



HAL
open science

Modélisation hydrogéochimique des grands bassins fluviaux: implications du réchauffement climatique

Emilie Beaulieu

► **To cite this version:**

Emilie Beaulieu. Modélisation hydrogéochimique des grands bassins fluviaux: implications du réchauffement climatique. Géochimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT : . tel-00649185

HAL Id: tel-00649185

<https://theses.hal.science/tel-00649185>

Submitted on 7 Dec 2011

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

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



THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Hydrogéochimie*

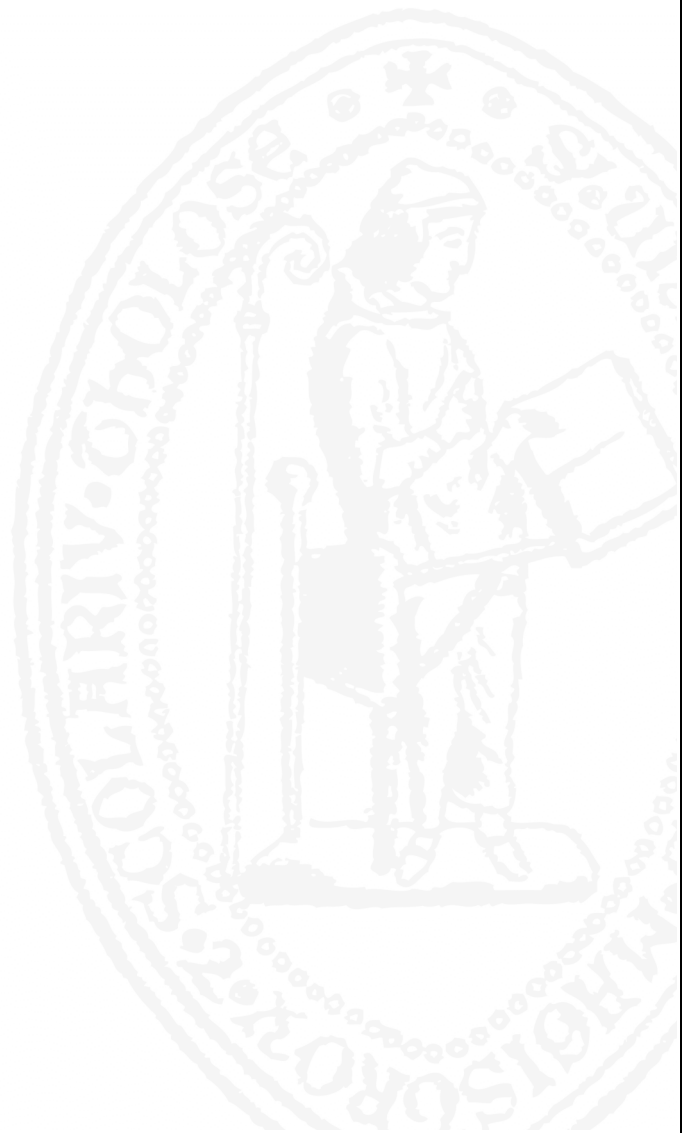
Présentée et soutenue par *Emilie BEAULIEU*
Le 21 octobre 2011

Titre :
*Modélisation hydrogéochimique des grands bassins fluviaux :
Implications du réchauffement climatique*

JURY

Bruno Lartiges (Professeur d'Université, Président du Jury)
Louis Derry (Assistant Professor, Rapporteur)
Gilles Ramstein (Directeur de Recherche, Rapporteur)
Christine Delire (Chargé de Recherche, Examinatrice)
Philippe Ciais (Directeur de Recherche, Examineur)
Yves Goddérés (Directeur de Recherche, Directeur de thèse)

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)*
Unité de recherche : *Géosciences Environnement Toulouse (GET)*
Directeur(s) de Thèse : *David LABAT et Yves GODDERIS*



AVANT-PROPOS

Je tiens à remercier en premier lieu mes deux directeurs de thèse, David Labat et Yves Goddérés, sans qui ce travail n'aurait jamais abouti. Merci à vous deux pour votre bonne humeur, votre patience et votre dévouement.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Louis Derry et Gilles Ramstein pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. J'apprécie par ailleurs les conseils constructifs apportés par mes examinateurs, Madame Christine Delire et Monsieur Philippe Ciais, et par le président de mon jury, Monsieur Bruno Lartiges.

Je pense également à tous les étudiants du laboratoire, qui soient encore là ou partis, Aude, Irina, Gaëlle, Jean-Sébastien, François-Xavier, Jean-Philippe, Clément, Thomas, Marianne, Quentin, Sophie, Camille, German, Julien, Aurélie, Sébastien, Alisson, Jérémy, Sylvaine, Stéphane, Anna, et tous ceux que je n'ai pas cités mais qui se reconnaîtront.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont apporté leur aide au cours de ma thèse, qui soient au laboratoire ou ailleurs.

Merci également à toi Sylvia, pour m'avoir accueilli dans le bureau 108, ainsi que pour tes conseils et toutes tes petites préparations 'maison'.

Toutes mes pensées vont à ma famille et à mes amis, qui m'ont soutenu et encouragé pendant ces trois années.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I : GENERALITES	9
CHAPITRE I-1 : LE CYCLE DU CARBONE	10
a) Le cycle court du carbone	11
b) Le cycle long du carbone	13
c) Perturbations actuelles dans le cycle du carbone	17
CHAPITRE I-2 : DES LIENS ETROITS ENTRE L'ALTERATION CHIMIQUE DES SURFACES CONTINENTALES ET L'ENVIRONNEMENT	19
a) L'altération chimique au sein de la zone critique	19
b) Le climat	20
c) L'érosion physique	22
d) Le couvert végétal et l'activité microbienne	24
e) La lithologie	25
f) L'hydrologie	27
CHAPITRE I-3 : CHANGEMENTS CLIMATIQUES/ANTHROPIQUES	32
a) Concentration en CO ₂ atmosphérique	32
b) La température de surface	33
c) La biosphère	34
d) Hydrologie	36
e) L'altération	37
CHAPITRE II : DE LA MODELISATION A LA SIMULATION	41
CHAPITRE II-1 : LES MODELES ET LEUR ORIGINE	42
a) Origine de la modélisation numérique	42
b) Les modèles géochimiques	44
c) Les modèles biosphériques	45
CHAPITRE II-2 : LE MODELE B-WITCH	47
a) Description du modèle	47
b) Les bases de données utilisées	49
c) Application du modèle	52

CHAPITRE II-3 : LE MODELE LPJ-DGVM : Lund-Postdam-Jena Dynamic Global Vegetation Model _____	53
a) Structure et physiologie de la végétation _____	53
b) Bilan hydrique du sol _____	56
c) Applications du modèle _____	58
CHAPITRE II-4 :LE MODELE WITCH: Weathering at The Catchment Scale _____	59
a) Description du modèle _____	59
b) Conservation de la masse _____	59
c) Taux de dissolution des phases minérales _____	60
d) Surface réactive des phases minérales _____	61
e) Dissolution des minéraux carbonatés _____	62
f) Applications du modèle _____	62

CHAPITRE III : IMPACT DE L'AUGMENTATION DU CO₂ ATMOSPHERIQUE

SUR L'ALTERATION DES SILICATES _____ 69

CHAPITRE III-I : INTRODUCTION _____	70
CHAPITRE III-2 : RESUME EN FRANCAIS DE L'ARTICLE : « IMPACTS OF ATMOSPHERIC CO ₂ LEVELS ON CONTINENTAL SILICATE WEATHERING » _____	72
CHAPITRE III-3 : IMPACTS OF ATMOSPHERIC CO ₂ LEVELS ON CONTINENTAL SILICATE WEATHERING _____	74

CHAPITRE IV : MODELISATION DE L'INTERACTION EAU-ROCHE DANS LE BASSIN MACKENZIE : COMPETITION ENTRE LES ACIDES SULFURIQUE ET CARBONIQUE _____ 95

CHAPITRE IV-1 : INTRODUCTION _____	96
CHAPITRE IV-2 : RESUME EN FRANCAIS DE L'ARTICLE « MODELING OF WATER-ROCK INTERACTION IN THE MACKENZIE BASIN : COMPETITION BETWEEN SULFURIC AND CARBONIC ACIDS » _____	98
CHAPITRE IV-3 : MODELING OF WATER-ROCK INTERACTION IN THE MACKENZIE BASIN : COMPETITION BETWEEN SULFURIC AND CARBONIC ACIDS _____	100
Appendix A _____	111
Appendix B _____	115

CHAPITRE V : IMPACTS DU RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE SUR

L'ALTERATION CHIMIQUE DANS LES ENVIRONNEMENTS ARCTIQUES _____ 119

CHAPITRE V-1 : INTRODUCTION _____ 120

CHAPITRE V-2 : RESUME EN FRANCAIS DE L'ARTICLE : « IMPACT OF WARMING
CLIMATE ON CHEMICAL WEATHERING IN ARCTIC ENVIRONMENTS» _____ 122

CHAPITRE V-3 : IMPACT OF WARMING CLIMATE ON CHEMICAL WEATHERING IN
ARCTIC ENVIRONMENTS _____ 124

Abstract _____ 126

Methods _____ 135

Test supplémentaire _____ 137

References _____ 138

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES _____ 143

I. CONCLUSIONS GENERALES _____ 144

II. PERSPECTIVES _____ 147

BIBLIOGRAPHIE _____ 151

TABLE DES FIGURES _____ 177

TABLE DES TABLEAUX _____ 181

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, le réchauffement climatique et sa possible intensification récente sont au cœur des préoccupations scientifiques. Les émissions de gaz à effet de serre (GES), libérés par l'activité humaine, n'ont cessé d'augmenter depuis l'ère préindustrielle (IPCC, 2007), entraînant une accumulation de CO₂ dans l'atmosphère, et par conséquent une élévation de la température moyenne globale de surface (IPCC, 2007), mais aussi une accélération du cycle hydrologique (Probst and Tardy, 1989 ; Allen and Ingram, 2002 ; Raymond and Cole, 2003 ; Labat et al., 2004 ; Gedney et al., 2006 ; Huntington, 2006 ; Zhang et al., 2007 ; Raymond et al., 2008).

Ces émissions anthropiques ont non seulement augmenté sur les dernières décennies, mais se sont également accélérées (augmentation non linéaire ; IPCC, 2007), forçant ainsi le système naturel à répondre beaucoup plus vite qu'auparavant. Par ailleurs, des simulations prévoient que la teneur en CO₂ dans l'atmosphère pourrait atteindre 560 ppm (partie par million) d'ici la fin du siècle (Watson et al., 1990 ; Friedlingstein et al., 2006 ; IPCC, 2007), et que la température pourrait augmenter de 0,1°C en moyenne par décennie. Ces changements climatiques devraient particulièrement affecter les zones arctiques à cause de la fonte des glaces, avec une augmentation de la température pouvant atteindre les +4°C d'ici 2100 (IPCC, 2007).

Les processus biologiques, géologiques, chimiques et physiques interagissant dans les différents réservoirs de carbone (hydrosphère, lithosphère, biosphère) régulent le climat et maintiennent la vie à la surface de la Terre. Certains processus comme la photosynthèse ou l'altération chimique des surfaces continentales consomment du carbone, alors que d'autres processus comme la respiration ou la précipitation des carbonates dans les océans en libèrent.

Un réchauffement climatique avec une augmentation du CO₂ atmosphérique, des précipitations et de la température, va entraîner une accélération de ces processus. Ces derniers sont susceptibles de consommer davantage de carbone stocké dans l'atmosphère et ainsi compenser l'augmentation du CO₂ atmosphérique et de la température.

Cependant, malgré une connaissance théorique des rétro-actions entre le climat et les différents puits de carbone, la réponse des processus, évoqués précédemment, aux forçages

climatiques et anthropiques actuels demeure difficilement prédictible étant donnée la forte non-linéarité de cette réponse.

Des changements dans la productivité et la respiration des végétaux en réponse à ces changements climatiques ont aussi été mis en évidence par des approches de type modélisation ou expérimentation (Oechel et al., 1993 ; Zimov et al., 1993 ; Lucht et al., 2002 ; Nemani et al., 2003 ; Zhao and Running, 2010). Les écosystèmes situés aux hautes latitudes semblent être particulièrement touchés par le réchauffement climatique actuel, à travers une augmentation de la productivité primaire (Lucht et al., 2002 ; Nemani et al., 2003 ; Zhao and Running, 2010) et de la respiration hétérotrophe (Oechel et al., 1993 ; Zimov et al., 1993), deux processus ayant des effets opposés. Par ailleurs, la fonte progressive du pergélisol causée par l'augmentation de la température pourrait entraîner une libération du carbone organique contenu dans les sols gelés, et ainsi contribuer au forçage radiatif actuel (Goulden et al. 1998). Il reste cependant très difficile de prédire le comportement du couvert végétal sur les prochaines décennies, de part la complexité des processus mis en jeu.

De tels changements sont aussi aujourd'hui visibles au niveau de l'altération chimique des surfaces continentales (Raymond et al., 2008 ; Gislason et al., 2009). À travers un suivi temporel de la composition chimique des rivières, Raymond et al. (2008) et Gislason et al. (2009) ont mis en évidence une augmentation d'environ 40% du flux d'ions bicarbonates provenant de l'altération durant les 40 dernières années sur deux zones géographiques : le Mississippi et l'Islande. L'altération chimique des surfaces continentales semble ainsi répondre fortement aux forçages climatiques et/ou anthropiques. Cependant, dans le but de prédire son évolution dans le futur, il semble indispensable de quantifier l'impact des paramètres pouvant influencer son comportement.

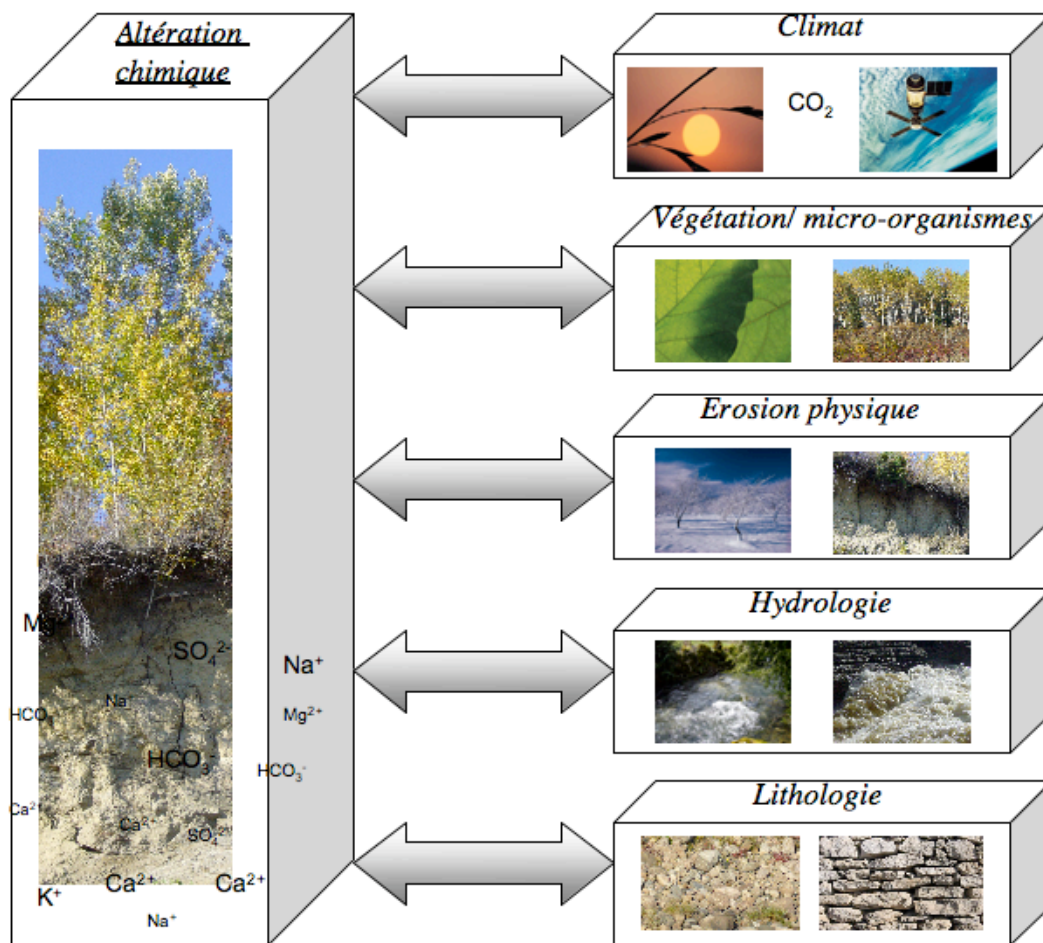
En effet, l'altération chimique des surfaces continentales est un processus complexe contrôlé par de nombreux facteurs, comme le couvert végétal (Cawley et al., 1969 ; Moulton and Berner, 1998 ; Moulton et al., 2000 ; Drever and Zobrist, 1992), l'activité microbienne (Drever, 1994 ; Viers et al., 1997 ; Oliva et al., 1999 ; Arocena et al., 2003 ; Egli et al., 2008), l'érosion physique (Riebe et al., 2001 ; Millot et al., 2002 ; Riebe et al., 2004 ; West et al., 2005 ; Gabet, 2007), la minéralogie des roches exposées (Amiotte-Suchet et al., 2003 ; Dessert et al., 2001), la présence de phases carbonatées (Goddéris et al., 2010), le

comportement des phases argileuses présentes dans le sol (Goddéris et al., 2006 ; Maher et al., 2009 ; Violette et al., 2010), la température de la solution de sol (White and Blum, 1995), le pH (Oliva et al, 2003) et l'hydrologie à travers la quantité d'eau disponible et son temps de résidence dans le sol (Dunne, 1978 ; Bluth and Kump, 1994 ; Amiotte-Suchet and Probst, 1993 ; Louvat and Allègre, 1997). Elle dépend également de la présence d'autres acides que l'acide carbonique dans le sol comme l'acide sulfurique (Spence and Telmer, 2005 ; Li et al., 2008), que l'on retrouve par exemple dans le bassin versant de la Mackenzie (situé au Canada ; Calmels et al., 2007).

La complexité des processus mis en jeu conduit tout naturellement à une approche de type modélisation. Cette approche développée dans le cadre de ce travail de doctorat permet d'avancer dans la compréhension et la quantification de l'impact de chaque paramètre sur l'altération chimique des surfaces continentales, à différentes échelles spatiales (d'un pixel à un bassin versant) et sous des conditions climatiques différentes (climat actuel et climat futur). Le principal objectif de ce travail a été de complexifier le modèle B-WITCH, dans lequel un modèle d'altération des surfaces continentales WITCH est forcé par un modèle biosphérique global dynamique LPJ, afin de discriminer le rôle des facteurs influençant l'altération. Dans cette optique, ce manuscrit se décomposera en 5 chapitres.

Le chapitre 1 est consacré à la présentation de la place de l'altération chimique au sein du cycle du carbone incluant notamment les facteurs qui contrôlent l'altération chimique et leur variabilité en contexte de réchauffement climatique. Dans le chapitre 2 seront présentés les modèles utilisés dans cette thèse. Le chapitre 3 sera dédié à une étude générale de l'impact de l'augmentation du CO₂ atmosphérique sur l'altération chimique pour différents sites localisés dans le monde caractérisés par différents types de végétation et différentes lithologies. Les chapitres 4 et 5 porteront sur une analyse détaillée de l'altération chimique en contexte arctique à travers l'exemple du bassin de la Mackenzie situé au Canada. Le chapitre 4 sera dédié à l'analyse de l'impact de la présence de pyrite sur les flux d'altération et le taux de consommation de CO₂. Le chapitre 5 permettra d'illustrer la forte sensibilité des environnements arctiques au réchauffement climatique en terme d'altération chimique.

CHAPITRE I : GENERALITES



CHAPITRE I-1 : LE CYCLE DU CARBONE

Le carbone (C) fait partie des éléments les plus abondants dans le cosmos, après l'hydrogène, l'hélium, et l'oxygène. Cependant, situé à la quatorzième place pour la Terre, il n'existe qu'en petite quantité par rapport à l'oxygène et au silicium. Malgré sa faible abondance, le carbone intervient dans les principales réactions biologiques ou non biologiques au sein des grands compartiments que sont l'atmosphère, l'hydrosphère, la biosphère, et la lithosphère. Son cycle à la surface de la Terre contribue au maintien de la vie car le carbone influence particulièrement la productivité biologique et le climat. Dans la nature, il existe sous deux formes, organique (sous forme réduite) et inorganique (sous forme oxydée). La première est produite par les organismes vivants et peut-être liée à l'hydrogène, l'azote et le phosphore dans les molécules organiques. Quant au carbone inorganique, il est associé à des composés inorganiques comme le dioxyde de carbone (CO_2) ou les carbonates (CaCO_3).

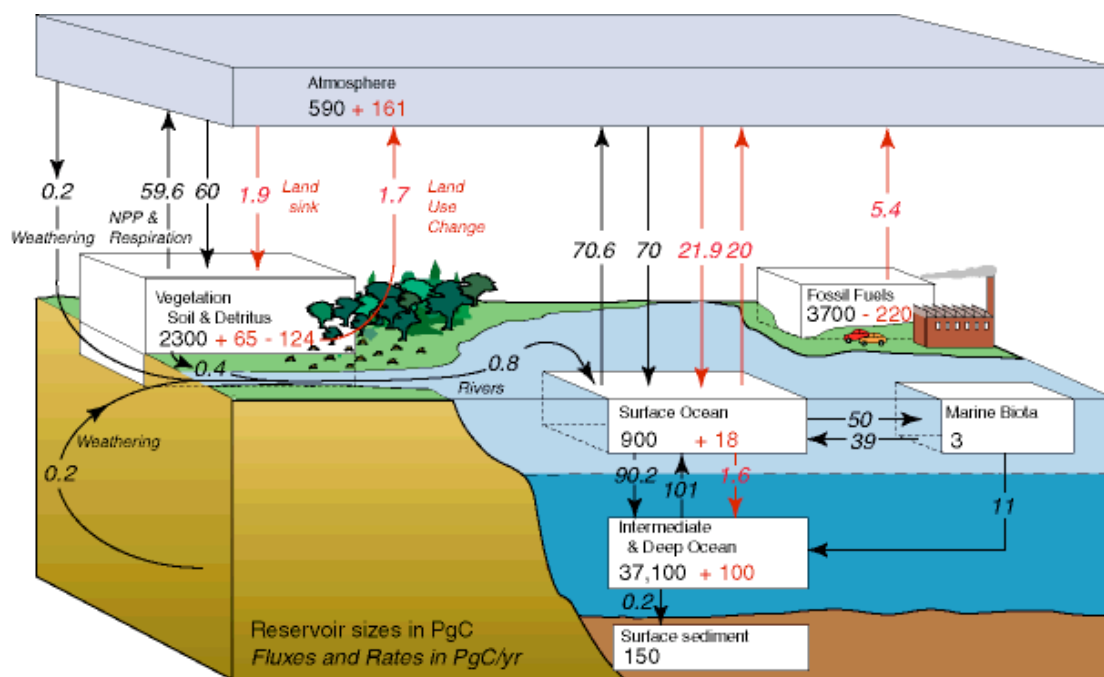


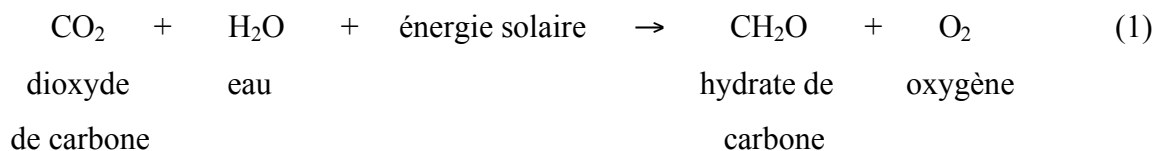
Figure I.1: Représentation du cycle global du carbone. Les flèches représentent les flux (Pg C/an) de carbone échangés entre les différents réservoirs moyennés sur les années 80. Les flux anthropiques sont en rouge et les flux naturels sont en noir. Les chiffres en noir donnent les tailles des réservoirs à l'ère pré-industrielle et en rouge les changements résultant des activités anthropiques depuis cette période, d'après Sarmiento and Gruber (2002).

La lithosphère représente le plus grand réservoir de carbone, suivie de l'hydrosphère, de l'atmosphère, et pour finir la biosphère (**figure I.1**). Il existe des circulations du carbone entre ces grands réservoirs, les flux les plus importants étant ceux échangés entre l'atmosphère et la biosphère, et entre l'atmosphère et l'hydrosphère.

a) Le cycle court du carbone

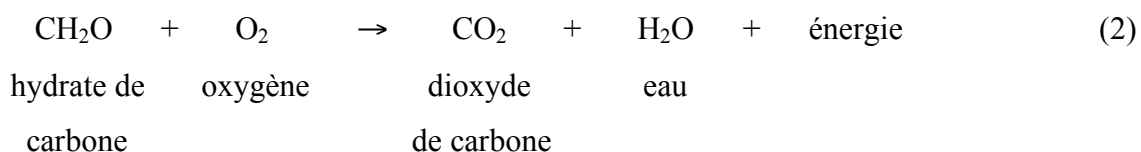
Le cycle court du carbone, s'opérant sur des échelles de temps inférieures au siècle, comprend principalement les processus de photosynthèse et de respiration des végétaux.

La photosynthèse est l'un des processus biogéochimiques indispensables aux écosystèmes terrestres car elle leur fournit la matière organique et l'énergie nécessaires à leur survie. Toutes les plantes, les algues et certaines bactéries utilisent ce processus pour transformer l'énergie solaire en énergie chimique stockée dans leurs tissus. La photosynthèse transforme le carbone inorganique (CO_2) en carbone organique (hydrate de carbone) par la réaction suivante :



Dans cette réaction, la matière organique (MO) formée par les végétaux est représentée par l'hydrate de carbone, en sachant que, dans la nature, cette molécule est plus complexe et associée à d'autres éléments chimiques comme l'azote ou le phosphore.

La respiration est le processus inverse de la photosynthèse, par lequel les organismes transforment les nutriments (hydrate de carbone) en dioxyde de carbone pour produire de l'énergie :



Ce processus est aussi indispensable que la photosynthèse aux organismes vivants. Une partie de la matière organique disponible est respirée par les organismes (plantes et animaux), le reste se retrouvant dans les sols et les sédiments marins.

La production primaire nette (PPN), c'est-à-dire la photosynthèse moins la respiration, dépend principalement du type d'écosystème et de l'âge de celui-ci, et reste très difficile à estimer à l'échelle globale. Cependant, certaines études l'ont estimé à environ $60,2 \cdot 10^{15}$ g C/ an pour la Terre entière (Atjay et al., 1979 ; Houghton and Skole, 1990 ; Roy et al., 2001), avec des variations comprises entre $0,5 \cdot 10^{15}$ g C/ an (désert ou tundra) et $21,9 \cdot 10^{15}$ g C/ an (forêts tropicales) selon l'écosystème (Roy et al., 2001).

La matière organique du sol est constituée essentiellement de débris de végétaux, de feuilles et de rameaux morts. Cette matière organique peut représenter un réservoir de carbone non négligeable, estimé globalement à $2011 \cdot 10^{12}$ kg C, avec des variations comprises entre $100 \cdot 10^{12}$ kg C (forêts tempérées) et $471 \cdot 10^{12}$ kg C (forêts boréales) selon le type d'écosystème (IPCC, 2001). Le carbone organique contenu dans les sols va être décomposé plus ou moins rapidement par les micro-organismes (bactéries et champignons) pour former la litière et l'humus. La dégradation de la litière appelée également « minéralisation » va produire des éléments minéraux solubles ou gazeux (ammoniac, CO_2 , nitrates, sulfates, etc), et des composés amorphes qui vont se lier aux éléments minéraux pour former des complexes argilo-humiques par exemple. La production de CO_2 par l'oxydation de la MO va augmenter l'acidité du sol et favoriser les processus d'altération chimique (CHAP I-2-d).

Dans l'atmosphère, le temps de résidence du CO_2 est relativement court (environ 5 ans, Schlesinger, 1997). Ce temps de résidence étant légèrement plus long que le temps de mélange de l'atmosphère, le contenu en carbone dans l'atmosphère montre des variations saisonnières et régionales. Ces changements sont principalement causés par la photosynthèse des végétaux, l'utilisation des combustibles fossiles et les échanges de CO_2 avec les océans. Il est possible de différencier l'impact de la saisonnalité dans l'hémisphère Nord de celle dans l'hémisphère Sud sur le contenu en carbone dans l'atmosphère. En effet, l'hémisphère Nord regroupant la majeure partie des surfaces continentales, l'effet de la variation temporelle de la photosynthèse est plus marqué (D'Arrigo et al., 1987).

Le flux net de carbone échangé entre l'hydrosphère et l'atmosphère est actuellement estimé à environ 1,3 Gt C/an (flux entrant à 91,9 Gt C/an, flux sortant à 90,6 Gt C/an ; Sarmiento and Gruber, 2002). La majeure partie du carbone transféré dans les océans est

consommée par le phytoplancton lors de la photosynthèse et par les organismes marins calcifiants.

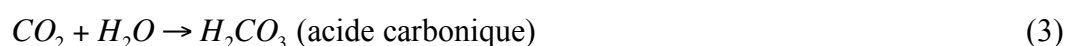
b) Le cycle long du carbone

Le cycle long du carbone s'opère sur de très longues échelles de temps, de l'ordre de plusieurs millions d'années, durant lequel les processus de nature géologique deviennent prépondérants.

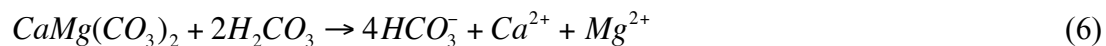
Parmi les processus concernant le carbone organique, il est possible d'identifier l'enfouissement de la matière organique dans les sédiments, la formation des combustibles fossiles et leur altération au cours du temps. Un taux de sédimentation élevé peut entraîner un stockage important de carbone organique et une consommation en CO₂ atmosphérique plus importante que celle liée à l'altération des silicates (France-Lanord and Derry, 1997 ; Galy et al., 2007). La matière organique piégée dans les sédiments est décomposée par les bactéries (anaérobies): c'est ce que l'on appelle la dégradation biochimique ou fermentation de la matière organique.

Les principaux processus intervenant dans le cycle long du carbone inorganique sont le dégazage de la Terre solide, la précipitation des carbonates, et l'altération des roches carbonatées et silicatées, que nous allons développer plus en détail (**figure I.2**).

L'acide carbonique formé par la dissolution du CO₂ dans l'eau (équation 3) est l'acide le plus abondant dans les sols où les pressions partielles en CO₂ sont un à deux ordres de grandeur plus fortes que dans l'atmosphère à cause de la décomposition de la matière organique et de la respiration racinaire (Brook et al., 1983 ; Cerling et al., 1991 ; Davison and Trumbore, 1995). Comme la matière organique est composée de carbone atmosphérique fixé préalablement par la photosynthèse, l'acide carbonique peut être considéré comme du CO₂ d'origine atmosphérique.



L'altération des roches silicatées (exemple de l'anorthite, eq.4) et carbonatées (exemples de la calcite eq.5, et de la dolomite eq.6) par le dioxyde de carbone, produit des cations ainsi que des ions bicarbonates :



Les éléments chimiques issus de ces réactions d'altération seront soit absorbés par les racines des végétaux, soit incorporés lors de la formation de nouveaux minéraux ou bien seront transportés par les rivières jusqu'aux océans. Dans les océans, ces produits d'altération seront principalement utilisés par les organismes marins. La silice dissoute est utilisée par certains organismes comme les diatomées pour sécréter leur squelette, le calcium et les ions bicarbonates sont utilisés par d'autres organismes marins à squelette minéralisé pour sécréter par exemple une coquille de carbonate de calcium (processus biotiques). Une faible quantité de calcium et d'ions bicarbonates formeront du $CaCO_3$ abiotiquement (inverse équation 5). Lors de la formation d'un carbonate, une mole de carbone est stockée et une autre retourne dans l'atmosphère. Cette libération de carbone vers l'atmosphère est causée par la diminution de l'alcalinité et du pH de l'eau de mer et donc de la capacité de l'océan à contenir du carbone sous forme dissoute.

Ces réactions d'altérations sont très importantes en ce qui concerne la séquestration du CO_2 atmosphérique car une grande partie des ions bicarbonates est d'origine atmosphérique. En effet, lors de l'altération de minéraux carbonatés, deux moles de carbone sont produites (sous forme d'ions bicarbonates), une mole provenant directement de la roche et une mole provenant de l'atmosphère. Toutes les moles de carbone produites par l'altération des silicates sont issues de l'atmosphère. On estime que les processus d'altération des carbonates et des silicates représentent des flux de carbone d'environ 0,14 et 0,29 Gt C/an respectivement (Gaillardet et al., 1999).

L'altération des carbonates suivie de leur formation dans les océans s'effectue sur des échelles de temps d'environ plusieurs milliers d'années. Cela signifie qu'au bout de plusieurs milliers d'années, le dioxyde de carbone atmosphérique consommé par l'altération des carbonates retourne dans l'atmosphère, et que le flux net de consommation est nul (Bernier

and Berner, 1987). Cependant, sur des échelles de temps plus courtes (inférieures à 10^3 à 10^4 ans), l'altération des carbonates peut causer une variation de la teneur en CO_2 atmosphérique à travers la consommation d'une mole de CO_2 atmosphérique par mole de carbonate altérée.

L'altération des silicates joue un rôle important sur le bilan de carbone sur des échelles de temps géologique (Goddéris and François, 1995 ; Dalai et al., 2002 ; Berner, 2004 ; Donnadiou et al., 2004 ; Wu et al., 2005 ; Donnadiou et al., 2006 ; Goddéris et al., 2008) et peut exercer un contrôle sur la température globale (Ebelmen 1845 dans Berner and Maasch, 1996 ; Walker et al., 1981 ; Berner et al., 1983). En effet, toute mole d'ions bicarbonates produite par l'altération des silicates provient de l'atmosphère, et représente donc une consommation de CO_2 atmosphérique directe.

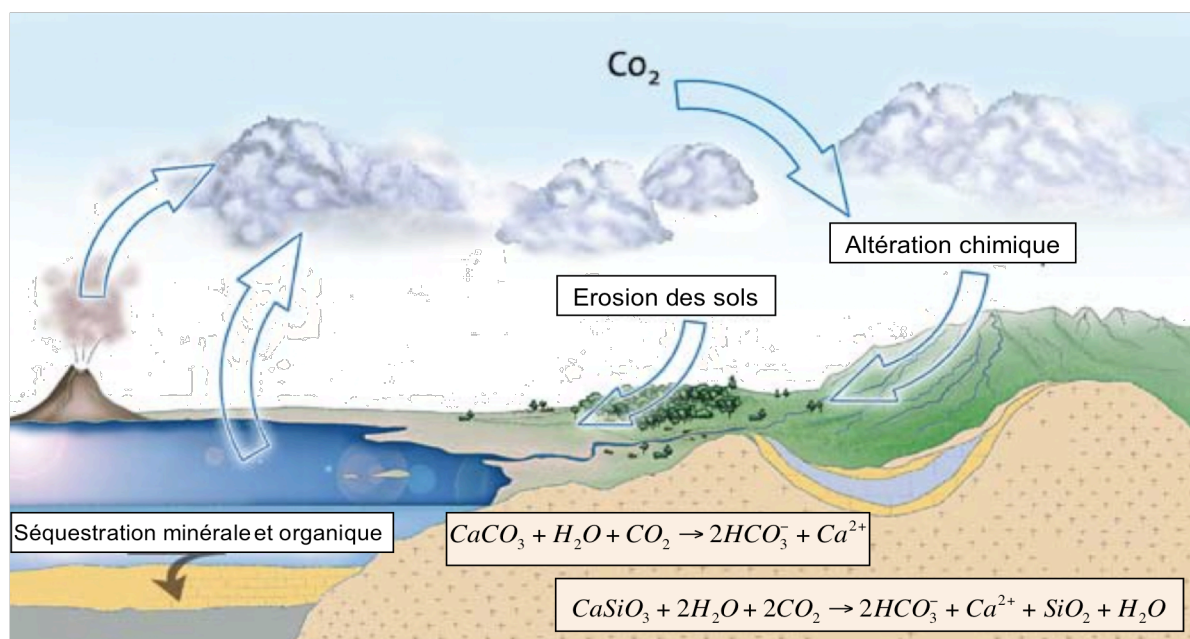


Figure I.2: Schéma représentant le cycle long du carbone, d'après Gaillardet (2006).

De nombreuses études à l'échelle globale (Garrels and Mackenzie, 1971 ; Holland, 1978 ; Meybeck, 1979 ; 1987 ; Berner et al., 1983 ; Wollast and Mackenzie, 1983 ; Probst, 1992 ; Amiotte-Suchet, 1995 ; Amiotte-Suchet and Probst, 1995 ; Gaillardet et al., 1999) ou à l'échelle de bassins versants comme l'Amazone (Stallard and Edmond, 1983), le

Congo (Probst et al., 1994), la Garonne (Amiotte-Suchet and Probst, 1996) ou encore des bassins situés aux Philippines (Schopka et al., 2011) ont permis d'estimer les flux d'altération chimique et de consommation en CO₂ à partir des flux d'éléments dissous mesurés sur les bassins. Il existe plusieurs approches pour estimer cette consommation en CO₂ atmosphérique :

- la méthode 'directe' ou 'forward' basée sur les flux des espèces chimiques dissoutes (Mortatti et al., 1997 ; Jacobson and Blum, 2003 ; Mortatti and Probst, 2003 ; Hren et al., 2007 ; Jin et al., 2008 ; Hagedorn and Cartwright, 2009 ; Noh et al., 2009 ; Moquet et al., 2011). Cette méthode se déroule en trois étapes : 1) identification des sources de SO₄²⁻ et détermination des entrées provenant des évaporites ; 2) discrimination du calcium et magnésium produits par les carbonates et les silicates ; 3) calcul des flux d'altération chimique et de consommation en CO₂.

- la méthode 'inverse' (Gaillardet et al., 1997 ; Gaillardet et al., 1999 ; Roy et al., 1999 ; Millot et al., 2002, 2003 ; Moon et al., 2007 ; Wu et al., 2005 ; Moquet et al., 2011). Cette méthode est basée sur une série d'équations de bilan de masse et permet d'estimer la contribution des différents pôles (silicates, carbonates, évaporites) aux flux d'altération et de consommation en CO₂. Des rapports en Ca/Na, Mg/Na, HCO₃/Na déterminés pour chaque pôle (Gaillardet et al., 1997 ; Wu et al., 2005) sont utilisés dans cette méthode afin d'estimer la contribution des pôles.

- La méthode paramétrique basée soit sur les flux d'ions bicarbonates produits en fonction de la lithologie du bassin (Garrels and Mackenzie, 1971 ; Probst et al., 1992 ; Amiotte-Suchet, 1995 ; Amiotte-Suchet and Probst, 1995) soit sur les flux de silicium (Huh et al., 2001 ; Hartmann et al., 2009).

Toutes ces méthodes ont pour but d'estimer les flux de consommation en CO₂ et d'altération chimique, ainsi que la contribution des différentes sources (carbonates, silicates, évaporites). Ces méthodes ont leurs avantages mais aussi leurs inconvénients. La méthode paramétrique nécessite peu de données, mais néglige un certain nombre de facteurs influençant l'altération comme l'épaisseur du sol ou encore le couvert végétal. Les méthodes dites 'directe' et 'inverse' permettent de prendre en compte différents pôles produisant les espèces chimiques, mais nécessitent plus de données que la méthode paramétrique.

c) Perturbations actuelles dans le cycle du carbone

Le système naturel est actuellement forcé par une augmentation importante des émissions anthropiques (utilisation de combustibles fossiles, changements d'occupation des terres, déforestation, agriculture), principalement depuis la révolution industrielle, le poussant ainsi à réagir beaucoup plus vite que son temps de réponse naturel.

Alors qu'avant 1960, le flux de carbone libéré par la biosphère et les sols était supérieur à celui libéré par les combustibles fossiles, dans les années 80, le phénomène inverse se produisait : la végétation et les sols transféraient entre 1,8 et 4,7 Gt C/an dans l'atmosphère alors que les combustibles fossiles en libéraient 5 Gt C/an (Rotty and Masters, 1985). Aujourd'hui, ces flux sont encore plus importants qu'auparavant, l'utilisation des combustibles fossiles (hydrocarbures, pétrole, charbon, gaz naturels) libérant environ 6,4 Gt C dans l'atmosphère chaque année et la déforestation ainsi que les changements d'occupation des terres 1,6 Gt C/an (Houghton, 1995 ; IPCC, 2007). Ces flux anthropiques de carbone influencent les processus de séquestration de CO₂ en particulier la productivité des végétaux. Le couvert végétal représentant un des puits de carbone devrait consommer davantage de carbone accumulé dans l'atmosphère. Cependant, on assiste à une diminution de la productivité primaire nette mondiale d'environ 0,55 Pg C sur la période de 2000 à 2009 (Zhao and Running, 2010) (voir CHAPI-2-d). Ces perturbations semblent accélérer les processus biologiques de consommation de CO₂ dans l'hémisphère Nord et les diminuer dans l'hémisphère Sud (Zhao and Running, 2010).

Par ailleurs, l'impact de l'altération des roches (carbonates et silicates) qui n'était jusqu'à présent considéré que dans le cycle long du carbone, semble réagir fortement et rapidement, correspondant aux changements climatiques et anthropiques actuels (**figure I.3**). En effet, une étude récente (Gislason et al., 2009) a mis en évidence une augmentation d'environ 40% du flux d'ions bicarbonates provenant de l'altération chimique sur les 40 dernières années en Islande, causée par le réchauffement climatique. La même augmentation a été observée sur le Mississippi (Raymond et al., 2008), cette fois-ci attribuée aux changements anthropiques, comme l'utilisation de fertilisants et de chaux, l'irrigation ou encore les changements d'utilisation des terres.

Une augmentation de l'alcalinité a également été observée sur les 20 dernières années dans certains lacs et cours d'eau au Nord-Est de l'Europe et en Amérique du Nord, attribuée à une diminution des dépôts acides (Stoddard et al., 1999).

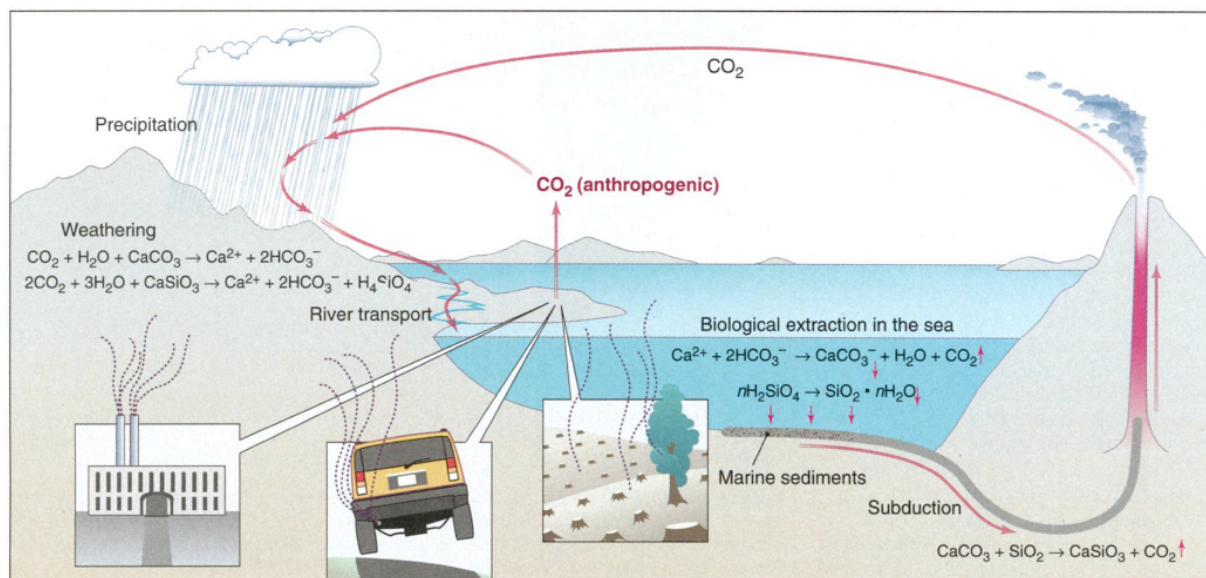


Figure I.3 : Perturbations dans le cycle du carbone et altération chimique des silicates et carbonates, d'après Ittekkot (2003).

Les rivières peuvent modifier le cycle court du carbone à travers certains processus. Une augmentation du flux de nutriments (comme le phosphate ou le nitrate) transportés par les rivières peut favoriser la fixation du carbone dans les fleuves, les estuaires et les zones côtières (Richey et al., 2002). Par ailleurs, l'augmentation de flux d'éléments comme le carbone et l'azote liés aux matières en suspension dans les rivières tropicales peut améliorer la productivité dans les zones côtières et la décomposition de la matière organique dans les sédiments, transformant ces zones en puits de carbone de plus en plus efficaces (Ittekkot and Zhang, 1989 ; Ittekkot et al., 2000).

Cependant, les temps de réponse de ces processus étant plus lents que l'augmentation des émissions anthropiques, une accumulation du dioxyde de carbone dans l'atmosphère doit être envisagée dans le futur. Néanmoins, le rôle de l'altération chimique des continents dans le cycle du carbone reste très mal défini, et il est nécessaire de préciser sa capacité à tempérer l'augmentation future du CO_2 atmosphérique, si celle-ci existe.

CHAPITRE I-2 : DES LIENS ETROITS ENTRE L'ALTERATION CHIMIQUE DES SURFACES CONTINENTALES ET L'ENVIRONNEMENT

L'altération chimique des surfaces continentales dépend de nombreux facteurs tels que le climat, l'érosion physique, le couvert végétal et l'activité microbienne, la lithologie et l'hydrologie. Dans cette partie, les relations entre l'altération et ces facteurs seront discutées en détail, et les caractéristiques (localisation, lithologie, type de données, nombre de sites étudiés, et la date de prélèvements des échantillons dans le cas d'études de terrain) des études citées seront précisées dans le **tableau 1**.

a) L'altération chimique au sein de la zone critique

L'altération chimique fait partie des processus d'altération mis en jeu dans ce que l'on appelle la zone critique ('critical zone', Brantley et al., 2006, 2007) (**Figure I.4**). La vie est maintenue à la surface de la Terre grâce aux processus biologiques, chimiques, physiques et géologiques s'opérant ensemble dans cette zone, s'étendant de la canopée aux eaux souterraines. A travers cette zone, les réactions chimiques se produisent de façon abiotique ou catalysées par les organismes, fournissant ainsi les nutriments et l'énergie nécessaire à la survie des écosystèmes terrestres. Cette zone critique est également caractérisée par des 'gradients environnementaux' induits par le fait que les roches contiennent un assemblage de minéraux haute température rééquilibré avec les fluides de la surface. Cette rééquilibration thermodynamique va s'effectuer à travers la dissolution des minéraux primaires et la mise en place de minéraux secondaires.

Les processus mis en jeu dans la zone critique sont assez difficiles à quantifier car ils se produisent sur des échelles temporelles (de la microseconde à plusieurs millions d'années) et spatiales (du millimètre à des centaines de kilomètres) très variées.

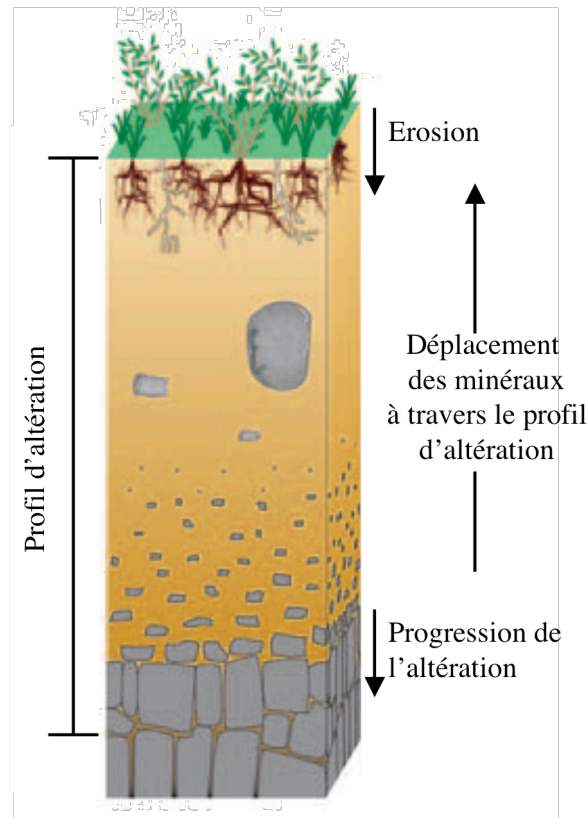


Figure I.4: schéma de la zone critique conceptualisée comme un profil d'altération, d'après Brantley et al. (2007).

b) Le climat

L'influence du climat sur l'altération chimique des surfaces continentales a été source de nombreux travaux depuis les années soixante en particulier à travers la quantification de l'impact de deux paramètres : la température et le taux de précipitations atmosphériques (Davis, 1964 ; Holland, 1978 ; Peters, 1984 ; Meybeck, 1986 ; Ugolini, 1986 ; White and Blum, 1995 ; Louvat and Allègre, 1997 ; Drever and Zobrist, 1992 ; Gaillardet et al., 1999 ; Dessert et al., 2003 ; Oliva et al., 2003 ; West et al., 2005). L'effet de la température sur l'altération demeure difficile à quantifier car il est ardu d'isoler l'impact de celle-ci indépendamment des autres facteurs qui affectent également l'altération chimique tels que le taux de précipitations, le type de couvert végétal ou encore l'épaisseur du sol. Une corrélation positive entre la température et le taux d'altération chimique a tout de même été proposée à l'échelle de bassins versants (Meybeck, 1986 ; White and Blum, 1995 ; Dessert et al.,

2003) ou par des expériences de dissolution de silicates en laboratoire (Brady and Carroll, 1994). La relation proposée par White and Blum (1995) est la suivante :

$$Q_{i,w} = (a_1 * P) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (7)$$

où $Q_{i,w}$ représente le flux d'altération chimique de SiO_2 et Na exporté à l'exutoire, P les précipitations (mm/an), a_1 est la pente (déterminée à 0,95), T est la température moyenne annuelle en Kelvin (T_0 étant une température de référence), E_a (kJ/mol) et R (égal à 8,314 J/mol/K) sont l'énergie d'activation apparente et la constante des gaz parfaits, respectivement. La relation entre la température et l'altération des silicates calciques et magnésiens établie par Brady and Carroll (1994) à partir des taux de dissolution de l'augite et de l'anorthite est :

$$\exp \left[\frac{11500}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \leq \frac{r_T}{r_0} \leq \exp \left[\frac{27500}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (8)$$

Silicates calciques Silicates magnésiens

où r_T et r_0 représentent les taux de dissolution à la température T et une température de référence T_0 . Les énergies d'activation de l'augite et l'anorthite sont égales à 27500 cal/mol et 11500 cal/mol.

Par la suite, Dessert et al. (2003) proposent une relation entre le climat (la température moyenne annuelle T et le ruissellement c'est-à-dire l'écoulement superficiel R_f) et l'altération chimique spécifique des silicates (f_w) pour les bassins basaltiques :

$$f_w = R_f \times \exp(0,0553T) \quad (9)$$

Une relation entre altitude et altération chimique peut également révéler un effet de la température, bien que d'autres facteurs soient corrélés à l'altitude tels que le relief, le taux de précipitation, l'épaisseur du sol ou le type de couvert végétal. Une étude de la variabilité de l'altération chimique de bassins granitiques situés dans les Alpes Suisses (Drever and Zobrist, 1992) montre que l'altération chimique peut diminuer exponentiellement avec l'altitude. Cette diminution peut être attribuée à une diminution de la température de l'air mais aussi à une

diminution du temps de résidence de l'eau dans le sol causée par la diminution de l'épaisseur du sol.

Peters (1984) et Muhs et al. (2001) ont eux montré que les taux de dissolution des minéraux étaient fortement corrélés au taux de précipitations.

Cependant, l'altération chimique dépend aussi de facteurs autres que le climat, et l'ordre d'importance de ces facteurs est difficile à mettre en évidence. Ainsi, Bluth and Kump (1994) ont montré que des conditions climatiques optimales en milieu tropical ne menaient pas nécessairement aux plus forts taux d'altération chimique, certains facteurs comme le couvert végétal favorisant l'altération alors qu'une forte épaisseur de sol réduit la dissolution chimique. Egli et al. (2003) sont arrivés à des conclusions identiques dans les Vosges.

c) L'érosion physique

Les processus comme les phénomènes de gel/dégel (Peters, 1984 ; Huh and Edmond, 1999) ou l'effet de la topographie (Miller and Dunne, 1996) fracturent les roches et peuvent ainsi entraîner l'augmentation de la surface d'exposition des minéraux et leur dissolution, tandis qu'une épaisseur de sol mince peut diminuer le temps de contact entre l'eau et les roches et donc diminuer l'altération chimique (Gabet et al., 2006 ; Oliva et al., 2003).

De nombreuses études ont mis en évidence une corrélation positive entre le taux d'érosion et le taux d'altération chimique à l'échelle de petits ou de grands bassins versants, mais cette relation n'est pas toujours quantifiable (Garrels and Mackenzie, 1971 ; Reynolds and Johnson, 1972 ; Stallard and Edmond, 1983 ; Stallard, 1985 ; Paces, 1986 ; Drever and Zobrist, 1992 ; Edmond et al., 1996 ; Gaillardet et al., 1999 ; Dalai et al., 2002).

Quelques études ont pu cependant quantifier cette relation. Ainsi, Riebe et al. (2001, 2004) proposent une corrélation approximativement linéaire pour des bassins granitiques situés en Amérique, et Millot et al. (2002) à partir de l'étude de petits bassins granitiques situés dans le monde concluent que l'altération chimique et l'érosion physique sont liées par une relation de type loi puissance avec un exposant égal a 0.66 (**figure I.5**) :

$$Chem = 0,39(Phys)^{0,66} \quad (10)$$

Chem et *Phys* sont respectivement les taux d'altération chimique et d'érosion physique (en t/km²/an).

West et al. (2005) et Gabet (2007) estiment à l'aide de modèles mathématiques que l'altération chimique serait approximativement proportionnelle à la racine carrée de l'érosion physique ce qui est relativement proche de l'exposant 0.66 proposé par Millot et al. (2002).

La relation proposée par West et al. (2005) est la suivante :

$$\varpi_k = K \left(1 + \frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^\alpha \left(1 + \frac{\delta\Gamma}{\Gamma_0}\right)^\beta e^{\left[-\frac{E_a}{R}(1/T-1/T_0)\right]} + C \quad (11)$$

où ϖ_k représente le taux d'altération chimique des silicates, normalisé par rapport à la température ($T_0=11,1$ °C), à la différence ($\delta\varepsilon$) du taux d'érosion ($\varepsilon_0=412$ t/km²/an), et à la différence ($\delta\Gamma$) de précipitations ($\Gamma_0=1506$ mm/an), C est une constante (égale à $0,34\pm 0,6$ t/km²/an), E_a est l'énergie d'activation égale à 74 ± 29 t/km²/an, et K est égal à $2,28\pm 1,09$ t/km²/an. Les exposants α et β sont estimés à $0,42\pm 0,15$ t/km²/an et $0,80\pm 0,32$ t/km²/an respectivement.

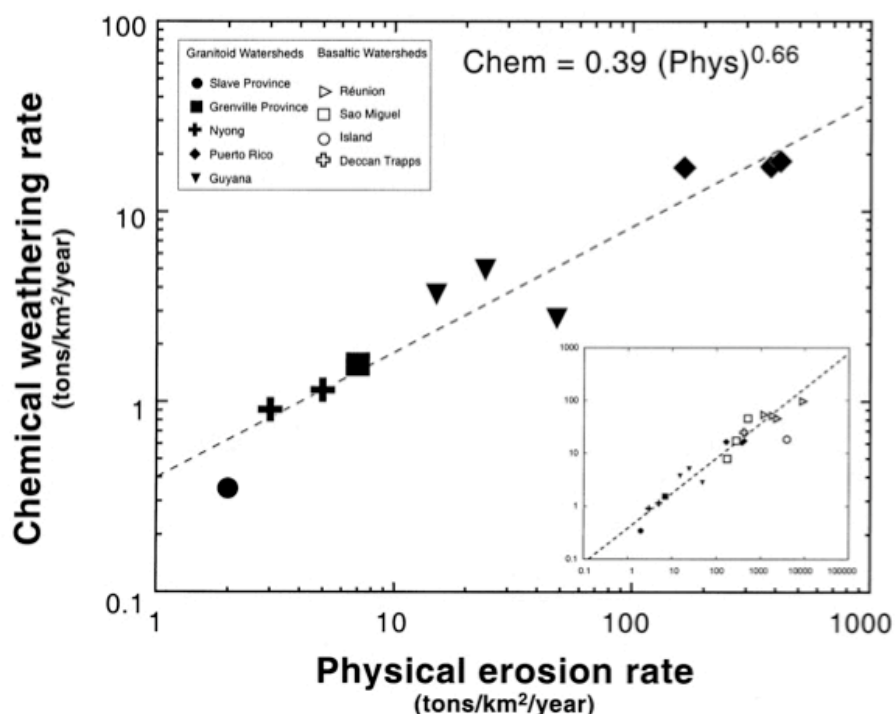


Figure I.5: Relation entre le taux d'altération chimique et l'érosion physique pour les bassins versants granitiques et basaltiques, d'après Millot et al., 2002.

d) Le couvert végétal et l'activité microbienne

Le rôle des plantes sur les taux d'altération à l'échelle du minéral, à l'échelle du bassin versant, ou à l'échelle continentale a été le sujet de nombreuses études depuis la fin des années 1950 (Lovering, 1959 ; Likens et al., 1977 ; Stallard, 1985 ; Velbel, 1985 ; Paces, 1986 ; Berner, 1992 ; Bluth and Kump, 1994 ; Cochran and Berner, 1992 ; Drever and Zobrist, 1992 ; Drever, 1994 ; Moulton and Berner, 1998 ; Lucas, 2001).

Ainsi, deux paramètres favorisent la dissolution des minéraux en modifiant les caractéristiques chimiques de la solution de sol : le type de végétation (Knoll and James, 1987 ; Cawley et al., 1969 ; Jackson and Keller, 1970 ; Drever and Zobrist, 1992 ; Hinsinger et al., 1993 ; Hinsinger and Gilkes, 1997) et la présence d'organismes vivants comme les bactéries ou les champignons (Likens et al., 1977 ; Robert and Berthelin, 1986 ; Schwartzman and Volk, 1989 ; Arocena et al., 2003).

Les plantes modifient les conditions d'altération en agissant principalement sur le pH et les concentrations des éléments dissous dans la solution de sol. Les racines modifient directement le pH en excréant des protons et des ions hydroxydes. Elles captent des cations basiques et relâchent des cations acides (Al^{3+} , Anderson, 1988) et des acides organiques (Smith, 1976 ; Tyler and Ström, 1995). Ces acides organiques peuvent également provenir des micro-organismes et agir comme catalyseurs de l'altération des roches silicatées (Drever, 1994 ; Viers et al., 1997 ; Oliva et al., 1999 ; Arocena et al., 2003 ; Millot et al., 2002, 2003 ; Zakharova et al., 2005 ; Egli et al., 2008). Ces acides fournissent des ions hydrogènes qui remplacent les cations à la surface des minéraux, augmentant ainsi l'altération de ces minéraux.

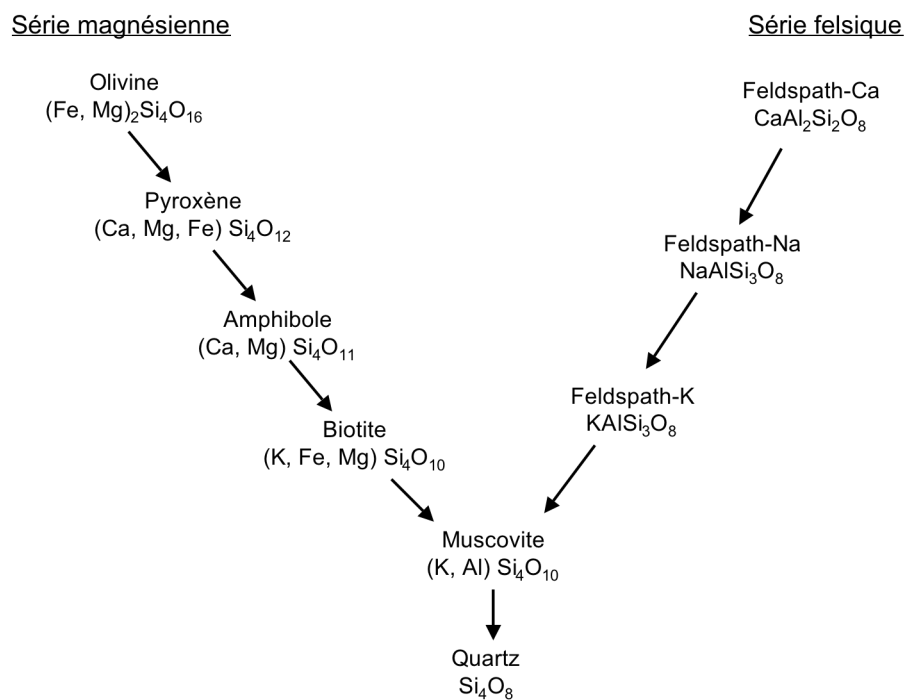
Par ailleurs, le taux d'altération chimique augmente dans le sol à cause de la respiration racinaire et de la dégradation de la matière organique (MO) qui produisent de forts niveaux de CO_2 dans le sol, et favorisent l'acidité. La dégradation de la MO se produit essentiellement au niveau de la zone racinaire, là où l'activité des micro-organismes est intensifiée par les composants organiques excrétés par les racines.

Par ailleurs, des études en environnements basaltiques (Cawley et al., 1969 ; Jackson and Keller, 1970 ; Moulton and Berner, 1998 ; Moulton et al., 2000) et granitiques (Drever and Zobrist, 1992 ; Millot et al., 2002) ont montré que le taux d'altération chimique pouvait être beaucoup plus fort sur les zones avec couvert végétal que sur sol nu, avec une

multiplication par 8 mise en évidence par exemple dans le sud des Alpes Suisses (Drever and Zobrist, 1992). En Islande, les flux de calcium et de magnésium exportés augmentent de 124 mol/ha/an et de 111 mol/ha/an respectivement, entre une zone à sol nu et une zone avec végétation (Moulton and Berner, 1998).

e) La lithologie

L'altération chimique dépend de la composition minéralogique des roches. Ce constat a pu être établi à partir d'observations empiriques de sols et à partir d'expériences menées en laboratoire sur les taux et les mécanismes de dissolution des minéraux (Goldich, 1938 ; Garrels and Mackenzie, 1971 ; Berner and Holdren, 1977, 1979 ; Stallard and Edmond, 1983 ; Berner et al., 1985 ; Peters, 1984 ; Meybeck, 1986 ; Drever, 1994). Un certain nombre de schémas sur l'ordre d'altérabilité des minéraux ont été proposés à partir de ces expériences. Parmi les schémas existants, on peut citer celui proposé par Goldich en 1938 :



Meybeck (1986, 1987) a lui établi un ordre d'altérabilité des principales roches : granites, sables, basaltes, shales (roches sédimentaires fissiles à grains fins), carbonates et évaporites (par ordre croissant d'altérabilité). Cet ordre d'altération a été retrouvé plus récemment par Bluth and Kump (1994), Edmond et al. (1996) et Gaillardet et al. (1999). Les minéraux carbonatés ont une plus grande réactivité que les roches silicatées grâce à une cinétique de dissolution très élevée (Calmels et al., 2006). Cette grande réactivité des carbonates entraîne un flux d'ions bicarbonates deux fois supérieur à celui produit par l'altération des silicates. Parmi les silicates, de récentes études (Dessert et al., 2001, 2003) ont montré que le taux d'altération chimique des basaltes est de 5 à 10 fois plus important que celui des granites. Par ailleurs, la consommation en CO₂ atmosphérique liée au flux d'altération des roches basaltiques peut représenter entre 31% et 48% de la consommation en CO₂ globale liée à l'altération chimique des silicates.

Cependant, Dunne (1978) via une étude de l'altération de divers bassins silicatés au Kenya propose que le débit ou l'activité biologique dans le sol ont plus d'impacts sur le taux d'altération que le type de lithologie .

L'épaisseur du sol est aussi un facteur de contrôle important de l'altération. En effet, le taux d'altération semble diminuer lorsque le sol devient plus profond (Stallard and Edmond 1981, 1983, Stallard, 1985 ; Stallard and Edmond, 1987 ; Bluth and Kump, 1994). Les processus issus de l'activité des plantes se produisent essentiellement dans la partie superficielle du sol, où l'activité biologique est intense et où la concentration des ligands organiques est importante. La mobilité des ligands organiques est assez faible dans les horizons de sol contenant des argiles et des oxydes, car les composés organiques sont facilement adsorbés à la surface des minéraux. En profondeur, les racines sont rares voir absentes, l'activité biologique est donc réduite, et la concentration des ligands organiques est faible.

L'épaisseur du sol peut enfin influencer le temps de résidence de l'eau, en contact avec les minéraux. Plusieurs études proposent qu'il existe une épaisseur de sol optimale pour l'altération chimique, sous laquelle le temps de résidence de l'eau est trop court, et au-dessus de laquelle le contact entre l'eau et la surface des minéraux est réduit (**figure I.6** ; Stallard, 1985 ; Gabet and Mudd, 2009).

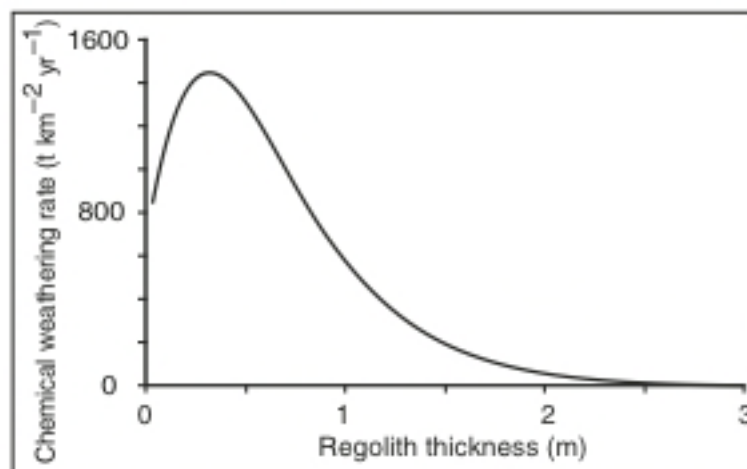


Figure I.6 : Représentation du taux d'altération chimique ($t/km^2/an$) en fonction de l'épaisseur de sol (m), d'après Gabet and Mudd (2009).

f) L'hydrologie

Le cycle hydrologique influence les taux d'altération chimique à travers le ruissellement superficiel et le drainage profond dans la colonne de sol (Dunne, 1978 ; Bluth and Kump, 1994 ; Amiotte-Suchet and Probst, 1993 ; Louvat and Allègre, 1997). Dunne (1978) propose ainsi une relation de type loi puissance (avec un exposant égal à 0.66) entre le taux d'altération chimique et le débit (Q) à partir d'une étude portant sur 43 bassins silicatés au Kenya (**figure I.7**).

Les flux d'eau, quant à eux, sont principalement affectés par le taux de précipitations atmosphériques, la température de l'air et le couvert végétal. En effet, les racines prélèvent l'eau dans les horizons de sol, ce qui réduit à la fois le drainage et le ruissellement de surface. Roelandt et al. (2010) ont montré par la modélisation du bassin versant de l'Orénoque qu'en l'absence de couvert végétal, les flux de cations liés à l'altération augmentaient de 80%, grâce à l'augmentation des flux d'eau dans les horizons de sol.

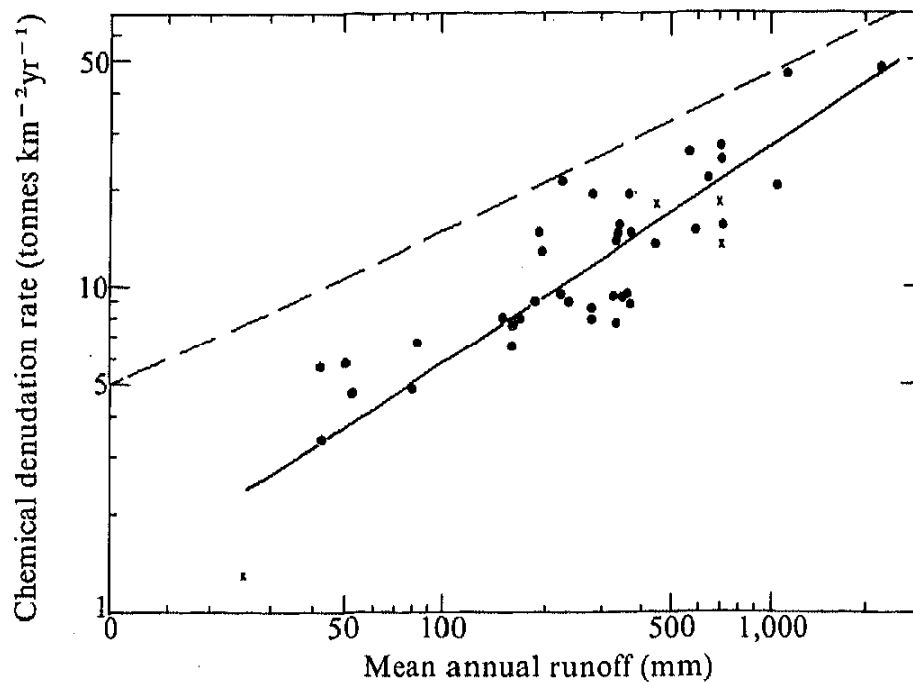


Figure I.7 : Relation entre le taux d'altération chimique ($t/km^2/an$) et le débit moyen annuel (mm) pour 43 bassins situés au Kenya, d'après Dunne (1978).

Le couvert végétal joue également un rôle important sur les pluies via l'interception d'une partie de celles-ci pouvant ensuite conduire à une évaporation directe.

Les changements d'occupation des sols et l'agriculture peuvent également modifier l'hydrologie et la composition chimique de la solution de sol, et donc avoir un impact plus important sur les flux d'altération chimique dans certaines régions que le climat ou la végétation (Raymond et al., 2008). L'épandage d'engrais azotés par exemple perturbe l'altération chimique, et peut conduire à une augmentation de 16% de la dissolution des minéraux carbonatés (Amiotte-Suchet and Probst, 1996), mais aussi à une diminution de la consommation en CO_2 atmosphérique (Perrin et al., 2008). En effet, les fertilisants azotés libèrent des protons dans les sols, lesquels peuvent substituer l'acide carbonique dans les réactions d'altération des carbonates.

Tableau 1 : Les caractéristiques (localisation, lithologie, type de données, nombre de sites étudiés, et la date de prélèvements des échantillons dans le cas d'études de terrain) des études citées.

Nom de la partie	Référence	Localisation	Lithologie	type de données	nombre de sites	date
Le climat	Brady and Caroll (1994)		silicates	expériences sur silicates (Augite et Anorthite)		
	Dessert et al. (2003)	Colombie, Hawaï, Islande, France, Cameroun, Argentine, La réunion, Sao Miguel, Inde	basaltes	compilation de compositions chimiques, données de paramètres climatiques et taux d'altération	12 sites	
	Drever and Zobrist (1992)	Suisse	granites	composition chimique de 17 échantillons d'eau, analyses d'échantillons de sol	2 sites	juin 1988/
	Egli et al. (2003)	Italie (Vosges)	silicates	caractéristiques chimiques et physiques de 5 sols	5 sites	
	Gaillardet et al. (1999)	monde	multiples	compilation de compositions chimiques d'échantillons d'eau, taux de consommation de CO ₂	60 rivières	
	Louvat and Allègre (1997)	Ile de la Réunion	basaltes	composition chimique de 66 échantillons d'eau, de 6 échantillons de matières en suspension, de 8 échantillons de sable, de 3 échantillons de basalte	6 sites	fev. 1995/jan. 1994 /août 1993/
	Meybeck (1986)	France	multiples	caractéristiques et géologie de 232 bassins versants sur 25 roches différentes, composition chimique de 362 échantillons d'eau	362 stations	av. 1977 1980:mars/juin/juil./sept./oct./dec./1981:jan./av./mai/juil./août/sept./1982:jan./fev./mars/av./mai/août/oct./dec./1983:jan./fev./mars/mai/juil./
	Muhs et al. (2001)	Etats-Unis (Mississippi river)		composition chimique et morphologique de 22 profils de sols	22 stations	
	Oliva et al. (2003)	monde	granites	compilation de compositions chimiques, données de précipitations, ruissellements, température	113 sites	
	West et al. (2005)	monde	granites	compilation de flux d'altération chimique	20 sites	
	White and Blum (1995)	monde	granites	compilation de compositions chimiques de 68 échantillons d'eau	12 pays	
				données climatologiques et physiques des sites		
	L'érosion physique	Bluth and Kump (1994)	Etats-Unis, Porto Rico, Islande	basaltes	compilation de compositions chimiques de 101 échantillons d'eau, de 6 échantillons de basalte, caractéristiques des bassins Hawaïens	
Dalai et al. (2002)		Himalaya (Yamuna river)	multiples	composition chimique de 81 échantillons d'eau, de 30 sédiments, de 3 échantillons de pluies, 2 échantillons de neige, de 1 échantillon de glace, taux d'altération, consommations en CO ₂	21 sites	oct. 1998/juin 1999/ /sept. 1999/
Edmond et al. (1996)		Colombie, Vénézuéla (Andes)	multiples	composition chimique et rapport isotopique en strontium de plus de 150 échantillons d'eau	8 sites	
Gabet (2007)				modèle mathématique pour l'altération chimique et l'érosion		
Gabet et al. (2006)				expériences de canaux jaugeurs avec pente, modèle		
Huh and Edmond (1999)		Sibérie	silicates	composition chimique, rapport isotopique en strontium et flux de CO ₂ de 63 échantillons d'eau	49 sites	juillet-août 1991-1997
Miller and Dunne (1996)				modélisation de l'impact de la topographie sur les fractures des roches		
Millot et al. (2002)		Canada	granites	composition de 28 échantillons d'eau	2 sites	juin 1999/août 1996/ sept. 1995/mai 1998/
Reynolds and Johnson (1972)		Etats-Unis	silicates	composition chimique de 51 échantillons d'eau, et des précipitations		août 1967/août 1968/août 1969 juillet-août 1970/fev. 1970
Riebe et al. (2004)		Amérique du nord/centrale, Nouvelle Zélande	granites	caractéristiques des sites, calcul des flux d'altération et d'érosion	42 sites	

suite du tableau 1

Nom de la partie	Référence	Localisation	Lithologie	type de données	nombre de sites	date
	Riebe et al. (2001)	Etats-Unis (Californie)	granites	calcul des taux d'altération de 22 bassins	6 sites	
	Stallard and Edmond (1983)	bassin Amazonien	multiples	échantillons de matières dissoutes, en suspension, sédiments	5 sites	juin-juillet 1976/mai-juin 1977/ nov-déc 1977
La végétation et l'activité microbienne	Andersson (1988)			compilation de données sur la toxicité de l'Al sur différentes plantes		
	Arocena et al. (2003)	Chine	granites	composition chimique semi-quantitative et caractéristiques de surface de 10 échantillons de roche	1 site	juin 2001/
	Berner (1992)	monde	silicates	reconstruction de l'altération (Précambrien, Paléozoïque)		
	Cawley et al. (1969)	Islande	basaltes	composition chimique de 94 échantillons d'eau	47 sites	
	Drever (1994)		silicates	compilation de pH, acide oxalique sur taux d'altération		
	Egli et al. (2008)	Suisse et Italie (Alpes)	silicates	caractéristiques physiques, chimiques et morphologiques de 20 profils de sol	8 sites	
	Hinsinger et al. (1993)		silicates	expériences sur échantillons de rhizosphère et phlogopite		
	Hinsinger and Gilkes (1997)			expériences sur roches phosphatées avec et sans plante (5 plantes testées)		
	Jackson and Keller (1970)	Hawaii	silicates	composition chimique de 21 échantillons de lichen, de 20 échantillons de roche	7 sites	été 1967
	Knoll and James (1987)			synthèse sur la dynamique des nutriments des forêts et l'altération des minéraux		
	Lovering (1959)	Guina, Hawaii (Kauai), Californie, Guatemala	basaltes/ granites	compilation de composition de 10 plantes, de 5 sols, 1 basalte, d'échantillons d'eau d'infiltration et de pluies, 6 granites	1 site	été 1995/été 1996/hiver 1997/ hiver 1998/mensuel en 1997
	Millot et al. (2003)	Canada	multiples	composition chimique et rapport isotopique en strontium de 105 échantillons d'eau, rapport isotopique de 24 échantillons de sédiments en suspension		août 1996/juin 1999
	Moulton and Berner (1998)	Islande	basaltes	composition chimique de pluies, 2 pluiolessivats, 5 échantillons d'eau		
	Moulton et al. (2000)	Islande	basaltes	composition chimique des basaltes, minéraux, sols, 5 échantillons d'eau, 2 échantillons de pluiolessivat	1 site	été 1995/été 1996/jan. 1997/ mars 1998/mensuel en 1997
	Oliva et al. (1999)	Cameroun (Nsimi-Zoetele)	granites	composition chimique d'échantillons d'eau, minéralogie de 5 échantillons de sol et 1 roche	16 sites	mensuel entre 1994 et 1997
	Schwartzman and Volk (1989)			calculs de taux d'altération en conditions abiotiques		
	Smith (1976)	Etats-Unis (New Hampshire)		composition organique et inorganique de racine provenant de 3 plantes	1 site	
	Tyler and Ström (1995)		silicates/ carbonates	composition en acides organiques de 10 plantes sur silicates, et 10 plantes sur carbonates		
	Velbel (1985)	Koweït	silicates	caractéristiques de 7 bassins, modèle pour calcul de taux d'altération (biotite, feldspath plagioclase, grenat almandine)		
	Viers et al. (1997)	Cameroun (Nsimi-Zoetele)	granites	composition chimique de 7 échantillons d'eau	2 sites	mai 1995/
	Zakharova et al. (2005)	Sibérie	silicates	composition chimique de 9 échantillons d'eau	9 sites	entre 1962 et 1990

suite du tableau 1

Nom de la partie	Référence	Localisation	Lithologie	type de données	nombre de sites	date
La lithologie	Berner and Holdren (1977)	Afrique du Sud, Etats-Unis (Illinois, Caroline du nord, Nouveau-México)	silicates	expériences sur feldspaths et plagioclase		
	Berner and Holdren (1979)	Afrique du Sud, Etats-Unis (Illinois, Caroline du nord, Nouveau-México)	silicates	expériences sur feldspaths		
	Gabet and Mudd (2009)			modélisation de la relation entre épaisseur de sol et altération physique et chimique		
	Goldich (1938)	Etats-Unis (Minnesota, Massachusetts, Dakota)	silicates	analyses chimiques de roches et minéraux, composition minéralogique de roches	4 sites	
	Meybeck (1987)	monde	multiples	compilation de compositions chimiques de 22 échantillons d'eau sur 16 roches, calculs de l'origine des produits d'altération de 10 roches et de leurs minéraux, proportions des cations libérés par les silicates, origine des ions bicarbonates dans les rivières		
	Stallard and Edmond (1981)	bassin amazonien (Brésil, Pérou, Colombie, Bolivie)		composition chimique de 33 échantillons de pluies et 2 échantillons de neige		mai et juin 1976/juin 1977/juillet 1977/nov. 1978
	Stallard and Edmond (1987)	bassin amazonien	silicates/carbonates	modèle géochimique contraint par données géologiques et thermodynamiques pour l'étude des processus d'altération		
	L'hydrologie	Amiotte-Suchet and Probst (1993)	bassin Garonne (France) Congo, bassin amazonien		modélisation de consommation en CO ₂ atmosphérique	
Amiotte-Suchet and Probst (1996)		bassin Garonne (France)	silicates/carbonates	estimation de la consommation en CO ₂ atmosphérique avec modèle MEGA	1 site	
Dunne (1978)		Kenya	silicates	composition chimique de 100 échantillons de roches, et 175 échantillons d'eau provenant de 43 bassins	70 stations	mensuel ou bimensuel sur 1 an
Perrin et al. (2008)		France	carbonates	composition chimique de 234 échantillons d'eau de surface provenant de 25 petits bassins	25 sites	mars 2002/fev.mars.mai.juil. 2004 mars.mai 2005
Raymond et al. (2008)		Etats-Unis (Mississippi river)	multiples	évolution du flux d'ions bicarbonates	1 zone	mensuel de 1902 à 1961 journalier de 1960 à 2000

CHAPITRE I-3 : CHANGEMENTS CLIMATIQUES/ANTHROPIQUES

Nous avons précédemment vu les relations entre l'altération chimique et de nombreux facteurs, pour le climat actuel. Cette partie sera centrée sur les variations de l'altération et de ces facteurs dans un contexte de changements climatiques.

a) Concentration en CO₂ atmosphérique

Les émissions de CO₂ dans l'atmosphère provenant de l'utilisation des combustibles fossiles (hydrocarbures, pétrole, charbon, gaz naturels) ont augmenté de façon exponentielle depuis environ 1750 (**figure I.8**). Ces émissions annuelles de CO₂ représentant un flux d'environ 6 Gt C/an sont très importantes par rapport aux flux nets de carbone échangé entre l'atmosphère et la biosphère et entre l'atmosphère et l'hydrosphère. Ces émissions sont la cause principale de l'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère.

De nombreuses mesures de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère, effectuées au cours du XX^e siècle ont mis en évidence une augmentation d'environ 6% entre 1900 et 1935 (Fraser et al., 1986 ; Callendar, 1938). Puis au cours des années 1980, des scientifiques ont développé des instruments permettant de mesurer la concentration en CO₂ dans des bulles d'air piégées dans la glace. Ces méthodes ont permis d'estimer une concentration en CO₂ durant l'ère pré-industrielle comprise entre 275 ppm et 285 ppm (Neftel et al., 1985 ; Raynaud and Barnola, 1985 ; Etheridge et al., 1996). Dans les années 2000, la concentration en CO₂ a atteint les 368 ppm, avec une augmentation moyenne d'environ 1 ppm par an entre 1958 et 2000. Cependant, ce taux d'augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère n'est pas stable. En effet, celui-ci a été estimé à 1,5 ppm par an sur les dernières décennies. L'augmentation du CO₂ entre 1700 et 2000 est d'environ 85 ppm, équivalente à une libération d'environ 175 Pg de carbone dans l'atmosphère, soit 30% du niveau pré-industriel.

Actuellement, la concentration en CO₂ atmosphérique est d'environ 387 ppm (mesurée en 2009) et l'on prévoit un doublement de cette concentration par rapport au niveau

pré-industriel d'ici la fin du siècle, soit environ 560 ppm dans l'atmosphère en 2100 (Watson et al., 1990 ; Friedlingstein et al., 2006 ; IPCC, 2007).

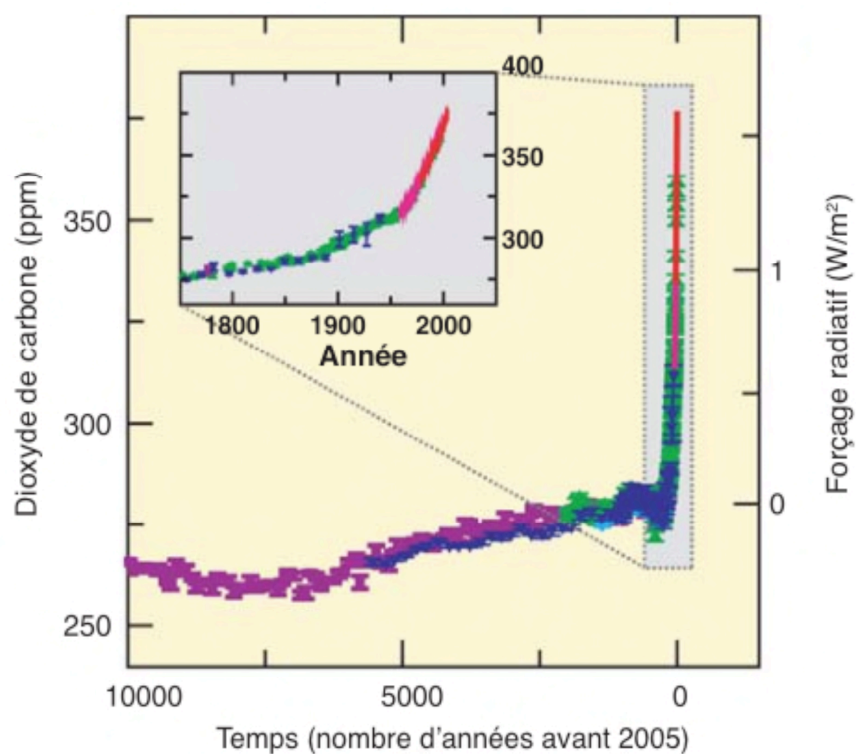


Figure I.8 : Concentration atmosphérique de CO₂ durant les 10 000 dernières années (grand graphique) et depuis 1750 (médaillon). Les mesures proviennent des carottes de glace (symboles de couleurs différentes correspondant aux diverses études) et d'échantillons atmosphériques (lignes rouges), modifié d'après IPCC (2007).

b) La température de surface

Le bilan énergétique du système climatique est étroitement lié aux variations du couvert végétal, du rayonnement solaire et des concentrations de gaz à effet de serre (H₂O, CO₂, CH₄, N₂O, O₃, etc) dans l'atmosphère, particulièrement sur les dernières décennies. En effet, l'accumulation de gaz à effet de serre dans l'atmosphère absorbe le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et provoque l'augmentation de la température de surface. Le réchauffement climatique était estimé à $0,6 \pm 0,2$ °C sur la période de 1901 à 2000, et à $0,74 \pm 0,18$ °C sur la période de 1906 à 2005. La poursuite des émissions de gaz à

effet de serre comme le CO₂ pourrait considérablement accentuer le réchauffement climatique d'ici la fin du XXI^e siècle. Il est prévu une augmentation de la température moyenne globale d'environ 0,1°C par décennie, cette estimation étant assez variable selon le scénario envisagé et les zones géographiques. D'après le rapport de l'IPCC (2007), les régions situées aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord représenteraient les zones les plus touchées par le réchauffement climatique avec une augmentation de la température d'environ 4°C pour la période 2090-2099 par rapport à la période 1980-1999 (**Figure I.9**).

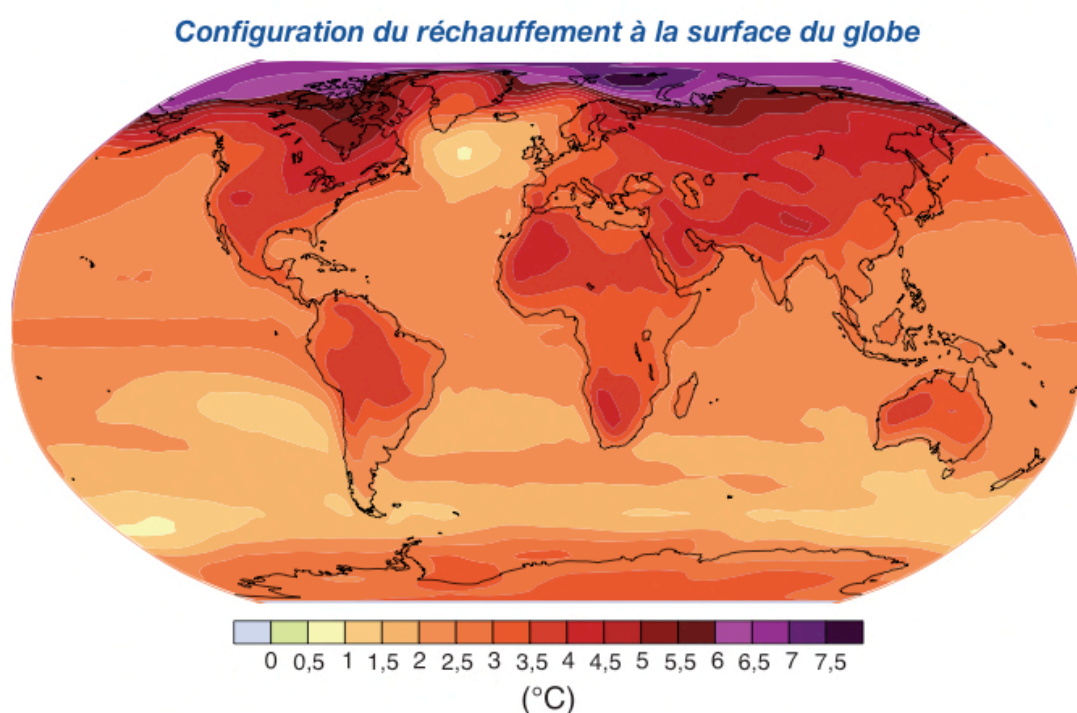


Figure I.9: Evolution projetée de la température en surface pour la fin du XXI^e siècle (2090-2099) par rapport à la période 1980-1999, selon les projections moyennes obtenues avec plusieurs modèles de la circulation générale couplés atmosphère-océan pour le scénario A1B du SRES, d'après IPCC (2007).

c) La biosphère

Des études basées sur la modélisation de la physiologie des végétaux ou sur l'expérimentation sous serres ont montré que sous une forte concentration en CO₂ atmosphérique, les plantes ont tendance à fermer partiellement leurs stomates afin de réduire leur transpiration, menant ainsi à une augmentation de la pression intercellulaire en CO₂ et finalement une plus grande efficacité de l'utilisation de l'eau dans le sol (Friend and Cox,

1995 ; Van de Geijn and Goudriaan, 1997 ; Hui et al., 2001 ; Woodward, 2002). Ainsi, sous une concentration en CO₂ atmosphérique doublée, la transpiration pourrait diminuer entre 6% (Leipprand and Gerten, 2006) et 25% (Friend and Cox, 1995). La conductance des stomates diminue de 25% à 40% selon les expériences et les espèces (Morison and Gifford, 1983 ; Field et al., 1995 ; Lee et al., 2001 ; Medlyn et al., 2001).

La croissance des végétaux et l'activité biologique dans le sol sont liées aux conditions climatiques, donc à la température, au dioxyde de carbone et à la quantité d'eau disponible. Une augmentation de la concentration en CO₂ entraîne une augmentation de la productivité (Kimball et al., 1993 ; DeLucia et al., 1999 ; Oren et al., 2001 ; Mickler, et al., 2002), de l'épaisseur des feuilles (Norby et al., 1999 ; Lin et al., 2001) ou de la reproduction (LaDeau and Clark, 2001). La réponse du couvert végétal au réchauffement climatique peut également dépendre du type d'écosystème et de la zone géographique. En effet, Zhao and Running (2010) ont montré que sur la période de 2000 à 2009 la productivité primaire avait globalement diminué dans l'hémisphère Sud et augmenté dans l'hémisphère Nord (**figure I.10**).

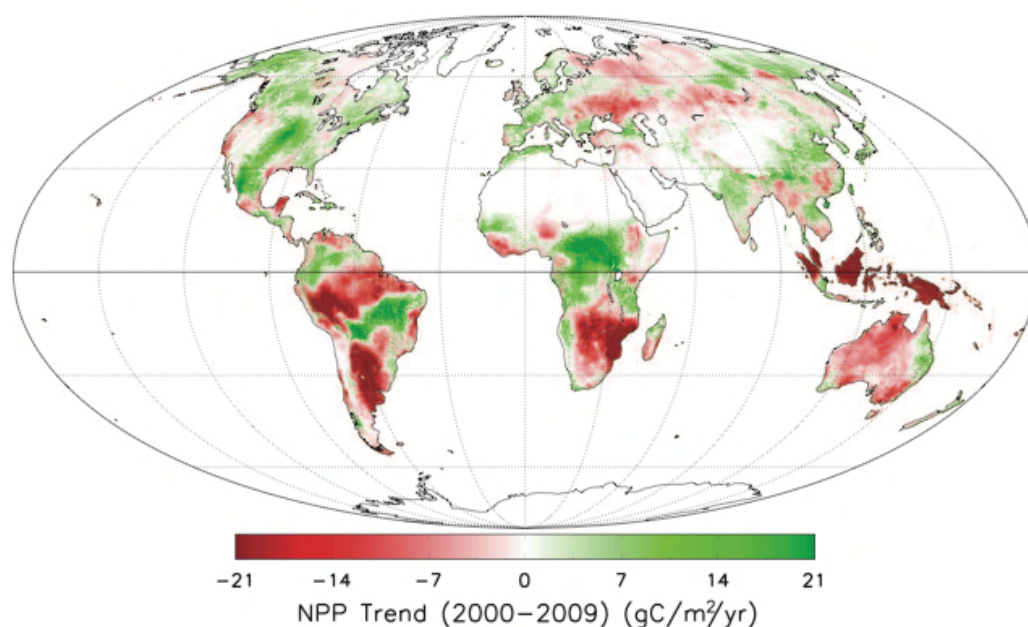


Figure I.10 : Représentation spatiale de l'évolution de la productivité primaire nette durant la période de 2000 à 2009, d'après Zhao and Running (2010).

Cependant, la réponse de la végétation à un réchauffement climatique reste très complexe et sujette au débat.

En effet, en moyennes et hautes latitudes, Angert et al. (2005) montrent qu'une augmentation de la température ne mène pas nécessairement à une accélération de la croissance des végétaux et donc à une augmentation de l'assimilation de CO₂. Une autre explication pourrait être basée sur l'augmentation de croissance au printemps compensée par une diminution de croissance en été, liée à une réduction de l'humidité en été.

Egli et al. (2008) proposent que sous des conditions de réchauffement climatique aux altitudes élevées, l'activité biologique peut s'intensifier provoquant alors une augmentation de la décomposition de la matière organique. Ceci mène à une diminution du stock de matière organique dans le sol. Les régions alpines étant caractérisées par une quantité de matière organique labile sensible au réchauffement climatique, le sol pourrait devenir une source de carbone et non un puits pendant une période transitoire.

d) Hydrologie

L'impact du réchauffement climatique sur le cycle hydrologique est complexe et difficile à quantifier car il est difficile de discriminer les effets anthropiques des effets naturels.

Des études ont pu montrer que l'augmentation du CO₂ atmosphérique et de la température avait intensifié le cycle hydrologique continental sur le dernier siècle (Probst and Tardy, 1989 ; Allen and Ingram, 2002 ; Raymond and Cole, 2003 ; Labat et al., 2004 ; Gedney et al., 2006 ; Huntington, 2006 ; Zhang et al., 2007 ; Raymond et al., 2008). Labat et al. (2004) proposent une augmentation du ruissellement global de 4% par degré d'augmentation de la température. Cette tendance est en accord avec les observations des précipitations qui augmentent également (Raymond and Cole, 2003 ; Zhang et al., 2007 ; Allan and Soden, 2008 ; Raymond et al., 2008). Cependant, il reste difficile de discriminer les effets anthropiques des effets naturels dans ces tendances.

L'évapotranspiration est un processus important qui intervient dans le cycle de l'eau et le cycle du carbone. L'évapotranspiration entraîne le retour direct d'environ 60% des précipitations annuelles vers l'atmosphère. L'évapotranspiration terrestre peut aussi affecter les précipitations (Oki and Kanae, 2006), et le flux de chaleur latente qui intervient dans le

contrôle des températures de surface, avec des implications importantes pour le climat régional comme l'intensité et la durée des vagues de chaleur (Seneviratne et al., 2006 ; Vautard et al., 2007). Deux études ont estimé que sous une concentration doublée en CO₂ atmosphérique, l'évapotranspiration diminue de 15% à 25% (Friend and Cox, 1995 ; Kruijt et al., 2008). Cependant, l'évolution de l'évapotranspiration reste aussi un sujet de débat. Jung et al. (2010) ont proposé une augmentation de l'évapotranspiration annuelle globale de 7,1 millimètres par an pour la période de 1982 à 1997 suivie d'une stabilisation entre 1998 et 2008, probablement causée par une diminution de l'humidité dans le sol. Cette diminution de l'humidité dans le sol n'a par contre pas été retrouvée par Leipprand and Gerten (2006), qui ont calculé une augmentation du ruissellement et de l'humidité du sol de 5% et 1%, respectivement, pour une augmentation de l'évapotranspiration moyenne globale de 7%.

e) L'altération

Les changements de l'altération chimique causés par le réchauffement climatique peuvent être identifiés par le suivi temporel de la quantité d'ions bicarbonates dans les rivières. Gislason et al. (2009) à partir de données chimiques de 8 bassins versants situés en Islande et Raymond et al. (2008) sur le Mississippi ont montré que le flux d'ions bicarbonates avait augmenté d'environ 40% sur les quarante dernières années (**figure I.11**). Cette augmentation a été attribuée à différents facteurs anthropiques, comme le changement d'occupation des terres, le système d'irrigation ou encore l'utilisation de fertilisants. Ces pratiques agricoles impactent la chimie et l'hydrologie du système.

Par ailleurs, les changements d'occupation des terres peuvent affecter la quantité de carbone stocké à la fois au sein de la végétation et au sein des sols, et donc affecter le flux de carbone échangé entre la biosphère et l'atmosphère. La quantité de carbone libérée dans l'atmosphère ou accumulée dans la biosphère dépend non seulement de l'amplitude et des types de changements d'occupation des terres, mais aussi des quantités de carbone incorporées dans les différents écosystèmes. Bien que certains changements d'occupation des terres aient pu conduire à une augmentation du carbone stocké dans les sols, le flux de carbone libéré sur la période de 1850 à 2000 est estimé à 156 Pg C (Houghton, 2003).

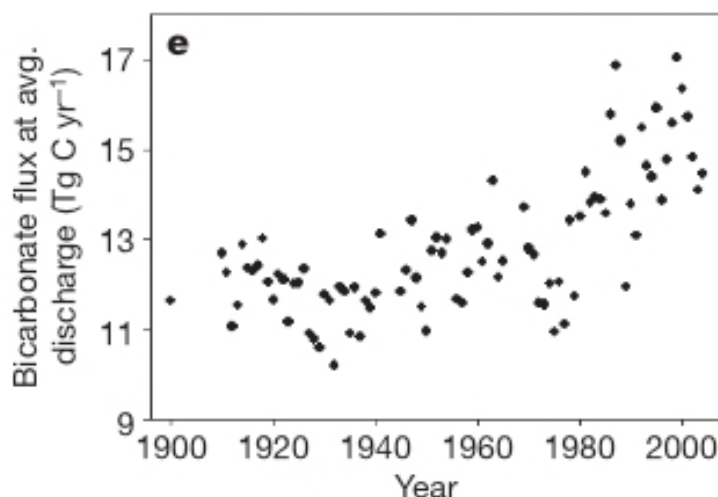
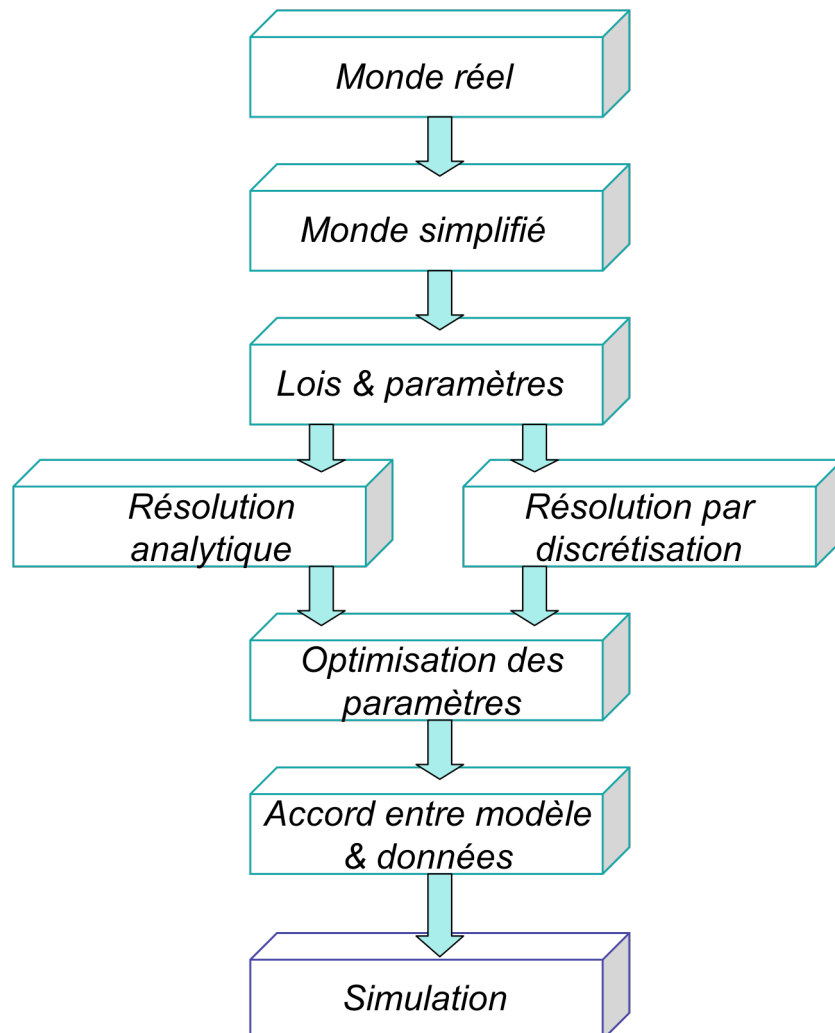


Figure I.11 : Evolution du flux d'ions bicarbonates sur le Mississippi sur la période de 1902 à 2005, d'après Raymond et al. (2008).

Les changements de précipitations, d'écoulement superficiel et de végétation (productivité et respiration) causés par le réchauffement climatique vont impacter l'altération chimique d'une façon non triviale.

L'utilisation de lois paramétriques relativement simples est en général insuffisante pour prédire le comportement de l'altération chimique en contexte de changements climatiques car ces lois ne prennent souvent en compte que la température et l'écoulement superficiel. Comme précédemment vu, les réactions d'altération chimique dépendent de bien plus de paramètres que la température et le ruissellement, tel que le couvert végétal ou l'épaisseur de sol. Par ailleurs, ces lois sont souvent établies en considérant le système à l'équilibre et ne sont donc pas aisément extrapolables au système actuel qui se trouve hors équilibre à cause des forçages anthropiques.

CHAPITRE II : DE LA MODELISATION A LA SIMULATION



CHAPITRE II-1 : LES MODELES ET LEUR ORIGINE

a) Origine de la modélisation numérique

La modélisation vise à prévoir l'évolution d'un système (physique, chimique, voire même sociologique) en fonction du temps et/ou de l'espace, ce système étant soumis à de multiples forçages extérieurs. Le système est lui-même inclus dans le milieu « naturel » qui par essence est de nature très complexe. Cette complexité se traduit à la fois dans les relations au sein même du système ou entre le système et l'extérieur, mais apparaît aussi dans la difficulté à caractériser complètement ce système.

Le processus de modélisation comporte ainsi plusieurs phases. La première phase consiste en une nécessaire et indispensable simplification du monde « réel » à la fois en termes de paramètres mais aussi en termes de relations. Une fois le monde « réel » simplifié la problématique se résume alors à exprimer des lois de comportement de ce système mais aussi à expliciter la nature des paramètres qui vont gouverner son évolution. Les lois proposées pourront alors être issues soit d'expériences (approche empirique), soit de la littérature, soit entièrement nouvelles (changements de paradigme, comme le passage de la mécanique newtonienne à la mécanique quantique). Une fois ces lois et paramètres établis, deux grandes approches peuvent être envisagées. Si le modèle est suffisamment « simple » en termes de géométrie et de lois de comportement, il peut être résolu de manière analytique (exemple de la diffusion de la chaleur dans une barre métallique). Cependant dans la plupart des cas, la géométrie complexe du système ou bien la non-linéarité des équations empêchent cette résolution analytique et dans ce cas, pendant longtemps les chercheurs et ingénieurs ont résolu le problème à l'aide de formules mathématiques approchées. La mise en place de calculateurs a permis en un temps record de palier à cette difficulté et de proposer aujourd'hui via la voie numérique des possibilités de résolution de systèmes physiques de plus en plus complexes. Intéressons nous maintenant aux différentes phases de cette modélisation.

La modélisation commence tout d'abord par une phase de discrétisation. Cette discrétisation à la fois du domaine et des équations consiste à passer d'un domaine continu à un domaine discret, étape directement reliée à la taille finie des calculateurs. La discrétisation

du domaine plus ou moins complexe conduit à la mise en place d'un maillage qui définit les points (ou les noeuds) où le système sera résolu. Le maillage peut être structuré ou non structuré, régulier ou non régulier. La discrétisation des équations est aussi une étape très importante car le choix de la méthode conditionne souvent le résultat final en terme notamment de vitesse de convergence. La phase de résolution comporte souvent deux parties : une partie purement numérique qui s'attachera à la résolution des équations mais aussi et c'est souvent le cas en science de la Terre, une partie optimisation qui s'attachera à l'estimation de paramètres du modèle. En effet, le modèle comportera souvent deux types de paramètres en proportions diverses : des paramètres mesurables et donc fixés par le milieu naturel, mais qui peuvent être entachés d'erreurs, et des paramètres non mesurables directement qui devront alors être estimés en faisant tendre les résultats du modèle vers des données observables. Cette phase s'achève lorsque les prédictions du modèle sont en accord avec les données et cet accord est en général quantifié à l'aide d'un critère ou d'une fonction objectif. Par exemple, l'un des critères les plus utilisés en terme de fonction objectif est l'erreur au sens des moindres carrés.

Une fois cette phase de calibration terminée, le modèle peut alors être validé en utilisant celui-ci dans des conditions légèrement différentes puis, le modèle peut être exporté c'est-à-dire utilisé dans un cadre différent du cadre initial afin de tester ses limites et son universalité. Ceci permettra alors de terminer la phase de modélisation en explicitant les conditions d'applicabilité du modèle. Rappelons ici que la modélisation est toujours un compromis entre la complexification d'un modèle et la quantité de données disponibles pour le contraindre.

La modélisation numérique est apparue en même temps que l'informatique, lors de la seconde Guerre Mondiale, pour modéliser le processus de détonation nucléaire pour le projet Manhattan (conception de la première bombe atomique en 1945 par les Etats-Unis, le Royaume-Uni, le Canada, et des chercheurs Européens). Quant à la première simulation numérique civile, elle est apparue en 1953, avec l'expérience de Fermi-Pasta-Ulam (étude de la répartition à long terme de l'énergie d'un système dynamique unidimensionnel de 64 masses couplées entre elles par des ressorts harmoniques ; Fermi et al., 1955).

Les simulations sont devenues au cours du temps de plus en plus complexes afin de pouvoir modéliser des systèmes naturels et de plus en plus courants dans un nombre important de domaines, comme en physique, chimie et biologie, en économie et en science sociale. En effet, ces simulations ont facilité l'avancement de la recherche pour des études qui

n'étaient pas réalisables soit par leur coût ou par leur difficulté, soit parce qu'elles étaient tout simplement impossibles (projections dans le futur).

b) Les modèles géochimiques

Les processus d'altération sont très complexes, c'est la raison pour laquelle des modèles géochimiques ont été développés pour comprendre et simuler les réactions se produisant entre des minéraux constituant une roche et une solution aqueuse lors d'un déséquilibre thermodynamique.

Les premières simulations en géochimie sont apparues dans les années 70 avec le calcul de la spéciation de solutions aqueuses et leur équilibre par rapport à un minéral, s'appuyant sur le travail théorique d'Helgeson (1968). Parmi ces premiers codes, on peut citer SOLMNEQ (Kharaka and Barnes, 1968), WATEQ (Truesdell and Jones, 1974; Plummer et al., 1976), EQUIL (Fritz, 1975), MINEQL (Westall et al., 1976), EQ3NR (Wolery and Walters, 1975; Wolery, 1979). Ces codes peuvent calculer la spéciation de la solution pour un nombre important d'espèces aqueuses, (162 espèces pour SOLMNEQ par exemple) en équilibre avec les minéraux présents. Les codes comme WATEQ permettent de calculer la distribution des espèces aqueuses et les indices de saturation des minéraux dans une eau naturelle à partir d'analyses chimiques effectuées sur un échantillon. Cependant, ces codes sont basés sur des lois purement thermodynamiques et donc ne considèrent pas les vitesses de réaction. De nouveaux modèles ont donc été développés dans lesquels le système eau/roche évoluait à travers une succession d'états d'équilibre. Parmi ces modèles, on peut citer PATH1 (Helgeson et al., 1969, 1970), DISSOL (Fritz, 1975, 1981), PHREEQE (Pakhurst et al., 1980), EQ3/6 (Wolery, 1983), SOLMINEQ88 (Perkins et al., 1990), THERMAL (Fritz, 1981), et PHRQINPT (Fleming and Plummer, 1983). Ces modèles calculent l'évolution d'un système en faisant varier progressivement une des contraintes du système comme la dissolution irréversible des réactifs (PATH1, DISSOL, PHREEQE, EQ3/6, SOLMINEQ88), ou encore la température (THERMAL, PHRQINPT).

Par la suite, de nouveaux modèles sont apparus tenant compte à la fois de lois thermodynamiques et cinétiques, comme EQ6 (Helgeson and Murphy, 1983; Wolery et al., 1990), PHREEQC et KINDIS (Madé et al., 1994). Le principal intérêt de ces modèles par

rapport aux modèles thermodynamiques est le suivi de l'évolution géochimique du système eau/roche en fonction de la progression des réactions. Les modèles comme KINDIS sont utilisés principalement pour étudier les effets de pluies acides sur l'altération superficielle, ou simuler la prise en compte de réactions diagénétiques dans les bassins sédimentaires pour l'exploitation des réservoirs ou l'enfouissement de déchets radioactifs.

Cependant, le transport des éléments dans l'eau, représentant un des facteurs principaux de l'évolution des concentrations dans le temps, n'est pas souvent pris en compte dans ces modèles. C'est ce qui a conduit au développement de modèles géochimiques couplés avec des modèles de transport, comme KIRMAT (Gérard et al., 1996) créé à partir de KINDIS, LEACHM (Hutson and Wagenet, 1992), ou encore HYDRO-GEOCHEM (Yeh and Tripathi, 1991). Ces modèles sont utilisés principalement pour étudier les effets de polluants sur l'environnement pour la réhabilitation de certains sites pollués.

Un des premiers modèles conçus pour étudier les processus d'altération à l'échelle d'un bassin versant est SAFE (Sverdrup and Warfvinge, 1995), version dynamique de PROFILE (Warfvinge and Sverdrup, 1992; Sverdrup and Waefvinge, 1993). SAFE calcule la composition chimique des solutions de sol au cours du temps. Ces modèles ont été développés dans le but d'explorer l'impact des dépôts acides sur les sols et les eaux souterraines.

WITCH (Weathering at The Catchment Scale) est un modèle numérique dont la philosophie est proche des modèles précédents (PROFILE et SAFE), et qui permet d'étudier le cycle des éléments dans le profil d'altération. Sa description sera détaillée dans le CHAPITRE II-4.

c) Les modèles biosphériques

Les modèles biosphériques permettent d'étudier la distribution du couvert végétal, basés sur les caractéristiques structurales et physiologiques de différents types de végétation.

Parmi ces modèles biosphériques, on peut citer CARAIB (CARbon Assimilation In the Biosphere). Ce modèle permet de représenter la dynamique de la biosphère continentale, de calculer les flux de carbone entre l'atmosphère et la végétation, ainsi que de suivre l'évolution des différents pôles de carbone (Warnant et al., 1994; Nemry et al., 1996; Warnant, 1999). Ce modèle a souvent été forcé avec des modèles de circulation générale (GCM) afin d'estimer la

contribution des différents types de végétation sur les variations saisonnières du CO₂ (François et al., 1996), de reconstruire la distribution de la biosphère durant le miocène (François et al., 2006) et l'éocène (Utescher and Mosbrugger, 2007), et de pouvoir comparer la dynamique de la végétation avec l'évolution du climat (François et al., 1998; Favre et al., 2007; Utescher et al., 2007).

Il existe également le modèle Lund-Postdam-Jena (LPJ), un modèle dynamique de biogéographie-biogéochimie qui combine des représentations mécanistiques de la dynamique de la végétation terrestre incluant la description des échanges d'eau et de carbone entre le sol et l'atmosphère. Ce modèle provient d'une famille de modèle appelée BIOME (Prentice et al., 1992 ; Haxeltine and Prentice, 1996 ; Haxeltine et al., 1996 ; Kaplan, 2001). Sa description sera détaillée dans le CHAPITRE II-3.

Un autre modèle plus complexe que les deux premiers est le modèle ORCHIDEE (ORganizing Carbon and Hydrology in Dynamic Ecosystems), qui représente les processus de surface de la biosphère continentale et qui inclut des processus biophysiques, biogéochimiques et écologiques. Ce modèle peut être utilisé pour étudier les réactions entre le climat et le changement de couvert végétal. Il a été élaboré à partir de trois modèles pré-existants (Krinner et al., 2005):

- SECHIBA (Schématisation des Echanges Hydriques à l'Interface Biosphère-Atmosphère) pour décrire les échanges d'eau et d'énergie entre la surface et l'atmosphère (Ducoudré et al., 1993; de Rosnay and Polcher, 1998; de Rosnay et al., 2002),
- LPJ pour décrire la compétition entre les plantes, l'établissement et la mortalité des plantes, ou les limites bioclimatiques des plantes (Sitch et al., 2003),
- STOMATE (Saclay Toulouse Orsay Model for the Analysis of Terrestrial Ecosystems) qui simule la photosynthèse, la décomposition de la litière, ou la dynamique du carbone dans le sol, et qui fait le lien entre les processus de SECHIBA et LPJ (Ducoudré et al., 1993; Viovy, 1996).

CHAPITRE II-2 : LE MODELE B-WITCH

a) Description du modèle

Le principe du modèle B-WITCH est d'utiliser un modèle de végétation dynamique globale LPJ (décrit ci-dessous) pour estimer les flux d'eau et les flux d'éléments pris et libérés dans le profil d'altération (**Figure II.1**). Ces flux sont ensuite transférés dans un modèle numérique d'altération chimique des horizons de sol (WITCH) qui calcule les taux de précipitation et de dissolution des minéraux dans le profil.

Le profil d'altération est divisé en trois horizons de sol : une couche superficielle de 50 centimètres d'épaisseur, une couche intermédiaire de 1 mètre d'épaisseur et une couche profonde d'épaisseur variable selon l'étude. La composition minéralogique de ces trois horizons de sol est définie à partir de la bibliographie. L'épaisseur de l'horizon superficiel et intermédiaire est fixée en accord avec la géométrie du modèle LPJ.

Le modèle LPJ utilise des données climatiques moyennes sur la période de 1901 à 2002 (New et al., 2000 ; Mitchell and Jones, 2005) pour estimer les échanges d'eau entre les interfaces atmosphère-végétation-sol, et établir et stabiliser un couvert végétal à l'aide de ces données. Ensuite, le modèle WITCH utilise le ruissellement superficiel, le drainage et les contenus en eau moyens annuels dans les différents horizons de sol calculés par le modèle LPJ sur les 20 dernières années de la période de 1901 à 2002. La simulation est effectuée jusqu'à l'état stationnaire (20 ans de simulation numérique), c'est-à-dire lorsque la composition chimique de la solution du sol arrive à l'équilibre dans les trois horizons.

Le contenu en acides organiques total est calculé à partir du contenu en carbone organique dissous (COD) prescrit. Ce contenu en COD est relié à une concentration en acide organique RCOOH via une loi paramétrique, et la constante de dissociation (K_{oliv} ; Alveteg and Sverdrup, 2001) de cet acide dépend de la température et du pH :



$$K_{oliv} = 10^{-0,96-0,9pH+0,039pH^2} \quad (13)$$

où R représente le groupe fonctionnel de l'acide organique.

B-WITCH n'inclut pas d'équation de budget pour le carbone dans les horizons de sols. La spéciation des espèces carbonées dans chaque horizon en fonction de la pression partielle en CO₂ dans les horizons de sol, laquelle est calculée à partir de la productivité primaire nette (PPN) donnée par le modèle LPJ (décrit au-dessus). Nous faisons donc implicitement l'hypothèse que l'altération chimique n'a que peu d'effet sur le niveau de CO₂, face aux processus biologiques de respiration des sols et respiration racinaire qui le contrôle au premier ordre.

La diffusion $D_{CO_2}^s$ du CO₂ est calculée en fonction de la température (en Kelvin), de la porosité (base de données ISRIC) et de la tortuosité du sol (fixée à 0,45):

$$D_{CO_2}^s = 0,139 \times \left[\frac{T(C)}{273,15} \right]^2 \times \phi \times \tau \quad (14)$$

0,139 cm²/s est la diffusivité du CO₂ dans l'air. La pression maximale en CO₂ (PCO_2^{\max} en ppmv, partie par million en volume) atteinte sous la zone racinaire est calculée de la façon suivante (Van Bavel, 1952):

$$PCO_2^{\max} = PCO_2^{atm} + \frac{5,7 \times 10^{-7} \times CO_2^{pr} \times root_{depth}^2}{2 \times \Phi \times D_{CO_2}^s} \quad (15)$$

Où PCO_2^{atm} est la pression atmosphérique en ppmv, $root_{depth}$ est la profondeur racinaire (en mètre, calculée par le modèle LPJ) et CO_2^{pr} représente la production de CO₂ dans la zone racinaire (g C/m²/an).

Les échanges de carbone et d'éléments chimiques entre la végétation et le sol sont calculés à partir de la PPN en carbone déterminée par LPJ et à partir de rapports élément/carbone établis par Redfield (dans Drever, 1997) : Ca²⁺/C=0,005 ; Mg²⁺/C=0,00125 ; K⁺/C=0,0025 ; SO₄²⁻/C=0,00125 ; ΣP/C=0,00125 ; ΣAl/C=0,00125.

L'incorporation des éléments chimiques par les plantes peut se produire jusqu'à 1,5 mètres de profondeur, mais la libération ne s'effectue que dans l'horizon superficiel du sol (inférieur à 0,5 mètre de profondeur).

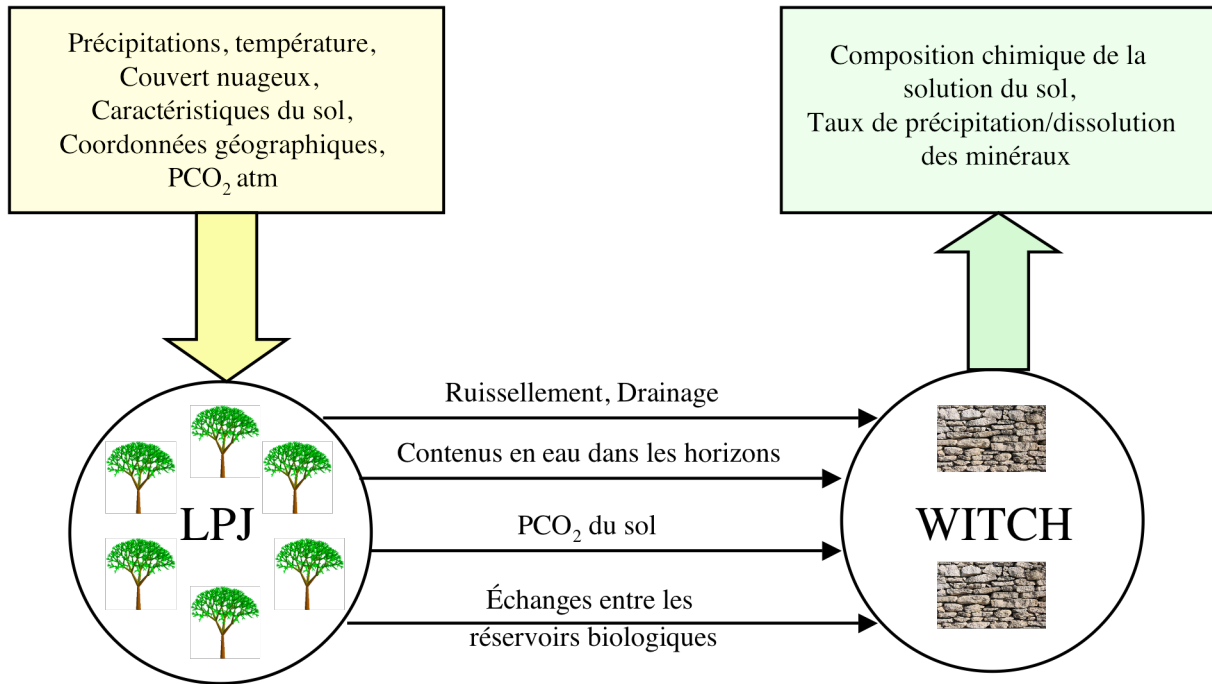


Figure II.1 : Représentation schématique du couplage entre les modèles WITCH et LPJ : B-WITCH

b) Les bases de données utilisées

Le modèle B-WITCH nécessite un certain nombre d'informations provenant de différentes bases de données. Les données climatiques sont extraites de la base de données du CRU-TS (version 2.1) avec une résolution spatiale de 0,5° de longitude par 0,5° de latitude (New et al., 2000 ; Mitchell and Jones, 2005). Ces données incluent la température mensuelle de l'air, les précipitations, le couvert nuageux et la quantité de jours de pluie sur la période allant de 1901 à 2002 (**figure II.2**). Les caractéristiques du sol comme la texture (abondance en % de la fraction argileuse, limoneuse et sableuse), la densité (kg/m³), la fraction grossière (%) et la porosité proviennent de la base de données mondiale ISRIC-WISE (**figure II.3**, The

International Soil Reference and Information Centre-World Inventory of Soil Emission Potentials, Batjes, 2005). La lithologie qui permet de fixer la minéralogie de la couche profonde provient de la base mondiale de lithologie, de résolution de 1° de longitude par 1° de latitude (**figure II.4**, Amiotte-Suchet et al., 2003).

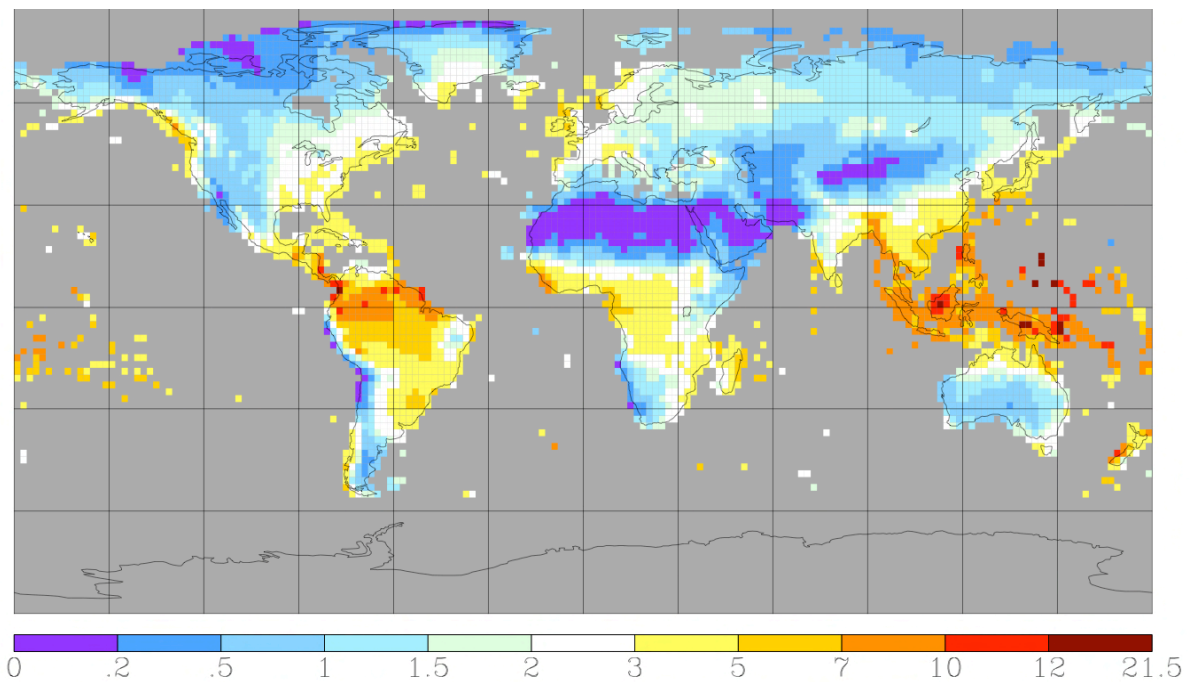


Figure II.2: Représentation du taux de précipitations moyen journalier (mm/jour) pour l'année 2000 (résolution 2° x 2°), d'après la base de données du CRU-TS (version 2.0).

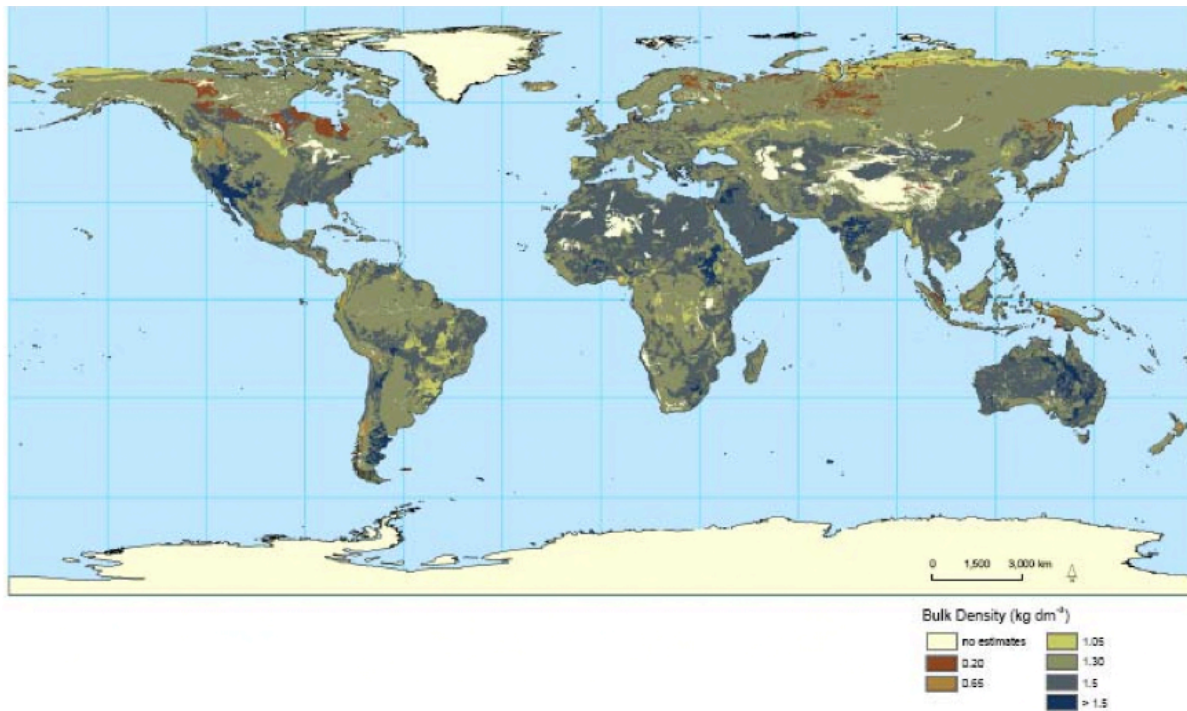


Figure II.3 : Représentation de la densité du sol (kg/dm^3), d'après la base de données mondiale ISRIC-WISE (Zulian et al., 2010).

La base de données HWSD (Harmonized World Soil Database, Food and Agriculture Organization, 2008) permet de définir le type de sol. La composition minéralogique des couches de sol superficiel et intermédiaire est établie grâce au type de sol et à ses caractéristiques, à partir de la composition minéralogique de la roche mère, ainsi qu'à partir de précédentes études dans lesquelles des minéralogies ont été déterminées. HWSD est une compilation de quatre bases de données: la base de données Européenne des sols (version 2.0, ESB, 2004), une carte des sols de Chine (Shi et al., 2004), la base de données SOTWISE, et une carte mondiale des sols (FAO, 1975, 1995).

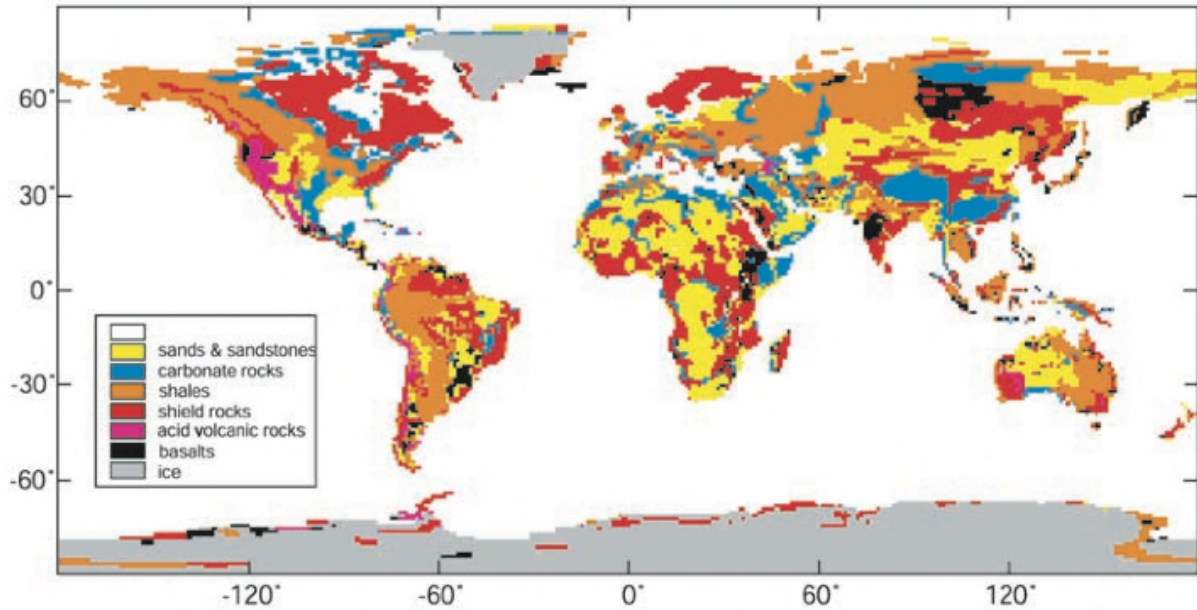


Figure II.4 : Représentation des différents types de lithologie (résolution de $1^\circ \times 1^\circ$), d'après Amiotte-Suchet et al. (2003).

c) Application du modèle

Le modèle B-WITCH a été appliqué au bassin de l'Orénoque ($836\,000\text{ km}^2$), situé en Amérique du Sud. Malgré l'hétérogénéité du bassin (lithologie, minéralogie, et couvert végétal), le modèle a été capable de reproduire le flux moyen annuel des principaux cations sur le bassin. Un résultat important de cette étude a été de montrer l'impact du couvert végétal sur les processus d'altération. En considérant le bassin recouvert de sols nus (sans couvert végétal), les flux de cations liés à l'altération ainsi que la consommation en CO_2 ont augmenté de 80%. Ces augmentations se sont produites malgré la diminution du carbone organique dissous et du contenu en acides organiques du sol, ainsi que la diminution de la pression partielle en CO_2 du sol. Les processus d'altération sont favorisés par la diminution de l'évapotranspiration et donc l'augmentation des flux d'eau dans les horizons de sol (drainage et ruissellement), quand le couvert végétal disparaît (Roelandt et al., 2010).

CHAPITRE II-3 : LE MODELE LPJ-DGVM : Lund-Postdam- Jena Dynamic Global Vegetation Model

LPJ est un modèle dynamique de biogéographie-biogéochimie qui combine des représentations mécanistiques de la dynamique de la végétation terrestre avec des échanges d'eau et de carbone entre le sol et l'atmosphère (Sitch et al., 2003). LPJ prend en compte la structure de la végétation, la dynamique, la compétition entre les différents types fonctionnels de plantes (PFTs), et la biogéochimie du sol. Ce modèle provient d'une famille de modèle appelée BIOME (Prentice et al., 1992 ; Haxeltine and Prentice, 1996 ; Haxeltine et al., 1996 ; Kaplan, 2001) dans lequel on a introduit des limites bioclimatiques.

a) Structure et physiologie de la végétation

Dans ce modèle, la végétation est définie en terme de fraction de couvert répartie entre différents types fonctionnels de plantes (PFTs). Ces PFTs prennent en compte la variété structurale et fonctionnelle des plantes. Dans le modèle, 10 types fonctionnels de plantes sont définis, huit forêts et deux herbacées. Chaque forêt se voit attribuer un type de feuillage, persistant ('evergreen') ou caduque ('raingreen' ou 'summergreen'). Sous des conditions limitées en température ou en eau, la phénologie du PFT va être 'summergreen' ou 'raingreen' respectivement. Pour les 'summergreen', le débourrement (apparition des bourgeons) se produit lorsque la température journalière dépasse une température de base (5°C), et la sénescence des feuilles apparaît lorsque la température journalière est inférieure à la température de base. Le feuillage maximal pour les 'raingreen' est maintenu tant que le facteur de stress hydrique reste au-dessus de 0,35. En dessous de cette valeur, la sénescence des feuilles se produit. Dans le modèle, le facteur de stress hydrique est défini comme le rapport entre la quantité d'eau que la plante et le sol peuvent renvoyer vers l'atmosphère et la quantité d'eau que l'atmosphère peut absorber. Les différents types fonctionnels de plantes représentés dans le modèle sont les suivants :

- Forêt tropicale à feuilles persistantes (tropical broad-leaved evergreen),
- Forêt tropicale à feuilles caduques (tropical broad-leaved raingreen),

- Forêt tempérée à aiguilles persistantes (temperate needle-leaved evergreen),
- Forêt tempérée à feuilles persistantes (temperate broad-leaved evergreen),
- Forêt tempérée à feuilles caduques (temperate broad-leaved summergreen),
- Forêt boréale à aiguilles persistantes (boreal needle-leaved evergreen),
- Forêt boréale à aiguilles caduques (boreal needle-leaved summergreen),
- Forêt boréale à feuilles caduques (boreal broad-leaved summergreen),
- Herbe tempérée (temperate herbaceous),
- Herbe tropicale (tropical herbaceous).

Chacun de ces PFTs possède des attributs physiologiques et structurels (**tableau 2**), ainsi que des limites bioclimatiques (**tableau 3**) qui déterminent s'il peut survivre ou non sous des conditions climatiques données.

La photosynthèse est déterminée à partir du rayonnement absorbé par les plantes, de la température, de la concentration en CO₂ atmosphérique, de la longueur des jours et de la conductance de la canopée. Elle dépend donc directement des caractéristiques des PFTs mis en place, comme le mécanisme de fixation du carbone (voie en C3 ou C4). La compétition entre les différents PFTs pour les ressources en eau est contrôlée principalement par les racines (fraction racinaire dans les couches, **tableau 3**). La photosynthèse et le bilan d'eau permettent de déterminer la production primaire brute (PPG, **figure II.5**).

Après avoir soustrait la respiration liée au maintien, à la croissance et à la reproduction des PFTs à la PPG, la production restante est répartie entre les différents compartiments de carbone (au niveau des feuilles, des racines et de l'aubier, partie de l'arbre sous l'écorce). La chute et le renouvellement des tissus produisent de la matière morte. Cette matière morte peut également provenir de la mortalité des PFTs calculée à la fin de chaque année de simulation. La mortalité des PFTs peut-être provoquée par un stress de chaleur, une croissance moins efficace, ou par des limites bioclimatiques dépassées. Le carbone issu des feuilles et des racines mortes de ces PFTs intègre la litière. La décomposition de la litière et de la matière organique du sol dépend de la température et de l'eau contenue dans le sol. La somme des termes de décomposition de la litière et du sol correspond à la respiration hétérotrophe.

Les différentes étapes de calcul dans le modèle LPJ sont représentées dans la **Figure II.5**.

Tableau 2 : attributs physiologiques et structurels des PFTs : z_1 et z_2 représentent la fraction des racines présentes dans l'horizon superficiel et dans l'horizon profond, respectivement ; g_{\min} est la conductance minimale de la canopée (mm/s) ; a_{feuille} est la longévité des feuilles (an) ; f_{feuille} , f_{aubier} et f_{racines} sont les temps de renouvellements des feuilles, de l'aubier et des racines (an^{-1}) (d'après Sitch et al., 2003).

type fonctionnel de plante (PFT)	z_1	z_2	g_{\min}	a_{feuille}	f_{feuille}	f_{aubier}	f_{racines}
Forêt tropicale à feuilles persistantes	0,85	0,15	0,5	2	0,5	0,05	0,5
Forêt tropicale à feuilles caduques	0,7	0,3	0,5	0,5	1	0,05	1
Forêt tempérée à aiguilles persistantes	0,7	0,3	0,3	2	0,5	0,05	0,5
Forêt tempérée à feuilles persistantes	0,7	0,3	0,5	1	1	0,05	1
Forêt tempérée à feuilles caduques	0,8	0,2	0,5	0,5	1	0,05	1
Forêt boréale à aiguilles persistantes	0,9	0,1	0,3	2	0,5	0,05	0,5
Forêt boréale à aiguilles caduques	0,9	0,1	0,5	0,5	1	0,05	1
Forêt boréale à feuilles caduques	0,9	0,1	0,3	0,5	1	0,05	1
Herbe tempérée	0,9	0,1	0,5	1	1	-	0,5
Herbe tropicale	0,9	0,1	0,5	1	1	-	0,5

Tableau 3: limites bioclimatiques des PFTs : $T_{c,\min}$ est la température minimale du mois le plus froid pour que la PFT survive ($^{\circ}\text{C}$) ; $T_{c,\max}$ est la température maximale du mois le plus froid pour que la PFT s'établisse ($^{\circ}\text{C}$) ; GDD_{\min} est le degré-jour de croissance minimal pour que la PFT s'établisse ($^{\circ}\text{C}$) avec une température de base de 5°C ; $T_{w,\max}$ est la température maximale du mois le plus chaud pour que la PFT survive ($^{\circ}\text{C}$) (d'après Sitch et al., 2003).

type fonctionnel de plante (PFT)	$T_{c,\min}$	$T_{c,\max}$	GDD_{\min}	$T_{w,\max}$
Forêt tropicale à feuilles persistantes	15,5	-	-	-
Forêt tropicale à feuilles caduques	15,5	-	-	-
Forêt tempérée à aiguilles persistantes	-2	22	900	-
Forêt tempérée à feuilles persistantes	3	18,8	1200	-
Forêt tempérée à feuilles caduques	-17	15,5	1200	-
Forêt boréale à aiguilles persistantes	-32,5	-2	600	23
Forêt boréale à aiguilles caduques	-	-2	350	23
Forêt boréale à feuilles caduques	-	-2	350	23
Herbe tempérée	-	15,5	-	-
Herbe tropicale	15,5	-	-	-

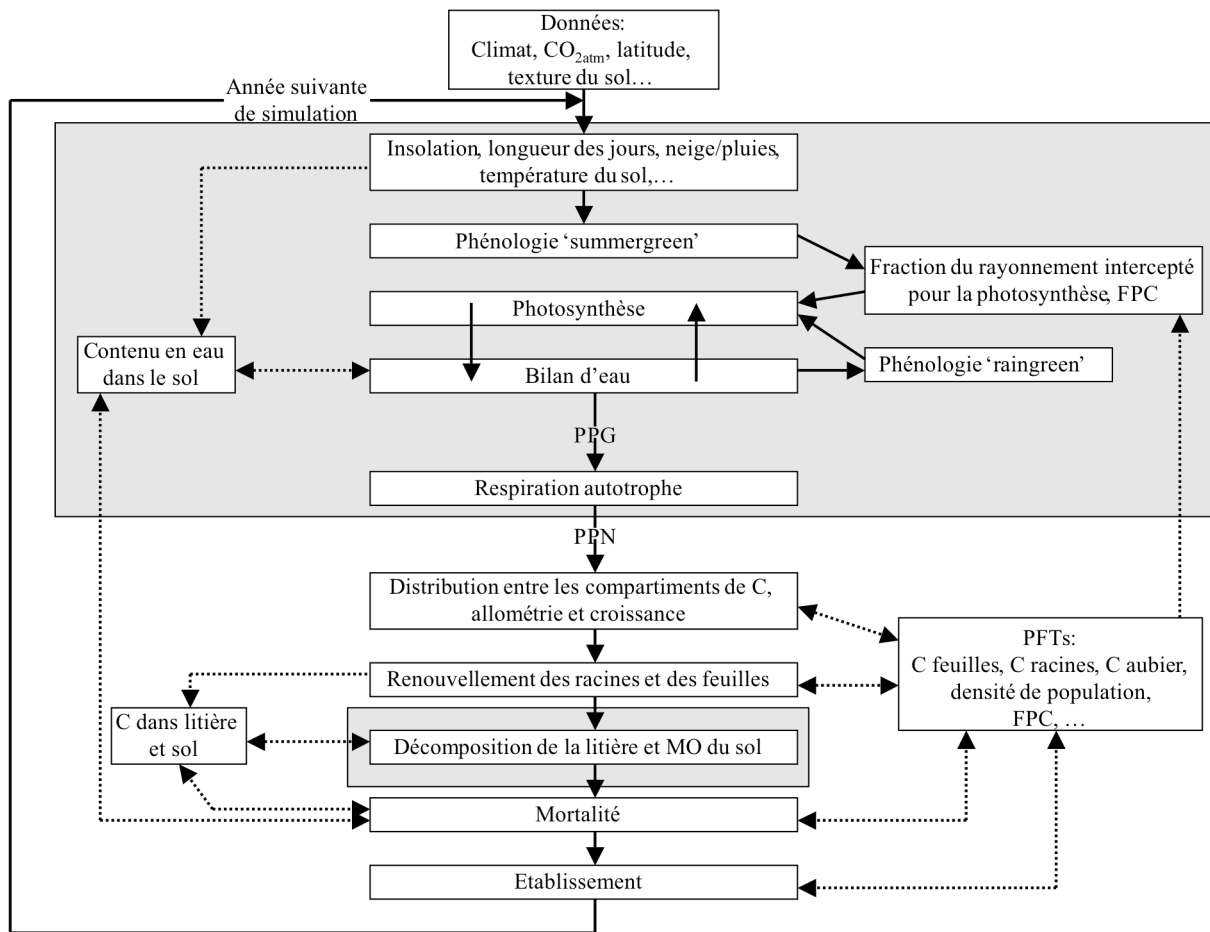


Figure II.5: Représentation de l'ordre dans lequel les différents modules sont appelés dans LPJ (lignes noires). Les lignes en pointillés représentent les échanges d'informations entre la végétation et les variables du sol. Les modules sur fond gris sont appelés à un pas de temps journalier ou mensuel, les autres sont appelés en annuel (schéma d'après Sitch et al., 2003) (MO: matière organique; FPC: fraction de la cellule recouverte par chaque PFT; C/ carbone; PPN: productivité primaire nette; PPG: productivité primaire brute).

b) Bilan hydrique du sol

Afin de définir le budget d'eau d'un site (**Figure II.6**), il est essentiel d'établir la structure et la géographie du couvert végétal à partir de l'évapotranspiration. Le contenu en eau dans le sol et le drainage sont calculés en fonction des caractéristiques des PFTs mis en place sur le site (comme la capacité d'interception, la phénologie, la profondeur des racines et l'activité photosynthétique).

Le cycle hydrologique est modélisé suivant l'approche semi empirique de Haxeltine and Prentice (1996) qui a été simplifiée à partir du modèle développé par Neilson (1995). Les deux couches de sol ont une épaisseur fixe, de 0,5 m pour la couche superficielle et de 1 m pour la couche profonde. Le contenu en eau dans chacune des couches de sol est calculé quotidiennement en prenant en compte la neige fondue, la percolation, les précipitations, l'évapotranspiration et le ruissellement. L'évapotranspiration se définit comme la somme de la transpiration de la végétation (T) et de l'évaporation du sol (E_s). Dans chaque couche de sol, la transpiration de chaque PFT dépend de l'activité photosynthétique, du contenu en eau dans la couche et du comportement des racines du PFT considéré. La forme des précipitations, neige ou pluie, dépend de la température journalière de l'air. Le ruissellement superficiel et le drainage à travers les couches de sol sont calculés comme un excédent d'eau dépendant de la capacité de stockage en eau (ou capacité au champ) de la couche superficielle (pour le ruissellement superficiel) et profonde (pour le drainage). Ainsi, le contenu en eau de la couche superficielle (W_{L1}) peut donc être défini comme :

$$W_{L1} = P + Melt - I - AET_{L1} - Perc \quad (16)$$

Où les pluies (P) et la fonte de la neige ($Melt$) représentent les flux entrants de la couche superficielle, l'évapotranspiration (AET_{L1}) et la percolation ($Perc$) représentent les flux sortants, et l'interception (I) est le flux d'eau qui n'atteint pas le sol.

Le contenu en eau de la couche intermédiaire (W_{L2}) s'exprime en fonction du flux entrant (percolation) et des flux sortants (transpiration de la végétation et drainage):

$$W_{L2} = Perc - AET_{L2} \quad (17)$$

Où AET_{L2} représente l'eau incorporée par les racines profondes des PFTs. La percolation de la couche supérieure à la couche inférieure du sol ($perc$) est calculée suivant une loi empirique (Neilson, 1995) :

$$perc = k_{perc} \times W_{L1}^2 \quad (18)$$

Où k_{perc} est relié à la texture du sol et W_{L1} est le contenu en eau de la couche superficielle.

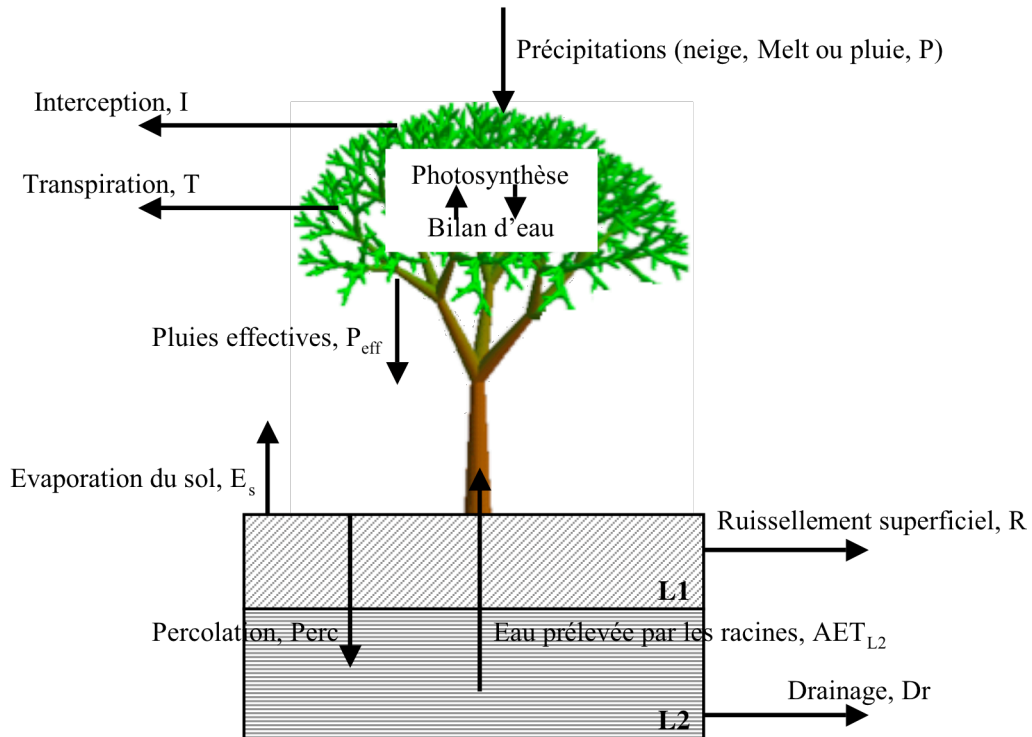


Figure II.6 : Représentation schématique du budget d'eau modélisée par LPJ (modifié d'après Gerten et al. (2004)).

c) Applications du modèle

Ce modèle a été utilisé afin d'étudier la relation entre le couvert végétal et le climat (Gerten et al., 2004 ; Beer et al., 2006), et les flux de carbone au pas de temps journalier (Venevsky and Maksyutov, 2007). LPJ a été également couplé à différents GCM, dont FOAM, un modèle de circulation générale Atmosphère/Océan (Jacob, 1997) et CLIMBER-2 (Petoukhov et al., 2000) pour étudier l'impact du réchauffement climatique sur la végétation et le climat (Sitch et al., 2005), et quantifier les rétro-actions de changements de couvert végétal sur le climat (Donnadieu et al., 2006 ; Notaro et al., 2005 ; Notaro et al., 2007 ; Donnadieu et al., 2009).

CHAPITRE II-4 :LE MODELE WITCH: Weathering at The Catchment Scale

a) Description du modèle

Le modèle WITCH est un modèle numérique qui calcule la composition chimique de la solution dans les horizons de sol et le saprolite (roche mère). Les horizons de sol ainsi que le saprolite sont représentés sous forme de boîtes dans le modèle. A chaque pas de temps et dans chacune des boîtes, le modèle calcule le bilan de masse pour les espèces chimiques présentes dans la solution de sol et pour les minéraux présents dans le sol. Ce dernier bilan de masse n'est pas utilisé dans cette étude car la composition minéralogique est considérée comme constante sur de courtes échelles de temps. En parallèle à ce module, un second module est appelé et calcule la spéciation chimique à chaque pas de temps pour 16 espèces chimiques (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 , et les ligands organiques RCOOH et RCOO^-).

b) Conservation de la masse

La conservation de la masse pour chaque horizon de sol (boîte) et à chaque pas de temps s'exprime :

$$\frac{d(\theta \cdot v \cdot Q_j)}{dt} = F_{top} - F_{bot} + \sum_{i=1}^n F_{weath,j}^i - \sum_{i=1}^n F_{prec,j}^i - F_{uptake} \quad (19)$$

θ : la quantité d'eau contenue dans la boîte (m^3 d'eau/ m^3 de sol)

v : le volume de la boîte (m^3)

Q_j : la concentration d'une des espèces j (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , silice totale, aluminium total, phosphore total et alcalinité) dans la solution de sol (mol/L ou kmol/m^3)

F_{top} : le flux entrant des espèces provenant de la couche située au-dessus de la boîte considérée (kmol/s)

F_{bot} : le flux des espèces sortant à la base de la boîte (kmol/s)

$F_{weath,j}^i$: le flux entrant de l'espèce j provenant de la dissolution du minéral primaire ou secondaire i sur les n minéraux présents dans la boîte (kmol/s)

$F_{prec,j}^i$: le flux sortant de l'espèce j provenant de la précipitation du minéral secondaire i sur les n minéraux présents dans la boîte (kmol/s)

F_{uptake} : flux représentant les cations échangés entre la solution de sol et la biomasse (kmol/s). Ce flux peut être positif (prise d'éléments par la végétation) ou négatif (libération d'éléments par la décomposition de la matière organique).

c) Taux de dissolution des phases minérales

Les termes de dissolution $F_{weath,j}^i$ et de précipitation $F_{prec,j}^i$ pour les minéraux silicatés sont calculés dans chaque boîte à partir de lois cinétiques dérivées de la théorie de l'état transitoire (TST) (Eyring, 1935), dont les paramètres sont fixés par des expériences de dissolution menées en laboratoire. La TST stipule que dans toute réaction chimique, les réactifs doivent franchir une barrière énergétique appelée complexe activé, avant d'être transformés en produits. Étant donné que les complexes activés peuvent être formés par les réactions avec H^+ , OH^- , eau (H_2O) et les ligands organiques, le taux de dissolution de chaque minéral peut s'écrire (Schott et al., 2009):

$$F_g = A_g \times \left[\sum_i k_{i,g} \exp\left(\frac{-E_{a,g}^i}{RT}\right) \times a_i^{n_{i,g}} \times f_{inh} \right] \times (1 - \Omega_g^{1/s}) \quad (20)$$

A_g : la surface réactive de chaque minéral (m^2/m^3 de sol), calculée d'après Sverdrup and Warfinge (1995) (voir ci-dessous)

$k_{i,g}$: la constante de vitesse de dissolution du minéral pour l'élément i ($mol/m^2/s$)

$E_{a,g}^i$: la constante d'énergie d'activation pour l'élément i activant la dissolution du minéral (J/mol)

a_i : l'activité de l'élément i

$n_{i,g}$: l'ordre de réaction

f_{inh} : l'effet d'inhibition de certaines espèces aqueuses sur la dissolution minérale (Oelkers et al., 1994 ; Schott and Oelkers, 1995 ; Devidal et al., 1997).

g : minéral considéré

T : la température absolue (K)

R : la constante des gaz parfaits (8,31451 J/mol/K).

Ω_g : l'indice de saturation de la solution vis-à-vis du minéral donné

s : nombre stoechiométrique de moles du complexe activé formé pour une mole du minéral g .

Le terme $(1-\Omega^s)$ représente l'affinité de la solution de sol par rapport à un minéral donné, et est calculé à chaque pas de temps (Ω est le rapport entre les produits des activités Q et la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du minéral K). La précipitation des phases secondaires se produit quand le facteur d'affinité est négatif, et la dissolution des minéraux primaires et secondaires se produit quand le facteur est positif. Seules les phases secondaires déjà présentes peuvent précipiter. En effet, le modèle ne possédant pas de module de nucléation, aucun minéral ne peut être créé s'il n'est pas initialement présent dans la composition minéralogique du sol.

d) Surface réactive des phases minérales

La surface réactive totale est définie à partir de la texture du sol par une loi paramétrique (Sverdrup and Warfinge, 1995) :

$$A_g = \rho \cdot (8,0 \cdot x_{argile} + 2,2 \cdot x_{limon} + 0,3 \cdot x_{sable}) \quad (21)$$

ρ : la densité de la couche de sol considérée (g/m^3)

x_{argile} , x_{limon} , x_{sable} : la fraction argileuse, la fraction limoneuse, la fraction sableuse

avec $x_{argile} + x_{limon} + x_{sable} = 1$.

Cette surface réactive totale est distribuée entre les phases minérales en fonction de leur abondance volumique dans chaque horizon de sol.

e) Dissolution des minéraux carbonatés

Les taux de dissolution de la calcite et de la dolomite s'expriment d'une autre manière. La vitesse de dissolution ($\text{mol/m}^2/\text{s}$) de la calcite est calculée de la façon suivante :

$$F_{\text{calcite}} = \left(k_H^{\text{cal}} \cdot a_H + \frac{k_o}{1 \cdot 10^{-5} + a_{\text{CO}_3}} \right) \cdot (1 - \Omega_{\text{cal}}^{1,0}) \quad (22)$$

avec k_H^{cal} égal à $10^{-0,659}$ $\text{mol/m}^2/\text{s}$ et k_o égal à 10^{-11} $\text{mol/m}^2/\text{s}$ à 25°C (Wollast, 1990). Les énergies d'activation sont égales à 8,5 kJ/mol et 30 kJ/mol respectivement (Alkattan et al., 1998 ; Pokrovsky et al., 2009).

Le taux de dissolution de la dolomite est égal à :

$$F_{\text{dolomite}} = \left[k_H^{\text{dol}} \cdot a_H^{0,75} + k_{\text{Mg}}^{\text{dol}} \cdot \left(\frac{1,575 \cdot 10^{-9}}{1,575 \cdot 10^{-9} + 3,5 \cdot 10^{-5} + a_{\text{CO}_3} \cdot a_{\text{Ca}}} \right) \right] \cdot (1 - \Omega_{\text{dol}}^{1,9}) \quad (23)$$

où a_H , a_{CO_3} et a_{Ca} sont respectivement les activités des espèces H^+ , CO_3^{2-} et Ca^{2+} . k_H^{dol} est égal à 10^{-3} $\text{mol/m}^2/\text{s}$ et $k_{\text{Mg}}^{\text{dol}}$ égal à $10^{-8,2}$ $\text{mol/m}^2/\text{s}$ à 25°C . Les énergies d'activation sont respectivement égales à 40 et 60 kJ/mol (Pokrovsky et al., 1999 ; Pokrovsky and Schott, 1999, 2000).

f) Applications du modèle

Le modèle WITCH a été forcé par un modèle de productivité biosphérique, ASPECTS (Rasse et al., 2001) et appliqué à un petit bassin monolithologique (granitique) situé en milieu tempéré, le bassin du Strengbach (80 hectares dans les Vosges, France) (Goddéris et al., 2006). Deux profils d'altération ont été étudiés à l'échelle saisonnière, un sous des épicéas qui représente 80% du couvert végétal du bassin, et un sous des hêtres. Le modèle a été capable de reproduire le flux exporté des principaux cations ainsi que celui de la silice. Un premier

résultat de cette étude est que la dissolution de minéraux présents en traces (comme l'apatite) peut contrôler jusqu'à 70% du calcium exporté sur le bassin. Le modèle est également sensible au produit de solubilité des phases argileuses. Il peut prédire une dissolution de ces phases dans l'horizon superficiel et une re-précipitation des argiles dans l'horizon profond. Ce résultat a pu être confirmé par la suite par les mesures des isotopes du lithium (Lemarchand et al., 2010).

WITCH a également été forcé par un module hydrologique construit par J.-C. Maréchal (BRGM) et appliqué au bassin de Mule Hole situé au sud de l'Inde (Violette et al., 2010). L'intérêt de cette étude était de modéliser les processus d'altération en milieu tropical et de prendre en compte les flux d'eau verticaux et horizontaux (flux uniquement verticaux pour le bassin du Strengbach). Deux profils d'altération ont été étudiés : un sur sol rouge et un sur sol noir, avec des caractéristiques minéralogiques et hydrologiques bien distinctes. Cette modélisation a pu mettre en évidence que l'altération du bassin était très sensible au produit de solubilité des argiles, malgré leur faible abondance.

Le profil d'altération de pédons situés le long d'un transect climatique dans la vallée du Mississippi (du Nord-Est de l'Iowa au centre de la Louisiane) a été modélisé par WITCH (Goddéris et al., 2010). Ces pédons, composés de loess déposés il y a plus de 10 mille ans, se sont altérés au cours du temps. Leur composition minéralogique a donc évolué en fonction des conditions climatiques.

Afin de simuler l'évolution de leur composition minéralogique sur les 10 mille dernières années, WITCH a été forcé par un modèle à circulation générale, GENESIS couplé au modèle biosphérique BIOME4. Cette modélisation a pu mettre en évidence encore une fois, le rôle clé du produit de solubilité des minéraux argileux, qui contrôle l'état de saturation de l'eau drainant la colonne de sol. De plus, le niveau de CO₂ dans le sol imposé par les respirations hétérotrophe et autotrophe, apparaît être un facteur important dans le contrôle des processus d'altération.

Tableau 4: Constantes d'équilibre à 25°C et enthalpies des réactions des minéraux.

	Réaction de dissolution	pK _{eq}	ΔH _R ⁰ (kJ/mol)
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{libération de Ca}^{2+}$	-2,29	-73,82
Quartz	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	3,98	25,06
Muscovite ^a	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ \Rightarrow \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	-12,70	-248,40
Biotite ^b	$\text{KMg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ \Rightarrow \text{K}^+ + 1,5\text{Mg}^{2+} + 1,5\text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	-32,25	-146,45
Kaolinite ^a	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ \Rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-12,50	-166,60
Apatite ^c	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 12\text{H}^+ \Rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{F}^-$	-49,99	-110,00
Ca-Montmorillonite	$\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Ca}_{0,165} + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,67\text{Al}^{3+} + 0,33\text{Mg}^{2+} + 0,165\text{Ca}^{2+}$	-2,53	-81,65
Mg-Montmorillonite	$\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,165} + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,67\text{Al}^{3+} + 0,50\text{Mg}^{2+}$	-2,49	-86,44
Illite ^d	$\text{Si}_{3,4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0,02}\text{Al}_{2,38}\text{Ca}_{0,01}\text{K}_{0,44} + 7,64\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3,4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2,38\text{Al}^{3+} + 0,02\text{Mg}^{2+} + 0,01\text{Ca}^{2+} + 0,44\text{K}^+$	-6,82	-146,31
Calcite	$\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8,48	-9,61
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	17,09	-39,48
Chlorite	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \Rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 5\text{Mg}^{2+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	-68,51	-644,50
Gibbsite ^a	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \Rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-7,74	-105,30
Andésine Alb 70% An 30%	$\text{Si}_{2,7}\text{O}_8\text{Al}_{1,3}\text{Ca}_{0,3}\text{Na}_{0,7} + 5,2\text{H}^+ + 2,8\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2,7\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,3\text{Al}^{3+} + 0,3\text{Ca}^{2+} + 0,7\text{Na}^+$	-9,31	-143,47
Orthose	$\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK} + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}^{3+} + \text{K}^+$	0,02	-49,93
Labradorite Alb 40% An 60%	$\text{Si}_{2,4}\text{O}_8\text{Al}_{1,6}\text{Ca}_{0,6}\text{Na}_{0,4} + 6,4\text{H}^+ + 1,6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2,4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,6\text{Al}^{3+} + 0,6\text{Ca}^{2+} + 0,4\text{Na}^+$	-16,34	-213,13
Verre basaltique	$\text{SiAl}_{0,33}\text{Fe}_{0,17}\text{Ca}_{0,23}\text{Mg}_{0,26}\text{Na}_{0,11}\text{K}_{0,01}\text{O}_{3,3} + 2,6\text{H}^+ + 0,7\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,33\text{Al}^{3+} + 0,17\text{Fe}^{2+} + 0,23\text{Ca}^{2+} + 0,26\text{Mg}^{2+} + 0,11\text{Na}^+ + 0,01\text{K}^+$	2,71	14,00
Forsterite ^a	$\text{SiO}_4\text{Mg}_2 + 4\text{H}^+ \Rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Mg}^{2+}$	-28,31	-203,25
Diopside	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{MgCa} + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	-	-
Hornblende	$\text{Si}_7\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ca}_2\text{Mg}_4(\text{OH})_2\text{O}_{22} + 18\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 7\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,75\text{Al}^{3+} + 0,25\text{Fe}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+} + 4\text{Mg}^{2+}$	-	-
Anorthite ^c	$\text{Si}_2\text{O}_8\text{Al}_2\text{Ca} + 8\text{H}^+ \Rightarrow 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$	-25,70	-306,00

Hors mention spéciale, les données pour les minéraux et les espèces en solution proviennent de la base de données de SUPCRT (SPEQ03.DAT), exceptés Al^{3+} (Castet et al., 1993 ; Wesolowski and Palmer, 1994) et H_4SiO_4 (Walther and Helgeson, 1977).

^a Drever (1997)

^b L'enthalpie libre de la biotite est calculée comme une solution solide entre l'annite (pôle ferreux) et la phlogopite (pôle magnésien). (Fraction atomique du Fe en site M1 de 0,9 et W=9kJ, THERMOCALC). Données thermodynamiques des pôles de SUPCRT.

^c Guidry and Mackenzie (2003)

^d Vieillard (2000)

^e Arnorsson and Stefansson (1999).

Tableau 5 : Constantes de vitesses de dissolution à 25°C (mol/m²/s) et énergie d'activation E_a (kJ/mol) pour les réactions de dissolution par H⁺, OH⁻, l'eau (w) et les ligands organiques (L) utilisés dans WITCH. n_H et n_{OH} représentent l'ordre des réactions de dissolution dues à H⁺ et OH⁻. L'absence d'effet d'un réactif sur la cinétique de dissolution d'un minéral est indiqué par le symbole '- '.

	pK _H E _{aH} n _H	pK _{OH} E _{aOH} n _{OH}	pK _w E _{aW}	pK _L E _{aL}
Albite ^a	9,50 60 0,5	9,95 50 0,3	12,60 67	12,96 59
Quartz ^b	- - -	11 85 0,25	13,4 85	- -
Muscovite ^c	12,20 22 0,17	11,71 22 0,16	- -	- -
Biotite ^c	10,88 35 0,32	- - -	14,2 35	- -
Kaolinite ^c	12,45 50 0,38	10,74 40 0,73	14,43 55	- -
Apatite ^d	5,08 34,7 0,87	- - -	- -	- -
Ca/Mg-Montmorillonites ^e	9,78 48 0,38	- - 0,73	13,9 55	12,1 48,3
Illite ^f	11,7 46 0,6	12,3 67 0,6	15 14	12,3 48,3
Calcite	0,659 85 1	50 30 1	11 50	50 50
Dolomite	3 40 0,75	8,2 60 -	8,2 60	50 60
Chlorite	10,02 40 0,5	11,8 40 0,2	13,5 40	- -

Gibbsite ^g	10,28	14,13	50	50
	60	80	55	48,5
	0,33	0,3		
Andésine Alb 70% An 30% ^a	9	9,8	12,4	12,96
	63	50	68	60,33
	0,5	0,3		
Orthose ^c	9,65	10,7	12,85	-
	60	50	67	-
	0,5	0,3		
Labradorite Alb 40% An 60% ^a	8,25	9,7	11,5	12,6
	65	50	68	61
	0,7	0,3		
Verres basaltiques	6,7	9,45	10,35	50
	30	50	50	43,3
	0,5	0,175		
Forsterite ^h	6,6	50	11	11,5
	75	-	75	75
	0,5	-		
Diopside ⁱ	9,85	50	50	11,5
	42	-	-	42
	0,14	-		
Hornblende	10,02	-	13,5	-
	50	-	50	-
	0,55	-		
Anorthite ^a	5	9,6	11,5	12,6
	70	50	70	63,3
	1	0,3		

^a d'après les données de Blum and Stillings (1995). On suppose que la part d'anorthite ne modifie pas la cinétique de dissolution de l'albite.

^b Dove (1994)

^c d'après les données de Naguy (1995)

^d d'après les données pour la fluoroapatite (pH ≤ 7,5) de Guidry and Mackenzie (2003) et Chairat (2005)

^e Holmqvist (2001)

^f Köhler et al. (2003)

^g Mogollon et al. (1996)

^h Pokrovsky and Schott (2000)

ⁱ Schott et al. (1981).

CHAPITRE III : IMPACT DE L'AUGMENTATION DU CO₂ ATMOSPHERIQUE SUR L'ALTERATION DES SILICATES



CHAPITRE III-I : INTRODUCTION

L'augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère depuis la révolution industrielle a été principalement causée par l'utilisation de combustibles fossiles. La teneur en dioxyde de carbone est ainsi passée de 280 ppmv pendant l'ère pré-industrielle à 387 ppmv en 2009, et pourrait atteindre 560 ppmv d'ici 2100 (Watson et al., 1990 ; Friedlingstein et al., 2006 ; IPCC, 2007).

Afin de prédire l'évolution de la teneur en CO₂ atmosphérique dans le futur, il est indispensable d'explorer et de quantifier l'altération chimique des surfaces continentales. Comme précédemment vu dans le chapitre I-1-b, l'altération des roches silicatées (granites, basaltes) produit des ions bicarbonates, qui sont transportés par les rivières jusqu'aux océans. Pour chaque mole d'ions bicarbonates produite par ces réactions, une mole de CO₂ atmosphérique est consommée puis transférée aux eaux continentales sous forme d'ions bicarbonates. Deux récentes études ont mis en évidence la sensibilité de ce processus de consommation en CO₂ atmosphérique aux perturbations anthropogéniques à la surface de la Terre, l'une sur le Mississippi (Raymond et al., 2008), et l'autre en Islande (Gislason et al., 2009) (voir CHAP. I-3-e).

Par ailleurs, de récentes études basées sur une approche de type modélisation ont montré le rôle prépondérant joué par les végétaux sur les processus d'altération, à travers le contrôle qu'exercent les plantes sur le cycle hydrologique dans le sol (Goddéris et al., 2009 ; Roelandt et al., 2010). L'évapotranspiration semble répondre à la fois aux changements climatiques et à l'augmentation du CO₂, à travers les changements de distribution des biomes et de la conductance des stomates.

Les flux de carbone et d'eau échangés entre la biosphère et l'atmosphère se font essentiellement à travers l'incorporation du CO₂ lors de la photosynthèse et la libération de la vapeur d'eau lors de la transpiration. Les conséquences de l'augmentation du CO₂ atmosphérique sur le cycle global de l'eau et du carbone pourraient donc fortement dépendre de la réponse du couvert végétal à travers la conductance stomatale, la photosynthèse, la redistribution des biomes et l'évapotranspiration.

Une diminution de l'évapotranspiration causée par une augmentation du CO₂ atmosphérique, pourrait entraîner une augmentation du drainage dans le sol et le saprolite, et

donc modifier les taux d'altération au sein du sol. En effet, une augmentation du drainage pourrait potentiellement diminuer le temps de résidence de l'eau en contact avec les minéraux, et donc inhiber leur dissolution. Cependant, une augmentation des flux d'eau drainant le sol et le saprolite pourrait entraîner une élévation du flux d'éléments dissous exportés.

Une question se pose alors : quel est l'impact d'une augmentation du CO₂ atmosphérique sur l'altération chimique des silicates et donc sur le flux de consommation en CO₂ liée à cette altération ?

Par ailleurs, une augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique pourrait entraîner une augmentation de la productivité des végétaux et donc une augmentation de la pression en CO₂ dans le sol, favorisant ainsi l'altération (CHAP. I-3-d). C'est ce que l'on appelle l'effet de fertilisation. Une seconde question se pose alors : quel est l'impact de l'effet de fertilisation sur les flux d'altération des silicates?

CHAPITRE III-2 : RESUME EN FRANCAIS DE
L'ARTICLE : « IMPACTS OF ATMOSPHERIC CO₂ LEVELS
ON CONTINENTAL SILICATE WEATHERING »

Le modèle B-WITCH est appliqué sur 22 sites localisés dans le monde entier, sous différentes conditions climatiques et lithologiques (basalte, granite et sable) afin d'explorer et de quantifier l'impact de l'augmentation de la concentration en CO₂ sur la consommation en CO₂ liée à l'altération des surfaces continentales. Les consommations en CO₂ sont estimées pour quatre concentrations en CO₂ atmosphérique (280, 355, 560 et 1120 ppmv), en gardant des forçages climatiques constants, c'est-à-dire en appliquant les précipitations et températures obtenues à pression atmosphérique actuelle aux autres simulations. Dans un premier temps, nous montrons que le modèle B-WITCH est capable de reproduire le comportement global de l'altération en fonction du ruissellement, de la température moyenne annuelle ou de la latitude pour les différentes lithologies étudiées.

Les flux de silice calculés et libérés par les réactions d'altération pour les basaltes et les granites sont comparés aux données d'Oliva et al. (2003) et Dessert et al. (2003), pour la pression actuelle en CO₂. Les flux de silice mesurés pour les bassins granitiques varient de 4 à 8066 mol/ha/an et de 4535 à 122142 mol/ha/an pour les bassins basaltiques. Les valeurs calculées se trouvent ainsi dans la gamme des valeurs mesurées pour les deux lithologies. D'autre part, les concentrations des cations et des ions bicarbonates calculées sont en accord avec celles qui sont mesurées dans les bassins granitiques (Oliva et al., 2003) et basaltiques (Dessert et al., 2003).

L'altération des surfaces continentales suite à l'augmentation du CO₂ atmosphérique est contrôlée par le changement de végétation et les flux d'eau qui en découlent.

La distribution de la végétation est représentée dans le modèle en termes de types fonctionnels de plantes (PFTs). Lors des différentes phases d'augmentation du CO₂, sur les sites situés en environnement froid (où la température moyenne annuelle est inférieure à 11°C), les herbes tempérées sont remplacées par des forêts à feuilles caduques ou persistantes ('evergreen' ou 'summergreen' PFTs), ou bien les forêts à feuilles persistantes sont remplacées progressivement par des forêts à feuilles caduques. Ces résultats sont en accord avec la littérature, dans laquelle on retrouve une productivité primaire nette plus importante

pour les forêts à feuilles caduques que pour les forêts à feuilles persistantes dans le cadre d'un réchauffement climatique. Sur les sites localisés en environnement chaud (où la température moyenne annuelle est supérieure à 11°C), les forêts tropicales à feuilles persistantes sont remplacées progressivement par les forêts tropicales à feuilles caduques, ou les herbes tropicales sont remplacées par les forêts tropicales. Bien que la forêt tropicale à feuilles persistantes soit caractérisée par une productivité primaire nette plus importante, la forêt tropicale à feuilles caduques est plus sensible à l'augmentation en CO₂ dans le modèle.

Les flux d'eau sont calculés en fonction du type de végétation mis en place dans le modèle. Dans les environnements chauds (où la température moyenne annuelle est supérieure à 11°C), l'augmentation du CO₂ atmosphérique cause une diminution de l'évapotranspiration de 6%, et une augmentation du ruissellement superficiel et du drainage de 14% et 9% respectivement. Dans les environnements froids (où la température moyenne annuelle est inférieure à 11°C), l'évapotranspiration diminue de 14% et le drainage vertical et le ruissellement augmentent de 24% et 17% respectivement pour une concentration en CO₂ passant de 280 à 1120 ppmv.

Le modèle B-WITCH prédit alors une augmentation de la consommation en CO₂ liée à l'altération de 25% en moyenne sur les roches basaltiques et granitiques pour une augmentation en CO₂ atmosphérique augmentant de 280 à 1120 ppmv. Cependant, aucune relation n'a été trouvée entre ce taux de consommation et la latitude, la température, les précipitations, le type de végétation ou encore la lithologie. 60% de cette augmentation sont liés au cycle hydrologique, et donc à l'augmentation du drainage dans la colonne de sol et à la diminution de l'évapotranspiration. Les 40% restants sont liés à l'augmentation de la pression dans le sol contrôlée par l'effet de fertilisation.

Cependant quelques comportements particuliers ont été identifiés, dans le cas où la fraction du couvert végétal augmente et lorsqu'un remplacement total de type de plante est prédit. Pour ces sites, le drainage vertical à travers la colonne de sol diminue ainsi que la consommation en CO₂ et le flux de silice. Cette étude démontre que la consommation en CO₂ liée à l'altération continentale des silicates est sensible à la concentration en CO₂ atmosphérique, considérée comme un paramètre indépendant, à travers des changements induits à la fois par la végétation et par les flux d'eau dans le sol.

**CHAPITRE III-3 : IMPACTS OF ATMOSPHERIC CO₂
LEVELS ON CONTINENTAL SILICATE WEATHERING**

(Article publié dans le journal *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*)



Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering

E. Beaulieu, Y. Goddéris, and D. Labat

Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, Université de Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées, CNRS, F-31400 Toulouse, France (beaulieu@lmtg.obs-mip.fr)

C. Roelandt

Geophysical Institute, University of Bergen, N-5007 Bergen, Norway

P. Oliva and B. Guerrero

Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, Université de Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées, CNRS, F-31400 Toulouse, France

[1] Anthropogenic sources are widely accepted as the dominant cause for the increase in atmospheric CO₂ concentrations since the beginning of the industrial revolution. Here we use the B-WITCH model to quantify the impact of increased CO₂ concentrations on CO₂ consumption by weathering of continental surfaces. B-WITCH couples a dynamic biogeochemistry model (LPJ) and a process-based numerical model of continental weathering (WITCH). It allows simultaneous calculations of the different components of continental weathering fluxes, terrestrial vegetation dynamics, and carbon and water fluxes. The CO₂ consumption rates are estimated at four different atmospheric CO₂ concentrations, from 280 up to 1120 ppmv, for 22 sites characterized by silicate lithologies (basalt, granite, or sandstones). The sensitivity to atmospheric CO₂ variations is explored, while temperature and rainfall are held constant. First, we show that under 355 ppmv of atmospheric CO₂, B-WITCH is able to reproduce the global pattern of weathering rates as a function of annual runoff, mean annual temperature, or latitude for silicate lithologies. When atmospheric CO₂ increases, evapotranspiration generally decreases due to progressive stomatal closure, and the soil CO₂ pressure increases due to enhanced biospheric productivity. As a result, vertical drainage and soil acidity increase, promoting CO₂ consumption by mineral weathering. We calculate an increase of about 3% of the CO₂ consumption through silicate weathering (mol ha⁻¹ yr⁻¹) for 100 ppmv rise in CO₂. Importantly, the sensitivity of the weathering system to the CO₂ rise is not uniform and heavily depends on the climatic, lithologic, pedologic, and biospheric settings.

Components: 10,300 words, 9 figures, 3 tables.

Keywords: CO₂; weathering; hydrology; evapotranspiration; vegetation.

Index Terms: 0414 Biogeosciences: Biogeochemical cycles, processes, and modeling (0412, 0793, 1615, 4805, 4912); 1009 Geochemistry: Geochemical modeling (3610, 8410); 1039 Geochemistry: Alteration and weathering processes (3617).

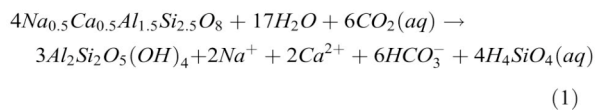
Received 10 February 2010; **Revised** 14 April 2010; **Accepted** 5 May 2010; **Published** 14 July 2010.

Beaulieu, E., Y. Goddéris, D. Labat, C. Roelandt, P. Oliva, and B. Guerrero (2010), Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 11, Q07007, doi:10.1029/2010GC003078.

1. Introduction

[2] Human activities are the dominant source for the CO₂ concentration increase in the atmosphere since the start of the industrial revolution, from 280 ppmv (part per million volume) in 1850 up to 387 ppmv in 2009. According to future anthropogenic emissions scenarios, this concentration may double before the end of the century [Watson *et al.*, 1990; Friedlingsstein *et al.*, 2006; Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007].

[3] Predicting how atmospheric CO₂ pressure will evolve in the future requires a quantitative description of the global carbon cycle. During the last decade, many processes have been explored and quantified, but continental weathering has thus far been neglected in most studies. Continental weathering of silicate rocks (granites, basalts) can be summarized by the following reaction describing the dissolution of a plagioclase mineral constitutive of a bedrock with coeval precipitation of kaolinite and production of dissolved species carried to the ocean by rivers:



For each equivalent of alkalinity produced by reaction 1, one mole of atmospheric CO₂ has been consumed and transferred to the continental waters as bicarbonate ions. This atmospheric CO₂ consuming process, known as a first-order component of the geological carbon cycle (and hence of the long-term climate evolution of the Earth) [Walker *et al.*, 1981; Donnadieu *et al.*, 2006], seems to be also sensitive to the ongoing anthropogenic perturbation of the Earth system, as illustrated by two recent findings. Atmospheric CO₂ consumption through weathering in the Mississippi watershed has increased by 40% over the last 40 years [Raymond *et al.*, 2008]. Rapidly increasing weathering rates have been reported in Iceland [Gislason *et al.*, 2009] possibly in response to climate warming at high latitudes.

[4] Weathering is a complex process driven by many forcing functions, including climate, CO₂, land use, hydrology, physical erosion and vegetation cover, all these factors being tightly intertwined [Gaillardet *et al.*, 1999; Millot *et al.*, 2002; Dessert *et al.*, 2003; Goddéris *et al.*, 2009; Roelandt *et al.*, 2010]. Because of this complexity, the modeling method

might be a way to unravel the processes at play in the suspected increase in continental weathering at the decadal scale, exploring the potential role of each parameter.

[5] In a recent modeling study, Roelandt *et al.* [2010] and Goddéris *et al.* [2009] have emphasized the key role played by land plants in weathering processes through the control they exert on the soil hydrology. As evapotranspiration is suspected to respond both to climate change and atmospheric CO₂ rise through biome and stomatal conductance changes [Gerten *et al.*, 2004], the question whether continental weathering is sensitive to these modifications is worth testing.

[6] In this study, we explore the weathering system sensitivity to the atmospheric CO₂ level for a variety of sites (22) all around the world (Figure 1), under specific climatologies and characterized by specific lithologies. In this first study, we deliberately limit the number of tested parameter to the atmospheric CO₂ level without accounting for the concomitant climatic change. Temperature and rainfall are thus held constant in the simulations. We use a coupled dynamic model: B-WITCH [Roelandt *et al.*, 2010], for continental vegetation and chemical weathering in soils and saprolite. This model is used to quantify the sensitivity of CO₂ consumption by silicate rock weathering at various atmospheric CO₂ levels from 280 to 1120 ppmv, accounting for the modification in soil hydrology linked to the biome response. Since the strength of the feedback existing between the solid Earth CO₂ degassing and CO₂ consumption through continental weathering [Walker *et al.*, 1981] depends on the efficiency of the response of silicate weathering to atmospheric CO₂ levels [Berner, 2004], such a quantification also constrains our understanding of the geological evolution of the global carbon cycle and climate.

2. Land Plants and CO₂ Levels

[7] The exchange between land plants and the atmosphere mainly consists of atmospheric CO₂ uptake through photosynthesis and water vapor release through the transpiration process [Bonan, 2002; Hetherington and Woodward, 2003]. The consequences of the atmospheric CO₂ increase on the global water balance and carbon cycle will at least partly depend on the biospheric response in term of stomatal conductance, photosynthesis, biome redistribution and evapotranspiration.

[8] Previous studies based on modeling or experimental methods showed that under high CO₂ con-

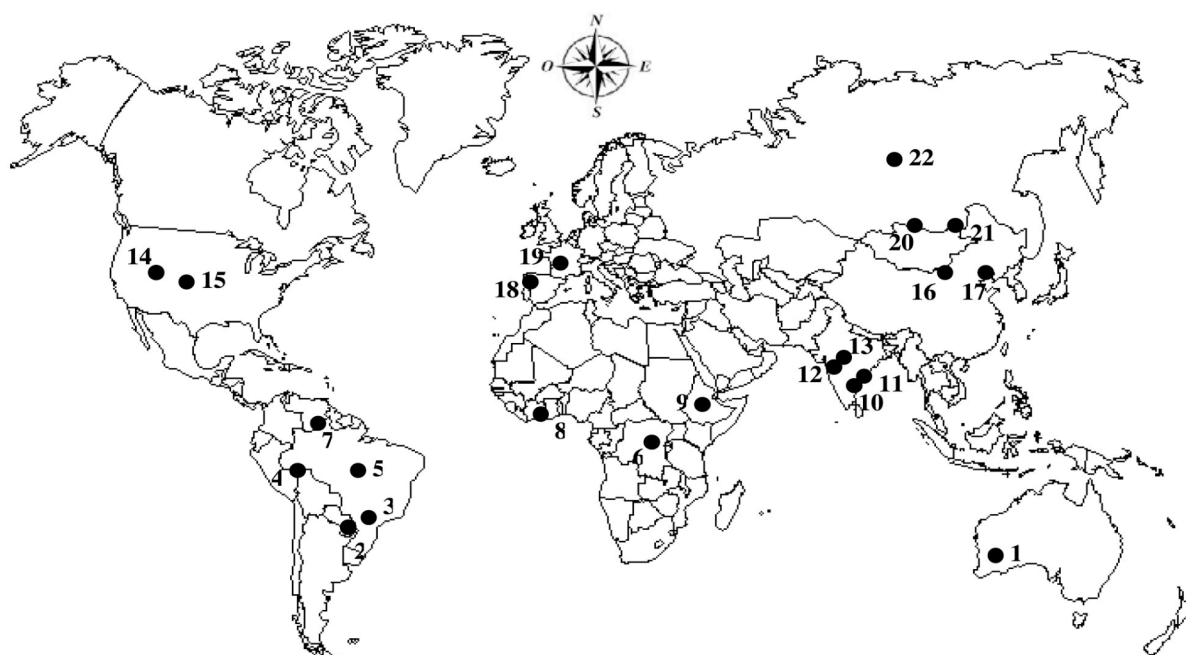


Figure 1. Localization of 22 grid cells on global map.

centrations, plants tend to close their stomata in order to reduce their transpiration, leading to an increase in the intercellular CO₂ pressure and finally a more efficient use of soil moisture [Friend and Cox, 1995; Van de Geijn and Goudriaan, 1997; Hui et al., 2001; Woodward, 2002]. The precise quantification of the influence of the atmospheric CO₂ concentration increase on biospheric processes remains a matter of debate. Under a doubled CO₂ concentration, transpiration is predicted to decrease between 6% [Leipprand and Gerten, 2006] and 25% [Friend and Cox, 1995]. Calculated mean global evapotranspiration decreases by 7% while runoff and soil moisture increase by 5% and 1%, respectively [Leipprand and Gerten, 2006]. Finally, stomatal conductance displays a decrease ranging from 25% [Field et al., 1995] up to 40% [Morison and Gifford, 1983] in experiments.

[9] With increasing atmospheric CO₂, any decrease in the evapotranspiration at constant rainfall will increase the drainage of the soils and saprolite, and will therefore impact the weathering rates. Any increase in the drainage may potentially decrease the residence time of the waters in contact with the minerals, thus inhibiting dissolution. However, as the net water flux exported from the soil and the saprolite increases, the net dissolved element export

from the soil and saprolite may still potentially increase. Furthermore, any change in the residence time of water in the soil and saprolite may change the saturation state of the solutions with respect to the mineral phase, impacting on the weathering rates. Dissolution reactions are thus complex and generally highly nonlinear with respect to environmental factors such as the drainage. This is why we use a mechanistic model describing the dissolution reaction based on laboratory kinetic laws, while the water fluxes are estimated from the LPJ model simulations as detailed in section 3.

3. Model Description

[10] In this section, the coupling procedure between WITCH and LPJ models called B-WITCH is first described, followed by a brief description of the LPJ and WITCH models.

3.1. B-WITCH Model

[11] The basic principle of the B-WITCH model is the use of a global dynamic vegetation model to estimate the water balance in the weathering profiles (namely the vertical drainage and the water volumetric content of each soil layer). These hydrologi-

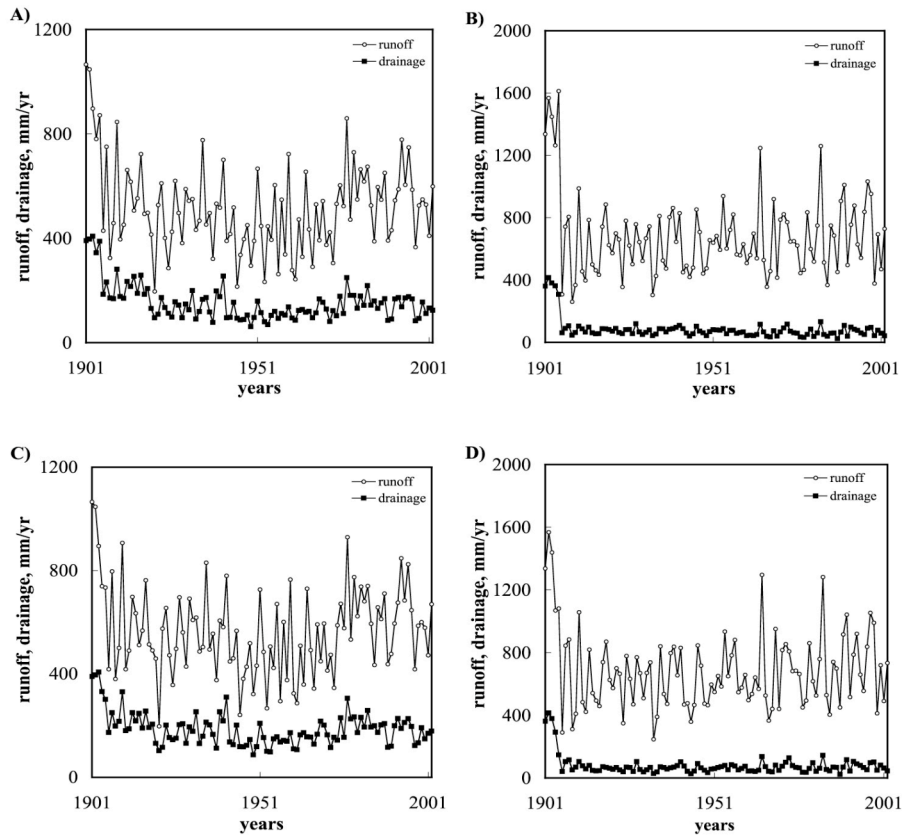


Figure 2. Drainage and surficial runoff in mm/yr calculated by LPJ model for a grid cell located in France (grid cell 19) for atmospheric CO₂ concentrations of (a) 355 ppmv and (b) 1120 ppmv and for a grid cell located in South America (grid cell 3) for atmospheric CO₂ concentrations of (c) 355 ppmv and (d) 1120 ppmv over the 1901–2002 period.

cal parameters are then transferred to a process-based model where the dissolution/precipitation rates of minerals in the weathering profile are calculated. The weathering profile is divided into three layers: one superficial soil layer (L1: from 0 to 0.5 m depth), one medium soil layer (L2: from 0.5 to 1.5 m depth) and one deep saprolitic layer (L3: from 1.5 to 6.5 m depth, 5 m thick) [Roelandt *et al.*, 2010]. The mineralogical composition of each layer is detailed in section 4. The thickness of the two upper layers is fixed by the geometry of the LPJ model.

[12] The LPJ model uses monthly mean climate information over the 1901–2002 period [New *et al.*, 2000; Mitchell and Jones, 2005] to estimate the atmosphere-vegetation-soil water exchanges and establish and stabilize the potential vegetation cover. At the end of the simulation, the soil hydrology is very close to steady state for all the investigated grid elements (Figures 2a and 2b). Then WITCH uses the

mean annual surface runoff, drainage and volumetric water contents calculated by LPJ and mean climatic data over the last twenty years of 1901–2002 period. The model is run until steady state is reached (20 simulated years), i.e., when the chemical composition of the soil solutions has reached steady state. The CO₂ pressure in all layers of the soil and saprolite is calculated as a function of the below ground productivity Pr estimated by LPJ in g CO₂ m⁻² yr⁻¹ (litter and soil organic matter decomposition). The CO₂ pressure P_{\max} (atm) below the root zone (saprolite layer) is calculated according to Van Bavel [1952]:

$$P_{\max} = P_{\text{atm}} + k_{\text{unit}} \frac{Pr \cdot L^2}{2 \cdot \phi \cdot D_s} \quad (2)$$

where L is the root zone depth (1.5 m), ϕ is the soil porosity (m³ m⁻³) and D_s is the CO₂ diffusivity. k_{unit} is a unit conversion factor (fixed at 1.957×10^{-3} m²

atm g⁻¹ CO₂). D_s (m² s⁻¹) is a function of air temperature T (in Kelvin), soil porosity (ISRIC database, see below), and tortuosity τ (fixed at 0.45) [Gwiazda and Broecker, 1994]:

$$D_s = 0.139 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{273.15} \right)^2 \cdot \phi \cdot \tau \quad (3)$$

0.139×10^{-4} m² s⁻¹ is the CO₂ diffusion coefficient of CO₂ in air at 273.15 K.

[13] At this stage, the B-WITCH model does not track the dynamics of the atmospheric CO₂ rise. As mentioned above, a set of 4 simulations is performed, with several constant atmospheric CO₂ levels (280, 355, 560, and 1120 ppmv), but always with the same climatic input. This procedure allows us to isolate the effect of atmospheric CO₂ on the vegetation and weathering dynamics. The coupling between the WITCH and the LPJ model is fully described by *Goddéris et al.* [2009] and *Roelandt et al.* [2010].

3.2. Weathering Model WITCH

[14] The numerical model simulating the chemical weathering reactions in the soil horizons (WITCH) is a box model that integrates the dissolution/precipitation rates of mineral phases and the chemical composition of the soil solution as a function of time. The time evolution of the soil solution chemistry is calculated at each time step solving the following equation:

$$\frac{d(z \cdot \theta \cdot C_j)}{dt} = F_{top} - F_{bot} + \sum_{i=1}^{n_m} F_{weath,j}^i - \sum_{i=1}^{n_m} F_{prec,j}^i \pm R_j \quad (4)$$

where C_j is the concentration of the species j . WITCH includes a budget equation for Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, SO₄²⁻, total alkalinity, total aluminum, total silica, and total phosphorus. z is the thickness of the considered layer, and θ the water volumetric content (m³ of water m⁻³ of soil). F_{top} is the input of species from the layer above the considered layer in moles s⁻¹ m⁻² through drainage, and F_{bot} is the removal through downward drainage. Both the drainage and the water volumetric content are taken from the biospheric model as explained below. R_j stands for the cation exchange flux between the soil solution and the clay-humic complex. This cation exchange flux is set to zero when a pluriannual steady state is calculated to save computation time. However, it is fully accounted for in a dynamic mode for seasonal simulations through the computation of a Fick diffusion law [Goddéris et al., 2006].

[15] $F_{weath,j}^i$ is the release of the species j through dissolution of the mineral i in the considered box, and $F_{prec,j}^i$ is the removal through precipitation when saturation is reached (see below). n_m is the total number of mineral considered in the simulation. Those dissolution/precipitation terms are calculated for silicate minerals through laboratory kinetic laws derived from the transition state theory (TST) concept [Eyring, 1935] and rates are normalized to the BET surface. The overall dissolution rate F_g of mineral g inside a given layer is the sum of four parallel elementary reactions promoted by H⁺, OH⁻, water and organic ligands. Chemical speciation of the soil solution is calculated for 17 chemical species. A detailed description of the WITCH model is given by *Goddéris et al.* [2006, 2009], *Le Hir et al.* [2009], and *Roelandt et al.* [2010].

3.3. Global Dynamic Vegetation Model LPJ

[16] The Lund-Potsdam-Jena Dynamic Global Vegetation Model (LPJ) is derived from the BIOME family of models, and is able to represent terrestrial vegetation dynamics, carbon and water exchanges between land and atmosphere at the global scale. It combines fast processes such as feedback through canopy conductance between photosynthesis and transpiration, and slow processes such as resource competition, tissue turnover and population dynamics. In this model, 10 plants functional types (PFT) are differentiated by physiological, morphological, and phenological attributes. Each PFT is assigned bioclimatic limits (minimum coldest-month temperature for survival or maximum coldest-month temperature for establishment for example), which determine whether it can survive and/or regenerate under the climatic conditions prevailing in a particular grid cell. Photosynthesis, evapotranspiration and soil water dynamics are modeled on a daily time step, while vegetation structure and PFT population densities are updated annually. The LPJ model is fully described by *Sitch et al.* [2003].

4. Study Sites

4.1. Description

[17] Twenty-two grid cells (0.5° longitude × 0.5° latitude) were selected to cover a wide range of climatic and lithologic conditions. The simulations have been limited to a discrete number of grid cells because a precise knowledge of the mineralogical composition of the soil layers and of the underlying bedrock is absolutely necessary. No estimation of the weathering rates could be performed accurately

without this critical information. Although the lithological information can be gathered globally [Hartmann *et al.*, 2009], the soil mineralogy is difficult to define on a global scale. As demonstrated in several recent modeling studies [Goddéris *et al.*, 2006; Maher *et al.*, 2009], this mineralogical composition must be precisely defined: the draining waters first encounter the soil layers before reaching the saprolite, and their chemical composition might heavily be imprinted by the dissolution reactions within the surficial soil layers. Gathering this soil mineralogical information is not easy because of the lack of data and of spatial heterogeneity.

[18] Three main type of silicate outcrops, i.e., basalt, granite, and sand/sandstones [Amiotte-Suchet *et al.*, 2003], are used to define the mineralogical composition of the deep saprolitic layer. The outcrops define a broad spectrum of weatherabilities and play a particular role in the long-term atmospheric CO₂ balance. Indeed, although they only account for 6% of the continental surface, the basalts play a major role in the carbon cycle and are among the more easily weathered silicate rocks [Meybeck, 1986; Amiotte-Suchet and Probst, 1993; Millot *et al.*, 2002; Dessert *et al.*, 2003]. The granites are less weatherable but also influence the long-term atmospheric CO₂ balance [Gaillardet *et al.*, 1999; Millot *et al.*, 2002; Oliva *et al.*, 2003]. Finally, the sands and sandstones are poorly weatherable owing to the nature of the dominant mineral (quartz). Although potentially important in the global carbon cycle [Calmels *et al.*, 2007], shale lithologies are not explored in this contribution because of large and almost unconstrainable variability in their clay composition.

[19] The 22 grid cells have been chosen to span a large range of climates (Figure 1). Nine grid cells are located in Asia (India; Russia; China), five in South America (Paraguay; Brazil; Venezuela), two in North America (USA), three in Africa (Ethiopia; Ivory Coast; DR Congo), two in Europe (Spain and France) and one in Australia. For a same bedrock type, the corresponding grid cells are located under different climates. Eight basaltic grid cells are characterized by oceanic (1), savanna (1), subarctic (1), semiarid (3) or humid subtropical (2) climates according to the chart of Köppen [1923]. Then, eight grid cells with a granitic bedrock are located under tropical (2), oceanic (1), subarctic (2) or savanna (3) climate. Finally, six sandy grid cells are located under tropical (2), desertic (2) or semiarid (2) climate (Tables 1 and 2). In this study, the grid cells are referred as warm environments where the mean annual temperature is above 18°C, and cold en-

vironments apply to grid cells where the mean annual temperature is always below 11°C.

4.2. Data

[20] Climate data over the study sites are provided by CRU-TS 2.1 spatial climate data set with a spatial resolution of 0.5° latitude versus 0.5° longitude [New *et al.*, 2000; Mitchell and Jones, 2005]. This data set includes monthly air temperature, precipitation, cloud cover and amount of wet days for the 1901–2002 period. The annual mean temperature and precipitation are reported in Table 2. Soil information including textural fraction (clay, silt, sand % abundance), bulk density (kg m⁻³), coarse fraction (%) and porosity are taken from the ISRIC-WISE global data set [Batjes, 2005]. Lithological information used to fix the mineralogy of the saprolitic layer is provided by a global rock lithology database (1° latitude versus a 1° longitude) [Amiotte-Suchet *et al.*, 2003]. The definition of soil types is based on the HWSO data set [Food and Agriculture Organization (FAO), 2008], itself based on a compilation of four databases: the European Soil Database (version 2.0, European Soil Bureau, Ispra, Italy, 2004), the 1:1,000,000 soil map of China [Shi *et al.*, 2004], various regional SOTER databases (SOTWIS Database) and the Soil Map of the World [FAO, 1971, 1995].

[21] The B-WITCH model is forced with constant rain compositions of K⁺ (4.03 × 10⁻⁶ mol L⁻¹), Mg²⁺ (0.62 × 10⁻⁶ mol L⁻¹), Ca²⁺ (4.97 × 10⁻⁶ mol L⁻¹) and SO₄²⁻ (7.61 × 10⁻⁶ mol L⁻¹) over the 22 grid cells in order to limit the number of variable parameters.

4.3. Mineralogical Composition of Soils and Rocks

[22] Based on these global data sets, the mineralogical compositions of surficial and medium soil layers are defined from the soil type and evolution, and the deep saprolitic layer composition. Based on previous studies, a precise mineralogical composition is defined according to the soil type (Table 1). For three grid cells, a distinct method is used. These grid cells are located in China (grid cell 17), Venezuela (grid cell 7) and Ethiopia (grid cell 9) and are referenced as cambic arenosol, dystic regosol and lithic leptosol, respectively. Since, these soils are not well developed, their mineralogical composition is assumed to be similar to the underlying bedrock composition.

Table 1. Soil Characteristic of the 22 Modeled Grid Cells^a

Grid Cell Location	Grid Cell	Continent	Bedrock	Soil Types	Minerals in Layer 1	Minerals in Layer 2	References
30°75'S, 119°25'E	1	Australia	basalt	calcic luvisol	Qz, K, chl (bio, Ca-Mont)	K, chl (bio, Qz, Ca-Mont)	Mokna <i>et al.</i> [1973], Beckmann <i>et al.</i> [1974]
25°25'S, 54°75'W	2	South America	basalt	plinthic Acrisol	K, Qz, gib	K, Qz, gib	Cornu <i>et al.</i> [1998], Dalmolin <i>et al.</i> [2006]
24°25'S, 52°75'W	3	South America	basalt	rhodic Ferralsol	K, Qz, gib	K, Qz, gib	Cornu <i>et al.</i> [1998], Dalmolin <i>et al.</i> [2006]
10°25'S, 69°25'W	4	South America	sand	haplic Acrisol	Qz, K, gib	Qz, K, gib	Fritsch <i>et al.</i> [2007]
10°25'S, 52°75'W	5	South America	sand	dystic Gleysol	Qz, alb, ort, ill, Ca-Mont (K, chl)	Qz, ort, alb, Ca-Mont, ill (K, chl)	Wiseman and Püttmann [2006]
2°75'N, 27°25'E	6	Africa	granite	orthic Ferralsol	Qz, gib, K	Qz, gib, K	Reatto <i>et al.</i> [2009]
4°25'N, 62°25'W	7	South America	granite	dystic Regosol	and, Qz, ort, bio, hor (apa)	and, Qz, ort, bio, hor (apa)	
8°25'N, 3°75'W	8	Africa	granite	plinthic Acrisol	Qz, K, gib	Qz, K, gib (bio)	Peinemann <i>et al.</i> [2000]
10°25'N, 40°25'E	9	Africa	basalt	lithic Leptosol	lab, dio, bas, glass (apa, for)	lab, dio, bas, glass (apa, for)	
16°75'N, 79°75'E	10	Asia	granite	chromic Luvisol	Qz, ort, and, ill (K, chl)	Qz, ill, ort, and (K, chl)	Rühlmann <i>et al.</i> [2006]
17°75'N, 82°25'E	11	Asia	granite	eutric Nitosol	Qz, K, ill	Qz, K, ill	Fritsch <i>et al.</i> [2007]
20°25'N, 77°75'E	12	Asia	basalt	chromic Vertisol	Ca-Mont, K, ill, Qz (chl, lab)	Ca-Mont, K, ill, Qz (chl, lab)	Pharande and Sonar [1997]
20°75'N, 75°75'E	13	Asia	basalt	chromic Vertisol	Ca-Mont, K, ill, Qz (chl, lab)	Ca-Mont, K, ill, Qz (chl, lab)	Pharande and Sonar [1997]
41°25'N, 113°25'W	14	North America	sand	orthic Solonetz	Qz (Ca-Mont, K, ill)	Qz, Ca-Mont (K, ill)	Paquet <i>et al.</i> [1966]
40°25'N, 101°75'W	15	North America	sand	luvic Kastanozem	Qz, ort, chl, ill, Ca-Mont, cal	Qz, chl, ill, Ca-Mont (ort, cal)	Sanchez-Maranon <i>et al.</i> [2004], Schwanghart and Schütt [2008]
42°75'N, 110°75'E	16	Asia	sand	luvic Calcisol	Qz, cal, K, chl	Qz, cal, K, chl	Malicki <i>et al.</i> [1996]
42°75'N, 121°25'E	17	Asia	sand	cambic Arenosol	Qz, alb, ort, K (chl)	Qz, alb, ort, K (chl)	
43°25'N, 7°75'W	18	Europe	granite	Dystic Podzolusisol	K, mus, ill, Qz, and	K, mus, ill, Qz, and	Galán <i>et al.</i> [2007]
45°25'N, 3°75'E	19	Europe	basalt	andosol	Dio, lab, K, Ca-Mont, Qz (for)	dio, lab, K, Ca-Mont (Qz, for)	Bonfils and Moineau [1971], Fejtjel <i>et al.</i> [1989]
50°75'N, 104°25'E	20	Asia	granite	dystic Gleysol	Qz, ort, and, ill, Ca-Mont (K, chl)	Qz, ort, and, ill, Ca-Mont (K, chl)	Wiseman and Püttmann [2006]
50°75'N, 113°75'E	21	Asia	granite	eutric Cambisol	Qz, ort, ill (and, K, chl)	Qz, ort, ill (and, K, chl)	Rühlmann <i>et al.</i> [2006]
60°75'N, 100°25'E	22	Asia	basalt	gelic Gleysol	Ca-Mont, Qz, ort, chl (and)	Ca-Mont, Qz, ort, chl (and)	Pokrovsky <i>et al.</i> [2005]

^aGeographical coordinates in degrees and soil type from the HWSD data set [FAO, 2008]. Table 1 also provides the dominant (descending order of abundance) and minor (less than 5% vol, within parentheses) minerals in layers 1 and 2 and references for soil mineralogical composition for surficial and medium layers. Qz, quartz; K, kaolinite; chl, chlorite; bio, biotite; Ca-Mont, Ca-montmorillonite; gib, gibbsite; and, andesine; ort, orthose; ill, illite; lab, labradorite; bas, glass; mus, muscovite; cal, calcite; for, forsterite; dio, diopside; apa, apatite; hor, hornblende.

Table 2. Characteristic of Each Grid Cell^a

Grid Cell Location	Grid Cell	Continent	Country	Climate	T (°C)	P (mm yr ⁻¹)
30°75'S, 119°25'E	1	Australia	Australia	Semiarid	18.5	316.53
25°25'S, 54°75'W	2	South America	Paraguay	Humid subtropical	21.5	1689.78
24°25'S, 52°75'W	3	South America	Brazil	Humid subtropical	20	1677.81
10°25'S, 69°25'W	4	South America	Brazil	Tropical	25.8	1645.92
10°25'S, 52°75'W	5	South America	Brazil	Tropical	26	1720.38
2°75'N, 27°25'E	6	Africa	DR Congo	Tropical	23.9	1496.55
4°25'N, 62°25'W	7	South America	Venezuela	Tropical	24.1	2714.86
8°25'N, 3°75'W	8	Africa	Ivory Coast	Savanna	27.1	1001.7
10°25'N, 40°25'E	9	Africa	Ethiopia	Semiarid	25.6	606.42
16°75'N, 79°75'E	10	Asia	India	Savanna	28.8	809.67
17°75'N, 82°25'E	11	Asia	India	Savanna	25.6	1058.61
20°25'N, 77°75'E	12	Asia	India	Savanna	27.2	844.99
20°75'N, 75°75'E	13	Asia	India	Semiarid	27.2	657.81
41°25'N, 113°25'W	14	North America	USA	Desertic	10.5	252.11
40°25'N, 101°75'W	15	North America	USA	Semiarid	11	464.59
42°75'N, 110°75'E	16	Asia	China	Desertic	5.2	195.01
42°75'N, 121°25'E	17	Asia	China	Semiarid	6.6	444.36
43°25'N, 7°75'W	18	Europe	Spain	Oceanic	11.3	1428.90
45°25'N, 3°75'E	19	Europe	France	Oceanic	9.4	1220.50
50°75'N, 104°25'E	20	Asia	Russia	Subarctic	-3.2	601.49
50°75'N, 113°75'E	21	Asia	Russia	Subarctic	-1.7	301.45
60°75'N, 100°25'E	22	Asia	Russia	Subarctic	-6.8	373.94

^aGeographical coordinates, continent, country, climate, and mean annual temperature and precipitation over 1982–2002 period provided by CRU-TS 2.1 spatial climate data set [New et al., 2000; Mitchell and Jones, 2005].

[23] Finally, the mineralogical composition of layer 3 (saprolitic layer) is summarized in Table 3 [Best, 2003].

5. Results and Discussion

5.1. Spatial Distribution of Vegetation

[24] As mentioned above, rising atmospheric CO₂ impacts the stomatal conductance and the biome distribution. We first discuss the influence of the CO₂ increase on the predicted vegetation type distribution for each grid cell. These results can be seen as additional information at the regional scale to the results of the global analysis performed by Leipprand and Gerten [2006].

[25] In grid cells where the annual mean temperature is between 5°C and 11°C, the predominant temperate herbaceous PFT are replaced by evergreen or summergreen temperate PFTs (4 grid cells) with a CO₂ concentration rise (Figure 3a). In grid cells with an annual mean temperature below 5°C, the predominant evergreen PFTs (nondeciduous forest) are progressively replaced by summergreen PFT (deciduous forest) with CO₂ concentrations rising from 280 to 1120 ppmv (Figure 3b). This is consistent with the results from [Mickler et al., 2002]

who have modeled the net primary productivity (NPP) of evergreen and deciduous forest in USA from 1992 to 2050. Testing a climate warming scenario, they show an increase in the deciduous NPP by about 24% between 1992 and 2050 while the evergreen NPP rises only by 2%.

[26] Regarding the so-called warm grid cells where the annual mean temperature is around 25°C and rainfall above 1500 mm yr⁻¹ (6 grid cells), the dominant tropical evergreen PFTs are progressively replaced by tropical raingreen PFTs (deciduous forest) with increasing CO₂ concentration (Figure 3c). Although the evergreen PFT is characterized by a more important net productivity (around 2000 g C m⁻²), the raingreen PFT is more sensitive to the CO₂ rise in the LPJ model, leading to the progressive replacement of the evergreen PFT by the raingreen one. In grid cells where the temperature is above to 25°C and precipitation ranges between 606 and 1058 mm yr⁻¹ (6 grid cells), increased atmospheric CO₂ induces the replacement of the dominant tropical herbaceous by evergreen or raingreen PFTs (at 560 or 1120 ppmv) (Figure 3d). Indeed, the tropical herbaceous (C4 plants) assimilate more CO₂ and loose less water at low CO₂ level than C3 trees. However, when CO₂ rises, productivity of the C3 trees rises rapidly and tropical forest PFTs finally

Table 3. Soil Characteristics of the 22 Grid Cells^a

Grid Cell Location	Grid Cell	Continent	Bedrock	Soil Types	Minerals of Saprolithe (% vol)
30°75'S, 119°25'E	1	Australia	basalt	calcic luvisol	lab (54), dio (31.2), bas.glass (9.2) (apa (4.3), for (1.3))
25°25'S, 54°75'W	2	South America	basalt	plinthic Acrisol	lab (54), dio (31.2), bas.glass (9.2) (apa (4.3), for (1.3))
24°25'S, 52°75'W	3	South America	basalt	rhodic ferralsol	lab (54), dio (31.2), bas.glass (9.2) (apa (4.3), for (1.3))
10°25'S, 69°25'W	4	South America	sand	haplic Acrisol	Qz (63.3), alb (10.7), ort (8.25), K (7.2) (chl (2.9))
10°25'S, 52°75'W	5	South America	sand	dystric gleysol	Qz (63.3), alb (10.7), ort (8.25), K (7.2) (chl (2.9))
2°75'N, 27°25'E	6	Africa	granite	orthic ferralsol	and (49), Qz (22), ort (16), hor (6.5), bio (6.5) (apa (0.28))
4°25'N, 62°25'W	7	South America	granite	dystric regosol	and (49), Qz (22), ort (16), hor (6.5), bio (6.5) (apa (0.28))
8°25'N, 3°75'W	8	Africa	granite	plinthic Acrisol	and (49), Qz (22), ort (16), hor (6.5), bio (6.5) (apa (0.28))
10°25'N, 40°25'E	9	Africa	basalt	lithic leptosol	lab (54), dio (31.2), bas.glass (9.2) (apa (4.3), for (1.3))
16°75'N, 79°75'E	10	Asia	granite	chromic luvisol	and (49), Qz (22), ort (16), hor (6.5), bio (6.5) (apa (0.28))
17°75'N, 82°25'E	11	Asia	granite	eutric nitosol	and (49), Qz (22), ort (16), hor (6.5), bio (6.5) (apa (0.28))
20°25'N, 77°75'E	12	Asia	basalt	chromic vertisol	lab (54), dio (31.2), bas.glass (9.2) (apa (4.3), for (1.3))
20°75'N, 75°75'E	13	Asia	basalt	chromic vertisol	lab (54), dio (31.2), bas.glass (9.2) (apa (4.3), for (1.3))
41°25'N, 113°25'W	14	North America	sand	orthic solonetz	Qz (63.3), alb (10.7), ort (8.25), K (7.2) (chl (2.9))
40°25'N, 101°75'W	15	North America	sand	luvic kastanozem	Qz (63.3), alb (10.7), ort (8.25), K (7.2) (chl (2.9))
42°75'N, 110°75'E	16	Asia	sand	luvic calcisol	Qz (63.3), alb (10.7), ort (8.25), K (7.2) (chl (2.9))
42°75'N, 121°25'E	17	Asia	sand	cambic arenosol	Qz (63.3), alb (10.7), ort (8.25), K (7.2) (chl (2.9))
43°25'N, 7°75'W	18	Europe	granite	Dystric podzoluvisol	and (49), Qz (22), ort (16), hor (6.5), bio (6.5) (apa (0.28))
45°25'N, 3°75'E	19	Europe	basalt	Andosol	lab (54), dio (31.2), bas.glass (9.2) (apa (4.3), for (1.3))
50°75'N, 104°25'E	20	Asia	granite	dystric gleysol	and (49), Qz (22), ort (16), hor (6.5), bio (6.5) (apa (0.28))
50°75'N, 113°75'E	21	Asia	granite	eutric cambisol	and (49), Qz (22), ort (16), hor (6.5), bio (6.5) (apa (0.28))
60°75'N, 100°25'E	22	Asia	basalt	gelic gleysol	lab (54), dio (31.2), bas.glass (9.2) (apa (4.3), for (1.3))

^aGeographical coordinates in degrees, continent, bedrock, soil type provided by HWSO data set and dominant and minor minerals for the deep saprolitic layer [Best, 2003]. Qz, quartz; K, kaolinite; chl, chlorite; bio, biotite; and, andesine; ort, orthose; lab, labradorite; bas.glass, basaltic glass; alb, albite; for, forsterite; dio, diopside; apa, apatite; hor, hornblende.

overcome tropical herbaceous PFT [Kimball *et al.*, 1993].

5.2. Hydrologic Cycle: Evapotranspiration, Runoff, and Drainage

[27] Many studies have already highlighted the effect of atmospheric CO₂ increase on the continental water cycle, including both freshwater discharge and evapotranspiration.

[28] The rise of atmospheric CO₂ over the last century has probably led to an increase in runoff, through reduced transpiration, according to Probst and Tardy [1989], Labat *et al.* [2004], and Gedney *et al.* [2006]. However, the existence of a significant trend (positive or negative) in freshwater discharge to oceans and the influence of climate change on freshwater discharge remain under debate and depend on the method used to evaluate the rate of changes, e.g., model versus data-based estimations

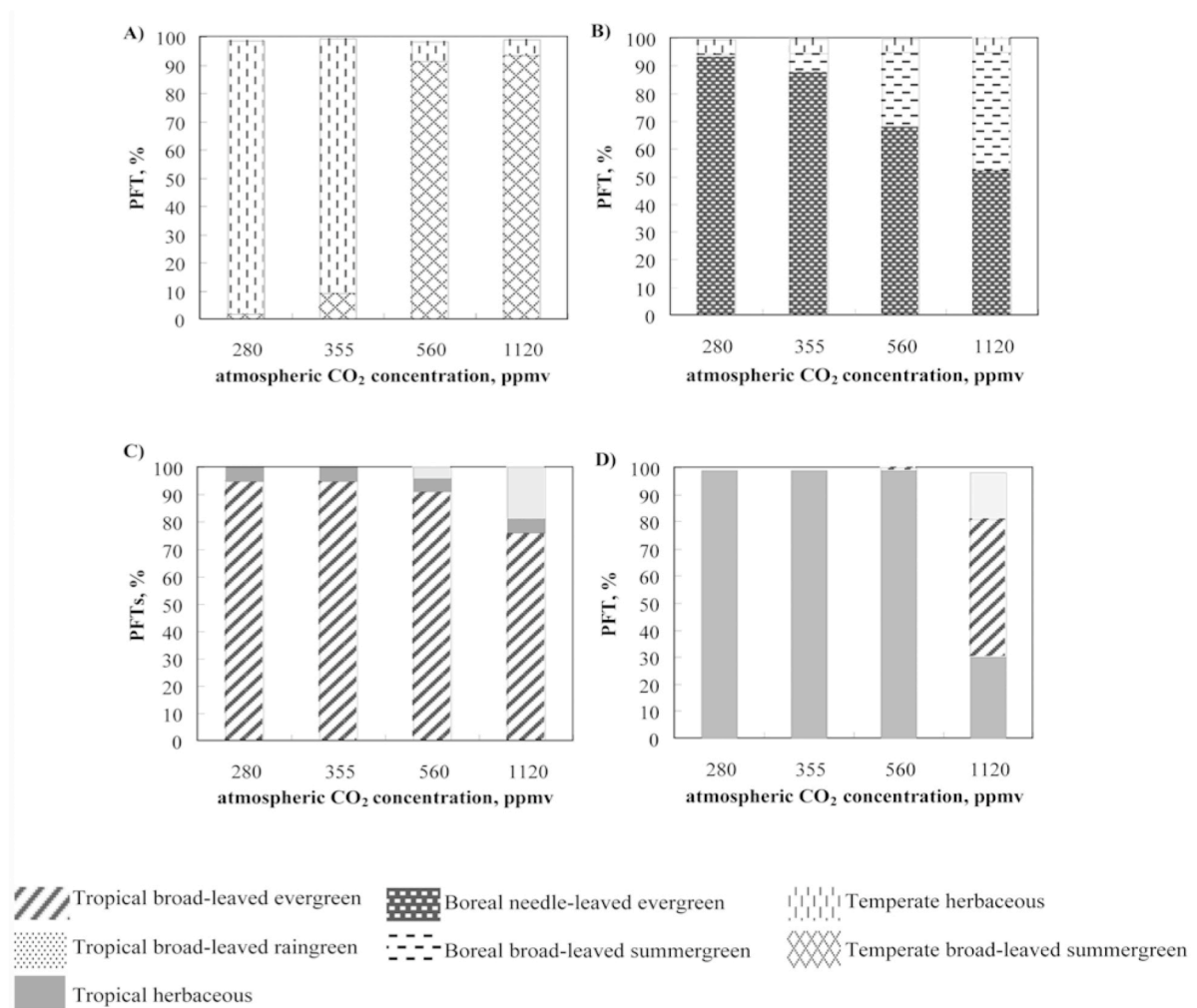


Figure 3. Cover percentage of plant functional types (PFT) as a function of atmospheric CO₂ concentration in ppmv on grid cells located (a) in the United States (North America, grid cell 15) on sandy rock, (b) in Russia (Asia, grid cell 20) on granitic rock, (c) in DR Congo (Africa, grid cell 6) on granitic rock, and (d) in Ethiopia (Africa, grid cell 9) on basaltic rock.

[Dai *et al.*, 2009]. The effects of CO₂ changes on evapotranspiration have already been investigated by Friend and Cox [1995] and Kruijt *et al.* [2008], who show a reduction between 15% and 25% with CO₂ concentration ranging from 355 to 700 ppmv, which would promote an increase in the discharge of fresh water to the ocean.

[29] In the present study, the LPJ simulations for the 22 grid cells yield similar results for most of the grid cells. The atmospheric CO₂ increase implies a decrease in the evapotranspiration and an increase in the drainage and surficial runoff for atmospheric

CO₂ concentration ranging from 280 ppmv to 1120 ppmv (Figures 4a–4d). In warm environments (mean annual temperature above 11°C), evapotranspiration decreases by about 6%, the drainage and the surficial runoff increase by about 14% and 9%, respectively, from present-day CO₂ pressure up to a fourfold increase. In cold environments (mean annual temperature below 11°C), evapotranspiration decreases by about 14% and the drainage and the surficial runoff increase by about 24% and 17%, respectively. However, a few grid cells yield different results. The change in the hydrologic behavior

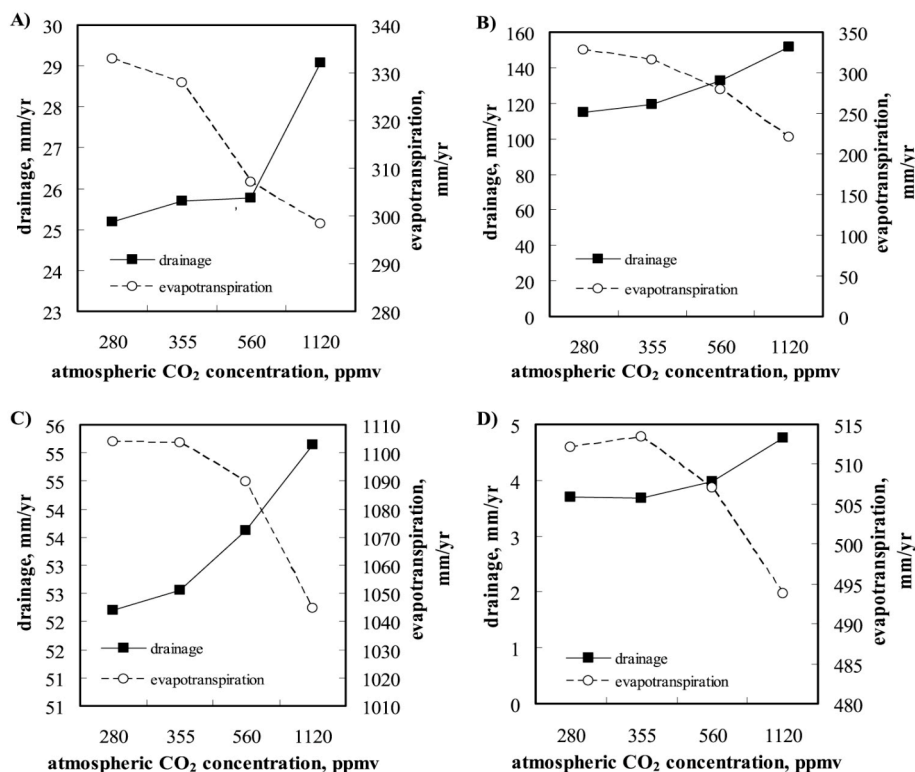


Figure 4. Vertical drainage and evapotranspiration in mm yr⁻¹ versus atmospheric CO₂ concentration in ppmv. The evapotranspiration and drainage are calculated by LPJ on grid cells located (a) in the United States (North America, grid cell 15) on sandy rock, (b) in Russia (Asia, grid cell 20) on granitic rock, (c) in DR Congo (Africa, grid cell 6) on granitic rock, and (d) in Ethiopia (Africa, grid cell 9) on basaltic rock.

not only depends on the stomatal closure, but also responds to the change in the potential vegetation. The evapotranspiration strongly increases (170%) and the drainage and runoff decrease by 84% and 54% for the grid cell located in USA (grid cell 14). The same result is observed for the grid cell in China (grid cell 16) where the evapotranspiration increases by 180% and drainage and runoff decrease by 94% and 66%. The vegetation fractional cover of these grid cells increases with atmospheric CO₂. Indeed, the temperate herbaceous cover fraction doubles from 280 to 1120 ppmv for the USA grid cell and increases by 21% from 280 to 560 ppmv for the Chinese grid cell. This is in agreement with *Leipprand and Gerten* [2006] who have found a vegetation fractional cover rise for a CO₂ doubling for these regions. The drainage and the evapotranspiration for three Indian grid cells (10, 12, and 13) and for the Ethiopian grid cell (9) remain stable between 280 and 560 ppmv. At both CO₂ levels,

100% of the grid cells are occupied by the tropical herbaceous PFT. Moreover, these grid cells are extremely dry: local rainfall is twice to three times lower than rainfall in the other warm environments. The resulting drainage is very low, below 5 mm yr⁻¹ and soil water content in the superficial and medium soil layers stays close to zero. Then, a part of tropical herbaceous is replaced by tropical raingreen or evergreen PFTs, and the resulting evapotranspiration and drainage decrease and increase, respectively, between 560 and 1120 ppmv.

[30] Over the grid cells in Paraguay (grid cell 2) and in Brazil (grid cell 3) the drainage decreases by about 35% for a CO₂ concentration rising from 280 to 355 ppmv because the temperate evergreen forest replaces the temperate herbaceous. This drainage decrease is the result of an enhanced uptake of water by the trees. The evapotranspiration increases over the two grid cells. The vegetal cover then stabilizes, and the evapotranspiration starts decreasing and the

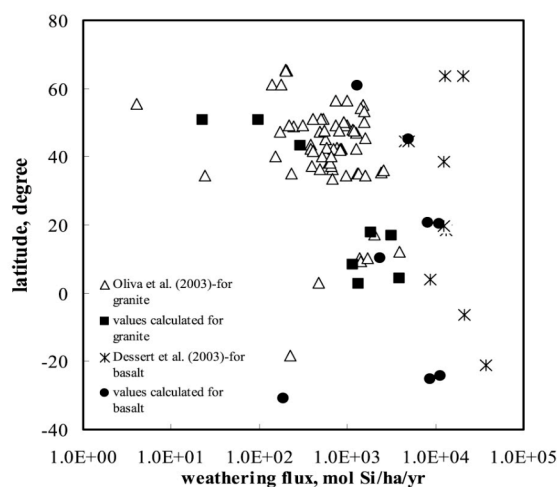


Figure 5. Latitude in degrees versus weathering flux in mol Si ha⁻¹ yr⁻¹. The weathering fluxes calculated by B-WITCH model on granitic (solid squares) and basaltic (solid circles) rock are compared to field data from *Oliva et al.* [2003] for granitic monolithological watersheds (open triangles) and from *Dessert et al.* [2003] for basaltic watersheds (stars).

drainage increases for simulations with atmospheric CO₂ above 355 ppmv.

[31] In summary, the standard hydrological behavior is an increase in the vertical drainage of the soil and saprolite when atmospheric CO₂ rises as a result of a progressive stomatal closure. However, the LPJ model also predicts the replacement of some PFTs by others when CO₂ rises, partly hiding the stomatal closure effect and introducing specific behaviors (including a decrease of drainage with rising CO₂) for a few grid cells (2 grid cells among 22).

5.3. Weathering Fluxes and CO₂ Consumption Rates

5.3.1. Validation of the Model for Atmospheric CO₂ Concentration of 355 ppmv

5.3.1.1. Silica Weathering Flux

[32] The weathering flux for a given grid cell (export to the river) is calculated as the sum of two terms: the surficial runoff times the calculated element concentration in the upper layer and the deep vertical drainage times the calculated concentration in the deep saprolitic layer. Under 355 ppmv of CO₂ and with the observed climate from the CRU, the calculated silica flux ranges from 190.54 (Australia,

grid cell 1) to 11360 mol Si ha⁻¹ yr⁻¹ (Brazil, grid cell 3) for the basaltic lithology, from 22.58 (Russia, grid cell 21) to 3852.70 mol Si ha⁻¹ yr⁻¹ (Venezuela, grid cell 7) for the granitic lithology, and from 22.34 (China, grid cell 17) to 420.73 mol Si ha⁻¹ yr⁻¹ (Brazil, grid cell 5) for the sandy rock lithology.

[33] For validation purposes, the calculated silica flux release by weathering reactions for basaltic and granitic lithologies at 355 ppmv are compared with the data from *Oliva et al.* [2003] and *Dessert et al.* [2003] (Figure 5). Both studies report weathering flux for granitic and basaltic monolithological catchments, respectively, under a large variety of climates. The measured silica flux for granitic catchments fluctuates from 4 to 8066 mol ha⁻¹ yr⁻¹ [*Oliva et al.*, 2003] and from 4535 to 122142 mol ha⁻¹ yr⁻¹ for basaltic catchments [*Dessert et al.*, 2003]. The range of calculated values falls within the observed range for both lithologies. When plotting the calculated and observed silica flux as a function of latitude (Figure 5), a general agreement between both set of points is obtained. They both display a general increase in the silica flux from the pole to the equator in the Northern Hemisphere, particularly for granitic lithologies. The increase in the weathering flux toward the equator is mainly driven by the increase in runoff by an order of magnitude and by the rise in temperatures. But Figure 5 also shows that the increasing rate of the weathering flux with latitude is at maximum at high latitude (above 40°N), and tends toward zero at low latitude (below 40°N). Between about 60 and 40°N, both the model and data show an increase in the weathering fluxes by more than two order of magnitudes, while it spans only one order of magnitude from 40°N to the equator. No clear trend can be inferred from the observations and from the calculations for the Southern Hemisphere, due to the limited number of points. Calculated silica flux for granitic lithologies display a general increasing trend with runoff. However, the spreading of the calculated fluxes is important. This is also the case for the field data (Figure 6). For basaltic lithologies, a sharp increase with runoff is simulated by B-WITCH, extending the data points from *Dessert et al.* [2003] into the low runoff values (Figure 7).

5.3.1.2. River Cation Concentrations

[34] Calculated river cation and bicarbonate concentrations (355 ppmv) are also compared to the data from *Oliva et al.* [2003] and *Dessert et al.* [2003] for both the granitic and basaltic lithologies. River

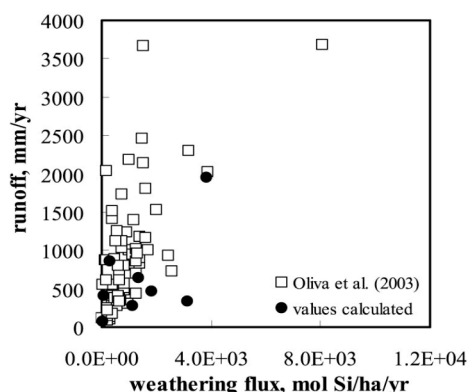


Figure 6. Runoff in mm yr⁻¹ versus weathering flux in mol Si ha⁻¹ yr⁻¹ for granitic grid cells. The runoff is calculated by LPJ, and weathering flux is calculated by WITCH (solid circles). Field data from *Oliva et al.* [2003] (open squares).

concentrations for a given species C_{riv} is calculated as follows:

$$C_{riv} = \frac{R_{surf} \cdot C_1 + D \cdot C_3}{R_{surf} + D} \quad (5)$$

where R_{surf} is the surficial runoff calculated by LPJ for each grid element, D is the deep drainage, C_1 and C_3 are the concentration of the species in the surficial soil layer and in the saprolite, respectively [*Roelandt et al.*, 2010].

[35] The mean annual calculated river cation concentrations range from 87 to 244 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for the granitic lithology. Calculated riverine bicarbonate concentrations range from 277 to 2539 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for the basaltic lithology. These values are consistent with the literature data (from 7 to 715 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at the outlet of granitic watersheds and 354 to 2719 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for basaltic watersheds). The B-WITCH model is thus able to match the general features of the present-day weathering processes, particularly the CO₂ consumption.

5.3.1.3. Lithological Control of the Weathering Fluxes at 355 ppmv of CO₂

[36] The highest weathering fluxes are simulated for the basaltic lithologies while the sandy lithologies display the lowest fluxes. Weathering fluxes are thus directly related to the weatherability of the constitutive minerals for each lithology. For the basaltic lithology, the weathering products are supplied by the dissolution of diopside and labradorite. Andesine dissolution is the main provider of dissolved species

for the granitic lithology and albite for the sandy rocks.

[37] There is a strong temperature control for the three lithologies (Figure 8a): weathering fluxes are predicted to be higher under warm climates. The dependence of the weathering fluxes on runoff display a more complex pattern. For basaltic lithologies, fluxes increase with runoff until about 300 mm yr⁻¹. Above this value, weathering fluxes saturate at a maximum value around 10⁴ mol Si ha⁻¹ yr⁻¹. For sandy lithologies, weathering rates increase over the all simulated runoff range (up to 800 mm yr⁻¹). However, there is no simulated sites displaying runoff between 150 and 650 mm yr⁻¹. This gap might possibly hide an inflexion point. Weathering fluxes for granitic lithologies display a complex pattern. Whether it saturates around 300 mm yr⁻¹ is unclear due to the too low number of simulated sites. The saturation effect has been previously documented by *Bluth and Kump* [1994] from the compilation of the weathering fluxes measured in the field. Here, the drainage is higher for high-runoff sites, thus promoting mineral dissolution rates and increasing weathering rates. But the simulated weathering system shift toward a weathering limited regime around 300 mm yr⁻¹ for basaltic lithologies, and possibly for granitic lithologies too.

[38] Finally, *Dessert et al.* [2003] have compiled the CO₂ consumption rate for different watersheds located in tropical and boreal environments. This rate varies from 0.30 × 10⁶ mol C km⁻² yr⁻¹ (Massif Central, France) to 6.40 × 10⁶ mol C km⁻² yr⁻¹ (Java, Indonesia). So, these values are very close to

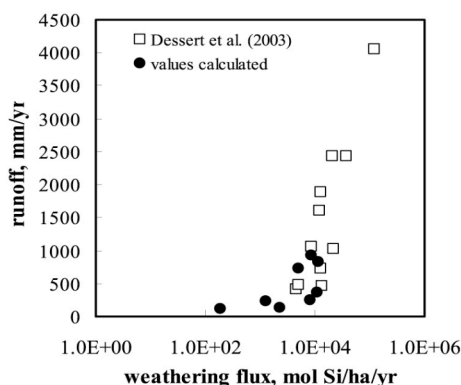


Figure 7. Runoff in mm yr⁻¹ versus weathering flux in mol Si ha⁻¹ yr⁻¹ on basaltic rock. The runoff is calculated by LPJ, and weathering flux is calculated by WITCH (solid circles). Field data from *Dessert et al.* [2003] (open squares).

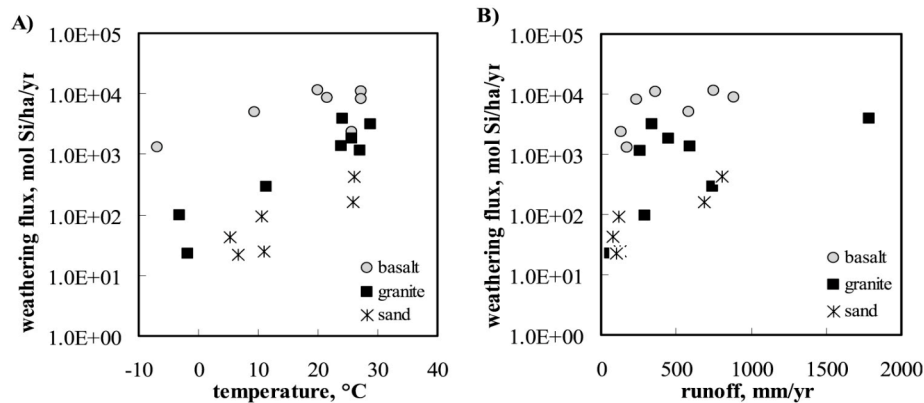


Figure 8. Calculated weathering flux in mol Si ha⁻¹ yr⁻¹ (a) versus temperature in degrees Celsius and (b) versus runoff in mm yr⁻¹ for basaltic (gray circles), granitic (solid squares), and sandy (stars) lithologies. The temperature is the mean value over the 1982–2002 period, and the runoff is calculated by the LPJ model.

ones calculated with coupling LPJ-WITCH, ranging from 0.03×10^6 (grid cell 1) to 2.1×10^6 mol C km⁻² yr⁻¹ (grid cell 3).

5.3.2. Sensitivity of the Weathering Fluxes to Increased CO₂

[39] The dependence of CO₂ consumption by silicate weathering as a function of atmospheric CO₂ levels has been previously quantified within the framework of the geological carbon cycle evolution. In the presence of vascular land plants, this dependence is written as follows [Berner and Kothavala, 2001; Berner, 2004]:

$$F_{CO_2} = \left(\frac{2R_{CO_2}}{1 + R_{CO_2}} \right)^{0.4} \quad (6)$$

where R_{CO_2} is the ratio of the partial pressure of atmospheric CO₂ to the preindustrial value ($R_{CO_2} = 1$ for the preindustrial state). F_{CO_2} is called the fertilization factor as it accounts for the enhanced biological impact on weathering as CO₂ rises ($F_{CO_2} = 1$ for the preindustrial state) [Berner, 2004]. Mathematically speaking, F_{CO_2} is a multiplier of the silicate weathering rate. This Michaelis-Menten type law allows the limitation of the fertilization effect at very high CO₂ levels due to the progressive lack of nutrients. For atmospheric CO₂ levels ranging from 280 to 1120 ppmv, this limitation effect is not operating and F_{CO_2} roughly displays a linear rise with a slope of 2% increase in weathering per 100 ppmv rise in CO₂. As mentioned by Berner [2004], this equation is used as a simple first approximation for a process that is poorly understood.

[40] Here we provide a first quantitative estimation of this fertilization effect on the silicate weathering rates. In the present B-WITCH simulations, the sensitivity to CO₂ changes might be higher by up to a factor of 2 (Figure 9a). Many grid elements display a 2.4% to 5% increase in weathering per 100 ppmv rise at steady state. This CO₂ consumption rise is driven by the enhanced drainage as the stomatal closure inhibits the evapotranspiration, and by the rise in below ground CO₂ levels, itself driven by the fertilization effect.

[41] Overall, the CO₂ consumption above granitic and basaltic rocks increases by an average of 25% for CO₂ rising from 280 to 1120 ppmv (3% per 100 ppmv), for grid cells where an increase is predicted by the model. However, the standard deviation is close to 10%, illustrating the variability in the sensitivity to the CO₂ change. Indeed, our results suggest that there is no unequivocal latitudinal, temperature, rainfall, vegetation type, nor lithological dependence of this rate of increase. 60% of this increase is related to the evapotranspiration decrease and concomitant drainage increase. The remaining 40% increase is linked to soil CO₂ rise driven by the fertilization effect.

[42] Finally, the response of the CO₂ consumption through silicate weathering to enhanced CO₂ also depends on the possible vegetation change, and not only on the stomatal closure at high CO₂. For instance, grid cell 2 in Paraguay and grid cell 3 in Brazil display first a decrease in the CO₂ consumption between 280 and 355 ppmv (Figure 9b). This decrease is related to a potential vegetation change, from temperate herbaceous to temperate

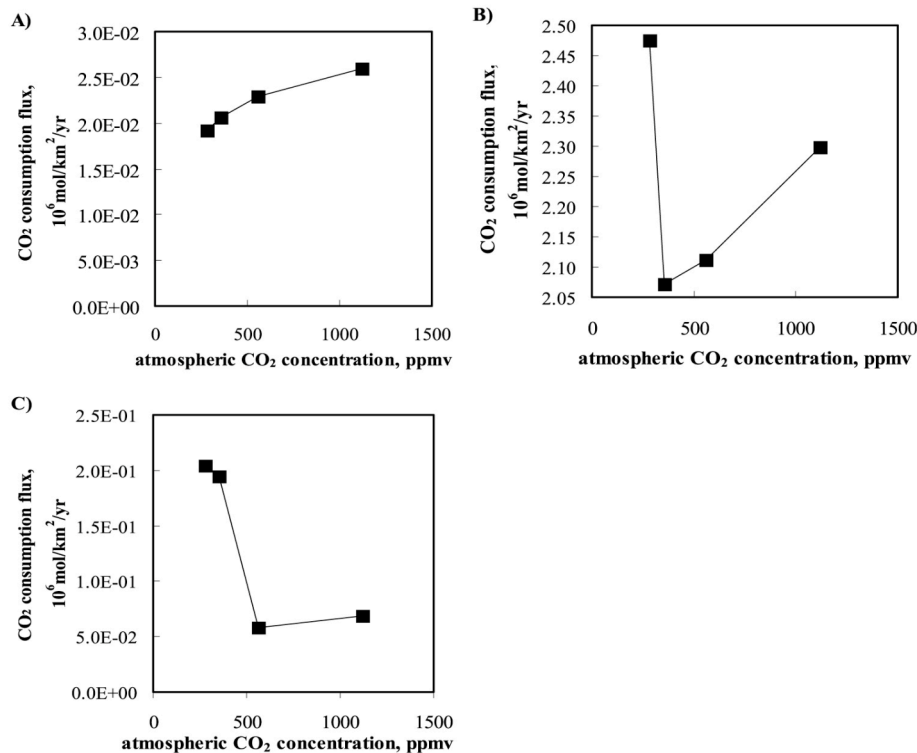


Figure 9. Calculated CO₂ consumption flux in 10⁶ mol km⁻² yr⁻¹ versus atmospheric CO₂ concentration in ppmv, on grid cells located (a) in Russia (grid cell 21) on granitic rock, (b) in Brazil (grid cell 3) on basaltic rock, and (c) in China (grid cell 16) on sandy rock.

broad-leaved evergreen PFT, inducing a strong decrease in the drainage by about 30% which impacts on the dissolution rates. Once this potential vegetation change is achieved (above 355 ppmv) CO₂ consumption starts to rise again with CO₂. The dominant vegetation functional type remains constant and stomatal closure again controls the vertical drainage increase. Grid cells 14 (USA) and 16 (China) display a strong decrease (factor of 4) in the CO₂ consumption flux with rising CO₂ concentration from 280 to 1120 ppmv (Figure 9c). Over these grid cells, the vegetated surface cover increases with CO₂ (fertilization effect) and the drainage continuously decreases over the range of tested CO₂ atmospheric concentration.

6. Conclusions and Perspectives

[43] In this contribution, we explore the impact of atmospheric CO₂ concentration (from 280 to 1120 ppmv) on continental silicate weathering through changes in continental vegetation and drainage. The B-WITCH model estimates the veg-

etation dynamics, water and CO₂ fluxes and weathering reactions in soil and saprolite. B-WITCH is run for 22 sites located all over the world for which mineralogical compositions have been reconstructed, covering a wide range of climatic and lithologic conditions. All simulations are run until a steady state is reached for a variety of atmospheric CO₂ pressures, keeping other climate forcings constant.

[44] Our results show that, under 355 ppmv of atmospheric CO₂, B-WITCH is able to reproduce the global pattern of weathering rates as a function of either annual runoff, mean annual temperature or latitude for various lithologies (basaltic and granitic).

[45] In agreement with previous studies, we calculate that the increase in atmospheric CO₂ concentrations induces changes in the vegetal cover, a general increase in the vertical drainage of the soil and saprolite up to 20% and a decrease in evapotranspiration rate up to 22% in response to stomatal closure. As a result of the drainage increase, the

B-WITCH model predicts for most of the simulated sites, an increase in the CO₂ consumption through continental silicate weathering by 2.4% to 5% per 100 ppmv increase in CO₂, suggesting a higher sensitivity of weathering than previously expected. This finding reinforces the strength of the negative feedback loop stabilizing the Earth climate at the geological time scale.

[46] However, some peculiar behaviors are identified, particularly when the vegetated fractional cover increases and when plant functional type replacement is predicted. For these sites, the vertical drainage decreases as well as the CO₂ consumption by silicate weathering flux. This modeling study thus demonstrates that CO₂ consumption through continental silicate weathering is sensitive to the atmospheric CO₂ concentration, considered as an independent parameter, through induced changes in the vegetal cover and soil water balance.

[47] Future work should account for concomitant climatic change. Non-steady state simulations must also be performed to simulate the impact of the ongoing climate change and CO₂ rise on the continental weathering. Process-based models, such as the B-WITCH model, are powerful tools to achieve such goals.

Acknowledgments

[48] This work has been funded by the EC2CO project “Les processus d’altération continentale à grande échelle: Modélisation appliquée au cas du bassin de la Mac Kenzie” and by the French National Agency for Research (ANR) project NT05-3/43171. Didier Gazen (Laboratoire d’Aérodynamique, Toulouse) is greatly acknowledged for the maintenance of the cluster of PC at LMTG, and Christine Delire (MétéoFrance, Toulouse) is acknowledged for fruitful discussions and comments on an early version of this manuscript. The anonymous reviewers and Editor Louis Derry are greatly acknowledged for their careful and constructive reviews that contributed to improve the original manuscript.

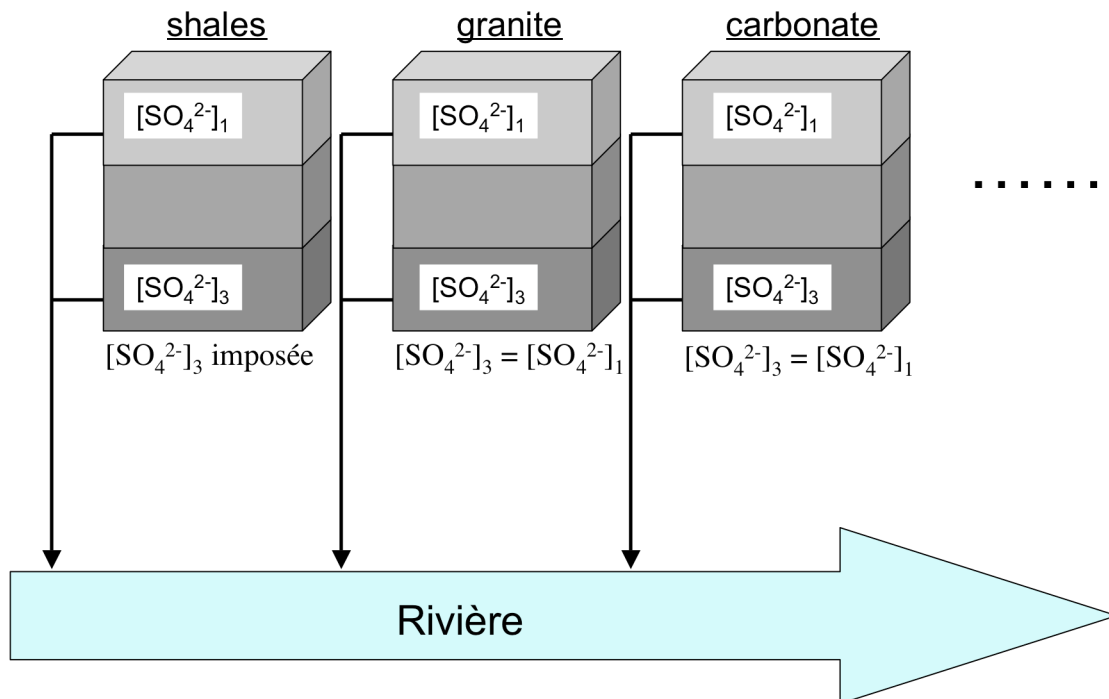
References

- Amiotte-Suchet, P., and J.-L. Probst (1993), Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins, *Chem. Geol.*, *107*, 205–210, doi:10.1016/0009-2541(93)90174-H.
- Amiotte-Suchet, P., J.-L. Probst, and W. Ludwig (2003), Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans, *Global Biogeochem. Cycles*, *17*(2), 1038, doi:10.1029/2002GB001891.
- Batjes, N. H. (2005), ISRIC-WISE global data set of derived soil properties on a 0.5 by 0.5 degree grid (version 3.0), *Rep. 2005/02*, ISRIC-World Soil Inf., Wageningen, Netherlands.
- Beckmann, G. G., C. H. Thompson, and G. D. Hubble (1974), Genesis of red and black soils on basalt on the Darling Downs, Queensland, Australia, *J. Soil Sci.*, *25*, 265–281, doi:10.1111/j.1365-2389.1974.tb01123.x.
- Berner, R. A. (2004), *The Phanerozoic Carbon Cycle: CO₂ and O₂*, 150 pp., Oxford Univ. Press, New York.
- Berner, R. A., and Z. Kothavala (2001), GEOCARB III: A revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time, *Am. J. Sci.*, *301*, 182–204, doi:10.2475/ajs.301.2.182.
- Best, M. G. (2003), *Igneous and Metamorphic Petrology*, 752 pp., Blackwell Sci., Malden, Mass.
- Bluth, G. J. S., and L. R. Kump (1994), Lithologic and climatic control of river chemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *58*, 2341–2359, doi:10.1016/0016-7037(94)90015-9.
- Bonan, G. (2002), *Ecological Climatology—Concepts and Applications*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.
- Bonfils, P., and J. Moineau (1971), Propriétés physiques des Andosols et des sols bruns andiques au sud du Massif Central, *Cah. O. R. S. T. O. M., Ser. Pedol.*, *IX*, 345–363.
- Calmels, D., J. Gaillardet, A. Brenot, and C. France-Lanord (2007), Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives, *Geology*, *35*, 1003–1006, doi:10.1130/G24132A.1.
- Cornu, S., Y. Lucas, J. P. Ambrosi, and T. Desjardins (1998), Transfer of dissolved Al, Fe and Si in two Amazonian forest environments in Brazil, *Eur. J. Soil Sci.*, *49*, 377–384, doi:10.1046/j.1365-2389.1998.4930377.x.
- Dai, A., T. Qian, K. E. Trenberth, and J. D. Milliman (2009), Changes in continental freshwater discharge from 1948 to 2004, *J. Clim.*, *22*, 2773–2792, doi:10.1175/2008JCLI2592.1.
- Dalmolin, R. S. D., C. N. Gonçalves, D. P. Dick, H. Knicker, E. Klamt, and I. Kogel-Knabner (2006), Organic matter characteristics and distribution in Ferral soil profiles of a clinosequence in southern Brazil, *Eur. J. Soil Sci.*, *57*, 644–654, doi:10.1111/j.1365-2389.2005.00755.x.
- Dessert, C., B. Dupré, J. Gaillardet, L. M. François, and C. J. Allègre (2003), Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle, *Chem. Geol.*, *202*, 257–273, doi:10.1016/j.chemgeo.2002.10.001.
- Donnadieu, Y., R. Pierrehumbert, R. Jacob, and F. Fluteau (2006), Modelling the primary control of paleogeography on Cretaceous climate, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *248*, 426–437, doi:10.1016/j.epsl.2006.06.007.
- Eyring, H. (1935), The activated complex in chemical reactions, *J. Chem. Phys.*, *3*, 107–115, doi:10.1063/1.1749604.
- Feijtel, T. C., A. G. Jongmans, and J. D. J. van Doesburg (1989), Identification of clay coatings in an older Quaternary terrace of the Allier, Limagne, France, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *53*, 876–882.
- Field, C. B., R. B. Jackson, and H. A. Mooney (1995), Stomatal responses to increased CO₂: Implications from the plant to the global scale, *Plant Cell Environ.*, *18*, 1214–1225, doi:10.1111/j.1365-3040.1995.tb00630.x.
- Food and Agriculture Organization (FAO) (1971), *The FAO-UNESCO soil map of the world*, U.N. Educ., Sci., and Cult. Organ., Paris.
- Food and Agriculture Organization (FAO) (1995), *The digitized soil map of the world and derived soil properties, version 3.5, Land and Water Digital Media Ser., 1*, Rome.
- Food and Agriculture Organization (FAO) (2008), *Harmonized World Soil Database, version 1.0*, Rome.

- Friedlingstein, P., et al. (2006), Climate-carbon cycle feedback analysis: Results from the C⁴MIP model intercomparison, *J. Clim.*, *19*, 3337–3353, doi:10.1175/JCLI3800.1.
- Friend, A. D., and P. M. Cox (1995), Modelling the effects of atmospheric CO₂ on vegetation-atmosphere interactions, *Agric. For. Meteorol.*, *73*, 285–295, doi:10.1016/0168-1923(94)05079-L.
- Fritsch, E., A. J. Herbillon, N. R. Do Nascimento, M. Grimaldi, and A. J. Melfi (2007), From Plinthic Acrisols to Plinthosols and Gleysols: Iron and groundwater dynamics in the tertiary sediments of the upper Amazon basin, *Eur. J. Soil Sci.*, *58*, 989–1006, doi:10.1111/j.1365-2389.2006.00877.x.
- Gaillardet, J., B. Dupré, P. Louvat, and C. J. Allègre (1999), Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers, *Chem. Geol.*, *159*, 3–30, doi:10.1016/S0009-2541(99)00031-5.
- Galán, E., J. C. Fernandez-Caliani, A. Miras, P. Aparicio, and M. G. Marquez (2007), Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain, *Clay Miner.*, *42*, 341–352, doi:10.1180/claymin.2007.042.3.07.
- Gedney, N., P. M. Cox, R. A. Betts, O. Boucher, C. Huntingford, and P. A. Stott (2006), Detection of a direct carbon dioxide effect in continental river runoff records, *Nature*, *439*, 835–838, doi:10.1038/nature04504.
- Gerten, D., S. Schaphoff, U. Haberlandt, W. Lucht, and S. Sitch (2004), Terrestrial vegetation and water balance—hydrological evaluation of a dynamic global vegetation model, *J. Hydrol.*, *286*, 249–270, doi:10.1016/j.jhydrol.2003.09.029.
- Gislason, S. R., et al. (2009), Direct evidence of the feedback between climate and weathering, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *277*, 213–222, doi:10.1016/j.epsl.2008.10.018.
- Goddéris, Y., L. M. François, A. Probst, J. Schott, D. Moncoulon, D. Labat, and D. Viville (2006), Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *70*, 1128–1147, doi:10.1016/j.gca.2005.11.018.
- Goddéris, Y., C. Roelandt, J. Schott, M.-C. Pierret, and L. M. François (2009), Towards an integrated model of weathering, climate, and biospheric processes, *Rev. Mineral. Geochem.*, *70*, 411–434, doi:10.2138/rmg.2009.70.9.
- Gwiazda, R., and W. S. Broecker (1994), The separate and combined effects of temperature, soil pCO₂, and organic acidity on silicate weathering in the soil environment: Formulation of a model and results, *Global Biogeochem. Cycles*, *8*, 141–155, doi:10.1029/94GB00491.
- Hartmann, J., N. Jansen, H. H. Dürr, S. Kempe, and P. Köhler (2009), Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions?, *Global Planet. Change*, *69*, 185–194, doi:10.1016/j.gloplacha.2009.07.007.
- Hetherington, A. M., and F. I. Woodward (2003), The role of stomata in sensing and driving environmental change, *Nature*, *424*, 901–908, doi:10.1038/nature01843.
- Hui, D., Y. Luo, W. Cheng, S. Coleman, D. W. Johnson, and D. A. Sims (2001), Canopy radiation- and water-use efficiencies as affected by elevated [CO₂], *Global Change Biol.*, *7*, 75–91, doi:10.1046/j.1365-2486.2001.00391.x.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2007), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis—Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.
- Kimball, B. A., J. R. Mauney, F. S. Nakayama, and S. B. Idso (1993), Effects of increasing atmospheric CO₂ on vegetation, *Vegetatio*, *104–105*, 65–75, doi:10.1007/BF00048145.
- Köppen, W. (1923), *Die Klimate der Erde*, Walter de Gruyter, Berlin.
- Kruijt, B., J.-P. M. Witte, C. M. J. Jacobs, and T. Kroon (2008), Effects of rising atmospheric CO₂ on evapotranspiration and soil moisture: A practical approach for the Netherlands, *J. Hydrol.*, *349*, 257–267, doi:10.1016/j.jhydrol.2007.10.052.
- Labat, D., Y. Goddéris, J. L. Probst, and J. L. Guyot (2004), Evidence for global runoff increase related to climate warming, *Adv. Water Resour.*, *27*, 631–642, doi:10.1016/j.advwatres.2004.02.020.
- Le Hir, G., Y. Donnadieu, Y. Goddéris, R. T. Pierrehumbert, G. P. Halverson, M. Macouin, A. Nédélec, and G. Ramstein (2009), The snowball Earth aftermath: Exploring the limits of continental weathering processes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *277*, 453–463, doi:10.1016/j.epsl.2008.11.010.
- Leipprand, A., and D. Gerten (2006), Global effects of doubled atmospheric CO₂ content on evapotranspiration, soil moisture and runoff under potential natural vegetation, *Hydrol. Sci. J.*, *51*(1), 171–185, doi:10.1623/hysj.51.1.171.
- Maher, K., C. I. Steefel, A. F. White, and D. A. Stonestrom (2009), The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *73*, 2804–2831, doi:10.1016/j.gca.2009.01.030.
- Malicki, M. A., R. Plagge, and C. H. Roth (1996), Improving the calibration of dielectric TDR soil moisture determination taking into account the solid soil, *Eur. J. Soil Sci.*, *47*, 357–366, doi:10.1111/j.1365-2389.1996.tb01409.x.
- Meybeck, M. (1986), Composition chimique des ruisseaux non pollués de France, *Sci. Geol. Bull.*, *39*(1), 3–77.
- Mickler, R. A., T. S. Earnhardt, and J. A. Moore (2002), Regional estimation of current and future forest biomass, *Environ. Pollut.*, *116*, S7–S16, doi:10.1016/S0269-7491(01)00241-X.
- Millot, R., J. Gaillardet, B. Dupré, and C. J. Allègre (2002), The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: New insights from rivers of the Canadian Shield, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *196*, 83–98, doi:10.1016/S0012-821X(01)00599-4.
- Mitchell, T. D., and P. D. Jones (2005), An improved method of constructing a database of monthly climate observations and associated high-resolution grids, *Int. J. Climatol.*, *25*, 693–712, doi:10.1002/joc.1181.
- Mokma, D. L., M. L. Jackson, and J. K. Syers (1973), Mineralogy and radioisotope retention properties of a chronosequence of soils developed in basalts of Victoria, Australia, *J. Soil Sci.*, *24*, 199–214.
- Morison, J. I. L., and R. M. Gifford (1983), Stomatal sensitivity to carbon dioxide and humidity, *Plant Physiol.*, *71*, 789–796, doi:10.1104/pp.71.4.789.
- New, M., M. Hulme, and P. D. Jones (2000), Representing twentieth century space-time climate variability, part 2: Development of 1901–96 monthly grids of terrestrial surface climate, *J. Clim.*, *13*, 2217–2238, doi:10.1175/1520-0442(2000)013<2217:RTCSTC>2.0.CO;2.
- Oliva, P., J. Viers, and B. Dupré (2003), Chemical weathering in granitic environments, *Chem. Geol.*, *202*, 225–256, doi:10.1016/j.chemgeo.2002.08.001.
- Paquet, H., G. Bocquier, and G. Millot (1966), Néoformation et dégradation des minéraux argileux dans certains solonetz

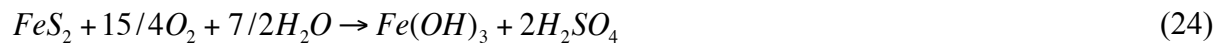
- solodisés et vertisols du Tchad, *Bull. Serv. Carte Geol. Alsace Lorraine*, 19, 295–322.
- Peinemann, N., N. M. Amiotti, P. Zalba, and M. B. Villamil (2000), Effect of clay minerals and organic matter on the cation exchange capacity of silt fractions, *J. Plant Nutr. J. Sci.*, 163, 47–52, doi:10.1002/(SICI)1522-2624(200002)163:1<47::AID-JPLN47>3.0.CO;2-A.
- Pharande, A. L., and K. R. Sonar (1997), Clay mineralogy of some vertisol soil series of Maharashtra, *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 45, 373–377.
- Pokrovsky, O. S., J. Schott, D. I. Kudryavtzev, and B. Dupré (2005), Basalt weathering in central Siberia under permafrost conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 5659–5680, doi:10.1016/j.gca.2005.07.018.
- Probst, J. L., and Y. Tardy (1989), Global runoff fluctuations during the last 80 years in relation to world temperature change, *Am. J. Sci.*, 289, 267–285.
- Raymond, P. A., N.-H. Oh, R. E. Turner, and W. Broussard (2008), Anthropogenic enhanced fluxes of water and carbon from Mississippi River, *Nature*, 451, 449–452, doi:10.1038/nature06505.
- Reatto, A., A. Bruand, E. de Souza Martins, F. Muller, E. M. da Silva, O. A. de Carvalho Jr., M. Brossard, and G. Richard (2009), Development and origin of the microgranular structure in latosols of the Brazilian Central Plateau: Significance of texture, mineralogy, and biological activity, *Catena*, 76, 122–134, doi:10.1016/j.catena.2008.10.003.
- Roelandt, C., Y. Goddérès, M.-P. Bonnet, and F. Sondag (2010), Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale, *Global Biogeochem. Cycles*, 24, GB2004, doi:10.1029/2008GB003420.
- Rühlmann, J., M. Körschens, and J. Graefe (2006), A new approach to calculate the particle density of soils considering properties of the soil organic matter and the mineral matrix, *Geoderma*, 130, 272–283, doi:10.1016/j.geoderma.2005.01.024.
- Sanchez-Maranon, M., M. Soriano, M. Melgosa, G. Delgado, and R. Delgado (2004), Quantifying the effects of aggregation, particle size and components on the colour of Mediterranean soils, *Eur. J. Soil Sci.*, 55, 551–565, doi:10.1111/j.1365-2389.2004.00624.x.
- Schwanghart, W., and B. Schütt (2008), Holocene morphodynamics in the Ugii Nuur basin, Mongolia—Insights from a sediment profile and 1D electrical resistivity tomography, *Z. Geomorphol.*, 52, 35–55, doi:10.1127/0372-8854/2008/0052S2-0035.
- Shi, X. Z., D. S. Yu, E. D. Warner, X. Z. Pan, G. W. Petersen, Z. G. Gong, and D. C. Weindorf (2004), Soil database of 1:1,000,000 digital soil survey and reference system of the Chinese genetic soil classification system, *Soil Surv. Horizons*, 45, 129–136.
- Sitch, S., et al. (2003), Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model, *Global Change Biol.*, 9(2), 161–185, doi:10.1046/j.1365-2486.2003.00569.x.
- Van Bavel, C. H. M. (1952), A soil aeration theory based on diffusion, *Soil Sci.*, 72, 33–46.
- Van de Geijn, S. C., and J. Goudriaan (1997), Changements du climat et production agricole, U.N. Food and Agric. Organ., Rome.
- Walker, J. C. G., P. B. Hays, and J. F. Kasting (1981), A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature, *J. Geophys. Res.*, 86, 9776–9782, doi:10.1029/JC086iC10p09776.
- Watson, R. T., H. Rodhe, H. Oescheger, and U. Siegenthaler (1990), Greenhouse gases and aerosols, in *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*, edited by J. T. Houghton, G. J. Jenkins, and J. J. Ephraums, pp. 1–40, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.
- Wiseman, C. L. S., and W. Püttmann (2006), Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter, *Geoderma*, 134, 109–118, doi:10.1016/j.geoderma.2005.09.001.
- Woodward, F. I. (2002), Potential impacts of global elevated CO₂ concentrations on plants, *Plant Biol.*, 5, 207–211.

CHAPITRE IV : MODELISATION DE L'INTERACTION EAU-ROCHE DANS LE BASSIN MACKENZIE : COMPETITION ENTRE LES ACIDES SULFURIQUE ET CARBONIQUE



CHAPITRE IV-1 : INTRODUCTION

Comme il a été dit précédemment, l'altération chimique des surfaces continentales dépend de nombreux facteurs comme la lithologie, le climat, la tectonique, l'érosion physique, le type de sol ou encore le couvert végétal, mais aussi de la quantité d'acides disponibles dans la zone altérée. En addition au dioxyde de carbone présent dans le sol provenant de l'atmosphère, l'oxydation des sulfures et en particulier celle de la pyrite (FeS_2) peut représenter une source significative de protons participant aux réactions d'altération. Plusieurs études ont montré qu'il était indispensable de considérer l'oxydation des sulfures et la dissolution des roches qui en découle dans le budget de consommation en CO_2 liée à l'altération d'un bassin versant (Anderson et al., 2000 ; Calmels et al., 2007; Gaillardet et al., 2003 ; Galy and France-Lanord, 1999; Hercod et al., 1998 ; Millot et al., 2003; Lerman et al., 2007; Li et al., 2008, Spence and Telmer, 2005). En effet, une fois exposée à la surface par les processus d'érosion, la pyrite est oxydée, produisant ainsi de l'acide sulfurique, lequel favorise la dissolution des carbonates sans consommer de CO_2 atmosphérique :



Les ions bicarbonates libérés par la réaction de l'équation 24 sont transportés par les rivières jusqu'aux océans. Une fois que ces ions ont atteint les océans, comme précédemment vu dans le CHAPITRE I.1.b, les minéraux carbonatés précipitent, libérant ainsi une mole de CO_2 dans l'atmosphère pour chaque mole de $CaCO_3$ précipité. En considérant une échelle de temps inférieure au temps de résidence des sulfures dans l'océan, c'est-à-dire environ 10 millions d'années, la dissolution des roches carbonatées par l'acide sulfurique pourrait donc entraîner une libération de CO_2 dans l'atmosphère.

Par conséquent, le flux de consommation en CO_2 estimé à l'échelle d'un bassin pourrait être surestimé si l'oxydation des minéraux sulfureux n'était pas prise en compte (Calmels et al., 2007; Spence and Telmer, 2005). Des réactions entre les minéraux silicatés et l'acide sulfurique peuvent également se produire, cependant ces réactions sont moins

probables à cause d'une plus faible réactivité des silicates comparée à celle des carbonates (Anderson et al., 2000).

Calmels et al. (2007) ont estimé que 62% du flux d'ions bicarbonates exportés par le bassin Mackenzie au Canada était du carbone ancien provenant de roches carbonatées, altérées en partie par l'acide sulfurique.

Le but de ce travail est donc d'identifier les minéraux contrôlant les flux d'éléments exportés par le bassin de la Mackenzie.

Puis dans un second temps, l'impact de l'oxydation de la pyrite sur les flux d'altération et le taux de consommation en CO₂ du bassin sera quantifié. La connaissance et la quantification des réactions d'altération n'entraînant aucune consommation en dioxyde de carbone sont primordiales pour la reconstruction du bilan de carbone à l'échelle continentale.

CHAPITRE IV-2 : RESUME EN FRANCAIS DE L'ARTICLE
« MODELING OF WATER-ROCK INTERACTION IN THE
MACKENZIE BASIN : COMPETITION BETWEEN
SULFURIC AND CARBONIC ACIDS »

Dans cette étude, le modèle numérique B-WITCH, couplage entre un modèle décrivant les réactions d'altération des surfaces continentales et un modèle dynamique de biogéographie-biogéochimie, est utilisé afin d'estimer l'impact de l'oxydation des sulfures sur l'altération chimique et les flux de consommation en CO₂ associés à cette altération sur le bassin de la Mackenzie. Le modèle est calibré avec les données disponibles pour les 6 sous-bassins de la Mackenzie, puis une simulation est effectuée en enlevant la contribution de l'acide sulfurique à l'altération du bassin.

Le modèle après calibration prédit un flux de silice moyen sur le bassin de 1,11 tonnes/km²/an, en accord avec le flux estimé par Millot et al. (2003), à partir d'échantillons prélevés sur le bassin, de 1,24 tonnes/km²/an. Ce flux de silice exporté par le bassin est principalement contrôlé par la réactivité des phases secondaires présentes dans les sols, soit par leur dissolution (montmorillonite calcique), soit par leur précipitation (kaolinite et illite). La dissolution des minéraux primaires ne contribue qu'à 1% du flux total de silice exporté. Les flux de calcium et de magnésium quant à eux, sont contrôlés par la dissolution de la calcite, la dolomite, et la montmorillonite calcique. Les flux de calcium les plus importants sont prédits pour les sols contenant à la fois les minéraux carbonatés et les plus fortes concentrations en ions sulfates.

Afin de quantifier l'impact de l'acide sulfurique produit par l'oxydation de la pyrite sur les flux d'altération du bassin, une simulation est effectuée en enlevant le flux d'ions sulfates provenant de la pyrite dans le modèle. Cette simulation prédit une diminution des flux moyens de magnésium et de calcium sur le bassin de 7% et 32% respectivement. Les plus fortes diminutions sont observées dans les sous-bassins contenant à la fois des shales carbonatés et les plus fortes concentrations en ions sulfates estimées dans la simulation de référence. Cependant, le taux de dissolution des minéraux silicatés reste inchangé entre les deux simulations, avec une variation inférieure à 1%. Cette faible sensibilité des minéraux

silicatés s'explique par la neutralisation de l'acidité provenant de l'oxydation de la pyrite par les minéraux carbonatés. En effet, les minéraux carbonatés ayant de forts taux de dissolution, neutralisent rapidement l'acidité produite, n'entraînant qu'une légère diminution de pH. Cette diminution de pH n'est pas assez prononcée pour que les minéraux silicatés y soient sensibles.

Le flux de consommation en CO₂ lié aux processus d'altération chimique est défini comme le flux d'ions bicarbonates provenant du CO₂ atmosphérique qui est produit par les réactions d'altération. Ce flux de consommation est de $4.5 \cdot 10^4$ mol/km²/an dans la simulation de référence et représente 24% du flux total d'ions bicarbonates libéré dans l'océan, et 27% du flux d'ions bicarbonates produit par les réactions d'altération. Cette estimation est légèrement inférieure à celle proposée par Calmels et al. (2003) sur le bassin, mais la proportion de carbone inorganique dissous produit par les roches carbonatées est très similaire dans ces deux études. Ces résultats montrent qu'actuellement le bassin de la Mackenzie est une source nette de carbone vers l'atmosphère, en considérant l'éventuelle précipitation des carbonates dans l'océan. En effet, le bassin libère $3,9 \cdot 10^{11}$ moles/an d'ions bicarbonates à l'océan. Sur de longues échelles de temps, la moitié de ce carbone sera libérée dans l'atmosphère lors de la précipitation des carbonates. Cependant, le bassin ne consomme que $0,94 \cdot 10^{11}$ moles/an de carbone atmosphérique à travers les processus d'altération chimique. Ce qui signifie que la différence entre ces deux estimations représente une libération potentielle d'environ $1,1 \cdot 10^{11}$ moles CO₂/an dans l'atmosphère à l'échelle des temps géologiques.

La simulation sans pyrite montre que la consommation en CO₂ augmente de 56% et que le carbone atmosphérique représente 80% du flux d'ions bicarbonates total dissous. Ces résultats suggèrent que la libération d'acidité par l'oxydation de la pyrite réduit fortement la consommation en CO₂ atmosphérique par les processus d'altération sur le bassin. Cependant, un plus faible taux de consommation en CO₂ ne signifie pas que l'altération chimique est moins importante dans la simulation de référence. En effet, les taux d'altération sont plus forts dans la simulation de référence que dans la simulation sans pyrite.

CHAPITRE IV-3 : MODELING OF WATER-ROCK
INTERACTION IN THE MACKENZIE BASIN :
COMPETITION BETWEEN SULFURIC AND CARBONIC
ACIDS

(Article accepté dans le journal Chemical Geology ; doi : 10.1016/j.chemgeo.2011.07.020)

ARTICLE IN PRESS

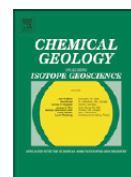
CHEMGE-16281; No of Pages 10

Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Modeling of water-rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids

E. Beaulieu ^{a,*}, Y. Goddérés ^a, D. Labat ^a, C. Roelandt ^b, D. Calmels ^c, J. Gaillardet ^c

^a Géosciences Environnement Toulouse (GET), CNRS-Université de Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées, 31400 Toulouse, France

^b Geophysical Institute, University of Bergen, Norway

^c Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Univ Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 May 2011

Received in revised form 13 July 2011

Accepted 24 July 2011

Available online xxx

Editor: J.D. Blum

Keywords:

Weathering

Silicate

CO₂ consumption

Carbonate

Sulfide oxidation

ABSTRACT

The chemical weathering of continental surfaces depends on many factors including lithology, climate, tectonics, erosion, soil or vegetation, and also on the availability of acidity in the weathering zone. In addition to atmospheric/soil CO₂, sulfide oxidation may represent a significant source of protons for weathering reactions as shown previously for the rivers draining the Mackenzie Basin, Canada. Here, a numerical model describing continental weathering reactions based on laboratory kinetic laws is coupled to a dynamic global vegetation model (the B-WITCH model) in order to estimate the impact of sulfide oxidation on chemical weathering and associated atmospheric CO₂ consumption fluxes throughout the Mackenzie River basin. The model is first calibrated with available field data for the various sub-basin of the Mackenzie watershed and then, a simulation is performed removing the contribution of sulfuric acid to the weathering system. The main outcomes of the present study are that 1) the dissolved silica export is controlled by secondary minerals reactivity in soils and the calcium and magnesium fluxes are driven by the dissolution of calcite and dolomite, 2) the atmospheric CO₂ consumption by weathering processes in the Mackenzie river is limited, accounting for only 24% of the total bicarbonate flux to the ocean, confirming a previous study and suggesting that weathering processes in the Mackenzie watershed act as a source of carbon to the atmosphere at the geological timescale, and 3) the presence of sulfide minerals within a river basin decreases the apparent net consumption of atmospheric CO₂ through chemical weathering. We show that the actual production of sulfuric acid in the weathering zone of the Mackenzie basin reduces the net atmospheric CO₂ consumption by about two, compared to what the atmospheric CO₂ consumption should be in the absence of sulfide minerals. Sulfuric-acid-driven chemical weathering has thus to be considered at both short and long timescales when looking at the link between chemical weathering and the global carbon cycle.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The relationship between climate and chemical weathering of the continental surfaces is complex. Walker et al. (1981) proposed that a negative feedback between the chemical weathering rate of silicate minerals and climate regulates the atmospheric CO₂ concentration in the atmosphere and so maintains climate stability throughout Earth's history. Any increase in the atmospheric CO₂ partial pressure leads to warmer global temperature and to an acceleration of the hydrologic cycle. The subsequent enhanced rainfall promotes faster CO₂ consumption by chemical weathering of silicate rocks, which in turn buffers the increase in atmospheric CO₂ concentration. Always considered in long term climate studies (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983; Goddérés and François, 1995; Berner and Kothavala, 2001; Wallmann, 2001; Goddérés et al., 2003; Donnadiu et al., 2006) the question whether this negative

climatic loop is active at much shorter timescale (decadal to centennial) has been recently stressed (Gislason et al., 2009). Because of this shrinkage of the timescale of interest, carbonate weathering has to be taken into account as it also consumes atmospheric CO₂ at timescale typically below a few 100 kyr. However, the link between climate and continental weathering appears to be much more complex than initially proposed by Walker et al. (1981).

Weathering rates depend on many factors such as the mineralogy of the rocks exposed (Dessert et al., 2001; Amiotte-Suchet et al., 2003), the aging of the surfaces (Navarre-Sitchler and Brantley, 2007), the behavior of clay mineral phases (Goddérés et al., 2006; Maher et al., 2009; Violette et al., 2010), the presence of carbonate phases (Goddérés et al., 2010), the supply of water and its residence time in soils, the pH (Oliva et al., 2003), the temperature of the soil solutions (White and Blum, 1995), the physical erosion (Gaillardet et al., 1999; West et al., 2005) and the vegetation (Moulton et al., 2000). Constraining all those parameters is a major challenge in Earth surface geochemistry.

Another still unsolved problem is the contribution of other acids than carbonic acid to chemical weathering. Indeed, sulfide oxidation

* Corresponding author.

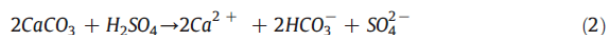
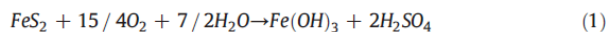
E-mail address: beaulieu@get.obs-mip.fr (E. Beaulieu).

ARTICLE IN PRESS

2

E. Beaulieu et al. / Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx

commonly occurs in watershed, releasing sulfuric acid and hence protons available for weathering. Several studies have shown the need for considering sulfide oxidation and subsequent dissolution of rocks when dealing with the CO₂ consumption budget by chemical weathering in a watershed (Hercod et al., 1998; Galy and France-Lanord, 1999; Anderson et al., 2000; Gaillardet et al., 2003; Millot et al., 2003; Spence and Telmer, 2005; Calmels et al., 2007; Lerman et al., 2007; Li et al., 2008). Indeed, once exposed at the surface by erosional processes, pyrite is oxidized producing sulfuric acid (Eq. (1)) that promotes the dissolution of carbonates without consuming atmospheric CO₂ (Eq. (2)).



The released dissolved bicarbonates are transported to the oceans by rivers. Once reaching the ocean, carbonate minerals can precipitate, releasing one mole of CO₂ to the atmosphere for each mole of CaCO₃ accumulated on the seafloor. At a timescale below the residence time of sulfur in the ocean (about 10 Myr), the dissolution of carbonate rocks by sulfuric acid thus results in the release of CO₂ to the atmosphere. As a consequence, the amount of atmospheric CO₂ consumed during chemical weathering is reduced when sulfuric acid is involved, and thus the drawdown of CO₂ by weathering can be overestimated when the role of sulfide oxidation is ignored (Spence and Telmer, 2005; Calmels et al., 2007). The reaction between sulfuric acid and silicate minerals also occurs, however it is less probable because of the lowest reactivity of silicates compared to carbonates (Anderson et al., 2000).

Recent studies have estimated the bicarbonate flux into the ocean released by the reaction between sulfuric acid and carbonate rocks. For instance, those studies calculated that 46%, 63% and 62% of the bicarbonate exported by the Nass and Skeena Rivers, Western Cordillera, Canada (Spence and Telmer, 2005), the Beipanjiang River, China, (Li et al., 2008) and the Mackenzie River (Calmels et al., 2007), respectively, was ancient carbon originating from carbonate rocks as a result of sulfuric-acid weathering.

The present study explores for the first time the role of sulfuric acid-promoted weathering on the weathering budget of a continental-scale watershed through numerical modeling. The study site is the Mackenzie river catchment. We first calibrate the numerical model on its present-day state using available field data. Then, a simulation is performed removing the contribution of sulfuric acid in the model, allowing the quantification of the role of pyrite oxidation on the weathering and CO₂ consumption budgets at continental scale.

2. Setting

The Mackenzie River basin is located in northwestern Canada and subjected to arctic and subarctic climatic conditions. It is one of the largest arctic river system with an area of 1.8 million km², representing one-fifth of the total land area of Canada. The mean water discharge is 9700 m³/s (Louie et al., 2002; Millot et al., 2003). The mean annual rainfall is equal to 421 mm (Louie et al., 2002), and the resulting mean annual surface runoff is 170 mm. Consequently, the mean annual evapotranspiration of the Mackenzie watershed is rather low at 250 mm (Stewart et al., 1998; Louie et al., 2002), and mainly occurs between May and October. The mean annual temperature is equal to −3.4 °C. The vegetal cover varies from boreal forests (coniferous, broadleaf and mixed forests) in the south to alpine forests in the rocky mountains and arctic tundra in the northern part of the basin (Natural Resources Canada, 1993).

From East to West, the Mackenzie basin can be divided into three major physiographic regions: the Canadian Shield, the Interior Platform and the Rocky Mountains (Fig. 1). The Canadian Shield

consists of a myriad of lakes and valley-wetlands separating upland outcrops of Precambrian bedrock; the interior Plains are covered by wetlands, lakes and the Rockies is a mountainous area with valleys and high plateaus. The lithology of the Mackenzie River basin is composed of 68.3% of sedimentary rocks (clastics and carbonates), 29.2% of non sedimentary rocks (igneous and metamorphic rocks) and 2.5% of evaporites (halite and gypsum) (Reeder et al., 1972). A large portion of the watershed is underlined by a discontinuous permafrost. The permafrost starts at depth of 0.3 to 1.0 m and can be as thick as 500 m over much of the northern part of the watershed (Natural Resources Canada, 1995).

The Mackenzie watershed can be divided into six subbasins, i.e., Peel, Bear, Liard, Slave, Peace and Athabasca (Fig. 1; Louie et al., 2002), three great lakes (Great Bear Lake, Great Slave Lake and Athabasca Lake) and three major deltas. Water fluxes (evapotranspiration, surface runoff, precipitation) and temperature vary from one sub-basin to the other. The mean annual evapotranspiration ranges between about 220 mm/yr (Peel basin) and 320 mm/yr (Athabasca and Peace basins) and the mean annual temperature ranges between −6.4 °C (Bear and Peel basins) and 0 °C (Peace basin) (Louie et al., 2002; Van Der Linden and Woo, 2003). The mean annual surface runoff and precipitation are estimated to vary from about 100 mm/yr (Slave basin) up to 340 mm/yr (Liard basin) and from about 275 (Peel basin) up to 510 mm/yr (Peace basin), respectively (Rouse, 2000; Louie et al., 2002; Prowse et al., 2002; Van Der Linden and Woo, 2003; Woo and Thorne, 2003; Yi et al., 2008).

3. Modeling

3.1. Description of B-WITCH

The B-WITCH model links a numerical model describing the chemical weathering of the continental surfaces model (WITCH) to a dynamic biospheric model (LPJ) (Goddéris et al., 2009; Beaulieu et al., 2010; Roelandt et al., 2010). B-WITCH is a cascade model, LPJ feeding the WITCH model. It allows simultaneous calculations of the different components of continental weathering fluxes, terrestrial vegetation dynamics, and carbon and water fluxes. The weathering profile is divided into three layers: one superficial layer (from 0 to 0.5 m depth), one medium layer (from 0.5 to 1.5 m depth) and one saprolithic layer (from 1.5 to 2 m depth), which is assumed rather thin given the boreal conditions and the presence of permafrost. The LPJ model uses monthly climate data recorded over the 1901–2002 period in order to estimate water exchanges between atmosphere, vegetation and soil, and to establish the vegetal cover. Calculated mean annual surficial runoff and deep drainage are then used by the WITCH model. In addition, a numerical module calculates (1) the cation uptake and release by the living and dead biomass based on the primary productivity and the carbon recycling calculated by LPJ for each grid cell, and (2) the below ground partial pressure of CO₂. All those physical values are averaged over the last 20 years of the LPJ simulation and injected into the WITCH model as boundary conditions. WITCH then calculates the precipitation/dissolution rates of minerals (appendix A), and the chemical composition of deep drainage and surficial runoff with a spatial resolution of 0.5° lat × 0.5° long. These two terms are then mixed and summed up over each sub-basin and over the whole watershed to estimate the riverine chemical composition at the river mouth. Because of the spatial discretization procedure of the Mackenzie watershed at the model resolution (0.5° lat × 0.5° long), the modeled surface of the catchment is slightly overestimated at 2.1 10⁶ km². This overestimation is related to edge effects along the border of the watershed and along lakes. All specific fluxes will be calculated according to this model surface. WITCH is run for 40 years until steady-state is reached (constant mean annual chemical composition of the soil solutions). Only mean annual output is generated.

Please cite this article as: Beaulieu, E., et al., Modeling of water-rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids, Chem. Geol. (2011), doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.020

ARTICLE IN PRESS

E. Beaulieu et al. / Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx

3

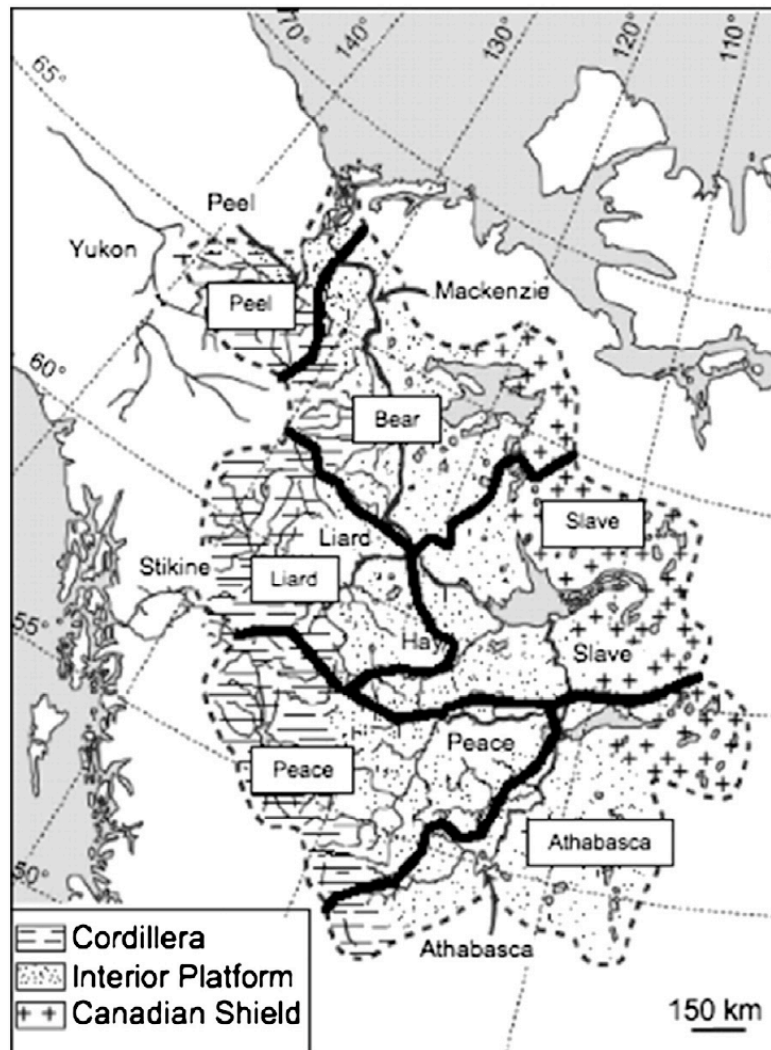


Fig. 1. The geographical zones (Cordillera, Interior Platform and Canadian Shield) and the major sub-basins (Peel, Bear, Liard, Slave, Peace and Athabasca) of the Mackenzie catchment (modified from Millot et al., 2003).

3.2. Data

The B-WITCH model uses available database for climate, lithology and soil types to estimate the dissolution/precipitation rates of mineral phases, the chemical composition of the soil solution, the distribution of the vegetation and the water fluxes (deep drainage and surficial runoff). The CRU-TS 2.1 spatial climate dataset provides LPJ monthly air temperature, precipitation, cloud cover and amount of wet days with a spatial resolution of 0.5° latitude vs 0.5° longitude (New et al., 2000; Mitchell and Jones, 2005). The soil (textural fraction, bulk density, coarse fraction and porosity) and lithological information required by LPJ and WITCH are taken from the ISRIC-WISE global data set (Batjes, 2005) and a global rock lithology database (Amiotte-Suchet et al., 2003), respectively (Fig. 2). The soil type is based on the HWSD dataset (FAO/IIASA/ISRIC/ISS_CAS/JRC, 2008).

The Mackenzie River basin spreads over three main lithologies, i.e., shield rocks, carbonates and shales, and eleven main soil types

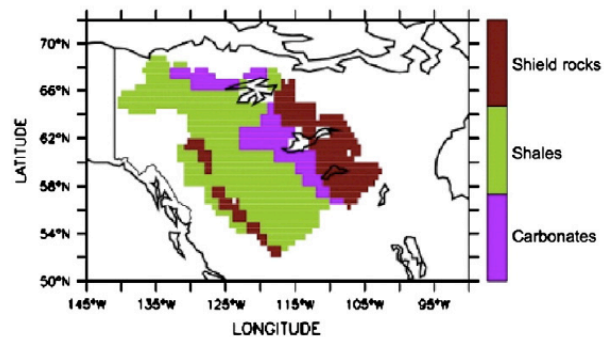


Fig. 2. Lithological map of the Mackenzie watershed from Amiotte-Suchet et al. (2003). Three lithological types are recognized in the Mackenzie watershed: shield rocks (brown), shales (green) and carbonates (pink). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Please cite this article as: Beaulieu, E., et al., Modeling of water-rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids, Chem. Geol. (2011), doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.020

ARTICLE IN PRESS

4

E. Beaulieu et al. / Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx

(Appendix B, Table B.1). The mineralogical composition of the surface and intermediate layers has been defined according to the soil type and the mineralogical composition of the saprolite (Appendix B). Dolomite has been included in the mineralogical composition in agreement with studies dealing with soil and rock composition in Alberta (Dewis et al., 1972; Michel, 1986; Kohut et al., 1995) and Saskatchewan (Rostad, 1975), Canada. Finally, the mineralogical composition of the layer 3 (saprolitic layer) is taken from Best (2003) except for the shale lithology whose mineralogical composition is taken from Shaw and Weaver (1965) (Appendix B, Table B.2).

3.3. Pyrite dissolution

Dissolved sulfate in the river waters of the Mackenzie basin predominantly derives from pyrite oxidation within the shale lithology of the Interior Platform (Calmels et al., 2007) and atmospheric inputs. The input of sulfate through rainfall is variable over the watershed with measured concentrations varying from 0.2 $\mu\text{mol/L}$ to 27 $\mu\text{mol/L}$ (Bertram et al., 1986; Hidy, 2003). In the present modeling study, we assume that sulfate in the upper soil layer of the model solely originates from rainfall (no mineral source) and that the sulfate concentration in rain is constant over the watershed at 10 $\mu\text{mol/L}$. The uncertainty on the sulfate input through rainfall would have a minor impact on the sulfate budget of the watershed as pyrite oxidation is by far the main source of dissolved sulfate (Calmels et al., 2007). The main tributaries of the Mackenzie River are much more concentrated than rainwater with sulfate concentration ranging from 160 $\mu\text{mol/L}$ to 1334 $\mu\text{mol/L}$ (Millot et al., 2003).

Modeling mechanistically the sulfate input from pyrite oxidation is not easy. Pyrite oxidation appears to be strongly dependent on mechanical erosion (Calmels et al., 2007), and modeling accurately such process is challenging, especially at continental scale. To overcome that issue, the B-WITCH model has been modified by prescribing a sulfate source to each grid element. Because sulfate originates from the oxidation of pyrite in shales, the additional sulfate is released below soil levels, directly into the deepest horizon (layer 3) of grid elements covered by shales (mainly on the interior platform). The sulfate budget of each subbasin is then calculated and the input of pyrite-derived sulfate is calibrated so that the model sulfate export for each subbasin matches exactly the measured sulfate export. Mathematically speaking, this can be translated as follows:

$$\sum_{\text{sub}} (R_1 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_1 + D_3 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_3) = S \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{river}} \quad (3)$$

where the sum extends over whole considered subbasin. R_1 is the surficial runoff (mm/yr) for each grid cell of the considered subbasin and D_3 is the deep drainage (mm/yr) calculated by LPJ (Fig. 3). S is the stream discharge at the outlet of the subbasin (namely the sum of the surficial runoff and

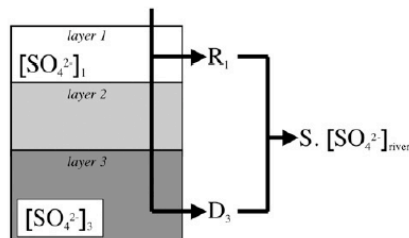


Fig. 3. B-WITCH model representation of the water fluxes and the sulfate ions concentrations for each grid element. $[\text{SO}_4^{2-}]_1$ and $[\text{SO}_4^{2-}]_3$ represent the surficial and deep SO_4^{2-} concentrations (mol/L) respectively, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{river}}$ is the SO_4^{2-} concentration into the river (mol/L), R_1 is the surficial runoff (mm/yr), D_3 is the deep drainage (mm/yr), and S is the river water flow (sum of deep drainage and surficial runoff).

deep drainage of all grid cells of the subbasin) and $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{river}}$ is the sulfate concentration measured in the main stream. $[\text{SO}_4^{2-}]_1$ and $[\text{SO}_4^{2-}]_3$ correspond to the sulfate concentration in the upper soil layer (fixed at 10 $\mu\text{mol/L}$) and the 'saprolitic' layer 3, respectively.

For grid elements above shales, where pyrite oxidation is assumed to occur, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{river}}$ is used as a calibration parameter (Fig. 4). Eq. (3) is then solved for $[\text{SO}_4^{2-}]_3$. $[\text{SO}_4^{2-}]_3$ is thus set at a constant value for each shale grid element of each subbasin. Potential spatial variability inside shale lithologies of each subbasin is not accounted for, given the lack of constraint.

In addition to sulfate, the B-WITCH model is forced with constant rain composition for K^+ ($1.4 \cdot 10^{-6}$ mol/L), Mg^{2+} ($9.1 \cdot 10^{-6}$ mol/L), Ca^{2+} ($3.15 \cdot 10^{-5}$ mol/L), Na^+ ($1.9 \cdot 10^{-5}$ mol/L) and Cl^- ($6.6 \cdot 10^{-6}$ mol/L). These concentrations represent the averaged value of available measurements in precipitation and snow collected around the Mackenzie watershed, in Alberta and in the Rocky mountains (Bertram et al., 1986; Hidy, 2003).

4. Results and discussion

4.1. Reference simulation

The modeled mean annual water discharge (9045 m^3/s) for the Mackenzie watershed is very close to the measured one (9700 m^3/s) over the last 40 years (Louie et al., 2002; Millot et al., 2003). The mean annual surface runoff and deep drainage calculated by the model range between 67 mm/yr (Peel basin) and 182 mm/yr (Liard basin), and between 23 mm/yr (Peel basin) and 86 mm/yr (Liard basin), respectively (Fig. 5). The mean annual evapotranspiration ranges between 132 mm/yr (Peel basin) and 186 mm/yr (Athabasca basin) and depends on the spatial distribution of the vegetation established by the LPJ model. The vegetal cover is represented by four plant functional types (PFT) on the Mackenzie basin. The boreal needle-leaved evergreen PFTs mainly cover the interior platform whereas the boreal broad-leaved summergreen PFTs cover the Rocky mountains area. The boreal needle-leaved summergreen PFTs predominates in the northern part of the basin. The temperate herbaceous PFTs which could be assimilated to tundra cover the northeast and the northwest of Mackenzie basin.

4.1.1. Spatial distribution of cation concentrations

Riverine concentration for a given species (C_{riv}) is calculated as follows:

$$C_{\text{riv}} = \frac{\sum_i (R_1 \cdot C_1 + D_r \cdot C_3)}{\sum_i (R_1 + D_r)} \quad (4)$$

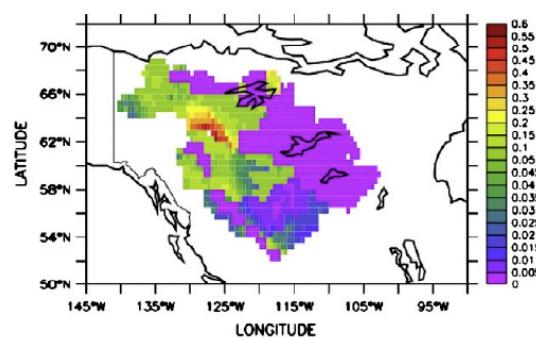


Fig. 4. Spatial representation of River sulfate ions flux (mol/m²/yr) from pyrite dissolution calculated by B-WITCH.

Please cite this article as: Beaulieu, E., et al., Modeling of water–rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids, Chem. Geol. (2011), doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.020

ARTICLE IN PRESS

E. Beaulieu et al. / Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx

5

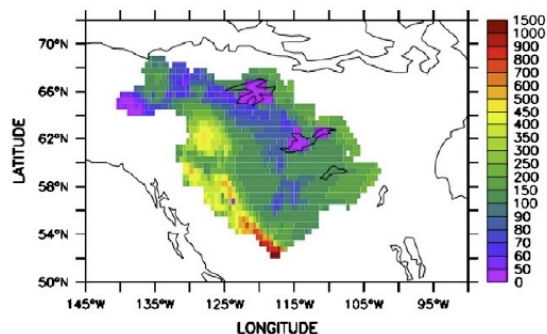


Fig. 5. Spatial representation of River water flow (mm/yr), representing the sum of surficial runoff and deep drainage calculated by LPJ for all grid elements of watershed.

where R_i is the surficial runoff calculated by LPJ for each grid element, D_i is the deep drainage, C_1 and C_3 are the concentration of a given species in the surficial soil layer and in the saprolite, respectively (Roelandt et al., 2010). This equation is applied to each major cation, i.e., Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ . The Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ concentrations simulated by the B-WITCH model are compared to the measured concentrations in the major tributaries of the

Mackenzie River (Millot et al., 2003). These geochemical data have been collected during two sampling cruises in the summer season (August 1996 and June 1999), both during the high-flow stage. The comparison between punctual measurements and calculated annual concentrations by B-WITCH involves additional uncertainties. The model calculates Ca^{2+} concentration ranging from $438 \mu\text{mol/L}$ to $1118 \mu\text{mol/L}$ (Fig. 6a). These concentrations are in good agreement (same order of magnitude) with the measured values that varied between $613 \mu\text{mol/L}$ and $1178 \mu\text{mol/L}$ (Millot et al., 2003). Part of the discrepancy might reflect a difference in the integration time of weathering processes between the model and the river data. The model provides mean annual concentrations, while the concentrations reported in Millot et al. (2003) correspond to spot sampling measurements. The spatial variability in Ca^{2+} concentration closely reflects the lithology. The highest concentrations in Ca^{2+} are calculated for grid elements covered by carbonate rocks located in the northwest of the watershed and to the east of the Canadian Shield (Fig. 2). The lowest Ca^{2+} concentrations are calculated on granitic rocks (Canadian Shield and Rocky Mountains). Mg^{2+} concentrations are also correctly reproduced, with calculated values ranging between 161 and $367 \mu\text{mol/L}$ and measured values ranging between 220 and $673 \mu\text{mol/L}$ (Fig. 6b). The Mg^{2+} concentration is mainly controlled by the dissolution of dolomite present in the deepest layer of the shale lithologies. Na^+ and K^+ are only supplied by slowly dissolving silicate

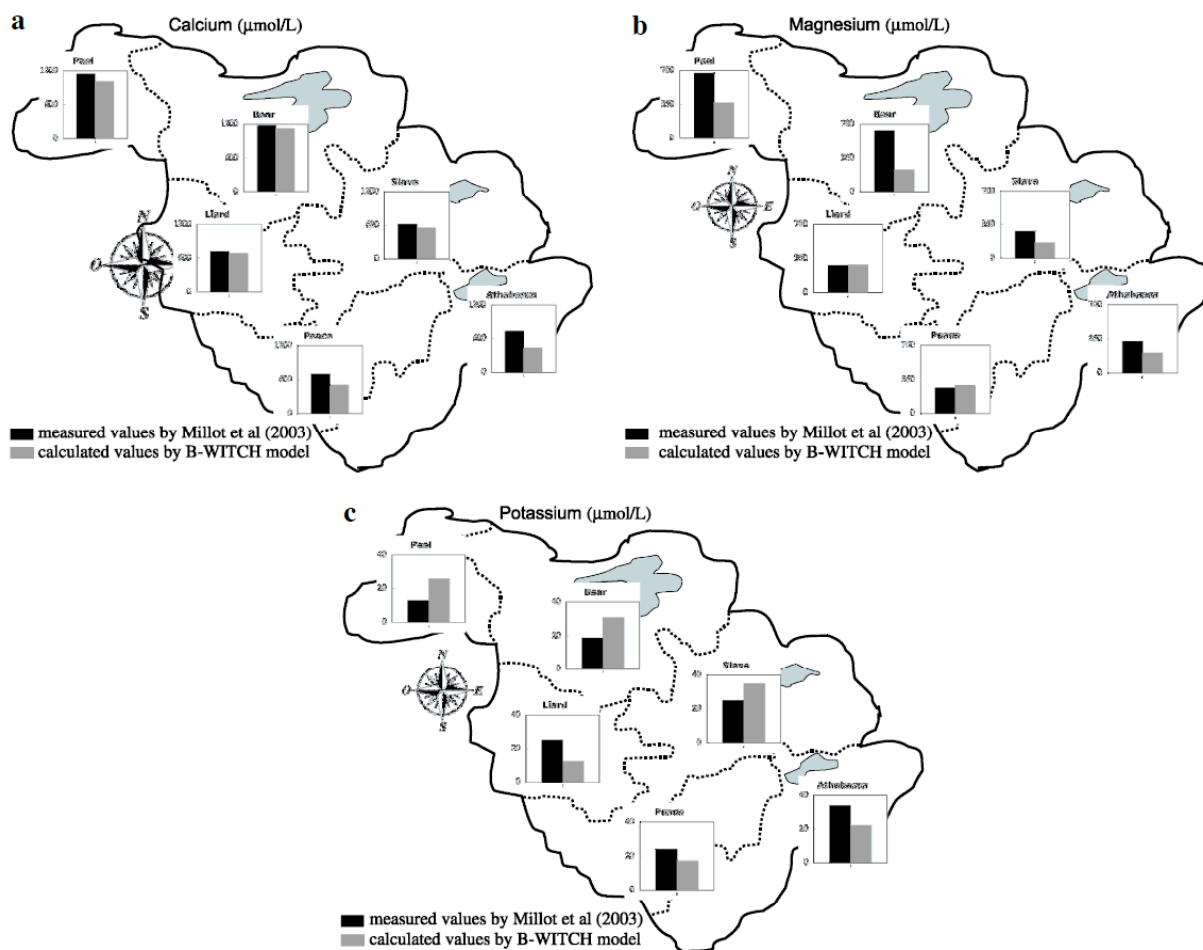


Fig. 6. (a) Mean calcium concentration ($\mu\text{mol/L}$), (b) mean magnesium concentration ($\mu\text{mol/L}$), and (c) mean potassium concentration ($\mu\text{mol/L}$), for the Peel, Bear, Liard, Slave, Peace and Athabasca sub-basin (black: measured values by Millot et al. (2003), gray: calculated values by B-WITCH).

Please cite this article as: Beaulieu, E., et al., Modeling of water-rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids, Chem. Geol. (2011), doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.020

ARTICLE IN PRESS

6

E. Beaulieu et al. / Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx

minerals and their concentration is thus much lower than that of Ca and Mg. Their concentration ranges between 11 $\mu\text{mol/L}$ and 32 $\mu\text{mol/L}$ for K^+ and between 82 $\mu\text{mol/L}$ and 116 $\mu\text{mol/L}$ for Na^+ . Calculated K^+ concentration is generally underestimated compared to field data, although still of the same order of magnitude (Fig. 6c). K^+ is mainly provided by the dissolution of K-feldspar and biotite minerals in granitic rocks and soils, and partly removed from solutions through illite precipitation. Over the six sub-basins, calculated Na^+ and Cl^- concentrations are lower than measured concentrations but this difference can be explained by the dissolution of halite minerals (Hitchon et al., 1969; Millot et al., 2003). In the model, chlorine is only supplied by rainwater and Na^+ comes from both rainwater and the dissolution of plagioclase minerals. Accounting for halite dissolution would increase their concentration, however, modeling halite dissolution is beyond the capabilities of the WITCH model, which is designed to simulate highly diluted solutions.

4.1.2. Silica and main cation weathering fluxes

The net silica flux released by weathering reactions (dissolution–precipitation) for each sub-basin is calculated and compared to the measurements performed by Millot et al. (2003). The silica weathering flux is set to zero for surface areas occupied by lakes. The calculated silica flux ranges from 0.29 to 2.44 tons/ km^2/yr , which is consistent with the measured flux, estimated between 0.73 and 1.69 tons/ km^2/yr . The calculated mean weathering flux over the whole watershed is 1.11 tons/ km^2/yr , very close to 1.24 tons/ km^2/yr estimated by Millot et al. (2003). The silica flux released by weathering depends on the lithology and on the soil type, both prescribing the mineralogical composition of each individual weathering profile. The shale lithologies released more silica than the granitic crystalline area, with a mean flux of 1.8 tons/ km^2/yr and to 0.05 tons/ km^2/yr respectively.

The silica weathering flux is controlled in the model by secondary mineral reactivity in soils. Indeed, the dissolution of the Ca-montmorillonite mineral provides an exported silica flux of 667 mol-Si/ha/yr, whereas the illite and kaolinite precipitation induces an uptake of silica of 91 mol Si/ha/yr and 217 mol Si/ha/yr, respectively (Table 1). The dissolution rate of primary minerals (andesine, anorthite, biotite, orthose, albite, and hornblende) is very low compared to that of the Ca-montmorillonite, culminating at about 5 mol Si/ha/yr.

The calcium and magnesium fluxes are mainly driven by the dissolution of calcite, dolomite, and Ca-montmorillonite minerals. The highest calcium fluxes are predicted for soils that contain both

Table 1

Silica, calcium and magnesium flux (averaged over whole watershed, mol/ha/yr), obtained by reference simulation and by simulation without pyrite dissolution (nopyr simulation).

Averaged flux (mol/ha/yr)	Reference simulation			Nopyr simulation		
	Si	Ca	Mg	Si	Ca	Mg
Silicates minerals						
Anorthite	0.61	0.30		0.61	0.30	
Albite	0.63			0.63		
Orthose	0.22			0.22		
Biotite	0.12		0.06	0.12		0.06
Andesine	2.28	0.25		2.28	0.25	
Chlorite	0.21		0.35	0.21		0.35
Ca-montmorillonite	666.6	27.50	54.99	666.2	27.48	54.96
Mg-montmorillonite	6.63		0.83	6.61		0.83
Illite						
Illite	−90.77	−0.26	−11.25	−90.76	−0.26	−11.25
Hornblend						
Hornblend	0.20	0.06	0.11	0.20	0.06	0.11
Apatite						
Apatite		11.16			11.16	
Kaolinite						
Kaolinite	−217.28			−217.07		
Carbonates minerals						
		918.2	268.5		622.6	248.5
Total	369.4	957.2	313.6	369.2	661.5	293.5

carbonate minerals and high concentrations of sulfates. When plotting the Ca^{2+} released by dolomite or calcite dissolution as function of the flux of SO_4^{2-} released by pyrite oxidation, a direct linear relationship is observed for all of the subbasins (Fig. 7a and b). Doubling the SO_4^{2-} release results in a doubling of the carbonate dissolution. This simple result is obtained despite the addition of many non-linear processes impacting carbonate equilibrium (relationships between mineral dissolution and temperature or soil CO_2 pressure, itself dependent on the biospheric productivity) and despite the large variability in lithology, climate or vegetal cover between the subbasins. Carbonate outcrops (excluding carbonaceous shales) are the second main contributor to the riverine Ca^{2+} production.

4.1.3. Sensitivity to the saprolitic layer thickness

The thickness of the deep horizon (saprolitic layer) has been fixed at 0.5 m in the reference simulation. This rather thin value has been chosen to account for the permafrost which prevails under most of the watershed, freezing the bottom of the weathering profiles. Here we test the sensitivity of the model to the increase in the thickness of the deepest layer of the weathering profile. In some way, this test can be seen as a simple numerical test of the response of a boreal weathering system to the melting of the permafrost and to the deepening of the so-called active layer. All other parameters are assumed to be constant, and since the vegetation dynamic is only dependent on the hydrology of the two upper layers in LPJ, the vegetation cover remains unchanged.

The first order impact of a deepening of the bottom layer is the increase in the residence time of the water in contact with the

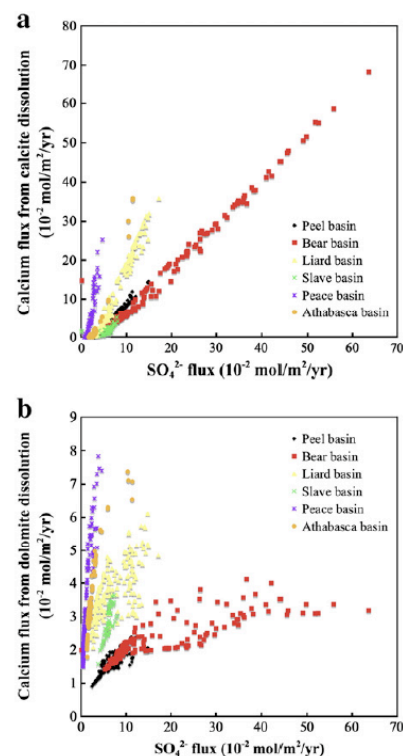


Fig. 7. Calcium flux (10^{-4} mol/ m^2/yr) from calcite dissolution (a) and from dolomite dissolution (b) versus SO_4^{2-} flux (10^{-2} mol/ m^2/yr) from pyrite dissolution, calculated by B-WITCH on each grid element of sub-basins (black: Peel basin; red: Bear basin; yellow: Liard basin; green: Slave basin; violet: Peace basin; orange: Athabasca basin). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

bedrock, since the vertical drainage controlled by the vegetation cover and the climatic conditions remains unchanged in that simulation.

A doubling of the saprolitic layer thickness (from 0.5 to 1 m thickness) does not widely modify the release of chemical species from silicate minerals. The integrated silica flux released by silicate minerals only increases by 3% over the whole watershed. However, the calcium flux decreases by 8% and the magnesium flux rises by 32%. While dolomite dissolution is enhanced, the Ca^{2+} released by calcite dissolution is limited by enhanced calcite precipitation. In the reference simulation (0.5 m thick), calcite precipitation seldom occurs in some grid elements containing shale lithology in the Southern part of the Mackenzie watershed. This zone of calcite precipitation extends towards the center of the watershed when the thickness of the deep layer is increased. This process is promoted by the rise in pH which is itself driven by the increase in the water residence time.

4.2. Impact of sulfuric acid on chemical weathering and CO_2 budgets

Removing the production of sulfuric acid from pyrite oxidation has a deep impact on the weathering processes and fluxes occurring within the Mackenzie Basin. In this simulation (nopyr simulation), the mineralogical composition of soils and rocks as well as the climatic data remains unchanged. The purpose of this test is to quantify the role of sulfide oxidation on the atmospheric CO_2 consumption by weathering processes in the watershed.

4.2.1. Chemical weathering fluxes and cation fluxes to the river

The sodium and potassium concentrations remain almost unchanged between the two simulations (reference and nopyr simulations). For instance, the supply of K^+ to the river decreases by 5% at the very most, especially in the Bear sub-basin where sulfate production were particularly intense. Over the whole Mackenzie watershed, the supply of magnesium and calcium to the river decreases by 7% and 32%, respectively, in the nopyr simulation compared to the reference run. The decrease in Ca^{2+} and Mg^{2+} may reach more than 60% and 20% respectively in the Bear watershed. The Peel and Liard sub-basins also display a large decrease in their Ca^{2+} and Mg^{2+} riverine concentration. These three sub-basins are particularly sensitive to the 'nopyr' test because they are mainly covered by carbonaceous shales and thus the production of sulfate by pyrite oxidation was high in the reference run. More precisely, the calcite dissolution decreases by 42% (from 649.8 mol/ha/yr to 374.1 mol/ha/yr), and the dolomite dissolution decreases by 7% (from 268.5 mol/ha/yr to 248.5 mol/ha/yr) in the nopyr simulation, compared to the reference simulation.

Silicate mineral dissolution rate remains almost unchanged when the sulfuric acid production is removed (Table 1). Silicate weathering does not appear to be sensitive to pyrite dissolution in the model, in the particular context of the Mackenzie Basin. This negligible impact of sulfide oxidation on silicate weathering may be related to the presence of carbonate minerals in all the weathering profiles where sulfide oxidation occurs. The dissolution of carbonate minerals quickly neutralizes the acidity produced by sulfide oxidation. Whether sulfate is accounted for or not, the soil solution on shale lithology reaches equilibrium with carbonate mineral according to their fast dissolution rate. The pH is slightly lower in the reference simulation (averaged decrease of 0.12 units over the area covered with shale lithology) but not enough to strongly impact silicate dissolution.

These results confirm that carbonate minerals are more sensitive than silicate minerals to the production of sulfuric acid by sulfide oxidation and that the chemical weathering budget of the watershed is controlled by the carbonate mineral reactivity.

4.2.2. The CO_2 consumption rate

Although it calculates the carbonate speciation depending on the alkalinity of the soil solutions and the below ground pCO_2 , the B-

WITCH model does not include explicitly a budget equation for carbon. The CO_2 consumption rate by weathering reactions (in mol/km²/yr) is thus defined as the flux of bicarbonate ion originating from atmospheric CO_2 at the outlet of the watershed that is produced through weathering reactions. It is thus equivalent to the difference between the total bicarbonate flux at the outlet and the sum of dissolved carbon fluxes originating from carbonate rocks (dolomite + calcite), F_{carb} and from rainfall, F_{rain} . For each grid cell of each sub-basin the CO_2 consumption rate (C_{CO_2}) is calculated as follows:

$$C_{\text{CO}_2} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{river}} \cdot W_{\text{river}} - F_{\text{carb}} - F_{\text{rain}} \quad (5)$$

where

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{river}} \cdot W_{\text{river}} = [\text{HCO}_3^-]_1 \cdot R_s + [\text{HCO}_3^-]_3 \cdot D_r \quad (6)$$

and, $[\text{HCO}_3^-]_1$, $[\text{HCO}_3^-]_3$ and $[\text{HCO}_3^-]_{\text{river}}$ correspond to the bicarbonate concentration in the surficial layer of the weathering profiles, in the saprolitic layer, and in the river, respectively. W_{river} is the water flow leaving the grid cell and feeding the river. F_{rain} is calculated as the product of the rainfall over the gridcell times the bicarbonate concentration in the rainwater.

The riverine bicarbonate ion flux ranges from 9.7 10⁴ mol/km²/yr to 33.6 10⁴ mol/km²/yr in the reference simulation from one grid element to another, and between 11.0 10⁴ mol/km²/yr and 38.0 10⁴ mol/km²/yr in the nopyr simulation. The mean annual watershed bicarbonate ion flux (normalized to the modeled watershed surface area of 2.1 millions km²) is 17.9 10⁴ mol/km²/yr in the reference simulation (total flux of 3.9 10¹¹ moles of carbon/yr). The calculated effective CO_2 consumption by weathering processes is 4.5 10⁴ mol/km²/yr (0.94 10¹¹ mol CO_2 /yr), representing 24% of the bicarbonate ion flux discharged to the ocean in the reference simulation, and 27% of the discharge of bicarbonate produced by weathering reactions. Overall, shield rocks consume 0.24 10¹¹ moles of atmospheric CO_2 /yr, that is similar to the CO_2 consumption through carbonate dissolution on the carbonate platform. The weathering of shale lithology consumes 0.49 10¹¹ moles of atmospheric CO_2 /yr. The largest CO_2 consumption rates are calculated where silica fluxes (Fig. 8) and drainages (Fig. 9) are the highest. Conversely, the lowest rates of CO_2

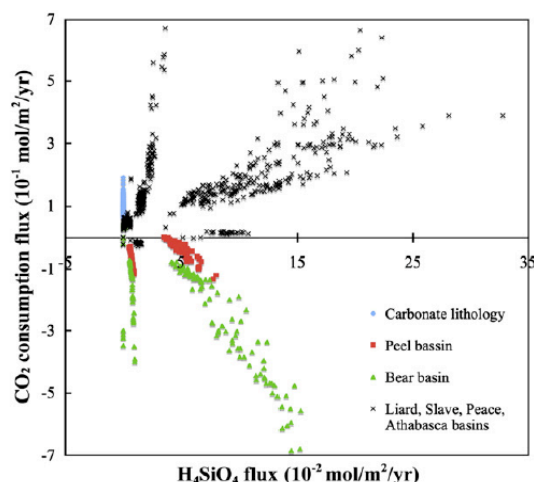


Fig. 8. CO_2 consumption flux (10^{-1} mol/m²/yr) versus H_4SiO_4 flux (10^{-2} mol/m²/yr) calculated by B-WITCH for each grid element of sub-basins (blue: only grid cells located on carbonate lithology; red and green: only grid cells located on Peel and Bear sub-basins respectively; black: only grid cells located on Liard, Slave, Peace and Athabasca sub-basins). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

ARTICLE IN PRESS

8

E. Beaulieu et al. / Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx

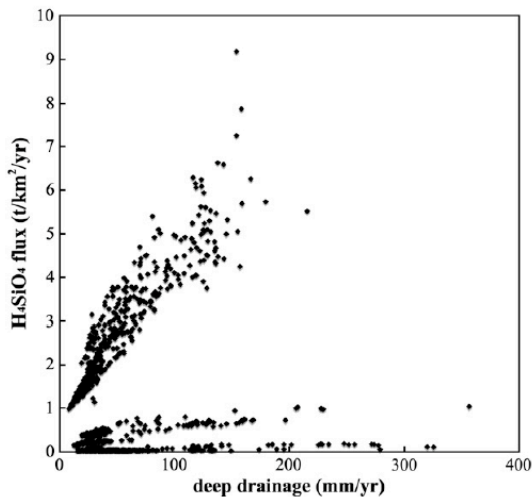


Fig. 9. H_4SiO_4 flux ($\text{t}/\text{km}^2/\text{yr}$) calculated by B-WITCH versus deep drainage (mm/yr) calculated by LPJ model, only for grid cells located on granitic and shales lithologies.

consumption are associated with the highest carbonate dissolution rates promoted by sulfuric acid.

In the absence of cationic load in the rainfall, and if the lithology of the watershed was fully silicated and without sulfide mineral, 100% of the riverine HCO_3^- generated by weathering reactions would come from the atmosphere. On a long-term basis (10^4 to 10^6 years), the subsequent precipitation of carbonate minerals on the seafloor would release back to the atmosphere half of this carbon, leading to a maximum CO_2 consumption of 50% of the riverine HCO_3^- . On the other hand, if the lithology was fully carbonated (without sulfide), only 50% of the riverine HCO_3^- generated by chemical weathering would come from the atmosphere. These 50% would then be released back to the atmosphere through carbonate precipitation on the seafloor; the net long term CO_2 consumption of the watershed would be null. In the present simulation, we calculate that less than 50% of the riverine HCO_3^- produced by weathering reactions (27%, the rainfall HCO_3^- input being removed from the bicarbonate flux at the outlet) originates from the atmosphere. This estimate is lower than that proposed by Calmels et al. (2007) (27% vs. 38%), but in both case below the threshold of 50%. However, the proportion of dissolved inorganic carbon originating from carbonate rocks (ancient carbon) is roughly similar in both studies (65% vs. 62%). These results mean that the Mackenzie watershed in its present state is a net source of carbon to the atmosphere, after considering the eventual carbonate precipitation in the oceanic realm. Indeed, the watershed releases $3.9 \cdot 10^{11}$ moles/yr of bicarbonates to the ocean (rainfall input included). On the long term, half of this carbon will degas to the atmosphere ($2.0 \cdot 10^{11}$ moles/yr) as a consequence of carbonate mineral precipitation on the seafloor. But the Mackenzie watershed consumes only $0.94 \cdot 10^{11}$ moles of atmospheric carbon through weathering processes. The difference between these two last numbers gives a potential release of about $1.1 \cdot 10^{11}$ moles CO_2/yr to the atmosphere at the geological timescale. Once the rainfall input of $0.5 \cdot 10^{11}$ moles HCO_3^-/yr removed from this outgassing flux, we found that the weathering processes in the Mackenzie watershed release of $0.6 \cdot 10^{11}$ moles CO_2/yr to the atmosphere. This conclusion holds for timescales above the mixing time of the ocean (10^4 years), but below the residence time of the sulfur in seawater (10^7 years), a timescale above which the cycle of sulfide oxidation on land and sulfate reduction in oceanic sediments can be considered at steady state.

At the annual timescale, the Peel and Bear sub-basins display negative rates of CO_2 consumption (Fig. 10). A negative flux means

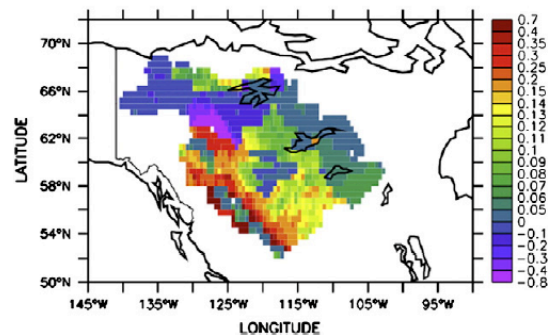


Fig. 10. Spatial representation of the CO_2 consumption flux ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{yr}$) calculated by B-WITCH on Mackenzie basin.

that the input of HCO_3^- through rain at the top of the weathering profile exceeds the output flux of atmospheric CO_2 (from rain and weathering reactions) through surficial runoff and deep drainage. This occurs on carbonaceous shale lithologies where the sulfate release is particularly high (calibrated release flux from pyrite weathering ranging from 0.05 to 0.5 moles/ m^2/yr of SO_4^{2-}) and might reflect an overestimation of the rain input, as discussed in the previous paragraph. However, those negative CO_2 consumption fluxes might also be explained by high sulfate release that strongly decreases the alkalinity of the soil solutions, eventually leading to a net CO_2 degassing. A restricted part of the Mackenzie basin would thus be a net CO_2 source at the yearly timescale, despite intense weathering.

The negative CO_2 consumption areas disappear when the pyrite-derived sulfate source is removed from the model. The nopyr simulation shows a moderate increase in the riverine bicarbonate flux (from $17.9 \cdot 10^4$ mol/ km^2/yr in the reference simulation to $20.4 \cdot 10^4$ mol/ km^2/yr in the nopyr simulation), but the CO_2 consumption by weathering reactions increases by a factor of 2.3, with a mean annual value of $10.3 \cdot 10^4$ mol/ km^2/yr . In the nopyr simulation, 56% of the calculated dissolved inorganic carbon released to the river through weathering reactions (i.e. 56% of the total bicarbonate flux at the outlet minus the bicarbonate input through rainfall) originate from the atmosphere. Those results suggest that the release of acidity through sulfide oxidation, i.e., the presence of sulfide minerals within a river basin, strongly reduces the atmospheric CO_2 consumption by weathering processes. However, a lower CO_2 consumption rate does not mean that the chemical weathering rate is lower; in fact, chemical weathering rates are higher in the reference run than in the nopyr simulation. As the source of carbonic acid (atmospheric/soil CO_2) remains the same in the two simulations, our study shows that the differing sources of acidity in the weathering zone cannot be summed.

5. Conclusions and perspectives

The B-WITCH model, coupling a dynamic global biospheric model with a process-based model describing continental weathering, is able to reproduce the main cation export by the Mackenzie River. The release of sulfate anions and protons by pyrite oxidation has been implemented as a forcing function of the model, using field data to calibrate the sulfate flux into the weathering profiles. Calcium, magnesium and potassium export are well reproduced. The mean sodium and chlorine concentrations are underestimated over the watershed, suggesting a contribution from halite dissolution that is not modeled here. The mean annual silica flux released by weathering over the whole catchment is in close agreement with the field-based estimate of Millot et al. (2003). The salient results are that:

- (1) the dissolved silica export is controlled by secondary mineral solubility in soils;

ARTICLE IN PRESS

E. Beaulieu et al. / Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx

9

- (2) the calcium and magnesium fluxes are primarily driven by the dissolution of calcite, and dolomite, and alternatively by Ca-smectite dissolution. The most important contribution comes from area covered by carbonaceous shales, where high sulfide oxidation rate is prescribed;
- (3) The atmospheric CO₂ consumption by the Mackenzie river is equal to 27% of the bicarbonate flux produced by weathering reactions and released to the ocean, that is of the same order than the previous estimate based on field data (38%, Calmels et al., 2007). This result confirms that the Mackenzie watershed is a source of carbon at geological timescale (potential release of 0.6 10¹¹ moles CO₂/yr to the atmosphere);
- (4) The production of sulfuric acid through sulfide oxidation, hence, the presence of sulfide minerals within a river basin, reduces the net consumption of atmospheric CO₂ by chemical weathering of rocks. We show that the net consumption of atmospheric CO₂ for the Mackenzie River Basin would be twice the actual value if the lithology of the watershed was lacking of sulfide minerals.

The Mackenzie River basin is one of the most important arctic watershed in terms of water and chemicals discharged to the ocean. As previously noted and emphasized in this work, accounting for weathering reactions not promoted by carbonic acid is of primary importance in the reconstruction of the watershed carbon budget. Here, sulfate production by pyrite oxidation has been prescribed from field data, but pyrite oxidation seems directly dependent on the mechanical erosion of the shale lithologies (Calmels et al., 2007). Erosion brings pyrite in contact with the atmospheric O₂ and promotes sulfuric acid production. This further stresses the need for a coupled modeling approach for chemical weathering and physical erosion.

Acknowledgments

This work has been funded by the EC2CO/INSU-CNRS project « Les processus d'altération continentale à grande échelle: Modélisation appliquée au cas du bassin de la Mac Kenzie ». Didier Gazen (Laboratoire d'Aérodynamique, Toulouse) is greatly acknowledged for the maintenance of the cluster of PC at the OMP, and Bertrand Guerrero (GET, Toulouse) is acknowledged for the establishment of the databases. E.B. thank the participants to the 2010 sampling campaign on the Mackenzie basin for fruitful discussions. Bernhard Peucker-Ehrenbrink is acknowledged for helpful discussions. Two anonymous reviewers and the associated editor Joel D. Blum are greatly acknowledged for their careful and constructive reviews, that contribute to improve the original manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.020.

References

- Amiotte-Suchet, P., Probst, J.-L., Ludwig, W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: implications for atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochem. Cycle* 17. doi:10.1029/2002GB001891.
- Anderson, S.P., Drever, J.L., Frost, C.D., Holden, P., 2000. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1173–1189.
- Batjes, N.H., 2005. ISRIC-WISE global data set of derived soil properties on a 0.5 by 0.5 degree grid (Version 3.0). Report 2005/02, ISRIC-World Information.
- Beaulieu, E., Goddérés, Y., Labat, D., Roelandt, C., Oliva, P., Guerrero, B., 2010. Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 11, 1–18.
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.* 301, 182–204.
- 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. *Am. J. Sci.* 284, 1183–1192.

- Bertram, H.L., Das, N.C., Lau, Y.K., 1986. Precipitation chemistry measurement in Alberta. *Water Air Soil Pollut.* 30, 231–237.
- Best, M.G., 2003. *Igneous and Metamorphic Petrology*. Blackwell Sci, Malden, Mass. (752 pp.).
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., France-Lanord, C., 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: climatic perspectives. *Geology* 35, 1003–1006.
- Dessert, C., Dupré, B., François, L.M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G.J., Bajpai, S., 2001. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the 87Sr/86Sr ratio of seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 188 (3/4), 459–474.
- Dewis, F.J., Levinson, A.A., Bayliss, P., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada-IV. Boron-salinity-clay mineralogy relationships in modern deltas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1359–1375.
- Donnadieu, Y., Pierrehumbert, R., Jacob, R., Fluteau, F., 2006. Modelling the primary control of paleogeography on Cretaceous climate. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 426–437.
- FAO/IIASA/ISRIC/ISS-CAS/JRC, 2008. Harmonized World Soil Database (version 1.0). FAO, Rome, Italy and IIASA, Laxenburg, Austria.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159, 3–30.
- Gaillardet, J., Millot, R., Dupré, B., 2003. Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: the Stikine terrane. *Chem. Geol.* 201, 257–259.
- Galy, A., France-Lanord, C., 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chem. Geol.* 159, 31–60.
- Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Eiriksdóttir, E.S., Kardjilov, M.I., Gísladóttir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardóttir, J., Torssander, P., Óskarsson, N., 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 213–222.
- Goddérés, Y., François, L.M., 1995. The Cenozoic evolution of the strontium and carbon cycles: relative importance of continental erosion and mantle exchanges. *Chem. Geol.* 126, 169–190.
- Goddérés, Y., Donnadieu, Y., Nédélec, A., Dupré, B., Dessert, C., François, L.M., Grard, A., Ramstein, G., 2003. The Sturtian glaciation: fire and ice. *Earth Planet. Sci. Lett.* 211, 1–12.
- Goddérés, 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1128–1147.
- Goddérés, Y., Roelandt, C., Schott, J., Pierret, M.-C., François, L.M., 2009. Towards an integrated model of weathering, climate, and biospheric processes. *Rev. Mineral. Geochem.* 70, 411–434.
- Goddérés, Y., Williams, J.Z., Schott, J., Pollard, D., Brantley, S.L., 2010. Time evolution of the mineralogical composition of Mississippi Valley loess over the last 10 kyr: climate and geochemical modeling. *Geochem. Cosmochim. Acta* 74, 6357–6374.
- Hercod, D.J., Brady, P.V., Gregory, R.T., 1998. Catchment-scale coupling between pyrite oxidation and calcite weathering. *Chem. Geol.* 151, 259–276.
- Hidy, G.M., 2003. Snowpack and precipitation chemistry at high altitudes. *Atmos. Environ.* 37, 1231–1242.
- Hitchon, B., Levinson, A.A., Reeder, S.W., 1969. Regional variations of river water composition resulting from halite solution, Mackenzie River drainage basin. *Canada. Water Resour. Res.* 5, 1395–1403.
- Kohut, C., Muehlenbachs, K., Dudas, M.J., 1995. Authigenic dolomite in a saline soil in Alberta. *Canada. Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1499–1504.
- Lerman, A., Wu, L., Mackenzie, F.T., 2007. CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. *Mar. Chem.* 106, 326–350.
- Li, S.-L., Calmels, D., Han, G., Gaillardet, J., Liu, C.Q., 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by d¹³C_{DIC}: examples from Southwest China. *Earth Planet. Sci. Lett.* 270, 189–199.
- Louie, P.Y.T., Hogg, W.D., MacKay, M.D., Zhang, X., Hopkinson, R.F., 2002. The water balance climatology of the Mackenzie Basin with reference to the 1994/95 water year. *Atmos. Ocean* 40 (2), 159–180.
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A., Stone, D.A., 2009. Chemical weathering of a marine terrace chronosequence, Santa Cruz, California III: the role of secondary minerals and hydrology in regulating weathering rates through reaction affinity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2769–2803.
- Michel, F.A., 1986. Hydrogeology of the central Mackenzie Valley. *J. Hydrol.* 85, 379–405.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 2003. Northern latitude chemical weathering rates: clues from the Mackenzie River Basin. *Canada. Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (7), 1305–1329.
- Mitchell, T.D., Jones, P.D., 2005. An improved method of constructing a database of monthly climate observations and associated high-resolution grids. *Int. J. Climatol.* 25, 693–712.
- Moulton, K.L., West, J., Berner, R.A., 2000. Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *Am. J. Sci.* 300, 539–570.
- Natural Resources Canada, 1993. *Vegetation Cover (map)*, 5th ed. National Atlas of Canada.
- Natural Resources Canada, 1995. *Canada-Permafrost (map)*, 5th ed. National Atlas of Canada.
- Navarre-Sitchler, A., Brantley, S., 2007. Basalt weathering across scales. *Earth Planet. Sci. Lett.* 261, 321–334.
- New, M., Hulme, M., Jones, P.D., 2000. Representing twentieth century space-time climate variability. Part 2: development of 1901–96 monthly grids of terrestrial surface climate. *J. Clim.* 13, 2217–2238.

Please cite this article as: Beaulieu, E., et al., Modeling of water-rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids, *Chem. Geol.* (2011), doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.020

ARTICLE IN PRESS

10

E. Beaulieu et al. / Chemical Geology xxx (2011) xxx–xxx

- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chem. Geol.* 202, 225–256.
- Prowse, T.D., Conly, F.M., Church, M., English, M.C., 2002. A review of hydrological results of the Northern River Basins study, Canada, Part 1. Peace and Slave Rivers. *River Res. Appl.* 18, 429–446.
- Reeder, S.W., Hitchon, B., Levinson, A.A., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada-I. Factors controlling inorganic composition. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36, 825–865.
- Roelandt, C., Goddérès, Y., Bonnet, M.-P., Sondag, F., 2010. Coupled modelling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochem. Cycles*, 24. doi:10.1029/2008GB003420.
- Rostad, H.P.W., 1975. Diagenesis of postglacial carbonate deposits in Saskatchewan. *Can. J. Earth Sci.* 12, 798–806.
- Rouse, W.R., 2000. Progress in hydrological research in the Mackenzie GEWEX study. *Hydrol. Processes*, 14, 1667–1685.
- Shaw, D.B., Weaver, C.E., 1965. The mineralogical composition of shales. *J. Sediment. Petrol.* 35, 213–222.
- Spence, J., Telmer, K., 2005. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69 (23), 5441–5458.
- Stewart, R.E., Leighton, H.G., Marsh, P., Moore, G.W.K., Ritchie, H., Rouse, W.R., Soulis, E.D., Strong, G.S., Crawford, R.W., Kochtubajda, B., 1998. The Mackenzie GEWEX study: the water and energy cycles of a major North American River Basin. *Am. Meteorol. Soc.* 79, 2665–2683.
- Van Der Linden, S., Woo, M., 2003. Transferability of hydrological model parameters between basins in data-sparse areas, subarctic Canada. *J. Hydrol.* 270, 182–194.
- Violette, A., Goddérès, Y., Maréchal, J.-C., Riotte, J., Oliva, P., Mohan Kumar, M.S., Sekhar, M., Braun, J.-J., 2010. Modelling the chemical weathering fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India): Relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals. *Chem. Geol.* 277, 42–60.
- Walker, J.C., Hays, P.B., Kasting, J.F., 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* 86 (C10), 9776–9782.
- Wallmann, K., 2001. Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO₂ and climate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 65, 3005–3025.
- West, A.J., Galy, A., Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 235, 211–228.
- White, A.F., Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 1729–1747.
- Woo, M.-K., Thome, R., 2003. Streamflow in the Mackenzie Basin, Canada. *Arctic* 56 (4), 328–340.
- Yi, Y., Brock, B.E., Falcone, M.D., Wolfe, B.B., Edwards, T.W.D., 2008. A coupled isotope tracer method to characterize input water to lakes. *J. Hydrol.* 350, 1–13.

Appendix A

Dissolution of silicates:

The dissolution or precipitation rate of silicate minerals are calculated in each soil layer through laboratory kinetic laws derived from theory concept (Eyring, 1935). The dissolution rates F_g are assumed to be the sum of H^+ , OH^- , H_2O and organic ligands promoted dissolution:

$$F_g = A_g \times \left[\sum_i k_{i,g} \exp\left(\frac{-E_{a,g}^i}{RT}\right) \times a_i^{n_{i,g}} \times f_{inh} \right] \times (1 - \Omega_g^{1/s})$$

where A_g stands for the mineral reactive surface (m^2/m^3 of soil ; Sverdrup and Warfinge, 1995), $k_{i,g}$ ($mol/m^2/s$) and $E_{a,g}^i$ (J/mol) are the dissolution rate constant and activation energy of a given mineral for species i , a_i and n_i are the activity of species i and the order of reaction, and f_{inh} is the inhibiting effect of aqueous species on mineral dissolution (Oelkers et al., 1994 ; Schott and Oelkers, 1995 ; Devidal et al., 1997). T and R stand for the temperature (Kelvin) and constant of ideal gaz (8.31451 $J/mol/K$). Ω_g represents the solution saturation index with respect to the given mineral and s is a stoichiometric number.

Dissolution of carbonates :

The calcite dissolution $F_{calcite}$ is modelled as follows :

$$F_{calcite} = \left(k_H^{cal} \cdot a_H + \frac{k_o}{1 \cdot 10^{-5} + a_{CO_3}} \right) \cdot (1 - \Omega_{cal}^{1,0})$$

with $k_H^{cal} = 10^{-0.659}$ $mol/m^2/s$ and $k_o = 10^{-11}$ $mol/m^2/s$ at $25^\circ C$ (Wollast, 1990). The activation energies are equal to 8,5 kJ/mol et 30 kJ/mol , respectively (Alkattan et al., 1998 ; Pokrovsky et al., 2009).

The dolomite dissolution is modelled as follows:

$$F_{dolomite} = \left[k_H^{dol} \cdot a_H^{0.75} + k_{Mg}^{dol} \cdot \left(\frac{1,575 \cdot 10^{-9}}{1,575 \cdot 10^{-9} + 3,5 \cdot 10^{-5} + a_{CO_3} \cdot a_{Ca}} \right) \right] \cdot (1 - \Omega_{dol}^{1,9})$$

with a_H , a_{CO_3} and a_{Ca} represent the activation energies of species H^+ , CO_3^{2-} and Ca^{2+} respectively. k_H^{dol} is equal to 10^{-3} mol/m²/s and k_{Mg}^{dol} is equal to $10^{-8,2}$ mol/m²/s at 25°C. The activation energies are equal to 40 and 60 kJ/mol respectively (Pokrovsky et al., 1999 ; Pokrovsky and Schott, 1999, 2000).

Table A.1 : *Equilibrium constants at 25°C and enthalpies of reaction for dissolution of minerals involved in the present study*

	Dissolution reaction	pK _{eq}	ΔH _R ⁰ (kJ/mol)
Albite	NaAlSi ₃ O ₈ + 4H ₂ O + H ⁺ ⇒ Na ⁺ + Al ³⁺ + 3H ₄ SiO ₄ + Ca ²⁺ release	-2.29	-73.82
Quartz	SiO ₂ + 2H ₂ O ⇒ H ₄ SiO ₄	3.98	25.06
Biotite ^a	KMg _{1,3} Fe _{1,3} AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 10H ⁺ ⇒ K ⁺ + 1.5Mg ²⁺ + 1.5Fe ²⁺ + Al ³⁺ + 3H ₄ SiO ₄	-32.2547	-146.447
Kaolinite ^a	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 6H ⁺ ⇒ 2Al ³⁺ + 2H ₄ SiO ₄ + 2H ₂ O	-12.5	-166.6
Apatite ^c	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ + 12H ⁺ ⇒ 10Ca ²⁺ + 6H ₂ PO ₄ ⁻ + 2F ⁻	-49.99	-110
Ca-Montmorillonite	Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ Mg _{0,33} Al _{1,67} Ca _{0,165} + 6H ⁺ + 4H ₂ O ⇒ 4H ₄ SiO ₄ + 1.67Al ³⁺ + 0.33Mg ²⁺ + 0.165Ca ²⁺	-2.53	-81.65
Mg-Montmorillonite	Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ Mg _{0,33} Al _{1,67} Mg _{0,165} + 6H ⁺ + 4H ₂ O ⇒ 4H ₄ SiO ₄ + 1.67Al ³⁺ + 0.50Mg ²⁺	-2.49	-86.44
Illite ^d	Si _{3,2} O ₁₀ (OH) ₂ Mg _{0,02} Al _{2,38} Ca _{0,01} K _{0,44} + 7.64H ⁺ + 2H ₂ O ⇒ 3.4H ₄ SiO ₄ + 2.38Al ³⁺ + 0.02Mg ²⁺ + 0.01Ca ²⁺ + 0	-6.82	-146.314
Calcite	CaCO ₃ ⇒ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	8.48	-9.61
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂ ⇒ Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻	17.09	-39.48
Clorite	Mg ₃ Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈ + 16H ⁺ ⇒ 2Al ³⁺ + 5Mg ²⁺ + 3H ₄ SiO ₄ + 6H ₂ O	-68.508	-644.5
Andésine Alb 70% An 30%	Si _{2,2} O ₈ Al _{1,3} Ca _{0,3} Na _{0,7} + 5.2H ⁺ + 2.8H ₂ O ⇒ 2.7H ₄ SiO ₄ + 1.3Al ³⁺ + 0.3Ca ²⁺ + 0.7Na ⁺	-9.313	-143.474
Orthose	Si ₃ O ₈ AlK + 4H ⁺ + 4H ₂ O ⇒ 3H ₄ SiO ₄ + Al ³⁺ + K ⁺	0.022	-49.93
Hornblende	Si ₇ Al _{0,75} Fe _{0,25} Ca ₂ Mg ₄ (OH) ₂ O ₂₂ + 18H ⁺ + 4H ₂ O ⇒ 7H ₄ SiO ₄ + 0.75Al ³⁺ + 0.25Fe ²⁺ + 2Ca ²⁺ + 4Mg ²⁺	-	-
Anorthite ^c	Si ₂ O ₈ Al ₂ Ca + 8H ⁺ ⇒ 2H ₄ SiO ₄ + 2Al ³⁺ + Ca ²⁺	-25.7	-306

Unless otherwise specified, data for minerals and aqueous species are from SUPCRT (SPEQ03.DAT), except for Al³⁺ (Castet et al., 1993 ; Wesolowski and Palmer, 1994) and H₄SiO₄ (Walther and Helgeson, 1977).

^a Drever (1997)

^b Biotite Gibbs free energy calculated in this study assuming a regular solid solution between annite and phlogopite (Fe atomic fraction in M1 sites of 0.9 and W = 9kJ, THERMOCALC) and end-members thermodynamic data from SUPCRT.

^c Guidry and Mackenzie (2003)

^d Vieillard (2000)

^e Anorsson and Stefansson (1999).

Table A.2: Kinetic dissolution constants at 25°C (mol/m²/s) and activation energy (kJ/mol) of the dissolution reactions promoted by H⁺, OH⁻, water (w) and organic ligands (L), as used in the B-WITCH model. Also show is the reaction order with respect to H⁺ and OH⁻ promoted dissolution (n_H , n_{OH}). Symbol – stands for ‘no effect’.

	pK _H E _{aH} n_H	pK _{OH} E _{aOH} n_{OH}	pK _w E _{aW}	pK _L E _{aL}
Albite ^a	9.5 60 0.5	9.95 50 0.3	12.6 67	12.96 59
Quartz ^b	- - -	11 85 0.25	13.4 85	- -
Biotite ^c	10.88 35 0.32	- - -	14.2 35	- -
Kaolinite ^c	12.45 50 0.38	10.74 40 0.73	14.43 55	- -
Apatite ^d	5.08 34.7 0.87	- - -	- -	- -
Ca/Mg-Montmorillonites ^c	9.78 48 0.38	- - 0.73	13.9 55	12.1 48.3
Illite ^f	11.7 46 0.6	12.3 67 0.6	15 14	12.3 48.3
Calcite	0.659 85 1	50 30 1	11 50	50 50
Dolomite	3 40 0.75	8.2 60 -	8.2 60	50 60
Clorite	10.02 40 0.5	11.8 40 0.2	13.5 40	- -
Andésine Alb 70% An 30% ^e	9 63 0.5	9.8 50 0.3	12.4 68	12.96 60.33
Orthose ^c	9.65 60 0.5	10.7 50 0.3	12.85 67	- -
Hornblende	10.02 50 0.55	- - -	13.5 50	- -
Anorthite ^a	5 70 1	9.6 50 0.3	11.5 70	12.6 63.3

^a Fitting of data reported by Blum and Stillings (1995). In agreement with these authors, it was assumed that anorthite content did not modify albite dissolution rate.

^b Dove (1994)

^c fitting of data reported by Naguy (1995)

^d fitting of data for fluoroapatite (pH \leq 7,5) from Guidry and Mackenzie (2003) and Chaïrat (2005)

^e Holmqvist (2001)

^f Köhler et al. (2003).

Appendix B

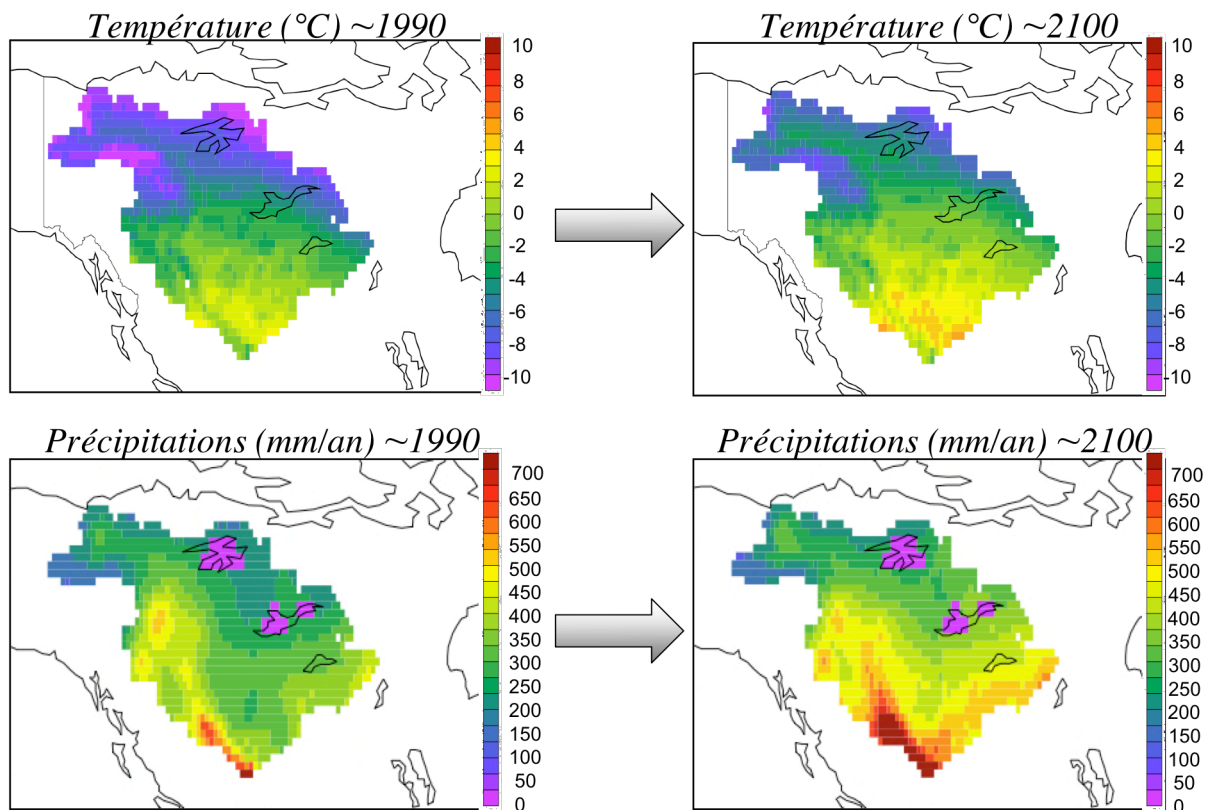
Table B.1: Soil mineralogical composition of surficial and medium layers. The table provides the dominant (descending order of abundance) and minor (less than 5%vol, within brackets) minerals according to soil type and saprolitic layer with references. (Qz: quartz, K: kaolinite, chl: chlorite, bio: biotite, Ca-Mont: Ca-montmorillonite, and: andesine, ort: orthose, ill: illite, alb: albite, cal: calcite, apa: apatite, hor: hornblend, ano : anorthite).

Soil type	layer	Granitic rock	Carbonate rock	Shale rock	References
Albic luvisol	1	Qz, ort, and, ill, (K, chl)	Qz, cal, Ca-Mont, (ort, K, chl)	Qz, ort, ill, K, Ca-Mont, apa (chl)	<i>de Caritat et al. (1994) ; Delgado et al. (2003) ; Ruhlmann et al. (2006)</i>
	2	Qz, ill, ort, and, (K, chl)	Qz, Ca-Mont, cal, (ort, K, chl)	Qz, ort, ill, K, Ca-Mont, (apa, chl)	
Gelic regosol	1	and, Qz, ort, hor, bio	cal, (Qz, ort, chl, alb, K)	Qz, K, ill, ort, (chl, Ca-Mont)	<i>Best (2003)</i>
	2	and, Qz, ort, hor, bio	cal, (Qz, ort, chl, alb, K)	Qz, K, ill, ort, (chl, Ca-Mont)	
Eutric regosol	1			Qz, K, ill, ort, (chl, Ca-Mont)	<i>Best (2003)</i>
	2			Qz, K, ill, ort, (chl, Ca-Mont)	
Orthic podzol	1	Qz, alb, ort, ano, (ill, bio, K, apa, chl)			<i>Salminen et al. (2008)</i>
	2	Qz, alb, ort, ano, (ill, bio, K, apa, chl)			
Dystric cambisol	1	Qz, ort, ill, (and, K, chl)	Qz, ill, (cal, ort, K, chl, Ca-Mont)	Qz, ill, ort, K, Ca-Mont, (chl, apa)	<i>de Caritat et al. (1994) ; Delgado et al. (2003) ; Ruhlmann et al. (2006)</i>
	2	Qz, ort, ill, (and, K, chl)	Qz, ill, (cal, ort, K, chl, Ca-Mont)	Qz, ill, ort, K, Ca-Mont, (chl, apa)	
Dystric fluvisol	1			Qz, ill, ort, K, Ca-Mont, (chl, apa)	<i>Caritat et al. (1994)</i>
	2			Qz, ill, ort, K, Ca-Mont, (chl, apa)	
Eutric cambisol	1	Qz, ort, ill, (and, K, chl)	Qz, ill, (cal, ort, K, chl, Ca-Mont)	Qz, ill, ort, K, Ca-Mont, (chl, apa)	<i>de Caritat et al. (1994) ; Delgado et al. (2003) ; Ruhlmann et al. (2006)</i>
	2	Qz, ort, ill, (and, K, chl)	Qz, ill, (cal, ort, K, chl, Ca-Mont)	Qz, ill, ort, K, Ca-Mont, (chl, apa)	
Eutric gleysol	1	Qz, ort, and, ill, Ca-Mont, (K, chl)	Qz, ort, alb, cal, K, (bio, chl, hor)	Qz, Ca-Mont, bio, ill, K, chl, (ano, alb)	<i>Arocena et al. (1999) ; Wiseman et al. (2006) ; Salminen et al. (2008)</i>
	2	Qz, ort, and, ill, Ca-Mont, (K, chl)	Qz, ort, alb, cal, K, (bio, chl, hor)	Qz, Ca-Mont, bio, ill, K, chl, (ano, alb)	
Lithosol	1	and, Qz, ort, hor, bio	cal, (Qz, ort, chl, alb, K)	Qz, K, ill, (chl, Ca-Mont)	<i>Best (2003)</i>
	2	and, Qz, ort, hor, bio	cal, (Qz, ort, chl, alb, K)	Qz, K, ill, (chl, Ca-Mont)	
Gelic histosol	1	and, Qz, ort, hor, bio	cal, (Qz, ort, chl, alb, K)	Qz, K, ill, ort, (chl, Ca-Mont)	<i>Best (2003)</i>
	2	and, Qz, ort, hor, bio	cal, (Qz, ort, chl, alb, K)	Qz, K, ill, ort, (chl, Ca-Mont)	
Dystric histosol	1		cal, (Qz, ort, chl, alb, K)	Qz, K, ill, ort, (chl, Ca-Mont)	<i>Best (2003)</i>
	2		cal, (Qz, ort, chl, alb, K)	Qz, K, ill, ort, (chl, Ca-Mont)	

Table B.2: Mineralogical composition of the lithological types (% vol)

Mineral	carbonates	shales	shield rock
Albite	0.5	-	-
Orthose	2.1	4.9	16
Quartz	3.2	46.5	22
Biotite	-	-	6.5
Andesine	-	-	49
Kaolinite	0.4	30.7	-
Clorite	1.1	1	-
Ca-Montmorillonite	-	1	-
Mg-Montmorillonite	-	0.1	-
Illite	-	14.8	-
Hornblend	-	-	6.5
Dolomite	-	0.5	-
Calcite	92.7	0.5	-

CHAPITRE V : IMPACTS DU RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE SUR L'ALTERATION CHIMIQUE DANS LES ENVIRONNEMENTS ARCTIQUES



CHAPITRE V-1 : INTRODUCTION

Comme il a été dit précédemment, l'altération chimique des surfaces continentales dépend de nombreux facteurs dont le climat, à travers la température, les précipitations et la teneur en CO₂ dans l'atmosphère (CHAPITRE III ; Beaulieu et al., 2010). La concentration en CO₂ atmosphérique, augmentant de façon exponentielle depuis 1850, pourrait atteindre 560 ppmv (Watson et al., 1990 ; Friedlingstein et al., 2006 ; IPCC, 2007) d'ici la fin du siècle et causer une augmentation importante de la température moyenne de surface, ainsi qu'une accélération du cycle hydrologique. Labat et al.(2004) prévoient une augmentation du ruissellement global de 4% par degré d'augmentation de la température.

Par ailleurs, les milieux arctiques dont le bassin de la Mackenzie représentent les environnements susceptibles d'être les plus touchés par le réchauffement climatique de part leur situation géographique. D'ici la fin du siècle, la température de surface pourrait augmenter de 4°C sur ces zones (IPCC, 2007). Ces changements d'ordre climatique pourraient fortement altérer les taux de dissolution des minéraux et par conséquent la consommation en CO₂ à l'échelle de bassins versants.

Le couvert végétal et l'altération chimique des surfaces continentales semblent déjà répondre à ces forçages climatiques et anthropiques. La productivité primaire nette de la biosphère a globalement diminué dans l'hémisphère Sud et augmenté dans l'hémisphère Nord sur la période de 2000 à 2009 (Zhao and Running, 2010). Quant à l'altération chimique, qui n'était jusqu'à présent prise en compte que dans le cycle géologique du carbone, elle semble rapidement répondre à ces forçages. En effet, deux récentes études ont mis en évidence une augmentation de 40% du flux d'ions bicarbonates exportés sur les 40 dernières années, en Islande (Gislason et al., 2009) et sur le Mississippi (Raymond et al., 2008). Actuellement, les causes de ces changements sont sujettes au débat car elles peuvent être d'ordre climatique et/ou anthropique.

Il est indispensable de prédire l'évolution des flux d'altération chimique dans le futur car l'altération des surfaces continentales représente un des puits de carbone à la surface de la Terre et régule le climat. Une étude récente (Beaulieu et al., 2010) a mis en évidence qu'une augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique de 280 ppmv à 1120 ppmv entraînait

une augmentation de l'altération chimique des silicates (roches granitiques et basaltiques) et une augmentation moyenne de la consommation en CO₂ de 25%.

Cependant, la réponse de l'altération chimique à travers l'hydrologie et la biosphère étant non-linéaire, il reste difficile de déterminer son évolution ainsi que celle de la consommation en CO₂ des bassins versants sur les prochaines décennies à partir de données de terrain.

Le but de ce travail est donc d'estimer les flux d'altération et de consommation en CO₂ d'un des plus grands bassins versants au monde situé en milieu arctique: le bassin de la Mackenzie (Territoires du Nord-Ouest, Canada), dans un contexte de réchauffement climatique grâce à la modélisation numérique.

**CHAPITRE V-2 : RESUME EN FRANCAIS DE L'ARTICLE : «
IMPACT OF WARMING CLIMATE ON CHEMICAL
WEATHERING IN ARCTIC ENVIRONMENTS»**

Le modèle B-WITCH est forcé à l'aide de sorties climatiques provenant d'un modèle à circulation générale FOAM et appliqué au bassin de la Mackenzie afin de comprendre et de quantifier l'impact de changements d'ordre climatique (température, taux de précipitations, teneur en CO₂ dans l'atmosphère) sur l'altération des surfaces continentales et en particulier sur les zones arctiques.

Cette étude montre que les silicates et les carbonates sont tous deux sensibles aux changements de température, de précipitations et de concentration en CO₂ dans l'atmosphère. En effet, le flux de silice provenant de la dissolution des silicates augmente de 24%, et le flux de magnésium provenant de la dissolution de la dolomite augmente de 18% entre le climat actuel et les projections de climat futur.

L'augmentation des flux d'altération est en partie contrôlée par l'effet de fertilisation et au contrôle exercé sur l'ouverture des stomates par le niveau de CO₂ dans l'atmosphère. Les plantes tendent à fermer partiellement leurs stomates dans le but de réduire leur transpiration, menant ainsi à une utilisation plus efficace de l'humidité dans le sol sous de fortes concentrations en CO₂ dans l'atmosphère. Par conséquent, le drainage vertical augmente et l'acidité dans le sol est améliorée par une photosynthèse stimulée. L'augmentation de la pression en CO₂ dans le sol augmente également grâce à une décomposition de la matière organique et de la litière plus importante.

La réponse des flux d'altération au réchauffement climatique dépend également de la lithologie. Les changements du flux d'eau vertical ne semblent pas modifier les taux de dissolution des roches granitiques. À l'inverse, les sites localisés sur les shales de la plaine intérieure sont fortement sensibles aux changements de drainage. Par conséquent, l'altération de la plaine intérieure, caractérisée par un mélange à la fois de silicates et de carbonates, contrôle principalement les flux d'altération chimique du bassin de la Mackenzie. Le bouclier canadien et les montagnes Rocheuses moins altérables contribuent faiblement aux variations du flux d'ions bicarbonates exporté entre le climat actuel et le climat futur.

L'augmentation de l'altération des silicates et des carbonates entraîne une augmentation de la consommation en CO₂ moyenne du bassin de 53% quand le CO₂ passe de 355 à 560 ppmv. Cette augmentation peut être reliée pour 27% à l'altération des silicates et pour 73% à l'altération des carbonates.

Cependant, le taux de consommation en CO₂ du bassin est toujours plus faible que le flux de carbone libéré vers l'atmosphère à l'échelle des temps géologiques. En effet, les processus d'altération chimique consomment environ $1.4 \cdot 10^{11}$ mol CO₂/an, représentant 34% du flux d'ions bicarbonates produit par les réactions d'altération et exporté à l'océan. Le bassin de la Mackenzie pourrait libérer environ $0.4 \cdot 10^{11}$ mol CO₂/an vers l'atmosphère après la précipitation des carbonates dans le fond océanique. Ce dégazage de carbone plus faible que celui estimé pour le climat actuel ($0.6 \cdot 10^{11}$ molCO₂/an) implique que le bassin deviendrait une source de carbone moins importante à l'échelle des temps géologiques dans un contexte de réchauffement climatique.

**CHAPITRE V-3 : IMPACT OF WARMING CLIMATE ON
CHEMICAL WEATHERING IN ARCTIC ENVIRONMENTS**

(Article en préparation)

Impact of warming climate on chemical weathering in arctic environments.

E. Beaulieu¹, Y. Godd ris¹, Y. Donnadi u², D. Labat¹, C. Roelandt³

¹G osciences Environnement Toulouse (GET), CNRS-Université de Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées, 31400 Toulouse, France (beaulieu@get.obs-mip.fr)

²Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-Orme des Merisiers, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

³Geophysical Institute, University of Bergen, Norway

Abstract

According to future anthropogenic emission scenarios, the CO₂ concentration in the atmosphere may double before the end of 21st century (IPCC, 2007). This increase in the atmospheric CO₂ level will result in a global warming up to 6.4°C in the worse case¹. The global warming will promote changes in the hydrologic cycle through redistributions of the rainfall pattern and the vegetal cover (IPCC, 2007; Labat et al., 2004). All these changes will impact the chemical weathering of the continental rocks. Considered for long as an inert CO₂ consumption flux at the century timescale, recent works have demonstrated its high sensitivity to the ongoing climate and land use changes (Raymond et al., 2008; Gislason et al., 2009). For the first time, we use a process-based model describing the chemical weathering of the continental surfaces forced by a an atmospheric general circulation model and a global dynamic vegetation model (Roelandt et al., 2010; Beaulieu et al., 2011) to evaluate the impact of a CO₂ doubling on the chemical weathering fluxes. We show that the CO₂ consumption flux related to weathering processes increases by more than 50% for an atmospheric CO₂ doubling for one of the most important arctic watershed: the Mackenzie basin. This study stresses the potential role of weathering in damping down the atmospheric CO₂ increase.

The chemical weathering of the continents transfers about 0.3 Gt C/yr from the atmosphere to the ocean in the form of bicarbonate ions (Gaillardet et al., 1999). This flux close to the net uptake of CO₂ by the vegetation and soils in preindustrial conditions (0.4 Gt C/yr ; IPCC, 2007). Chemical weathering is a complex process which depends on many forcing functions, including climate (Gaillardet et al., 1999; Dessert et al., 2003), the mineralogy of the outcropping rocks and sediments (Amiotte-Suchet et al., 2003; Dessert et al., 2001), physical erosion Gaillardet et al., 1999; West et al., 2005), the presence of carbonate phase (Goddéris

et al., 2010), the rainfall pH (Oliva et al., 2003), the temperature of the soil solutions (White and Blum, 1995) and the vegetal cover (Roelandt et al., 2010; Moulton et al., 2000), all these factors being often tightly intertwined.

Previous studies have reported that the high-latitude ecosystems are sensitive to warming climate, through perturbations in the net primary production (Nemani et al., 2003; Zhao and Running, 2010) and the heterotrophic soil respiration (Piao et al., 2008). These perturbations will modify the soil acidity (organic acid release and below ground CO₂ accumulation linked to the bioproductivity) and impact on the chemical weathering rate. Temperature rise should also promote silicate mineral dissolution, but should conversely inhibit carbonate dissolution. In addition, vegetation productivity changes together with modifications in rainfall pattern should impact on weathering processes through perturbations of the below ground hydrologic behavior (Beaulieu et al., 2010). Facing this complexity, we have to acknowledge that the response of chemical weathering, and hence of the chemical composition of the continental waters, to the ongoing climate change is not known.

In the present modeling study we quantify the response of the continental weathering and associated CO₂ consumption to a doubling in atmospheric CO₂ for an area highly sensitive to climate change, the Mackenzie watershed. We use a numerical model, B-WITCH (Roelandt et al., 2010; Beaulieu et al., 2011), which couples a dynamic global vegetation model (Sitch et al., 2003), LPJ, to a continental surface weathering model, WITCH (Goddéris et al., 2006). The simulation setup aims at comparing two steady-state weathering regime: one at 355 ppmv (Ref simulation) and one at 560 ppmv of CO₂ (2X simulation) established from simulations of a global climate model FOAM (Donnadieu et al., 2006; Donnadieu et al., 2009; see Methods).

The Mackenzie basin is one of the most important arctic watershed in terms of water flux and of chemical input to the ocean, and is characterized by three physiographic regions : the Canadian Shield, the Interior Platform and the Rocky Mountains. The granitic rocks mainly outcropping in the Rockies, a carbonate platform in the central part and the carbonaceous shales of the interior plain represent the major lithological types (Supplementary fig. S1). Moreover, a specificity of the weathering processes at play in the Mackenzie watershed is the release of sulfuric acid through the oxidation of sedimentary pyrite in carbonaceous shales located in the interior platform (Calmels et al., 2007). The produced sulfuric acid increases the soil acidity and promotes the chemical weathering. A precise calibration of the B-WITCH model accounts for this additional acidity flux, so that the model reproduces the observed weathering flux (main cation discharge to the ocean) under 355 ppmv of CO₂ (Beaulieu et al., 2011). In the 2X simulation, the sulfuric acid flux released by pyrite oxidation is firstly unchanged with respect to the ref simulation.

The climate changes between the two simulations result in an increase in mean annual air temperature between 1.4°C and 3°C over the Mackenzie watershed, and an increase in mean annual precipitation by about 7% (from 317 to 338.7 mm/yr). The predicted climate change (2X simulation) impacts on the distribution of biome calculated by the LPJ model. The boreal evergreen forest PFT, which dominates in the South area of the watershed in the ref simulation, is replaced by the boreal summergreen PFT (persistent forest). This vegetation redistribution is consistent with previous studies (Bonan, 2008). The temperate herbaceous located to the Northeast and Northwest are replaced by the summergreen forest PFT. The mean respiration of the vegetal cover increases by about 22% and the mean primary productivity increases from 456 to 473 gC/m²/yr, or 4%.

The surficial runoff and the deep drainage estimated from the vegetal cover establishment show the same trend between the ref and 2X simulations. The CO₂ rise and coeval warming promotes an important increase of the water fluxes through the soil column in the Southeast part of watershed, and a decrease of these fluxes in the North and East areas. The annual surficial runoff and drainage averaged over the watershed increase by 5% and 11%, respectively.

The calculated mean bicarbonate ion flux carried by the Mackenzie river to the ocean increases by 18% (from $3.90 \cdot 10^{11}$ mol/yr to $4.63 \cdot 10^{11}$ mol/yr, **fig. V.1**) when atmospheric CO₂ is doubled. The corresponding CO₂ consumption by weathering reactions rises from $0.92 \cdot 10^{11}$ mol/yr to $1.40 \cdot 10^{11}$ mol/yr over the watershed, representing an increase of about 53% (**fig. V.1**).

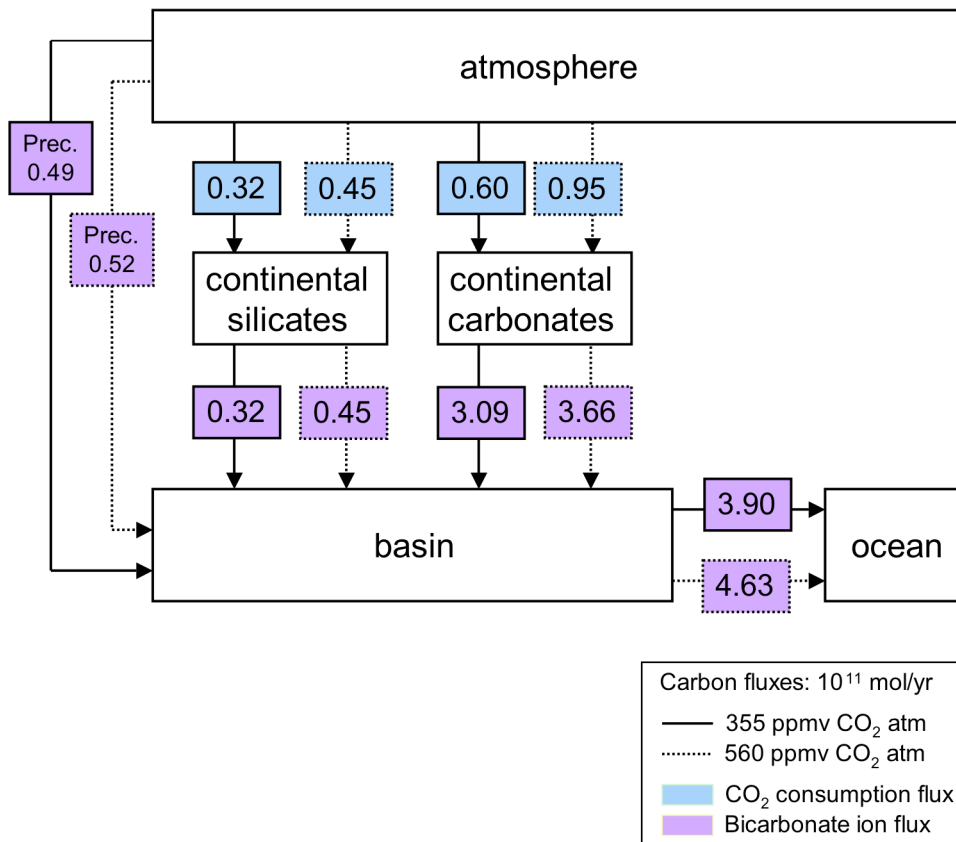


Figure V.1 : Weathering carbon budget of the Mackenzie watershed in 10^{11} mol/yr: 'today climate (at 355 ppmv)' fluxes in black line and 'future climate (at 560 ppmv)' fluxes in dotted line.

The CO₂ consumption rate and bicarbonate ion flux enhancements are related partly to the temperature and rainfall rises, and partly to the CO₂ impact on the vegetation (**fig. V.2**). This latter impact includes the plant productivity (and hence soil respiration) promoted by the fertilization effect. Furthermore, plants tend to close their stomata in order to reduce their transpiration, leading to a more efficient use of soil moisture under high CO₂ concentrations (Leipprand and Gerten, 2006). As a consequence, both the vertical drainage of the soil and the soil acidity are enhanced.

To discriminate between both effects, we performed a sensitivity test prescribing a climate corresponding to a CO₂ doubling, but keeping the CO₂ level at 355 ppmv. The CO₂ consumption by weathering reactions rises from $0.92 \cdot 10^{11}$ mol/yr to $1.10 \cdot 10^{11}$ mol/yr. We thus conclude that 40 % of the integrated increase is due to the climatic change, the remaining being related to the direct CO₂ effect on plants.

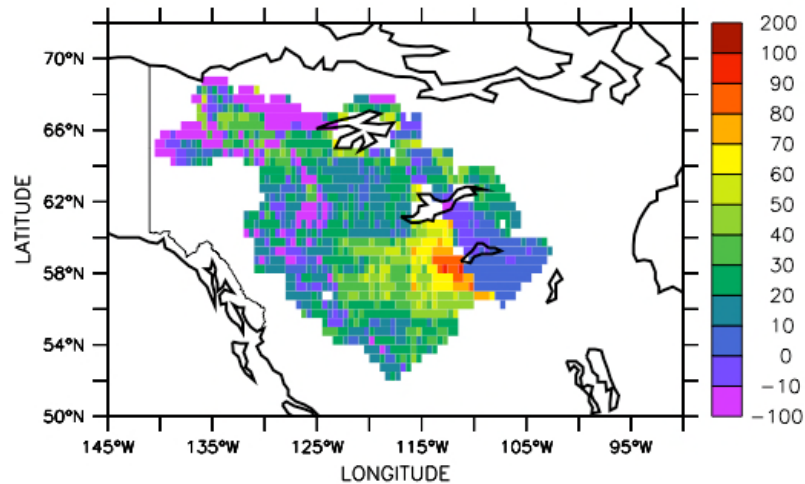


Figure V.2: *Spatial distribution of bicarbonate ions flux difference carried by the deep drainage and the surficial runoff to the rivers between the today (ref) and future (2X) climate simulations (in %).*

In order to better understand the role played by the lithology on the CO₂ consumption increase linked to the climate change, we discriminate between the bicarbonate flux produced by silicate and by carbonate weathering. In the ref simulation, the bicarbonate ion flux produced by weathering processes is dominated by the carbonate mineral dissolution (73 %).

Nevertheless, the silicate pole shows a complex behaviour and is the most sensitive to the climatic change. Indeed, the mean bicarbonate export fluxes produced by silicate and carbonate dissolution increase by 40 % and 18 % from 355 ppmv to 2X CO₂, respectively. The silica flux release by the weathering reactions allows to further constrain the response of the silicate pole. The calculated annual silica flux released by the dissolution of silicate minerals in the Mackenzie watershed increases from 369.4 (ref simulation) to 459.2 mol/ha/yr (2X simulation). The silica flux almost doubles in the Southern part of the watershed, while it decreases at some places in the North West.

This spatial distribution (**fig. V.3**) of the silica flux change is largely controlled by the evolution of the vertical drainage (**fig. V.4**). Where drainage increases with CO₂, silica release by mineral dissolution increases too, showing that the first order control parameter for silicate dissolution is hydrology.

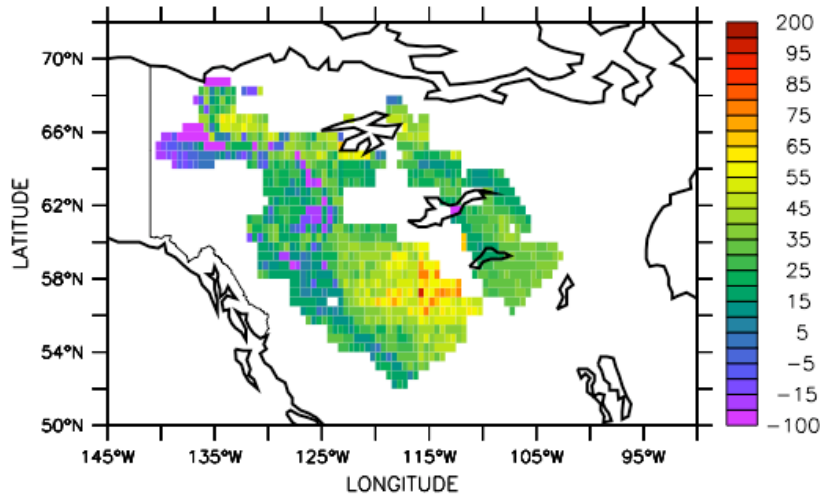


Figure V.3: *Spatial distribution of the silica flux difference between the today (ref) and future (2X) climate simulations (in %). The white area in the center part of the watershed corresponds to the carbonate platform which contains no silicium-bearing rocks.*

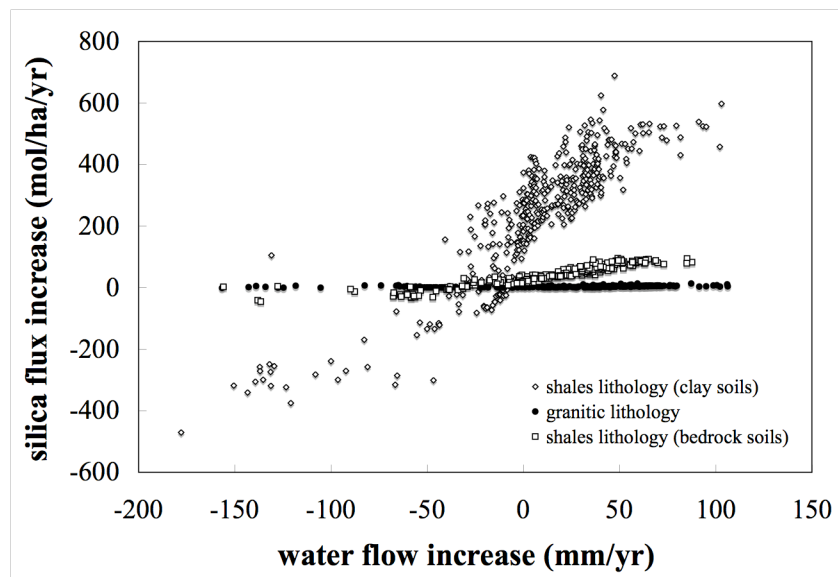


Figure V.4: *increase in the silica flux (%) calculated by the B-WITCH model as a function of the increase in water flow (drainage + surficial runoff) (%) between the today climate and for a climate corresponding to a CO₂ doubling.*

The carbonate mineral dissolution dominates the chemical weathering flux of the watershed, representing 73% of the bicarbonate ions flux produced by weathering processes in the ref simulation, and 66% in the 2X simulation. Carbonates occur in the watershed either as trace dolomite and calcite into the carbonaceous shales of the Interior Platform, or as calcite on the carbonate platform exposed in the center part of the watershed. The climate change from 280 to 560 ppmv enhances the chemical weathering of the dolomite minerals (18 % increase in their dissolution rate), but the annual calcium flux from calcite dissolution averaged over the whole catchment remains unchanged at 370 mol/ha/yr. The response of calcite weathering to climate change is spatially heterogeneous, with a decrease of the mean calcium flux released by dissolution on carbonaceous shale lithology offset by an increase in the Southern section of the carbonate platform. Overall, the carbonate mineral response to climate change is responsible for 73 % of the increase in the CO₂ consumption rate by weathering, when CO₂ rises from 355 to 560 ppmv.

The chemical weathering appears thus to be strongly sensitive to the ongoing climate change. A large continental watershed, such as the Mackenzie river, may increase its CO₂ consumption rate by weathering by more than 50% before the end of the century. This modeling result extends to large continental surfaces the behavior previously measured for small catchments located in the arctic area⁴. Our results stress the key role potentially played by weathering processes in Arctic regions in the global carbon cycle evolution over the next century. Furthermore, the weathering response to climate change is controlled by the chemical weathering of the interior plain, where the mineralogical composition is complex and characterized by a mix between silicate and carbonate minerals. This emphasizes the need for a process-based modeling of the weathering response to the anthropogenic forcing, at least for two reasons. First this work demonstrates that the complex behaviour of the CO₂ sink through

weathering in a global warming context cannot be simulated by simple parametric laws linking weathering rates to runoff and temperature (Amiotte-Suchet et al., 2003; Dessert et al., 2001; West et al., 2005; Oliva et al., 2003). Second, process-based modelling of the weathering dynamics should be undertaken at the global scale to constrain the response of this CO₂ sink over the next centuries. This sink has been neglected up to now in the global warming context. We demonstrate here its potential high sensitivity to the ongoing climate change.

Methods

B-WITCH is able to simulate coevally the terrestrial vegetation dynamics, the water exchanges between land and atmosphere, the dissolution/precipitation rates of mineral phases and the chemical composition of the soil solution and flowing waters (surficial runoff and deep drainage; Roelandt et al., 2010; Goddéris et al., 2009). More specifically, LPJ calculates the below ground hydrology, including water flux and water volumetric content which are injected into WITCH. The below ground CO₂ levels are estimated from the heterotrophic and autotrophic respiration²⁸ using the Van Bavel formalism (1952). The weathering profile is divided into three layers : one superficial layer (from 0 to 0.5 m depth), one medium layer (from 0.5 to 1.5 m depth) and one saprolithic layer (from 1.5 to 2 m depth), which is assumed rather thin given the boreal conditions and the presence of permafrost.

The simulation setup aims at comparing two steady-state regime : one at 355 ppmv (Ref simulation) and one at 560 ppmv of CO₂ (2X simulation). For the ref simulation, we repeatedly use the 1982-2002 of the CRU-TS 2.1 spatial climate data set (Mitchell and Jones, 2005; spatial resolution of 0.5° x 0.5° latitude-longitude) as a forcing function of B-WITCH until an interannual steady-state is reached (constant vegetation cover and continental water chemistry. In the 2X simulation, the B-WITCH model is forced by climate data (temperature, rainfall and cloud cover) derived from a run of the FOAM general circulation model (Donnadieu et al., 2006; Donnadieu et al., 2009), and interpolated from an initial spatial resolution of 4.5° x 7.5° latitude-longitude to 0.5° x 0.5° latitude-longitude. As in previous studies (François et al., 1998), we define the anomalies of monthly mean temperature, precipitation and cloud cover between a climate simulated at 355 and 560 ppmv. These anomalies correspond to an absolute correction for temperature and to a relative correction for precipitation and cloud cover to avoid negative values for these last two data. The absolute

anomaly Δa_{abs} for variable a is defined as :

$$\Delta a_{abs} = a_{FOAM} - a_{pres}$$

And its relative anomaly Δa_{rel} as :

$$\Delta a_{rel} = \frac{a_{CRU-ST}}{a_{pres}} \times (a_{FOAM} - a_{pres})$$

where a_{FOAM} is the calculated monthly variable by FOAM at 560 ppmv CO₂ pressure, a_{pres} is the calculated variable by FOAM at 355 ppmv, while a_{CRU-ST} is the monthly mean variable from CRU-TS 2.1 spatial climate data set, over the last twenty years of 1901-2002 period.

The corrected monthly mean temperature is calculated as follows:

$$a_{cor} = a_{CRU-ST} + \Delta a_{abs}$$

and the corrected monthly mean cloud cover and precipitation as follows:

$$a_{cor} = a_{CRU-ST} + \Delta a_{rel}$$

Finally, the WITCH weathering model is forced by mean annual output of the LPJ and FOAM model.

Test supplémentaire

L'oxydation de la pyrite localisée dans les shales de la plateforme intérieure du bassin produit de l'acide sulfurique et représente donc une source significative de protons participant aux réactions d'altération. Afin de prendre en compte cette production d'acide sulfurique dans les processus d'altération, le modèle B-WITCH a été modifié en ajoutant une source d'ions sulfates à chaque pixel du bassin localisé sur des shales. Le modèle est donc calibré de façon à ce que le flux d'ions sulfates produit sur chaque sous-bassin corresponde au flux mesuré dans les principaux affluents. Ces flux sont estimés à partir du drainage et du ruissellement calculés par le modèle LPJ sur chaque pixel pour le climat actuel.

Les flux d'acide sulfurique produits par l'oxydation de la pyrite étant difficiles à établir dans un contexte de réchauffement climatique, les flux d'ions sulfates produits sur les sous-bassins dans la simulation 2X sont considérés comme étant identiques à ceux produits et établis pour le climat actuel.

Cependant, un test est effectué dans lequel le flux d'acide sulfurique est calculé à partir des flux d'eau (drainage et ruissellement) estimés pour le climat futur sous une concentration en CO₂ de 560 ppmv (test appelé simulation pyr). Ce test permet d'explorer la réponse de l'altération chimique à un changement potentiel du flux d'acide sulfurique produit par l'oxydation de la pyrite.

L'augmentation du drainage entraîne une augmentation du flux moyen d'ions sulfates produit de 4% sur le bassin entre la simulation 2X et la simulation pyr. Un des changements résultant de cette augmentation est une faible augmentation des flux de calcium et de magnésium provenant de l'altération des minéraux carbonatés (1% d'augmentation). Cette amélioration du taux de dissolution des carbonates entraîne une légère diminution du flux moyen de consommation en CO₂ du bassin de 9%.

Le flux de silice produit par l'altération chimique des silicates et exporté vers l'océan reste inchangé entre les deux simulations (égal à 459,2 mol/ha/an). Comme précédemment vu dans le chapitre IV, ce résultat confirme que les minéraux silicatés sont moins sensibles que les carbonates à la production d'acide sulfurique.

References

- Amiotte-Suchet, P., Probst, J.-L. and Ludwig, W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology : Implications for atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochem. Cycle*, 17.
- Beaulieu, E., Goddéris, Y., Labat, D., Roelandt, C., Calmels, D., and Gaillardet, J., 2011. Modeling of Water-rock interaction in the Mackenzie Basin : competition between sulfuric and carbonic acids, *Chemical Geology*.
- Beaulieu, E., Goddéris, Y., Labat, D., Roelandt, C., Oliva, P. and Guerrero, B., 2010. Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 11, 1-18.
- Bonan, G. B., 2008. Forests and Climate Change: Forcings, Feedbacks, and the Climate Benefits of Forests, *Science*, 320, 1444-1449.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., and France-Lanord, C., 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology*, 35, 1003-1006.
- Dessert, C., Dupré, B., François, L.M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G.J. and Bajpai, S., 2001. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry : impact on the global climate and the 87Sr/86Sr ratio of seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 188 (3/4), 459-474.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L. M. and Allègre, C. J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle, *Chem. Geol.*, 202, 257-273.
- Donnadieu, Y., Goddéris, Y. and Bouttes, N., 2009. Exploring the climatic impact of the continental vegetation on the Mesozoic atmospheric CO₂ and climate history, *Clim. Past*, 5, 85-96.
- Donnadieu, Y., Pierrehumbert, R., Jacob, R. and Fluteau, F., 2006. Modelling the primary control of paleogeography on Cretaceous climate, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 248, 426-437.
- François, L. M., Delire, C., Warnant, P. and Munhoven, G., 1998. Modelling the glacial-interglacial changes in the continental biosphere, *Global Planet. Change*, 16-17, 37-52.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. and Allègre, C. J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers, *Chem. Geol.*, 159, 3-30.

- Gislason, S. R., Oelkers, E. H., Eiriksdottir, E. S., Kardjilov, M. I., Gisladottir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P. and Oskarsson, N., 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 277, 213-222.
- Goddéris, Y., François, L. M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D. and Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 1128-1147.
- Goddéris, Y., Roelandt, C., Schott, J., Pierret, M.-C. and François, L. M., 2009. Towards an integrated model of weathering, climate, and biospheric processes. *Rev. Mineral. Geochem.* 70, 411-434.
- Goddéris, Y., Williams, J. Z., Schott, J., Pollard, D. and Brantley, S. L., 2010. Time evolution of the mineralogical composition of Mississippi Valley loess over the last 10 kyr: Climate and geochemical modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6357-6374.
- IPCC, 2007. The Physical Science basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge.
- Labat, D., Goddéris, Y., Probst, J. L., and Guyot, J. L., 2004. Evidence for global runoff increase related to climate warming. *Adv. Water Res.*, 27, 631-642.
- Leipprand, A. and Gerten, D., 2006. Global effects of doubled atmospheric CO₂ content on evapotranspiration, soil moisture and runoff under potential natural vegetation, *Hydrological Sciences*, 51, 171-185.
- Mitchell, T. D. and P. D. Jones, 2005. An improved method of constructing a database of monthly climate observations and associated high-resolution grids, *Int. J. Climatol.*, 25, 693-712.
- Moulton, K.L., West, J. and Berner, R.A., 2000. Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *Am. J. Sci.* 300, 539-570.
- Nemani, R. R., Keeling, C. D., Hashimoto, H., Jolly, W. M., Piper, S. C., Tucker, C. J., Myneni, R. B. and Running, S. W., 2003. Climate-driven increases in global terrestrial net primary production from 1982 to 1999, *Science*, 300, 1560-1563.
- Oliva, P., Viers, J. and Dupré, B., 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chem. Geol.* 202, 225-256.

- Piao, S., Ciais, P., Firendlingstein, P., Peylin, P., Reichstein, M., Luysaert, S., Margolis, H., Fang, J., Barr, A., Chen, A., Grelle, A., Hollinger, D. Y., Laurila, T., Lindroth, A., Richardson, A. D. and Vesala, T., 2008. Net carbon dioxide losses of northern ecosystems in response to autumn warming, *Nature*, 451, 49-53.
- Raymond, P. A., Oh, N. -H., Turner, R. E. and Broussard, W. 2008. Anthropogenic enhanced fluxes of water and carbon from Mississippi River, *Nature*, 451, 449-452.
- Roelandt, C., Goddéris, Y., Bonnet, M. -P. and Sondag, F., 2010. Coupled modelling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale, *Global Biogeochem. Cycles*, 24.
- Sitch, S., Smith, B., Prentice, I.C., Arneth, A., Bondeau, A., Cramer, W., Kaplan, J.O., Leivs, S., Lucht, W., Sykes, M.T., Thonicke, K. and Venevsky, S., 2003. Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model, *Global Change Biol.*, 9, 161-185.
- Van Bavel, C.H.M., 1952. A soil aeration theory based on diffusion, *Soil Sci.*, 72, 33-46.
- West, A.J., Galy, A. and Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 235, 211-228.
- White, A.F. and Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 1729-1747.
- Zhao, M. and Running, W., 2010. Drought-Induced Reduction in Global Terrestrial Net Primary Production from 2000 Through 2009, *Science*, 329, 940-943.

Supplementary information:

Additional sensitivity test

The thickness of the deep horizon (saprolitic layer) has been fixed at 0.5 m in both ref and 2X simulations. This rather thin value has been chosen to account for the permafrost which prevails under most of the watershed, freezing the bottom of the weathering profiles. A sensitivity test to the increase of the deepest layer thickness has been performed to account for a potential melting of the permafrost under a warmer climate. All other parameters are assumed to be constant as in the 2X simulation, and since the vegetation dynamic is only dependent on the hydrology of the two upper layers in LPJ, the vegetal cover remains unchanged. Results of this sensitivity simulation where the deeper layer thickness is fixed to 1 m at two times CO₂ are compared with those of the 2X simulation (0.5 m). The mean silica flux slightly increases by about 4% (from 459.2 to 476.1 mol/ha/yr) at the outlet of watershed, caused by an increase in the residence time of the water in contact with secondary minerals (Ca- and Mg- Montmorillonites, kaolinite). The dolomite dissolution is promoted (increase by 36%, or 114.7 mol Mg/ha/yr), whereas the mean calcium flux from calcite mineral decreases by 31%.

The calcite precipitation occurring in some parts of the basin on shales lithology induces this decrease, mainly where the pH increases between the two simulations in the deeper layer. These variations of chemical weathering fluxes involve an increase of the mean bicarbonate ions flux by $0.1 \cdot 10^{11}$ mol/yr and of the CO₂ consumption flux by 7% over the whole watershed between 2X (0.5m) and 2X (1 m) simulations. Our results are thus not highly dependent on the active layer thickness.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

I. CONCLUSIONS GENERALES

Il a été possible dans cette étude de discriminer et de quantifier l'impact des différents facteurs influençant l'altération chimique afin de mieux prédire le comportement de celle-ci dans le futur, et son implication dans le cycle du carbone. En effet, l'altération chimique étant un puits de carbone, elle exerce un contrôle sur la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère et donc sur le climat.

L'étude concernant l'impact de l'augmentation du CO₂ atmosphérique sur l'altération chimique des silicates de sites localisés dans le monde, caractérisés par différentes conditions climatiques et lithologiques, a permis de mettre en évidence une influence significative de la végétation et du cycle hydrologique. En effet, pour une augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère de 280 à 1120 ppmv, l'évapotranspiration a diminué jusqu'à 22%, diminution causée principalement par une fermeture partielle des stomates. Cette diminution a entraîné l'augmentation du flux d'eau dans la colonne de sol (une diminution jusqu'à 20%). D'autre part, cette étude a mis en évidence une forte sensibilité de l'altération des silicates à l'augmentation de la teneur en CO₂, à travers une augmentation du taux de consommation en CO₂ variant de 2,5% à 5% pour 100 ppmv d'augmentation du CO₂ atmosphérique selon le site. Cette augmentation du flux de consommation en CO₂ a été causée à la fois par la diminution de l'évapotranspiration et donc l'augmentation du drainage, mais aussi par l'augmentation de l'acidité dans le sol contrôlée par l'effet de fertilisation. La réponse de l'altération chimique vis-à-vis de la consommation en CO₂ confirme l'existence d'une rétroaction négative déjà identifiable dans la littérature qui tendrait à stabiliser le climat de la Terre à l'échelle séculaire.

Un deuxième facteur à également prendre en compte est la présence d'acides autres que le dioxyde de carbone dans le sol tel que l'acide sulfurique qui influence en particulier les taux de dissolution des minéraux. Cette étude a été abordée à travers l'exemple de l'impact de l'acide sulfurique produit par l'oxydation de la pyrite sur les flux d'altération et de consommation en CO₂ du bassin de la Mackenzie. Ce travail a permis d'identifier les minéraux contrôlant les flux d'altération mais aussi de quantifier l'influence de la pyrite sur ces flux. Les flux de silice sont principalement contrôlés par la dissolution d'argiles

(montmorillonites) et la précipitation d'illite et de kaolinite. Les flux de calcium et de magnésium sont eux contrôlés par la dissolution de la calcite, de la dolomite et des montmorillonites.

La consommation en CO₂ résultant de cette altération représente 27% du flux d'ions bicarbonates total produit par l'altération du bassin. Cette valeur étant inférieure à 50%, le bassin Mackenzie agit donc comme une source de carbone à l'échelle des temps géologiques.

Par ailleurs, l'altération et par conséquent la consommation en CO₂ du bassin de la Mackenzie apparaissent comme très sensibles aux flux d'ions sulfates produits par l'oxydation de la pyrite. En effet, lorsque les flux d'ions sulfates sont supprimés, le carbone atmosphérique représente alors 80% du flux d'ions bicarbonates total dissous et la consommation en CO₂ moyenne du bassin est multipliée par 2,3. Ainsi, la production d'acide sulfurique par l'oxydation de la pyrite doit donc être prise en compte dans tout processus de modélisation afin de ne pas surestimer le taux de consommation en CO₂ lié à l'altération, particulièrement en présence de roches sources d'acides sulfurique.

Parmi les plus grands bassins versants du monde situés en zone boréale, les bassins de la Lena et de l'Ob sont constitués d'un pourcentage important de shales (38,7% et 71,9% respectivement ; Amiotte-Suchet et al., 2003). Des résultats proches de ceux établis sur le bassin de la Mackenzie pourraient être retrouvés sur ces bassins sibériens, dans le cas où la quantité de carbonates et de pyrite localisés dans les shales serait similaire à celle du bassin de la Mackenzie.

L'étude de l'altération chimique et du flux de consommation en CO₂ du bassin de la Mackenzie en contexte de réchauffement climatique nous a permis de vérifier que les silicates et les carbonates étaient tous deux sensibles aux changements de température, de précipitations et de concentration en CO₂ dans l'atmosphère à l'échelle séculaire. En effet, le flux de silice provenant de la dissolution des silicates augmente de 24%, et le flux de magnésium provenant de la dissolution de la dolomite augmente de 18% entre le climat actuel et les projections de climat futur. Ces augmentations entraînent une forte augmentation de la consommation en CO₂ moyenne du bassin de 53%, augmentation contrôlée principalement par la réactivité des carbonates. Cette augmentation d'altération peut être reliée pour 20% à l'altération des silicates et pour 80% à l'altération des carbonates.

De plus, les processus d'altération du bassin de la Mackenzie consomment environ $1,4 \cdot 10^{11}$ mol CO_2/an , représentant 34% du flux d'ions bicarbonates total produit par les réactions d'altération et exporté à l'océan. À l'échelle des temps géologiques, ces ions bicarbonates formeront des carbonates dans l'océan, entraînant ainsi un dégazage de carbone vers l'atmosphère. Cette libération de carbone pourrait représenter un flux d'environ $0,4 \cdot 10^{11}$ mol CO_2/an . Par ailleurs, ce flux de carbone dégazé plus faible que celui estimé pour le climat actuel ($0,6 \cdot 10^{11}$ mol CO_2/an), implique que le bassin deviendrait une source de carbone moins importante à l'échelle des temps géologiques dans un contexte de réchauffement climatique.

La sensibilité de l'altération chimique au réchauffement climatique apparaît principalement à travers la forte réactivité des carbonates, les silicates réagissant beaucoup plus faiblement. Les carbonates apparaissent donc comme les minéraux à considérer en premier lieu pour toute étude d'altération chimique de bassins versants en contexte de changements climatiques d'origine anthropique.

L'altération des carbonates est intensifiée par l'augmentation du flux d'eau circulant dans le sol, et ce malgré une plus grande stabilité des carbonates due à des températures plus chaudes. La réponse des carbonates au réchauffement climatique est donc dépendante des changements du cycle hydrologique mais aussi du couvert végétal.

II. PERSPECTIVES

À l'issue de cette étude, plusieurs voies d'amélioration peuvent être envisagées en termes de complexification et d'exportation du modèle.

1. Complexifier le modèle

Les bassins arctiques dont le bassin de la Mackenzie sont des bassins constitués d'un permafrost continu ou discontinu, et sont soumis aux phénomènes de gel/dégel. Dans cette étude, les flux d'altération étaient correctement reproduits pas le modèle à pas de temps annuel.

Il serait intéressant d'explorer les flux d'altération à une échelle de temps mensuelle afin de mieux prendre en compte les effets de la saisonnalité et les effets de non-linéarité vis-à-vis des paramètres environnementaux (température, ruissellement) sur l'altération. Cependant, pour des études d'altération à un pas de temps mensuel, il serait judicieux de prendre en compte l'effet du permafrost dans la modélisation de l'altération chimique. Les régimes hydrologiques des milieux boréaux dépendent principalement de ce permafrost. Le débit maximal se situe au printemps et le débit minimal est atteint en hiver (Van der Linden and Woo, 2003 ; Woo and Thorne, 2003 ; Thorne and Woo, 2006). Par exemple, le débit de la rivière Liard (à Fort Simpson), un des principaux affluents du Mackenzie, peut varier d'une valeur inférieure à 1000 m³/s en hiver à environ 14000 m³/s au printemps (Thorne and Woo, 2006).

Les sols de type permafrost peuvent également contenir une quantité non négligeable de carbone organique (Schlesinger, 1997). En effet, le carbone contenu dans les sols en régions boréales et arctiques peut représenter entre 20% et 60% du stock global de carbone et peut être 1 à 2 ordres de grandeur plus élevé que le carbone émis par les combustibles fossiles et par la déforestation (Hobbie et al., 2000). Dans un contexte de réchauffement climatique, le carbone actuellement stocké dans ces sols gelés pourrait être libéré dans l'atmosphère et pourrait contribuer au forçage radiatif du climat de la Terre (Goulden et al., 1998 ; Schulze and Freibauer, 2005 ; Khvorostyanov et al., 2008). Il existe à présent une nouvelle version de LPJ dans laquelle la distribution du permafrost, l'épaisseur de sol dégélé et les processus de gel/dégel en dehors de la zone à permafrost sont considérés (**Figure pers.1**, Beer et al., 2007).

Cette nouvelle version pourrait être couplée au modèle WITCH, d'une manière identique à la version utilisée dans cette étude, permettant ainsi l'exploration de l'impact du carbone stocké et libéré par le réchauffement climatique sur l'altération des minéraux.

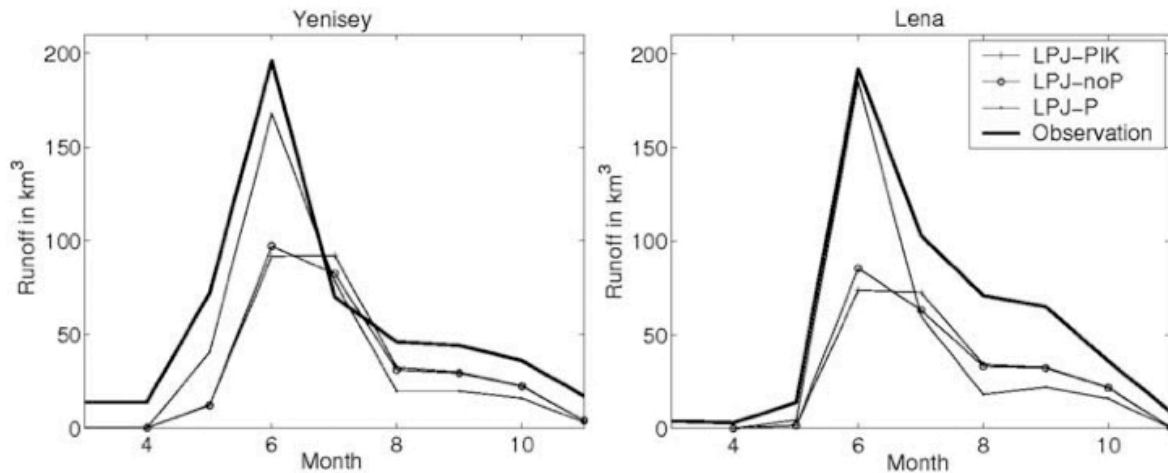


Figure pers.1 : Comparaison entre les débits mensuels moyens pour la période de 1936-1984 sur le bassin Ienisseï et le bassin Lena en Sibérie Observés (Vörösmarty et al., 1996) et calculés à partir du modèle LPJ version sans permafrost (LPJ-noP) et le modèle LPJ version permafrost (LPJ-P), d'après Beer et al. (2007).

Par ailleurs, l'érosion physique joue un rôle majeur dans les processus d'altération des surfaces continentales, en particulier sur le bassin de la Mackenzie. En effet, cette érosion contrôle le flux d'acide sulfurique produit par l'oxydation de la pyrite. Comme précédemment vu dans le chapitre V, il est difficile de prescrire un flux d'acide sulfurique en contexte de réchauffement climatique. L'utilisation d'un modèle d'érosion des surfaces comme le modèle CIDRE (Carretier et al., 2009, Pepin et al., 2010 ; Delannoy et al., 2011) permettrait d'établir le taux d'érosion physique du bassin dans le futur. À partir de ce taux d'érosion calculé, la relation établie par Calmels et al. (2007) permettrait d'estimer le flux d'acide sulfurique produit par l'oxydation de la pyrite en contexte de réchauffement climatique.

Jusqu'à présent, le modèle d'altération chimique WITCH est forcé à partir des sorties du modèle LPJ moyennées sur les 20 dernières années de la période de 1901-2002. Ce qui signifie que les flux d'altération calculés sont établis pour une année. La mise en place d'un couplage en dynamique entre ces deux modèles permettrait d'explorer l'évolution des flux d'altération dans le temps, en réponse dynamique au changement climatique. En effet, il est

possible de forcer le modèle WITCH à partir des sorties annuelles de LPJ, et donc de calculer les flux d'altération pour chaque année de la période de 1901-2002. L'aboutissement de ce couplage en dynamique permettrait non seulement d'établir l'évolution de l'altération chimique sur le dernier siècle, mais aussi son évolution dans le futur, alors que jusqu'à présent nous n'avons étudié que des états d'équilibre.

2. Exporter le modèle

Le modèle B-WITCH est capable de reproduire les flux d'éléments exportés par des bassins versants, comme le bassin de la Mackenzie et le bassin de l'Orénoque, et permet de calculer un taux de consommation en CO₂ lié à l'altération chimique. Il serait particulièrement intéressant de modéliser à l'aide de B-WITCH les flux d'altération des plus grands bassins versants du monde afin d'obtenir une estimation de la consommation en CO₂ à l'échelle globale.

Comme précédemment vu dans le chapitre V, les minéraux carbonatés apparaissent plus sensibles au réchauffement climatique que les minéraux silicatés. Il apparaît donc nécessaire de modéliser la réponse de l'altération des carbonates aux forçages climatiques à l'échelle globale afin d'estimer la consommation en CO₂ globale liée à leur altération.

BIBLIOGRAPHIE

- Alkattan, M., Oelkers, E. H., Dandurand, J. L., and Schott, J., 1998. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 degrees C. *Chemical Geology* **151**, 199-214.
- Allan, R. P., and Soden, B. J., 2008. Atmospheric Warming and the Amplification of Precipitation Extremes. *Science* **321**, 1481-1484.
- Allen, M. R., and Ingram, W. J., 2002. Constraints on future changes in climate and the hydrologic cycle. *Nature* **419**, 224-232.
- Alveteg, M., and Sverdrup, H., 2001. Manual for Regional Assessments using the SAFE model. Draft version, 1-76.
- Amiotte-Suchet, P., 1995. Cycle du Carbone, Erosion Chimique des Continents et Transports vers les Océans, Université de Strasbourg, Strasbourg, 156 pp.
- Amiotte-Suchet, P., and Probst, J.-L., 1993. Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks : Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chemical Geology* **107**, 205-210.
- Amiotte-Suchet, P., and Probst, J.-L., 1995. A global model for present day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM-CO₂). *Tellus* **47B**, 273-280.
- Amiotte-Suchet, P., and Probst, J.-L., 1996. Origines du carbone inorganique dissous dans les eaux de la Garonne. Variations saisonnières et interannuelles. *Sciences Géologiques Bulletin* **49**, 101-126.
- Amiotte-Suchet, P., Probst, J.-L., and Ludwig, W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology : implications for atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans, *Global Biochemical Cycles* **17**, 1038.
- Anderson, M., 1988. Toxicity and tolerance of aluminium in vascular plants : a literature review. *Water Air and Soil Pollution* **39**, 439-462.
- Anderson, S. P., Drever, J. I., Frost, C. D., and Holden, P., 2000. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1173-1189.

- Angert, A., Biraud, S., Bonfils, C., Henning, C. C., Buermann, W., Pinzon, J., Tucker, C. J., and Fung, I., 2005. Drier summers cancel out the CO₂ uptake enhancement induced by warmer springs. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**, 10823-10827.
- Arnorsson, S., and Stefansson, A., 1999. Assessment of feldspar solubility in water in the range 0-350°C at P_{sat}. *American Journal of Science* **299**, 173-209.
- Arocena, J. M., Zhu, L. P., and Hall, K., 2003. Mineral accumulations induced by biological activity on granitic rocks in Qinghai plateau, China. *Earth Surface Processes and Landforms* **28**, 1429-1437.
- Atjay, G. L., Ketner, P., and Duvigneaud, P., 1979. Terrestrial primary production and phytomass. In : The Global Carbon Cycle (eds. Bolin, B., Degens, E. T., Kempe, S.), John Wiley & Sons, Chichester, 129-181.
- Batjes, N. H., 2005. ISRIC-WISE global data set of derived soil properties on a 0.5 by 0.5 degree grid (Version 3.0). ISRIC-World Soil Information, Report 2005-08.
- Beer, C., Lucht, W., Gerten, D., Thonicke, K., and Schmullius, C., 2007. Effects of soil freezing and thawing on vegetation carbon density in Siberia : A modeling analysis with the Lund-Postdam-Jena Dynamic Global Vegetation Model (LPJ-DGVM). *Global Biogeochemical Cycles* **21**, 1-14.
- Beer, C., Lucht, W., Schmullius, C., and Shvidenko, A., 2006. Small net carbon dioxide uptake by Russian forests during 1981-1999. *Geophysical Research Letters* **33**, L15403, doi :10.1029/2006GL026919.
- Berner, R. A., 1992. Weathering, plants and the long term carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3225-3231.
- Berner, R. A., 2004. The Phanerozoic Carbon Cycle : CO₂ and O₂. Oxford University Press, Oxford, 150 p.
- Berner, E. K., and Berner, R. A., 1987. The Global Water Cycle : Geochemistry and Environment. Prentice-Hall, 397 pp.
- Berner, R. A., and Holdren, Jr, G. R., 1977. Mechanism of feldspar weathering : Some observational evidence. *Geology* **5**, 369-372.
- Berner, R. A., and Holdren, Jr, G. R., 1979. Mechanism of feldspar weathering-II. Observations of feldspars from soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1173-1186.
- Berner, R. A., Holdren, Jr, G. R., and Schott, J., 1985. Surface layers on dissolving silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1657-1658.

- Berner, R. A., Lasaga, A. C., and 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* **284**, 1183-1192.
- Berner, R. A., and Maasch, K. A., 1996. Chemical weathering and controls on atmospheric O₂ and CO₂ : Fundamental principles were enunciated by J.J. Ebelmen in 1845. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1633-1637.
- Blum, A.E. and Stillings, L. L., 1995. Feldspar dissolution kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington.
- Bluth, G. J. S., and Kump, L. R., 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2341-2359.
- Brady, P. V., and Carroll, S. A., 1994. Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: possible implications for climate control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1853-1863.
- Brantley, S. L., Goldhaber, M. B., and Ragnarsdottir, K. V., 2007. Crossing Disciplines and Scales to Understand the Critical Zone. *Elements* **3**, 307-314.
- Brantley, S. L., White, T. S., White, A. F., Sparks, D., Richter, D., Pregitzer, K., Derry, L., Chorover, J., Chadwick, O., April, R., Anderson, S., and Amundson, R., 2006. Frontiers in Exploration of the Critical Zone. *Report of a workshop sponsored by the National Science Foundation (NSF)*, October 24-26, 2005, Newark, DE, 30p.
- Brook, G. A., Folkoff, M. E., and BOx, E. O., 1983. A world model of soil carbon dioxide. *Earth Surface Processes and Landforms* **8**, 79-88.
- Callendar, G. S., 1938. The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. *Quarterly J. Roy. Meteorological Society* **64**, 223-240.
- Calmels, D., 2006. Altération chimique des carbonates: Influence des sources d'acidité sur les bilans globaux. Thèse de Doctorat, Université Paris 7.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., and France-Lanord, C., 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology* **35**, 1003-1006.
- Carretier, S., Poisson, B., Vassallo, R., Pepin, E., and Faria, M., 2009. Tectonic interpretation of transient stage erosion rates at different spatial scales in an uplifting block. *Journal of Geophysical Research* **114**, F02003, doi:10.1029/2008JF001080.
- Castet, S., Dandurand, J.-L., Schott, J., and Gout, R., 1993. Boehmite solubility and aqueous aluminium speciation in hydrothermal solutions (90-350°C): Experimental study and

- modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4869-4884.
- Cawley, J. L., Burruss, R. C., and Holland, H. D., 1969. Chemical weathering in central Iceland: An analog of pre-Silurian weathering. *Science* **165**, 391-392.
- Cerling, T. E., Solomon, D. K., Quade, J., and Bowman, J. R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3403-3405.
- Chaïrat, C., 2005. Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques: Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Cochran, M. F., and Berner, R. A., 1992. The quantitative role of plants in weathering. *Water-Rock Interaction*. Rotterdam, The Netherlands: Balkema.
- Dalai, T. K., Krishnaswami, S., and Sarin, M. M., 2002. Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: Chemical weathering, its temperature dependence and CO₂ consumption in the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3397-3416.
- D'Arrigo, R., Jacoby, G. C., and Fung, I. Y., 1987. Boreal forests and atmosphere-biosphere exchange of carbon dioxide. *Nature* **329**, 321-323.
- Davis, S. N., 1964. Silica in streams and ground water. *American Journal of Science* **262**, 870-891.
- Davison, E. A., and Trumbore, S. E., 1995. Gas diffusivity and production of CO₂ in deep soils of the eastern Amazon. *Tellus* **47B**, 550-565.
- Delannoy, T., Carretier, S., Goddérès, Y., and Martinod, J. 2011. Altération et consommation de CO₂ dans une montagne pendant sa construction et son déclin. *rapport de Master*, 28 pp.
- DeLucia, E. H., Hamilton, J. G., Naidu, S. L., Thomas, R. B., Andrews, J. A., Finzi, A., Lavine, M., Matamala, R., Mohan, J. E., Hendrey, G. R., and Schlesinger, W. H., 1999. Net primary production of a forest ecosystem with experimental CO₂ enrichment. *Science* **284**, 1177-1179.
- Dessert, C., Dupré, B., François, L. M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G., and Bajpai, S., 2001. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the 87Sr/86Sr ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **188**, 459-474.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L. M., and Allègre, C. J., 2003. Basalt

- weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* **202**, 257-273.
- Devidal, J. L., Schott, J., and Dandurand, J.-L., 1997. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH 2, 6.8 and 7.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 5165-5186.
- Donnadieu, Y., Goddéris, Y., and Bouttes, N., 2009. Exploring the climatic impact of the continental vegetation on the Mesozoic atmospheric CO₂ and climate history. *Climate of the Past* **5**, 85-96.
- Donnadieu, Y., Goddéris, Y., Pierrehumbert, R., Dromart, G., Fluteau, F., and Jacob, R., 2006. A GEOCLIM simulation of climatic and biogeochemical consequences of Pangea breakup. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **7**, doi :10.1029/2006GC001278.
- Donnadieu, Y., Goddéris, Y., Ramstein, G., Nédélec, A., and Meert, J., 2004. A 'snowball Earth' climate triggered by continental break-up through changes in runoff. *Nature* **428**, 303-306.
- Donnadieu, Y., Pierrehumbert, R., Jacob, R., and Fluteau, F., 2006. Modelling the primary control of paleogeography on Cretaceous climate. *Earth and Planetary Science Letters* **248**, 426-437.
- Dove, P. M., 1994. The Dissolution Kinetics of Quartz in Sodium-Chloride Solutions at 25-Degrees-C to 300-Degrees-C. *American Journal of Science* **294**, 665-712.
- Drever, J. I., 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2325-2332.
- Drever, J. I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458.
- Drever, J. I., and Zobrist, J., 1992. Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3209-3216.
- Ducoudré, N. I., Laval, K., and Perrier, A., 1993. SECHIBA, a New Set of Parameterizations of the Hydrologic Exchanges at the Land-Atmosphere Interface within the LMD Atmospheric General Circulation Model. *Journal of Climate* **6**, 248-273.
- Dunne, T., 1978. Rates of chemical denudation of silicate rocks in tropical catchments. *Nature* **274**, 244-246.
- Edmond, J. M., Palmer, M. R., Measures, C. I., Brown, E. T., and Huh, Y., 1996. Fluvial geochemistry of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in

- Columbia and Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2949-2976.
- Egli, M. Mirabella, A., and Sartori, G., 2008. The role of climate and vegetation in weathering and clay mineral formation in late Quaternary soils of the Swiss and Italian Alps. *Geomorphology* **102**, 307-324.
- Egli, M. Mirabella, A., Sartori, G. and Fitze, P., 2003. Weathering rates as a function of climate: results from a clinosequence of the Val Genova (Trentino, Italian Alps). *Geoderma* **111**, 99-121.
- ESB, 2004. European Commission-JRC-Institute for Environment and Sustainability, European Soil Bureau. *European Soil Database (vs 2.0)*. Ispra, Italy.
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Barnola, J. M., and Morgan, V. I., 1996. Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research* **101**, 4115-4128.
- Eyring, H., 1935. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics* **3**, 107-115.
- Favre, E., François, L. M., Fluteau, F., Cheddadi, R., Thévenod, L., and Suc, J. P., 2007. Messinian vegetation maps of the Mediterranean region using models and interpolated pollen data (cartes de végétation de la région Méditerranéenne au Messinien d'après les modèles et les données polliniques interpolées. *Geobios* **40**, 433-443.
- Fermi, E., Pasta, J., and Ulam, S., 1955. Studies of Nonlinear Problems, *Document Los Alamos 1940*.
- Field, C. B., Jackson, R. B., and Mooney, H. A., 1995. Stomatal responses to increased CO₂ : Implications from the plant to the global scale. *Plant, Cell and Environment* **18**, 1214-1225.
- Fleming, G. W., and Plummer, L. N., 1983. PHRQINPT- an interactive computer program for constructing input data sets to the geochemical simulation program PHREEQE. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 83-4236, 108 p.
- Food and Agriculture Organization (FAO), 1971. The FAO-UNESCO soil map of the world, U.N. Educ., Sci., and Cult. Organ., Paris.
- Food and Agriculture Organization (FAO), 1995. The digitized soil map of the world and derived soil properties, version 3.5, *Land and Water Digital Media Series*, 1, Rome.
- France-Lanord, C., and Derry, L. A., 1997. Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature* **390**, 65-67.

- François, L. M., Delire, C., Warnant, P., and Munhoven, G., 1998. Modelling the glacial-interglacial changes in the continental biosphere. *Global and Planetary Change* **16-17**, 37-52.
- François, L. M., Ghislain, M., Otto, D., and Micheels, A., 2006. Late Miocene vegetation reconstruction with the CARAIB model. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **238**, 302-320.
- François, L. M., Nemry, B., Warnant, P., and Gérard, J.-C., 1996. Seasonal and Interannual Influences of the Terrestrial Ecosystems on Atmospheric CO₂ : a Model Study. *Physics and Chemistry of the Earth* **21**, 537-544.
- Fraser, P. J., Elliott, W. P. and Waterman, L. S., 1986. Atmospheric CO₂ record from direct chemical measurements during the 19th century. In *Changing Carbon Cycle. A Global Analysis* (eds. J. R. Trabalka and D. E. Reichle). Springer, New York, pp. 66-88.
- Friedlingstein, P., Cox, P., Betts, R., Bopp, L., von Bloh, W., Brovkin, V., Cadule, P., Doney, S., Eby, M., Fung, I., Bala, G., John, J., Jones, C., Joos, F., Kato, T., Kawamiya, M., Knorr, W., Lindsay, K., Matthews, H. D., Raddatz, T., Rayner, P., Reick, C., Roeckner, E., Schnitzler, K. -G., Schnur, R., Strassmann, K., Weaver, A. J., Yoshikawa, C. and Zeng, N., 2006. Climate-Carbon Cycle Feedback Analysis : Results from the C⁴MIP Model Intercomparison, *Journal of Climate*, 19, 3337-3353.
- Friend, A. D., and Cox, P. M., 1995. Climate-carbon cycle feedback analysis : Results from C⁴MIP model intercomparison. *Journal of Climate* **19**, 3337-3353.
- Fritz, B., 1975. Etude thermodynamique et simulation de réactions entre minéraux et solution. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Sciences géologiques, Strasbourg, mémoire n°41, 153 p.
- Fritz, B., 1981. Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Sciences géologiques, Strasbourg, mémoire n°65, 197 p.
- Gabet, E. J., 2007. A theoretical model coupling chemical weathering and physical erosion in landslide-dominated landscapes. *Earth and Planetary Science Letters* **264**, 259-265.
- Gabet, E. J., Edelman, R., and Langner, H., 2006. Hydrological controls on chemical weathering rates at the soil-bedrock interface. *Geology* **34**, 1065-1068.
- Gabet, E. J., and Mudd, S. M., 2009. A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology* **37**, 151-154.
- Gaillardet, J., 2006. L'eau, le CO₂ et le climat de la Terre. In *Les climats passés de la Terre*. De Wever Editeur, Vuibert.

- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C. J., and Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* **142**, 414-173.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., and Allègre, C. J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* **159**, 3-30.
- Gaillardet, J., Millot, R., and Dupré, B., 2003. Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt : The Stikine terrane. *Chemical Geology* **201**, 257-259.
- Galy, A., and France-Lanord, C., 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology* **159**, 31-60.
- Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H., and Palhol, F., 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature* **450**, 407-410.
- Garrels, R. M., and Mackenzie, F. H., 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. Norton, New York, 397 pp.
- Gedney, N., Cox, P. M., Betts, R. A., Boucher, O., Huntingford, C., and Stott P. A., 2006. Detection of a direct carbon dioxide effect in continental river runoff records. *Nature* **439**, 835-838.
- Gérard, F., Clément, A., Fritz, B., and Crovisier, J. L., 1996. Introduction of transport phenomena in the thermo-kinetic code KINDIS : the code KIRMAT. *Comptes Rendus – Académie des Sciences, Série IIa* **322**, 377-384.
- Gerten, D., Schaphoff, S., Haberlandt, U., Lucht, W., and Sitch, S., 2004. Terrestrial vegetation and water balance-hydrological evaluation of a dynamic global vegetation model. *Journal of Hydrology* **286**, 249-270.
- Gislason, S. R., Oelkers, E. H., Eiriksdottir, E. S., Kardjilov, M. I., Gisladottir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P., and Oskarsson, N., 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth and Planetary Science Letters* **277**, 213-222.
- Goddéris, Y., Donnadiou, Y., de Vargas, C., Pierrehumbert, R. T., Dromart, G., and van de Schootbrugge, B., 2008. Causal or casual link between the rise of nannoplankton calcification and a tectonically-driven massive decrease in Late Triassic atmospheric CO₂ ? *Earth and Planetary Science Letters* **267**, 247-255.

- Goddéris, Y., and François, L. M., 1995. The Cenozoic evolution of the strontium and carbon cycles : relative importance of continental erosion and mantle exchanges. *Chemical Geology* **126**, 169-190.
- Goddéris, Y., François, L. M., Probst, A., Schoot, J., Moncoulon, D., Labat, D., and Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale : The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 1128-1147.
- Goddéris, Y., Roelandt, C., Schott, J., Pierret, M.-C., and François, L. M., 2009. Towards an integrated model of weathering, climate, and biospheric processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **70**, 411-434.
- Goddéris, Y., Williams, J. W., Schott, J., Pollard, D., and Brantley, S. L., 2010. Time evolution of the mineralogical composition of Mississippi Valley loess over the last 10 kyr : Climate and geochemical modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 6357-6374.
- Goldich, S. S., 1938. A study in rock-weathering. *Journal of Geology* **46**, 17-58.
- Goulden, M. L., Wofsy, S. C., Harden, J. W., Trumbore, S. E., Crill, P. M., Gower, S. T., Fries, T., Daube, B. C., Fan, S.-M., Sutton, D. J., Bazzaz, A., and Munger, J. W., 1998. Sensitivity of Boreal Forest Carbon Balance to Soil Thaw. *Science* **279**, 214-217.
- Guidry, M. W. and Mackenzie, F. T., 2003. Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution : control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 2949-2963.
- Gwiazda, R., and Broecker, W. S., 1994. The separate and combined effects of temperature, soil $p\text{CO}_2$, and organic acidity on silicate weathering in the soil environment : Formulation of a model and results. *Global Biogeochemical Cycles* **8**, 141-155.
- Hagedorn, B., and Cartwright, I., 2009. Climatic and lithologic controls on the temporal and spatial variability of CO_2 consumption via chemical weathering. An example from the Australian Victorian Alps. *Chemical Geology* **260**, 234-253.
- Hartmann, J. Jansen, N., Dürr, H. H., Kempe, S., and Köhler, P., 2009. Global CO_2 -consumption by chemical weathering : What is the contribution of highly active weathering regions ? *Global and Planetary Change* **69**, 185-194.
- Haxeltine, A., and Prentice, I. C., 1996. BIOME3 : An equilibrium terrestrial biosphere model based on ecophysiological constraints, resource availability, and competition among plant functional types. *Global Biogeochemical Cycles* **10(4)**, 693-709.

- Haxeltine, A., Prentice, I. C., and Cressweel, I. D., 1996. A coupled carbon and water flux model to predict vegetation structure. *Journal of Vegetation Science* **7(5)**, 651-666.
- Helgeson, H. C., 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solution, I. Thermodynamic relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **32**, 853-877.
- Helgeson, H. C., Brown, T. H., Nigrini, A., and Jones, T. A., 1970. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **34**, 569-592.
- Helgeson, H. C., Garrels, R. M., and Mackenzie, F. T., 1969. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions, II. Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **33**, 455-481.
- Helgeson, H. C., and Murphy, W. M., 1983. Calculation of mass transfer among minerals and aqueous solutions as a function of time and surface area in geochemical processes, I. computational approach. *Mathematical Geology* **15**, 109-130.
- Hercod, D. J., Brady, P. V., and Gregory, R. T., 1998. Catchment-scale coupling between pyrite oxidation and calcite weathering. *Chemical Geology* **151**, 259-276.
- Hinsinger, P., Elsass, F., Jaillard, B., and Robert, M., 1993. Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape. *Journal of Soil Science* **44**, 535-545.
- Hinsinger, P., and Gilkes, R. J., 1997. Dissolution of phosphate rock in the rhizosphere of five plant species grown in an acid, P-fixing mineral substrate. *Geoderma* **75**, 231-249.
- Holland, H. D., 1978. *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. Wiley.
- Hobbie, S. E., Schimel, J. P., Trumbore, S. E., and Randerson, J. R., 2000. Controls over carbon storage and turnover in high-latitude soils. *Global Change Biology* **6**, 196-210.
- Holmqvist, J., 2001. Modelling chemical weathering in different scales. PhD thesis, Lund University, Lund.
- Houghton, R. A., 1995. Land-use change and the carbon cycle. *Global Change Biology* **1**, 275-287.
- Houghton, R. A., 2003. Revised estimates of the annual net flux of carbon to the atmosphere from changes in land use and land management 1850-2000. *Tellus* **55B**, 378-390.
- Houghton, R. A., and Skole, D. L., 1990. Carbon. In *The Earth as Transformed by Human Action*, Cambridge University Press, Cambridge.

- Hren, M. T., Chamberlain, C. P., Hilley, G. E., Blisniuk, P. M., and Bookhagen, B., 2007. Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo-Brahmaputra river : Chemical weathering, erosion, and CO₂ consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 2907-2935.
- Huh, Y. S., Chan, L.-H., and Edmond, J. M., 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes : Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters* **194**, 189-199.
- Huh, Y., and Edmond, J. M., 1999. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia : III. Tributaries of the Lena and Anabar draining the basement terrain of the Siberian Craton and the Trans-Baikal Highlands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 967-987.
- Hui, D., Luo, Y., Cheng, W., Coleman, S., Johnason, D. W., and Sims, D. A., 2001. Canopy radiation- and water-use efficiencies as affected by elevated [CO₂]. *Global Change Biology* **7**, 75-91.
- Huntington, T. G., 2006. Evidence for intensification of the global water cycle : Review and synthesis. *Journal of Hydrology* **319**, 83-95.
- Hutson, J. L., and Wagenet, R. J., 1992. LEACHM : Leaching Estimation And Chemistry Model : A process based model of water and solute movement transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Continuum Vol.2, Version 3. Water Resources Inst., Cornell University, Ithaca, New York.
- IPCC 2007. The Physical Science basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge.
- IPCC, 2001. The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge.
- Ittekkot, V., 2003. A new story from the ol' man river. *Science* **301**, 56-58.
- Ittekkot, V., Humborg, C. and Schäfer, P., 2000. Hydrological Alterations and Marine Biogeochemistry : A Silicate Issue ? *BioScience* **50**, 776-782.
- Ittekkot, V., and Zhang, S., 1989. Pattern of Particulate Nitrogen Transport in World Rivers. *Global Biogeochemical Cycles* **3**, 383-391.
- Jackson, T. A., and Keller, W. D., 1970. A comparative study of the role of lichens and « inorganic » processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flows. *American Journal of Science* **269**, 446-466.

- Jacob, R., 1997. Low Frequency Variability in a Simulated Atmosphere Ocean System. PhD thesis, Université du Wisconsin-Madison.
- Jacobson, A. D., and Blum, J. D., 2003. Relationship between mechanical erosion and atmospheric CO₂ consumption in the New Zealand Southern Alps. *Geology* **31**, 865-868.
- Jin, L., Williams, E. L., Szramek, K. J., Walter, L. M., and Hamilton, S. K., 2008. Silicate and carbonate mineral weathering in soil profiles developed on Pleistocene glacial drift (Michigan, USA) : Mass balances based on soil water geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1027-1042.
- Jung, M., Reichstein, M., Ciais, P., Seneviratne, S. I., Sheffield, J., Goulden, M. L., Bonan, G., Cescatti, A., Chen, J., de Jeu, R., Dolman, A. J., Eugster, W., Gerten, D., Gianelle, D., Gobron, N., Heinke, J., Kimball, J., Law, B. E., Montagnani, L., Mu, Q., Mueller, B., Oleson, K., Papale, D., Richardson, A. D., Rouspard, O., Running, S., Tomelleri, E., Viovy, N., Weber, U., Williams, C., Wood, E., Zaehle, S., and Zhang, K., 2010. Recent decline in the global land evapotranspiration trend due to limited moisture supply. *Nature* **467**, 951-954.
- Kaplan, J. O., 2001. Geophysical Applications of Vegetation Modeling. PhD thesis, University of Lund, Lund.
- Kharaka, Y. K., and Barnes, I., 1973. SOLMNEQ : Solution mineral equilibrium computations. U.S. Geological Survey, Menlo Park, Calif., Rep. No. WRD-73-002, 82pp.
- Khvorostyanov, D. V., Ciais, P., Krinner, G., and Zimov, S. A., 2008. Vulnerability of east Siberia's frozen carbon stores to future warming. *Geophysical Research Letters* **35**, 1-5, doi :10.1029/2008GL033639.
- Kimball, B. A., Mauney, J. R., Nakayama, F. S., and Idso, S. B., 1993. Effects of increasing atmospheric CO₂ on vegetation. *Vegetatio* **104/105**, 65-75.
- Knoll, M. A., and James, W. C., 1987. Effect of the advent and diversification of vascular land plants on mineral weathering through geologic time. *Geology* **15**, 1099-1102.
- Köhler, S. J., Dufaud, F., and Oelkers, E. H., 2003. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3583-3594.
- Krinner, G., Viovy, N., de Noblet-Ducoudré, N., Ogée, J., Polcher, J., Friedlingstein, P., Ciais, P., Sitch, S., and Prentice, I. C., 2005. A dynamic global vegetation model for

- studies of the coupled atmosphere-biosphere system. *Global Biochemical Cycles* **19**, GB1015, 1-33.
- Kruijt, B., Witte, J.-P. M., Jacobs, M. J., and Kroon, T., 2008. Effects of rising atmospheric CO₂ on evapotranspiration and soil moisture : A practical approach for the Netherlands. *Journal of Hydrology* **349**, 257-267.
- Labat, D., Goddéris, Y., Probst, J. L., and Guyot, J. L., 2004. Evidence for global runoff increase related to climate warming. *Advances in Water Resources* **27**, 631-642.
- LaDeau, S. L., and Clark, J. S., 2001. Rising CO₂ levels and the fecundity of forest trees. *Science* **292**, 95-98.
- Lee, T. D., Tjoelker, M. G., Ellsworth, D. S., and Reich, P. B., 2001. Leaf gas exchange responses of 13 prairie grassland species to elevated CO₂ and increased nitrogen supply. *New Phytologist* **150**, 405-418.
- Lemarchand, E., Chabaux, F., Vigui r, N., Millot, R., and Pierret, M. C., 2010. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Earth Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4612-4628.
- Lerman, A., Wu, L., and Mackenzie, F. T., 2007. CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. *Marine Chemistry* **106**, 326-350.
- Li, S.-L., Calmels, D., Han, G., Gaillardet, J., and Liu, C.Q., 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China. *Earth Planetary Science Letters* **270**, 189-199.
- Leipprand, A., and Gerten, D., 2006. Global effects of doubled atmospheric CO₂ content on evapotranspiration, soil moisture and runoff under potential natural vegetation. *Hydrological Sciences Journal* **51**, 171-185.
- Likens, G. E., Bormann, F. H., Pierce, R. S., Eaton, J. S. and Johnson, N. M., 1977. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*. Springer-Verlag.
- Lin, J., Jach, M. E., and Ceulemans, R., 2001. Stomatal density and needle anatomy of Scots pine (*Pinus sylvestris*) are affected by elevated CO₂. *New Phytologist* **150**, 665-674.
- Louvat, P., and Allègre, C. J., 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3645-3669.
- Lovering, T. S., 1959. Significance of accumulator plants in rock weathering. *Geological Society of America Bulletin* **70**, 781-800.

- Lucas, Y., 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering : Importance of Biological Pumping. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **29**, 135-163.
- Lucht, W., Prentice, I. C., Myneni, R. B., Sitch, S., Friedlingstein, P., Cramer, W., Bousquet, P., Buermann, W., and Smith, B., 2002. Climatic Control of the High-Latitude Vegetation Greening Trend and Pinatubo Effect. *Science* **296**, 1687-1689.
- Madé, B., Clément, A., and Fritz, B., 1994. Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagenétiques dans les bassins sédimentaires. Présentation du modèle géochimique KINDISP. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **49**, 569-602.
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A., Stone, D.A., 2009. Chemical weathering of a marine terrace chronosequence, Santa Cruz, California III : the role of secondary minerals and hydrology in regulating weathering rates through reaction affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 2769-2803.
- Medlyn, B. E., Barton, C. V. M., Broadmeadow, M. S. J., Ceulemans, R., De Angelis, P., Forstreuter, M., Freeman, M., Jackson, S. B., Kellomäki, S., Laitat, E., Rey, A., Roberntz, P., Sigurdsson, B. D., Strassmeyer, J., Wang, K., Curtis, P. S., and Jarvis, P. G., 2001. Stomatal conductance of forest species after long-term exposure to elevated CO₂ concentration : a synthesis. *New Phytologist* **149**, 247-264.
- Meybeck, M., 1979. Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique* **31**, 215-246.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Science Géologie Bulletin* **39**, 3-77.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* **287**, 401-428.
- Mikler, R. A., Earnhardt, T. S., and Moore, J. A., 2002. Regional estimation of current and future forest biomass. *Environmental Pollution* **116**, S7-S16.
- Miller, D. J., and Dunne, T., 1996. Topographic perturbations of regional stresses and consequent bedrock fracturing. *Journal of Geophysical Research* **101**, 523-536.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., and Allègre, C. J., 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion : new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters* **196**, 83-98.

- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., and Allègre, C. J., 2003. Northern latitude chemical weathering rates : clues from the Mackenzie River basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1305-1329.
- Mitchell, T. D., and Jones, P. D., 2005. An improved method of constructing a database of monthly climate observations and associated high-resolution grids. *International Journal of Climatology* **25**, 693-712.
- Mogollon, J. L., Ganor, J., Soler, J., and Lasaga, A. C., 1996. Column experiments and the dissolution rate law of gibbsite. *American Journal of Science* **296**, 729-765.
- Moon, S., Huh, Y., Qin, J., and van Pho, N., 2007. Chemical weathering in the Hong (Red) River basin : Rates of silicate weathering and their controlling factors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1411-1430.
- Moquet, J.-S., Crave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W. S. L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., Guyot, J.-L., 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, doi :10.1016/j.chemgeo.2011.01.005.
- Morison, J. I. L., and Gifford, R. M., 1983. Stomatal sensitivity to carbon dioxide and humidity. *Plant Physiology* **71**, 789-796.
- Mortatti, J., and Probst, J.-L., 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry : seasonal and spatial variations. *Chemical Geology* **197**, 177-196.
- Mortatti, J., Victoria, R. L., and Tardy, Y., 1997. Balanço de Alteração e Erosão Química na Bacia Amazônica. *Geochim. Bras.* **11**, 2-13.
- Moulton, K. L., and Berner, R. A., 1998. Quantification of the effect of plants on weathering : studies in Iceland. *Geology* **26**, 895-898.
- Moulton, K. L., West, J., and Berner, R. A., 2000. Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *American Journal of Science* **300**, 539-570.
- Muhs, D. R., Bettis, E. A., Been, J., and McGeegin, J. P., 2001. Impact of climate and parent material on chemical weathering in loess-derived soils of the Mississippi river valley. *Soil Science Society of America Journal* **65**, 1761-1777.
- Naguy, K. L., 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington.

- Neftel, A., Moor, E., Oeschger, H., and Stauffer, B., 1985. Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature* **315**, 45-47.
- Neilson, R. P., 1995. A model for predicting continental-scale vegetation distribution and water balance. *Ecological Applications* **5**(2), 362-386.
- Nemani, R. R., Keeling, C. D., Hashimoto, H., Jolly, W. M., Piper, S. C., Tucker, C. J., Myneni, R. B., and Running, S. W., 2003. Climate-driven increases in global terrestrial net primary production from 1982 to 1999. *Science* **300**, 1560-1563.
- Nemry, B., François, L. M., Warnant, P., Robinet, F., and Gérard, J.-C., 1996. The seasonality of the CO₂ exchange between the atmosphere and the land biosphere : a study with a global mechanistic vegetation model. *Journal of Geophysical Research* **101**, 7111-7125.
- New, M., Hulme, M., and Jones, P. D., 2000. Representing twentieth century space-time climate variability, part 2 : Development of 1901-96 monthly grids of terrestrial surface climate. *Journal of Climate* **13**, 2217-2238.
- Noh, H., Huh, Y., Din, J., and Ellis, A., 2009. Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 1857-1877.
- Norby, R. J., Wullschleger, S. D., Gunderson, C. A., Johnson, D. W., and Ceulemans, R., 1999. Tree responses to rising CO₂ in field experiments : implications for the future forest. *Plant Cell and Environment* **22**, 683-714.
- Notaro, M., Liu, Z., Gallimore, R., Vavrus, S. J., Kutzbach, J. E., Prentice, I. C., and Jacob, R. L., 2005. Simulated and Observed Preindustrial to Modern Vegetation and Climate Changes. *Journal of Climate* **18**, 3650-3671.
- Notaro, M., Vavrus, S., and Liu, Z., 2007. Global Vegetation and Climate Change due to Future Increases in CO₂ as Projected by a Fully Coupled Model with Dynamic Vegetation. *Journal of Climate* **20**, 70-90.
- Oechel, W. C., Hastings, S. J., Vourlitis, G., Jenkins, M., Richers, G., and Gruike, N., 1993. Recent change of Arctic tundra ecosystems from a net carbon dioxide sink to a source. *Nature* **361**, 520-523.
- Oelkers, E. H., Schott, J., and Devidal, J. L., 1994. The effect of aluminium, pH and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2011-2024.
- Oki, T., and Kanae, S., 2006. Global hydrological cycles and world water resources. *Science* **313**, 1068-1072.

- Oliva, P., Viers, J., and Dupré, B., 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology* **202**, 225-256.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., Fortuné, J.-P., Martin, F., Braun, J.-J., Nahon, D., and Robain, H., 1999. The effect of organic matter on chemical weathering : study of a small tropical watershed : Nsimi-Zoétéélé site, Cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 4013-4035.
- Oren, R., Ellsworth, D. S., Johnsen, K. H., Phillips, N., Ewers, B. E., Maler, C., Schäfer, K. V. R., McCarthy, H., Hendrey, G., McNulty, S. G., and Katul, G. G., 2001. Soil fertility limits carbon sequestration by forest ecosystems in a CO₂-enriched atmosphere. *Nature* **411**, 469-472.
- Paces, T., 1986. Rates of weathering and erosion derived from mass balance in small drainage basins. *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals*. Academic Press Inc, Orlando.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., and Plummer, L. N., 1980. PHREEQE- a computer program for geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96.
- Pepin, E., Carretier, S., and Herail, G., 2010. Erosion dynamics modelling in a coupled catchment-fan system with constant external forcing. *Geomorphology* **122**, 78-90.
- Perkins, E. H., Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., and Debraal, J. D., 1990. Geochemical modeling of water-rock interactions using SOLMINEQ.88. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II. American Chemical Society Symposium Series* **416**, 117-127.
- Perrin, A.-S., Probst, A., and Probst, J.-L., 2008. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 3105-3123.
- Peters, N. E., 1984. Evaluation of environmental factors affecting yields of major dissolved ions of streams in the United States. *USGS Water-Supply Paper* 2228.
- Petoukhov, V., Ganopolski, A., Brovkin, V., Claussen, M., Eliseev, A., Kubatzki, C., and Rahmstorf, S., 2000. CLIMBER-2: A climate system model of intermediate complexity: I. Model description and performance for present climate. *Climate Dynamics* **16**, 1-17.
- Plummer, L. N., Jones, B. F., and Truesdell, A. H., 1976. WATEQF- a FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations 76-13. NTIS, Springfield, USA.

- Pokrovsky, O. S., Golubev, S. V., and Jordan, G., 2009. Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60 degrees C and 30 atm pCO₂. *Chemical Geology* **265**, 33-43.
- Pokrovsky, O. S., and Schott, J., 1999. Processes at the magnesium-bearing-bearing carbonates/solution interface. II. Kinetics and mechanism of magnesite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 881-897.
- Pokrovsky, O. S., and Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3313-3325.
- Pokrovsky, O. S., Schott, J., and Thomas, F., 1999. Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 3133-3143.
- Prentice, I. C., Cramer, W., and Harrison, S. P., 1992. A global biome model based on plant physiology and dominance, soil properties and climate. *Journal of Biogeography* **19**, 117-134.
- Probst, J. L., 1992. Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. *Sciences Géologiques : Mémoire* **93**, 198 pp.
- Probst, J. L., Mortatti, J., and Tardy, Y., 1994. Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Applied Geochemistry* **9**, 1-13.
- Probst, J. L., Nkounkou, R. R., Krempp, G., Bricquet, J. P., Thiebaut, J. P., and Olivry, J. C., 1992. Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangi rivers during the period 1987-1989. *Journal of Hydrology* **135**, 237-257.
- Probst, J. L., and Tardy, Y., 1989. Global runoff fluctuations during the last 80 years in relation to world temperature change. *American Journal of Science* **289**, 267-285.
- Rasse, D.P., François, L. M., Aubinet, M., Kowalski, A. S., Vande Walle, I., Laitat, E., and Gérard, J. C., 2001. Modelling short-time CO₂ fluxes and long-term tree growth in temperate forests with ASPECTS. *Ecological Modelling* **141**, 35-52.
- Raymond, P. A., and Cole, J. J., 2003. Increase in the Export of Alkalinity from North America's Largest River. *Science* **301**, 88-91.
- Raymond, P. A., Oh, N.-H., Turner, R. E., and Broussard, W., 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature* **451**, 449-452.
- Raynaud, D., and Barnola, J. M., 1985. An Antarctic ice core reveals atmospheric CO₂ variations over the past few centuries. *Nature* **315**, 309-311.

- Reynolds, R. C., Jr and Johnson, N. M., 1972. Chemical weathering in the temperate glacial environment of the Northern Cascade Mountains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 537-554.
- Richey, J. E., Melack, J. M., Aufdenkampe, A. K., Ballester, V. M., and Hess, L. L., 2002. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature* **416**, 617-620.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., and Finkel, R. C., 2004. Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 547-562.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., Granger, D. E., and Finkel, R. C., 2001. Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates. *Geology* **29**, 511-514.
- Robert, M., and Berthelin, J., 1986. Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*.
- Roelandt, C., Godd eris, Y., Bonnet, M.-P., and Sondag, F., 2010. Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biochemical Cycles* **24**, 1-18.
- de Rosnay, P., and Polcher, J., 1998. Modelling root water uptake in a complex land scheme coupled to a gcm. *Hydrology and Earth System Sciences* **2**, 239-255.
- de Rosnay, P., Polcher, J., Bruen, M., and Laval, K., 2002. Impact of a physically based soil water flow and soil-plant interaction representation for modeling large-scale land surface processes. *Journal of Geophysical Research* **107**, 1-19.
- Rotty, R. M., and Masters, C. D., 1985. Carbon dioxide from fossil fuel combustion : Trends, resources, and technological implications. In *Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle*, U. S. Department of Energy, Washington, D.C.
- Roy, J., Saugier, B., and Mooney, H., 2001. Terrestrial Global Productivity : Past, Present and Future. Academic Press, San Diego, 572 pp.
- Roy, S., Gaillardet, J., and Allègre, C. J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France : Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1277-1292.
- Sarmiento, J. L., and Gruber, N., 2002. Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today* **55**, 30-36.
- Schlesinger, W. H., 1997. Biogeochemistry : An Analysis of Global Change. Academic Press, San Diego, California, 588 pp.

- Schopka, H. H., Derry, L. A., and Arcilla, C. A., 2011. Chemical weathering, river geochemistry and atmospheric carbon fluxes from volcanic and ultramafic regions on Luzon Island, the Philippines. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 978-1002.
- Schott, J., Berner, R. A., and Sjöberg, E. L., 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 2123-2136.
- Schott, J., and Oelkers, E. H., 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 5039-5053.
- Schott, J., Pokrovsky, O., and Oelkers, E. H., 2009. The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington.
- Schulze, E. D., and Freibauer, A., 2005. Carbon unlocked from soils. *Nature* **437**, 205-206.
- Schwartzman, D. W., and Volk, T., 1989. Biotic enhancement of weathering and the habitability of Earth. *Nature* **340**, 457-460.
- Seneviratne, S. I., Lüthi, D., Litschi, M., and Schär, C., 2006. Land-atmosphere coupling and climate change in Europe. *Nature* **443**, 205-209.
- Shi, X. Z., Yu, D. S., Warner, E. D., Pan, X. Z., Sun, X., Petersen, G. W., Gong, Z. G., and Weindorf, D. C., 2004. Soil Database of 1 :1,000,000 Digital Soil Survey and Reference System of the Chinese Genetic Soil Classification System. *Soil Survey Horizons* **45**, 129-136.
- Sitch, S., Brovkin, V., von Bloh, W., van Vuuren, D., Eickhout, B., and Ganopolski, A., 2005. Impacts of future land cover changes on atmospheric CO₂ and climate. *Global Biogeochemical Cycles* **19**, 1-15.
- Sitch, S., Smith, B., Prentice, I. C., Arneth, A., Bondeau, A., Cramer, W., Kaplan, J. O., Levis, S., Lucht, W., Sykes, M. T., Thonicke, K., and Venevsky, S., 2003. Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model. *Global Change Biology* **9**, 161-185.
- Smith, W. H., 1976. Character and Significance of Forest Tree Root Exudates. *Ecology* **57**, 324-331.
- Spence, J., and Telmer, K., 2005. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes : Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{C}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5441-5458.

- Stallard, R. F., 1985. River chemistry, geology, geomorphology, and soils in the Amazon and Orinoco basins. *The Chemistry of Weathering*. NATO Science Series, Boston.
- Stallard, R. F., and Edmond, J. M., 1981. Geochemistry of the Amazon 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *Journal of Geophysical Research* **86**, 9844-9858.
- Stallard, R. F., and Edmond, J. M., 1983. Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research* **88**, 9671-9688.
- Stallard, R. F., and Edmond, J. M., 1987. Geochemistry of the Amazon 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. *Journal of Geophysical Research* **92**, 8293-8302.
- Stoddard, J. L., Jeffries, D. S., Lükewille, A., Clair, T. A., Dillon, P. J., Driscoll, C. T., Forsius, M., Johannessen, M., Kahl, J. S., Kellogg, J. H., Kemp, A., Mannio, J., Monteith, D. T., Murdoch, P. S., Patrick, S., Rebsdorf, A., Skjelkvale, B. L., Stainton, M. P., Traaen, T., van Dam, H., Webster, K. E., Wieting, J., and Wilander, A., 1999. Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe. *Nature* **401**, 575-578.
- Sverdrup, H., and Warfinge, P., 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model-PROFILE. *Journal of Applied Geochemistry* **8**, 273-283.
- Sverdrup, H., and Warfinge, P., 1995. Estimating field weathering rates using laboratory kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington.
- Sverdrup, H., 1990. *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*. Lund University Press, Lund.
- Thorne, R., and Woo, M., 2006. Efficacy of a hydrologic model in simulating discharge from a large mountainous catchment. *Journal of Hydrology* **330**, 301-312.
- Truesdell, A. H., and Jones, B. F., 1974. WATEQ: A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey* **2**, 233-248.
- Tyler, G., and Ström, L., 1995. Differing Organic Acid Exudation Pattern Explains Calcifuge and Acidifuge Behaviour of Plants. *Annals of Botany* **75**, 75-78.
- Ugolini, F. C., 1986. Processes and rates of weathering in cold and polar desert environments. *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals*. Academic Press Inc, Orlando.

- Utescher, T., Erdei, B., François, L. M., and Mosbrugger, V., 2007. Tree diversity in the Miocene forests of Western Eurasia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **253**, 226-250.
- Utescher, T., and Mosbrugger, V., 2007. Eocene vegetation patterns reconstructed from plant diversity – A global perspective. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **247**, 243-271.
- Van Bavel, C. H. M., 1952. A soil aeration theory based on diffusion. *Soil Science* **72**, 33-46.
- Van de Geijn, S. C., and Goudriaan, J., 1997. *Changements du climat et production agricole*. U.N. Food and Agriculture Organization, Rome.
- Van der Linden, S., and Woo, M., 2003. Transferability of hydrological model parameters between basins in data-sparse areas, subarctic Canada. *Journal of Hydrology* **270**, 182-194.
- Vautard, R., Yiou, P., D'Andrea, F., de Noblet, N., Viovy, N., Cassou, C., Polcher, J., Ciais, P., Kageyama, M., and Fan, Y., 2007. Summertime European heat and drought waves induced by wintertime Mediterranean rainfall deficit. *Geophysical Research Letters* **34**, 1-5.
- Velbel, M. A., 1985. Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge. *American Journal of Science* **285**, 904-930.
- Venevsky, S., and Maksyutov, S., 2007. SEVER : A modification of the LPJ global dynamic vegetation model for daily time step and parallel computation. *Environmental Modelling & Software* **22**, 104-109.
- Vieillard, P., 2000. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals* **48**, 459-473.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., and Braun, J.-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoelete site, Camerron) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* **140**, 181-206.
- Violette, A., Goddérís, Y., Maréchal, J.-C., Riotte, J., Oliva, P., Mohan Kumar, M. S., Sekhar, M., and Braun, J.-J., 2010. Modelling the chemical weathering fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India) : Relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals. *Chemical Geology* **277**, 42-60.

- Viovy, N., 1996. Interannuality and CO₂ sensitivity of the SECHIBA-BG coupled SVAT-BGC Model. *Physics and Chemistry of the Earth* **21**, 489-497.
- Vörösmarty, C., Keckete, B., and Tucker, B., 1996. *River Discharge Data-base, Version 1.0 (RivDIS v1.0) : A contribution to IHP-V Theme 1*, UNESCO Press, Paris.
- Walker, J. C. G., Hays, P. B., and Kasting, J. F., 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research* **86**, 9776-9782.
- Walther, J. V. and Heldeson, H. C., 1977. Calculation of Thermodynamic Properties of Aqueous Silica and Solubility of Quartz and Its Polymorphs at High-Pressures and Temperatures. *American Journal of Science* **277**, 1315-1351.
- Warfvinge, P., and Sverdrup, H., 1992. Calculating critical loads of acid deposition with PROFILE-A steady-state soil chemistry model. *Water, Air, Soil Pollution* **63**, 119-143.
- Warnant, P., 1999. Modélisation du cycle du carbone dans la biosphère continentale à l'échelle globale. PhD thesis, Université de Liège, Liège.
- Warnant, P., François, L. M., Strivay, D., and Gérard J.-C., 1994. CARAIB: A global model of terrestrial biological productivity. *Global Biogeochemical Cycles* **8**, 255-270.
- Watson, R. T., Rodhe, H., Oeschger, H. and Siegenthaler U., 1990. Greenhouse gases and aerosols, *Climate Change : The IPCC Scientific Assesment*, J.T. Houghton, G.J. Jenkins & J.J. Ephraums, pp. 1-40, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Wesolowski, D. J. and Palmer, D. A., 1994. Aluminium speciation and equilibria in aqueous solution : V. Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminium speciation ; analytical methods). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2947-2969.
- West, A. J., Galy, A., and Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* **235**, 211-228.
- Westall, J. C., Zachary, J. L., and Morel, F. M. M., 1976. MINEQL, a computer equilibria program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Technical Note 18, Dept. Civil Eng. M.I.T., Cambridge, MA., 91 p.
- White, A. F., and Blum, A. E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1729-1747.
- Wolery, T. J., 1979. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals : the EQ3/6 software package. Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-52658, 41 p.

- Wolery, T. J., 1983. EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation solubility calculations : user's guide and documentation. Lawrence Livermore Laboratory, CA, 53414, USA.
- Wolery, T. J., Jackson, K. J., Bourcier, W. L., Bruton, C. J., Viani, B. E., Knauss, K. G., and Delany, J.M., 1990. Current status of the EQ3/6 software package for geochemical modeling. *American Chemical Society Symposium Series* **416**, 104-116.
- Wolery, T. J., and Walters, J. W., 1975. Calculation of equilibrium distributions of chemical species in aqueous solutions by means of monotone sequences. *Mathematical Geology* **7**, 99-115.
- Wollast, R., 1990. Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system CaCO₃-MgCO₃. In : Stumm, W. (Ed), *Aquatic Chemical Kinetics*. John Wiley, New York.
- Wollast, R., and Mackenzie, F. T., 1983. The global cycle of silica. *Silicon geochemistry and biogeochemistry*, Academic Press, London, 39-76.
- Woo, M., and Thorne, R., 2003. Streamflow in the Mackenzie Basin, Canada. *Arctic* **56**, 328-340.
- Woodward, F. I., 2002. Potential impacts of global elevated CO₂ concentrations on plants. *Plant Biology* **5**, 207-211.
- Wu, L., Huh, Y., Qin, J., Du, G., and 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**, 5279-5294.
- Yeh, G.-T., and Tripathi, V. S., 1991. A Model for Simulating Transport of Reactive Multispecies Components : Model Development and Demonstration. *Water Resources Research* **27**, 3075-3094.
- Zakharova, E. A., Pokrovsky, O. S., Dupré, B., and Zaslavskaya, M. B., 2005. Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift : insights from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chemical Geology* **214**, 223-248.
- Zhang, X., Zwiers, F. W., Hegerl, G. C., Lambert, F. H., Gillett, N. P., Solomon, S., Stott, P. A., and Nozawa, T., 2007. Detection of human influence on twentieth-century precipitation trends. *Nature* **448**, 461-466.
- Zhao, M., and Running, S. W., 2010. Drought-Induced Reduction in Global Terrestrial Net Primary Production. *Science* **329**, 940-943.
- Zimov, S. A., Zimova, G. M., Daviodov, S. P., Voropaeva, Y. V., Prosiannikov, S. F., Prosiannikova, O. V., Semiletova, I. V., and Semiletov, I. P., 1993. Winter biotic

activity and production of CO₂ in Siberian soils : A factor in the greenhouse effect.
Journal of Geophysical Research **98**, 5017-5023.

Zulian, G., Isoardi, P., and Pistocchi, A., 2010. GLobal Atlas of environmental parameters for chemical fate and transport assessment. JRC Scientific and Technical Reports, European Union, 82 pp.

TABLE DES FIGURES

<i>Figure I.1: Représentation du cycle global du carbone. Les flèches représentent les flux (Pg C/an) de carbone échangés entre les différents réservoirs moyennés sur les années 80. Les flux anthropiques sont en rouge et les flux naturels sont en noir. Les chiffres en noir donnent les tailles des réservoirs à l'ère pré-industrielle et en rouge les changements résultant des activités anthropiques depuis cette période, d'après Sarmiento and Gruber (2002).</i>	10
<i>Figure I.2: Schéma représentant le cycle long du carbone, d'après Gaillardet (2006).</i>	15
<i>Figure I.3: Perturbations dans le cycle du carbone et altération chimique des silicates et carbonates, d'après Ittekkot (2003).</i>	18
<i>Figure I.4: schéma de la zone critique conceptualisée comme un profil d'altération, d'après Brantley et al. (2007).</i>	20
<i>Figure I.5: Relation entre le taux d'altération chimique et l'érosion physique pour les bassins versants granitiques et basaltiques, d'après Millot et al., 2002.</i>	23
<i>Figure I.6: Représentation du taux d'altération chimique ($t/km^2/an$) en fonction de l'épaisseur de sol (m), d'après Gabet and Mudd (2009).</i>	27
<i>Figure I.7: Relation entre le taux d'altération chimique ($t/km^2/an$) et le débit moyen annuel (mm) pour 43 bassins situés au Kenya, d'après Dunne (1978).</i>	28
<i>Figure I.8: Concentration atmosphérique de CO_2 durant les 10 000 dernières années (grand graphique) et depuis 1750 (médaillon). Les mesures proviennent des carottes de glace (symboles de couleurs différentes correspondant aux diverses études) et d'échantillons atmosphériques (lignes rouges), modifié d'après IPCC (2007).</i>	33
<i>Figure I.9: Evolution projetée de la température en surface pour la fin du XXI^e siècle (2090-2099) par rapport à la période 1980-1999, selon les projections moyennes obtenues avec plusieurs modèles de la circulation générale couplés atmosphère-océan pour le scénario A1B du SRES, d'après IPCC (2007).</i>	34
<i>Figure I.10: Représentation spatiale de l'évolution de la productivité primaire nette durant la période de 2000 à 2009, d'après Zhao and Running (2010).</i>	35
<i>Figure I.11: Evolution du flux d'ions bicarbonates sur le Mississippi sur la période de 1902 à 2005, d'après Raymond et al. (2008).</i>	38
<i>Figure II.1: Représentation schématique du couplage entre les modèles WITCH et LPJ: B-WITCH</i>	49
<i>Figure II.2: Représentation du taux de précipitations moyen journalier (mm/jour) pour l'année 2000 (résolution $2^\circ \times 2^\circ$), d'après la base de données du CRU-TS (version 2.0).</i>	50
<i>Figure II.3: Représentation de la densité du sol (kg/dm^3), d'après la base de données mondiale ISRIC-WISE (Zulian et al., 2010).</i>	51
<i>Figure II.4: Représentation des différents types de lithologie (résolution de $1^\circ \times 1^\circ$), d'après Amiotte-Suchet et al. (2003).</i>	52
<i>Figure II.5: Représentation de l'ordre dans lequel les différents modules sont appelés dans LPJ (lignes noires). Les lignes en pointillés représentent les échanges d'informations entre la végétation et les variables du sol. Les modules sur fond gris sont</i>	

appelés à un pas de temps journalier ou mensuel, les autres sont appelés en annuel (schéma d'après Süch et al., 2003)

(MO : matière organique ; FPC : fraction de la cellule recouverte par chaque PFT ; C/ carbone ; PPN : productivité primaire nette ; PPG : productivité primaire brute). 56

Figure II.6 : Représentation schématique du budget d'eau modélisée par LPJ (modifié d'après Gerten et al. (2004)). 58

Figure V.1 : Weathering carbon budget of the Mackenzie watershed in 10^{11} mol/yr: 'today climate (at 355 ppmv)' fluxes in black line and 'future climate (at 560 ppmv)' fluxes in dotted line. 129

Figure V.2: Spatial distribution of bicarbonate ions flux difference carried by the deep drainage and the surficial runoff to the rivers between the today (ref) and future (2X) climate simulations (in %). 130

Figure V.3: Spatial distribution of the silica flux difference between the today (ref) and future (2X) climate simulations (in %). The white area in the center part of the watershed corresponds to the carbonate platform which contains no silicium-bearing rocks. 132

Figure V.4: increase in the silica flux (%) calculated by the B-WITCH model as a function of the increase in water flow (drainage + surficial runoff) (%) between the today climate and for a climate corresponding to a CO₂ doubling. 132

Figure pers.1 : Comparaison entre les débits mensuels moyens pour la période de 1936-1984 sur le bassin Ienisseï et le bassin Lena en Sibérie Observés (Vörösmarty et al., 1996) et calculés à partir du modèle LPJ version sans permafrost (LPJ-noP) et le modèle LPJ version permafrost (LPJ-P), d'après Beer et al. (2007). 148

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Les caractéristiques (localisation, lithologie, type de données, nombre de sites étudiés, et la date de prélèvements des échantillons dans le cas d'études de terrain) des études citées.....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 2 : attributs physiologiques et structurels des PFTs : z_1 et z_2 représentent la fraction des racines présentes dans l'horizon superficiel et dans l'horizon profond, respectivement ; g_{\min} est la conductance minimale de la canopée (mm/s) ; a_{feuille} est la longévité des feuilles (an) ; f_{feuilles}, f_{aubier} et f_{racines} sont les temps de renouvellements des feuilles, de l'aubier et des racines (an⁻¹) (d'après Sitch et al., 2003).</i>	<i>55</i>
<i>Tableau 3: limites bioclimatiques des PFTs : $T_{c,\min}$ est la température minimale du mois le plus froid pour que la PFT survive (°C) ; $T_{c,\max}$ est la température maximale du mois le plus froid pour que la PFT s'établisse (°C) ; GDD_{\min} est le degré-jour de croissance minimal pour que la PFT s'établisse (°C) avec une température de base de 5 °C ; $T_{w,\max}$ est la température maximale du mois le plus chaud pour que la PFT survive (°C) (d'après Sitch et al., 2003).</i>	<i>55</i>
<i>Tableau 4: Constantes d'équilibre à 25 °C et enthalpies des réactions des minéraux.....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau 5 : Constantes de vitesses de dissolution à 25 °C (mol/m²/s) et énergie d'activation E_a (kJ/mol) pour les réactions de dissolution par H^+, OH, l'eau (w) et les ligands organiques (L) utilisés dans WITCH. n_H et n_{OH} représentent l'ordre des réactions de dissolution dues à H^+ et OH. L'absence d'effet d'un réactif sur la cinétique de dissolution d'un minéral est indiqué par le symbole '-'.</i>	<i>65</i>
Table A.1 : <i>Equilibrium constants at 25 °C and enthalpies of reaction for dissolution of minerals involved in the present study</i>	<i>112</i>
Table A.2: <i>Kinetic dissolution constants at 25 °C (mol/m²/s) and activation energy (kJ/mol) of the dissolution reactions promoted by H^+, OH, water (w) and organic ligands (L), as used in the B-WITCH model. Also show is the reaction order with respect to H^+ and OH promoted dissolution (n_H, n_{OH}). Symbol – stands for 'no effect'.</i>	<i>113</i>
Table B.1: <i>Soil mineralogical composition of surficial and medium layers. The table provides the dominant (descending order of abundance) and minor (less than 5%vol, within brackets) minerals according to soil type and saprolitic layer with references. (Qz: quartz, K: kaolinite, chl: chlorite, bio: biotite, Ca-Mont: Ca-montmorillonite, and: andesine, ort: orthose, ill: illite, alb: albite, cal: calcite, apa: apatite, hor: hornblend, ano : anorthite).....</i>	<i>115</i>
Table B.2: <i>Mineralogical composition of the lithological types (% vol)</i>	<i>116</i>

TITLE : Hydrogeochemical modeling of large fluvial basins : impact of climate change.

ABSTRACT

The chemical weathering of continental surfaces represents the one of carbon sinks at the Earth's surface which regulates the climate through feedback mechanism. The weathering intensity is controlled by climate but also by lithology, vegetal cover, hydrology and presence of smectites and acids in soils.

In this work, a study at global scale on grid cells highlighted that a CO₂ concentration increase in the atmosphere would involve a decrease of evapotranspiration due to stomatal progressive closure, and a rise of soil acidity related to enhanced biospheric productivity. These changes would promote the silicates chemical weathering and as a result, would lead to CO₂ consumption increase by 3% for 100 ppmv of CO₂ concentration rise in the atmosphere.

Then, the study on the one of the most important catchments located in arctic environment, the Mackenzie basin (Canada), showed the high sensitivity of chemical weathering to sulfuric acid production. Indeed, the Mackenzie mean CO₂ consumption has decreased by 56%, taking account the pyrite presence in the catchment.

In addition, the mean CO₂ consumption of this basin could rise by 53% between today climate and a climatic scenario predicted for the end of century.

AUTEUR : Emilie BEAULIEU

TITRE : Modélisation hydrogéochemique des grands bassins fluviaux: implications du réchauffement climatique.

DIRECTEURS DE THESE : David LABAT et Yves GODDERIS

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : 21 octobre 2011 à Toulouse

RÉSUMÉ

L'altération chimique des surfaces continentales constitue un des puits de carbone à la surface de la Terre qui régule le climat grâce à des mécanismes de rétroactions. L'intensité de l'altération est contrôlée par le climat mais aussi par la lithologie, le couvert végétal, l'hydrologie et la présence d'argiles et d'acides dans les sols.

Dans ce travail, une étude à l'échelle globale sur des sites a mis en évidence qu'une augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère entraînerait une diminution de l'évapotranspiration grâce à une fermeture partielle des stomates, et une augmentation de l'acidité dans les sols liée à l'accroissement de la productivité des végétaux. Ces changements favoriseraient l'altération chimique des silicates et par conséquent, mèneraient à une augmentation de la consommation en CO₂ de 3% par 100 ppmv d'augmentation de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère.

Ensuite, l'étude d'un des plus grands bassins versants situé en milieu arctique, le bassin de la Mackenzie (Canada) a permis de mettre en évidence la forte sensibilité de l'altération chimique à la production d'acide sulfurique. En effet, la prise en compte de la présence de pyrite (minéral sulfuré) sur le bassin conduit à une diminution de la consommation en CO₂ moyenne de 56%.

Par ailleurs, la consommation en CO₂ moyenne de ce bassin pourrait augmenter de 53% entre le climat actuel et une projection climatique pour la fin du siècle.

MOTS CLÉS : altération chimique, modélisation, silicates, carbonates, hydrologie, végétation, consommation en CO₂, Mackenzie, changement climatique

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE

Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement

Géosciences Environnement Toulouse GET – UMR 5563 – CNRS Université Paul Sabatier IRD
Observatoire Midi-Pyrénées – 14 avenue Edouard Belin – 31400 Toulouse