocristaux au bout de 100 ans

Épaisseur de dépôt	CO ₂ LT (kg/m ²)	CO ₂ CT (kg/m ²)	Part Albite	Part K-feldspar
10 m	14,6399	152,7083	0,14 %	0,05%
1 m	0,972	10,1356	0,09%	0,05%
0,3 m	0,9708	10,1243	0,10%	0,06%
0,1 m	0,6223	6,4923	0,13%	0,08%
0,03 m	0,2536	2,6489	0,19%	0,12%
0,01 m	0,1462	1,5317	0,41%	0,23%
0,003 m	0,04622	0,4842	0,38%	0,23%
0,001 m	0,01624	0,1762	2,52%	1,51%

En prenant en compte la surface de répartition de chaque dépôt, cela donne les valeurs de CO₂ capté à court et à long terme, après 100 ans de simulation, du Tableau 12.

Au plus grande l'épaisseur du dépôt, au plus grande sa consommation de CO₂ au m², mais au plus leur surface de répartition est réduite par rapport aux dépôts plus fins. Ainsi, en prenant en compte les surfaces de chaque dépôt, ce sont les dépôts de 0,1m, 0,03m et 0,01m qui présentent la plus grande consommation de CO₂ (tableau 12).

Tableau 12 : Quantité totale de CO₂ capté au bout de 100 ans de simulation pour chaque dépôt, en prenant en compte leur aire de répartition respectives

Épaisseur de dépôt	CO ₂ capté long terme (Gt)	CO ₂ capté court terme (Gt)
10 m	0.17	1.76
1 m	0.22	2.24
0,3 m	0.52	5.47
0,1 m	0.86	8.99
0,03 m	0.84	8.81
0,01 m	0.78	8.20
0,003 m	0.38	3.94
0,001 m	0.26	2.86

Au total, l'ensemble des dépôts sur le territoire consomme 42,28 Gt de CO₂ à court terme et 4,04 Gt à long terme.

5.2. Influence de la porosité sur l'altération des téphras

Cette section présente les résultats des simulations réalisées en ne modifiant que la porosité (« porosité théorique » du Tableau 4). Cette variation a influencé le volume total d'eau contenu dans les dépôts, la quantité de solides disponibles, et donc la surface réactive du verre et des phénocristaux, ainsi que la diffusion effective.

La dissolution du verre suit des courbes de même allure que précédemment (Figure 21). Toutefois, il est à noter que le temps de dissolution pour le dépôt de 0,001 m est plus long que dans la simulation précédente.

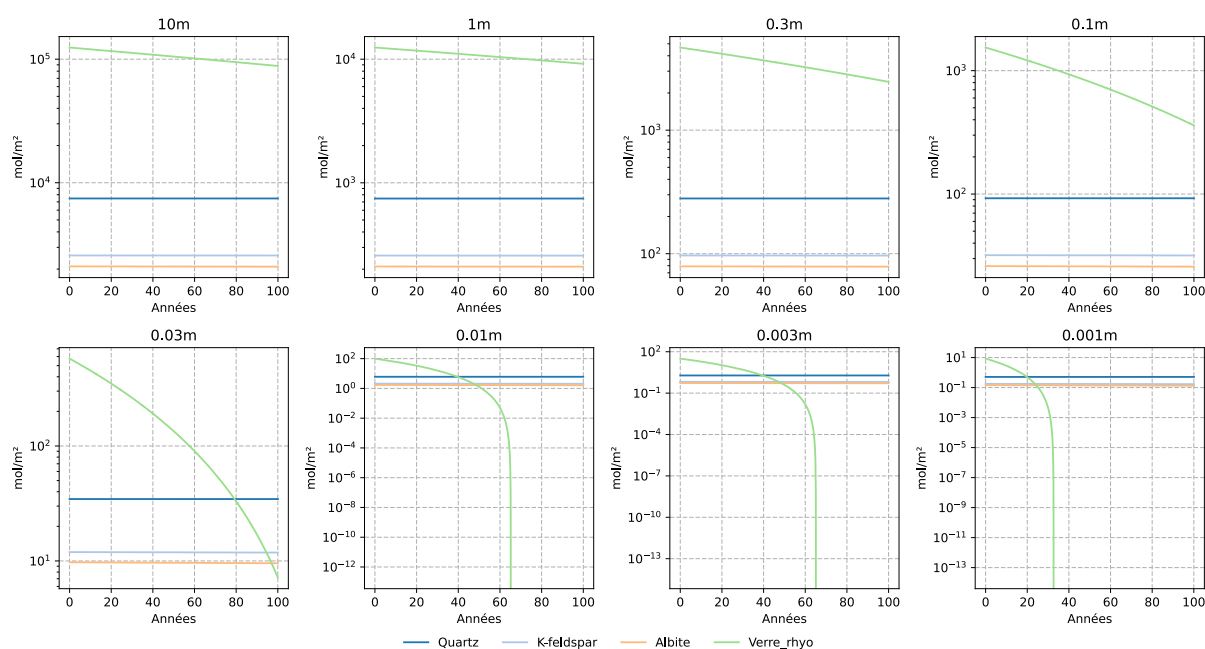


Figure 21: Quantité restante de verre rhyolitique et de phénocristaux dans les dépôts, pour porosité théorique

Les temps de dissolution du verre rhyolitique sont de 32,639 ans pour le dépôt de 0,001 m, 65,107 ans pour le dépôt de 0,003 m et 65,180 ans pour celui de 0,01 m. Pour le dépôt de 0,03 m, ce temps est estimé à 113,348 ans.

Les vitesses de dissolution du verre et des phénocristaux (Tableau 13) restent globalement similaires à celles obtenues précédemment (Tableau 9). Toutefois, pour le dépôt de 0,001 m, elles sont environ dix fois plus faibles que dans la simulation précédente.

L'élévation du pH qui suit le début de l'altération des téphras est plus modérée pour les trois dépôts les plus fins (figure 22). Dans le cas du dépôt de 10 m, l'évolution des carbonates au cours du temps suit plus fidèlement celle du pH par rapport à la simulation précédente.

Les flux de cations de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ (Figure 23) présentent des quantités et des évolutions similaires à celles observées auparavant. Cependant, pour les dépôts de 10 m, 0,01 m, 0,003 m et 0,001 m, les variations de Na^+ et K^+ sont moins marquées que précédemment.

Tableau 13 : Vitesses de dissolutions moyennes de verre rhyolitique et des minéraux dans les dépôts de porosité théorique, en mol/L/s

Dépôt	Albite	K-feldspar	Quartz	Verre
10	-4,8768e-13	-1,3671e-13	-2,7733e-15	-1,7021e-09
1	-2,6007e-13	-1,4957e-13	-1,0975e-14	-1,5507e-09
0,3	-5,8765e-13	-3,6095e-13	-2,7990e-14	-3,2477e-09
0,1	-1,3881e-12	-8,5332e-13	-6,6227e-14	-6,2311e-09
0,03	-3,2707e-12	-2,0140e-12	-1,5657e-13	-9,4884e-09
0,01	-7,8437e-12	-4,7275e-12	-3,1434e-13	-1,7463e-08
0,003	-7,7225e-12	-4,7466e-12	-3,6861e-13	-1,7482e-08
0,001	-1,8502e-11	-1,1153e-11	-8,2326e-13	-4,1456e-08

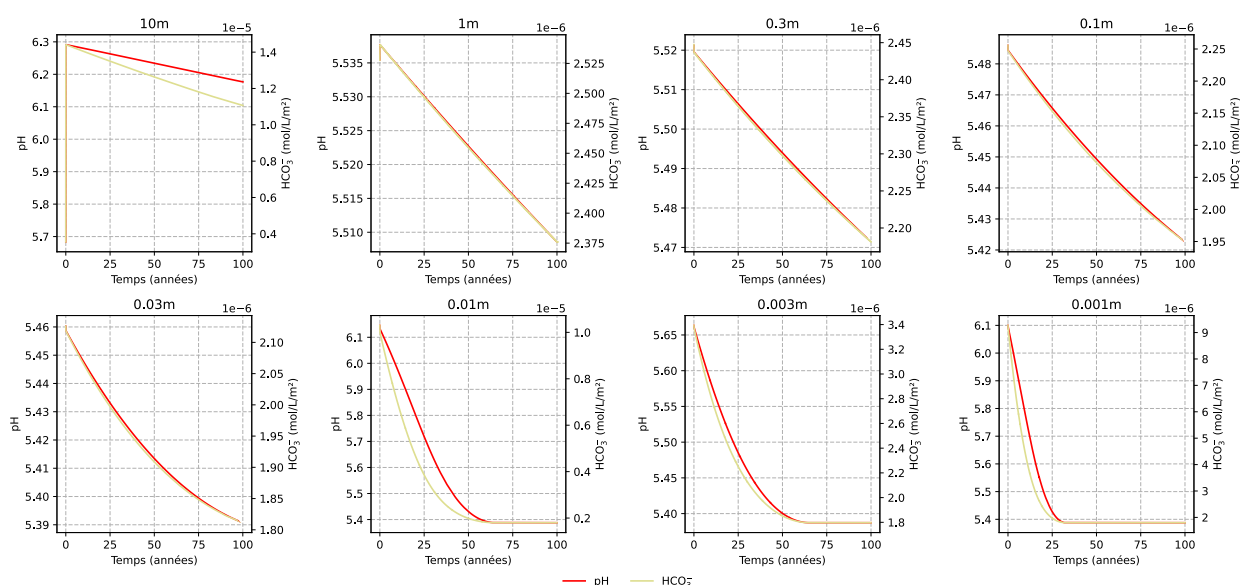


Figure 22: pH moyen du dépôt et quantité de carbonates dans le dernier mm du dépôt, à partir de la porosité théorique

Pour les minéraux Si, Fe²⁺ et Al relâchés dans la solution aqueuse (Figure 24), les quantités d'Al et de Si sont globalement comparables aux résultats précédents, tandis que les concentrations de Fe²⁺ présentent de légères différences : elles sont légèrement plus élevées dans les dépôts de 0,3 m, 0,1 m et 0,03 m avec la porosité théorique, plus faibles pour les dépôts de 0,01 m, 0,003 m et 0,001 m, et similaires pour les deux dépôts les plus épais.

Les concentrations moyennes des minéraux dans les dépôts (Tableau 13) sont également proches des valeurs précédentes, avec toutefois quelques écarts : les dépôts de 10 m affichent ici des concentrations moyennes plus élevées, tandis que celles du dépôt de 0,001 m étaient plus fortes dans la simulation précédente.

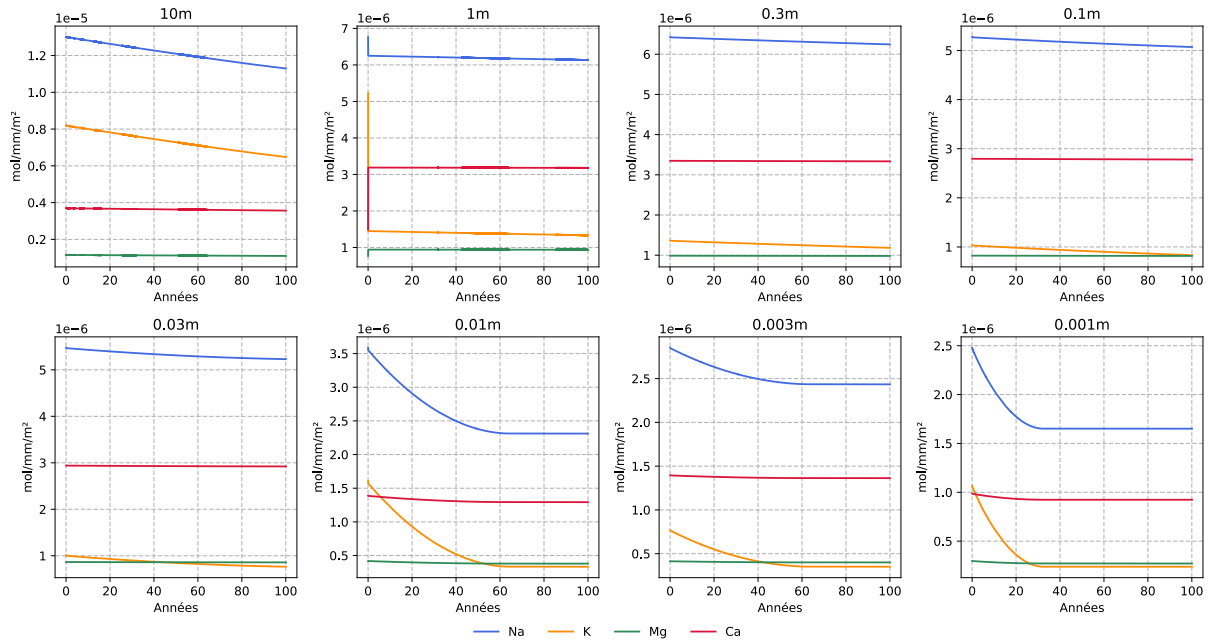


Figure 23: Quantité de Na, K, Ca et Mg relâchées au cours du temps dans le dernier mm de chaque dépôt, avec la porosité théorique

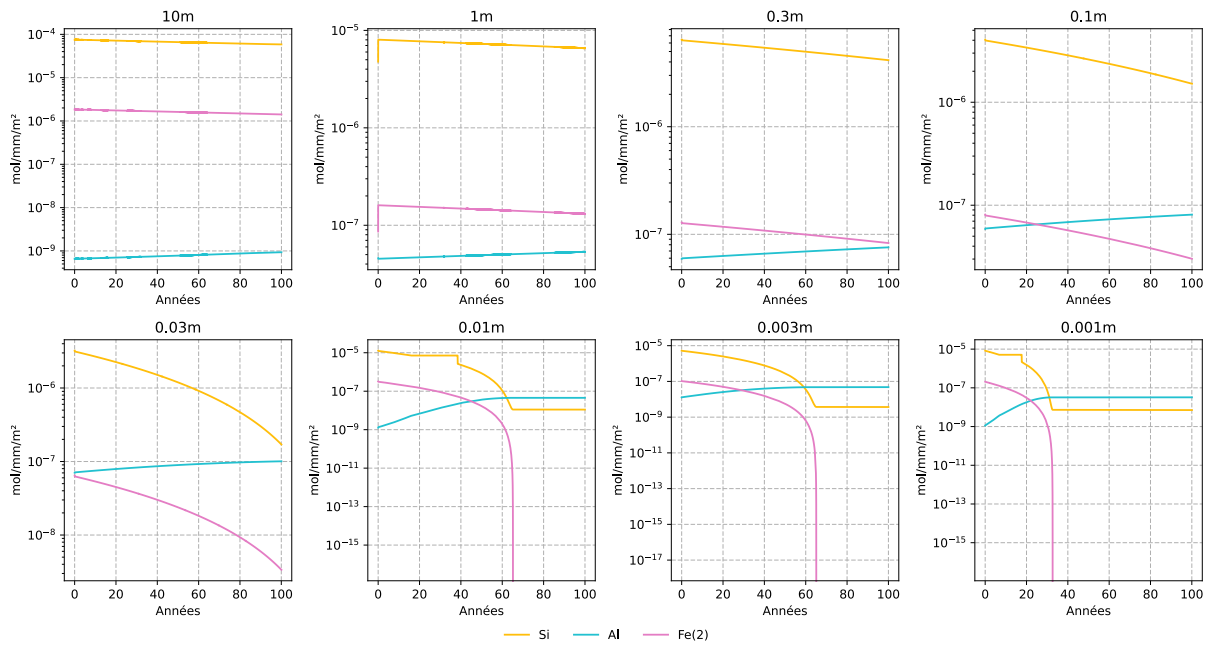


Figure 24: Quantités de Si, Al et Fe(2) relâchées dans le dernier mm de chaque dépôt, avec la porosité théorique

Concernant les précipitations secondaires (Figure 25), le comportement de la gibbsite reste similaire à la simulation précédant. En revanche, la kaolinite et la goethite présentent des différences : elles ne précipitent pas dans le dépôt de 0,003 m, et leur durée de précipitation est plus courte dans le dépôt de 0,01 m. La goethite apparaît sous forme de pics dans le dépôt de 0,001 m, contrairement à la simulation précédente où elle ne se redissolvait pas et formait une courbe horizontale (Figure 17).

Tableau 14: Concentrations moyennes des éléments chimiques au cours du temps (mol/L)

Dépôt	Al	Si	Fe(2)	K	Mg	Na	Ca
10	4,67e-09	6,95e-05	1,68e-06	7,92e-06	1,57e-06	1,50e-05	5,12e-06
1	8,30e-08	9,06e-06	1,81e-07	1,91e-06	1,38e-06	8,97e-06	4,67e-06
0,3	9,45e-08	7,28e-06	1,45e-07	1,77e-06	1,37e-06	8,83e-06	4,66e-06
0,1	1,18e-07	4,42e-06	8,82e-08	1,54e-06	1,37e-06	8,60e-06	4,64e-06
0,03	1,40e-07	2,13e-06	4,25e-08	1,36e-06	1,36e-06	8,42e-06	4,63e-06
0,01	1,03e-07	1,21e-05	2,41e-07	2,16e-06	1,39e-06	9,22e-06	4,69e-06
0,003	1,30e-07	3,83e-06	7,63e-08	1,49e-06	1,37e-06	8,55e-06	4,64e-06
0,001	1,33e-07	5,58e-06	1,11e-07	1,63e-06	1,37e-06	8,70e-06	4,65e-06

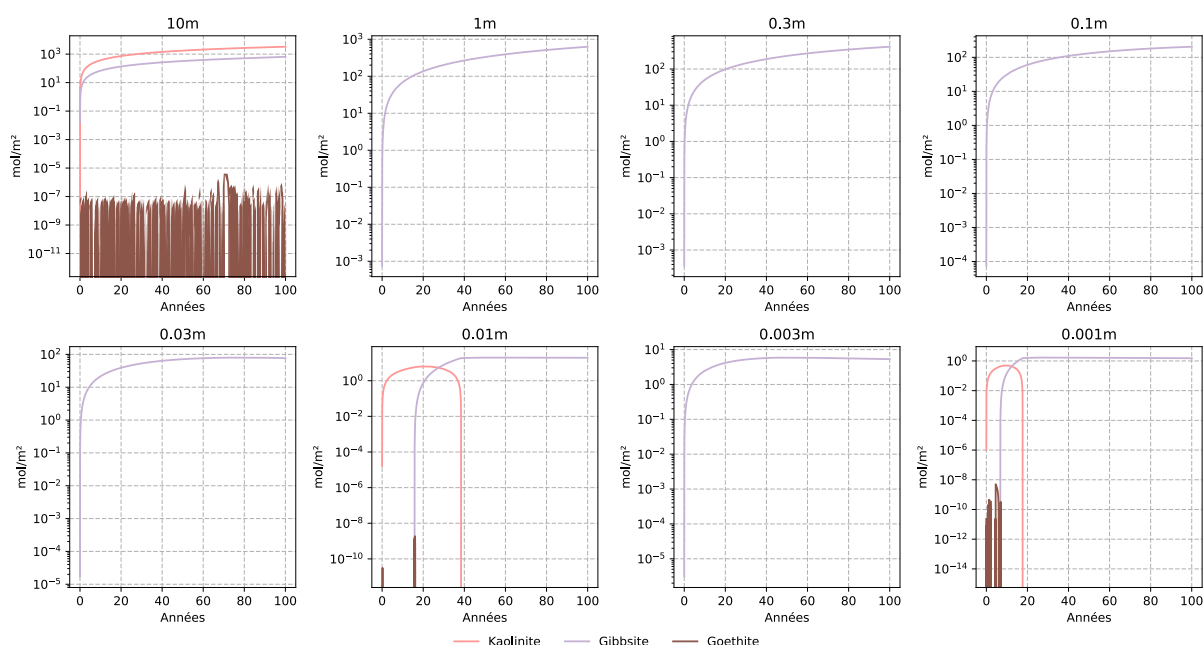


Figure 25: Évolution des précipitations secondaires dans les dépôts, sur tout le dépôt de porosité théorique, au cours du temps

La consommation de CO₂ après 100 ans de simulation est indiquée dans le Tableau 15.

Tableau 15: Consommations court terme et long terme de CO₂ (kg/m²), ainsi que la part de consommation de CO₂ court terme faite par les phénocristaux au bout de 100 ans, pour la porosité théorique

Épaisseur de dépôt	CO ₂ LT (kg/m ²)	CO ₂ CT (kg/m ²)	Part Albite	Part K-feldspar
10 m	21,8725	228,1870	0,15 %	0,05%
1 m	1,3911	14,5051	0,09%	0,05%
0,3 m	1,6491	17,1985	0,10%	0,06%
0,1 m	0,8828	9,2101	0,13%	0,08%
0,03 m	0,4253	4,4421	0,19%	0,12%
0,01 m	0,07525	0,7883	0,38%	0,23%
0,003 m	0,02379	0,2493	0,38%	0,23%
0,001 m	0,00639	0,06735	0,76%	0,46%

Avec la porosité théorique, les dépôts qui consomment le plus de CO₂ sont ceux de 0,3 m, 0,1 m et 0,03 m. Excepté pour les trois plus petits dépôts, la dissolution est plus rapide quand la porosité théorique est considérée

Tableau 16 : Quantité totale de CO₂ capté au bout de 100 ans de simulation pour chaque dépôt, en prenant en compte leur aire de répartition respectives

Épaisseur de dépôt	CO ₂ capté long terme (Gt)	CO ₂ capté court terme (Gt)
10 m	0.25	2.63
1 m	0.31	3.21
0,3 m	0.89	9.30
0,1 m	1.22	12.75
0,03 m	1.41	14.77
0,01 m	0.40	4.22
0,003 m	0.19	2.03
0,001 m	0.10	1.09

Au total, sur l'ensemble du territoire et pour 100 ans de simulation, la consommation de CO₂ est estimée à 50,01 Gt à court terme et 4,79 Gt à long terme, soit légèrement plus que dans la simulation avec la porosité précédente.

5.3. Influence de la température sur la vitesse de dissolution des téphras

L'influence de la température a été étudiée en reprenant les simulations de base (avec la première porosité) et en faisant varier la température entre 0 °C et 35 °C, avec le plus petit pas de temps possible. Le temps de résidence de l'eau dans les dépôts diffère ainsi pour chaque épaisseur, ce qui rend les comparaisons directes entre dépôts délicates. Néanmoins, l'effet de la température peut être observé pour différents paramètres, considérés individuellement pour chaque dépôt.

Tout d'abord, la température influence la vitesse de dissolution du verre rhyolitique (Figure 26). Pour tous les dépôts, cette vitesse est multipliée par un facteur supérieur à deux entre 273 K et 308 K.

Concernant le pH (Figure 27), il augmente globalement avec la température dans tous les dépôts. Pour les cinq premiers dépôts, la variation du pH en fonction de la température présente une forme plutôt parabolique, avec une augmentation de l'ordre de 0,1 à 0,2 entre 273 K et 308 K. Pour les trois derniers dépôts, la relation est plus linéaire, et le pH augmente d'environ 0,5 sur le même intervalle de température.

Enfin, une augmentation de la température entraîne une hausse de la concentration de silice dissoute dans la solution aqueuse (Figure 28), selon une tendance linéaire. À l'inverse, la variation de la concentration en aluminium en fonction de la température est généralement parabolique, sauf pour le dépôt de 0,001 m. Pour les dépôts de 0,01 m et 0,001 m, contrairement aux autres, la concentration en aluminium augmente avec la température. Dans

le cas du dépôt de 0,003 m, la concentration en aluminium diminue ou augmente selon que l'on se situe avant ou après 293 K.

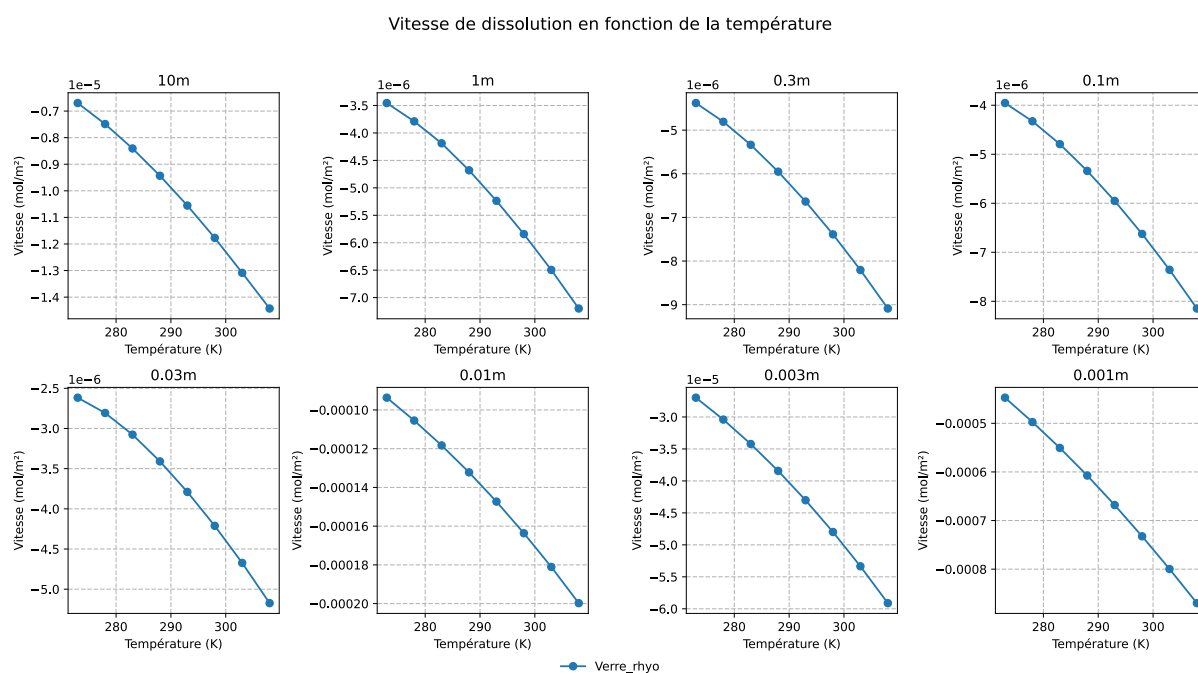


Figure 26: Évolution de la vitesse de dissolution du verre rhyolitique en fonction de la température

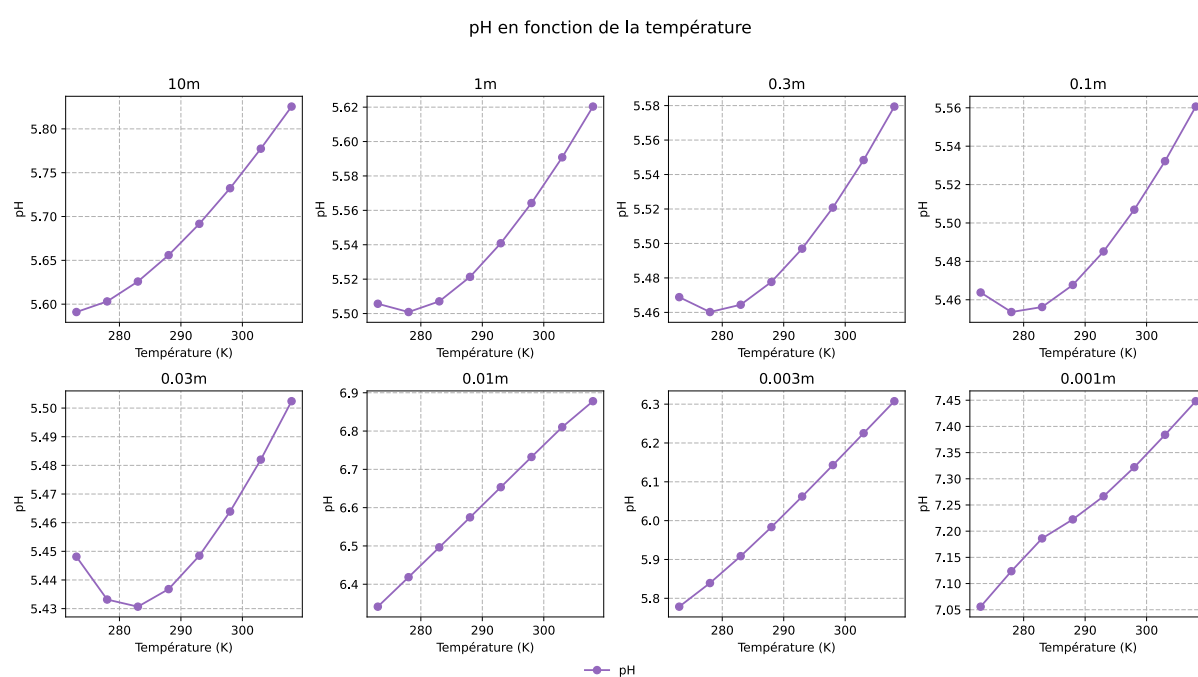


Figure 27: : Évolution du pH en fonction de la température

Concentration de Si et Al dissoute en fonction de la température

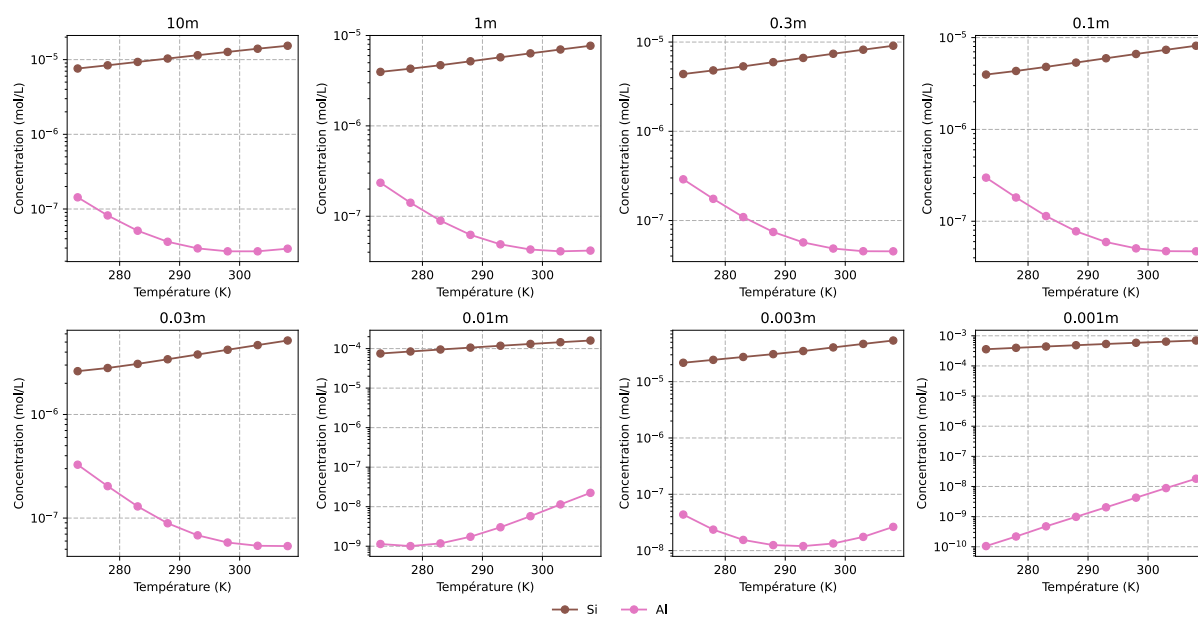


Figure 28: Évolution de la concentration de Si et Al aqueuse en fonction de la température

6. Discussion

6.1. Flux de silices dissoute

La concentration en silice en sortie de dépôt est directement proportionnelle à la quantité de verre rhyolitique altérée au cours d'un intervalle de temps donné. Cette silice est ensuite rapidement lixiviée et exportée par l'eau. Ce comportement se reflète notamment dans le fait que c'est la gibbsite, plutôt que la silice amorphe, qui précipite préférentiellement dans les dépôts.

En règle générale, la gibbsite est caractéristique de dépôts de cendres plus anciens, dont les profils sont plus évolués et présentent, en plus de la gibbsite, certaines phases argileuses. À l'inverse, les sols plus jeunes tendent à être relativement riches en silice dissoute, ce qui inhibe la précipitation de la gibbsite et favorise la formation de phases amorphes siliceuses (Quantin, 1972).

La simulation présentée ici, marquée par une faible accumulation de silice dans le dépôt (en dehors de la précipitation éventuelle d'argiles), reproduit donc davantage la formation de phases secondaires typiques de dépôts plus anciens. En conditions naturelles, on peut toutefois supposer qu'un dépôt de cendres jeunes retient plus efficacement la silice. En effet, la simulation a été conduite avec un écoulement continu de l'eau à une vitesse égale à la conductivité hydraulique à saturation, une condition qui ne reflète pas la réalité. Or, le temps de résidence de l'eau dans le dépôt constitue un paramètre déterminant pour la composition chimique des solutions interstitielles et pour la nature des phases secondaires susceptibles de précipiter. Le choix effectué dans cette simulation quant au temps de résidence n'est donc pas représentatif de la dynamique réelle généralement observée dans un dépôt de cendres volcaniques récents.

Une autre explication possible réside dans la granulométrie des particules utilisées dans la simulation. Les téphras issus de grandes éruptions rhyolitiques, telles que celles du Yellowstone, contiennent une proportion élevée (30–50 %) de particules très fines, de diamètre inférieur à 30 μm (Rose & Durant, 2009). Or, la simulation a été réalisée à partir de la distribution granulométrique proposée par Mastin et al. (2014), dont la plus petite classe de particules correspond à un diamètre de 62,5 μm , représentant seulement 5 % de la masse totale des cendres de l'éruption. Les particules de 30 μm possédant une surface spécifique nettement plus élevée, leur prise en compte aurait conduit à une vitesse d'altération du verre rhyolitique sensiblement plus importante. Ainsi, les données de Mastin et al. (2014) ne semblent pas parfaitement adaptées à ce type de modélisation.

Cette hypothèse est renforcée par l'estimation des porosités dérivées de ces données granulométriques : elles conduisent à des valeurs soit supérieures à 60 %, soit inférieures à 28 %, alors que les dépôts de téphras observés sur le terrain présentent généralement des porosités intermédiaires, de l'ordre de 40–50 % (Hers, 2023; Williams et al., 2021).

Quoi qu'il en soit, l'altération du verre rhyolitique libère de la silice dissoute, qui joue un rôle clé dans les cycles biogéochimiques. Dans les écosystèmes terrestres, elle peut être absorbée

par les plantes, activement ou passivement, pour former des phytolithes. Dans les environnements côtiers, elle est exportée et assimilée par les diatomées, qui représentent un puits majeur de silicium et de carbone. À l'échelle globale, les diatomées séquestrent environ $2,4 \times 10^{14}$ mol Si par an (Tréguer et al., 1995) et 25,8 Gt de carbone par an (Carey & Fulweiler, 2012).

Un grand relâchement de silice dissoute a déjà joué un rôle déterminant dans le cycle du carbone océanique par exemple durant le dernier maximum glaciaire. En effet, une augmentation d'apport de silice par voie éolienne et fluviale aurait favorisé la dominance des diatomées sur les coccolithophoridés (Tréguer, 2002). Ce changement dans la composition du phytoplancton aurait entraîné une diminution nette des émissions de CO₂ de l'océan vers l'atmosphère, contribuant ainsi à une réduction d'environ 40 % de la concentration atmosphérique de CO₂ par rapport à la période interglaciaire (Tréguer, 2002).

Chez les plantes, la silice est considérée comme un nutriment quasi essentiel. Bien qu'elle ne soit pas indispensable à leur croissance, environ 55 % de la production primaire nette de biomasse terrestre (soit près de 33 Gt de carbone par an) est assurée par des espèces accumulant la silice. Celle-ci confère par ailleurs une meilleure résistance aux stress biotiques et abiotiques, et constitue le seul élément connu à ne jamais présenter de toxicité pour les végétaux, même à fortes concentrations (Ma et al., 2001).

En définitive, la silice issue de l'altération des téphras constitue une ressource bénéfique pour l'environnement, contribuant à la santé des écosystèmes terrestres et marins, et participant indirectement à la séquestration de CO₂, en complément de celle liée au processus d'altération silicatée lui-même. Toutefois, les flux simulés dans ce travail, dilués sur le temps et faibles en comparaison de la quantité globale de silicium séquestrée annuellement par les diatomées, sont susceptibles d'avoir un impact essentiellement local plutôt que global.

6.2. Consommation de CO₂

Plusieurs travaux ont cherché à estimer la consommation de CO₂ court-terme induite par l'altération des roches silicatées, soit à partir de l'analyse des flux de minéraux dissous dans les rivières en sortie de bassins versants de régions montagneuses (par exemple l'Upper Huang He ou les *Three Rivers*), soit par le biais de modélisations numériques à plus grande échelle, appliquées à l'Amérique du Nord ou au globe (Tableau 17).

Tableau 17: Consommation de CO₂ court-terme rapportés de plusieurs études

Localisation	Consommation de CO ₂ (mol.km ⁻² .an ⁻¹)	Roches silicatées	Source
Upper Huang He	6 - 120 x 10 ³	Granite	(Wu et al., 2005)
Three Rivers	103 - 121 x 10 ³	Roches plutoniques acides (granite, diorite,...)	(Noh et al., 2009)
Amérique du Nord	210 x 10 ³	1,3% de roches volcaniques acides	(Moosdorf et al., 2011)
Monde	30,447 x 10 ³	Roches volcaniques acides	(Hartmann et al., 2009)

Dans le cadre de notre simulation, une pluviométrie annuelle de 440 mm a été appliquée, ce qui a permis d'étendre les 100 ans de simulation aux échelles temporelles du tableau 8. Les consommations annuelles de CO₂ obtenues pour chaque dépôt varient entre 0,16 et $7,5 \times 10^3$ mol·km⁻²·an⁻¹, de faibles consommations par rapport aux données du tableau 17. Les dépôts plus épais présentent une consommation de CO₂ plus élevée, mais la relation entre épaisseur du dépôt et intensité de consommation n'est pas linéaire.

Bien que les flux simulés demeurent faibles par rapport aux estimations issues des études mentionnées dans le tableau 17, ils pourraient néanmoins représenter une contribution significative face aux émissions de la superéruption de Lava Creek. Une approximation grossière peut être faite en considérant qu'environ 1000 km³ de magma ont été émis, avec une teneur moyenne en CO₂ de 600 ppm. En supposant une densité du magma comparable à celle des téphras (2500 kg·m⁻³), le volume érupté correspondrait à une émission de l'ordre de 1,5 Gt de CO₂, soit environ 37 % du CO₂ que l'altération des dépôts pourrait consommer à long terme.

Par ailleurs, au-delà des éruptions, le parc national de Yellowstone constitue aujourd'hui un site majeur de dégazage. Les bassins froids et thermiquement actifs de la caldeira libèrent en continu du CO₂, principalement en raison de l'apport de magma basaltique depuis le manteau sous-jacent. Le flux annuel apparent de CO₂ émis par Yellowstone est parmi les plus élevés connus pour un centre volcanique individuel, représentant environ 5 % du dégazage volcanique mondial, soit $3,7 \pm 1,3 \times 10^{11}$ mol·an⁻¹ ($\approx 16,3$ Mt·an⁻¹) (Werner & Brantley, 2003). Comparés à ce flux, les taux annuels de consommation de CO₂ par altération des téphras simulés apparaissent très modestes, même en tenant compte de l'étalement temporel (Tableau 8).

Enfin, la simulation montre que la consommation de CO₂ peut être à court ou à long terme, mais qu'elle repose presque exclusivement sur la dissolution du verre rhyolitique. La contribution des feldspaths, tels que l'albite ou le K-feldspath, reste marginale.

6.3. Paramètres influençant la vitesse d'altération du verre rhyolitique

La vitesse de dissolution du verre rhyolitique dans les dépôts de téphras est contrôlée par de nombreux paramètres, dont certains jouent un rôle plus déterminant que d'autres. L'objectif de cette section est d'identifier les facteurs ayant eu la plus forte influence sur la capture de CO₂ et sur la libération de silice dans l'environnement.

La cinétique de dissolution du verre rhyolitique est décrite par une équation comportant trois termes distincts, chacun représentant un processus spécifique. Lors d'une augmentation de la température, la vitesse de dissolution s'accroît, et il convient donc d'examiner quelles composantes de l'équation sont les plus sensibles à ce changement.

Pour ce faire, l'ensemble des dépôts soumis aux différentes températures a été comparé (Figure 29). Comme le rapport SSA/V (surface spécifique sur volume d'eau) est différent pour chaque dépôt, les vitesses de dissolution ont été normalisées par ce paramètre afin d'être exprimés en fonction de leur surface réactive, et exprimées en mol·m⁻²·s⁻¹.

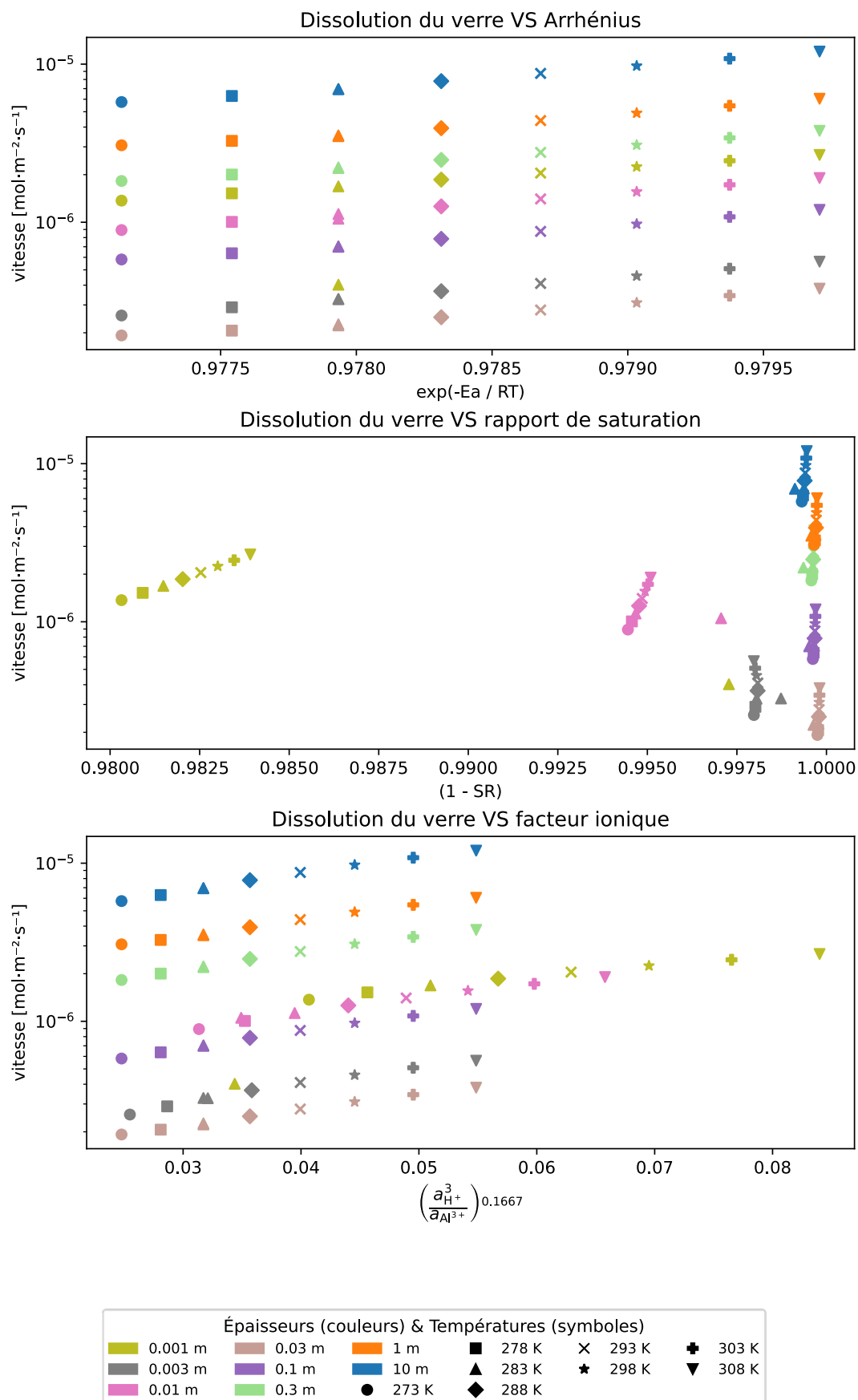


Figure 29: : Influence de la température sur les différentes parties de l'équation cinétique de dissolution du verre rhyolitique

Le terme d'Arrhénius varie faiblement avec la température, mais les dépôts présentent une réponse relativement régulière vis-à-vis de ce facteur. Ainsi, bien que les vitesses de dissolution diffèrent entre dépôts, elles croissent de manière comparable avec la température. L'ordre de réactivité n'est cependant pas strictement lié à l'épaisseur du dépôt : les vitesses décroissantes par surface réactive suivent la séquence $10\text{ m} > 1\text{ m} > 0,3\text{ m} > 0,001\text{ m} > 0,01\text{ m} > 0,1\text{ m} > 0,003\text{ m} > 0,03\text{ m}$. Entre 273 K et 308 K, la vitesse de dissolution est approximativement doublée, alors que le terme d'Arrhénius n'augmente que de 0,0027, suggérant que d'autres facteurs sont plus déterminants.

Le second terme, relatif au rapport de saturation ($1-SR$), reste proche de 1 pour la majorité des dépôts, indiquant une influence limitée sur la vitesse de dissolution. Une exception est observée pour le dépôt de 0,001 m : en raison de sa faible porosité et de la finesse de ses particules, la dissolution rapide du verre entraîne une concentration plus élevée en silice dissoute dans le faible volume d'eau disponible, augmentant ainsi l'effet du terme de saturation.

Le facteur ionique est le paramètre le plus sensible à la température. Entre 273 K et 308 K, il double, en cohérence avec l'augmentation observée de la vitesse de dissolution du verre. Pour une température donnée, ce facteur reste relativement constant entre les dépôts, à l'exception du dépôt de 0,001 m qui présente des valeurs supérieures. Cela s'explique par son rapport SSA/V élevé, induisant une forte dissolution, une augmentation rapide du pH, et donc une amplification du facteur ionique par réaction positive.

Dans chacun des graphes, on remarque parfois pour les petits des dépôts (0,001m, 0,003m, 0,01m), des points de triangles associés à 283K en dehors de la tendance que suit les différents points de température pour chaque dépôt sur chaque graphe. Ces petits triangles à part sont les points associés à la porosité théorique. On remarque donc que concernant la formule cinétique en tant que telle, la différence de porosité, dans tous les dépôts exceptés celui de 0,001m, n'affecte pas significativement les autres termes en dehors du rapport SSA/V .

Il ressort de cette analyse que la température influence la vitesse de dissolution du verre rhyolitique principalement via son effet sur le facteur ionique. En effet, une élévation de température entraîne une augmentation du pH et une diminution de l'activité des ions Al^{3+} , ce qui conduit à un accroissement du facteur ionique.

Vu que toutes ces équations se passent dans les premières cellules, la surface spécifique est encore entière et il n'y a pas encore d'impact du transport des éléments sur l'altération des cendres. Dans ces conditions, il est possible d'estimer la vitesse initiale de dissolution en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour un pas de temps donné, puis de la rapporter à ce pas de temps afin d'obtenir une vitesse en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette approche permet d'évaluer la variation des paramètres empiriques de l'équation cinétique de base, notamment le facteur préexponentiel A et l'exposant du facteur ionique n , lorsque la réaction est intégrée dans un système chimique complet simulé avec PHREEQC.

L'estimation a été réalisée à partir des deux porosités considérées et pour une température unique de 283 K. L'analyse multivariée ($R^2 = 0,818$) conduit à la relation suivante :

$$\frac{d(\text{verre altéré})}{dt}_i = \frac{SSA_i}{V} \times 10^{-5,1561} \times e^{\frac{E_a}{RT}} \times \left(\frac{a_{H+}}{a_{Al+3}} \right)^{0,4290} \times (1 - SR)$$

Il convient de noter que la vitesse de dissolution obtenue pour le premier pas de temps diffère de la vitesse initiale théorique définie uniquement par l'équation cinétique utilisée comme donnée d'entrée dans PHREEQC. Dans cette équation de référence, les valeurs de n (0,1666) et de A ($3,266 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) sont plus faibles. Sur un pas de temps donné, la réaction d'altération est donc favorisée, probablement en raison de l'amplification du facteur ionique, étant donné qu'aucun autre terme de l'équation ne peut croître durant ce laps de temps.

Toutefois, la vitesse initiale observée lors de l'altération des téphras n'est pas conservée et tend à diminuer progressivement. Cette décroissance est principalement liée à la diminution exponentielle du rapport SSA/V . Les processus de diffusion et de dispersivité exercent un rôle secondaire sur la cinétique, bien qu'ils puissent indirectement agir via le rapport de saturation : la rétention temporaire de minéraux dans certaines zones pourrait localement accroître le terme $(1-SR)$. Néanmoins, les résultats indiquent que ce paramètre reste d'importance limitée, suggérant que diffusion et dispersivité n'affectent pas significativement la vitesse finale de dissolution.

Enfin, le rapport SSA/V , qui intègre plusieurs caractéristiques propres à chaque dépôt, constitue le facteur discriminant majeur entre les différents contextes étudiés. En effet, il a été calculé de la manière suivante :

$$\frac{SSA}{V} = \frac{6}{\rho_s \times d \times \phi \times l}$$

Avec d le diamètre des particules, ρ_s la densité absolue, ϕ la porosité et l la longueur du dépôt. Dans cette formule, bien qu'une grande épaisseur de dépôt soit censé faire diminuer la vitesse de dissolution des téphras, on observe l'inverse dans les résultats. En effet, par exemple le dépôt de 10 m d'épaisseur, pour lequel la dimension favorise l'accumulation progressive de minéraux au cours du transport de l'eau. Contrairement aux dépôts plus fins, l'augmentation du pH observée dans ce cas ne résulte pas d'une vitesse de dissolution initiale particulièrement élevée, mais plutôt de la durée d'interaction prolongée entre la solution aqueuse et le verre rhyolitique en dissolution.

La diminution des diamètres de particules de téphra et de la porosité quant à elles, font augmenter la vitesse de dissolution du verre rhyolitique. En effet un petit diamètre de particule permet d'avoir une plus grande surface réactive. Et une petite porosité permet dans notre simulation d'avoir une plus petite vitesse d'écoulement de l'eau, impliquant un temps de résidence dans le dépôt plus long, une plus grande augmentation de pH et ainsi une augmentation de la vitesse d'altération du verre rhyolitique.

7. Conclusion et perspectives

Les superéruptions sont des événements volcaniques catastrophiques qui peuvent recouvrir des zones de la taille d'un continent de téphras à grains fins. Par l'altération chimique de ces dépôts volumineux, ces éruptions peuvent potentiellement accroître les flux géochimiques d'éléments exportés vers l'océan et diminuer la concentration atmosphérique de CO₂. À l'aide du programme de RTM « PHREEQC », une simulation de l'altération de téphra rhyolitiques déposés à la suite d'une superéruption telle que celle de Lava Creek d'il y a 640 000 ans a été réalisée.

L'analyse menée met en évidence plusieurs enseignements majeurs sur l'altération des dépôts de cendres rhyolitiques et leur rôle potentiel dans le cycle du carbone. La silice dissoute ne s'accumule pas dans le dépôt, mais est rapidement lixiviée par l'eau circulante, indépendamment des variations de porosité. Globalement, sur tout le territoire en prenant tous les dépôts en compte, la quantité de silice dissoute relâchée par an diminue dans le temps et passe de 10^9 à 5×10^7 mol.an⁻¹. Cette exportation de silice vers l'environnement constitue un processus bénéfique, puisqu'elle pourra indirectement contribuer à une capture supplémentaire de CO₂ sur le long terme, grâce aux diatomées notamment.

Concernant le carbone, les résultats montrent que la consommation de CO₂ à court terme est environ dix fois plus élevée que celle estimée sur le long terme. Pour la simulation de flux d'eau continu sur tout le territoire de tous les dépôts sur 100 ans, on obtient en faisant une moyenne de la consommation de CO₂ issue des dépôts des deux porosités étudiées, une consommation finale de CO₂ sur le court-terme de 46,145 Gt et de CO₂ sur le long terme de 4,414 Gt. Dans ce total, la part de CO₂ captée par les phénocristaux d'albite et de K-feldspar est très faible (moins de 1%). De plus, les phénocristaux savent seulement capter du CO₂ sur le court-terme.

En se basant sur une pluviométrie annuelle de 440 mm, la consommation absolue de CO₂ par les dépôts demeure faible à l'échelle annuelle. Toutefois, elle s'avère suffisante pour compenser intégralement les émissions de CO₂ liées à la superéruption de LavaCreek, bien que largement insuffisante pour contrebalancer le flux annuel de dégazage observé dans le Parc national de Yellowstone aujourd'hui.

Le verre rhyolitique s'altère dans les dépôts à une vitesse variant de 4×10^{-8} à 10^{-9} mol.L⁻¹.s⁻¹. Le dépôt de 0,001m et de porosité de 0,2 est une exception où l'altération du verre est particulièrement élevé et est en moyenne de 4×10^{-7} mol.L⁻¹.s⁻¹. Une augmentation de la température entre 0°C et 35°C a induit environ un doublement de la vitesse de dissolution du verre rhyolitique, dans tous les dépôts.

La réactivité des téphras rhyolitiques est augmentée par plusieurs facteurs : une élévation de température qui accroît le pH et favorise la dissolution, de faibles diamètres de particules augmentant la surface spécifique des particules et un temps de résidence de l'eau plus long, menant également à une augmentation du pH favorisant la dissolution. Une augmentation de réactivité de téphras et donc du verre rhyolitique, mène à une plus grande consommation de CO₂ ainsi qu'à une plus grande libération de silice dissoute dans l'environnement.

Ces résultats ouvrent plusieurs perspectives pour affiner les futures simulations. Tout d'abord, une modélisation plus réaliste de l'écoulement de l'eau apparaît nécessaire. L'association de PHREEQC avec un modèle hydrodynamique tel qu'Hydrus permettrait d'intégrer le potentiel matriciel et de faire varier le degré de saturation du dépôt, offrant une meilleure représentation des conditions naturelles. De plus, l'évolution de la porosité au cours de l'altération pourrait être intégrée directement dans le modèle, afin de rendre compte des changements structuraux des dépôts, pour des cas tel que le dépôt de 0,03m par exemple.

Il serait également souhaitable d'employer une distribution granulométrique plus représentative, incluant des particules plus fines et fidèles à celles émises par la superéruption de LavaCreek, tout en tenant compte de leur répartition spatiale à l'échelle continentale. De même, l'intégration de bases de données plus précises sur les argiles allophanes permettrait d'affiner l'identification des phases argileuses secondaires susceptibles de précipiter.

Enfin, certaines limites techniques de PHREEQC ont été mises en évidence. La gestion d'un grand nombre de cellules et de pas de calcul engendre des temps de simulation très longs et parfois des problèmes de convergence, ce qui limite son usage pour modéliser l'évolution de petits dépôts sur des échelles de temps prolongées. Par ailleurs, l'approche unidimensionnelle impose de fortes simplifications lorsqu'il s'agit de transposer les résultats à l'échelle continentale et dans des contextes environnementaux hétérogènes. Une combinaison de modèles plus adaptés pourrait donc être explorée pour dépasser ces contraintes.

Références

- Baines, P. G., & Sparks, R. S. J. (2005). Dynamics of giant volcanic ash clouds from supervolcanic eruptions. *Geophysical Research Letters*, 32(24), L24808. <https://doi.org/10.1029/2005GL024597>
- Bandstra, J. Z., & Brantley, S. L. (2008). Data Fitting Techniques with Applications to Mineral Dissolution Kinetics. In S. L. Brantley, J. D. Kubicki, & A. F. White (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction* (pp. 211–257). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_6
- Baumann, V., Bonadonna, C., Cuomo, S., Moscariello, M., Biass, S., Pistolesi, M., & Gattuso, A. (2019). Mapping the susceptibility of rain-triggered lahars at Vulcano island (Italy) combining field characterization, geotechnical analysis, and numerical modelling. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 19(11), 2421–2449. <https://doi.org/10.5194/nhess-19-2421-2019>
- Bekki, S. (1995). Oxidation of volcanic SO₂: A sink for stratospheric OH and H₂O. *Geophysical Research Letters*, 22(8), 913–916. <https://doi.org/10.1029/95GL00534>
- Berner, R. A. (1995). Chapter 13: Chemical Weathering and its effect on atmospheric CO₂ and climate. *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, Edited by Arthur F. White and Susan L. Brantley*, 31, 565–584.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C., & Garrels, R. M. (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*, 283(7), 641–683. <https://doi.org/10.2475/ajs.283.7.641>
- Brantley, S. L. (2008). Kinetics of Mineral Dissolution. In S. L. Brantley, J. D. Kubicki, & A. F. White (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction* (pp. 151–210). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_5
- Brantley, S. L., & Conrad, C. F. (2008). Analysis of Rates of Geochemical Reactions. In S. L. Brantley, J. D. Kubicki, & A. F. White (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction* (pp. 1–37). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_1
- Brunswic, L., Angeli, F., Hee, P., Georges, P., & Gin, S. (2022). Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique: Mécanismes, cinétiques, caractérisations. *Matériaux & Techniques*, 110(4), Article 4. <https://doi.org/10.1051/mattech/2022024>
- Carey, J. C., & Fulweiler, R. W. (2012). The Terrestrial Silica Pump. *PLOS ONE*, 7(12), e52932. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0052932>
- Cashman, K. V., & Sparks, R. S. J. (2013). How volcanoes work: A 25 year perspective. *Geological Society of America Bulletin*, 125(5–6), 664–690. <https://doi.org/10.1130/B30720.1>
- Chesworth, W. (1979). The major element geochemistry and the mineralogical evolution of granitic rocks during weathering. *Physics and Chemistry of the Earth*, 11, 305–313. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90032-6)
- Chorover, J., & Brusseau, M. L. (2008). Kinetics of sorption-desorption. In *Kinetics of Water-Rock Interaction* (pp. 109–149). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_4
- Christiansen, R. L. (2001). *The Quaternary and Pliocene Yellowstone Plateau Volcanic Field of Wyoming, Idaho, and Montana*. United States Government Printing Office.
- Cutler, N. A., Streeter, R. T., Dugmore, A. J., & Sear, E. R. (2021). How do the grain size characteristics of a tephra deposit change over time? *Bulletin of Volcanology*, 83(7), 45. <https://doi.org/10.1007/s00445-021-01469-w>
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.-L., & Stille, P. (1997). Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: Role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*, 142(1), 109–

126. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00079-X)
Declercq, J., Diedrich, T., Perrot, M., Gislason, S. R., & Oelkers, E. H. (2013). Experimental determination of rhyolitic glass dissolution rates at 40–200 °C and $2 < \text{pH} < 10.1$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, 251–263. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.006>
- Del Bello, E., Taddeucci, J., Merrison, J. P., Rasmussen, K. R., Andronico, D., Ricci, T., Scarlato, P., & Iversen, J. J. (2021). Field-based measurements of volcanic ash resuspension by wind. *Earth and Planetary Science Letters*, 554, 116684. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116684>
- Delmelle, P., Maters, E., & Oppenheimer, C. (2015). Chapter 50—Volcanic Influences on the Carbon, Sulfur, and Halogen Biogeochemical Cycles. In H. Sigurdsson (Ed.), *The Encyclopedia of Volcanoes (Second Edition)* (pp. 881–893). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00050-X>
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L., & Allègre, C. (2003). Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>
- Detay, M. (2013). Impact du volcanisme sur le climat passé et présent de la Terre. *LAVE*, 19–31.
- Devine, J. D., Sigurdsson, H., Davis, A. N., & Self, S. (1984). Estimates of sulfur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 89(B7), 6309–6325. <https://doi.org/10.1029/JB089iB07p06309>
- Diaz, F., Jimenez, C. C., & Tejedor, M. (2005). Influence of the thickness and grain size of tephra mulch on soil water evaporation. *Agricultural Water Management*, 74(1), 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2004.10.011>
- Dingman, S. L. (2015). *PHYSICAL HYDROLOGY Third Edition*. S. Lawrence Dingman. <http://ndl.ethernet.edu.et/handle/123456789/192.168.6.56/handle/123456789/64016>
- Dove, P. M. (1994). The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25 degrees to 300 degrees C. *American Journal of Science*, 294(6), 665–712. <https://doi.org/10.2475/ajs.294.6.665>
- Dugdale, R. C., Wilkerson, F. P., & Minas, H. J. (1995). The role of a silicate pump in driving new production. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(5), 697–719. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00015-X](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00015-X)
- Ess, M., & Bennett, Y. (2019). Texture and Sedimentary Structures of Pleistocene Lava Creek Ash, Shoshone, Southern California. *SUNY Geneseo Department of Geological Sciences*.
- Fiorillo, F., & Wilson, R. C. (2004). Rainfall induced debris flows in pyroclastic deposits, Campania (southern Italy). *Engineering Geology*, 75(3), 263–289. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2004.06.014>
- Francis, T. L. P., Oppenheimer, C., Francis, T. L. P., & Oppenheimer, C. (2003). *Volcanoes (Second Edition, Second Edition)*. Oxford University Press.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., & Allègre, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1), 3–30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)
- Gin, S., Delaye, J.-M., Angeli, F., & Schuller, S. (2021). Aqueous alteration of silicate glass: State of knowledge and perspectives. *Npj Materials Degradation*, 5(1), 1–20. <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00190-5>
- Gin, S., Mir, A. H., Jan, A., Delaye, J. M., Chauvet, E., De Puydt, Y., Gourgiotis, A., & Kerisit, S. (2020). A General Mechanism for Gel Layer Formation on Borosilicate Glass under Aqueous Corrosion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(9), 5132–5144.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10491>

Gislason, S. R., & Eugster, P. H. (1987). Meteoric water-basalt interactions. I: A laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10), 2827–2840. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90161-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90161-X)

Godd  ris, Y., François, L. M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., & Viville, D. (2006). Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(5), 1128–1147.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.018>

Grotzinger, J. P. (with Jordan, T. H.). (2010). *Understanding Earth* (6th ed.). W.H. Freeman.

Hartmann, J., Jansen, N., D  rr, H. H., Kempe, S., & K  hler, P. (2009). Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Global and Planetary Change*, 69(4), 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.07.007>

Henri, P. (2015). *  tude de l'altération précoce des verres basaltiques par les microorganismes en contexte hydrothermal océanique: Exemple du site de Lucky Strike (dorsale M  dio-Atlantique, 37   N)*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15366.63042>

Hernández, J. A. C.,   besta, J., Kopecky, L., Landaverde, R. L., & Landaverde, J. (2013). Unsaturated Volcanic Tephra and Its Effect for Soil Movement in El Salvador. *Earth Sciences*, 2(2), Article 2. <https://doi.org/10.11648/j.earth.20130202.15>

Hers, C. (2023). *Caractérisation des propriétés hydrauliques de dépôts de téphra*. UCLouvain.

Hill, R. (1996). An alternative view of the degradation of bioglass. *Journal of Materials Science Letters*, 15(13), 1122–1125. <https://doi.org/10.1007/BF00539955>

Huddart, D., & Stott, T. (2010). *Earth Environments: Past, Present and Future* (1st edition). Wiley.

Huppert, H. E., & Woods, A. W. (2002). The role of volatiles in magma chamber dynamics. *Nature*, 420(6915), 493–495. <https://doi.org/10.1038/nature01211>

Jones, M. T., Sparks, R. S. J., & Valdes, P. J. (2007). The climatic impact of supervolcanic ash blankets. *Climate Dynamics*, 29(6), 553–564. <https://doi.org/10.1007/s00382-007-0248-7>

Lasaga, A. C. (1981). Transition state theory. *Rev. Mineral.; (United States)*, 8. <https://www.osti.gov/biblio/6251195>

Leavesley, G., LUSBY, G., & LICHTY, R. (1989). Infiltration and erosion characteristics of selected tephra deposits from the 1980 eruption of Mount St. Helens, Washington, USA. *Hydrological Sciences Journal*, 34. <https://doi.org/10.1080/02626668909491338>

Lerman, A., & Wu, L. (2008). Kinetics of Global Geochemical Cycles. In S. L. Brantley, J. D. Kubicki, & A. F. White (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction* (pp. 655–736). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_13

Lichtner, P. (1996). Continuum formulation of multicomponent-multi-phase reactive transport. *Reviews in Mineralogy*, 34.

Liebau, F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-50076-3>

Liotta, A. (2014). *Compréhension des processus d'altération naturelle et expérimentale des vitrifiats. Application à des verres volcaniques de la Sicile orientale (Italie)* [These de doctorat, Lille 1]. <https://theses.fr/2014LIL10146>

Lipman, P. W. (1997). Subsidence of ash-flow calderas: Relation to caldera size and magma-chamber geometry. *Bulletin of Volcanology*, 59(3), 198–218. <https://doi.org/10.1007/s004450050186>

Lister, J. R., & Kerr, R. C. (1991). Fluid-mechanical models of crack propagation and their application to magma transport in dykes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 96(B6),

10049–10077. <https://doi.org/10.1029/91JB00600>

Lowe, D. & Tonkin. (2010, August 1). *Unravelling upbuilding pedogenesis in tephra and loess sequences in New Zealand using tephrochronology*.

Ma, J. F., Miyake, Y., & Takahashi, E. (2001). Chapter 2 Silicon as a beneficial element for crop plants. *Studies in Plant Science*, 8(C), 17–39. [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80006-9](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80006-9)

Maitre, R. W. L., Streckeisen, A., Zanettin, B., Bas, M. J. L., Bonin, B., & Bateman, P. (2005). *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press.

Mason, B., Pyle, D., & Oppenheimer, C. (2004). The size and frequency of the largest explosive eruptions on Earth. *Bulletin of Volcanology*, 66, 735–748. <https://doi.org/10.1007/s00445-004-0355-9>

Mastin, L. G., Eaton, A. R. V., & Lowenstern, J. B. (2014). Modeling ash fall distribution from a Yellowstone supereruption. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(8), 3459–3475. <https://doi.org/10.1002/2014GC005469>

Matyka, M., Khalili, A., & Koza, Z. (2008). Tortuosity-porosity relation in porous media flow. *Physical Review E*, 78(2), 026306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.026306>

McCormick, M. P., Thomason, L. W., & Trepte, C. R. (1995). Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption. *Nature*, 373(6513), 399–404. <https://doi.org/10.1038/373399a0>

Miller, C. F., & Wark, D. A. (2008). SUPERVOLCANOES AND THEIR EXPLOSIVE SUPERERUPTIONS. *Elements*, 4(1), 11–15. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.4.1.11>

Miyazaki, T. (2005). *Water Flow In Soils* (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420030136>

Moosdorf, N., Hartmann, J., Lauerwald, R., Hagedorn, B., & Kempe, S. (2011). Atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering in North America. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(24), 7829–7854. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.007>

Mysen, B., & Richet, P. (2019). Chapter 7—Structure of Metal Oxide-Silica Systems. In B. Mysen & P. Richet (Eds.), *Silicate Glasses and Melts (Second Edition)* (pp. 223–262). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63708-6.00007-7>

Newhall, C., & Self, S. (1982). The volcanic explosivity index (VEI): An estimate of the explosive magnitude for historical eruptions. *Journal of Geophysical Research*, 87.

Newman, S., & Lowenstern, J. B. (2002). VolatileCalc: A silicate melt–H₂O–CO₂ solution model written in Visual Basic for excel. *Computers & Geosciences*, 28(5), 597–604. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(01\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(01)00081-4)

Noh, H., Huh, Y., Qin, J., & Ellis, A. (2009). Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7), 1857–1877. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.005>

Novák, V., & Hlaváčiková, H. (2019). Transport of Solutes in Soils. In V. Novák & H. Hlaváčiková (Eds.), *Applied Soil Hydrology* (pp. 229–242). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01806-1_14

Oelkers, E. H. (2001). General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21), 3703–3719. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00710-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00710-4)

Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. In *Open-File Report (2004–1068)*. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr20041068>

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer*

program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (99–4259). U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wri994259>

Pédro, G. (1987). *Géochimie, minéralogie et organisation des sols: Aspects coordonnés des problèmes pédogénétiques. Aspects coordonnés des problèmes pédogénétiques.*, 169–186.

Pyle, D. M. (1989). The thickness, volume and grainsize of tephra fall deposits. *Bulletin of Volcanology*, 51(1), 1–15. <https://doi.org/10.1007/BF01086757>

Quantin, P. (1972). Les andosols, Revue bibliographique des connaissances actuelles. *Cahiers de l'ORSTOM, Série Pédologie*, X.

Rimstidt, J. D. (2014). *Geochemical Rate Models: An Introduction to Geochemical Kinetics*. Cambridge University Press.

Robock, A., & Mass, C. (1982). The mount st. Helens volcanic eruption of 18 may 1980: Large short-term surface temperature effects. *Science (New York, N.Y.)*, 216(4546), 628–630. <https://doi.org/10.1126/science.216.4546.628>

Rose, W. I., & Durant, A. J. (2009). Fine ash content of explosive eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 186(1), 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.01.010>

Sedov, S., Stoops, G., & Shoba, S. (2010). Regoliths and Soils on Volcanic Ash. In *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths* (pp. 275–303). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53156-8.00013-1>

Self, S., Rampino, M. R., & Barbera, J. J. (1981). The possible effects of large 19th and 20th century volcanic eruptions on zonal and hemispheric surface temperatures. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 11(1), 41–60. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(81\)90074-3](https://doi.org/10.1016/0377-0273(81)90074-3)

Sheng, J. J. (2011). Chapter 2—Transport of Chemicals and Fractional Flow Curve Analysis. In J. J. Sheng (Ed.), *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery* (pp. 13–50). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-745-0.00002-4>

Siffert, B. (1962). Quelques réactions de la silice en solution: La formation des argiles. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires*, 21(1), 0–0.

Slinn, W. G. N. (1991). Hints of another gremlin in the greenhouse: Anthropogenic sulfur. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(11), 2473–2489. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90164-3)

Smith, R. L. (1979). Ash-flow magmatism. In C. E. Chapin & W. E. Elston (Eds.), *Ash-Flow Tuffs* (Vol. 180, p. 0). Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/SPE180-p5>

Sparks, S., Self, S., Grattan, J., Oppenheimer, C., Pyle, D., & Rymer, H. (2005). Super-eruptions: Global effects and future threats. *Global Effects and Future Threats*.

Steefel, C., Depaolo, D., & Lichtner, P. (2005). Reactive transport modelling: An essential tool and a new approach for earth sciences. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 1–20.

Tarasenko, I., Biielders, C. L., Guevara, A., & Delmelle, P. (2019). Surface crusting of volcanic ash deposits under simulated rainfall. *Bulletin of Volcanology*, 81(5), 30. <https://doi.org/10.1007/s00445-019-1289-6>

The Weather Year Round Anywhere on Earth—Weather Spark. (n.d.). Retrieved April 23, 2025, from <https://weatherspark.com/>

Tréguer, P. (2002). Silica and the cycle of carbon in the ocean. *Comptes Rendus. Géoscience*, 334(1), 3–11. [https://doi.org/10.1016/S1631-0713\(02\)01680-2](https://doi.org/10.1016/S1631-0713(02)01680-2)

Tréguer, P., Nelson, D. M., Van Bennekom, A. J., Demaster, D. J., Leynaert, A., & Quéguiner, B. (1995). The silica balance in the world ocean: A reestimate. *Science (New York, N.Y.)*, 268(5209), 375–379. <https://doi.org/10.1126/science.268.5209.375>

Tucker, M. E. (2013). *Sedimentary Petrology* (3rd ed.). Wiley-Blackwell.

Werner, C., & Brantley, S. (2003). CO₂ emissions from the Yellowstone volcanic system. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(7). <https://doi.org/10.1029/2002GC000473>

Wetherbee, G. A. (2023). *U.S. Geological Survey Precipitation Chemistry Quality Assurance Project Data 2021 – 2022* [Data release]. <https://doi.org/10.5066/P9OZ5GL1>

White, A. F. (2008). Quantitative approaches to characterizing natural chemical weathering rates. In S. L. Brantley, J. D. Kubicki, & A. F. White (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction* (pp. 469–543). Springer. <https://pubs.usgs.gov/publication/70236318>

Williams, G., Jenkins, S., Daniel, L., & Wee, S. J. (2021). How rainfall influences tephra fall loading—An experimental approach. *Bulletin of Volcanology*, 83. <https://doi.org/10.1007/s00445-021-01465-0>

Wilson, C. J. N. (2008). Supereruptions and Supervolcanoes: Processes and Products. *Elements*, 4(1), 29–34. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.4.1.29>

Wohletz, K., & Heiken, G. (1992). *Volcanology and Geothermal Energy*. University of California Press. <https://publishing.cdlib.org/ucpressebooks/view?docId=ft6v19p151&brand=ucpress>

Wolff-Boenisch, D., Gislason, S. R., & Oelkers, E. H. (2004a). The effect of fluoride on the dissolution rates of natural glasses at pH 4 and 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22), 4571–4582. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.026>

Wolff-Boenisch, D., Gislason, S. R., Oelkers, E. H., & Putnis, C. V. (2004b). The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23), 4843–4858. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.027>

Woods, A. W. (1995). The dynamics of explosive volcanic eruptions. *Reviews of Geophysics*, 33(4), 495–530. <https://doi.org/10.1029/95RG02096>

Wu, L., Huh, Y., Qin, J., Du, G., & van Der Lee, S. (2005). Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22), 5279–5294. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.001>

Zhang, Y., Hu, B., Teng, Y., Tu, K., & Zhu, C. (2019). A library of BASIC scripts of reaction rates for geochemical modeling using phreeqc. *Computers & Geosciences*, 133, 104316. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2019.104316>

Impact d'un dépôt de téphra issu de la superéruption de Yellowstone sur les flux d'altération chimique et la consommation de CO₂

Yseult Dumonceau

L'altération des silicates joue un rôle majeur dans le cycle du carbone terrestre, en contrôlant la mise en solution de cations et de silice dissoute, tout en consommant du CO₂ atmosphérique. Ce processus géochimique, essentiel à la régulation climatique sur les temps géologiques, est bien documenté pour les provinces basaltiques. En revanche, le rôle des dépôts massifs de cendres rhyolitiques issus des superéruptions, bien que potentiellement significatif en raison de leur vaste extension géographique, reste largement sous-étudié.

Ce mémoire explore l'altération de téphras rhyolitiques déposés lors de la superéruption de Lava Creek (Yellowstone, ~640 ka), à travers des simulations réalisées avec le modèle de transport réactif PHREEQC. Les résultats montrent que la silice dissoute, issue de la dissolution du verre rhyolitique, est rapidement exportée hors des dépôts, indépendamment des variations de porosité. Ce flux de silice, décroissant dans le temps, constitue une source potentiellement bénéfique pour la productivité océanique et la séquestration indirecte de CO₂.

Concernant le carbone, une différenciation a été réalisée entre la consommation à court-terme de CO₂, c'est-à-dire le CO₂ capté par l'altération des silicates mais qui sera réémis plus tard, et la consommation long-terme du CO₂, c'est-à-dire le CO₂ capté qui finira séquestré sous forme de carbonates dans les océans sur le long terme. La consommation de CO₂ à court terme est environ dix fois plus importante que celle à long terme. Sur toute la durée de la simulation, le total de CO₂ consommé sur le court terme est de 46,1 Gt et de 4,4 Gt sur le long terme. La réactivité des téphras apparaît fortement dépendante de paramètres tels que la température, la granulométrie, la surface spécifique ou le temps de résidence de l'eau dans les dépôts de téphra. Pour la température, il a été modélisé qu'entre une modélisation à 0°C et une modélisation à 35°C, la vitesse d'altération du verre rhyolitique double et que la raison derrière cela est l'augmentation du pH dû à l'augmentation de température.