



**HAL**  
open science

# Gradients chimiques dans les systèmes hydrologiques : origine, dynamique et conséquences sur les réactions chimiques

Charlotte Le Traon

► **To cite this version:**

Charlotte Le Traon. Gradients chimiques dans les systèmes hydrologiques : origine, dynamique et conséquences sur les réactions chimiques. Sciences de la Terre. Université de Rennes, 2021. Français. NNT : 2021REN1B022 . tel-03700863

**HAL Id: tel-03700863**

**<https://theses.hal.science/tel-03700863>**

Submitted on 21 Jun 2022

**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 DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 600

*Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation*

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Environnement

Par

**Charlotte LE TRAON**

**Gradients chimiques dans les systèmes hydrologiques : origine, dynamique et conséquences sur les réactions chimiques**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 17 Septembre 2021

Unité de recherche : Géosciences RENNES – UMR 6118

## Rapporteurs avant soutenance :

Diogo BOLSTER      Professeur à University of Notre Dame

Linda LUQUOT Chercheur CNRS à l'université de Montpellier

## Composition du Jury :

Président :            Jean-Raynald de DREUZY

Examinatrice :      Marie-Claire PIERRET

Rapporteur :         Diogo BOLSTER

Rapporteuse :        Linda LUQUOT

Directeur de recherche au CNRS à l'université de Rennes 1

Professeure associée à l'université de Strasbourg

Professeur à University of Notre Dame

Chercheur CNRS à l'université de Montpellier

Dir. de thèse :        Tanguy LE BORGNE

Physicien à l'université de Rennes 1

## Invité

Kate MAHER    Professeur à University of Stanford

Camille BOUCHEZ

Post-doctorante à l'université de Rennes 1



# Table des matières

---

Remerciements .....	5
Préambule.....	7
Chapitre 1 : Introduction générale au travail de thèse.....	9
1.1 Le cycle hydrologique, moteur dans les transformations chimiques.....	9
1.2 La variabilité du cycle hydrogéologique, source de gradients chimiques et influence sur les réactions .....	15
1.3 Les lacunes dans la conceptualisation du couplage des processus hydrogéologiques et des réactions chimiques.....	20
1.4 L'étude des gradients chimiques : Nécessité d'une approche pluridisciplinaire.....	23
1.5 Vision conceptuelle de la thèse .....	25
Chapitre 2 : Mise en contexte.....	27
2.1 Introduction .....	27
2.2 Le strontium, un traceur de sources.....	27
2.3 Présentation du site d'étude et contexte .....	29
2.4 Etude préliminaire des données de terrain de 2016.....	33
2.5 Discussion.....	37
2.6 Conclusion.....	39
Chapitre 3 : Hypothèse d'un contraste des temps de résidence.....	41
3.1 Introduction .....	41
3.2 Méthode.....	41
3.3 Résultats.....	50
3.4 Discussion.....	61
3.5 Conclusion.....	68
Chapitre 4 : Hypothèse d'un contraste par le front d'altération .....	70
4.1 Introduction .....	70
4.2 Etude préliminaire : avancement du front d'altération.....	70
4.3 Article : Spatial dissociation of active weathering and chemical export controlled by subsurface flow paths .....	80
4.4 Perspectives : Evaluer l'impact de la rupture topographique.....	128
4.5 Conclusion.....	132
Chapitre 5 : Dynamique des gradients chimiques et influence sur les réactions chimiques	134
5.1 Introduction .....	134

5.2	L'évolution des gradients chimiques influence les réactions non-linéaires .....	135
5.3	Article : Effective kinetics driven by dynamic concentration gradients under coupled transport and reaction .....	135
5.4	Complément : Dynamique du pic de concentration .....	157
5.5	Perspectives : vers un modèle plus réaliste .....	162
5.6	Conclusion .....	167
Chapitre 6 : Conclusions générales .....		169
6.1	Discussion.....	169
6.2	Implications .....	170
6.3	Perspectives .....	173
Références .....		179
Glossaire.....		196
Sigles, acronymes et abréviations .....		197
Liste des figures .....		198
Liste des tableaux .....		203

# Remerciements

---

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Tanguy Le Borgne, de m'avoir fait confiance pour réaliser ce projet. Je le remercie aussi pour ses conseils au cours de ce projet, ainsi que pour m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences et séjours à l'étranger qui ont ouvert mon champ de vision et à travers lesquels j'ai pu me constituer un réseau.

Je remercie particulièrement Camille Bouchez, devenue co-encadrante au milieu du projet, et dont l'enthousiasme et la bonne humeur ainsi que sa force intérieure et sa gentillesse ont immédiatement été d'un grand soutien.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier de l'ERC, qui m'a permis de me consacrer à l'élaboration de ma thèse. Je tiens à remercier aussi l'Université de Bretagne-Loire, l'école doctorale EGAAL, OZCAR et le laboratoire Géosciences dont les aides financières m'ont facilité les séjours à l'université de Stanford, et m'ont permis d'assister à de nombreuses conférences ainsi que de participer à la partie géophysique de la mission de Guadeloupe. Je remercie également CRITEX pour les équipements fournis.

Ce travail a aussi beaucoup été construit à travers mes collaborations. J'ai particulièrement apprécié travailler avec Kate Maher, toujours disponible lors de mes séjours à l'université de Stanford. J'ai beaucoup aimé nos discussions avec Tomas dont la passion et la compréhension instantanée des formules mathématiques m'a redonné le goût des démonstrations ! La collaboration avec Jérôme Gaillardet, Sylvain Pasquet et Lin Ma a également été un immense plaisir. Je garderai toujours un excellent souvenir de la mission en Guadeloupe, en particulier des moments passés à remonter les rivières en courant à la recherche d'autres knickpoints avec Jérôme Gaillardet (en particulier la rivière Mahaut !) et les différents membres de l'équipe internationale et multidisciplinaire de cette mission. Sylvain Pasquet a aussi contribué à pimenter cette mission avec son enthousiasme communicatif, ses excellentes idées et sa détermination. Je tiens également à remercier le Parc National de Guadeloupe pour son accueil et son soutien.

Merci à tous les membres de l'équipe pour leur accueil il y a cinq ans, lors de mon arrivée comme ingénieure d'étude. Je tiens aussi à remercier tout particulièrement Jean-Raynald de m'avoir initialement présenté à l'équipe, et pour son soutien tout au long de cette thèse ainsi que pour toutes nos discussions passionnantes au sujet de la Guadeloupe. Merci à Philippe Davy dont les idées en fin de réunion donnaient toujours des orientations inattendues à mon travail. Merci à Philippe Steer, toujours disponible pour répondre à mes questions de géomorphologie et trouver de bonnes idées d'études du knickpoint ! Je tiens également à remercier mes amis-thésards et postdocs avec lesquels j'ai partagé de très bons moments autour d'un café (et d'un thé pour moi), d'une bonne bière, ou en sortie vers Saint Malo : Quentin, Alex, Meruyert, Etienne, Diane, Luca, Lucas, Nico, Elias, 符韵梅, Jayabruta, Ivan, Alice, Shabina, Behzad ... et un merci particulier pour les membres de mon bureau qui m'ont toujours soutenue y compris lors des périodes difficiles : Hugo, Satoshi, Melissa, Antoine, Julien...

Merci aussi à toutes les personnes rencontrées lors des conférences ainsi qu'à mes amis avec lesquels les discussions ont donné un sens à mon travail : 张柯苒, Nicole, Ghislain, ...

Je remercie chaleureusement Diogo et Linda d'avoir rapporté ce manuscrit, et Marie-Claire, Kate Maher et Jean-Raynald d'avoir alimenté la discussion de la soutenance de remarques constructives.

Je remercie aussi ma famille, dont le soutien et les encouragements m'ont été infiniment précieux. Merci.

# Préambule

---

La seconde moitié du vingtième siècle a vu une accélération des changements globaux et de leur impact sur l'écosystème terrestre (Rockstrom et al., 2009; Steffen et al., 2015), résultant en une prise de conscience de l'urgence de comprendre le fonctionnement de la zone critique de la Terre (Scheidt et al., 2018). La zone critique désigne la pellicule à la surface de la terre s'étendant de l'atmosphère aux roches dans lesquelles les eaux souterraines circulent (Riebe et al., 2017). Cette zone est le siège de nombreuses interactions, entre l'eau, la roche, l'air, et les êtres vivants dont l'homme fait partie (Giardino and Houser, 2015; Li et al., 2017; Gaillardet et al., 2018). Elle est critique au sens où c'est une couche limite de la Terre, mais aussi du fait de son importance pour l'Homme : c'est là que se développe la ressource en eau, en sol, en minéraux ; c'est là que nous cultivons et que nous stockons les déchets (Guo and Lin, 2016; Gaillardet et al., 2018). L'étude de la zone critique s'est divisée en de nombreuses disciplines qui communiquent entre elles avec difficulté, ce qui est un frein à l'approche holistique nécessaire à sa compréhension (Brantley et al., 2007).

Le cycle hydrologique est un des moteurs principaux d'interactions chimiques dans la zone critique. En effet, il est nécessaire aux cycles des éléments chimiques comme à celui du carbone (Maher and Chamberlain, 2014) car il transporte les éléments chimiques dans les différents compartiments de la zone critique. Cela déséquilibre chimiquement ces systèmes, de telle sorte que des réactions biogéochimiques se produisent pour les rééquilibrer. Les eaux souterraines, en particulier, sont un compartiment important car elles constituent 30% de l'eau douce mondiale et 96% de l'eau douce hors glaciers. Les écoulements hydrogéologiques, en lien avec les écoulements d'eau de surface, favorisent les interactions chimiques en transportant des éléments dissous.

De nombreux processus physiques, climatiques et biologiques entraînent une libération localisée et contrainte dans le temps d'éléments chimiques dans les eaux souterraines. Ces processus génèrent ainsi des champs de concentrations chimiques temporellement et spatialement variables. Par exemple, les événements pluvieux s'infiltrent dans le sol et introduisent des éléments chimiques dissous dans les eaux souterraines (Datry et al., 2004; Murphy et al., 2018). Les variations du niveau de la rivière induisent des infiltrations d'eau riche en oxygène dans les nappes phréatiques à travers les zones hyporhéiques, i.e. de contact entre la nappe phréatique et le lit de la rivière. Ces infiltrations d'eau riche en oxygène entraînent un déséquilibre chimique et la dégradation, la fixation ou la libération de contaminants, tels que le carbone organique, le nitrate ou l'arsenic à différentes échelles (Bandopadhyay et al., 2018; Datta et al., 2009; Malzone et al., 2016; Trauth et al., 2018). Ainsi, la variabilité spatiale et temporelle des processus hydrologiques crée des gradients de concentrations à toutes les échelles, et qui évoluent par mélange d'eaux différentes ou par réactions biogéochimiques à toutes les échelles de temps (Dentz et al., 2011a; Li et al., 2017).

Pourtant, les gradients de concentrations chimiques ne sont généralement pas pris en compte dans les modèles des interactions biogéochimiques de la zone critique. Ainsi, sur le plan spatial, l'évolution de la structure de la zone critique en profondeur par l'altération chimique de la roche, qui transforme la roche en sol, est généralement étudiée en fonction de la vitesse de

dénudation du sol (Lebedeva and Brantley, 2013; Rempe and Dietrich, 2014; Anderson et al., 2019; Harman and Kim, 2019). La dénudation du sol désigne la perte nette de masse à la surface terrestre sous l'effet combiné des processus d'érosion physique et chimique. Ces modèles simplifient généralement fortement les processus hydrogéologiques notamment par une topographie simplifiée à deux dimensions, des écoulements à une dimension, et l'omission des écoulements profonds. Cela a pour effet que la plupart des gradients chimiques générés par les processus hydrogéologiques ne peuvent pas être pris en compte. Sur le plan temporel, l'évolution des concentrations chimiques dans le milieu souterrain est généralement approché par des vitesses mesurées en laboratoire dans des milieux homogènes donc ne présentant pas de gradients chimiques (Maher, 2010, 2011; Maher and Chamberlain, 2014; Santoni et al., 2016). La présence de gradients chimiques dans les milieux souterrains pourrait avoir des conséquences majeures sur l'efficacité des réactions, puisque la cinétique de réaction dépend non-linéairement des concentrations.

Ainsi, comprendre l'origine, la dynamique et les conséquences des gradients chimiques sur les réactions chimiques constitue l'objectif de cette thèse qui s'inscrit ainsi à l'interface entre la géochimie et l'hydrogéologie, dans la dynamique de collaboration pluridisciplinaire entre les sciences de la zone critique.

# Chapitre 1 : Introduction générale au travail de thèse

---

Cette partie est composée de cinq sous-parties. La première traite du rôle du cycle hydrogéologique pour les réactions chimiques et établit les lois de transport qui régissent les écoulements. La deuxième aborde le concept de gradients géochimiques dans les hydrosystèmes, ainsi que l'état des connaissances de l'origine, de la dynamique et des conséquences de ces gradients sur les réactions. La troisième sous-partie aborde les lacunes dans les connaissances concernant l'interaction entre les gradients chimiques et la réactivité souterraine. La quatrième sous-partie traite de la manière d'étudier ces gradients par des approches pluridisciplinaires. Enfin, nous verrons la conceptualisation de la thèse en cinquième sous-partie.

## 1.1 Le cycle hydrologique, moteur dans les transformations chimiques

### 1.1.1 La divergence des cinétiques de réaction mesurées en laboratoire et sur le terrain

Les réactions chimiques souterraines jouent un rôle crucial dans la dynamique de la zone critique à travers l'altération chimique des roches, la pédogénèse, lors du stockage et du transport de contaminants et de nutriments (Bethke, 2007). Les cinétiques de réaction sont généralement déterminées à partir d'expériences réalisées en laboratoire en milieux parfaitement contrôlés et souvent homogènes, et non sur le terrain dans le milieu naturel (White and Brantley, 2003). Malheureusement, malgré la reproductibilité des mesures en laboratoire, il subsiste des incertitudes lors de leur application sur le terrain en raison de l'observation de 4 à 5 ordres de grandeur de différence entre les taux dérivés du laboratoire et les taux de réaction effectifs dans les systèmes de terrain (Figure 1, White and Peterson, 1990; Anbeek, 1993; Gislason and Arnórsson, 1993; Velbel, 1993; White and Brantley, 2003; Maher, 2011, 2010). Par exemple, les mesures en laboratoires des taux de dissolution des plagioclases ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) sont supposés pouvoir être retrouvés sur le terrain une fois normalisés par le temps de réaction et par la surface réactive (White and Brantley, 2003). Pourtant, exprimés en fonction du temps à partir d'expériences en laboratoire et de terrain, deux pôles sont obtenus (Figure 1). Le premier pôle correspond à des taux de réaction élevés et à des temps courts mesurés en laboratoire. Le deuxième pôle correspond à des taux de réaction d'environ quatre ordres de grandeur plus faibles et à des temps de réaction longs évalués sur le terrain (Figure 1). Les temps de réaction en laboratoire correspondent au temps de l'expérience, et les temps de réaction sur le terrain correspondent à l'âge estimé du milieu d'altération. En effet, sur le terrain, les réactions chimiques intègrent l'effet de nombreux processus qui peuvent affecter les cinétiques de réaction. Les cinétiques effectives résultantes sont différentes de celle mesurée dans un milieu homogène en laboratoire.

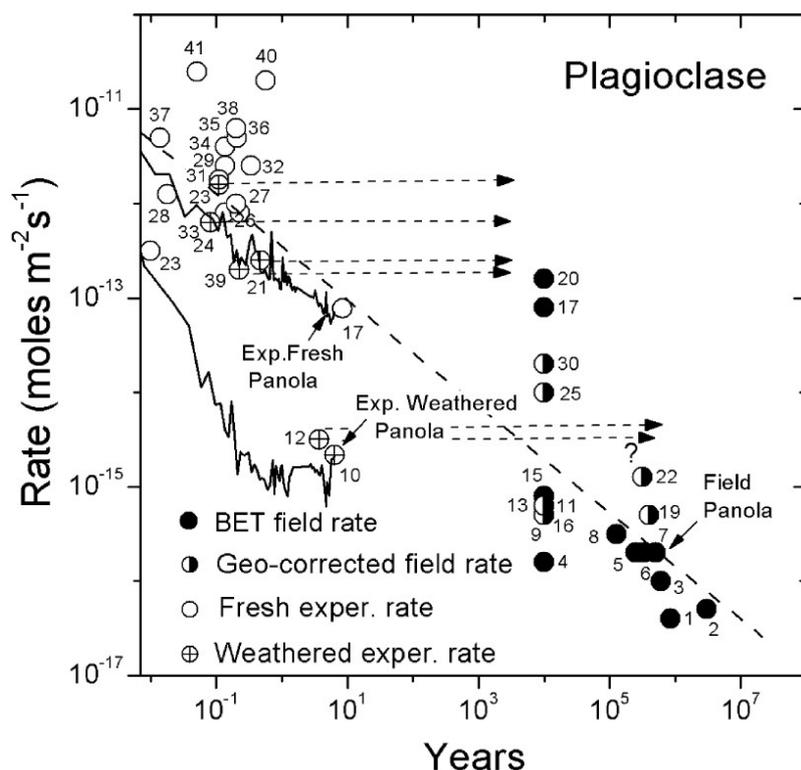


Figure 1: Taux d'altération des plagioclases en fonction du temps à partir d'expériences en laboratoire et de terrain. Les taux mesurés en laboratoire reflètent la durée des expériences. Les flèches sont étendues jusqu'à l'âge approximatif des plagioclases naturellement altérés correspondant à ceux soumis à une altération expérimentale. Les taux mesurés à partir du terrain reflètent les âges estimés des milieux naturels d'altération. Les symboles permettent de différencier les taux d'altération expérimentaux basés sur une des mesures de surface réactive BET (déterminée par adsorption de gaz, méthode décrite par Brunauer, Emmett et Teller dont les noms ont donné l'acronyme) et les taux d'altération du terrain basés sur une surface BET ou sur une correction géométrique. La ligne pointillée correspond à l'ajustement statistique aux données (White and Brantley, 2003).

### 1.1.2 Les facteurs intrinsèques et extrinsèques à la réaction

Le décalage entre les vitesses de réaction évaluées sur le terrain et en laboratoire est ainsi lié à un certain nombre de facteurs intrinsèques et extrinsèques à la réaction (ex : Liittge and Arvidson, 2008). Parmi les facteurs intrinsèques, dans le cas des réactions solide-fluide, le fait d'utiliser une surface réactive moyenne pour normaliser le taux de réaction dans un milieu hétérogène peut conduire à une sous-estimation des cinétiques effectives (White and Peterson, 1990; Anbeek, 1993; Jung and Navarre-Sitchler, 2018). Ainsi, une étude numérique a été menée sur le taux de réaction de la dissolution de l'anorthite normalisé par la surface réactive moyenne ou locale dans un champ de vitesse hétérogène. La variabilité de celui-ci est contrôlée par la longueur caractéristique des hétérogénéités et par la variance (Jung and Navarre-Sitchler, 2018b). Dans les cas présentant une faible variance du champ de vitesse, cas AI2, AN1a, AN3a, CI2, CN1a, et CN3a sur la Figure 2, la distribution de la surface réactive est relativement uniforme. Ainsi, la normalisation par la surface réactive moyennée conduit à une augmentation du taux de réaction avec le temps jusqu'à ce qu'il se rapproche de la constante de vitesse  $k$ , similaire au cas homogène en laboratoire (cas H, Figure 2). En revanche, un champ de vitesse très hétérogène avec une variance élevée, cas DI2, DN1a, et DN3a (Figure 2) génère des zones avec des vitesses d'écoulement faibles caractérisées par une faible réactivité locale. Dans ce cas, la surface réactive moyennée est plus élevée que la surface réactive locale des zones de faible réactivité. Donc la normalisation par la surface réactive moyennée conduit à une sous-

estimation croissante du taux de réaction avec le temps atteignant 1.7 ordre de grandeur après 3000 ans de dissolution dans le cas de DI2, DN1a, et DN3a (Figure 2, Jung and Navarre-Sitchler, 2018b). Ces résultats soulignent le rôle que la surface réactive peut jouer dans le décalage entre les vitesses de réaction évaluées sur le terrain et en laboratoire. La lenteur des réactions de précipitation des minéraux secondaires et le recouvrement progressif des minéraux primaires par les minéraux secondaires jouent également un rôle. Il a pour effet de ralentir la cinétique effective des réactions sur le terrain comparé aux mesures en laboratoire dû à la diminution de la surface réactive (Nugent et al., 1998; White and Brantley, 2003; Maher et al., 2006, 2009; Zhu and Lu, 2009). Le vieillissement des minéraux est un paramètre qui intègre partiellement ces facteurs intrinsèques et a donc été proposé pour mieux évaluer la vitesse de réaction sur le terrain (White and Brantley, 2003; Maher et al., 2004; Reeves and Rothman, 2013). Mais la prise en compte des facteurs intrinsèques ne suffit pas puisque la cinétique des réactions sur le terrain est aussi affectée par des facteurs extrinsèques. Ainsi, la biologie peut modifier en proche-surface les propriétés du milieu et ainsi favoriser les écoulements d'eau (Drever, 1994), et le climat favorise ou ralentit les réactions chimiques sous l'effet de la température et du degré d'humidité (White and Blum, 1995).

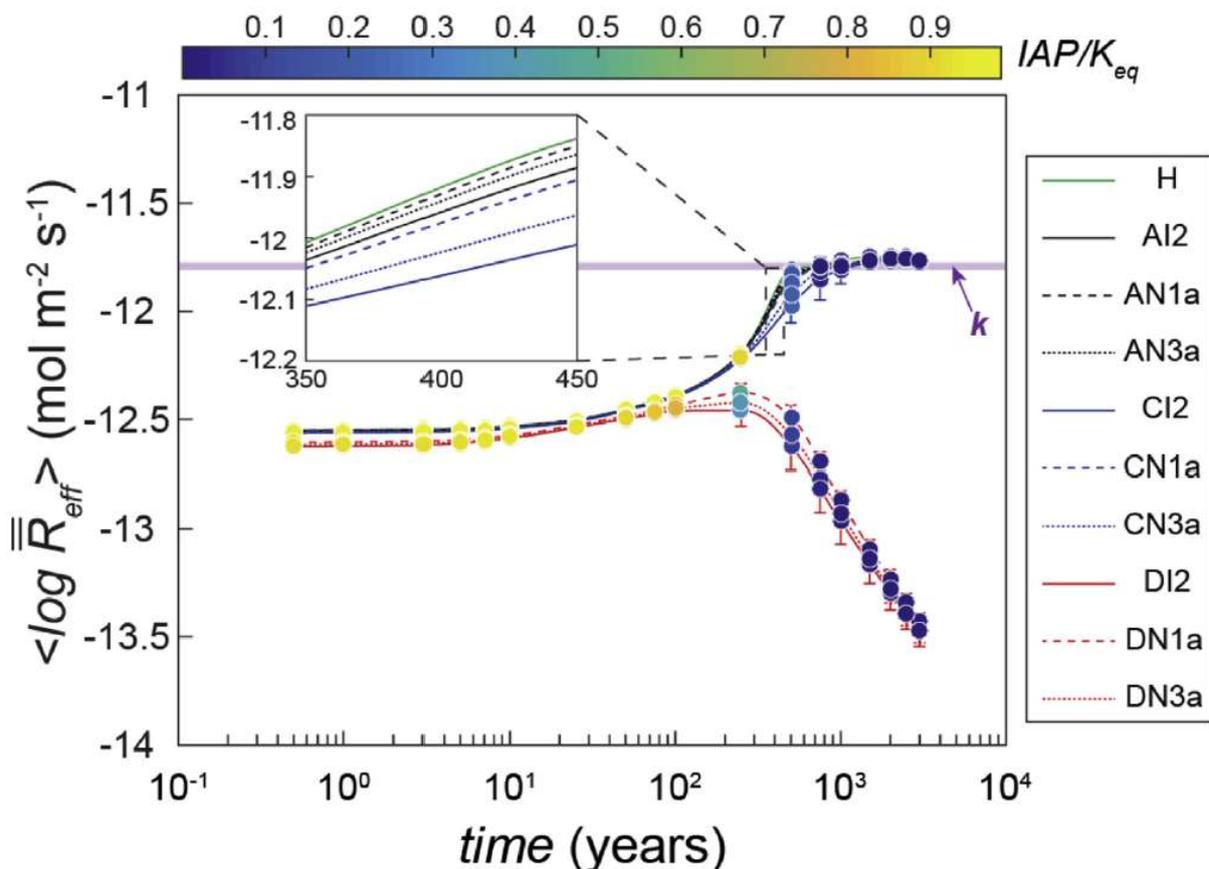


Figure 2 : Taux de réaction normalisé par la surface réactive moyenne au cours du temps pour 10 simulations de dissolution de l'anorthite avec un champ de vitesse hétérogène dont la variabilité est contrôlée par la longueur caractéristique des hétérogénéités et par la variance. La simulation H correspond au cas de champ de vitesse homogène. Les cas AI2, AN1a, AN3a présentent une variance de 1. Les cas CI2, CN1a, CN3a présentent une variance de 5, et les cas DI2, DN1a, DN3a présentent une variance de 25. (Jung and Navarre-Sitchler, 2018b).

### 1.1.3 Les flux hydrologiques, un facteur majeur

Un facteur extrinsèque qui joue un rôle majeur est la variation des flux hydrologiques (Berner, 1978; Brantley et al., 1986; Velbel, 1993; White et al., 2001; Maher, 2010, 2011; Maher and Chamberlain, 2014).

#### a. *Le cycle hydrologique, moteur des transformations chimiques*

En effet, le cycle de l'eau est moteur dans les transformations chimiques de la zone critique (Jin et al., 2011; Sullivan et al., 2016; Fan et al., 2019) car il crée le flux d'apport de solutés réactifs et d'export des produits de réaction nécessaires pour maintenir les systèmes en déséquilibre chimique. Il entretient ainsi la réactivité (Figure 3, Maher, 2011; Maher and Druhan, 2014). Le cycle de l'eau sur les continents est globalement bien connu. L'eau s'évapore à la surface des océans, puis elle est transportée par l'atmosphère avant de retomber quelques jours plus tard sur les océans et les continents. Une partie de cette eau s'évapore de la surface des continents au niveau des sols et des surfaces d'eau libre (lacs, rivières) et par la transpiration des plantes. L'autre partie des précipitations alimente les cours d'eau par ruissellement ou s'infiltre dans les sols avant d'alimenter à son tour les rivières (Figure 3). Les éléments chimiques sont transportés grâce à ce cycle et réagissent avec le milieu environnant aux différentes étapes du cycle. Les flux hydrologiques sont très variables dans le temps et l'espace. Ils varient dans le temps sous l'action du climat et sont modulés par les différents réservoirs terrestres : les couvertures neigeuses, les lacs naturels et artificiels, la partie superficielle du sol et les aquifères souterrains, ainsi que par l'activité humaine (Kuppel et al., 2017).

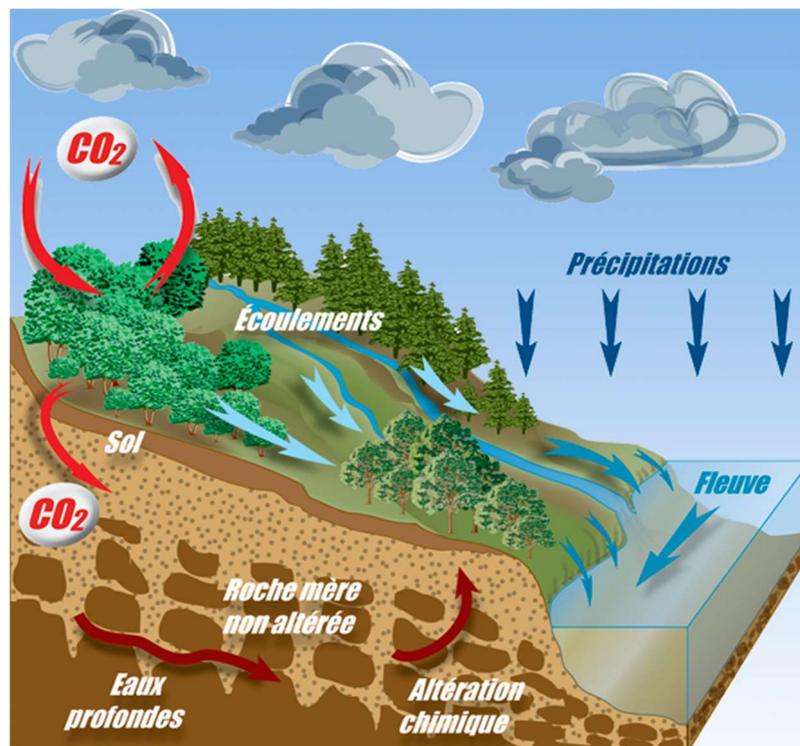


Figure 3: Le cycle de l'eau est moteur dans les réactions chimiques de la zone critique (<http://www.ipgp.fr/fr/gc/potamologie-chimique>) car il crée le flux d'apport de solutés réactifs et d'export des produits de réaction nécessaires pour maintenir les systèmes en déséquilibre chimiques et ainsi entretenir la réactivité.

### ***b. La modélisation des écoulements hydrogéologiques***

Les phénomènes de transport dans le cycle hydrologique sont connus de manière théorique grâce à des modèles en laboratoire et des lois physiques s'appliquant à petite échelle, validés par des expériences à plus grande échelle. Nous allons nous concentrer sur les lois d'écoulement du milieu souterrain parce que c'est un compartiment important comme évoqué dans le préambule et parce que ces lois vont être invoquées dans la suite de l'introduction.

Le milieu souterrain est un milieu poreux à petite échelle. Ainsi, à l'échelle des pores, la géométrie des pores est connue et le problème d'écoulement est décrit par l'équation de Stokes et l'équation de continuité. L'équation de Stokes est une simplification de l'équation de Navier-Stokes pour un fluide incompressible, sans tenir compte des effets d'inertie. Les effets d'inertie sont négligeables dans les écoulements typiques des milieux poreux, qui sont caractérisés par de faibles nombres de Reynolds. Le nombre de Reynolds est un indicateur de la turbulence des écoulements. Un faible nombre de Reynolds caractérise un écoulement laminaire, donc non-turbulent. Considérant les conditions d'équilibre, l'équation de Stokes est un équilibre entre les termes d'énergie potentielle et de dissipation visqueuse (cf. Glossaire) :

$$-\rho \vec{g} \nabla \varphi + \mu \nabla^2 \vec{u} = 0$$

où  $\rho$  est la densité du fluide,  $g$  est la constante d'accélération due à la gravité,  $\varphi$  est la charge hydraulique ( $p/\rho g + z$ ),  $p$  est la pression,  $z$  est l'élévation,  $\mu$  est la viscosité dynamique, et  $\vec{u}$  est le vecteur vitesse. L'équation de continuité exprime la conservation de la masse du fluide et peut s'écrire :  $\nabla \cdot \vec{u} = 0$ .

Le transport et la réaction à l'échelle des pores est régi par les processus fondamentaux d'advection, de diffusion et de réactions chimiques (cf. Glossaire). L'équation de transport et de réaction qui le régit exprime le bilan massique pour une espèce aqueuse dissoute donnée avec la concentration  $c_i$  :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (u c_i) - \nabla \cdot (D_{aq,i} \nabla c_i) = r_i$$

où  $u$  est le champ de vitesse déterminé à partir de la solution du problème d'écoulement,  $D_{aq,i}$  est les coefficients de diffusion aqueuse de l'espèce  $i$ , et  $r_i$  est le terme réactif. Bien que les descriptions à l'échelle des pores soient intuitives et dérivées des principes fondamentaux, les descriptions de l'écoulement et du transport dans les milieux poreux à plus grande échelle nécessitent des représentations macroscopiques basées sur une mise à l'échelle.

Dans ces représentations à plus grande échelle, le milieu est traité comme un milieu continu équivalent au milieu poreux avec des propriétés et des variables qui changent continuellement d'un point à l'autre. Les techniques de mise à l'échelle aboutissent à la représentation macroscopique de l'écoulement des fluides et du transport des solutés dans les milieux poreux basées sur les descriptions détaillées à l'échelle des pores (par exemple, Whitaker 1999). La description macroscopique et continue de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux saturé peut s'écrire comme :

$$S_s \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \nabla \cdot (K \nabla \varphi) = W$$

où  $S_s$  est le stockage spécifique,  $\varphi$  est la charge hydraulique,  $K$  est le tenseur de conductivité hydraulique et  $W$  est un terme de perte/source. L'équation qui régit le milieu continu pour le transport des solutés est l'équation de réaction-advection-dispersion :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (v c_i) - \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) = r_i$$

où  $v$  est le vecteur de vitesse d'infiltration dont les composantes sont des valeurs moyennes, qui dans des milieux homogènes et légèrement hétérogènes, présentent des fluctuations considérablement plus faibles par rapport à la vitesse très changeante dans les passages entre les pores individuels ( $u$ );  $D_i$  est le tenseur de dispersion hydrodynamique de l'espèce  $i$ . Il rend compte des effets couplés de la diffusion et des fluctuations de la vitesse des pores dans les passages entre les pores ;  $r_i$  est le terme de vitesse de réaction qui est maintenant exprimé en fonction des concentrations moyennées à l'échelle du continuum. La forme de cette équation apparaît comme similaire à la description du transport à l'échelle des pores, cependant ici la concentration est définie sur un plus grand volume de milieu poreux et varie de manière plus progressive comparé à la concentration d'une espèce aqueuse à l'échelle des pores.

### *c. Les temps de résidence*

A l'échelle d'un bassin versant, les approches de temps de résidence sont classiquement utilisées pour modéliser les interactions entre les processus hydrologiques souterrains et de surface. Elles sont également utilisées pour modéliser les interactions des écoulements souterrains avec les réactions chimiques. Le temps de résidence représente le temps qui a été nécessaire aux eaux constituant le débit d'une rivière pour traverser le milieu souterrain de son entrée sous forme de pluie à sa sortie sous forme de débit à l'exutoire (Rueda et al., 2006). Selon les communautés hydrologue (Kirchner et al., 2000; McGuire and McDonnell, 2006) ou hydrogéologue (Juan, 1987; Pollock, 1994; Erhel et al., 2009), les méthodes pour déduire les temps de résidence sont généralement implicites ou explicites, respectivement. Les approches implicites reposent sur une intégration importante des données en rivière. Deux méthodes sont classiquement utilisées. La méthode fréquentielle repose sur l'analyse du contenu fréquentiel des chroniques en soluté (Kirchner et al., 2000). La méthode « sine-wave » repose sur la comparaison des variations saisonnières des signaux isotopiques de  $\delta^{18}\text{O}$  et de  $\delta^2\text{H}$  en faisant l'hypothèse qu'elles peuvent être assimilées à des variations sinusoïdales (McGuire and McDonnell, 2006). En hydrogéologie, les approches explicites sont favorisées. Elles consistent en l'intégration des processus existants dans le milieu souterrain dans des modèles à base physique. Les deux méthodes explicites classiquement utilisées sont l'approche lagrangienne et l'approche eulérienne. La méthode la plus naturelle pour modéliser les temps de résidence consiste à adopter une approche lagrangienne puisque cette approche vise à décrire la trajectoire des particules d'eau en milieu souterrain. Dans le cadre de cette approche, les temps de résidence sont extraits par suivi de particules à partir de la position initiale des particules d'eau et grâce à un système d'équations différentielles qui régit la trajectoire (Pollock, 1994). L'approche eulérienne vise à traduire l'évolution de l'âge de l'eau de la même manière que

l'évolution de champs de concentration en milieu souterrain, à l'aide d'une équation d'advection dispersion classique à un facteur près. Cette approche modélise donc directement l'évolution de l'âge moyen en tout point du domaine. Mais elle ne permet pas de remonter à la distribution des temps de résidence en tout point (Goode, 1996; Ginn et al., 2009).

## 1.2 La variabilité du cycle hydrogéologique, source de gradients chimiques et influence sur les réactions

Le cycle hydrogéologique est variable spatialement et temporellement. Dans un premier temps, cette variabilité peut être mise en lumière par les temps de résidence et est source de gradients chimiques. Les gradients géochimiques correspondent à des hétérogénéités spatiales en concentration d'un élément. Dans un deuxième temps, nous verrons que dans les milieux souterrains, ces gradients chimiques peuvent évoluer dans le temps et l'espace par les processus de mélange des eaux souterraines et peuvent ainsi influencer les réactions chimiques. Les modèles de transport évoqués ci-dessus serviront de base pour comprendre les processus de mélange.

### 1.2.1 La variabilité hydrogéologique, mise en lumière par les temps de résidence

La variabilité spatiale et temporelle des processus hydrologiques se traduit par une variabilité des temps de résidence de l'eau dans les bassins versant. Ainsi, la variabilité spatiale de la recharge génère une distribution de temps de résidence dans le bassin versant pouvant s'étendre sur des gammes allant de la dizaine d'années aux millénaires (Kirchner et al., 2001). La variabilité temporelle de la recharge, peut par exemple générer un taux de recharge momentanément plus faible comme en période sèche dans les climats tropicaux. Or, il a été montré qu'un taux de recharge plus faible entraîne des temps de résidence plus élevés que lorsque le taux de recharge est plus élevé (Goderniaux et al., 2013).

Les temps de résidence peuvent être associés aux réactions chimiques en considérant qu'ils sont un indicateur du temps d'exposition aux minéraux du milieu souterrain (Maraqa et al., 1999; Scanlon et al., 2001; Burns et al., 2003; Maher, 2010, 2011; Haest et al., 2011; Maher and Druhan, 2014; Hindshaw et al., 2014; Ide et al., 2018). Ainsi, un plus long temps de résidence est indicateur d'un plus long temps d'exposition résultant en un plus long temps pour les réactions biogéochimiques pour se produire le long du trajet de la particule d'eau dans le milieu souterrain (Scanlon et al., 2001; Burns et al., 2003). Cela implique de considérer que les réactions se produisent le long des chemins d'écoulement comme dans un système fermé (Maher, 2010, 2011). Cette théorie a permis de développer une relation entre l'évolution des concentrations en soluté et le ratio le temps de résidence du fluide par rapport au temps de résidence requis pour approcher l'équilibre chimique (Maher, 2011). Cette relation permet par exemple de mettre en lien le temps de résidence moyen et l'évolution des concentrations en rivière avec le débit (Maher, 2011). Ainsi, si les temps de résidence moyens des fluides dépassent le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre chimique, cela résulte en une faible variabilité de concentration avec le débit en rivière (ou « comportement chimiostatique »). Au contraire, si les temps de résidence moyens des fluides n'atteignent pas le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre chimique, cela entraîne une diminution de concentration avec l'augmentation du débit parce que le temps de résidence diminue avec le débit. Ce phénomène

a été observé dans de nombreuses rivières (Ameli et al., 2017; Sullivan et al., 2019; Botter et al., 2020). Ainsi, la distribution des temps de résidence résultant de la variabilité spatiale et temporelle des processus hydrologiques peut servir d'indicateur des temps de réaction.

### 1.2.2 La variabilité hydrologique, source de gradients chimiques

La variabilité spatiale et temporelle des processus hydrologiques est source de gradients chimiques à toutes les échelles, susceptibles d'influer sur les réactions biogéochimiques.

#### *a. Sur le plan de la variabilité spatiale*

Les processus hydrologiques sont sources de gradients chimiques à différentes échelles sur le plan spatial. A grande échelle, les précipitations pluvieuses sont spatialement hétérogènes et génèrent ainsi des gradients chimiques en surface (Das et al., 2005; Nicótina et al., 2008; Dessert et al., 2015). Par exemple, dans les basaltes du Deccan en Inde, la région est caractérisée par des précipitations plus importantes dans la région Ouest par rapport à l'Est avec ~6200 mm/an et ~700 mm/an respectivement (Das et al., 2005). Cela se traduit dans les rivières par une contribution de la pluie par rapport à la roche plus importante dans les rivières de l'Ouest comparé aux rivières de l'Est pour tous les éléments chimiques mesurés (Cl, SO<sub>4</sub>, Na, Ca et Mg). Ainsi, une contribution de la pluie de 100% contre 20%, respectivement, est observée entre les rivières de l'ouest et celles de l'Est en Cl, 100% contre 10% en SO<sub>4</sub>, 67% contre 9% en Na, 13% contre 10% en Ca, et 11% contre 6 % en Mg, respectivement. Les précipitations génèrent aussi un gradient d'oxygène en profondeur lors de leur infiltration (Barcelona et al., 1989; Foulquier et al., 2010). Les écoulements souterrains peuvent également être source de gradients chimiques. Ils sont contrôlés par les gradients des niveaux de la nappe phréatique et de la topographie lorsque la nappe intersecte la topographie, et sont organisés en boucles de circulations locales, intermédiaires et régionales (Tóth, 1963a). Les chemins d'écoulement qui en découlent peuvent traverser des compartiments de chimie différente (Ayraud et al., 2008; Santoni et al., 2016). Ils peuvent ainsi développer des compositions chimiques variables, sources de gradients chimiques dans le milieu souterrain et en surface lorsque ces chemins d'écoulement rejoignent la surface. On retrouve ces gradients à petite échelle par exemple, sous l'effet des pulses de gaz dissous liés aux processus biologiques localisés (Hinsinger et al., 2003), comme à grande échelle à cause de la variabilité spatiale des temps de résidence et des compartiments chimiques traversés (Marçais et al., 2015; Kolbe, 2016).

#### *b. Sur le plan de la variabilité temporelle, les processus de mélange*

Sur le plan de la variabilité temporelle, l'intermittence des précipitations et de l'évapotranspiration joue un rôle prépondérant pour la recharge de la nappe phréatique (Nicótina et al., 2008; Ghosh et al., 2012). Or, le niveau de la nappe phréatique contrôle les échanges intermittents dans la zone hyporhéique (Zimmer and Lautz, 2014; Malzone et al., 2016; Trauth et al., 2018). Il a par exemple été observé que la taille de la zone hyporhéique est plus importante lorsque les précipitations sont importantes par exemple lors d'un évènement orageux (Zimmer and Lautz, 2014), et cela se produit parce que le taux d'infiltration augmente (Malzone et al., 2016). Cette variabilité temporelle des processus hydrogéologique génère des pulses de longueur et de fréquence variable dans les différents compartiments de la zone critique (Clark et al., 2015) qui favorise les mélanges d'eaux de chimie différentes. Les mélanges d'eaux

de chimie différentes peuvent se produire à toutes les échelles. Par exemple le mélange entre deux chemins d'écoulement peut se produire à grande échelle (Bandopadhyay et al., 2018; Bochet et al., 2020). A petite échelle le milieu poreux souterrain facilite la dispersion et ainsi les processus de mélange (Dentz and Carrera, 2003; Bolster et al., 2012; de Anna et al., 2013; Holzner et al., 2015; Kang et al., 2015; Heyman et al., 2020). Ainsi, les processus hydrologiques sont également à l'origine de gradients chimiques qui évoluent à travers les processus de mélanges d'eaux à toutes les échelles spatiales et temporelles.

### 1.2.3 Le mélange et son influence sur les réactions

#### a. *Le mélange*

Les mélanges d'eaux de chimie différentes génèrent des panaches de soluté qui sont modélisés à différentes échelles en s'appuyant sur les lois de transport des écoulements décrits précédemment. A l'échelle du pore, le modèle d'écoulements d'advection-diffusion permet de bien représenter les gradients de concentration générés par le panache. Cependant, à grande échelle, la loi d'advection-dispersion (loi de Fick) classiquement utilisée pour représenter les écoulements hydrogéologiques a tendance à sous-estimer fortement les gradients de concentration, ce qui entraîne des erreurs importantes lorsqu'elle est utilisée dans les modèles pour évaluer la transformation du panache (Gramling et al., 2002; Dentz et al., 2011a). Les théories de dispersion non-fickiennes ont décrit avec succès l'asymétrie des panaches de solutés résultant du piégeage dans les zones à faible vitesse (Berkowitz et al., 2006). Cependant, ces théories visent à décrire la dispersion spatiale des panaches de solutés et ne quantifie pas les gradients de concentration inférieurs à l'échelle considérée qui sont régis par le mélange (Dentz et al., 2011a). Les théories récentes du mélange ont fourni une nouvelle théorie pour prédire la distribution complète des concentrations et des gradients de concentration à la fois à l'échelle des pores (Heyman et al., 2020) et à l'échelle de Darcy (Le Borgne et al., 2013). Dans ce cadre, les panaches de solutés sont représentés comme des ensembles de structures lamellaires qui sont allongées au cours des processus de mélange. Plus précisément, les lamelles de solutés sont allongées dans un sens et comprimées dans l'autre. Ces structures lamellaires se développent systématiquement dans des milieux hétérogènes aussi bien à l'échelle du pore (de Anna et al., 2014) qu'à l'échelle de Darcy (Le Borgne et al., 2014) à cause des gradients de vitesse à différentes échelles qui déforment les panaches de solutés en de telles lamelles. Lorsqu'un panache de fluide pénètre dans un milieu poreux, il est déformé au cours de son trajet (Figure 4, A). En effet, lors de son passage entre deux grains, une lamelle de fluide est générée et est étirée le long du plan de contact et comprimé dans le sens perpendiculaire (Figure 4, B.0), et le passage successif par différents pores crée une succession de plis (Figure 4, B.1), d'étirement (Figure 4, B.2), de fusion et de séparations (Figure 4, B.3) des différentes lamelles qui diluent progressivement le panache. La formation et la fusion des lamelles contrôlent les taux de mélange (Le Borgne et al., 2015). La distribution complète de la concentration peut être déduite de la distribution des taux d'étirement.

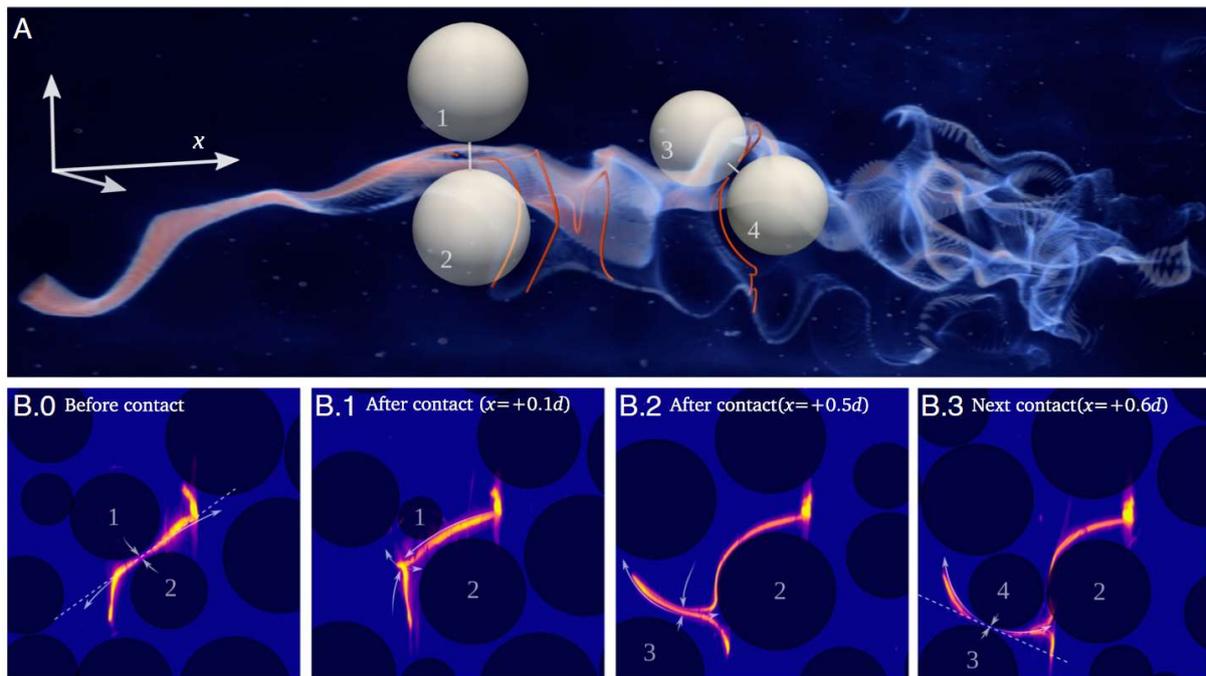


Figure 4 : Illustration des processus de mélange. A) Panache de colorant expérimental déformé lors de son trajet dans le milieu poreux (lignes rouges) à des étapes sélectionnées du mécanisme de pliage. Les grains ont été rétrécies de 40 % et les lignes blanches représentent la ligne de contact joignant les centres des grains ; les grains environnants ne sont pas représentés. (B) Coupes transversales détaillant les étapes de pliage typiques du mélange. Au passage du point de contact entre les grains 1 et 2 (B.0), le filament est étiré (flèches divergentes) le long du plan de contact (ligne pointillée) et comprimé dans le sens perpendiculaire (flèches convergentes). Après le contact (B.1), les directions d'étirement et de compression sont inversées et un pli se forme (B.2) qui est advecté au cours du contact ultérieur entre les billes 3 et 4 (B.3). Figure extraite de Heyman et al., 2020.

#### b. Influence du mélange sur les réactions chimiques limitées par le mélange

Les gradients chimiques influencent les réactions limitées par le mélange, c'est-à-dire les réactions rapides par rapport aux processus de mélange qui nécessitent la mise en commun de réactifs qui sont initialement séparés et que le mélange rassemble (Anna et al., 2014; Borgne et al., 2014; Bandopadhyay et al., 2017). Ainsi, la réaction se produit généralement à la limite entre les deux fluides en train de se mélanger (Bauer et al., 2008; Sudicky, 1986; Willingham et al., 2008). Cette thématique a fait l'objet d'intérêt depuis 20 ans que ce soit par modélisation ou par expérimentation (Cirpka et al., 1999; Cirpka and Valocchi, 2007; Janot et al., 2016; Bandopadhyay et al., 2018). La théorie du mélange lamellaire a été utilisée avec succès pour modéliser des réactions limitées par le mélange dans le cas de réaction irréversible (Bandopadhyay et al., 2017) et présentant un équilibre (Borgne et al., 2014). Des expériences ont été menées à différentes échelles pour des réactions homogènes (Anna et al., 2014; Jose and Cirpka, 2004) ou hétérogènes de précipitation (Tartakovsky et al., 2008; Zhang et al., 2010; Cai et al., 2018; Cappelli et al., 2018). Des études ont également été menées concernant des réactions abiotiques (Gramling et al., 2002; McDermott et al., 2020; Santizo et al., 2020) et biotiques (Prommer et al., 2006; Anneser et al., 2008; Bauer et al., 2008; Winderl et al., 2008; Song et al., 2014; Bochet et al., 2020). Par exemple, à l'échelle des pores en laboratoire, une réaction homogène de type  $A + B \rightarrow C$  dont le mélange des réactifs produit de la lumière proportionnellement à la quantité de réactions qui a lieu, a permis de mettre en valeur deux régimes distincts pour lesquels la loi d'advection-dispersion sous-estimait la vitesse d'évolution de la masse de produit (Anna et al., 2014). A l'échelle intermédiaire en laboratoire également,

a été testé l'effet du mélange sur une réaction limitée par le mélange mise en valeur par un changement de pH dans des milieux poreux homogènes et hétérogènes sous des champs d'écoulement permanents et transitoires oscillants (Rolle et al., 2009). Cette étude a permis de montrer que la focalisation de l'écoulement dans des milieux poreux hétérogènes améliorerait considérablement les taux de mélange et des réactions contrôlées par le mélange, tandis qu'un champ d'écoulement oscillant dans le temps semblait être d'importance mineure (Rolle et al., 2009). Mener une étude des processus de mélange sur le terrain est très difficile en raison de l'hétérogénéité des milieux géologiques et de l'interaction complexe des processus physiques, chimiques et biologiques qui contrôlent le mélange et le transport réactif dans le sous-sol. Un exemple d'étude menée sur le terrain est celle de Anneser et al., (2008) dans un aquifère peu profond contaminé par des hydrocarbures. Un puits de surveillance spécial à très haute résolution spatiale (jusqu'à 2,5 cm) a été installé dans le but d'évaluer les gradients biogéochimiques du site, incluant ceux de petite échelle, et a révélé des gradients de réactifs d'échelle centimétriques qui ne pouvaient pas être observés par l'échantillonnage par des puits classiques (de résolution de 0.5-1 m). Deux études menée sur le même site de caractérisation spatiale de la distribution des micro-organismes dans l'aquifère (Winderl et al., 2008) et de modélisation de transport réactif (Prommer et al., 2009) ont apporté des preuves d'une activité biologique de biodégradation accrue dans la zone de mélange entre le panache de contaminants organiques et les eaux souterraines environnantes riches en sulfate, le principal accepteur d'électrons sur le site. Ainsi, les réactions chimiques limitées par le mélange sont influencées par les gradients chimiques à toutes les échelles.

***c. Hypothèse : les réactions non-linéaires également influencées par le mélange***

Les gradients chimiques dans les milieux souterrains sont susceptibles d'influencer également les réactions qui ne sont pas limitées par le mélange (Hubert et al., 2020) puisque la plupart des cinétiques de réaction dépendent non-linéairement des concentrations (Bethke, 2007). Les réactions qui ne sont pas limitées par le mélange sont les réactions dont les réactifs sont déjà en présence dans le panache se mélangeant avec une eau de chimie différente.

Avant d'expliquer la provenance de la non-linéarité des cinétiques de réaction, il convient d'expliquer comment ces cinétiques sont déterminées. La cinétique d'une réaction géochimique est déterminée par son mécanisme qui se produit à l'échelle microscopique. Le mécanisme de la réaction est constitué par la succession d'*étapes élémentaires* pouvant faire intervenir des espèces intermédiaires. La cinétique permet d'en décrire quantitativement l'évolution temporelle. A l'échelle macroscopique, ne sont décrites que les entités stables présentes dans l'état initial et/ou final du système, et non le détail du mécanisme. Dans certains cas, la vitesse d'une réaction peut être proportionnelle à une constante appelée constante de vitesse, et proportionnelle aux concentrations de ses réactifs élevées à une puissance  $p$  qui constitue alors l'ordre partiel de la réaction vis-à-vis de la concentration concernée. La somme des ordres partiels constitue l'ordre total de la réaction. Cependant, il arrive qu'une réaction n'admette pas d'ordre si son mécanisme est complexe. En effet, chaque réaction élémentaire du mécanisme de la réaction admet un ordre partiel par rapport à une espèce chimique donnée égal à son

coefficient stoechiométrique. Mais le couplage de toutes les étapes élémentaires ne permet pas forcément d'exprimer une loi cinétique (macroscopique) avec un ordre de réaction.

La non-linéarité des cinétiques de réaction peut provenir des ordres partiels de la réaction dans le cas où la réaction présente un des ordres partiels différents de un. Elle peut aussi venir de la loi cinétique couplant l'interaction de l'ensemble des réactions intermédiaires du mécanisme dans le cas où la réaction ne présente pas d'ordre. Dans le cas où la réaction présente un ordre, les étapes de la réaction ne sont pas forcément connues donc la plupart des ordres de réaction sont déterminés empiriquement et peuvent aller de 0 à 5.

La non-linéarité des cinétiques de réaction peut les rendre sensibles aux processus de mélange. En effet, la non-linéarité des cinétiques de réaction en fonction des concentrations génèrent une plus grande efficacité des réactions pour certaines gammes de concentration. Or, les gradients chimiques dynamiques qui évoluent par processus de mélange affectent les concentrations chimiques en redistribuant les concentrations vers des concentrations plus faibles (Le Borgne et al., 2015; Heyman et al., 2020). Dans le cas où la réaction est plus efficace pour de faibles concentrations les processus de mélange pourraient avoir pour effet d'augmenter le taux de réaction total aussi appelé taux de réaction effectif. Au contraire, dans le cas où la réaction est plus efficace pour les concentrations élevées, les processus de mélange pourraient avoir pour effet de diminuer le taux de réaction effectif.

Donc les processus de mélange, parce qu'ils influent sur les concentrations pourraient avoir des conséquences majeures sur l'efficacité des réactions, y compris pour celles qui ne sont pas limitées par le mélange. Or, les gradients chimiques qui évoluent dans l'espace et dans le temps par les processus de mélange proviennent de la variabilité des processus hydrologiques. La représentation des processus hydrogéologiques contrôle donc la formation des gradients chimiques.

### 1.3 Les lacunes dans la conceptualisation du couplage des processus hydrogéologiques et des réactions chimiques

#### 1.3.1 Simplification des processus hydrogéologiques sur le plan spatial

Malgré que la variabilité hydrologique spatiale et temporelle crée des gradients chimiques susceptibles d'influer sur les réactions chimiques, elle est, en général, peu prise en compte dans les études qui couplent réactions chimiques et processus hydrologiques. Les modèles de transport réactif permettent un couplage entre réactivité et transport (Steeffel et al., 2015). Mais alors que des études récentes ont montré l'importance des écoulements profonds dans la dynamique des bassins-versants (Condon et al., 2020), les modèles de transport réactifs appliqués à la zone critique restreignent généralement les écoulements par une limite imperméable peu profonde (de l'ordre de quelques dizaines de mètres maximum, e.g. Maher and Chamberlain, 2014; Brantley et al., 2017; Anderson et al., 2019). Pourtant, même lorsque les écoulements profonds contribuent faiblement au débit total, ils peuvent représenter une part importante du flux de soluté (Calmels et al., 2007; Rad et al., 2007; Schopka and Derry, 2012; Rumsey et al., 2017). Par exemple, il a été estimé que, dans le fleuve Colorado, le flux de solutés provenant des écoulements profonds représentait 89% des éléments dissous alors que les

écoulements profonds participaient pour moins de 44% au débit total (Rumsey et al., 2017). Dans les études numériques des processus d'altération, en plus d'insérer une limite imperméable peu profonde, la topographie est généralement simplifiée sous la forme d'un versant de topographie convexe, ce qui ne permet pas de prendre en compte la complexité des chemins d'écoulements liée à l'hétérogénéité des gradients topographiques (Lebedeva and Brantley, 2013; Rempe and Dietrich, 2014; Brantley et al., 2017; Riebe et al., 2017; Anderson et al., 2019; Harman and Kim, 2019; Harman and Cosans, 2019; M.I. Lebedeva and Brantley, 2020). En effet, une topographie réaliste, selon le taux d'infiltration, génère des zones d'écoulements préférentiels du fait des gradients de charge hydraulique hétérogènes (Figure 5, Tóth, 1963; Goderniaux et al., 2013; Kolbe, 2016). Ainsi, une étude a montré que dans le cas d'une topographie complexe, un taux d'infiltration élevé, de 500 mm/an dans l'exemple (Figure 5, a), génère un niveau piézométrique élevé et proche de la topographie. Par conséquent, les gradients de charge hydraulique sont contrôlés par les variations topographiques locales, ce qui génère des chemins d'écoulement souterrains courts (Figure 5, a). Plus le taux d'infiltration diminue, plus le niveau de la nappe baisse. Ainsi, les chemins d'écoulements sont de plus en plus contrôlés par le gradient de charge hydraulique global, c'est-à-dire entre le point d'entrée de l'eau dans la nappe et l'exutoire. C'est particulièrement flagrant dans le cas présenté avec un taux d'infiltration de 20 mm/an pour lequel on voit se former des écoulements qui traversent tout le bassin versant de leur point d'entrée à l'exutoire (Figure 5, d). Ainsi, sur le plan spatial, la profondeur de l'aquifère est généralement sous-estimée et les hétérogénéités topographiques négligées. Pourtant, elles peuvent influencer sur la contribution des flux souterrains profonds, et ainsi générer des gradients chimiques et influencer sur la réactivité et les flux de solutés.

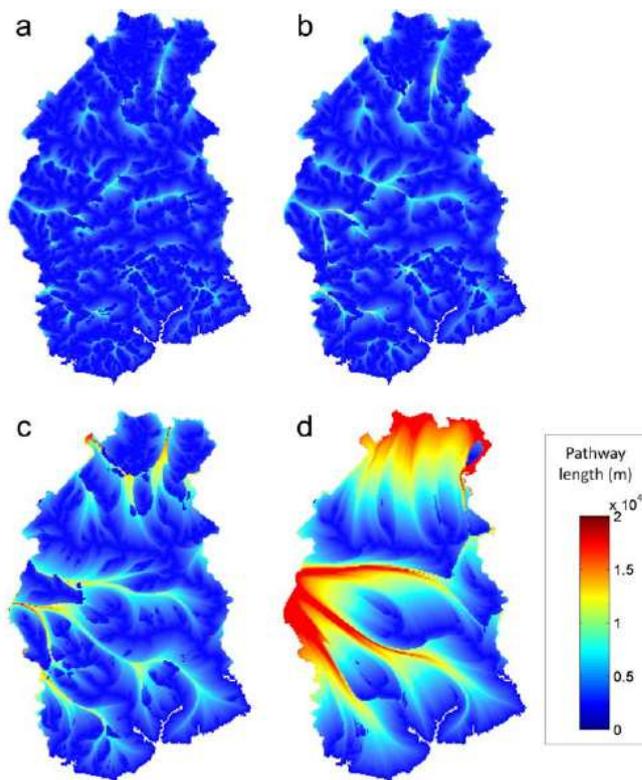


Figure 5 : Distribution des longueurs des chemins d'écoulement dans le cas d'une topographie réaliste pour différents taux de recharge. (a) R = 500 mm/yr, (b) R = 300 mm/yr, (c) R = 100 mm/yr, and (d) R = 20 mm/yr (Goderniaux et al., 2013).

### 1.3.2 Aspect temporel : Convergence des études hydrogéologiques et géochimiques

Sur le plan de la variabilité temporelle, une convergence des études des hydrologues et des géochimistes en vue de comprendre le couplage entre les réactions chimiques et les processus hydrologiques est observée.

La communauté des hydrologues est parvenue à une description analytique détaillée des processus de mélange en représentant les panaches de soluté comme des ensembles de structures lamellaires comme (Meunier and Villermaux, 2010; Le Borgne et al., 2013; Le Borgne et al., 2015). Si ce concept a été utilisé pour modéliser des réactions limitées par le mélange (Dentz et al., 2011b; Anna et al., 2014; Bandopadhyay et al., 2017; Rolle and Le Borgne, 2019), son couplage avec d'autres types de réactions, comme les réactions solide-fluide, reste un défi de taille. La principale difficulté pour cela est de résoudre d'abord analytiquement le couplage de la diffusion transversale de la lamelle de soluté avec des lois cinétiques non-linéaires (Hubert et al., 2020).

D'un autre côté, la variabilité temporelle des processus hydrologiques est prise en compte par la communauté des géochimistes à l'aide des modèles numériques de transport réactif (Jung and Navarre-Sitchler, 2018a, 2018b; Ladouche et al., 2001; Marina I Lebedeva and Brantley, 2020). Par exemple, il a été montré que les hétérogénéités hydrologiques liées à un champ de perméabilité hétérogène génèrent une distribution spatiale hétérogène des taux de réactions qui résultent en des cinétiques effectives totales différentes de celles mesurées dans un milieu homogène que ce soit pour la dissolution de l'anorthite ou pour la réduction de l'azote dans le temps (Navarre-Sitchler et al., 2009). Cependant, dans certains cas de modélisation, la discrétisation spatiale de la grille nécessaire pour résoudre tous les gradients géochimiques et ainsi prendre en compte leur effet sur la réactivité est trop petite et serait trop coûteuse en puissance de calcul (Clark et al., 2015; Li et al., 2017). Donc, développer des lois analytiques du couplage de la réactivité et des processus de transport hydrologiques correspond à un point de jonction entre les deux communautés. Cela peut aider à mieux comprendre la manière dont se fait ce couplage, à évaluer les paramètres pertinents, et à formuler des lois de mise à l'échelle.

Les approches de temps de résidence sont d'autres approches utilisées par les deux communautés pour étudier les liens entre variabilité hydrogéologique et variabilité chimique sur le plan temporel. Cependant, le mélange entre les différents chemins d'écoulement est négligé alors qu'il pourrait influencer sur les cinétiques effectives de réaction.

Étant donné que les gradients chimiques sont transformés par couplages complexes de différents processus qui sont les objets d'étude de différentes disciplines dans la zone critique (Figure 6), il est nécessaire de les aborder par une approche pluridisciplinaire. Cette approche s'insère ainsi dans la dynamique de la dernière décennie en faveur d'approches holistiques pour comprendre l'environnement dans sa globalité (Li et al., 2017; Riebe et al., 2017).

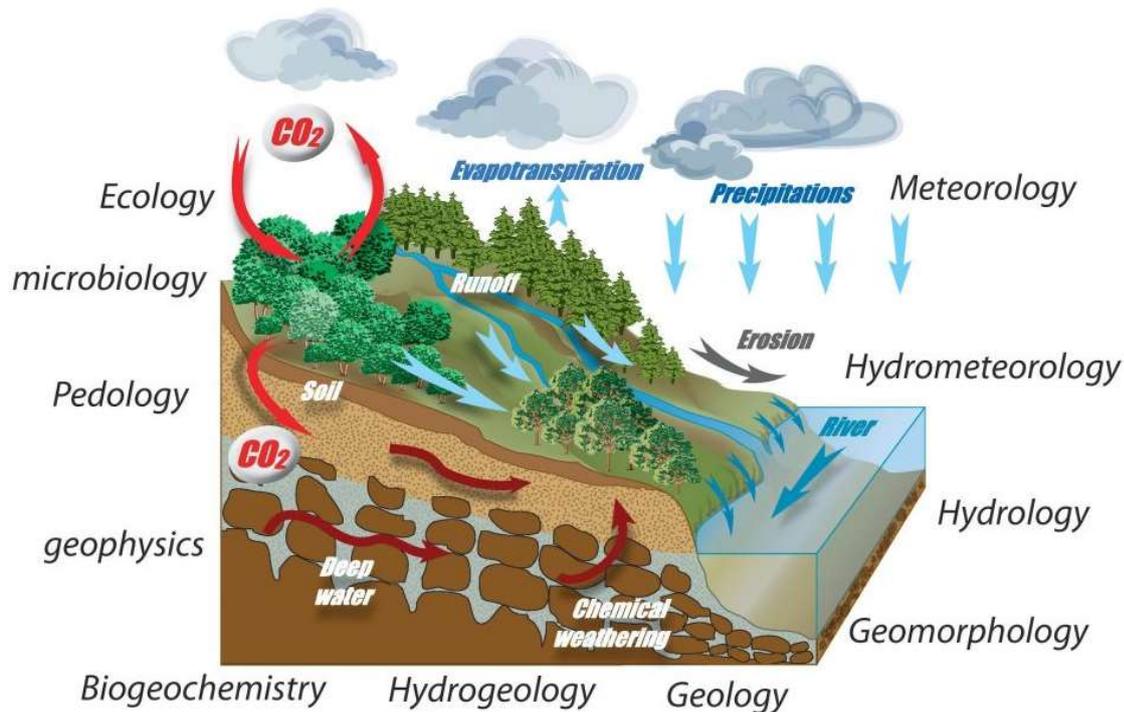


Figure 6: Schéma de la Zone Critique (<http://www.ozcar-ri.org/>) ; sa localisation, ses processus et les différentes disciplines impliquées ; on pourrait rajouter de nombreux éléments en fonction du contexte géographique et de l'échelle étudiée.

## 1.4 L'étude des gradients chimiques : Nécessité d'une approche pluridisciplinaire

### 1.4.1 Une approche pluridisciplinaire de mesures sur le terrain

Une approche pluridisciplinaire est d'abord nécessaire sur le terrain afin d'aborder les gradients chimiques par une approche holistique à partir des mesures de différentes disciplines. La première discipline dont les mesures sont les plus directement à-même de caractériser les gradients chimiques est la géochimie. Les campagnes d'échantillonnage de l'eau sont à même de mettre en évidence le gradient chimique lui-même, et d'aider à comprendre sa réactivité (Shand et al., 2007; Peters and Aulenbach, 2009). La mesure de la chimie de l'eau a un point donné intègre un ensemble des processus tout au long du parcours de l'eau. Les études géophysique et géologique sont très complémentaires de l'échantillonnage de l'eau car elles offrent une vision spatialisée des structures géologiques en plan et du sous-sol (Woolnough, 1930; Shaw, 1997; Kaya et al., 2007; McClymont et al., 2011; Hasan et al., 2019). L'hydrologie et l'hydrogéologie mettent en valeur les chemins et l'intensité des flux souterrains et de surface, ainsi que les zones de résurgence, et les interactions nappe-rivière. Ils donnent ainsi également des informations sur l'origine et sur la dynamique des gradients chimiques (Schopka and Derry, 2012; Kolbe, 2016). La géomorphologie met en évidence les phénomènes d'érosion et d'évolution du paysage en cours et leur vitesse (Anderson and Anderson, 2010). Seuls quelques exemples de disciplines dont les mesures de terrain peuvent aider à comprendre l'origine, la dynamique et les conséquences des gradients chimiques sont cités. Cette liste n'est pas exhaustive car bien d'autres mesures issues de différentes disciplines peuvent participer à l'étude des gradients chimiques telles que la biologie (Brantley and Lebedeva, 2011a; Li et al.,

2017), et la climatologie (White and Blum, 1995; Gislason et al., 2009; Anderson et al., 2012). Ainsi, une approche pluridisciplinaire du terrain est d'abord nécessaire pour comprendre cet objet car sans elle, les arguments pour décrire le gradient chimique seront partiels et potentiellement partiels puisque basés sur la conceptualisation d'une seule discipline de cet objet de terrain. Or, étant générés par le couplage de plusieurs processus, les gradients chimiques ne peuvent pas être réduits à la conceptualisation d'une seule discipline (Li et al., 2017).

#### 1.4.2 Approches multidisciplinaires de modélisation

##### *a. Des approches de modélisation propres à chaque discipline*

Chaque discipline a des approches de modélisation propres, bien adaptées pour répondre aux problèmes spécifiques de la discipline. En effet, un modèle est une version simplifiée de la réalité qui est construit pour répondre à un problème spécifique. S'il est bien construit, il n'est ni simplifié au point de donner des résultats irréalistes, ni détaillé au point que les détails compliquent l'interprétation (De Marsily, 1986). Par exemple, les objectifs en géochimie peuvent être de définir l'état chimique d'un système, la distribution de la masse entre les différentes espèces, la manière dont les différentes phases réagissent entre elles (Bethke, 2007). Les modèles sont donc généralement homogènes en matière de répartition de concentrations. La complexité de ces modèles réside dans le couplage des interactions entre un grand nombre d'espèces, résultant dans le couplage d'un nombre important d'équations simples. Pour résoudre le couplage de toutes ces équations, les méthodes numériques sont favorisées (Steefel and Maher, 2009). De plus, les diagrammes permettant de situer l'état du système par rapport à plusieurs autres systèmes de référence sont des représentations généralement bien adaptées (e.g. Gaillardet et al., 1999; Clergue et al., 2015). En hydrogéologie, au contraire, l'objectif est généralement porté sur l'estimation d'une ou plusieurs grandeurs d'intérêt (ex : une hauteur d'eau, un temps de résidence). La modélisation est basée sur une description des géométries du milieu solide souterrain, et des propriétés de ce milieu, en vue d'un calcul de la répartition spatiale et de l'évolution temporelle des chemins d'écoulements, des débits, des zones d'interaction avec la surface pour estimer les grandeurs d'intérêt (De Marsily, 1986). Les résultats attendus sont généralement dépendants de la répartition spatiale des processus hydrogéologiques. Donc les modèles sont généralement 2D ou 3D (e.g. Wang et al., 2017; Fan, 2019). Cependant, un intérêt est porté à la simplification de ces systèmes par des systèmes équivalents 1D (Dupuit, 1848; Boussinesq, 1904; Kirchner, 2009; Marçais et al., 2017; Guérin et al., 2019). Etant donné que ces modèles contiennent en générale une équation complexe à résoudre (ex : équation d'advection-diffusion, Darcy), des approches numériques et analytiques – souvent basées sur des approximations – sont courantes (e.g. Dupuit, 1848; Boussinesq, 1904; Brutsaert and Nieber, 1977; Troch et al., 1993, 2002). Ainsi, chaque discipline a développé une gamme de conceptualisation, de méthodes et de modes de représentations pour répondre à ses problématiques spécifiques en considérant les caractéristiques de la réalité nécessaires à leur résolution et en négligeant les autres aspects.

### ***b. Les approches de couplage multidisciplinaire***

Il existe déjà de nombreuses approches de couplage des processus hydrogéologiques et des réactions chimiques numériques et analytiques. Le transport réactif est une approche numérique qui se développe depuis longtemps. Il consiste en une combinaison d'analyse de réactions avec de la modélisation de transport dans le but de décrire le mouvement des espèces chimiques lors de la circulation des écoulements d'eau. Ainsi, cette approche présente en général un système de réactions très complet permettant d'intégrer des espèces de différentes phases réagissant selon des lois qui peuvent être définies facilement par l'utilisateur, et un système de transport présentant moins de choix de type de modélisation (Donado et al., 2009; Steefel et al., 2015). La conceptualisation du transport réactif continue d'évoluer par un système de transport de plus en plus précis, comme par exemple via le couplage du modèle de transport réactif CrunchFlow avec le modèle hydrologique ParFlow (Beisman et al., 2015). En parallèle des paramètres, de plus en plus de disciplines sont intégrés (pédologie, climat, etc.) (Gérard et al., 2017; Nowack et al., 2006). D'autres approches de couplage numérique ou analytique – pouvant être ou non en lien avec le développement des modèles de transport réactif – prennent en compte les processus d'une discipline de manière relativement complexe, et les couplent aux processus d'une ou de plusieurs autres disciplines en les simplifiant (Eckert et al., 2012; Li et al., 2014; Riebe et al., 2017). Ainsi, les théories des temps de résidence négligent les processus de mélange lors des écoulements souterrains, mais intègrent un système de réaction pouvant être complexe. Au contraire, les théories du mélange peuvent parfois intégrer des réactions simplifiées (ex :  $A+B \rightarrow C$ ) (Hochstetler and Kitanidis, 2013; Ginn, 2018). Ainsi, globalement tous ces exemples couplent les outils propres à chaque discipline, et on voit notamment dans le transport réactif, émerger progressivement des modèles interdisciplinaires de la zone critique suffisamment élagués dans les paramètres de chaque discipline pour présenter des temps de calculs acceptables et suffisamment précis pour présenter des résultats réalistes. Le couplage de différents processus impliquant des disciplines différentes est un procédé complexe dès lors qu'on cherche à intégrer plus de deux disciplines, ce qui explique que la plupart des modèles issus de cette approche soient en cours de développement.

## **1.5 Vision conceptuelle de la thèse**

La présente thèse s'insère dans cette dynamique pluridisciplinaire à travers l'étude de l'effet des gradients chimiques générés par la variabilité hydrologique sur les réactions chimiques. Deux approches différentes sont employées. La vision conceptuelle de la thèse consiste à considérer d'une part, que la recharge et la topographie influencent les chemins d'écoulements hydrogéologiques, ce qui influence à son tour la réactivité entre la roche et le fluide. Ainsi, le front d'altération géochimique qui désigne la roche en cours d'altération est également influencé par ces interactions. D'autre part, la vision conceptuelle de la thèse intègre que les processus de mélange entre les différents chemins d'écoulement sont susceptibles de générer des cinétiques effectives de réactions chimiques variables dans le temps. Ainsi ces différents processus participent à la formation de gradients géochimiques qui peuvent influencer les réactions chimiques (Figure 7).

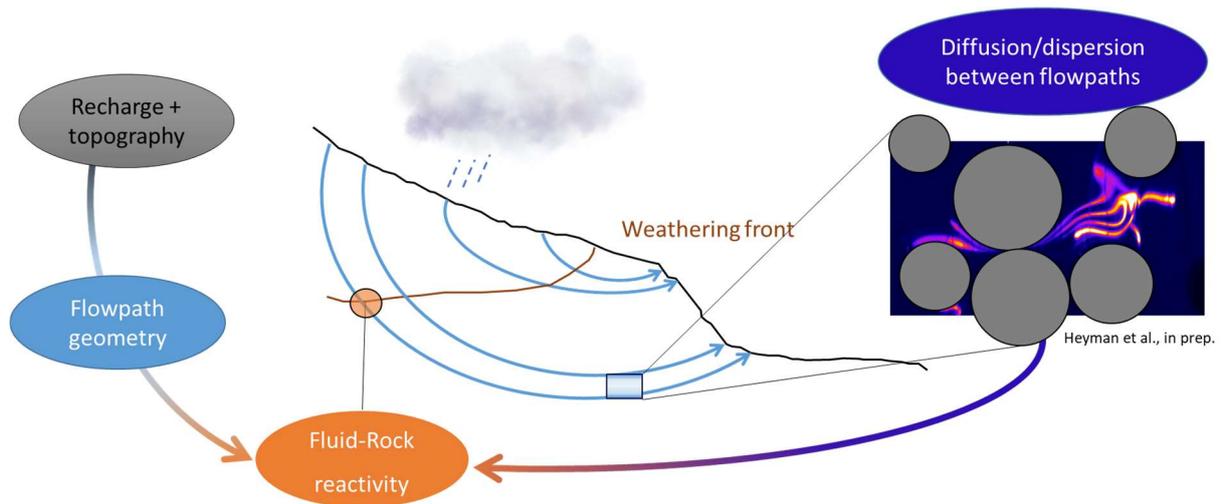


Figure 7 : Schéma conceptuel de la thèse. La recharge, qui participe au cycle hydrologique, et la topographie, influencent les chemins d'écoulements hydrogéologiques, ce qui génère des gradients chimiques et influence la réactivité entre la roche et le fluide. Le front d'altération géochimique qui désigne la roche en cours d'altération est donc également influencé par ce phénomène. Les processus de mélange entre les différents chemins d'écoulement génèrent également des gradients chimiques qui influencent les cinétiques effectives de réactions chimiques. La thèse aborde la thématique des gradients chimiques d'abord sous l'axe de l'influence de la recharge et de la topographie sur l'altération chimique, et d'autre part sous l'axe de l'influence de l'évolution temporelle d'un gradient chimique par diffusion/dispersion sur les réactions chimiques.

Ainsi, nous étudions l'origine, la dynamique et les conséquences des gradients chimiques sous deux axes. Nous nous intéressons d'une part à la manière dont la variabilité spatiale des chemins hydrogéologiques liés à des gradients topographiques influe sur les flux de soluté. D'autre part, nous étudions analytiquement comment l'évolution temporelle d'un gradient chimique par diffusion et réaction influe sur la cinétique effective d'une réaction présentant une loi cinétique non linéaire.

Dans cette étude, nous abordons les gradients géochimiques par des approches pluridisciplinaires de mesures sur le terrain et de modélisation. Sous le premier axe, des données de terrain de géochimie, de géophysique, et d'hydrologie sont confrontées à un modèle hydrogéologique couplé à un modèle de chimie simple afin de comprendre l'origine d'un gradient chimique dans un cours d'eau. Sous le deuxième axe, nous participons à l'amélioration de la modélisation du transport réactif en extrayant des solutions analytiques de la cinétique effective d'une réaction non-linéaire dans un système de transport diffusif.

Le premier axe de l'influence de la variabilité spatiale des chemins d'écoulements sur la réactivité est traité au cours des chapitres 2, 3 et 4. Le chapitre 2, plus court que les autres, est un chapitre préparatoire à cette problématique dans lequel les données initialement disponibles sont présentées. Une étude préliminaire de ces données permet de formuler deux hypothèses qui sont testées respectivement dans les chapitres 3 et 4. Le deuxième axe de l'influence de la variabilité temporelle des processus hydrologiques sur la réactivité est abordé dans le chapitre 5. Dans le chapitre 6 sont discutées les résultats de la thèse, les implications et les perspectives.

# Chapitre 2 : Mise en contexte

---

## 2.1 Introduction

La variabilité spatiale des processus hydrologiques joue un rôle majeur dans la formation de gradients chimiques. La topographie est à l'origine de variabilités spatiales hydrogéologiques. Là où la nappe phréatique croise la topographie, les gradients topographiques contrôlent les débits, ainsi que les chemins d'écoulement donc leur profondeur, leur longueur et leur point de résurgence. Or, le milieu souterrain est en cours d'évolution chimique. La circulation hydrogéologique entretient les réactions chimiques d'altération en apportant les solutés réactifs et en exportant les produits de réaction (Maher, 2011; Maher and Druhan, 2014). Ainsi, il est probable que la variabilité dans les chemins d'écoulement et les débits induite par la topographie se répercute sur la réactivité dans le milieu souterrain et génère une variabilité dans l'intensité de l'altération chimique souterraine, ainsi que dans l'érosion chimique observée le long des cours d'eau.

Dans les chapitres 2, 3 et 4, nous étudions l'effet de la topographie sur les écoulements hydrogéologiques, et comment cet effet influe sur la production et l'export de l'altération chimique. Les taux d'altération les plus élevés sur terre ont été observés dans les îles volcaniques car elles sont composées de roches réactives récentes, dans un climat aux cycles hydrologiques intenses (Louvat and Allègre, 1997; Dessert et al., 2003; Das et al., 2005; Pokrovsky et al., 2005, 2006; Rad et al., 2007; Dessert et al., 2009; Schopka et al., 2011; Moon et al., 2014; Taboada et al., 2016; Ide et al., 2018). Ainsi, elles se prêtent particulièrement bien aux études sur l'altération chimique. Le bassin versant de la ravine Quiock, situé sur l'île de Basse-Terre (Ouest de la Guadeloupe) présente une rupture topographique qui traverse tout le bassin versant perpendiculairement au cours d'eau. De plus, ce bassin versant présente une géologie, une végétation et une pluviométrie relativement homogènes (Clergue et al., 2015; Guérin, 2015; Samper et al., 2007). Ainsi, l'effet d'un fort gradient topographique sur les chemins d'écoulements, et donc sur la distribution de la réactivité et des flux d'érosion chimique dans le bassin versant peuvent être isolés.

Dans ce chapitre, les informations disponibles sur le site d'étude de la Ravine Quiock sont détaillées, ainsi que les données en strontium échantillonnées en 2016 qui ont mis en évidence la question de l'effet de la topographie sur les écoulements et de ses conséquences sur la réactivité chimique. Le chapitre se termine par une analyse des données disponibles afin d'évaluer quelle peut être l'origine du gradient chimique observé.

## 2.2 Le strontium, un traceur de sources

Le strontium (Sr) est un élément alcalino-terreux dont le numéro atomique est 38. Son rayon ionique, de 1,18 Å, est similaire à celui du calcium (Ca, 1,00 Å). Donc le Sr peut se substituer au Ca dans certains minéraux silicatés (feldspath plagioclase), dans les minéraux des évaporites à sulfates (gypse et anhydrite), dans les minéraux des carbonates (calcite, dolomite), et dans les apatites. Sa masse molaire de 87,62 g.mol<sup>-1</sup> correspond à la Moyenne des masses pondérées par l'abondance de ses quatre isotopes naturels (84, 86, 87, 88) dont les abondances relatives sont : 0,56 % de <sup>84</sup>Sr, 9,87 % de <sup>86</sup>Sr, 7,04 % de <sup>87</sup>Sr et 82,53 % de <sup>88</sup>Sr. Une petite quantité de <sup>90</sup>Sr

est présente dans l'environnement moderne car il est produit par les réactions de fission nucléaire. Cet élément est radioactif et possède une demi-vie courte d'environ 30 ans. Les quatre isotopes naturels du Sr sont stables, cependant la fraction de  $^{87}\text{Sr}$  est variable car il résulte de la désintégration radioactive  $\beta^-$  de l'isotope du rubidium  $^{87}\text{Rb}$ . La demi-vie du rubidium est très longue ( $48,8 \cdot 10^9$  ans) et par conséquent sa constante de désintégration est faible ( $\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ an}^{-1}$ ). Si le rubidium et le Sr sont incorporés dans un minéral ou une roche lors de sa formation et que le système se ferme vis-à-vis de ces éléments, la quantité de  $^{87}\text{Sr}$  va augmenter avec le temps du fait de la décroissance radioactive de  $^{87}\text{Rb}$ . En revanche, les quantités de  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  et  $^{88}\text{Sr}$  restent constantes.

Concernant le cycle du Sr, cet élément, contenu dans les roches, est libéré par l'altération. Le Sr étant un élément nutritif, il est absorbé et recyclé par la végétation. Il transite ensuite principalement par les rivières jusqu'à l'océan qui est le plus gros réservoir de Sr dissous. Le Sr de l'océan précipite ensuite dans les carbonates marins qui constituent le puits principal de Sr marin. Une faible quantité de Sr de l'océan est aussi transférée directement vers l'atmosphère et pourra ensuite être restituée aux continents via les précipitations.

Le rapport isotopique du strontium  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est un traceur utile pour distinguer les sources de Sr car il n'est pas significativement affecté ou fractionné par des processus naturels tels que la séparation de phases, la spéciation chimique, l'évaporation ou les processus biologiques (Bullen et al., 1996; Bullen and Kendall, 1998; Rachold et al., 1997). Ainsi, chaque compartiment de la zone critique sont marqués par une signature des ratios isotopiques du Sr spécifique. La croûte continentale présente un rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  moyen de 0,716 (Goldstein and Jacobsen, 1988, Tableau 1). Les basaltes des îles océaniques se répartissent dans une gamme étroite entre 0,702 et 0,707 avec une moyenne de 0,704 (Faure, 1986, Tableau 1). La signature isotopique des rivières se répartit dans une très large gamme variant entre 0,704 et 0,922 avec une moyenne de 0,712 (Tableau 1; Brass, 1976; Wadleigh et al., 1985; Goldstein and Jacobsen, 1988; Palmer and Edmond, 1989; Krishnaswami et al., 1992). Les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des eaux de rivières dépendent essentiellement de la roche altérée et de la contribution des apports atmosphériques et anthropiques. L'eau de mer actuelle a une valeur constante de 0,7092 (Dia et al., 1992, Tableau 1).

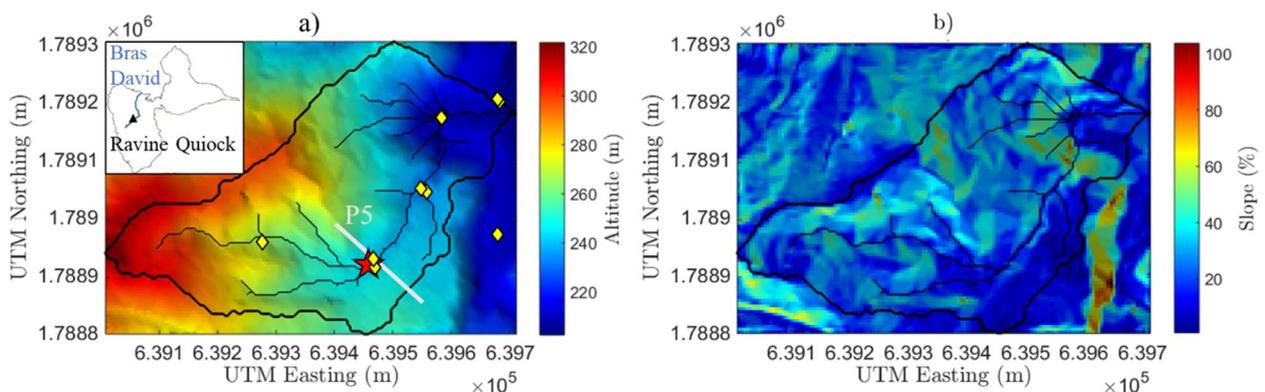
**Tableau 1: Tableau des signatures isotopiques en strontium dans les différents compartiments chimiques.**

Compartiment	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Source
Croûte continentale	0.716	Goldstein and Jacobsen, 1988
Basaltes des îles océaniques	0.704	Faure, 1986
Rivières	Très variable, de 0.704 à 0.922, moyenne de 0.712	Brass et al., 1976 ; Wadleigh et al., 1985 ; Goldstein et Jacobsen, 1987 ; Palmer et Edmond, 1992; Krishnaswami et al., 1992
Eau de mer	0.7092	Dia et al., 1992

Ainsi, le Sr est utilisé dans notre étude comme traceur de sources de l'eau souterraine tout au long des chapitres 2, 3 et 4.

## 2.3 Présentation du site d'étude et contexte

La parcelle de la ravine Quiock ( $16^{\circ}17'N$ ,  $61^{\circ}70'W$ ) est localisée sur l'île de Basse-Terre, dans l'archipel de Guadeloupe dans les Caraïbes, département d'outre-mer français, et se situe entre 205 et 320 m d'altitude (Figure 8, a). La ravine Quiock est une petite rivière tributaire de Bras-David (Figure 8, a). Elle draine un bassin versant de  $0.18 \text{ km}^2$  et est suivie dans le cadre de l'Observatoire de l'Eau et de l'Erosion aux Antilles (ObsErA) et appartient à l'infrastructure de recherche de la zone critique OZCAR. ObsErA est dédié à l'étude de l'altération et de l'érosion dans les Antilles. La pluviométrie annuelle moyenne est de 3500 mm/an d'après Météo France avec une variabilité intra-annuelle qui marque une différence entre la saison sèche et la saison humide (données OBSERA, <http://webobsera.ipgp.fr/>, Figure 9, a.).



**Figure 8 : Présentation du site d'étude. a) altitudes (m), avec la campagne d'échantillonnage (losanges jaunes) et le profil de sismique réflexion (ligne grise épaisse) de 2016 ainsi que l'emplacement de jaugeage du débit haute fréquence (étoile rouge). L'encadré en haut à gauche indique la localisation du site de la ravine Quiock sur l'île de Basse-Terre, Guadeloupe et l'endroit où ce tributaire se jette dans Bras-David ; b) pentes du site de la ravine Quiock. Dans les deux figures sont indiqués le contour du bassin versant (noir épais) et le tracé de la rivière (noir fin).**

### 2.3.1 Géologie

Le bassin de la ravine Quiock repose sur des coulées pyroclastiques andésitiques datées du Pléistocène (Boudon et al., 1988, Figure 9, b.). Sur ces dépôts se développent des sols ferrallitiques qui sont épais et souvent supérieurs à 15 m d'épaisseur d'après les études sismiques et forages effectués sur le site (Colmet-Daage and Bernard, 1979; Buss et al., 2010). L'âge des formations volcaniques voisines est de 1 Ma (Samper et al., 2007).

Le sol est homogène d'après des profils de résistivité électrique (Guérin, 2015) et des forages (Buss et al., 2010), composé de débris volcano-clastiques très fortement altérés et de quelques clastes andésitiques présentant des degrés d'altération divers (Buss et al., 2010; Sak et al., 2010; Ma et al., 2012; Clergue, 2015). La roche mère n'a jamais été atteinte par les forages qui n'ont pas dépassé 12,5 m de profondeur (Buss et al., 2010). La signature en isotopes du strontium était atmosphérique et saharienne tout le long de ces forages (Clergue, 2015). Donc il n'y avait aucun impact de la roche mère jusqu'aux profondeurs atteintes. La roche mère est atteinte par le profil sismique réalisé en 2016 (Figure 8, a) à 38 m de profondeur (détails dans l'article en préparation, Chapitre 4 :, 4.3).

Les proportions massiques des minéraux du sol sont de 70 wt% (pourcentage massique de la masse totale) des argiles. Les minéraux non-argileux sont majoritairement des oxy-hydroxydes de Fe(III), qui représentent 15-20 wt% (Clergue, 2015). Les cations solubles sont très peu présents. Les plus abondants sont l'Al et le Fe, ce qui est caractéristique d'une altération intense (pour plus d'information, (Clergue, 2015)).

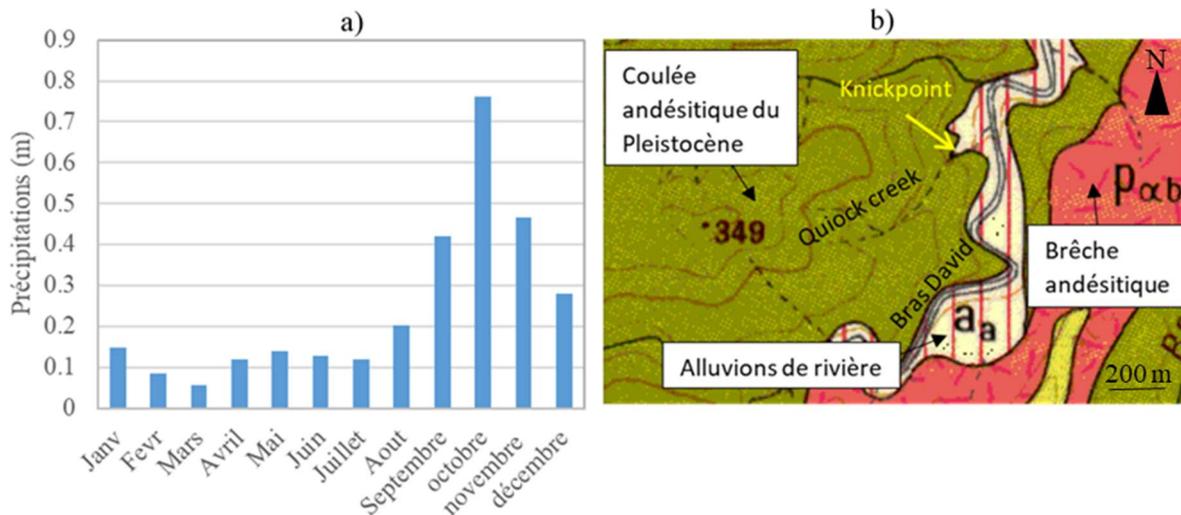


Figure 9 : a), Moyennes mensuelles des précipitations entre 2015 et 2017 ; b) Extrait de la carte géologique de Basse-Terre, Guadeloupe au 1/50000, 1966.

### 2.3.2 Géomorphologie

Le bassin versant de la ravine Quiock est marqué par une rupture topographique qui traverse le bassin versant à environ 200 m de son embouchure (Figure 8, a.) et génère un knickpoint, c'est-à-dire une rupture topographique localisée le long de la rivière (Figure 8). La pente moyenne du bassin versant est de 24 % (Figure 8, b.). Dans la rivière, la pente moyenne est de 10 % en amont du knickpoint, et de 2 % en aval, tandis que la pente dans le knickpoint est de 31 % (Figure 8, b.).

### 2.3.3 Hydrologie

#### a. Généralités

Les mesures permanentes des débits à la station de jaugeage située en amont du point de rupture (Figure 8, a) fournissent un débit annuel moyen de 2,8 L/s entre 2015 et 2020, avec un écart type de 0,8 L/s, le débit annuel maximum mesuré est de 3,9 L/s, et le minimum de 1,6 L/s. Le débit maximal mesuré à la station de jaugeage dans le cours d'eau est de 21 L/s car c'est la valeur maximale qui peut être mesurée par l'installation, Cette valeur est atteinte six fois dans la période de mesure. La valeur minimale qui a été mesurée est de 0,25 L/s (cela correspond également à la limite de détection de l'installation).

En moyenne, la nappe alimente la rivière de la ravine Quiock. Même à la fin de la saison sèche, la nappe ne se déconnecte pas de la rivière. Les mesures piézométriques dans une série de puits alignés perpendiculairement à la rivière de janvier à juin 2015 (Guérin, 2015, Figure 10), c'est-à-dire pendant une grande partie de la saison sèche, montrent que la pente de la nappe est

orientée vers la rivière, indiquant une alimentation de la rivière par la nappe (Guérin, 2015, Figure 10).

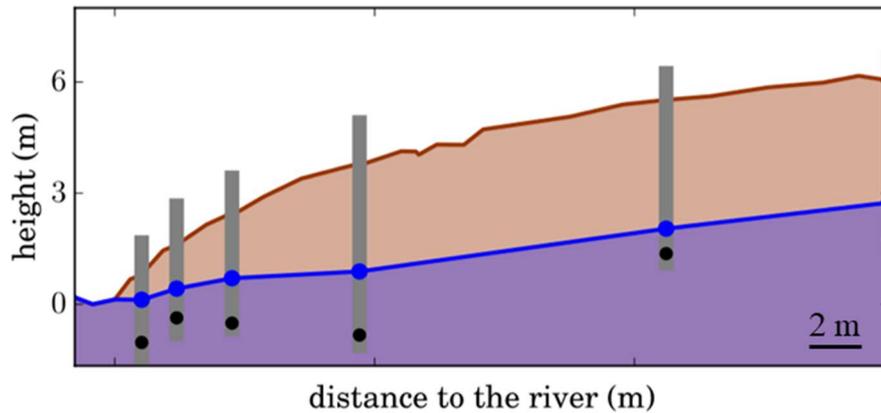


Figure 10: Niveau piézométrique moyen entre janvier et juin 2015. Les points bleus représentent le niveau d'eau mesuré dans les puits, et la zone bleutée correspond à la surface piézométrique à partir des points de mesure (Figure empruntée à la thèse de Guérin, 2015).

Aucune trace de ruissellement n'a été observée laissant penser que le sol est suffisamment perméable pour que le ruissellement soit faible. La nappe et la rivière sont fortement connectées au point qu'il est difficile de dire laquelle de la nappe ou de la rivière réagit en premier aux précipitations (Guérin et al., 2019). Les événements de pluie suffisamment importants résultent en une augmentation rapide à la fois du niveau d'eau dans les piézomètres et du débit dans la rivière. Les événements de pluie trop faible, ne déclenchent aucune réaction ni de la nappe, ni du ruisseau. Les temps de réaction de la nappe et de la rivière sont similaires, de l'ordre d'une douzaine de minutes (Guérin, 2015).

#### *b. Estimation de la porosité*

Dans une étude précédente (Guérin, 2015), une méthode d'estimation de la porosité en surface basée sur des mesures haute fréquence a été proposée. Les hypothèses étant premièrement que loin de la rivière, la nappe n'est pas impactée par la rivière, et deuxièmement, que les écoulements peuvent être représentés par un modèle de Boussinesq en 1D. Donc le niveau de la nappe augmente proportionnellement au volume reçu par la pluie. L'étude a mis en évidence une porosité de 2% basée sur les mesures du niveau pour 10 événements pluvieux. Les résultats présentent de fortes incertitudes à cause des hypothèses et du nombre d'événements pluvieux mesurés. Dans les argiles, on trouve une porosité généralement de l'ordre de 12 %.

Ensuite, la porosité peut être très hétérogène dans l'espace. Une approximation classique consiste à considérer qu'elle diminue avec la profondeur en raison à la fois de l'altération et du compactage des matériaux (L. F. Athy (2), 1930; Neuzil, 1986; Manning and Ingebritsen, 1999; Saar and Manga, 2004; Wang et al., 2009). Cependant, dans le bassin versant de la ravine Quiock, on ne sait pas si les processus d'altération entraîneraient une augmentation ou une diminution de la porosité efficace. La perte de masse dans la zone extérieure altérée d'un claste par rapport au noyau est d'environ 50 % sur la coulée de lave volcanique du ruisseau Quiock (Buss et al., 2010). Une perte de masse de 50 %, en cas d'altération iso-volumétrique, entraînerait une augmentation de la porosité. Cependant, la majorité des phases secondaires

formées sont des argiles donc à priori de très faible porosité efficace. Par conséquent, il est difficile de prédire si la porosité efficace augmenterait ou diminuerait avec la profondeur par l'altération, même si la porosité totale devrait augmenter.

### *c. Estimation de la perméabilité*

Le sol est considéré comme relativement perméable malgré 70 % d'argiles (Colmet-Daage et al., 1965; Guérin, 2015). A l'aide de plusieurs méthodes basées sur l'hypothèse de Dupuit-Forscheimer stipulant des écoulements 1D horizontaux, et du slug test, la conductivité hydraulique moyenne proche de la surface a été évaluée entre  $10^{-9}$  et  $10^{-7}$  m/s (Guérin, 2015). Puis, basée sur l'hypothèse d'écoulements 2D avec une profondeur de l'aquifère infiniment profond, la perméabilité a été estimée à  $10^{-6}$  m/s (Guérin, 2015). Cette dernière valeur a été retenue car elle est en adéquation avec les mesures de porosité et du taux d'infiltration de l'étude de Guérin, 2015. De plus, l'hypothèse de chemins d'écoulements profonds étant donné que les sols sont très épais en Guadeloupe, semble plus adaptée que celle des écoulements peu profonds 1D. Pour des argiles, la conductivité hydraulique semble élevée. Mais, d'après Colmet-Daage and Lagache, 1965, l'argile volcanique de Guadeloupe devrait être plus perméable que ce qui est observé habituellement.

#### **2.3.4 La signature chimique en strontium, campagne d'échantillonnage de 2016**

Dans un terrain monolithologique, tel que le bassin versant de ravine Quiock, un modèle de mélange à deux composantes peut être utilisé pour déterminer les contributions respectives de Sr dans une rivière provenant des apports atmosphériques et de l'altération du substratum rocheux (Miller et al., 1993). Dans le bassin de ravine Quiock, le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des précipitations est supposé égal au rapport isotopique de l'eau de mer, soit 0,7092. L'isotope  $^{86}\text{Sr}$  est non-radiogène et l'isotope  $^{87}\text{Sr}$  est produit par la désintégration du  $^{87}\text{Rb}$ , ainsi le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'une roche dépend du rapport Rb/Sr et de l'âge de la roche. Dans le cas du bassin versant de ravine Quiock, le ratio isotopique de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,7041 cohérent avec l'âge de la roche, est obtenue à partir du rapport isotopique du Sr mesuré dans des échantillons de roche provenant d'une carrière à Deshaies (au Nord du site) composée de roches volcaniques similaires à celles de la ravine Quiock.

Dans un système à deux pôles comme la ravine Quiock, le rapport isotopique du strontium est également un indicateur du temps d'exposition de l'eau aux minéraux qui relâchent le strontium par altération. La concentration en strontium dans la pluie est faible, de  $0.02 \mu\text{mol/L}$  (Clergue, 2015). Lorsque l'eau s'infiltré, elle s'enrichit en strontium par dissolution, donc la concentration en strontium augmente, et le ratio isotopique se rapproche de celui de la roche. La concentration de saturation chimique en Sr de l'eau par la dissolution des minéraux contenant du Sr est supposée égale à la concentration mesurée dans l'eau de la nappe ressurgissant dans la carrière de Deshaies de  $1.1 \mu\text{mol/L}$ .

Deux campagnes d'échantillonnage de l'eau le long de la rivière de la ravine Quiock ont été effectuées, en 2016 et en 2019. Celle de 2016 s'est déroulée avant la présente thèse. Les résultats des analyses chimiques sont détaillés dans un article en préparation (Chapitre 4 : 4.3). Ces campagnes d'échantillonnage ont permis de mettre en évidence un gradient géochimique localisé au niveau du knickpoint (Figure 11). Pour la plupart des éléments chimiques analysés,

l'amont du knickpoint est caractérisé par une signature chimique proche de celle de la pluie, et l'aval du knickpoint est caractérisé par une signature chimique entre celle de la pluie et celle la roche (Figure 11 et dans le Chapitre 4 : 4.3, Figure 2).

Par exemple, lors de la campagne de 2016, les mesures de concentration et du ratio isotopique du strontium mettent en valeur ce gradient géochimique. Les concentrations en strontium en amont sont de 6,54 ppb (Partie par milliard) en moyenne et passent à une valeur constante de 19,44 ppb en moyenne en aval du knickpoint. Ceci est le signe d'un enrichissement abrupt en Sr en aval du knickpoint. Les mesures du ratio isotopique du Sr montrent des résultats similaires avec un ratio isotopique de 0,7092 en amont du knickpoint qui correspond à la signature chimique de l'eau de mer, et d'environ 0,7055 en aval du knickpoint, c'est-à-dire entre le pôle roche et la pluie (Figure 11). Les incertitudes sur les ratios isotopiques du Sr sont de  $\pm 0.000025$ . Ce contraste indique un temps d'exposition aux minéraux porteurs de Sr très courts en amont du knickpoint, et un temps d'exposition beaucoup plus long en aval du knickpoint.

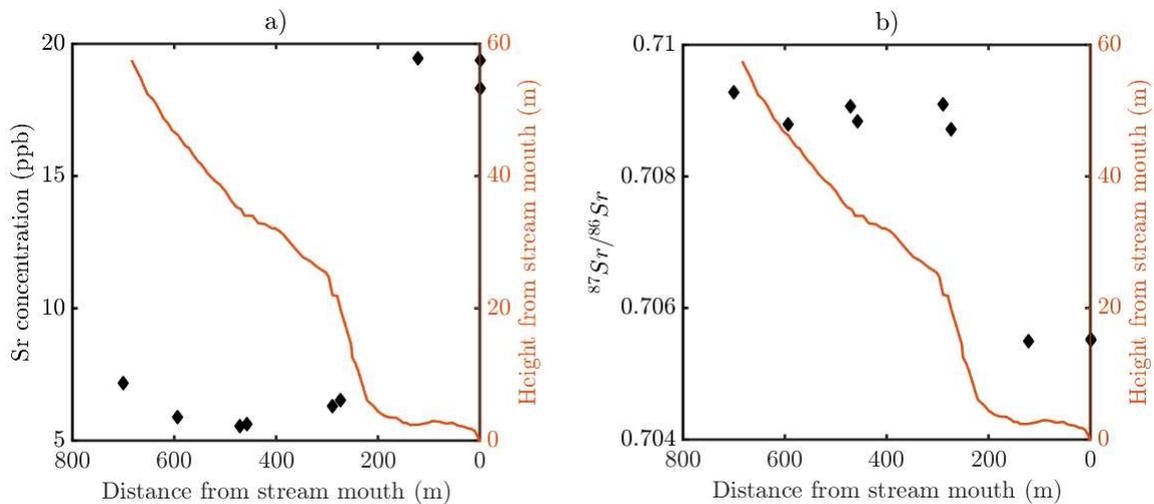


Figure 11: illustration du contraste géochimique. Ratios isotopiques du strontium mesurés le long de la rivière en 2016, avec la forme du profil topographique de la rivière de la ravine Quiock.

Le fait que ce gradient chimique soit observé dans la rivière au niveau du knickpoint laisse supposer que ce changement topographique brutal a un effet sur les processus hydrogéologiques et sur l'altération chimique.

## 2.4 Etude préliminaire des données de terrain de 2016

Une étude préliminaire des données de terrain des ratios isotopiques et des concentrations en strontium de 2016, ainsi que du débit moyen annuel mesuré à la station de jaugeage, permettent d'évaluer au premier ordre le bassin hydrogéologique de drainage du knickpoint. Cette information est essentielle pour formuler des hypothèses sur l'origine du gradient chimique. Cette étude permet également d'évaluer les données manquantes nécessaires pour réaliser une étude plus approfondie de la relation entre le knickpoint et le gradient chimique.

Les ratios isotopiques et les concentrations en strontium mesurés le long de la rivière présentent deux plateaux, un plateau avec une signature proche de celle de la pluie en amont du knickpoint, et un plateau avec une signature proche de celle de la roche en aval du knickpoint (Figure 11 et

Figure 12). La faible variabilité du ratio isotopique et de la concentration en amont et en aval du knickpoint et la brusque variation au passage du knickpoint indiquent qu'à l'emplacement du point de rupture, le nouveau signal est si fort qu'il domine ce qui arrive auparavant par la rivière. En effet, les données mesurées proviennent de l'intégration du signal tout le long de la rivière. Il y a deux explications extrêmes possibles, ainsi que toutes les configurations entre ces deux extrêmes. Le débit et/ou la concentration en Sr arrivant de la nappe phréatique est beaucoup plus élevé en aval du knickpoint par rapport à l'amont.

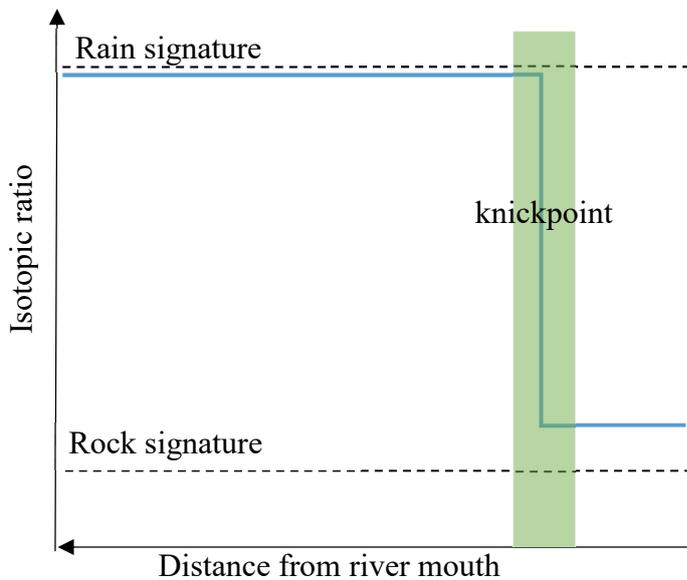


Figure 12: Vue schématique du rapport isotopique du strontium le long de la rivière dans la rivière de la ravine Quiock.

Une hypothèse concernant l'origine du gradient chimique observé entre l'amont et l'aval du knickpoint est que ce dernier a une influence sur le bassin de drainage hydrogéologique, c'est-à-dire basé sur les charges hydrauliques de la nappe, et qu'il permet de faire ressurgir des chemins d'écoulements régionaux. Il aurait donc un bassin hydrogéologique plus grand que le bassin de drainage hydrologique résultant des gradients topographiques.

Le bassin versant hydrologique est généralement utilisé comme approximation du bassin versant hydrogéologique. Les limites du bassin versant hydrologique sont définies par la ligne de crête topographique. Il sert d'approximation au bassin versant hydrogéologique qui, en toute rigueur est définie par la ligne de partage des eaux de la nappe phréatique, généralement différente de la crête topographique.

Une différence entre les bassins versant hydrogéologiques et hydrologiques permettrait d'expliquer un débit et des temps de résidence plus élevés en aval du knickpoint et pourrait expliquer des concentrations en strontium plus élevées. Le débit et la concentration en strontium de la nappe phréatique arrivant au niveau du knickpoint sont déduits au premier ordre à partir d'un bilan de masse, moyennant quelques hypothèses décrites par la suite, afin d'estimer le bassin de drainage hydrogéologique et donc de vérifier cette hypothèse.

### 2.4.1 Évaluation du rapport de débit en amont et à l'emplacement du knickpoint

Le débit dans la rivière juste en aval du knickpoint  $q_K^{riv}$  est égal à la somme du débit de la rivière en amont du knickpoint  $q_{amont}^{riv}$  et du débit provenant des eaux souterraines à l'emplacement du knickpoint  $q_K^{aq}$ ,

$$q_K^{riv} = q_{amont}^{riv} + q_K^{aq}. \quad (2.1)$$

Le bilan de masse est donc

$$m_K^{riv} = m_{amont}^{riv} + m_K^{aq} = c_{amont}^{riv} V_{amont} + c_K^{aq} V_K, \quad (2.2)$$

avec  $m$  la masse,  $c$  la concentration,  $V$  le volume avec  $V = q \times t$ ,  $t$  le temps, les indices  $K$  et  $amont$  correspondant respectivement à l'emplacement juste en aval du knickpoint et à l'amont du knickpoint, les exposants  $riv$  et  $aq$  correspondant respectivement au signal intégré en rivière, et au signal arrivant de la nappe phréatique. Les inconnues sont  $q_K^{riv}$ ,  $q_K^{aq}$  et  $c_K^{aq}$ . En remplaçant l'Eq. (2.1) dans l'Eq. (2.2), on obtient

$$c_K^{riv} (q_{amont}^{riv} + q_K^{aq}) = c_{amont}^{riv} q_{amont}^{riv} + c_K^{aq} q_K^{aq}. \quad (2.3)$$

Les inconnues restantes ne sont plus que  $q_K^{aq}$  et  $c_K^{aq}$ . L'Eq. (2.3) peut être exprimée comme

$$\frac{q_K^{aq}}{q_{amont}^{riv}} = \frac{c_{amont}^{riv} - c_K^{riv}}{c_K^{riv} - c_K^{aq}}. \quad (2.4)$$

On utilise les ratios isotopiques du strontium pour obtenir une équation supplémentaire en appliquant l'Eq. (2.2) à chaque isotope du strontium, puis en faisant le ratio. On obtient

$$R_K^{riv} = \frac{c_K^{87,riv}}{c_K^{86,riv}} = \frac{c_{amont}^{87,riv} q_{amont}^{riv} + c_K^{87,aq} q_K^{aq}}{c_{amont}^{86,riv} q_{amont}^{riv} + c_K^{86,aq} q_K^{aq}}. \quad (2.5)$$

Afin d'éliminer les variables des concentrations de chaque isotope, l'Eq. (2.5) est exprimée en fonction du ratio isotopique et de la concentration totale

$$R_i^j = \frac{c^{87}}{c^{86}}; c_i^j = c^{87} + c^{86}.$$

Avec  $R_i^j$  et  $c_i^j$  représentant respectivement le rapport isotopique des concentrations en  $^{87}\text{Sr}$  sur  $^{86}\text{Sr}$ , et la concentration en strontium total en supposant que les autres isotopes du strontium sont présents dans des quantités négligeables. L'indice  $i$  correspond à  $K$ , ou à  $amont$ , et l'exposant  $j$  correspond soit à  $riv$ , soit à  $aq$ . A partir de ces deux équations, on exprime les concentrations de chaque isotope en fonction du ratio isotopique et de la concentration totale

$$c_i^{86,j} = \frac{c_i^j}{R_i^j + 1}; c_i^{87,j} = \frac{R_i^j c_i^j}{R_i^j + 1}$$

En les injectant dans l'Eq. (2.5), on obtient

$$\frac{q_K^{aq}}{q_{amont}^{riv}} = \frac{c_{amont}^{riv}(R_K^{aq} + 1)(R_{amont}^{riv} - R_K^{aq})}{c_K^{aq}(R_{amont}^{riv} + 1)(R_K^{riv} - R_K^{aq})} \quad (2.6)$$

Il y a quatre inconnues  $c_K^{aq}$ ,  $R_K^{aq}$ ,  $q_{amont}^{riv}$  et  $q_K^{aq}$  et deux équations. Nous faisons l'hypothèse que le ratio isotopique du strontium venant de la nappe juste en aval du knickpoint est égal au ratio isotopique de la roche  $R_K^{aq} = R_{rock} = 0.70414$  basée sur l'observation que la concentration en strontium en aval du knickpoint est beaucoup plus élevée qu'en amont. Le débit en amont du knickpoint  $q_{amont}^{riv}$  est supposé égal au débit moyen annuel mesuré à la station de jaugeage  $q_{amont}^{riv} = 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ . Cela suppose que le débit n'évolue pas significativement entre la station de jaugeage et le knickpoint. Cette hypothèse semble cohérente avec le plateau observé dans les mesures de concentrations et de ratios isotopiques du Sr. Ainsi, il ne reste que deux inconnues pour deux équations. Le système peut donc être résolu en injectant l'Eq. (2.4) dans l'Eq. (2.6), nous obtenons

$$c_K^{aq} = \frac{c_K^{riv} c_{amont}^{riv} (R_K^{aq} + 1) (R_{amont}^{riv} - R_K^{aq})}{[(R_{amont}^{riv} + 1) (R_K^{riv} - R_K^{aq}) (c_{amont}^{riv} - c_K^{riv}) + c_{amont}^{riv} (R_K^{aq} + 1) (R_{amont}^{riv} - R_K^{aq})]} \quad (2.7)$$

Le résultat numérique est  $c_K^{aq} = 46,71 \text{ ppb}$  et  $q_K^{aq} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$  en considérant les valeurs moyennes de concentration et des ratios isotopiques en Sr mesurés en amont et en aval du knickpoint.

La concentration de la nappe obtenue juste en aval du knickpoint est inférieure à celle mesurée dans la carrière  $c_K^{aq} < c_{quarry}^{aq}$ . Ainsi, au knickpoint, la concentration moyenne arrivant de la nappe phréatique n'est pas à l'équilibre d'après ce calcul. Il n'est pas possible de savoir si la concentration mesurée à la carrière est à l'équilibre, nous supposons donc que  $c_{quarry}^{aq} \sim c_{eq}$  pour la suite des calculs.

Le débit obtenu en aval du knickpoint est égal à la moitié du débit en amont, ce qui donne  $q_K^{aq} \sim 0.5 q_{amont}^{riv}$ . Ainsi, basé sur les concentrations et ratios isotopiques mesurés en aval et en amont du knickpoint et sur le débit à la station de jaugeage, il serait nécessaire que les écoulements souterrains arrivant en aval du knickpoint contribuent au débit total d'un tiers. D'après le tracé de la rivière de ravine Quiock, la distance entre le knickpoint et l'exutoire constitue un tronçon d'un tiers de la rivière totale. Cela suggère que la contribution souterraine est constante le long de la rivière. C'est donc en défaveur de l'hypothèse selon laquelle le knickpoint présenterait une contribution plus importante par les écoulements souterrains.

#### 2.4.2 Comparaison du bassin hydrologique et du bassin hydrogéologique

Un autre argument en faveur ou en défaveur de l'hypothèse selon laquelle le knickpoint draine un bassin versant hydrogéologique plus grand que ce que prédit le bassin versant hydrologique est vérifié en comparant leurs aires respectives.

Le rapport des aires du bassin versant de l'amont et de l'aval du knickpoint renseigne sur la contribution au niveau du knickpoint. Nous comparons ce rapport pour les bassins versants hydrogéologiques et hydrologique afin d'évaluer l'influence du knickpoint sur l'aire de drainage. Les sources de ces informations sont indépendantes. Celui du bassin versant

hydrogéologique est obtenu à partir du rapport des débits que nous venons de calculer. Le rapport des aires des bassins versants hydrologiques sont extraites de l'étude de la topographie à l'aide de la boîte à outils de matlab TopoToolbox (Schwanghart and Scherler, 2014). On appelle  $S_K^{riv}$  le bassin versant hydrologique au point bas du knickpoint intégrant tout le bassin de drainage de la rivière en amont et  $S_K^{aq}$ , le bassin versant hydrologique au point bas du knickpoint provenant uniquement de la nappe à cet endroit.  $S_K^{aq}$  est donc égal à la surface de drainage de la rivière en aval du knickpoint moins la surface de drainage en amont du knickpoint  $S_K^{aq} = S_K^{riv} - S_{amont}^{riv}$  (Figure 13).

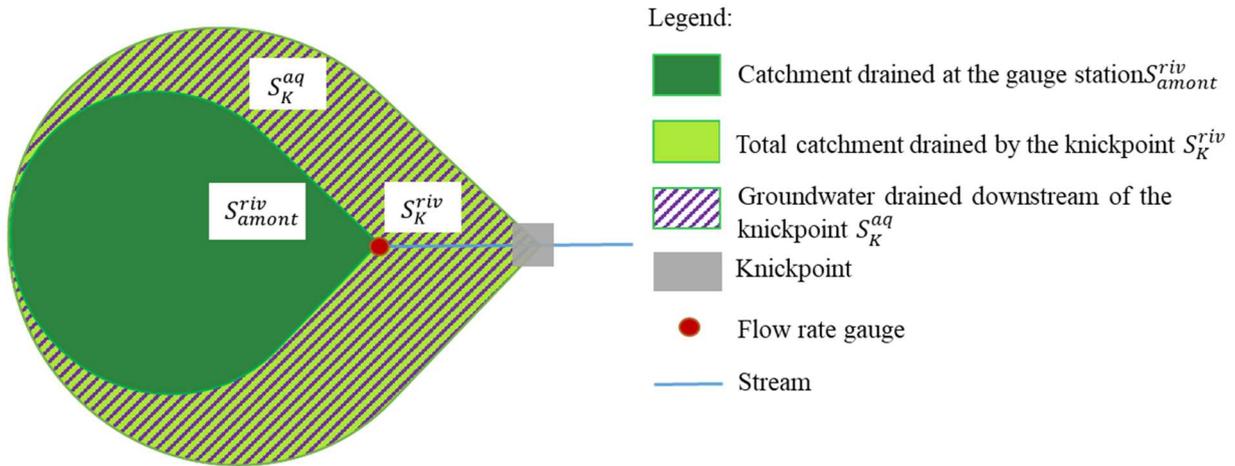


Figure 13 : Schéma des surfaces de drainage.

Nous obtenons,  $S_K^{riv} = 119200 \text{ m}^2$  et  $S_{amont}^{riv} = 81025 \text{ m}^2$ , donc  $\frac{S_K^{aq}}{S_K^{riv}} = \frac{S_K^{riv} - S_{amont}^{riv}}{S_K^{riv}} = 0.32$ .

D'après les estimations de débit précédentes,  $\frac{q_K^{aq}}{q_K^{riv}} = 0.32$ . Donc le bassin hydrogéologique et le bassin hydrologique sont égaux à l'emplacement du knickpoint, ce qui signifie que le knickpoint n'attire pas de chemins d'écoulements de l'extérieur du bassin versant hydrologique de manière significative. Cela signifie également qu'il y a un fort impact de la géomorphologie sur le bassin hydrogéologique, suggérant que le niveau de la nappe phréatique est relativement proche de la topographie. C'est en concordance avec une nappe très réactive (Guérin, 2015).

## 2.5 Discussion

De nombreuses hypothèses et simplifications ainsi que sur le choix des paramètres liées à la faible quantité de données de débit et du Sr disponibles induisent des incertitudes sur l'évaluation du ratio des bassins versant hydrogéologique en amont et en aval du knickpoint. Ainsi, le choix du débit moyen annuel comme indicateur du débit à l'aval du knickpoint et de l'usage des mesures de concentration et ratios isotopiques du Sr de la campagne de 2016 qui, elles, ne sont pas moyennées dans le temps conduit à des incertitudes liées à la variabilité temporelle du signal chimique et du débit. De plus, l'hypothèse est faite que les débits évoluent peu en amont et en aval du knickpoint. Cela amène des incertitudes sur le débit évalué à l'aval du knickpoint. L'hypothèse que la concentration et les ratios isotopiques du Sr arrivant de la nappe en aval du knickpoint soient à l'équilibre et égaux respectivement à la concentration mesurée dans une carrière au Nord du site (Deshaie), et au ratio isotopique dans la roche apporte

des incertitudes sur le concept de valeur à l'équilibre ainsi qu'à la présence d'une potentielle différence lithologique avec la carrière. Ces sources d'incertitude peuvent impacter le ratio des bassins versants amont et aval hydrogéologique évalué et donc la conclusion. Ceci souligne l'importance de compléter les données de 2016 par une nouvelle campagne de terrain incluant des mesures de débit le long de la rivière correspondant à des mesures de concentration et des isotopes du Sr également le long de la rivière.

A partir de l'analyse des données de la campagne de 2016 au premier ordre, l'hypothèse selon laquelle le gradient chimique proviendrait d'un effet du knickpoint sur la taille du bassin de drainage hydrogéologique permettant de faire ressurgir des flux régionaux ne semble pas vérifiée. Donc l'origine du gradient chimique doit provenir d'un contraste à l'intérieur du bassin versant. Il existe deux hypothèses possibles concernant l'origine de ce gradient chimique (Figure 14). La première hypothèse est qu'il s'agit d'un contraste de temps de résidence, et que l'eau commence à s'enrichir en strontium dès qu'elle pénètre dans le milieu souterrain (Figure 14, a.). Elle stipule qu'en amont du knickpoint, les chemins d'écoulements sont très courts en comparaison de l'aval du knickpoint de telle sorte que le ratio isotopique soit proche de celui de la pluie en amont du knickpoint et proche de celui de la roche en aval du knickpoint (Figure 14, a.). La deuxième hypothèse est de considérer que ce contraste est lié au profil d'altération avec une zone altérée déjà déplétée de la plupart des minéraux contenant du strontium surplombant une zone non-altérée riche en minéraux contenant du strontium (Figure 14, b.). Selon cette deuxième hypothèse, c'est seulement lorsque le chemin d'écoulement entre dans cette zone que l'eau commence à dissoudre du strontium. Les chemins d'écoulements en amont du knickpoint, seraient courts et peu profonds et n'atteindraient donc pas ou peu la zone non-altérée, alors qu'en aval du knickpoint, les chemins d'écoulements seraient passés par cette zone (Figure 14, b.).

Ces deux hypothèses peuvent être étudiées à travers une étude de terrain couplée à différentes approches de modélisation. Des données de débit le long de la rivière sont nécessaires pour vérifier si le contraste chimique est doublé d'un gradient de l'intensité du débit le long de la rivière. De nouveaux échantillonnages de l'eau le long de la rivière et d'autres rivières permettraient de confirmer la constance dans le temps du gradient chimique, d'évaluer la variabilité de son amplitude selon la période d'échantillonnage, et de vérifier le lien avec l'existence d'un knickpoint. Enfin, la deuxième hypothèse nécessite une imagerie de la structure du sous-sol en particulier du front d'altération par des approches géophysiques pour confronter les approches de modélisation à des observations réelles du terrain.

Dans la modélisation numérique, l'hypothèse faite couramment est que les écoulements majoritaires sont perpendiculaires à la rivière de telle sorte que les apports longitudinaux ou parallèles à la rivière sont négligeables (ex :. Lebedeva and Brantley, 2013; Anderson, 2015; Harman and Cosans, 2019; Lebedeva and Brantley, 2020). C'est justifié lorsque le bassin versant est beaucoup plus étendu horizontalement que verticalement (Jules et al., 2021). Cela permet de simplifier le bassin versant par des modèles 2D perpendiculaires à la rivière. Cependant, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer une variation longitudinale significative comme observé le long de la rivière de la ravine Quiock. Ce gradient chimique suggère un contrôle par des écoulements longitudinaux et longs plutôt que transverses et courts.

## 2.6 Conclusion

Une étude au premier ordre des données de concentration et des ratios isotopiques du Sr de la campagne de 2016 suggère que le knickpoint n'attire pas d'écoulements régionaux et que son bassin versant peut être approximé comme égal au bassin versant hydrologique. Il en résulte deux nouvelles hypothèses sur l'origine du gradient chimique mesuré le long de la rivière de la ravine Quiock. La première hypothèse est qu'il s'agit d'un contraste de temps de résidence entre l'amont et l'aval du knickpoint. La deuxième hypothèse est qu'il existe une compartimentation en profondeur l'un appauvri et l'autre riche en Sr. Ces deux hypothèses peuvent être testées par des modèles d'écoulement prédisant les temps de résidence, et en introduisant une limite entre les deux compartiments. Cependant, afin de contraindre ces modèles, il est nécessaire de compléter les données de terrain existantes par des données de débit, de concentrations en éléments chimiques et des ratios isotopiques du Sr le long de la rivière, et sur la limite entre les compartiments appauvris et riche en Sr.

L'objectif des deux prochains chapitres est de vérifier les hypothèses proposées ci-dessus. Méthodologiquement, ce travail se base sur une étude pluridisciplinaire de terrain et de modélisation. Les méthodes géophysiques de réflexion sismique et géochimique d'échantillonnage de l'eau sont combinées avec des modèles hydrogéologiques afin de comprendre la relation entre la réactivité et les chemins d'écoulements. Il est montré dans le chapitre 3 que l'hypothèse selon laquelle la chimie en rivière résulte de la distribution des temps de résidence ne suffit pas à expliquer les variations observées. Dans ce chapitre, des modèles hydrogéologiques analytiques et numériques en 2D et 3D sont utilisés pour tester la capacité de différentes topographies à générer un contraste de temps de résidence entre l'amont et l'aval du knickpoint. Le rapport isotopique du Sr attendu dans le cours d'eau est extrait à partir d'une relation liant la concentration d'un soluté au rapport du temps de résidence et du temps caractéristique de réaction (Maher, 2011). Nous étayons dans le chapitre 4 l'hypothèse selon laquelle la chimie dépend de la capacité des chemins d'écoulements à atteindre la zone réactive. Dans cette deuxième partie, le front d'altération est associé à un modèle hydrogéologique numérique 3D, ce qui permet d'extraire les rapports isotopiques du Sr dans le cours d'eau. L'importance d'une approche multidisciplinaire pour discriminer la position du front d'altération et l'effet de la topographie sur la variabilité spatiale de l'altération et de l'érosion chimique est discutée ensuite.

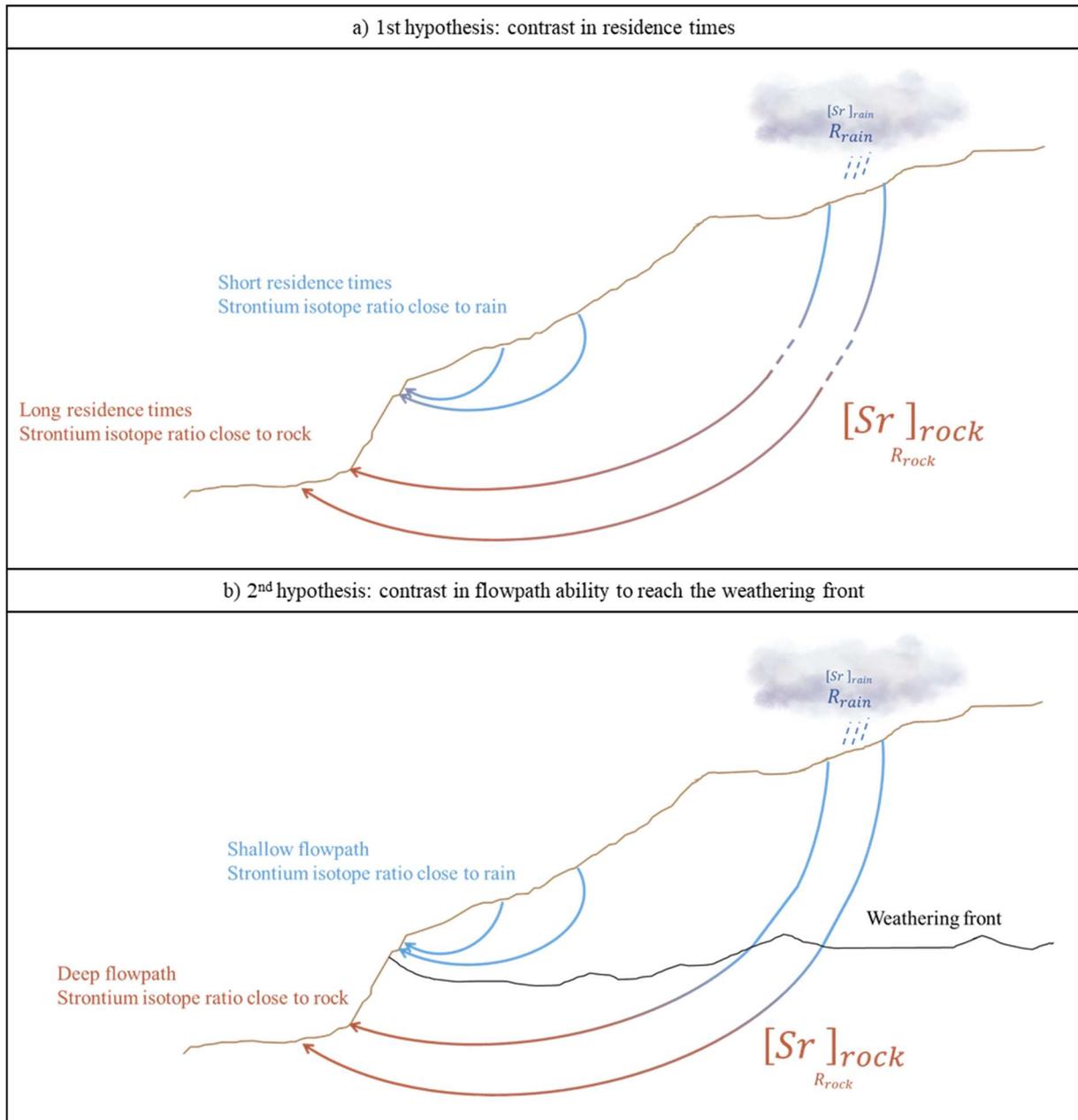


Figure 14 : Schéma des deux hypothèses concernant l'origine du gradient chimique. a) hypothèse selon laquelle le gradient chimique est lié à un contraste de temps de résidence. b) hypothèse selon laquelle le gradient chimique est lié à une compartimentation du milieu souterrain entre une zone altérée et une zone non-altérée. Dans la pluie, la concentration en strontium est faible (imagé par la petite police), et dans la roche, la concentration en strontium est élevée (imagé par la grande police). Lorsque l'eau s'infiltré et pénètre dans une zone contenant des minéraux avec du strontium, elle s'enrichit en strontium par dissolution, donc la concentration en strontium augmente, et le ratio isotopique se rapproche de celui de la roche.

# Chapitre 3 : Hypothèse d'un contraste des temps de résidence

---

## 3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, les concentrations et ratios isotopiques du Sr issus des analyses des échantillons de la campagne de mesures de 2016 montrent un gradient chimique entre l'amont et l'aval de knickpoint de la rivière de la ravine Quiock. Ce gradient chimique est caractérisé par une contribution géogénique plus importante en aval qu'en amont de la rupture topographique. Une analyse au premier ordre basée sur un bilan de masse montre que les bassins versants hydrologiques et hydrogéologiques sont proches, donc le knickpoint n'est probablement pas cause d'apports régionaux en provenance de l'extérieur du bassin versant hydrologique de manière significative. Ainsi, le contraste chimique le long de la rivière provient d'un processus dans le bassin versant hydrologique. Deux hypothèses sont avancées. Soit il s'agit d'un contraste de temps de résidence, soit il s'agit d'un contraste de composition chimique entre deux compartiments en profondeur.

Dans ce chapitre, la première hypothèse basée sur une approche des temps de résidence est étudiée à travers une étude de terrain et plusieurs modèles analytiques et semi-analytiques dans le but de déterminer l'origine du gradient chimique observé entre l'amont et l'aval du knickpoint. On fait l'hypothèse que l'eau s'enrichit en strontium dès son entrée dans le milieu souterrain et donc que le gradient est lié à un contraste de temps de résidence sous l'influence que la topographie exerce sur les chemins d'écoulements (Tóth, 1963b). L'hypothèse faite dans les différents modèles tout au long de ce chapitre que les gradients hydrauliques sont contrôlés par la topographie est justifiée par l'analyse au premier ordre du chapitre précédent. En effet, l'égalité trouvée entre les deux bassins versants, hydrologique et hydrogéologique, malgré des incertitudes importantes, suggère que la nappe phréatique est proche de la topographie. De plus, cette hypothèse semble raisonnable en Guadeloupe car le niveau de précipitation est élevé et entretient un haut niveau de nappe. Donc, les différents modèles de ce chapitre sont effectués sous l'hypothèse de Tóth, 1963 selon laquelle la nappe est parallèle à la topographie de telle sorte que les charges hydrauliques sont identiques à la topographie. L'étude de terrain est présentée en premier. Puis, une première approche de modélisation est conduite pour une topographie simplifiée sinusoïdale afin d'évaluer l'effet de la topographie sur les chemins d'écoulement et sur les temps de résidence dans un système simple en 2D. Dans un deuxième temps, un modèle en 2D avec la topographie de la rivière de la ravine Quiock permet d'évaluer la capacité des écoulements longitudinaux du bassin versant à générer le gradient chimique observé le long de la rivière. Le modèle hydrogéologique est ensuite étendu en 3D avec la topographie de la ravine Quiock afin de prendre en compte les apports longitudinaux latéraux liés au fait que la rupture topographique traverse tout le bassin versant.

## 3.2 Méthode

La principale innovation de ce travail est de coupler des analyses chimiques, des acquisitions de données sismiques et des modèles hydrogéologiques pour mieux comprendre la relation entre la topographie, les chemins d'écoulements et les processus d'altération dans le bassin

versant de la ravine Quiock, ainsi que leur relation avec le flux d'exportation dans le cours d'eau. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel couplage entre l'acquisition de données géochimiques, géophysiques de terrain et la modélisation hydrogéologique 3D est tenté à l'échelle d'un bassin versant.

### 3.2.1 Acquisition des données de terrain

La campagne de mesure de 2019 s'est déroulée en deux parties. La première partie a duré du 11 au 16 mai 2019, et la deuxième du 28 mai au 5 juin 2019. L'objectif commun aux deux missions était de mesurer les débits, les paramètres physico-chimiques, l'alcalinité, et d'échantillonner l'eau le long de la rivière. L'objectif spécifique de la première partie était focalisé sur la compréhension du fonctionnement hydrogéologique du site. La deuxième partie s'intégrait dans une mission multidisciplinaire organisée par Jérôme Gaillardet, géochimiste à l'IPGP et responsable du programme d'infrastructure de la zone critique française OZCAR, avec pour objectifs spécifiques différents de la première partie d'imager le front d'altération par des méthodes géophysiques, d'échantillonner d'autres rivières présentant des knickpoints pour mettre en relief la systématité des contrastes géochimiques dans ces rivières, de réaliser des observations relatives à l'écologie, et de permettre à une architecte-philosophe d'appréhender ce qu'est une campagne de terrain en géosciences. Pour cette deuxième partie, l'équipe était pluridisciplinaire et internationale.

#### a. Géochimie

Des échantillons d'eau ont été prélevés et la température, le pH et la conductivité ont été mesurés le long de la rivière de la ravine Quiock et de six autres cours d'eau (Figure 19, a.). Le choix des rivières à échantillonner était basé sur l'observation des variations brusques de topographie de la carte IGN. Dans le cas de la ravine Quiock, les deux parties de la mission ont permis d'échantillonner sous différentes conditions de débit entre mai et juin 2019. Les échantillons d'eau ont été filtrés sur place dans des filtres en acétate de cellulose de 0,2  $\mu\text{m}$ . Les principaux cations et anions ainsi que les concentrations de silice dissoute ont ensuite été mesurés par chromatographie ionique, et les cations et la silice dissoute ont également été analysés par MC-ICPMS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).

Dans les échantillons filtrés, les concentrations de strontium ont été mesurées par chromatographie ionique et les rapports isotopiques de Sr ont été analysés par MC-ICPMS après séparation chimique (Meynadier et al., 2006). Plus de détails se trouvent dans l'article en préparation, Chapitre 4 :, 4.3.

#### b. Géophysique

Quatre profils sismiques ont été mesurés le long de la rivière de ravine Quiock entre le 28 mai et le 5 juin 2019 (en plus du profil de 2016) dans le but d'imager la profondeur de la roche mère. Trois profils sismiques ont été acquis dans des directions transversales à la rivière de la ravine Quiock, dont deux en amont (P6 et P7, Figure 1, b de l'article en préparation, Chapitre 4 : 4.3) et un en aval (P9, Figure 1, b de l'article en prép., Chapitre 4 : 4.3) du knickpoint (Figure 15). Un quatrième profil (P8) a été enregistré dans une direction presque parallèle au cours d'eau à l'emplacement du point de rupture (Figure 1, b de l'article en prép.). La méthode d'acquisition est détaillée dans le Chapitre 4 : 4.3.



Figure 15 : Abattage du marteau pour générer l'onde sismique pour l'enregistrement du profil de sismique réflexion P9 en aval du knickpoint. Quatre profils sismiques ont été réalisés entre le 28 mai et le 5 juin 2019.

### c. *Hydrologie*

La mission du 11 au 16 mai 2019, était caractérisée par l'absence de précipitations et un temps relativement sec, alors que la mission du 28 mai au 5 juin 2019 était au contraire caractérisée par une période pluvieuse qui a commencé deux semaines avant, c'est-à-dire juste après la fin de la première mission. Il a ainsi été possible d'effectuer les mesures de débit le long du cours d'eau en basses eaux en trois points mi-mai et en hautes eaux en dix points en juin le long de la rivière. Les mesures de débit ont été effectuées par traçage au sel (Aastad and Sognen, 1928, 1954; Østrem, 1964).

Le niveau de nappe a été mesuré le 16 mai 2019 en amont de la jauge de débit permanente à l'aide d'une sonde piézométrique dans sept puits alignés perpendiculairement à la rivière dont le plus proche de la rivière est à 1 m, et le plus éloigné à 20 m environ de la rivière.

#### 3.2.2 Modèles

Plusieurs modèles ont été développés pour simuler les chemins d'écoulements de l'eau afin d'évaluer l'effet d'une rupture topographique sur les temps de résidence et en déduire les concentrations et les ratios isotopiques du strontium ressurgissant en aval de la rupture topographique. La concentration et le ratio isotopique du Sr sont évalués en utilisant la relation introduite dans Maher, 2011 qui exprime l'évolution de la concentration d'un soluté le long de chaque chemin d'écoulement en fonction du ratio des temps de résidence et caractéristique de la réaction. Les temps de résidence sont évalués de manières différentes selon les modèles. Dans un modèle préliminaire de versant sinusoïdal en 2D, les temps de résidence sont évalués analytiquement le long du versant. Dans les deux modèles numériques 2D et 3D présentant une topographie plus complexe que le modèle préliminaire, les temps de résidence sont évalués par traçage numérique des particules (Pollock, 1994).

Une originalité dans l'approche de modélisation réside dans la focalisation sur les écoulements longitudinaux par rapport à la rivière qui sont les seuls à pouvoir expliquer le gradient chimique observé le long de la rivière (discuté précédemment dans la section 2.5). Cela se manifeste sous plusieurs aspects. D'une part, les versants modélisés en 2D font la même longueur que la rivière et la même hauteur, longueurs et hauteurs considérées comme représentatives du bassin versant dans le sens longitudinal. D'autre part, on prend en compte la composante verticale autant en descente qu'en remontée des écoulements souterrains alors qu'ils ne sont généralement pas pris en compte dans l'approche classique 2D perpendiculaire à la rivière. En effet, dans le bassin versant de la ravine Quiock, le gradient chimique suggère que les écoulements longitudinaux sont significatifs. D'autre part, les mesures sismiques suggèrent que le sol est plus profond que le lit de la rivière, donc la rivière n'incise pas la roche mère. Ainsi, l'hypothèse des écoulements horizontaux (Dupuit, 1848; Boussinesq, 1904) faite dans le cadre de l'approche classique 2D perpendiculaire à la rivière n'est pas valide a priori (discuté dans l'article en préparation, section 4.3).

#### a. *Evaluation de la concentration et du ratio isotopique du Sr*

La relation introduite dans Maher, 2011 décrit l'évolution de la concentration d'un soluté par dissolution/précipitation en fonction du ratio du temps de résidence et du taux de réaction net le long d'un chemin d'écoulement. Elle est utilisée pour évaluer les concentrations et les ratios isotopiques du strontium attendus le long de la rivière :

$$c(x) = c_0 e^{-R_n T_f} + c_{eq} (1 - e^{-R_n T_f}) \quad (3.1)$$

Avec  $T_f$  le temps de résidence du chemin d'écoulement,  $c_0$ ,  $c_{eq}$ , respectivement les concentrations en strontium dissous dans l'eau souterraine initiale et à l'équilibre,  $R_n$  le taux de dissolution effectif (Maher, 2011). La concentration initiale de strontium dissous dans les eaux souterraines  $c_0$  est la concentration dissoute dans l'eau s'infiltrant dans les eaux souterraines, c'est-à-dire la concentration en strontium de la pluie.

L'équation (3.1) est appliquée aux isotopes du strontium  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}$  pour chaque chemin d'écoulement :

$$c_{d,87}(x) = c_{0,87} e^{-R_n T_f} + c_{eq,87} (1 - e^{-R_n T_f}) \quad (3.2)$$

$$c_{d,86}(x) = c_{0,86} e^{-R_n T_f} + c_{eq,86} (1 - e^{-R_n T_f}) \quad (3.3)$$

On définit  $c_{0,86} = c_0 / (1 + r_p)$ , la concentration initiale de l'isotope 86, avec  $r_p$  le rapport isotopique du strontium  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}$  dans la pluie. La concentration initiale de l'isotope du Sr 87 est définie comme  $c_{0,87} = r_p c_{0,86}$ . De la même manière la concentration à l'équilibre du  $^{86}\text{Sr}$  est définie comme  $c_{eq,86} = c_{eq} / (1 + r_r)$  avec  $r_r$  ratio isotopique du strontium  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}$  dans la roche, et celle du  $^{87}\text{Sr}$ , comme  $c_{eq,87} = r_r c_{eq,86}$ .

Le rapport isotopique du strontium dissous/précipité de chaque chemin d'écoulement dans les eaux souterraines est défini comme :

$$R = \frac{c_{d,87}}{c_{d,86}} \quad (3.4)$$

Les valeurs utilisées dans les différents modèles sont listées dans le Tableau 2. Le ratio isotopique du strontium de la pluie  $r_p$  est supposé égal au ratio isotopique de l'eau de mer soit 0.7092. Le ratio isotopique du strontium dans la roche  $r_r$  mesuré dans des échantillons de roches de la carrière de Deshaie en 2016, similaires à celles du bassin versant est égal à 0.7041. La concentration en strontium dans la pluie,  $c_p$ , est de 0.02  $\mu\text{mol/L}$ , et la concentration en strontium à l'équilibre,  $c_{eq}$ , est considérée comme égale à la concentration mesurée dans l'eau ressurgissant dans la carrière de Deshaies de 1.1  $\mu\text{mol/L}$ . Le taux de dissolution net entre la précipitation et la dissolution du strontium est calculé basé sur une relation entre le taux de dissolution relatif au dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et la composition en  $\text{SiO}_2$  de la roche établie pour de la poudre de verres naturels de composition allant du basalte à la rhyolite en passant par des roches andésites basaltiques pour un pH de 4 et un pH de 10,6 (Wolff-Boenisch et al., 2004). Le pH dans la ravine Quiock est entre 4.5 et 6.8. Donc on considère la relation établie pour  $\text{pH} = 4$ ,

$$\log(r_{\text{SiO}_2}) = -0.03[\text{SiO}_2(\text{wt}\%)] - 7.58 \quad (3.5)$$

avec  $r_{\text{SiO}_2}$  le taux de réaction relative à  $\text{SiO}_2$  ( $\text{mol/m}^2/\text{s}$ ). Le taux de dissolution du Sr est obtenu au premier ordre en considérant que la vitesse de dissolution de la roche relative à un élément est proportionnelle à sa composition en cet élément

$$R_n = r_{\text{SiO}_2} \times M_{\text{SiO}_2} \times \frac{m_{\text{Sr}}}{m_{\text{SiO}_2}} \times S \quad (3.6)$$

avec  $M_{\text{SiO}_2}$  la masse molaire de  $\text{SiO}_2$ ,  $m_{\text{Sr}}$  et  $m_{\text{SiO}_2}$ , respectivement les masses de Sr et de  $\text{SiO}_2$  par gramme de roche de  $2,51 \cdot 10^{-4} \text{ g}_{\text{Sr}}/\text{g}_{\text{Roche}}$  et  $0.558 \text{ g}_{\text{SiO}_2}/\text{g}_{\text{Roche}}$  issues de la composition du noyau non-altéré d'un claste prélevé à proximité du bassin versant de la ravine Quiock (Ma et al., 2012),  $S$ , la surface géométrique de la roche ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Roche}}$ ) issues des mesures sur poudre pour un basalte andésitique de  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  (Wolff-Boenisch et al., 2004). On obtient  $R_n = 1,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}_{\text{Sr}}}{\text{g}_{\text{Roche}} \cdot \text{an}}$ .

**Tableau 2 : paramètres des concentrations et ratios isotopiques du Sr**

Paramètres	Nom	Valeur	Source
$r_p$	ratio isotopique du Sr, pluie	0,7092	Ratio de l'eau de mer
$r_r$	ratio isotopique du Sr, roche	0,7041	Ratio de la roche de la carrière de Deshaies
$c_p$	concentration en Sr, pluie	0,02 $\mu\text{mol/L}$	(Clergue, 2015)
$c_{eq}$	concentration en Sr à l'équilibre	1.1 $\mu\text{mol/L}$	Mesuré dans la carrière
$R_n$	Net du taux de réaction de dissolution / précipitation	$10^{-5} \text{ g}_{\text{Sr}}/\text{g}_{\text{Roche}}/\text{an}$	Basé sur la composition d'un claste (Ma et al., 2012) et du taux de dissolution de $\text{SiO}_2$ (Wolff-Boenisch et al., 2004)

## b. Evaluation des temps de résidence

### Modèle préliminaire analytique 2D

Un modèle 2D de versant sinusoïdal est modélisé afin d'évaluer au premier ordre le lien entre la topographie, les chemins d'écoulements, les distributions des temps de résidence, et des rapports isotopiques (Figure 16). La distribution des chemins d'écoulement dans le sous-sol est résolue analytiquement en utilisant les hypothèses suivantes (Communication personnelle d'Aditya Bandopadhyay) : i) le sous-sol est complètement saturé, ii) la charge hydraulique suit la topographie (Tóth, 1963b), iii) la conductivité hydraulique est uniforme.

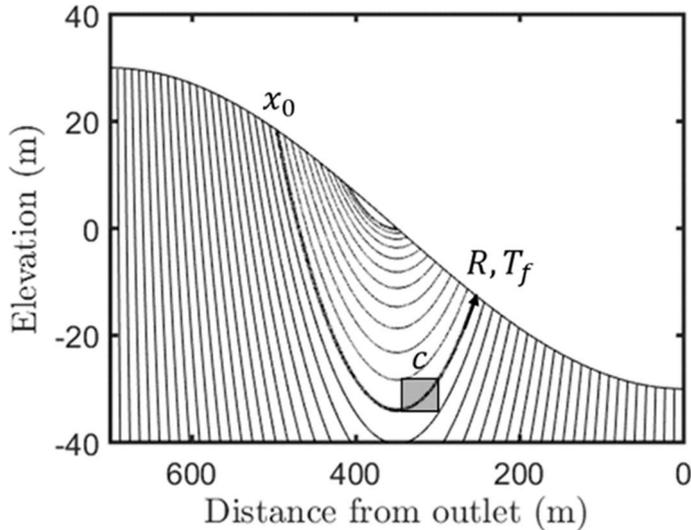


Figure 16 : Disposition du système. Les points d'injection des particules  $x_0$  sont situés au sommet de la crête, puis les points de sortie sont situés symétriquement de l'autre côté, plus près de l'embouchure du cours d'eau. L'objectif est d'obtenir le rapport isotopique et le temps de séjour ( $R, T_f$ ) au point de sortie. La concentration  $c$  (rectangle noir) évolue le long du chemin d'écoulement.

On considère un écoulement stationnaire dû à une hauteur de charge imposée,  $h(x) = \Delta h \sin(2\pi x/L)$  avec  $x$  la variable spatiale horizontale et  $y$  la variable spatiale verticale,  $\Delta h$ , la hauteur du versant,  $L$  la grandeur caractéristique du système égale à la longueur totale du versant divisée par deux. Nous commençons par décrire la solution du champ de pression et de la vitesse dans le domaine avec un champ de conductivité spatialement uniforme décrit ci-dessus. La solution pour la charge hydraulique,  $h$ , est donnée par la solution de l'équation de Laplace

$$\nabla \cdot K \nabla h = 0, \quad (3.7)$$

Avec  $K$ , la conductivité hydraulique,  $\nabla h = \Delta h 2\pi/L$ . L'équation (3.7) est soumise à la condition que

$$\text{à } y = 0, h = \Delta h \sin(2\pi x/L)$$

$$\text{lorsque } y \rightarrow +\infty, h = 0 \quad (3.8)$$

$$\text{à } x = -\frac{L}{2}, \frac{L}{2}; \frac{\partial h}{\partial x} = 0$$

La solution à l'équation (3.7) est obtenue (Tóth, 1963a; Elliott and Brooks, 1997)

$$h = \Delta h e^{2\pi y/L} \sin(2\pi x/L) \quad (3.9)$$

Les composantes de la vitesse correspondante sont déterminées via la loi de Darcy

$$\frac{dx}{dt} = u = -\frac{K\Delta h 2\pi}{L} e^{2\pi y/L} \cos(2\pi x/L) \quad (3.10)$$

$$\frac{dy}{dt} = v = -\frac{K\Delta h 2\pi}{L} e^{2\pi y/L} \sin(2\pi x/L) \quad (3.11)$$

L'équation de chaque chemin d'écoulement peut être obtenu en notant que

$$\frac{dy}{dx} = \frac{v}{u} = \frac{-\sin(2\pi x/L) e^{2\pi y/L}}{-\cos(2\pi x/L) e^{2\pi y/L}} \Rightarrow \cos(2\pi x/L) e^{2\pi y/L} = \text{const.} \quad (3.12)$$

$$y = -\frac{L}{2\pi} \ln\left(\frac{\cos(2\pi x/L)}{\cos(2\pi x_0/L)}\right); \quad x = x_0 - \frac{2\pi K\Delta h}{L} t \cos(2\pi x/L) \quad (3.13)$$

avec  $x_0$  l'emplacement de l'injection au temps initial du chemin d'écoulement, donc le point de départ du chemin d'écoulement. L'équation (3.12) représente la solution implicite alors que l'équation (3.13) représente les équations de  $x$  et  $y$  en fonction du temps. La constante pour la solution implicite des chemins d'écoulement est trouvée à partir de la paramétrisation de l'emplacement de l'injection initial  $x_0$  :  $x = x_0$  à  $y = 0$ . Ainsi, la solution pour l'équation du chemin d'écoulement est  $\cos(2\pi x/L) e^{2\pi y/L} = \cos(2\pi x_0/L)$ . En résolvant l'équation à  $y = 0$ , on obtient la solution au point de résurgence. A partir de la symétrie, le point de résurgence correspond à  $x = -x_0$ . En utilisant l'équation (3.13), on peut écrire

$$-x_0 = x_0 - \frac{2\pi K\Delta h}{L} t \cos(2\pi x/L) \quad (3.14)$$

où  $t = T_f$  avec  $T_f$  le temps de résidence. Ainsi, la distribution des temps de résidence le long du versant s'écrit

$$T_f = \frac{2x_0}{K \times \nabla h \times \cos\left(\frac{2\pi x_0}{L}\right)} \quad (3.15)$$

Avec  $\nabla h = 2\pi\Delta h/L$  le gradient de charge hydraulique moyen ;  $\Delta h$  la hauteur caractéristique du versant,  $L$  la longueur du système,  $K$  la conductivité hydraulique.

Pour ce modèle analytique préliminaire, les paramètres sont donnés dans le Tableau 3. Le taux de dissolution net entre la précipitation et la dissolution du strontium est choisi variable entre  $10^{-6}$ - $10^{-4}$   $\text{an}^{-1}$ . La hauteur du versant a été choisie de 60 m, donc  $\Delta h = 60/2 = 30$  m, soit approximativement égal à l'altitude de la source de la ravine Quiock mesurée en 2016 (de 63 m). Etant donné que ce modèle permet d'évaluer l'influence d'une pente au premier ordre, une variation de la hauteur de 5% n'a pas d'effet significatif sur la conclusion. La longueur du

système est égal à la longueur de la rivière, et la conductivité hydraulique est de 100 m/an (de l'ordre de grandeur de la valeur trouvée dans Guérin, 2015).

Tableau 3 : paramètres du modèle préliminaire

Paramètres	Nom	Valeur	Source
$\Delta h$	Charge hydraulique caractéristique	60/2 (m)	A partir de la hauteur du versant de ravine Quiock
$R_n$	Net du taux de réaction de dissolution / précipitation	$10^{-6}$ - $10^{-4}$ an <sup>-1</sup>	
L	Longueur du versant x 2	700x2 m	A partir de la longueur de la rivière
K	Conductivité hydraulique	100 m/an	De l'ordre de grandeur trouvé dans Guérin, 2015

### *Modèles semi-analytiques*

Deux modèles semi-analytiques, en 2D et 3D, sont réalisés ensuite pour comprendre le rôle du knickpoint de la ravine Quiock dans la distribution des temps de résidence afin d'expliquer le gradient chimique observé le long de la rivière. Ces modèles couplent un modèle numérique hydrogéologique au modèle analytique de dissolution de soluté proposé par Maher, 2011. La description des modèles hydrogéologiques numériques est suivi d'une description du couplage.

#### *i. Modèle numérique hydrogéologique*

Le logiciel de modélisation numérique hydrogéologique utilisé est Modflow 2005 (Harbaugh, 2005; Harbaugh et al., 2000; Niswonger et al., 2011) pour simuler les débits. Le niveau de la nappe phréatique est approximé en se basant sur l'hypothèse de Tóth, 1963 d'un niveau de nappe parallèle à la topographie. Ainsi, une condition aux limites de charge hydraulique égale à la topographie a été imposée à toutes les cellules supérieures correspondant à la surface topographique. D'après cette approximation, le niveau de nappe est indépendant du taux d'infiltration. Les paramètres du modèle sont la conductivité hydraulique, et la porosité. Les longueurs des chemins d'écoulement des eaux souterraines et les temps de résidence ont été calculés à l'aide d'une approche de suivi des particules (Pollock, 1994).

Le modèle 2D a pour topographie le profil de la rivière relativement à l'embouchure. Donc l'altitude maximale correspond à la hauteur de la source par rapport à l'embouchure, soit 63 m. Le modèle fait 683 m de long. La limite basse du modèle a été choisie horizontale à une altitude de -80 m. La longueur des cellules dépend des points de mesures et varie entre 0.4 et 2 m. Le modèle est composé d'environ  $4 \cdot 10^4$  cellules. Deux possibilités sont envisagées en ce qui concerne la conductivité hydraulique et la porosité. Soit le modèle est homogène, la conductivité hydraulique est fixée à  $K_1 = 40$  m/an (Guérin, 2015), et la porosité est fixée à  $\phi_1 = 10$  % (Guérin, 2015; Sak et al., 2010). Soit le modèle est divisé verticalement en deux compartiments dont la limite se situe 6 m au-dessus du knickpoint, 30 m au-dessus de l'embouchure de la rivière. Le compartiment supérieur présente une conductivité hydraulique de 40 m/an et une porosité de 10%, et le compartiment inférieur présente une conductivité

hydraulique  $K_2$  dix fois inférieure à celle du compartiment supérieur et une porosité de  $\phi_2 = 3\%$ . L'effet sur les chemins d'écoulement d'un contraste de conductivité hydraulique entre les deux compartiments en augmentant ou en diminuant avec la profondeur, ainsi que de l'angle de la limite entre les deux compartiments sont testés.

Pour le modèle 3D, la zone modélisée ( $0,4 \text{ km}^2$ ) est un peu supérieure à la taille du bassin versant dans les directions X et Y afin de limiter les effets de bords. Le modèle numérique d'élévation (MNT) de Basse-Terre avec une résolution de 5 m a été utilisé pour représenter la surface topographique. La limite basse du modèle a été choisie horizontale à une altitude de -100 m par rapport au niveau de la mer, ce qui conduit à une épaisseur comprise entre 300 et 400 m. La profondeur a été testée pour éviter que cette limite affecte la profondeur des chemins d'écoulements. La zone a été discrétisée avec des dimensions latérales de cellules variant entre  $10 \times 10 \text{ m}$  à l'extérieur du bassin versant et  $2 \times 2 \text{ m}$  dans le bassin versant. Les hauteurs de cellules sont choisies de 4 m dans les 40 premiers mètres en profondeur, puis de 10 m jusqu'en bas du modèle. Chaque couche est composée de  $330 \times 229$  cellules, ce qui donne un nombre total de cellules d'environ  $3 \cdot 10^6$ . La conductivité hydraulique, et la porosité sont considérées comme uniformes. La conductivité hydraulique a été fixée à 40 m/an (Guérin, 2015). La porosité a été fixée à 10 % (Guérin, 2015; Sak et al., 2010).

*ii. Couplage du modèle hydrogéologique avec le modèle de concentration chimique*

Les débits, concentration et ratios isotopiques en strontium sont évalués le long du profil 2D ou le long de la rivière dans le cas du modèle 3D. Dans le cas du modèle 3D, les différents paramètres sont estimés en considérant que le flux d'eau sortant des cellules de résurgence autour de la rivière s'écoule vers l'emplacement le plus proche dans la rivière.

Le débit ponctuel le long de la rivière à la distance  $x$  de l'embouchure s'exprime comme

$$q^{riv}(x) = \sum_{j=1}^{N_x} Q_j, \quad (3.16)$$

avec  $N_x$  le nombre de cellules de résurgence associées à la distance  $x$  de l'embouchure,  $Q_j$  le débit de la cellule  $j$  faisant partie des cellules de résurgence associées à la distance  $x$  de l'embouchure.

La concentration ponctuelle de Sr pondérée par le débit à chaque distance  $x$  de l'embouchure du cours d'eau  $F_x$  peut donc être estimée comme la somme du débit d'eau souterraine correspondant à une distance  $x$  du chenal de la rivière multipliée par la concentration de Sr

$$F_x = \sum_{j=1}^{N_x} Q_j \times c_j \quad (3.17)$$

avec  $C_j$  la concentration en Sr de la cellule  $j$ . Ainsi, la concentration cumulée mesurée dans la rivière correspond à

$$c^{riv}(x) = \frac{\sum_{p=1}^x F_p}{q^{riv}(x)} \quad (3.18)$$

Avec  $F_p$  la concentration ponctuelle en Sr à la distance  $x$  de l'embouchure de la rivière. De manière similaire, on définit un ratio ponctuel des isotopes du Sr  $R_x$

$$R_x = \sum_{j=1}^{N_x} Q_j \times c_j \times R_j \quad (3.19)$$

avec  $R_j$  le ratio isotopique du Sr de la cellule  $j$ , tel que le ratio cumulé mesuré le long de la rivière au point  $x$  s'exprime

$$R^{riv}(x) = \frac{\sum_{p=1}^x R_p}{\sum_{p=1}^x F_p} \quad (3.20)$$

Et le temps de résidence ponctuel  $t_x$  s'écrit

$$t_x = \sum_{j=1}^{N_x} Q_j \times t_j \quad (3.21)$$

avec  $t_j$  le temps de résidence de l'eau arrivant dans la cellule  $j$ , tel que le temps de résidence mesuré le long de la rivière au point  $x$  s'exprime

$$t^{riv}(x) = \frac{\sum_{p=1}^x t_p}{q^{riv}(x)} \quad (3.22)$$

### 3.3 Résultats

Les analyses des données de terrain sont présentées en premier, puis les résultats des modèles numériques.

#### 3.3.1 Terrain

Les campagnes de terrain ont été réalisées dans le but d'apporter des contraintes aux modèles couplé de l'hydrogéologie aux concentrations et ratios isotopiques du Sr afin de déterminer si l'origine du gradient chimique se trouve dans un contraste de temps de résidence. Seuls les résultats qui ne sont pas détaillés dans l'article en préparation (Chapitre 4 :4.3) sont présentés dans cette partie. Pour obtenir le détail des analyses chimiques des échantillons d'eau, de l'hydrologie, et des mesures de sismique réflexion, il faut se référer au Chapitre 4 : 4.3.

##### *a. Caractérisation de l'eau échantillonnée*

La rivière de ravine Quiock présente des signatures géochimiques contrastées en amont et en aval du knickpoint. Les concentrations des éléments majeurs sodium (Na), magnésium (Mg) et calcium (Ca) présentent toutes une forte variation au point de rupture (Figure 17, a, b, c). Les valeurs de concentration du Na passent de 215-280  $\mu\text{mol/L}$  en amont à 280-360  $\mu\text{mol/L}$  en aval du knickpoint (Figure 17, a). Celles du Mg passent de 26-32  $\mu\text{mol/L}$  à 40-70  $\mu\text{mol/L}$  en aval du knickpoint (Figure 17, b), et les valeurs de concentrations du Ca passent de 7-20  $\mu\text{mol/L}$  à 30-90  $\mu\text{mol/L}$  au passage du knickpoint (Figure 17, c). L'augmentation en éléments dissous au passage du knickpoint suggère une contribution croissante des éléments géogéniques dans la composition de la rivière en aval du knickpoint. Bien que les concentrations chimiques dépendent de la période d'échantillonnage, elles présentent toutes un changement significatif

entre l'amont et l'aval du point de rupture. Par conséquent, les chemins d'écoulement des eaux souterraines convergeant en aval du knickpoint semblent transporter des produits d'altération en quantités qui dépendent de la période d'échantillonnage.

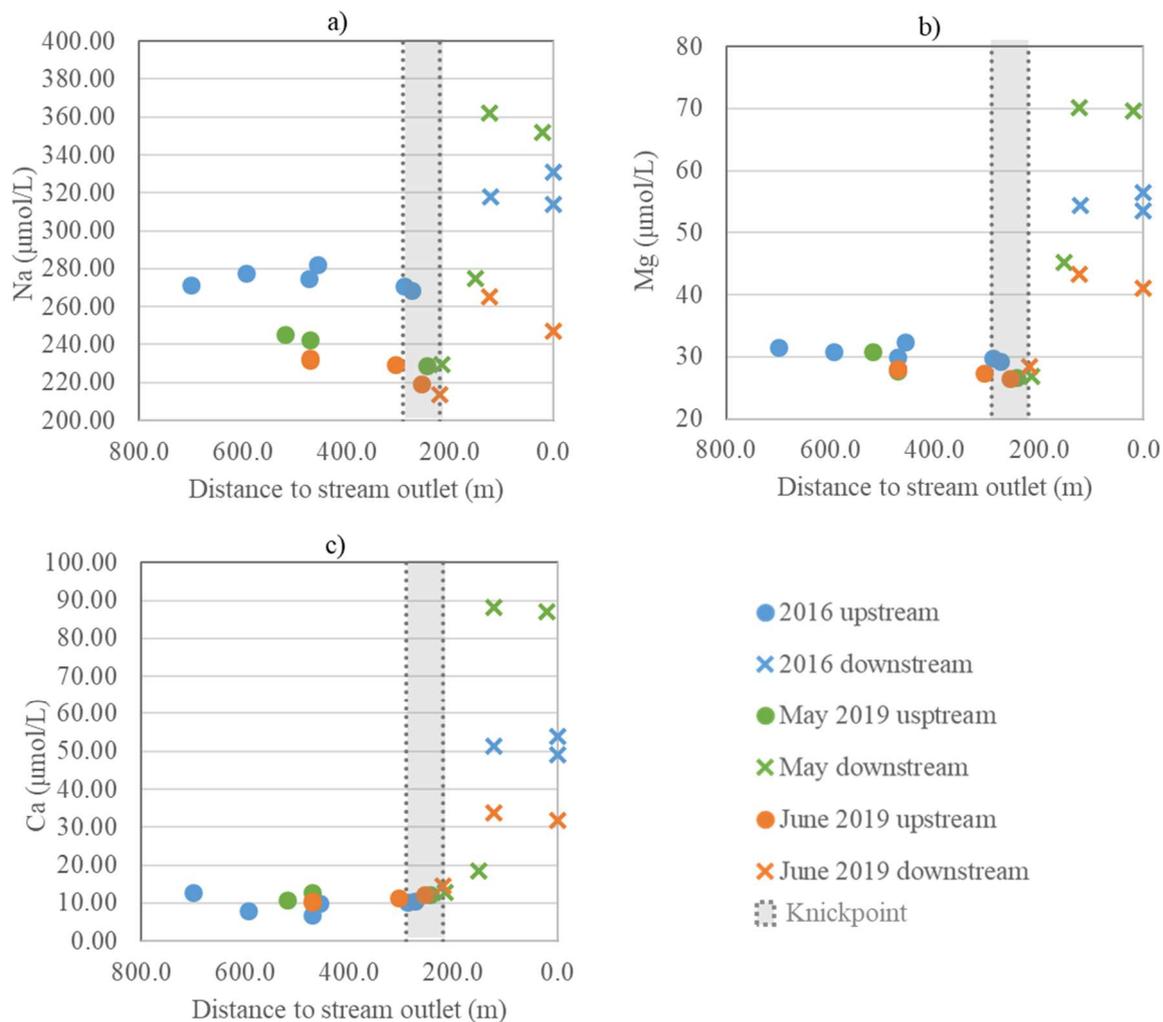


Figure 17 : Concentrations de l'eau le long de la rivière en a) Na, b) Mg, c) Ca. Les valeurs sont distinguées en amont (ronds) et en aval (croix) du knickpoint. Une couleur différente est attribuée à chaque campagne d'échantillonnage.

Les résultats des analyses chimiques sur les autres rivières échantillonnées en mai-juin 2019 suggèrent l'existence d'une corrélation entre la présence d'un knickpoint et d'un gradient chimique avec une contribution en éléments géogéniques croissante de l'amont vers l'aval. Le choix des rivières à échantillonner était basé sur l'observation des variations brusques de topographie de la carte IGN. Cette méthode n'a pas permis de trouver une rupture topographique à chaque fois. La rivière de Mahaut a été la seule à présenter un knickpoint avec de l'eau circulant de l'amont à l'aval du knickpoint (Figure 18, a.). Les rivières du Baron, ravine aux anguilles, et les tributaires non-nommés sur la carte présentaient plusieurs sauts topographiques généralement inférieurs à 2 m de haut et plus ou moins espacés. Les photos (Figure 18, b. et c.) présentent deux exemples de pentes rencontrées, une pente typique de celles trouvées dans la rivière du Baron entre les petits sauts topographiques (Figure 18, b.), et une

pente typique de celles rencontrées dans les zones de petites ruptures topographiques (Figure 18, c.).



**Figure 18:** photos de rivières présentant des pentes différentes. a) rivière Mahaut présentant un knickpoint très abruptes avec des blocs de plus de 2 m de diamètres, b) rivière du Baron dans une zone de faible pente, c) rivière du carbet, exemple de pentes typiques des rivières observées, bien que celle-ci n'ait pas été échantillonnée car située dans des coulées volcaniques plus jeunes de l'île.

L'altitude est un indicateur de la localisation amont/aval le long de la rivière. La rivière Mahaut (Figure 19, a.) qui possède un knickpoint de plusieurs dizaines de mètres de haut (non mesuré), présente un ratio isotopique de 0.7097 en moyenne en amont du knickpoint qui passe à 0.7050 en aval du knickpoint (Figure 19, b.). La rivière dite « next to forest office » (Figure 19, a.) présentait également un knickpoint, mais la source de la rivière était située en aval du knickpoint dans la période où nous avons échantillonné. Les ratios isotopiques passent de 0.7108 vers l'amont à 0.7044 proche de l'exutoire (Figure 19, b.). Les rivières de ravine aux anguilles et celle nommée « stream next to Quiock » (Figure 19, a.) présentent une relation inverse avec l'altitude : en amont elles présentent un ratio isotopique de 0.7065 et 0.7064 respectivement, plus proche de celle de la roche qu'en aval où elles présentent des ratios isotopiques du strontium très élevés de 0.7175 et 0.7123 respectivement (Figure 19, b.). La rivière du Baron est caractérisée par un ratio isotopique particulièrement bas, de 0.7049, relativement proche de celui de la roche, tout le long de la rivière (Figure 19, a et b.). Les valeurs particulièrement hautes des ratios isotopiques du strontium suggèrent une influence des poussières sahariennes plus importantes, dont le ratio isotopique a été mesuré à 0,7187 (Clergue, 2015). Ces résultats sont très hétérogènes, il est donc difficile d'en tirer une tendance. Cependant, les seules mesures effectuées en amont et en aval d'un knickpoint présentent une tendance identique à celle observée dans la ravine Quiock, ce qui suggère qu'une rupture topographique joue un rôle dans l'augmentation du flux d'export de l'altération en aval.

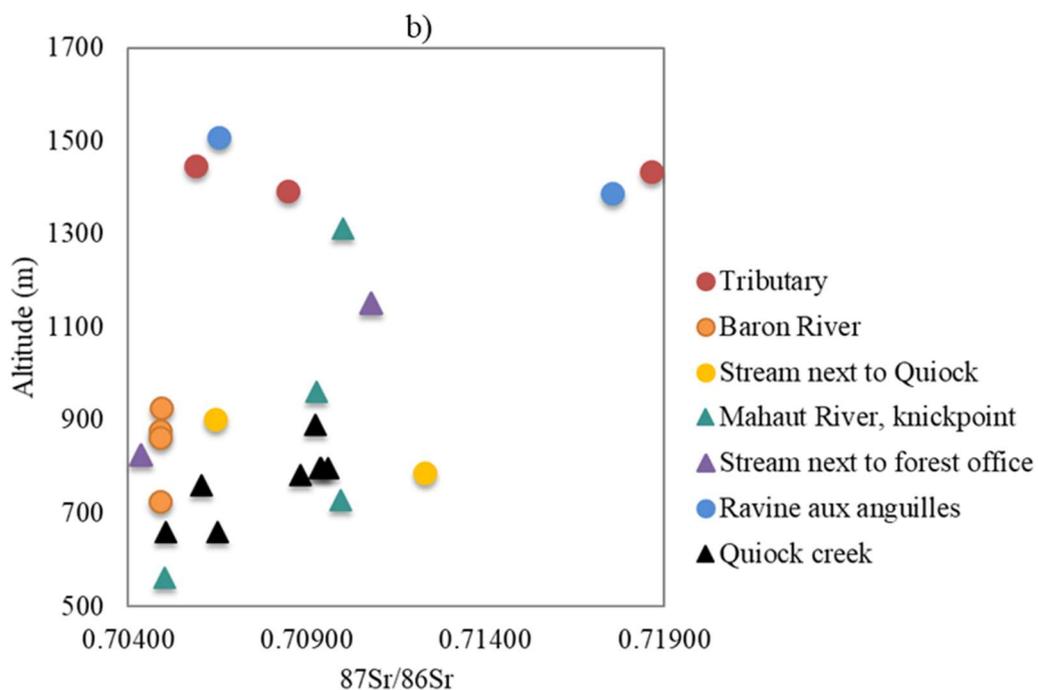
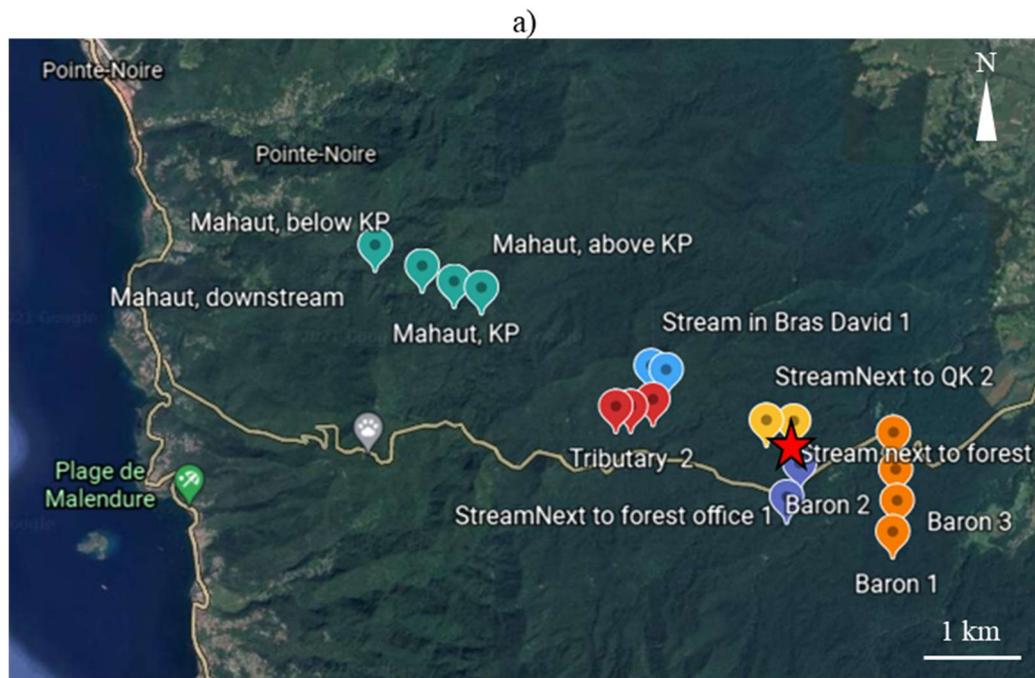


Figure 19: Signature chimique d'autres rivières de Basse-Terre, Guadeloupe. a) localisation des échantillonnages, b) altitude des échantillons en fonction du ratio isotopique du strontium. L'exutoire de la ravine Quiock est indiqué par l'étoile rouge. En a) et b) les couleurs correspondent aux mêmes rivières. Les rivières avec knickpoint sont indiquées par des triangles, et celles sans par des ronds. Parmi les cours d'eau échantillonnés, certains n'ont pas de nom d'où des appellations telles que « tributary », « stream next to forest office » qui correspondent aux noms donnés sur le terrain.

### b. Mesures des niveaux de nappe et des débits

Les mesures piézométriques dans le bassin versant de la ravine Quiock ont été effectuées dans la période de basses-eaux en mai 2019 en amont du knickpoint. Elles mettent en valeur un niveau piézométrique proche du niveau d'eau dans la rivière qui suggère des échanges faibles entre la nappe et la rivière, bien qu'ils soient connectés (Figure 20). Ainsi, même en basses eaux, la rivière et la nappe restent connectés.

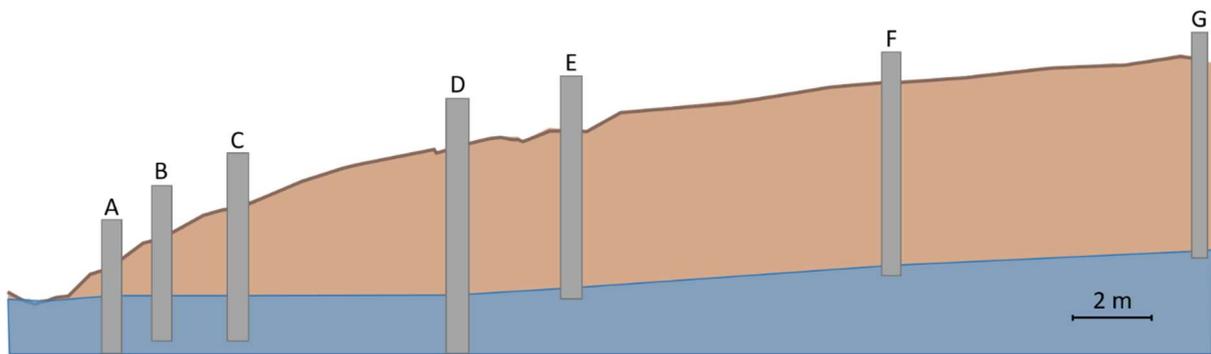


Figure 20: Vue schématique du niveau piézométrique dans les piézomètres alignés perpendiculairement à la rivière de la ravine Quiock juste en amont de la jauge à haute fréquence de débit. Le niveau dans les piézomètres est proche du niveau d'eau dans le ruisseau. L'échelle est valable en pour la composante verticale également.

Les détails des mesures de débit sont présentés dans l'article (Chapitre 4 : 4.3). Une grande différence est observée entre le débit en basses eaux et en hautes eaux (Figure 21, a et b), qui se répercute dans les mesures à l'emplacement de la jauge. En basses eaux, mi-mai 2019, le débit mesuré à la jauge était de 0.22 L/s (Figure 5, a. de l'article, Chapitre 4 :, 4.3), et on observe que la largeur du lit à cet endroit est petite, de l'ordre de 20 cm (Figure 21, a.). En hautes eaux, début-juin, le débit mesuré est de 3.3 L/s et le lit de la rivière de l'ordre du m au moment de la mesure. Les mesures ont été réalisées deux jours avant un épisode pluvieux et orageux intense, pendant lequel la photo a été prise pour lequel la largeur du lit de la rivière est de 3-4 m (Figure 21, b.). L'allure du knickpoint en basses eaux et en hautes eaux est aussi très différente : l'eau de la rivière passe sous les blocs de telle sorte qu'on ne la voit pas en basses eaux (Figure 21, c.), alors que la rivière passe de manière visible dans le knickpoint lors des épisodes pluvieux suffisamment intenses (Figure 21, d.). Ceci est dû au débit bien plus important de la rivière en période de hautes eaux.



Figure 21 : Rivière de ravine Quiock en basses (a. et c.) et hautes eaux (b. et d.). a) et b) photos prises au niveau de la jauge de débit haute fréquence, c) et d), photos du knickpoint.

### 3.3.2 Résultats de la modélisation

Plusieurs modèles ont été développés pour tester l'hypothèse selon laquelle le gradient chimique entre l'amont et l'aval du knickpoint serait lié à un contraste de temps de résidence. Ils permettent de simuler les chemins d'écoulements de l'eau, les temps de résidence, et les concentrations et ratios isotopiques du strontium en amont et en aval de la rupture topographique. Le modèle préliminaire analytique 2D permet d'évaluer au premier ordre si une pente est susceptible de générer un contraste de temps de résidence entre l'amont et l'aval qui se répercute sur la signature chimique du strontium dans les chemins d'écoulement. Le modèle 2D numérique avec la topographie de la rivière permet d'estimer si une topographie réaliste avec knickpoint provoque ce contraste chimique entre l'amont et l'aval y compris lorsque les données sont intégrées le long de la rivière. En effet, les échantillons prélevés en rivière intègrent le mélange d'eau de l'amont jusqu'au point d'échantillonnage. Enfin, le modèle 3D permet d'évaluer l'effet de la focalisation des flux par la rupture topographique qui traverse tout le bassin versant.

#### a. Modèle préliminaire 2D

Dans le modèle préliminaire de versant sinusoïdal, les temps de résidence, le ratio de strontium et la concentration sont estimés à partir des équations (3.15), (3.4) et (3.1) respectivement. Ils sont obtenus en fonction du point de résurgence de chaque chemin d'écoulement le long du versant  $x$ , et sont comparés aux mesures de terrain de la campagne d'échantillonnage de la rivière de la ravine Quiock (Figure 23). Les résultats ponctuels de chaque chemin d'écoulement en son point de résurgence sont présentés afin de mettre en relief l'influence du gradient topographique sur les temps de résidence et les caractéristiques chimiques. Les résultats du modèle sont limités à  $x < 400$  m, ce qui correspond à la partie de la topographie où les chemins d'écoulement remontent à la surface (Figure 16). Par conséquent dans la zone où  $x > 400$  m, les temps de résidence sont de zéro, le rapport isotopique et la concentration sont celles de la pluie.

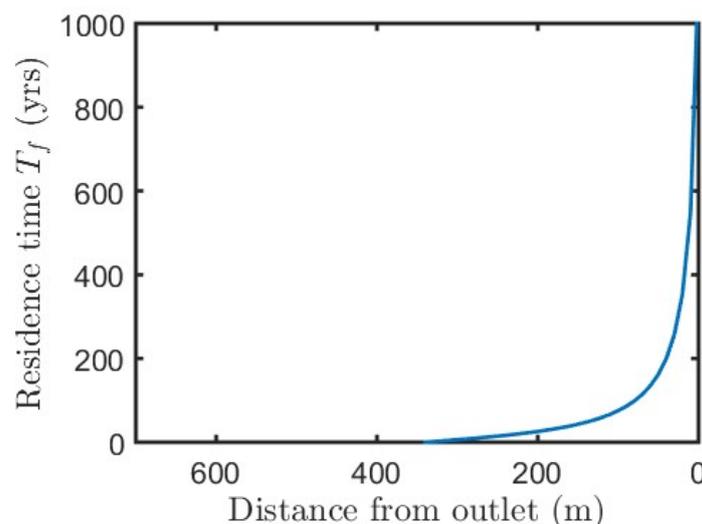


Figure 22 : Temps de résidence de chaque chemin d'écoulement en fonction de la distance à l'exutoire de son point de résurgence le long du versant sinusoïdal 2D avec  $K = 100$  m/an.

Le temps de résidence de chaque chemin d'écoulement en son point de résurgence augmente fortement à partir de 350 m de l'exutoire (Figure 22) à cause de la longueur des chemins d'écoulements qui augmente également (Figure 16). Le ratio isotopique du strontium diminue brusquement à l'exutoire du versant (Figure 23, a). La diminution est plus abrupte pour un taux de réaction net faible car le ratio des temps de résidence et de réaction est plus petit, et moins abrupte pour un taux net de réaction plus élevé (Figure 23, a). De manière similaire, la concentration en Sr augmente brusquement à l'exutoire du versant (Figure 23, b). La concentration en amont du knickpoint ne correspond pas à celle des données de terrain en considérant la concentration initiale  $c_0$  égale à la concentration de la pluie. Cela suggère que l'eau mesurée le long de la rivière a déjà circulé dans le milieu souterrain et s'est enrichie en Sr jusqu'à atteindre une concentration de  $0.06 \mu\text{mol/L}$  (Figure 23, b).

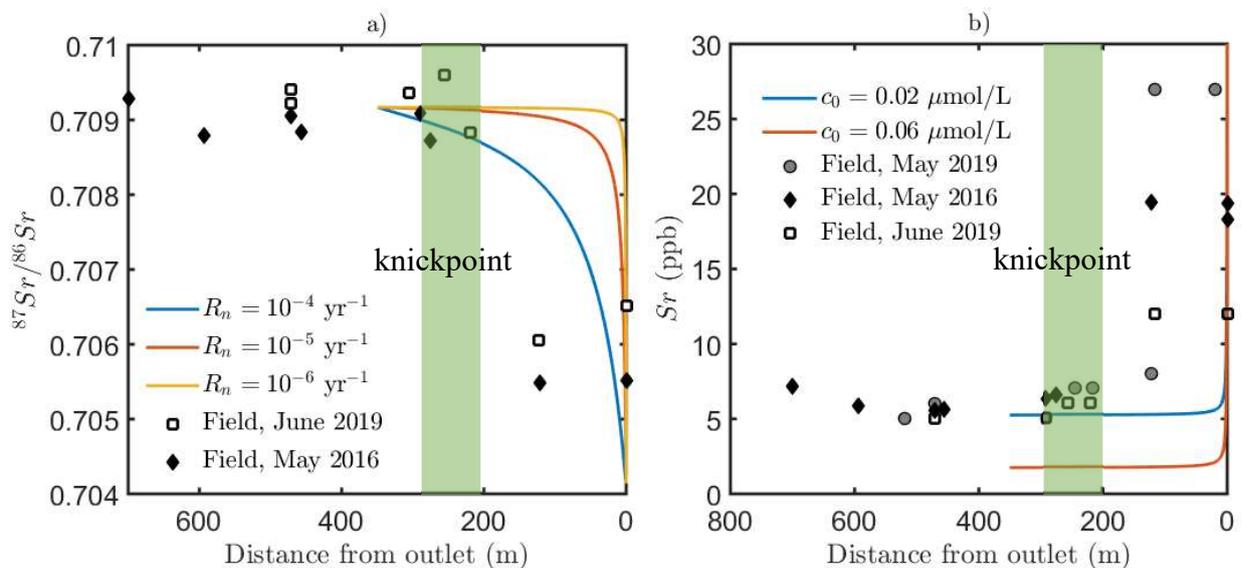


Figure 23 : Résultats du modèle préliminaire avec  $K=140 \text{ m/an}$ . a) Rapport de strontium en fonction de la distance à l'embouchure du versant de chaque chemin d'écoulement en son point de résurgence. Les résultats du modèle (lignes continues) avec  $c_0 = 0.02 \mu\text{mol/L}$  et  $R_n$  varie de  $10^{-6} \text{ /an} - 10^{-4} \text{ /an}$  sont comparées aux résultats des analyses des données de terrain (symboles). b) Concentrations de Sr simulées (lignes continues) avec des valeurs de  $c_0$  de  $0.02 \mu\text{mol/L}$  et  $0.06 \mu\text{mol/L}$ , et  $R_n$  fixé à  $10^{-5} \text{ /an}$  comparées aux analyses des données de terrain (symboles).

Ce modèle extrêmement simplifié montre que la topographie sinusoïdale permet une augmentation du temps de résidence avec des temps de résidence plus longs vers l'aval et plus courts vers l'amont. Il montre aussi qu'on peut atteindre les valeurs isotopiques mesurées dans la rivière de la ravine Quiock en faisant varier le taux de dissolution net. Donc ce résultat suggère que le knickpoint peut être à l'origine d'un contraste de temps de résidence. Cependant, la topographie sinusoïdale ne permet pas de reproduire le plateau observé par les données de terrain dans les 200 derniers mètres avant l'embouchure de la rivière. Une approche numérique pour prendre en compte la complexité de la topographie de la rivière est appliquée par la suite.

### b. Modèle semi-analytique 2D

Afin d'évaluer l'effet du knickpoint sur les écoulements longitudinaux dans le cas d'une topographie plus réaliste que la sinusoïde modélisée en analyse préliminaire, on réalise un modèle 2D présentant la topographie de la rivière de la ravine Quiock. Cette fois, les résultats sont intégrés le long de la rivière pour prendre en compte l'effet de dilution lié aux apports de

l'amont le long de la rivière. On étudie également l'influence d'un contraste de conductivité hydraulique et de porosité sur les chemins d'écoulement.

Dans le cas d'un contraste de conductivité hydraulique abrupte en profondeur (Figure 24, a), si le compartiment supérieur présente une conductivité hydraulique dix fois supérieure au compartiment inférieur, les chemins d'écoulement plongent moins profondément que dans le cas homogène (Figure 24, b et c), alors que dans le cas où le compartiment supérieur présente une conductivité hydraulique dix fois inférieure au compartiment inférieur, les chemins d'écoulement plongent plus profondément que dans le cas homogène (Figure 24, b et d).

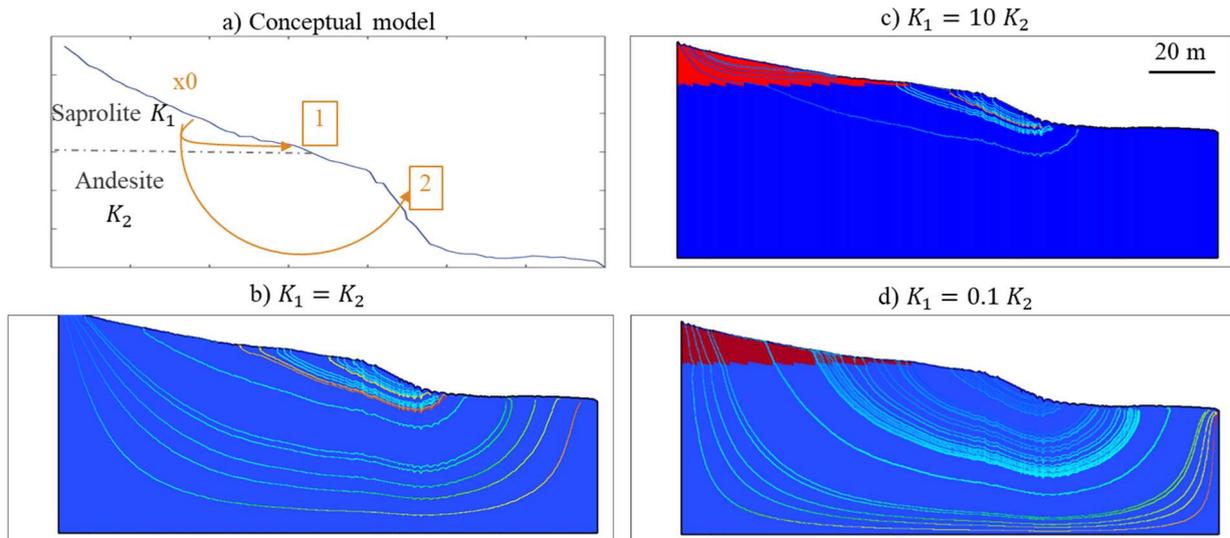


Figure 24 : Travaux préliminaires de la thèse. Effet d'un contraste de conductivité hydraulique sur les chemins d'écoulements en 2D. a) Modèle conceptuel où  $K_1$  est la conductivité hydraulique dans la zone altérée, et  $K_2$ , la conductivité hydraulique dans la couche inférieure. Il y a deux chemins d'écoulements possibles : les chemins d'écoulements 1 qui restent dans la saprolite (couche 1) et ceux du type 2 qui passent dans la roche (couche 2). b, c et d) simulations dans le cas où b)  $K_1 = K_2$ , c)  $K_1 = 10 K_2$ , d)  $K_1 = 0,1 K_2$ .

L'angle de la surface limite entre les deux conductivités hydrauliques a également un effet sur les chemins d'écoulement (Figure 25). Dans le cas d'un compartiment supérieur présentant une conductivité hydraulique dix fois supérieure au compartiment inférieur, et d'une limite entre les deux compartiments horizontale, environ la moitié des écoulements court-circuitent le compartiment inférieur et resurgissent après leur passage dans le compartiment supérieur (Figure 25, a). Lorsque la limite entre les compartiments présente un angle par rapport à l'horizontale de  $10^\circ$ , tous les chemins d'écoulements restent dans la couche supérieure (Figure 25, b). Au contraire, dans le cas où l'angle est de  $-10^\circ$  par rapport à l'horizontale, plus de 50% des chemins d'écoulement passent dans le compartiment inférieur (Figure 25, c). C'est une situation simplifiée dont les proportions d'écoulements passant sous la limite dépendent de la topographie de l'emplacement de la limite et de l'angle de cette limite. Cependant cela montre que l'angle entre les deux compartiments dans le cas d'un contraste de conductivité hydraulique, a un effet non-trivial sur le nombre de chemins d'écoulements qui atteignent la couche inférieure.

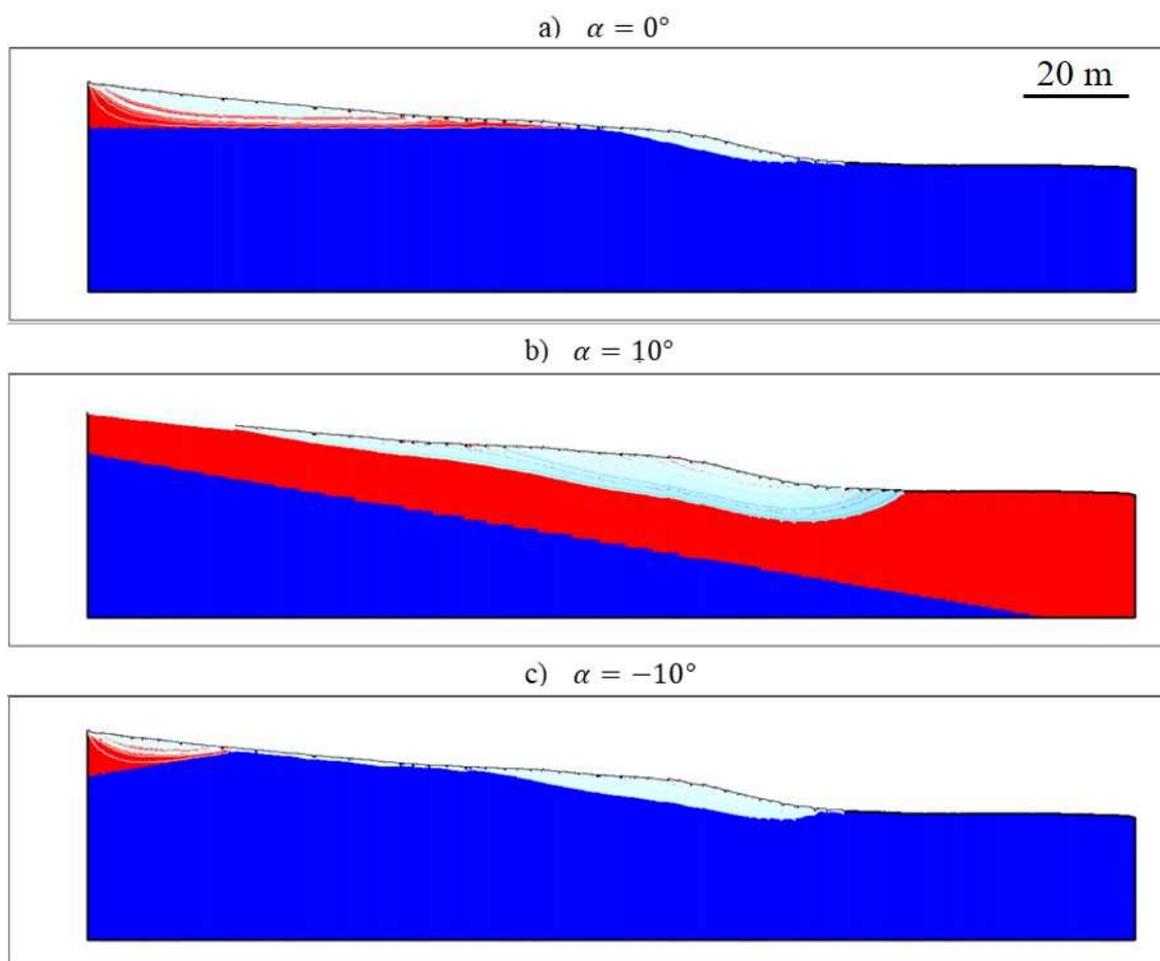


Figure 25 : Influence de l'angle du contraste de conductivité hydraulique avec  $\alpha$ , l'angle avec l'horizontale. a)  $\alpha = 0$ , b)  $\alpha = 10^\circ$ , c)  $\alpha = -10^\circ$ . Le compartiment supérieur (rouge) présente une conductivité hydraulique dix fois supérieure à celle du compartiment inférieur (bleu). Les chemins d'écoulement sont représentés par les lignes blanches à bleutées.

La compartimentation de la conductivité hydraulique et de la porosité affecte les temps de résidence (Figure 25, a.). Les particules commencent à ressortir à partir de 600 m de l'embouchure dans le cas hétérogène et de 500 m dans le cas homogène car c'est à partir de là que la zone de résurgence commence (Figure 25, a.). Dans le cas homogène, les temps de résidence des chemins d'écoulements qui resurgissent le long du profil augmentent fortement à partir du knickpoint (Figure 25, a.). Quelques temps de résidence élevés apparaissent en amont du knickpoint à cause de petites variations topographiques qui génèrent des chemins d'écoulement courts. Le modèle hétérogène montre une augmentation importante des temps de résidence à environ 480 m de l'embouchure, puis une augmentation progressive à partir du knickpoint (Figure 25, a.). Le fait que la zone de résurgence commence plus tôt et qu'une augmentation des temps de résidence en amont soit observée est liée au compartiment supérieur qui présente une plus grande conductivité hydraulique. Cela entraîne une partie des particules à court-circuiter le compartiment profond et à ressortir dès la fin de ce compartiment en surface.

La signature isotopique du strontium intégrée le long de la rivière ne montre pas de variation au niveau du knickpoint pour la valeur de taux de dissolution du strontium net  $R_w = 10^{-5} \text{ an}^{-1}$ . On augmente de deux ordres de grandeur le taux de dissolution net, et on observe une légère diminution du ratio isotopique sans que l'effet du knickpoint ne soit marqué (Figure 25, b.). La

signature chimique mesurée en aval du knickpoint n'est pas atteinte parce que le temps de dissolution est trop long par rapport aux temps de résidence et parce que la contribution en amont du knickpoint masque l'enrichissement en strontium en aval du knickpoint.

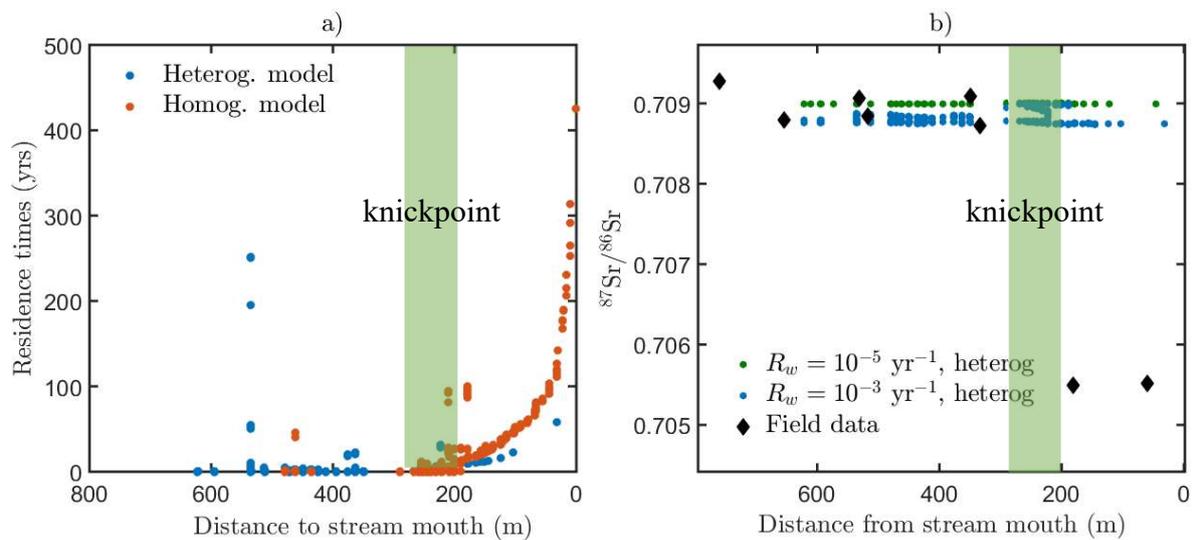


Figure 26 : Comparaison entre les modèles 2D homogènes et hétérogènes présentant  $K_1 = 10 K_2$  et  $\alpha = 0$ . a) temps de résidence le long de la rivière. b) ratios isotopiques du strontium le long de la rivière.

Les données géochimiques ne semblent pas pouvoir être reproduites dans ce modèle à cause d'un impact du knickpoint trop faible. Etant donné que la rupture topographique coupe tout le bassin versant dans la ravine Quiock, de nombreux apports latéraux doivent contribuer à la signature isotopique. Un modèle 3D des écoulements hydrogéologiques est donc réalisé afin de prendre en compte à la fois la complexité de la topographie du site, ainsi que la totalité des contributions longitudinales à la rivière, et des apports transverses.

### c. *Modèle semi-analytique 3D*

Le modèle 3D est réalisé sans compartimentation afin de se focaliser sur la capacité de la rupture topographique à créer un contraste de temps de résidence. Le débit simulé le long de la rivière correspond aux mesures de terrain en basses eaux et est un ordre de grandeur en dessous du débit moyen annuel (Figure 27, b.). Le débit augmente linéairement jusqu'au knickpoint (Figure 27, c.), et marque une légère augmentation en aval du knickpoint. Les temps de résidence sont inférieurs à un an pour 90% d'entre eux (Figure 27, e.). Seuls quelques chemins d'écoulements présentent des temps de résidence entre 1 et 15 ans (Figure 27, e.). Les temps de résidence augmentent à 500 m de l'embouchure, ce qui correspond à la jonction de deux tributaires en amont du knickpoint, puis une augmentation ponctuelle au niveau du knickpoint suivi d'une augmentation progressive en aval du knickpoint jusqu'à l'exutoire pour environ 10% des chemins d'écoulements, alors que 90% des temps de résidence restent très courts jusqu'à l'exutoire (Figure 27, c.). Les temps de résidence inférés à partir des données de terrain et de la valeur de taux de dissolution de  $10^{-5}$  /an présentent trois à quatre ordres de grandeur de plus que ceux inférés par le modèle (Figure 27, d.).

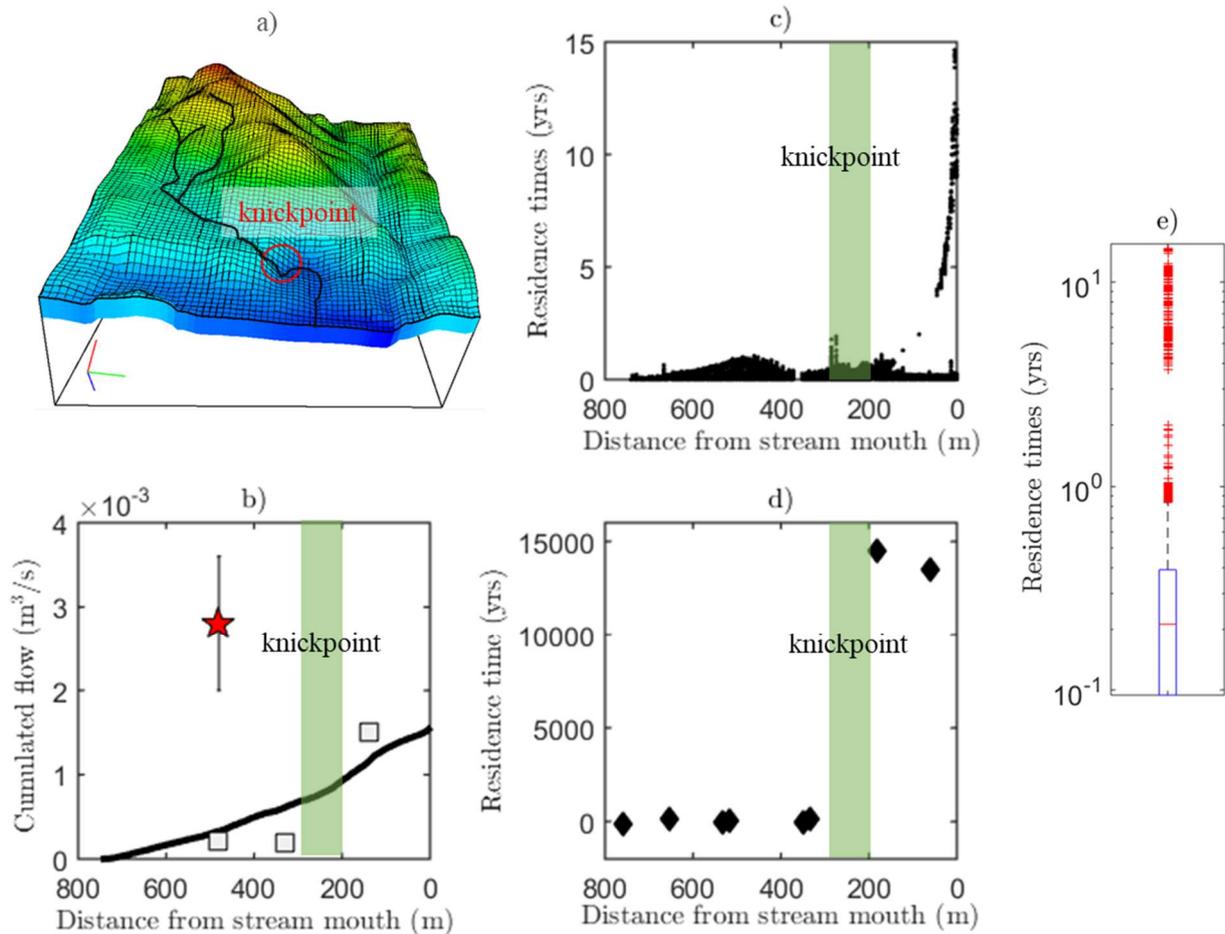


Figure 27 : Illustration et résultats du modèle. a) Illustration du modèle. b) Débits cumulés simulés le long de la rivière comparés à la moyenne annuelle à l'emplacement de la jauge haute fréquence (étoile rouge) et aux mesures en basses eaux de 2019 (carrés gris clairs), plus de précision sur les données de terrain dans l'article. c) temps de résidence simulés de chaque chemin d'écoulements, d) temps de résidence inférés par les données de terrain pour un taux de dissolution de  $10^{-5}$  /an, e) boxplot des temps de résidence. Le knickpoint est représenté par la zone verte dans les graphiques.

Les ratios isotopiques intégrés le long de la rivière ne présentent pas de variation entre l'amont et l'aval du knickpoint (Figure 28, a.). Pour  $R_n = 10^{-5}$  /an,  $K = 10^{-6}$  m/s, et une porosité de 10% de l'ordre de grandeur de ce qui a été estimés dans les travaux précédents (Guérin, 2015; Sak et al., 2010), le ratio isotopique du Sr est constant et égal au ratio isotopique de la pluie (Figure 28, a.). C'est lié au fait que les temps de résidence sont trop courts par rapport aux temps de dissolution des minéraux, donc l'eau n'a pas le temps de dissoudre les minéraux. Le ratio des temps de résidence et de réaction peut être diminué soit en diminuant le temps de réaction par l'augmentation de  $R_n$ , soit en augmentant les temps de résidence par une diminution de la conductivité hydraulique ou une augmentation de la porosité. En augmentant le taux net de dissolution  $R_n$  de six à sept ordres de grandeur en maintenant les autres paramètres constants, le ratio isotopique mesuré en aval du knickpoint sont atteints (Figure 28, a.). En diminuant la conductivité hydraulique de six ordres de grandeur, avec  $R_n = 10^{-5}$  /an, et une porosité de 10%, on atteint également les valeurs issues des mesures des ratios isotopiques en aval du knickpoint (Figure 28, a.). Cependant, dans tous les cas, les ratios isotopiques simulés ne présentent pas de variation significative entre l'amont et l'aval du knickpoint parce que le nombre de chemin d'écoulements à atteindre des temps de résidence élevés en aval du knickpoint est trop faible.

Donc le modèle sous-estime fortement les temps de résidence et l'influence de la rupture topographique.

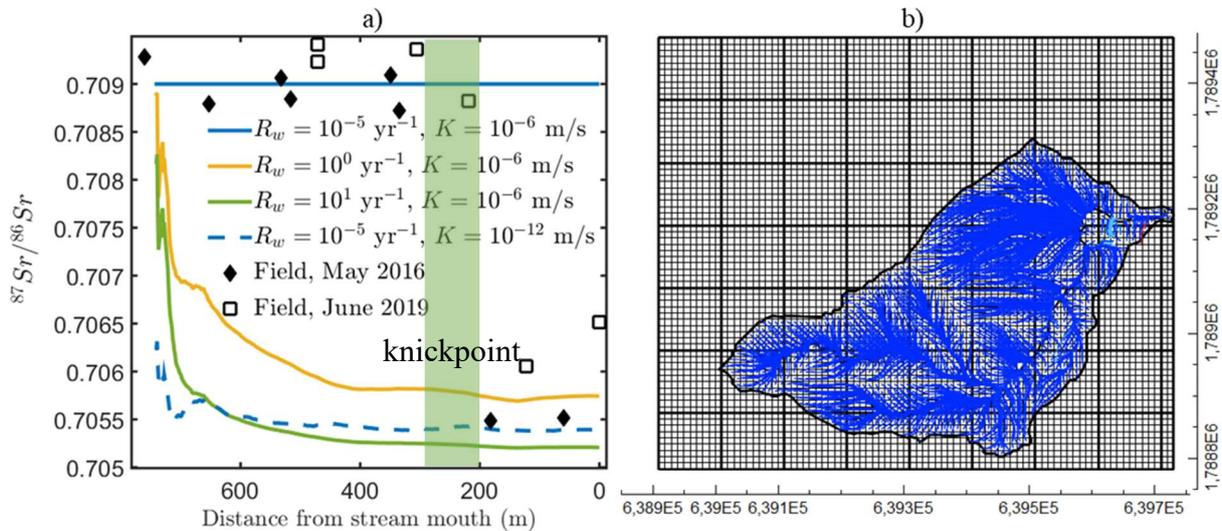


Figure 28 : a) Ratios isotopiques du Sr 87 et Sr 86 simulés par le modèle 3D (lignes), comparé aux données de terrain (losanges noirs et carrés blancs). Les résultats du modèle en considérant  $R_w = 10^{-5} \text{ an}^{-1}$  sont indiqués en bleu, ceux avec  $K = 10^{-6} \text{ m/s}$  sont en lignes continues, et  $K = 10^{-12} \text{ m/s}$  en pointillés. La porosité est de 10 %, b) chemins d'écoulements basés sur l'hypothèse de Toth d'une nappe parallèle à la topographie qui entraîne des chemins proches de la surface.

### 3.4 Discussion

Le modèle 2D sinusoïdal montre qu'en suivant les hypothèses de Toth, 1963, les chemins d'écoulements resurgissent en aval d'une rupture de pente, et que le temps de résidence ponctuel de chaque chemin d'écoulement augmente avec la proximité de l'exutoire. Ce mécanisme fait du temps de résidence un bon candidat pour expliquer le gradient chimique observé dans la rivière de la ravine Quiock. Cependant les modèles semi-analytiques 2D et 3D montrent que l'intégration le long de la rivière des temps de résidence diminue l'effet des chemins d'écoulements aux temps de résidence plus grands qui resurgissent en aval du knickpoint. Ainsi, en considérant des paramètres avec des valeurs d'ordres de grandeur réalistes, la distribution des temps de résidence dans le bassin versant ne permet pas d'expliquer le gradient chimique observé le long de la rivière de la ravine Quiock. Donc un processus qui a un effet significatif manque probablement au modèle.

#### 3.4.1 Incertitudes, calcul de $R_n$

Les paramètres utilisés pour le calcul du taux net de dissolution du Sr conduisent à des incertitudes liées au choix des valeurs. La conductivité hydraulique est une estimation de la réponse de la nappe proche de la surface (Guérin, 2015). Ce paramètre est susceptible de changer en fonction du degré d'altération de la roche et de la compaction avec la profondeur. L'estimation de  $S$ , la surface géométrique réactive à partir de poudre de roche génère des incertitudes liées à la pertinence de cette valeur quand on considère une roche totale, et lié aux effets d'échelle. Le taux net dissolution est estimé comme le net de dissolution relatif au Sr. Cependant, d'après Maher (2011),  $R_n = 1/T_{eq}$  avec  $T_{eq}$  le temps nécessaire pour atteindre la concentration à l'équilibre, et  $R_n$  le net de dissolution basé sur la somme des taux de dissolution

et de précipitation relatifs à chaque minéraux. Cela suggère qu'il faut considérer le taux de dissolution de la roche à la place du taux de dissolution relatif au Sr. On aurait alors

$$R_n^{Roche} = \frac{R_n^{Sr}}{m_{Sr}} = 0,053 \text{ an}^{-1}.$$

Avec  $R_n^{Sr} = R_n$  le taux de dissolution vis-à-vis du Sr équation (3.6),  $m_{Sr}$  la masse de Sr par gramme de roche. Etant donné que le Sr est un élément trace, le calcul avec le taux de dissolution relatif au Sr peut générer plus d'incertitudes que calculé à partir d'éléments majeurs. Le calcul est reproduit pour Ca et SiO<sub>2</sub>, et donne respectivement  $R_n^{Roche} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ an}^{-1}$  et  $R_n^{Roche} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ an}^{-1}$ . Donc cette valeur semble juste. Cette nouvelle estimation de  $R_n$  est plus grande que la valeur utilisée précédemment de trois ordres de grandeur et permettrait donc d'obtenir une augmentation de la concentration et une baisse globale du ratio isotopique simulés le long de la rivière

Cependant, ces sources d'incertitudes entraînent des incertitudes essentiellement sur la concentration et le ratio isotopique atteint à l'exutoire de la rivière, cela n'impacte pas le degré d'influence de la rupture topographique. L'effet de la rupture topographique n'étant pas marqué dans ce modèle basé sur l'hypothèse d'un contraste de temps de résidence, ce n'est pas ce paramètre qui est la source du décalage.

### 3.4.2 D'un modèle contrôlé par la topographie à un modèle contrôlé par la recharge

L'hypothèse Tóth, 1963 suppose que l'élévation de la nappe phréatique est proportionnelle à celle de la surface du sol et définit la pression des eaux souterraines en conséquence. Cela consiste à transformer la similitude entre la nappe phréatique et la surface terrestre en une condition aux limites. Le débit et les chemins d'écoulement qui en résultent sont alors entièrement déterminés par la topographie de la zone, ce qui génère une majorité de chemins d'écoulements courts. Cette hypothèse, bien que conduisant à des flux d'apparence réaliste, les eaux souterraines descendant sous les collines et remontant vers les vallées (Tóth, 1963b; Cardenas and Jiang, 2010), est injustifiée. En réalité, la nappe phréatique ajuste librement sa forme pour s'adapter à l'apport de pluie par infiltration, et il n'y a aucune raison de croire que cela l'amène à épouser exactement la forme de la surface topographique. Un modèle présentant un niveau de nappe contrôlé par la recharge et une condition limite en surface permettant à l'eau de ressurgir si la charge hydraulique atteint l'altitude topographique a été réalisé. La méthode de construction et les conséquences hydrologiques sur la saturation de l'aquifère sont discutées dans le Chapitre 4. Cependant, les résultats de concentration et de ratio isotopique du strontium étaient similaires à ceux obtenus dans le cas du modèle 3D saturé (non-montrés). Ainsi, la prise en compte du contrôle du niveau de nappe ne suffit pas à produire le contraste de temps de résidence nécessaire pour générer le gradient chimique observé entre l'amont et l'aval du knickpoint. Donc ce n'est pas le processus majeur qui contrôle le gradient chimique.

### 3.4.3 Effet d'une conductivité hydraulique et d'une porosité hétérogène

Une autre simplification faite dans le modèle 3D est d'imposer une conductivité hydraulique et une porosité homogènes. Si la conductivité hydraulique diminue avec la profondeur (par exemple L. F. Athy (2), 1930; Neuzil, 1986; Manning and Ingebritsen, 1999; Saar and Manga,

2004; Wang et al., 2009), les chemins d'écoulement plongeront moins profondément qu'avec un conductivité hydraulique homogène (Ameli et al., 2016, Figure 24). Au contraire, si la conductivité hydraulique augmente avec la profondeur, les chemins d'écoulements plongeront plus profondément qu'avec une conductivité hydraulique homogène (Figure 24). En matière de temps de résidence, la diminution de la conductivité hydraulique a pour effet d'augmenter les temps de résidence. Mais il est difficile d'estimer l'évolution des temps de résidence étant donné que la conductivité hydraulique joue à la fois sur la longueur des chemins d'écoulements et sur la vitesse des écoulements. Concernant la porosité, si la porosité efficace diminue avec la profondeur, le temps de résidence diminuant dans les zones de faible porosité, cela générera des temps de résidence plus courts en moyenne. Si la porosité efficace augmente avec la profondeur, cela générera des temps de résidence plus longs en moyenne. Il est difficile d'estimer la longueur des temps de résidence résultant du couplage d'une conductivité hydraulique et d'une porosité hétérogènes.

Une évolution progressive de la conductivité hydraulique et de la porosité ne permettra pas de marquer l'effet du knickpoint puisqu'il n'est pas marqué dans le modèle homogène. En revanche, une variation brutale passant au niveau du knickpoint pourrait provoquer un contraste de temps de résidence. Prenons l'exemple de la variation de la conductivité hydraulique puisque ce paramètre peut varier sur plusieurs ordres de grandeur et peut ainsi causer une différence avec le cas homogène plus importante que la porosité. Considérons deux compartiments de conductivités hydrauliques différentes, avec des porosités identiques. D'après les résultats du modèle 3D (Figure 28), une conductivité hydraulique dans le compartiment supérieur de six ordres de grandeur supérieure à la conductivité hydraulique dans le compartiment inférieur pourrait permettre de reproduire le gradient chimique observé dans la rivière. Cependant, bien que la conductivité hydraulique puisse varier sur plusieurs ordres de grandeur, une différence de six ordres de grandeur est énorme. Cela suggère qu'un contraste de temps de résidence n'est pas le processus majeur à l'origine du gradient chimique entre l'amont et l'aval du knickpoint.

#### **3.4.4 Effet d'un front d'altération**

Un facteur qui n'a pas été pris en compte dans le cadre de l'hypothèse d'un contraste de temps de résidence est la différence minéralogique entre le sol épais ferrallitique qui recouvre le bassin versant et la roche mère située en profondeur. Les études réalisées sur le bassin versant de la ravine Quiock suggèrent l'existence d'un contraste chimique entre la zone altérée et la roche mère. En effet, l'étude d'un claste a montré que les concentrations en Sr dans le noyau encore intact vis-à-vis de l'altération de 251 ppm en moyenne, sont de trois à quatre ordres de grandeur supérieures à celles de la couche altérée en surface du claste de 0.53 ppm en moyenne (Ma et al., 2012). Les analyses du Sr dans le sol ont montré que les sols sont très appauvris en Sr avec des concentrations de 2-13 ppm. De plus, les sols sont épais au point que l'analyse chimique de la végétation et des différents compartiments de surface soit marquée par l'absence d'influence de la roche dans les signatures chimiques en Sr, Lithium et Néodyme (Clergue, 2015). La végétation tire ses nutriments des poussières sahariennes et non de la roche (Clergue et al., 2015). Cela suggère que le compartiment de sol est suffisamment épais pour que tous les chemins d'écoulements ne traversent pas le front d'altération. Ainsi, le fait que les chemins d'écoulements atteignent ou non le front d'altération, c'est-à-dire la limite entre la roche et la

zone altérée, pourrait générer des différences significatives de signature chimique des écoulements souterrains ressurgissant en rivière.

L'avancement du front d'altération chimique résulte d'une interaction complexe entre la géochimie, l'hydrologie, la biologie et l'érosion physique (Brantley et al., 2007; Li et al., 2017; Gaillardet et al., 2018). Le flux hydrogéologique est le moteur de l'avancement du front d'altération dans le cas d'un taux d'érosion constant (White et al., 2008). Connaître les vitesses caractéristiques des autres processus pourrait permettre de poser les hypothèses simplificatrices pour modéliser l'avancement du front d'altération chimique.

### **3.4.5 Evaluation de la vitesse de l'érosion physique**

L'érosion physique est un facteur majeur de l'avancement du front d'altération qui peut être du même ordre de grandeur que la vitesse de l'altération chimique. Il est donc important de l'évaluer afin d'estimer s'il est du même ordre de grandeur que les temps caractéristiques de la réaction.

#### ***a. Méthodes d'évaluation de l'érosion physique***

La vitesse de l'érosion physique peut être déduite des matières en suspension (MES) dans la rivière. Mais il n'y a pas de mesures MES dans la ravine Quiock (information d'Eric Lajeunesse). Des estimations précises des taux de dénudation des bassins versants en l'absence d'effets anthropiques peuvent être estimés en utilisant l'isotope du Béryllium 10 cosmogénique produit in situ dans des sédiments fluviaux (Brown et al., 1998). Des quartz bipyramidés ont été prélevés en amont de la rupture topographique dans le bassin versant de la ravine Quiock, mais les analyses n'ont pas encore pu être réalisées. Le knickpoint est supposé être l'élément de la géomorphologie qui évolue le plus rapidement par érosion physique parce qu'il est le signe d'un déséquilibre de la topographie. Donc évaluer la vitesse de recul du knickpoint permettrait d'avoir une estimation de la vitesse de l'élément du paysage qui évolue le plus rapidement du bassin versant.

#### ***b. Les hypothèses courantes sur les origines de knickpoints***

L'origine du knickpoint est un élément clé pour déduire sa vitesse de retrait. Un knickpoint peut être généré par plusieurs phénomènes dont les plus courants sont une différence lithologique et un soulèvement tectonique ou uplift. L'hypothèse de la différence lithologique est abandonnée parce que ni les observations de terrain ni les résultats des mesures sismiques ne présentent de signe de différence lithologique. De plus, la plupart des knickpoints de Basse-Terre sont observés à 300 m d'altitude, ce qui laisse penser qu'ils ont tous la même origine (Sak et al., 2018). Cependant, le knickpoint de la ravine Quiock est significativement plus bas, à l'altitude de 230 m. La deuxième cause la plus courante est un abaissement du niveau de base par un événement tectonique par rapport à l'île de Basse-Terre. Trois causes tectoniques pourraient être à l'origine d'une baisse relative ou absolue du niveau de base : un soulèvement de l'île de Basse-Terre, une baisse du niveau marin, ou, étant donné qu'il s'agit d'une île volcanique, une déstabilisation de flancs.

### ***c. Les hypothèses courantes écartées pour la plupart***

L'hypothèse du soulèvement est écartée parce que l'île de Basse-Terre connaît une période de subsidence depuis 400 000 ans. Or, un knickpoint est créé dans une période d'érosion et une période de subsidence est une période de sédimentation. L'ensemble de l'archipel de Guadeloupe Basse Terre-Grande Terre a basculé selon un axe situé entre les deux îles : Grande Terre se surélève et Basse Terre est en cours de subsidence (Leclerc and Feuillet, 2019). Cependant, le signal de subsidence met du temps à remonter le long des rivières, de l'ordre du million d'années. Donc il est probable que le signal de subsidence n'ait pas encore atteint le bassin versant de la ravine Quiock. La deuxième hypothèse classique est que l'abaissement du niveau de base soit lié à une baisse du niveau marin qui varie de 120 m entre chaque ère glaciaire. Il y a 20 000 ans, le niveau marin était 120 m plus bas, et il y a 120 000 ans, il était 120 m plus haut. Mais cette hypothèse est également abandonnée parce que l'information liée au niveau marin met aussi un temps long de l'ordre du million d'années à remonter les rivières. L'hypothèse de la déstabilisation des flancs du volcan semble plausible puisque des déstabilisations de flancs sont visibles au Sud de Basse-terre (grandes formes en fer à cheval sur la carte). Il s'agit de pans du volcan qui glissent et provoquent une surrection par pression lithostatique de la zone d'où le pan a glissé. Les déstabilisations de flancs sont généralement suivies d'une éruption volcanique qui vient combler le vide laissé.

### ***d. Une autre hypothèse : un ancien méandre de Bras-David***

Une autre hypothèse est que la rupture topographique du bassin-versant de la ravine Quiock qui traverse tout le bassin versant en formant un arc de cercle soit un méandre abandonné par la rivière de Bras-David (Figure 29). La Figure 29 présente à gauche la topographie de la zone d'étude avec un tronçon de Bras David. Le knickpoint est souligné par une flèche jaune, et à droite un tronçon de rivière méandrique à moins de 2 km de la zone d'étude. Comparé aux méandres du tronçon de la rivière méandrique, la rupture topographique de forme arrondie de la ravine Quiock ressemble à un ancien méandre recoupé ensuite par Bras-David. La carte géologique de Guadeloupe montre des dépôts sédimentaires liés à ceux de Bras David en aval de la rupture topographique, ce qui va dans le sens de cette hypothèse (Figure 9, b). Cependant, d'après les photos de la rivière de Bras-David et la présence de blocs métriques (Figure 30), cette rivière présente un débit trop élevé pour générer des méandres. Mais la rivière de Bras-David a pu changer de régime à cause d'un événement tectonique qui, en augmentant la pente de la rivière, peut l'avoir faite passer d'un régime méandrique à un régime sinueux, comme suggéré par la sinuosité de la rivière de Bras-David (Figure 29). Donc, l'hypothèse selon laquelle la rupture topographique du bassin versant de la ravine Quiock soit liée à un ancien méandre abandonné par Bras-David n'est pas exclue. Cela soulève la question de la possibilité que le basculement de l'île de Basse-Terre ait augmenté les pentes dans Bras-David.

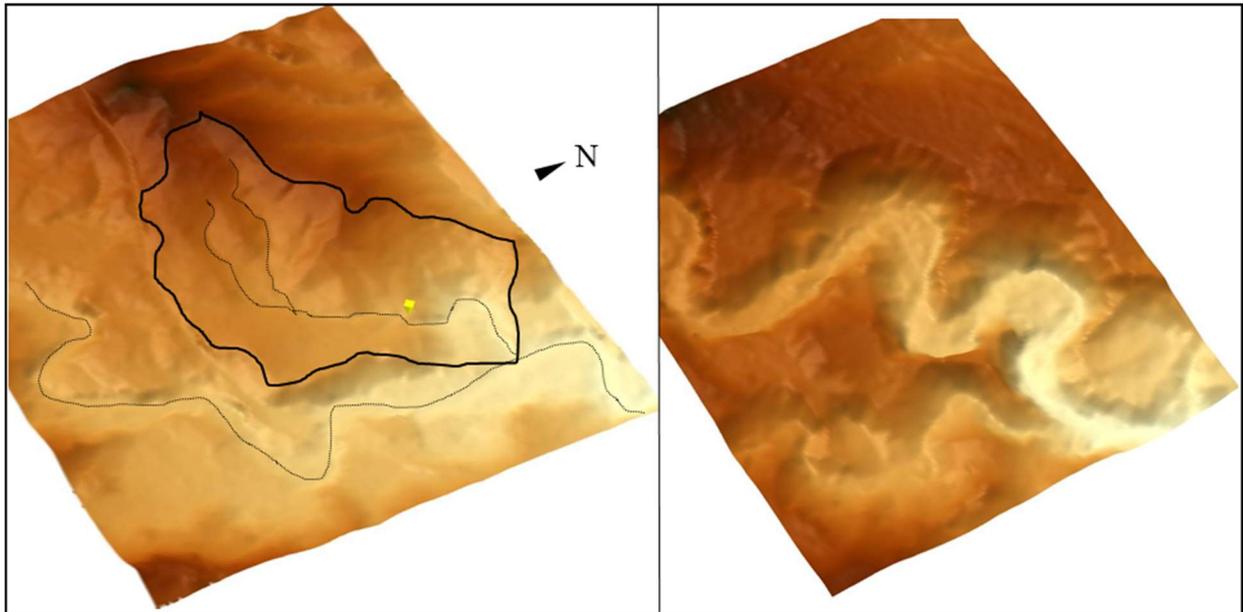


Figure 29 : A) topographie de la zone de ravine Quiock. En noir en ligne pleine, le bassin versant de Ravine Quiock, en ligne pointillées le ruisseau de ravine Quiock et le tronçon de Bras David représenté. La flèche jaune met en valeur la position du knickpoint. B) un méandre dans une autre rivière à moins de 2 km de ravine Quiock. On observe que le cirque en aval du knickpoint ressemble à un ancien méandre de Bras David.

*e. Un déséquilibre des taux d'incision introduit une baisse du niveau de base*

La topographie des berges de la rivière Bras-David suggère que cette rivière a subi ou subit une phase d'incision (Figure 29). Or, cette phase d'incision peut difficilement être transmise dans la Ravine Quiock à cause des blocs qui empêchent/ralentissent le retrait du knickpoint. La capacité de transport du Bras-David est suffisante pour maintenir une incision rapide malgré les blocs, tandis que la capacité de transport de la rivière de la ravine Quiock est faible à cause d'un débit faible, et parce que la saprolite en amont du knickpoint est pauvre en blocs donc dénuée de matériau pour inciser (Figure 21). Par conséquent, l'incision du ruisseau dans la rivière Bras-David, dépasse la capacité d'ajustement de son tributaire, la rivière de la ravine Quiock. Il en résulte un système actif, Bras David, qui provoque une diminution du niveau de base par incision, et un système passif, la rivière de la ravine Quiock, qui n'est pas capable d'intégrer rapidement les changements du système actif. Il en découle des reliefs en déséquilibre avec des vitesses d'incision très différentes. C'est classique dans la littérature car la vitesse d'incision est fonction de l'aire de drainage en loi puissance (Schoenbohm et al., 2004; Clark et al., 2006; Crosby and Whipple, 2006; Prince and Spotila, 2013; Miller et al., 2013; Mathew et al., 2016). Or, l'aire de drainage de la rivière principale est beaucoup plus grande que celle de ses affluents (Anderson and Anderson, 2010). Par exemple, dans le bassin supérieur de la rivière Noyo, dans le Mendocino County, en Californie, tous les affluents drainant des zones inférieures à 1 km<sup>2</sup> montrent des signes de déséquilibre des taux d'incision par rapport à la rivière principale (Sklar and Dietrich, 1998).



Figure 30: Photo de Bras-David en période de basses-eaux le 12/05/2019. Les blocs de Bras-David sont de tailles décimétriques à métriques.

*f. Evaluation de la vitesse d'avancée du knickpoint au premier ordre*

On peut évaluer la vitesse d'avancée du knickpoint de manière très approximative en faisant l'hypothèse que l'aval de la rupture topographique de la ravine Quiock est un ancien méandre de Bras-David. Les autres hypothèses sont que Bras David incise avec un taux constant, et que la coulée volcanique date d'il y a 1 million d'années et n'a pas été érodée. L'incision du lit de la rivière de Bras-David est de 30 m (Figure 31). Lorsque Bras David quitte le méandre de ravine Quiock après l'avoir incisée de 24 m, elle incise encore de 6 m (Figure 31). Donc, en faisant l'hypothèse que Bras David incise avec un taux constant, son taux d'incision est de 0.03 mm/an, et elle délaisse le méandre il y a  $\Delta t = 1 \text{ Ma} \times 6/30 = 200 \text{ ka}$ . Le knickpoint a incisé les parois du méandre d'environ 9 m (Figure 31). Le knickpoint présente donc une vitesse de recul de 0.05 mm/an. Cette vitesse est du même ordre de grandeur que les vitesses d'altération issues de la littérature dans les îles volcaniques de 0.1 mm/an. Cela suggère qu'il faudrait également prendre en compte le recul du knickpoint dans l'avancement du front d'altération.

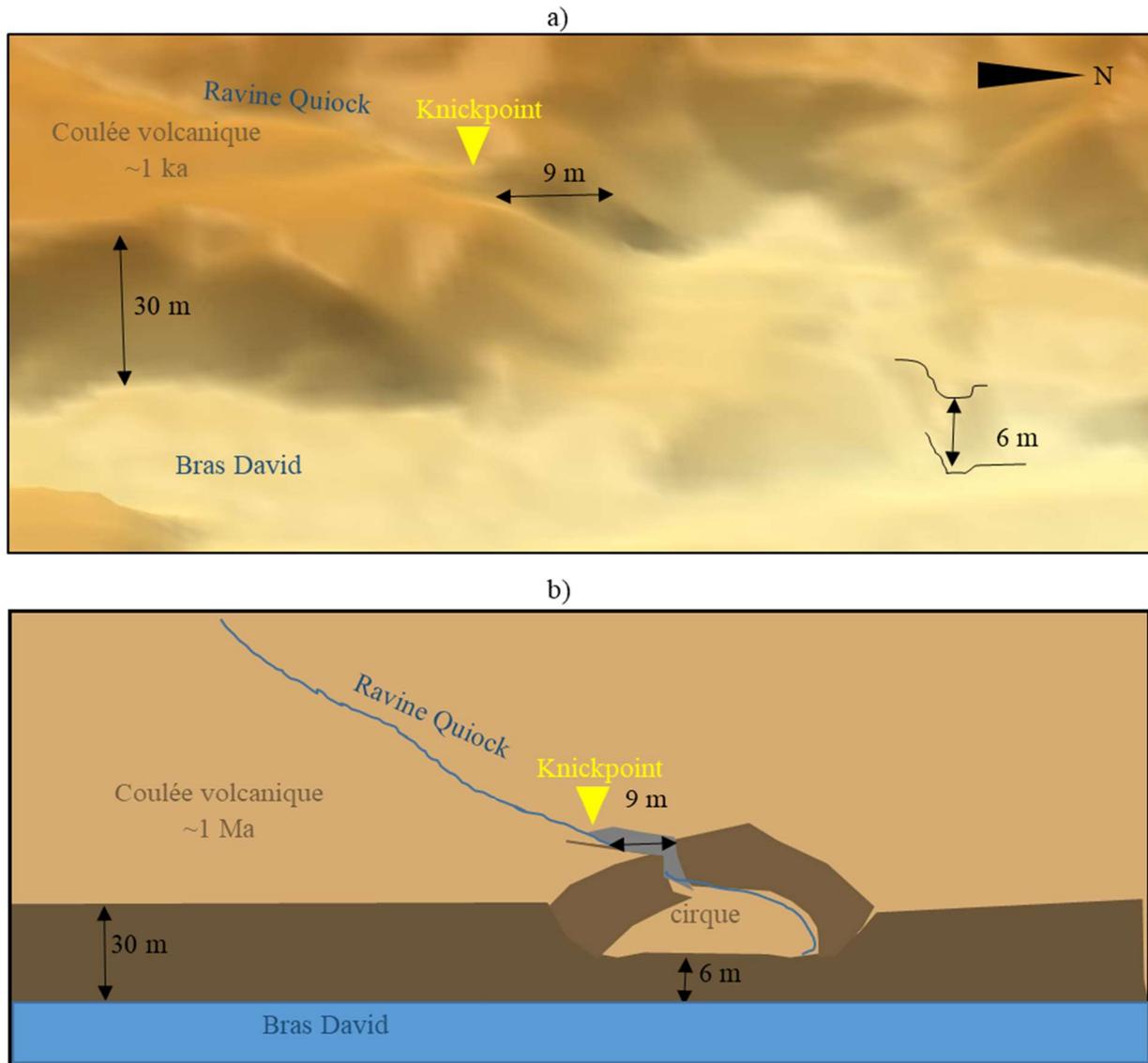


Figure 31: a) topographie avec indiquée les noms des cours d'eau en bleu, en jaune le knickpoint, et les double flèches noires indiquent où les distances sont évaluées ainsi que les valeurs afin d'estimer une vitesse de recul du knickpoint. b) Vues schématique de (a).

### 3.5 Conclusion

Ce chapitre est composé du couplage d'une étude de terrain et d'approches de modélisation pour affirmer ou infirmer l'hypothèse d'un contraste de temps de résidence. L'étude de terrain permet de mettre en relief que le gradient entre l'amont et l'aval du knickpoint est observé en basses eaux et en hautes eaux dans la ravine Quiock. Ce phénomène n'est pas isolé puisqu'une autre rivière avec un knickpoint présente un gradient des ratios isotopiques du strontium entre l'aval et l'amont avec une augmentation de la contribution géogénique vers l'aval. Concernant l'hydrologie, la nappe phréatique était connectée à la rivière y compris en basses eaux en tête de bassin versant dans la période de mesure, et un gradient de débit entre l'amont et l'aval du knickpoint est observé en hautes eaux comme en basses-eaux. Des mesures de sismiques réflexion d'imagerie du front d'altération ont été effectuées et seront présentée dans le chapitre suivant car elles seront utiles pour étudier l'hypothèse de l'effet d'un front d'altération sur la signature chimique mesurée en rivière.

Différentes approches de modélisation ont été réalisées pour vérifier l'hypothèse qu'un contraste de temps de résidence puisse être à l'origine du gradient chimique. Les approches de modélisation 2D sont originales puisqu'elles se focalisent sur la représentation des chemins d'écoulements longitudinaux ou parallèles à la rivière. Cela s'appuie sur l'hypothèse que ces écoulements sont les seuls à pouvoir expliquer un gradient chimique le long de la rivière dans un milieu de lithologie, végétation et climat relativement homogènes sur le plan horizontal. Les différentes approches montrent que les temps de résidence les plus longs sont trouvés en aval de la rupture topographique quel que soit le modèle. Cependant, seulement une partie des temps de résidence en aval de la rupture topographique sont longs. Par conséquent, leur contribution est diluée par la contribution provenant des chemins d'écoulement à temps de résidence courts. Ainsi, les temps de résidence trouvés en aval du knickpoint ne suffisent pas pour expliquer le gradient chimique observé le long de la rivière de la ravine Quiock.

L'incapacité de ces modèles à générer un gradient chimique entre l'amont et l'aval du knickpoint est le signe qu'un processus majeur n'est pas pris en compte ou pas conceptualisé adéquatement. L'élément majeur qui n'est pas pris en compte dans ces modèles est la zone altérée surplombant la roche mère avérée par les études du site faites précédemment. Cet élément constitue l'objet clé de la deuxième hypothèse proposée dans le Chapitre 2 : qui suppose que le gradient chimique est généré par la différence de composition chimique entre deux compartiments, l'un pauvre et l'autre riche en éléments géogéniques. Selon cette deuxième hypothèse, c'est seulement lorsque le chemin d'écoulement entre dans la zone riche en éléments géogéniques que l'eau peut dissoudre le strontium.

Le sujet du chapitre suivant est l'étude de l'effet couplé de la compartimentation produite par l'altération et de la rupture topographique sur les écoulements hydrogéologiques, sur l'altération en profondeur et sur les flux d'export en rivière. L'hypothèse de Toth, 1963 consistant à imposer un niveau de nappe phréatique proportionnel à la topographie est abandonnée dans le chapitre suivant parce que d'une part cette hypothèse n'est pas fondée sur des processus physiques, et d'autre part elle favorise les écoulements courts à cause du contrôle par la topographie.

# Chapitre 4 : Hypothèse d'un contraste par le front d'altération

---

## 4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été montré que le knickpoint avait pour effet de faire ressurgir les chemins d'écoulement dont les temps de résidence sont les plus longs en aval du knickpoint. Cependant, le contraste de temps de résidence généré était trop faible pour expliquer le gradient chimique observé le long de la rivière. Donc c'est un autre processus que le contraste de temps de résidence qui est à l'origine de ce gradient chimique.

Une caractéristique structurelle et chimique du sous-sol du bassin versant n'a pas été prise en compte dans les modèles présentés précédemment. La roche mère est recouverte d'une épaisse couche de zone altérée et de sol déplétés en éléments géogéniques. Le contraste chimique entre la zone déplétée et la roche mère riche en éléments géogéniques pourrait expliquer le contraste géochimique observé le long de la rivière entre l'amont et l'aval du knickpoint. Cela correspond à la deuxième hypothèse proposée en conclusion du chapitre 2, 2.6. Afin d'étudier la véracité de cette hypothèse, il est nécessaire d'évaluer ou d'imposer une localisation au front d'altération qui constitue la limite entre la zone déplétée et la roche mère.

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de la rupture topographique sur les chemins d'écoulement et la conséquence de la présence du front d'altération sur la localisation de l'altération en profondeur et sur les signatures chimiques mesurables en rivière. Les débits et chemins d'écoulements hydrogéologiques simulés à l'aide d'un modèle hydrogéologique 3D contrôlé par la recharge sont couplés à un front d'altération. La position moyenne du front d'altération dépend des flux d'eau et non de la cinétique de réaction pour un taux d'érosion constant (White et al., 2008). Etant donné que nous nous intéressons ici à l'influence de la présence du front d'altération, nous négligeons la cinétique de la réaction. Par conséquent, l'épaisseur du front d'altération est supposée nulle. Une étude préliminaire est d'abord conduite dans laquelle l'avancement du front d'altération est prédite au premier ordre par un bilan de masse. On en déduit la position du front d'altération pour un temps d'altération donné. Nous comparons les résultats aux mesures sismiques réalisées dans la ravine Quiock. Dans un deuxième temps, des hypothèses sont posées sur la position du front d'altération en profondeur, basées sur les mesures géophysiques qui permettent d'étudier la variabilité spatiale des zones d'altération, et les conséquences sur la répartition des flux d'export des produits d'altération le long de la rivière.

## 4.2 Etude préliminaire : avancement du front d'altération

Une étude préliminaire est effectuée afin d'évaluer l'influence que les chemins d'écoulement ont sur l'approfondissement du front d'altération.

## 4.2.1 Méthode

### *a. Modèle hydrogéologique contrôlé par la recharge*

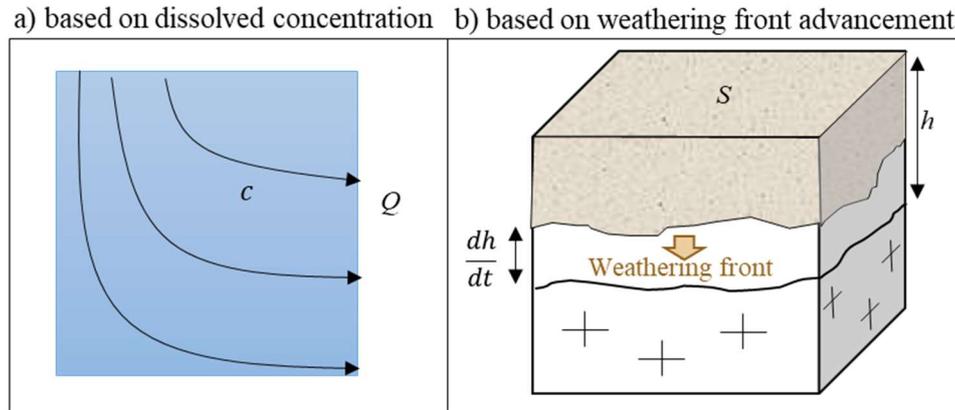
Le modèle hydrogéologique est un modèle homogène (conductivité hydraulique et porosité constantes), en régime permanent. Contrairement aux modèles décrits dans le Chapitre 3, section 3.2.2b.i qui étaient contrôlés par la topographie, ce modèle est contrôlé par la recharge. C'est-à-dire que la forme de la nappe et le niveau piézométrique s'ajustent en fonction du taux de recharge par la résolution des équations d'écoulement décrites dans la Section 1.1.3b. Les détails du modèle hydrogéologique utilisé dans le cas d'un contrôle par la recharge sont dans l'article (Chapitre 4 : 4.3). Ici ne sont indiquées que les spécificités liées à la recharge qui est la caractéristique nouvelle majeure de ce modèle comparé aux modèles décrits dans le chapitre précédent. Le contrôle par la recharge est appliqué via une condition aux limites « drain » (flux dépendant de la charge hydraulique, Reilly, 2001) à toutes les cellules supérieures correspondant à la surface du sol. Le taux de recharge a été imposé uniformément sur les cellules supérieures du modèle. L'eau ne quitte le système que lorsque la charge hydraulique dans la cellule supérieure est supérieure à l'altitude topographique. Le flux sortant est calculé par la différence entre la charge hydraulique et l'élévation de la surface multipliée par une conductance de drain  $K_d$ . La conductance est spécifiée uniformément pour toutes les cellules supérieures à une valeur élevée ( $10^5$  m<sup>2</sup>/an) pour s'assurer que la charge hydraulique calculée reste proche de la hauteur de la topographie si la nappe phréatique atteint la surface du sol. Ici, la topographie est donc conceptualisée comme un système de drainage où les rivières sont alimentées par les eaux souterraines. En Guadeloupe, cette hypothèse est pertinente en raison des forts taux de précipitations tout au long de l'année (3,5 m/an dans la rivière de la ravine Quiock). Cette conceptualisation a permis au réseau fluvial de ne pas être prescrit le long de lignes spécifiées, mais de dépendre spatialement des débits d'eau souterraine simulés. Les paramètres du modèle sont la conductivité hydraulique, le taux d'infiltration et la porosité. La conductivité hydraulique, et la porosité sont considérées comme uniformes. La conductivité hydraulique reste fixée à 40 m/an (Guérin, 2015). La porosité a été fixée à 2 % (Guérin, 2015). Trois taux d'infiltration stationnaires sont définis. Le premier taux d'infiltration est de 1.3 m/an et a été ajusté pour reproduire le débit moyen annuel mesuré de 2,8 ( $\pm 0,8$ ) L/s, et pour produire une résurgence de la nappe phréatique à l'endroit où la source de la rivière a été observée en mai 2016 (Chapitre 4 :, 4.3). Les deux autres correspondent à des taux d'infiltration de 0.3 et 1.6 m/an et ont été ajustés pour reproduire respectivement les mesures de débit de mai et juin 2019 le long de la rivière correspondant à un débit faible et à un débit élevé respectivement (Figure 37, a).

### *b. Position du front d'altération*

La position du front d'altération peut être inférée au premier ordre à partir d'un bilan de masse. La vitesse du front d'altération est utilisée pour évaluer la position moyenne du front d'altération (Steeffel et al., 2015; Braun et al., 2016). La masse de Sr  $m_c$  sortant du système correspond à la concentration en Sr dissous multiplié par le débit (Figure 32, a)

$$\frac{dm_c}{dt} = Q(t) \times c \quad (4.1)$$

Avec  $Q$  ( $m^3_{\text{fluide}}/\text{an}$ ), le débit simulé par le modèle hydrogéologique le long des chemins d'écoulement,  $c$ , la concentration en soluté dissous ( $\text{mol}/m^3_{\text{fluide}}$ ).



**Figure 32 : Représentation schématique du bilan de masse avec certains des paramètres que nous utiliserons pour la formulation mathématique. a) bilan de masse basé sur les concentrations dissoutes sortant du système, b) bilan de masse basé sur l'avancement du front d'altération.**

Or, puisque le front d'altération avance le long du chemin d'écoulement (Figure 32, b), la variation de masse correspond également à la concentration de la roche qui est altérée lorsque le front d'altération avance et correspond donc à

$$\frac{dm_c}{dt} = \rho \phi S_{cell} \frac{dh}{dt} \times c_{rock} \quad (4.2)$$

Avec  $h$  la profondeur du front d'altération,  $Q$  ( $m^3_{\text{fluide}}/\text{an}$ ), le débit simulé par le modèle hydrogéologique le long des chemins d'écoulement,  $c$ , la concentration en soluté dissous ( $\text{mol}/m^3_{\text{fluide}}$ ),  $\rho$ , la masse volumique de la roche ( $2.7 \cdot 10^6 \text{g}/m^3_{\text{roche}}$ ), valeur mesurée dans des clastes (Ma et al., 2012),  $\phi$ , la porosité, valeur du modèle,  $S_{cell}$  la surface de la cellule du modèle correspondant au débit  $Q$ .

Ainsi, la vitesse d'avancement du front d'altération le long de chaque chemin d'écoulement s'écrit à partir des équations (4.1) et (4.2)

$$\frac{dh}{dt} = \frac{Q(t)}{S_{cell}} \frac{c}{\rho \phi c_{rock}} \quad (4.3)$$

Or, la position moyenne du front d'altération dépend uniquement des flux, et non de la cinétique de réaction (White et al., 2008, Figure 33). En revanche, l'épaisseur du front d'altération dépend des taux de réactions (Figure 33) à travers le nombre de Damköhler qui est le rapport entre les temps caractéristiques du transport de fluide et les temps caractéristiques des réactions d'altération dans les profils de régolithe (Maher et Druhan, 2014). Pour un  $Da$  élevé, le transport de fluide est lent par rapport aux réactions d'altération, ce qui entraîne un front d'altération brusque, tandis que pour un  $Da$  faible, le transport de fluide est rapide par rapport aux réactions d'altération et entraîne un front d'altération épais.

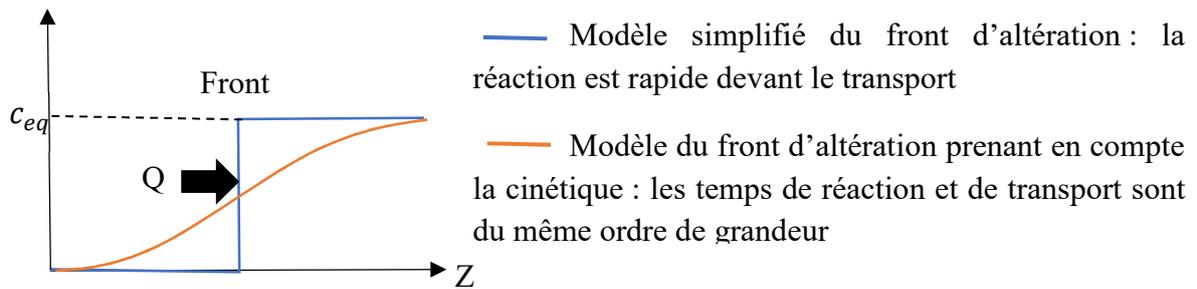


Figure 33: schéma de la concentration en fonction de la profondeur Z selon deux modèles de front d'altération. En orange, un modèle du front d'altération prenant en compte la cinétique. En bleu, modèle simplifié du front d'altération pour laquelle la réaction est rapide devant le transport.

Nous savons que le temps de dissolution du Sr n'est pas instantané (cf. sections 3.2.2a et 3.4.1), ce qui a un effet sur l'épaisseur du front d'altération (Figure 33). Cependant, dans ce chapitre, nous nous focalisons sur l'effet de la localisation du front d'altération et non sur son épaisseur. Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que l'équilibre ou la saturation en Sr est atteint rapidement d'où

$$\frac{dh}{dt} = \frac{Q(t)}{S_{cell}} \frac{c_{eq}}{\rho\phi c_{rock}} \quad (4.4)$$

$c_{eq}$  ( $\text{g/m}^3_{\text{fluide}}$ ), concentration à l'équilibre mesurée dans une carrière à Deshaie du même type de roche (Tableau 2),

Ces paramètres conduisent à des incertitudes à cause de la simplicité du modèle et du choix des valeurs. Le débit conduit à des incertitudes liées au changement des paramètres hydrodynamiques du fait de l'altération et du fait que la recharge et la topographie sont transitoires dans les échelles de temps de l'altération chimique. La concentration à l'équilibre conduit à des incertitudes liées à la vitesse de réaction réelle, au concept de valeur à l'équilibre ainsi qu'à la présence d'une potentielle différence lithologique avec la carrière. Ces sources d'incertitude impactent essentiellement sur la vitesse de propagation, donc la profondeur atteinte par le front d'altération au bout d'un certain temps. La géométrie des profils d'altération sera probablement affectée par l'évolution transitoire de la topographie (retrait du knickpoint) et des paramètres hydrogéologiques.

### c. Calcul des ratios isotopiques du Sr

On fait l'hypothèse d'une réaction rapide par rapport aux temps de circulation de l'eau souterraine afin d'établir au premier ordre l'effet du front d'altération sur les variations de concentration et de ratio isotopique le long de la rivière. Par conséquent, nous avons supposé qu'aucune altération chimique ne se produisait au-dessus du front d'altération et que la concentration en Sr et le rapport isotopique de l'eau étaient égaux à ceux des précipitations. Sous le front, la concentration en Sr et le rapport isotopique de l'eau ont été supposés égaux à la concentration d'équilibre en Sr et au rapport isotopique de la roche. Le long d'une ligne de courant d'eaux souterraines, les compositions de Sr simulées étaient donc bimodales, passant de l'extrémité pluviométrique à l'extrémité rocheuse lors du franchissement du front d'altération.

## 4.2.2 Résultats

### a. Avancement du front d'altération

La position du front d'altération chimique est évaluée pour différents temps dans le modèle correspondant à l'ordre de grandeur de l'âge de la coulée volcanique, un million d'années. Le modèle d'approfondissement du front d'altération par bilan de masse montre un approfondissement plus important au niveau des crêtes à l'ouest du bassin versant et une remontée du front d'altération dans la rivière qui s'accroît vers l'aval (Figure 34, a, c et e). Le gradient hydraulique global entraîne des chemins d'écoulements longs et profonds, de la taille du bassin versant, qui s'enfoncent jusqu'à près de 200 m de profondeur et qui ressortent en aval du bassin versant. Par conséquent, le pouvoir d'altération des chemins d'écoulements domine sur la partie amont du bassin versant, ce qui explique une profondeur plus grande du front d'altération en amont, et la remontée du front d'altération en aval.

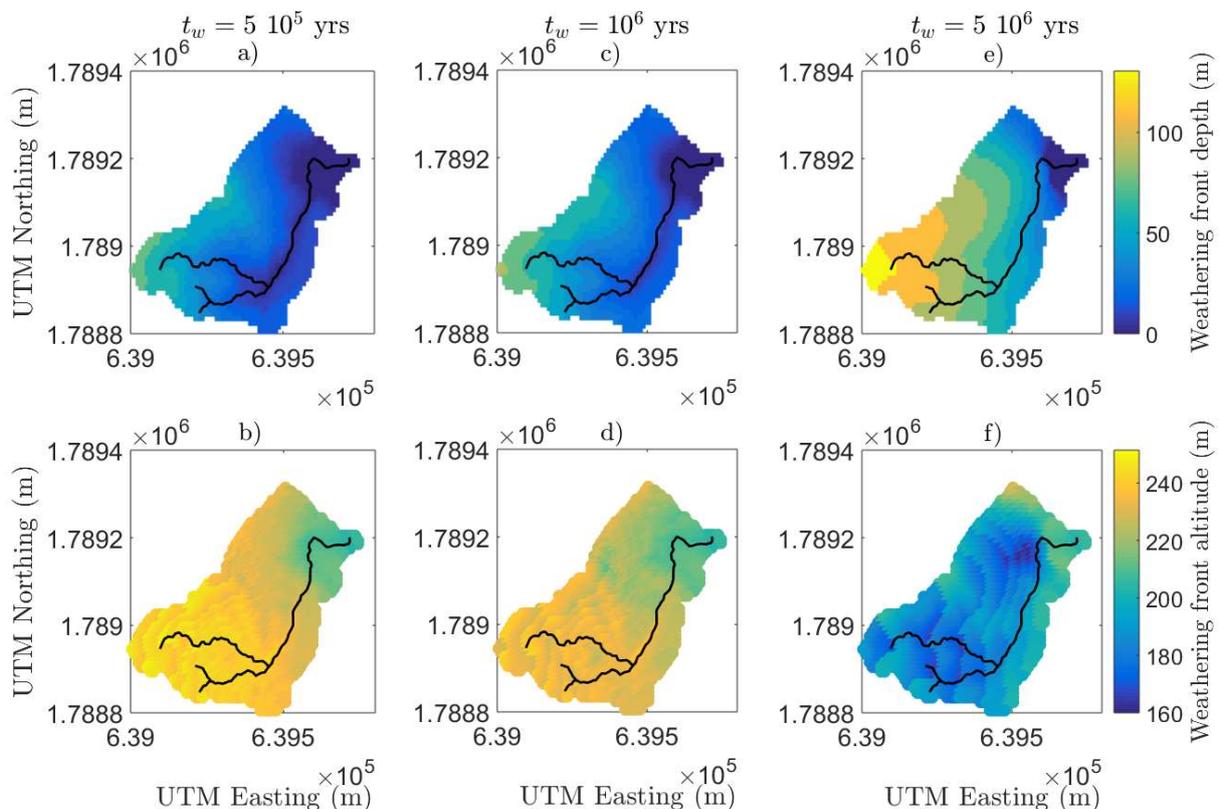


Figure 34: Approfondissement du front d'altération dans le bassin versant par bilan de masse pour des temps d'altération  $t_w = 5 \cdot 10^5$  (a et b),  $10^6$  (c et d),  $5 \cdot 10^6$  ans (e et f). a, c et e) représentent la profondeur du front d'altération aux différents temps. b, d et f) représentent l'altitude du front d'altération aux différents temps. Les variations de profondeur et d'altitude sont plus douces pour les temps les plus courts parce que la taille des cellules du modèle hydrogéologique augmente avec la profondeur.

### b. Comparaison aux données sismiques

Les résultats du modèle sont comparés à la profondeur de la roche estimée à partir des données sismiques le long de la rivière (Chapitre 4 : 4.3).

Le front d'altération simulé le long de la rivière montre de manière similaire aux résultats en plan un plus grand approfondissement en amont et une remontée du front d'altération chimique en aval du knickpoint parce que c'est une zone de résurgence (Figure 36). Les profondeurs

simulées par le modèle indiquent également un approfondissement sous le knickpoint dans le cas du front simulé pour  $t = 5 \cdot 10^6$  ans (Figure 36). C'est lié au fait que le tracé de la rivière passe par l'aval de la rupture topographique qui traverse le bassin versant (Figure 34, f). Au niveau de la rupture topographique, le gradient hydraulique localement plus fort concentre des chemins d'écoulement courts avec un fort débit (Figure 35, a), qui ressortent dans et en aval de la rupture topographique. Dès 1 m sous la surface, le débit est plus fort sous l'ensemble de la rupture topographique (Figure 35, a). La zone de débit supérieur au reste du domaine s'élargit avec la profondeur (Figure 35, b). Cela résulte en une augmentation locale de l'altération chimique en aval de la rupture topographique ainsi que de l'avancement du front. Cet effet devient de plus en plus remarquable après un temps d'altération long (Figure 34, f).

La profondeur du front d'altération varie en fonction des paramètres. Elle sera plus grande pour un taux d'infiltration ou une conductivité hydraulique plus élevé, et plus grande pour une porosité plus faible. Donc seules les tendances peuvent être comparées aux données sismiques.

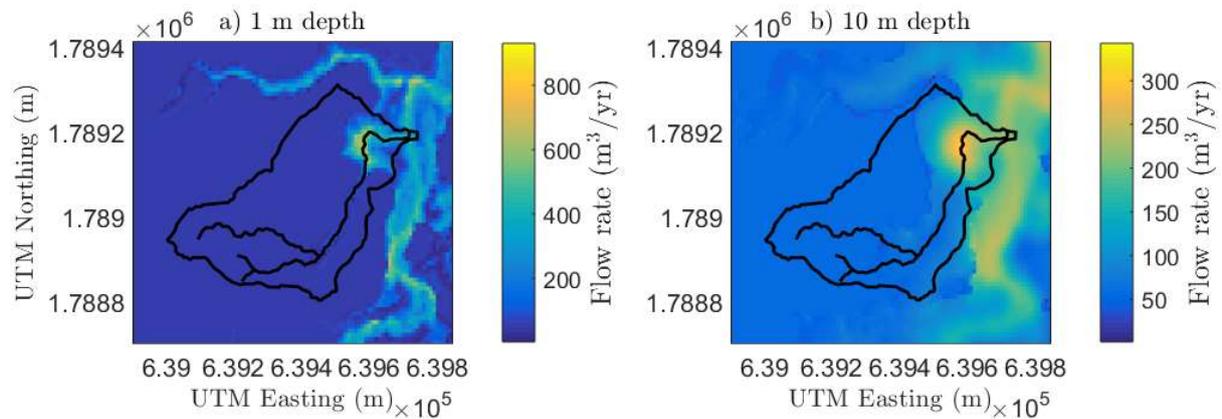


Figure 35 : Débit total dans le modèle 3D avec  $K = 40$  m/an,  $R = 0.6$  m/an, porosité de 2%. a) au niveau de la surface, b) à 10 m de profondeur.

Les données sismiques ont permis d'atteindre le substrat rocheux en amont du knickpoint à 38 m de profondeur à 580 m de l'exutoire, à 35 m de profondeur à 460 m de l'exutoire et à 46 m de profondeur à 300 m de l'exutoire, soit à 40 m de profondeur en moyenne (Figure 36), plus de détails dans l'article (Chapitre 4 :, 4.3). Cependant, dans le knickpoint et en aval du knickpoint, le socle n'est pas atteint (Figure 36). Pour ces deux profils, la profondeur atteinte par les ondes sismiques était de 47 m et de 28 m respectivement, ce qui renseigne sur la profondeur minimale du socle rocheux. D'après les mesures de sismique réflexion, le substrat rocheux semble relativement parallèle à la topographie en amont du knickpoint et semble marquer un léger approfondissement sous le knickpoint d'au moins  $\sim 7$  m puisque le substrat rocheux n'est pas atteint à 47 m de profondeur.

Comparé à la profondeur de la roche mesurée par sismique réflexion, le front d'altération simulé semble avoir tendance à s'approfondir davantage vers l'amont par rapport aux données géophysiques (Figure 36). De plus, la remontée du front d'altération en aval du knickpoint dans le modèle d'avancement du front n'est pas observée dans les données de sismiques réflexion parce que c'est une zone de résurgence (Figure 36). Cette zone ne s'altérera que lorsque toute la longueur des chemins d'écoulements sera altérée d'après le modèle d'avancement du front.

Ces différences sont probablement liées aux simplifications faites pour modéliser l’approfondissement du front, notamment le fait de négliger de nombreux paramètres incluant l’évolution du paysage. En revanche, l’approfondissement local sous le knickpoint observé dans les mesures géophysiques correspond à la profondeur maximale atteinte dans le profil sismique parallèle à la rivière. Or, ce profil n’est pas réalisé dans la rivière mais dans la rupture topographique à côté de la rivière (Figure 36). Cela semble cohérent avec l’approfondissement du front simulé par le modèle qui est lié également à la rupture topographique à côté de la rivière (Figure 34, f). Donc ce serait cohérent avec une influence hydrogéologique comme observé dans la simulation du modèle.

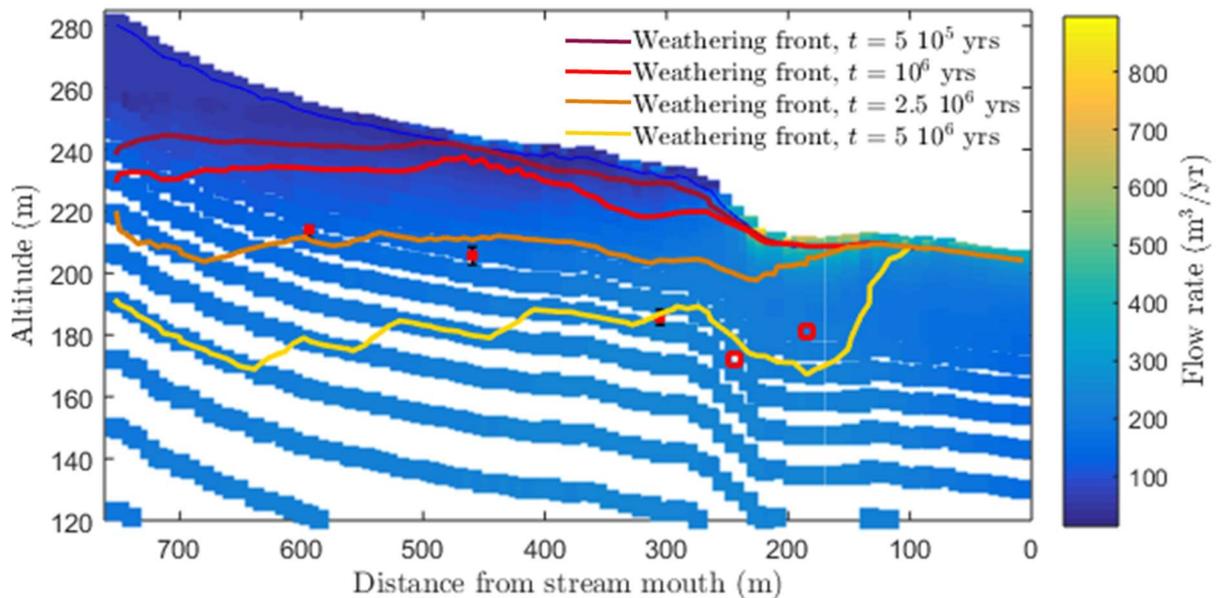


Figure 36 : Comparaison entre le modèle 3D et les résultats géophysiques de terrain. Dans le modèle, la recharge est de 0.6 m/an, la porosité est de 2%. La couleur de front représente les débits. Le front d’altération simulé des temps d’altération de  $5 \cdot 10^5$ ,  $10^6$ ,  $2.5 \cdot 10^6$ ,  $5 \cdot 10^6$  ans (traits pleins). Les points rouges pleins correspondent aux points d’observation de la roche par les profils sismiques. Les carrés rouges vides correspondent aux profondeurs atteintes par la géophysique sans atteindre la roche non-altérée.

### c. Couplage avec les signatures chimiques en Sr

Le débit, les temps de résidence, les concentrations et ratios isotopiques du strontium du modèle sont évalués pour trois taux d’infiltration permettant de reproduire le débit moyen annuel, un débit élevé mesuré en rivière en juin 2019 et un débit faible mesuré en mai 2019 (Figure 37, a).

La présence d’un front d’altération conduit à faire la distinction entre temps de résidence et temps de réaction c’est-à-dire le temps d’exposition au minéral qui commence dès lors que le chemin d’écoulement atteint le front d’altération (Figure 37, b). Les temps de réaction sont toujours plus faibles que les temps de résidence le long de la rivière. Ils sont nuls en amont jusqu’à une distance à partir de laquelle les chemins d’écoulement qui ressurgissent ont atteint le front d’altération. Le knickpoint est marqué par une augmentation soudaine du temps de résidence de un à deux ordres de grandeur selon le taux d’infiltration (Figure 37, b). Les temps de résidence sont montrés à titre indicatif car ils ne sont plus utilisés pour le calcul des concentrations et ratios isotopiques du Sr puisque la cinétique de réaction n’est pas prise en compte.

Les concentrations en Sr mesurées montrent des valeurs faibles de 3 ppb en moyenne en amont du knickpoint, suivi d'une augmentation soudaine en aval du knickpoint atteignant 27 ppb en mai 2019 et 12 ppb en juin 2019 (Figure 37, c). De manière équivalente, les ratios isotopiques du strontium présentent un plateau en amont du knickpoint avec des valeurs en moyenne de 0.7091, et chutent en aval du knickpoint pour atteindre 0.7060 en juin 2019 (Figure 37, d). Le modèle reproduit les tendances de concentration et ratios isotopiques mesurés sur le terrain. Les concentrations sont faibles et les ratios isotopiques élevés en amont du knickpoint, et un enrichissement en Sr endogénique en aval du knickpoint est observé (Figure 37, c). Le modèle correspondant à un taux d'infiltration faible a tendance à surestimer les concentrations en Sr le long de la rivière, et donc l'enrichissement en Sr issu de la roche. Les modèles présentant des taux d'infiltration plus élevés sous-estiment les concentrations en aval du knickpoint (Figure 37, c). Les ratios isotopiques issus du modèle sont équivalents : Le modèle correspondant à un taux d'infiltration faible sous-estime les ratios isotopiques dès qu'il atteint 500 m de l'exutoire, et les modèles présentant des taux d'infiltration plus élevés surestiment les ratios isotopiques en aval du knickpoint (Figure 37, d).

Le modèle capture les tendances des données géochimiques parce que les chemins d'écoulement longs et profonds ressurgissent en aval de la rupture topographique. Ils passent donc sous la limite du front d'altération, où ils atteignent la concentration de saturation et le ratio isotopique de la roche. La différence observée selon le taux d'infiltration met en valeur que pour les taux d'infiltration faibles, la contribution des chemins d'écoulement profonds qui traversent le front d'altération est plus élevée que pour les taux d'infiltration élevés (Figure 37, b, Chapitre 4 :, 4.3). C'est attendu puisque pour les taux d'infiltration faibles, le niveau de la nappe est bas, et donc les écoulements sont contrôlés par le gradient topographique régional, générant des chemins d'écoulement longs et profonds. Alors que pour un taux d'infiltration élevé, la nappe est proche de la topographie et les écoulements sont donc d'avantage contrôlés par les gradients topographiques locaux résultant en une majorité de chemins d'écoulement courts et peu profonds (Chapitre 4 :, 4.3).

Les incertitudes pour ce modèle incluent la localisation de la surface d'altération (comme discuté plus haut), le contraste de conductivité hydraulique et de porosité efficace qui doit exister entre les deux compartiments (discuté dans l'article, Chapitre 4 :, 4.3), et le taux d'infiltration.

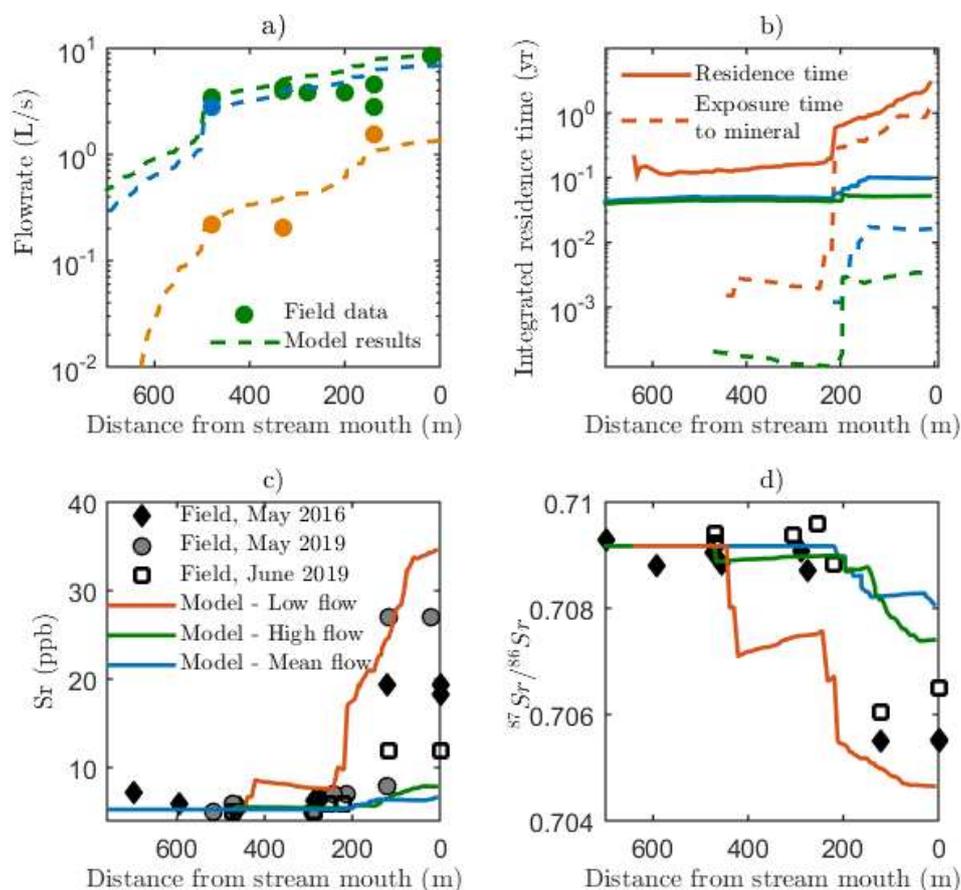


Figure 37 : Résultats du modèle avec avancement du front d'altération au premier ordre, le long de la rivière. Sont présentés les résultats correspondant à un modèle qui reproduit le débit moyen annuel (bleu), les débits élevés mesurés en juin 2019 (vert) et faibles mesurés en mai 2019 (orange). a) débits mesurés (ronds) et issus du modèle (lignes pointillées) ; b) temps de résidence (lignes continues) et de réaction (lignes pointillées) du modèle ; c) et d) concentration et ratios isotopiques du strontium respectivement, mesurés en 2016 (losanges noirs) et en mai (ronds gris en c) et juin 2019 (carrés blancs) et extraits du modèle (lignes continues).

#### 4.2.3 Perspectives du modèle préliminaire

Le système pourrait être simplifié par une géométrie en 2D. En effet, la topographie du bassin versant suit une augmentation du gradient topographique non seulement dans la rivière mais aussi le long des versants de part et d'autre du knickpoint (Figure 38). La topographie peut être assimilée à une symétrie radiale par rapport à l'exutoire (Figure 38). Par conséquent, des coupes en éventail par rapport à l'embouchure de la rivière doivent avoir des profils d'altération similaires les unes aux autres.

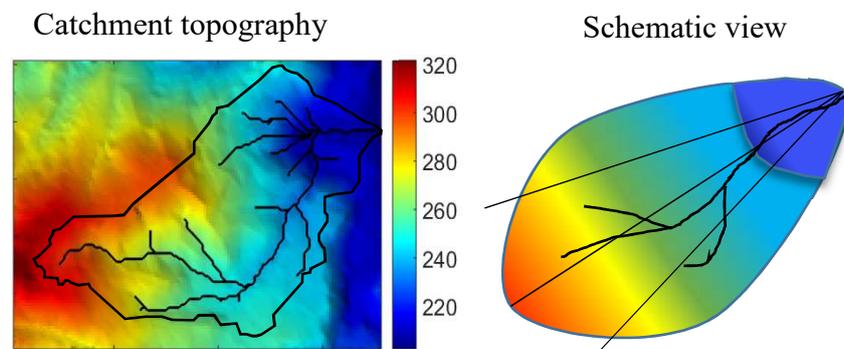


Figure 38: A gauche, topographie du bassin versant avec en couleur l'altitude, à droite, vue schématique de la symétrie radiale résultant de la rupture topographique.

Le front d'altération a été simulé pour différentes topographies en 2D : la topographie de la rivière, une topographie sinusoïdale et une pente constante. Le front d'altération s'approfondit en amont, zone de recharge, et remonte vers l'aval, zone de résurgence, quelle que soit la topographie parce que la zone de recharge génère une zone où le pouvoir d'altération est le plus grand. L'approfondissement est plus important là où le débit est le plus élevé, c'est-à-dire sous le knickpoint dans le modèle 3D et 2D le long de la rivière, et juste en aval du point d'inflexion de la sinusoïde, et à peu près au centre du modèle à pente constante (Figure 39, d). Ceci est lié à la concentration de chemins d'écoulement courts avec un fort débit, qui ressortent dans et en aval du knickpoint, du point d'inflexion de la sinusoïde et vers l'aval de la pente constante. De même que pour le modèle 3D, ces chemins d'écoulement ont pour effet d'augmenter localement l'altération chimique (Figure 39). Le modèle 3D montre néanmoins un approfondissement du front d'altération plus important en aval du knickpoint, à cause de la convergence des flux dans la rupture topographique et du tracé de la rivière qui passe en aval de ces débits plus élevés (Figure 39, a et d).

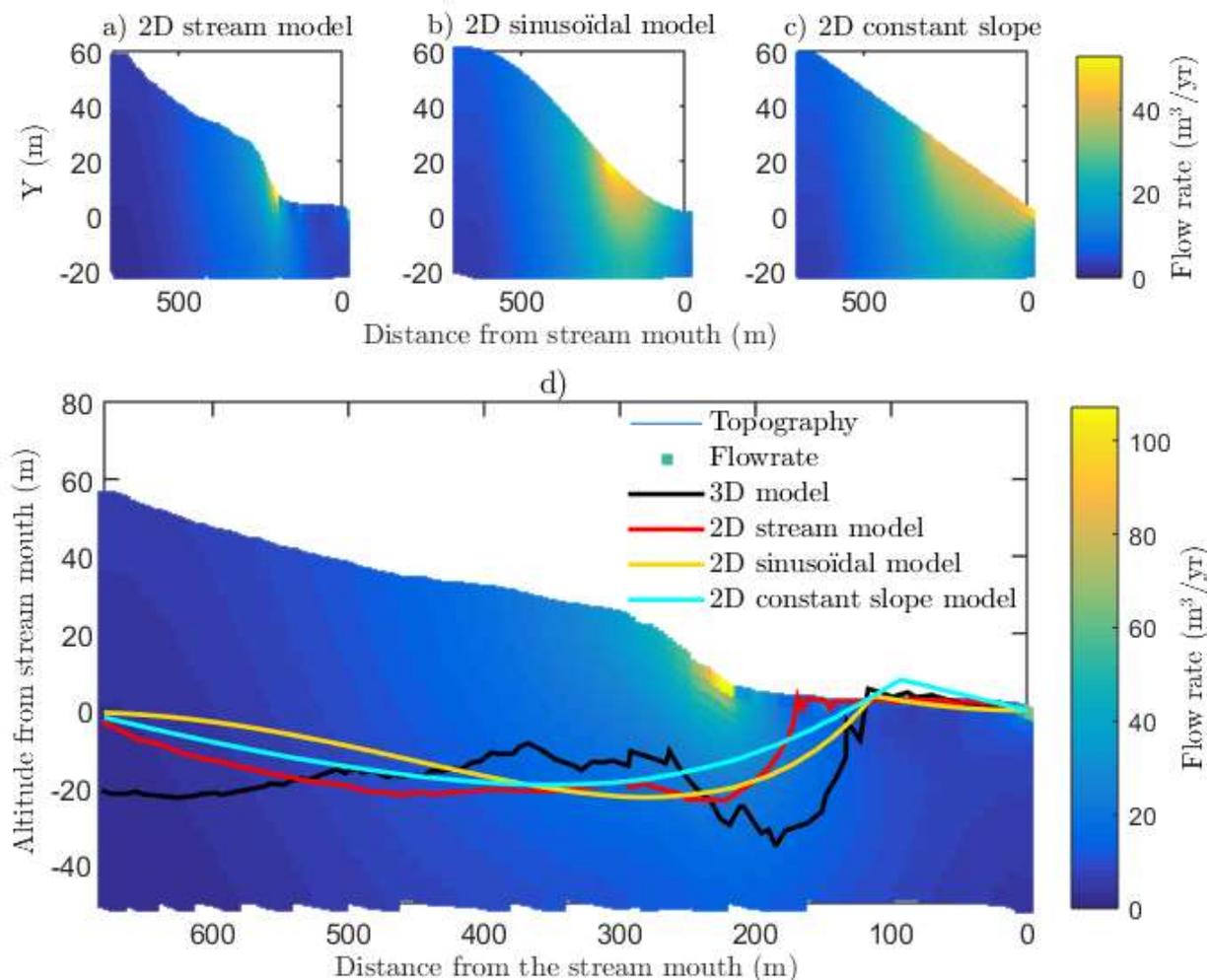


Figure 39: Comparaison des fronts d'altération du modèle 3D avec différents modèles en 2D. a, b, c les modèles 2D, respectivement le modèle 2D le long de la rivière, le modèle 2D sinusoïdal, et le modèle 2D avec une pente constante, les couleurs représentent le débit dans les modèles. d) les différents fronts d'altération simulés pour une recharge de 0.3 m/an, une porosité de 2%, une conductivité hydraulique de 40 m/an, et un temps d'altération de 10<sup>6</sup> ans. La topographie en fond est celle de la rivière et est mise à titre indicatif.

Cette étape offre la possibilité de généraliser les résultats, en étudiant par exemple l'effet de la topographie ou de la recharge sur la propagation du front d'altération. L'inconvénient des modèles 2D, est que les flux latéraux ne sont pas pris en compte.

#### 4.2.4 Conclusion

Ce modèle d'avancement du front d'altération apporte des résultats au premier ordre qui suggèrent que la distribution des débits dans le milieu souterrain, qui est liée à la géomorphologie du bassin versant et en particulier à sa topographie, pourrait jouer un rôle dans la forme du front d'altération. Cependant, ce modèle néglige des processus qui ne peuvent pas être négligés à ces échelles de temps de l'ordre du million d'années. Ainsi l'évolution de la topographie incluant le recul du knickpoint est négligé alors qu'une évaluation au premier ordre avait montré que la vitesse de recul était du même ordre de grandeur que la vitesse d'avancement du front (section 3.4.5f). De plus, à ces échelles de temps, le climat évolue également ce qui implique une évolution de la température et du taux d'infiltration. Par la suite, des hypothèses sur la profondeur et la géométrie du front d'altération basée sur les observations géophysiques sont appliquées afin de s'affranchir de la dimension temporelle et de s'intéresser à l'origine et aux zones d'export des flux d'altérations actuels.

### 4.3 Article : Spatial dissociation of active weathering and chemical export controlled by subsurface flow paths

Commentaire: cet article n'a pas encore été soumis dans une revue à comité de lecture. Pour cette raison, il apparaît encore sous la forme d'une version préliminaire avant dépôt du manuscrit final pour soumission.

# Spatial dissociation of active weathering and chemical export controlled by subsurface flow paths

Charlotte Le Traon<sup>1</sup>, Sylvain Pasquet<sup>2</sup>, Camille Bouchez<sup>1</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>2</sup>, Lin Ma<sup>3</sup>, Tanguy Le Borgne<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Géosciences Rennes, Univ. Rennes 1, Rennes, France, (\*correspondence: charlotte.letraon@univ-rennes1.fr)

<sup>2</sup> Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe, Paris, France

<sup>3</sup> Department of Geological Sciences, University of Texas at El Paso, El Paso, TX 79968 USA

**Keywords:** Chemical weathering, knickpoint, seismic reflexion, hydrogeological 3D modelling, critical zone

## Abstract

Quantitative understanding of spatial variability in weathering fluxes in catchments is critical to assess where weathering reactions take place. While deep flowpaths can contribute for a large proportion to dissolved load at the river outlet, it is unknown how variable this contribution is in space. We investigate the control of deep flow paths patterns on chemical erosion and weathering. We focus on a critical zone observatory on the volcanic Guadeloupe Island (French archipelago in Caribbean Sea). The Quiock creek catchment is a highly weathered catchment characterized by a topography break that crosses the whole catchment perpendicularly to the stream. This leads locally to large hydraulic head gradients, which may generate deep flow paths. We couple measurements of river chemistry along the stream, seismic reflection imaging and 3D hydrogeological modelling. The hydrogeological model was coupled to a simplified reactive model and hypotheses were made on the location of the weathering front at depth based on seismic profile results to estimate the impact of 3D streamline structures on weathering processes.

Chemical sampling along the Quiock creek shows that electric conductivity, Sr and Si concentrations, as well as the Sr isotopic ratio, all exhibit a strong variation at the knickpoint suggesting an increasing contribution of geogenic elements in the river composition downstream of the knickpoint. The depth of investigation of seismic reflection profiles allowed to reach the bedrock upstream and in the knickpoint and identified the bedrock at a mean depth of 40 m suggesting an weathering front approximately parallel to the topography. The hydrogeological modelling highlights that close to the ridge, streamlines are longer and deeper than close to the drainage network, and flow almost parallel to the stream with a significant contribution to downstream river flows. The coupling of the model hydrogeological model with

31 a weathering front at depth allows to reproduce the contrasted isotopic Sr signatures upstream  
32 and downstream of the knickpoint. We show that active weathering is restricted to a specific  
33 zones where deep flowpaths intersect the weathering front and results in localized export areas  
34 along the stream. Thus, our findings show that deep flow paths, oriented parallel to general  
35 direction of the river play a key role in weathering processes and suggests that their contribution  
36 is enhanced by the topography break. These results underline the importance of the 3D structure  
37 of hydrogeological flowpaths, often neglected in classical hillslope weathering models.

## 38 **1 Introduction**

39 Weathering plays a central role in a range of Earth processes, including landscape evolution  
40 (Tucker and Hancock, 2010; Anderson et al., 2012; Riebe et al., 2017), CO<sub>2</sub> cycle (e.g. Berner,  
41 1992; Dessert et al., 2003; Hartmann et al., 2009; Liu et al., 2011) or groundwater storage (Abdu  
42 et al., 2008; Holbrook et al., 2014; Flinchum et al., 2018). Chemical weathering results from a  
43 complex interplay between geochemistry, hydrology, biology, and physical erosion (Brantley  
44 et al., 2007; Li et al., 2017; Gaillardet et al., 2018). It is tightly linked to water flow, which  
45 brings reactive species from the surface to the subsurface and sustains chemical disequilibrium  
46 by removing products of dissolution (Maher, 2011; Maher and Druhan, 2014). As a result,  
47 hydrologic processes and particularly fluid residence times exert a major control on chemical  
48 weathering rates (Mulholland and Hill, 1997; Bullen and Kendall, 1998; Shand et al., 2007;  
49 Peters and Aulenbach, 2009; Jin et al., 2011).

50 While the weathering front thickness depends mainly on the reaction rates of the bedrock  
51 minerals, its depth is mainly controlled by flowrates, when considering constant denudation  
52 rate (White et al., 2008; West, 2012). However, reactive transport models that simulate  
53 interactions between hydrogeological flows and weathering efficiencies are generally limited  
54 to 2D flow topologies and to the shallowest parts of the groundwater system (Brantley et al.,  
55 2017; Condon et al., 2020). Reactive transport models commonly extend to tens of meters deep  
56 into the weathered rock column but generally neglect bedrock flow paths (Gabet and Mudd,  
57 2009; Anderson et al., 2019; Lebedeva and Brantley, 2020). This hypothesis is at the basis of  
58 representations of relationships between weathering, chemical erosion and physical erosion. At  
59 the catchment scale, nested local to regional subsurface flow paths emerge naturally from  
60 topography, and groundwater discharge is often a mix of shallow and deep flow paths (Tóth,  
61 1963; Goderniaux et al., 2013; Condon and Maxwell, 2015; Kolbe, 2016). While local loops

62 can generally be well modelled in a 2D section perpendicular to the stream, regional loops  
63 require deep and 3D modelling of the subsurface (Wang et al., 2017). Even when deeper flow  
64 paths contribute minimally to stream discharge, they often account for a disproportionate  
65 amount of solute fluxes (Rumsey et al., 2017).

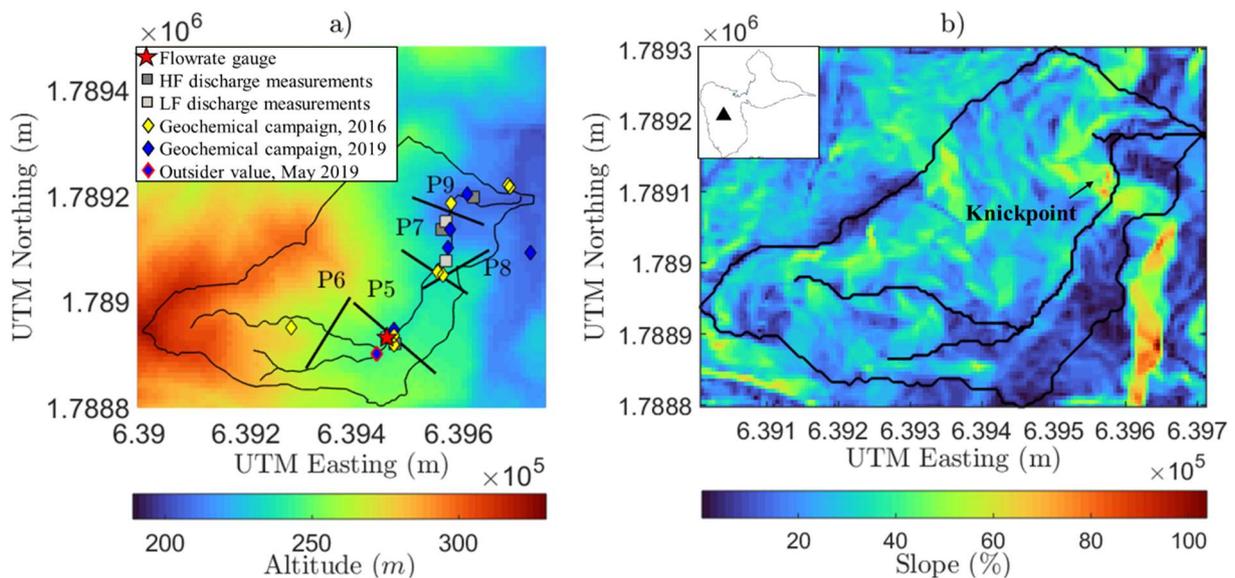
66 In this study, we investigate the control of deep flow paths patterns on chemical erosion and  
67 weathering. We focus on a critical zone observatory on the volcanic Guadeloupe Island (French  
68 archipelago in Caribbean Sea). Volcanic islands are made of young volcanic basalts with high  
69 weathering reactivity and exposed to intense hydrologic cycles in tropical climate (Louvat and  
70 Allègre, 1997; Dessert et al., 2003a; Pokrovsky et al., 2005; Das et al., 2005; Pokrovsky et al.,  
71 2006; Rad et al., 2007; Dessert et al., 2009; Schopka et al., 2011; Moon et al., 2014; Taboada  
72 et al., 2016; Ide et al., 2018). Hence, they yield the largest weathering rates on Earth, which  
73 may account for up to 30% of global weathering fluxes (Dessert et al., 2003a). Among volcanic  
74 islands, the Lesser Antilles exhibit significantly high values of surface chemical and physical  
75 erosion rates worldwide (Louvat and Allègre, 1997; Rad et al., 2007). The Quiocq creek  
76 catchment is a highly weathered catchment located on the Eastern part of the Guadeloupe  
77 volcanic island on basaltic rocks. It is characterized by a topography break that crosses the  
78 whole catchment perpendicularly to the stream. This leads locally to large hydraulic head  
79 gradients, which may generate deep flow paths. It is thus ideal to investigate how deep  
80 subsurface flow paths impacts chemical weathering.

81 To investigate the effect of subsurface flow paths on weathering patterns and export flux  
82 locations, we couple measurements of river chemistry along the stream, seismic reflection  
83 imaging and 3D hydrogeological modelling. While weathering studies generally focus on the  
84 total catchment chemical erosion flux from the stream outlet (e.g. Calmels et al., 2007; Legout  
85 et al., 2007; Gislason et al., 2009; Gaillardet et al., 2011; Basu et al., 2011; Musolff et al., 2015),  
86 river chemical profiling provides new constraints on spatial patterns of weathering within  
87 catchments (Schopka and Derry, 2012). Geophysical methods have been used to image the  
88 spatial structure of the weathered zone (Holbrook et al., 2014; Flinchum et al., 2018, Sowards  
89 et al., 2018). Here we couple these methods with hydrogeological modelling to explore the link  
90 between the spatial distribution of weathering at depth to the chemical erosion measured along  
91 the stream.

92 **2 Method**

93 **2.1 Study site**

94 The study site is the Quiock creek, an eighteen-hectare catchment in the volcanic island of  
95 Basse-Terre, part of the ObsErA critical zone Observatory (INSUCNRS CZO), in the  
96 Guadeloupe archipelago (Figure 1, b.). The Quiock creek is a tributary of Bras-David river  
97 lying on Pleistocene andesitic pyroclastic volcanic rocks (Boudon et al., 1988), covered by a  
98 very thick ferralitic soil (>15m thick; Colmet-Daage and Bernard, 1979), IRD soil map; Buss  
99 et al., 2010). Although the lava flow at the Quiock creek are not dated, the age of adjacent  
100 volcanic flows is 900 ka before present (Samper et al., 2007). The soil profile of the Quiock  
101 Creek catchment consists of highly weathered volcanoclastic debris flows (Buss et al., 2010;  
102 Sak et al., 2010; Ma et al., 2012). The hydraulic conductivity of the soil typically ranges from  
103 about  $10^{-6}$  to  $10^{-5}$  m s<sup>-1</sup> (Colmet-Daage et al., 1965; Guérin, 2015). The Quiock creek site is  
104 characterized by a topography break that crosses the whole catchment orthogonally to the  
105 stream and creates a knickpoint in the stream. The mean slope of the catchment is 24%. In the  
106 stream, the mean slope upstream the knickpoint is 10%, against 2% downstream, while the  
107 slope in the knickpoint is 31% (Figure 1, b.).



108

109 *Figure 1 : Field site. a) Field campaigns with the geophysic profiles (black bold lines) associated with their label, the flowrate*  
110 *permanent gauge (red star), the discharge measurement at high flow (dark grey squares) and at low flow (light grey squares),*  
111 *and the geochemical campaign of 2016 (yellow diamonds) and of 2019 (blue diamonds). The background colors are the*

112 altitudes b) Study site slope with knickpoint indicated by an arrow; top left indicates the location of the Quiock creek site in  
113 the center of Basse-Terre island, Guadeloup (black triangle). Black lines are the catchment contour and the stream.

## 114 **2.2 Field campaigns**

### 115 **2.2.1 Stream water sampling campaigns**

116 We characterized the evolution of water chemistry along the river by analysing major cations  
117 and anions, dissolved silica concentrations and the isotopic ratio of strontium  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ . The  
118 latter is a useful tracer to distinguish between sources of Sr since it is not significantly affected  
119 or fractionated by natural processes such as phase separation, chemical speciation, evaporation,  
120 or biological processes (Bullen et al., 1996; Rachold et al., 1997; Bullen and Kendall, 1998).  
121 Samples from the Quiock creek were collected under different flow conditions between June  
122 2016 and June 2019 (Figure 1, and Table 1 in appendix 1). Temperature, pH, and conductivity  
123 were measured along the stream. Water samples were filtered on site into 0.2  $\mu\text{m}$  cellulose  
124 acetate filters. Major cations and anions as well as dissolved silica concentrations were later  
125 measured by ion chromatography, and cations and dissolved silica were additionally analyzed  
126 by MC-ICPMS. In filtered samples, Strontium concentrations were measured by ion  
127 chromatography and Sr isotopic ratios were analyzed by MC-ICPMS after chemical separation  
128 (Meynadier et al., 2006). The accuracy and reproducibility of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analysis was assessed  
129 using repeated measurements of the international isotope Sr carbonate standard (SRM987,  
130 NIST). Over three sessions of measurements, the average value for SRM987 standard NIST  
131 was  $0.710249 \pm 0.000025$ .

### 132 **2.2.2 Seismic data acquisition**

133 Seismic data were collected along the Quiock creek in May 2016 and May-June 2019 to  
134 characterize the depth of the weathering zone. Four seismic profiles were acquired in transverse  
135 directions from the Quiock creek, both upstream (P5, P6 and P7) and downstream (P9) of the  
136 knickpoint (Figure 1, a.). A fifth profile (P8) was also recorded in a direction almost parallel to  
137 the stream at the location of the knickpoint (Figure 1, a.). For both acquisition campaigns, we  
138 used 14-Hz vertical-component geophones spaced with 4 m for P5, and 2 m for P6 to P9. Shots  
139 were recorded every 10m with a 5.4-kg sledgehammer swung onto a metal plate. The sampling  
140 rate of each shot was 0.125 ms, with a recording time of  $\sim 850$  ms and a pre-trigger delay of  
141  $\sim 0.05$  s.

142 For each profile, traveltimes were picked manually on the recorded seismograms, then inverted  
143 to retrieve the subsurface P-wave velocity ( $V_P$ ) structure using pyGIMLI seismic refraction  
144 tomography (SRT) code (Rücker et al., 2017). The inversion is parameterized with a mesh of  
145 constant velocity tetrahedrons through which rays are traced using a shortest path algorithm  
146 (Dijkstra, 1959; Moser, 1991). The program starts with an initial model consisting of a velocity  
147 field that increases linearly with depth, and then solves a regularized, linear inverse problem  
148 until it finds an appropriately smooth update to the model that reduces the difference between  
149 predicted and observed traveltimes. Observed and calculated traveltimes are finally compared  
150 for each source-receiver pair to check the quality of the inversion. Velocity uncertainties are  
151 estimated by running 144 inversions for each profile, with each time a different set of starting  
152 model and regularization parameters (Pasquet et al., 2016; St. Clair et al., 2015).

### 153 **2.2.3 Flowrate measurements**

154 Upstream of the knickpoint (Figure 1), five-hour frequency streamflow data are available over  
155 the 2015-2021 period. From this dataset, we calculated the upstream annual flow rate. During  
156 the 2019 field campaign, streamflows were determined from the salt dilution method (Aastad  
157 and Sogren, 1928, 1954; Østrem, 1964) at three points in low flow conditions in May and ten  
158 points in high flow conditions in June along the stream.

## 159 **2.3 Models**

### 160 **2.3.1 Hydrogeological model**

161 We developed a numerical model to simulate groundwater flow paths in the Quiock creek  
162 catchment using Modflow 2005 (Harbaugh et al., 2000; Harbaugh, 2005; Niswonger et al.,  
163 2011). The modelled area ( $1.2 \text{ km}^2$ ) was about 250 m larger than the catchment size in the X  
164 and Y directions in order to avoid boundary effects. The digital elevation model (DEM) of  
165 Basse-Terre with a resolution of 5 m was used to represent the topographic surface. The vertical  
166 extension of the modeled area was constant and equal to 300 m. We performed a sensitivity  
167 study to confirm that this depth was sufficient to avoid boundary effect on the streamline depth.  
168 The area was discretized using finite difference square cells, with lateral dimensions of 10 x 10  
169 m and 25 layers vertically. The height of the cells increased linearly with a growth rate of 1.2  
170 from the ground surface to the bottom of the model. Each layer was composed of 12000 cells,  
171 leading to a total number of cells around  $3 \cdot 10^5$ . A “no-flow” boundary condition was

172 prescribed to all lateral limits and to the bottom of the model. A “drain” boundary condition  
173 (head dependent flux, Reilly, 2001) was prescribed to all top cells corresponding to the ground  
174 surface.

175 The recharge rate was imposed uniformly on the top cells of the model. Water left the system  
176 only when the hydraulic head in the top cell was higher than ground surface elevation. The  
177 outward flux was calculated by the difference between hydraulic head and surface elevation  
178 multiplied by a drain conductance  $K_d$ . The conductance was specified uniformly to all top cells  
179 to a large value ( $10^5 \text{ m}^2/\text{yr}$ ) to ensure that the computed head remained close to the surface  
180 elevation if the water table reached the ground surface. Here, the topography was thus  
181 conceptualized as a drainage system where rivers were fed by groundwater. In Guadeloupe, this  
182 assumption is relevant because the watertable is expected to be high due to high rainfall rates  
183 throughout the year (3.5 m/yr in the Quiock creek). This conceptualization allowed the river  
184 network not to be prescribed along specified lines but to be spatially dependent on simulated  
185 groundwater flows.

186 The parameters of the model were the hydraulic conductivity, the infiltration rate and the  
187 porosity. Here, we considered uniform values for the physical parameters of the aquifer  
188 (hydraulic conductivity, and porosity) and a stationary recharge rate applied uniformly on top  
189 cells. Hydraulic conductivity was set at 40 m/yr, based on hydraulic test performed in boreholes  
190 (Guérin, 2015). Porosity was set at 10%, which is in the order of magnitude of what has been  
191 found in previous studies from clasts (Buss et al., 2010; Sak et al., 2010) and from high  
192 frequency measurements of the water table (Guérin, 2015). The value of stationary recharge of  
193 2 m/yr was adjusted to reproduce the measured annual mean flow rate of 2.8 ( $\pm 0.8$ ) L/s, and to  
194 produce a resurgence of the groundwater at the location where the source of the stream has been  
195 observed in May 2016 (sample point located at the most upstream location, Figure 1). The  
196 sensitivity of the model over recharge was later evaluated for a range of infiltration rates (0.6-  
197 3 m/yr).

198 The hydrogeological model was used to simulate groundwater flows and to calculate seepage  
199 areas, river fluxes, groundwater pathway lengths, and groundwater transit times. Groundwater  
200 flow path lengths and transit times were calculated using a particle tracking approach (Pollock,

201 1994) in the backward direction in order to characterize the origin of the flow paths feeding the  
202 stream (Feinstein et al., 2003; Pint et al., 2003).

### 203 **2.3.2 Weathering front and strontium isotopic ratio modeling**

204 In a monolithologic terrain, such as the Quiock creek catchment, a two-component mixing  
205 model can be used to determine the respective contributions of Sr in a river coming from  
206 atmospheric inputs and from bedrock weathering (Miller et al., 1993). In the Quiock catchment,  
207 the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of rainfall is assumed equal to the seawater isotopic ratio, i.e. 0.7092. The  
208  $^{86}\text{Sr}$  isotope is non-radiogenic and the  $^{87}\text{Sr}$  isotope is produced by decay of  $^{87}\text{Rb}$ , thus the  
209  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of a rock depends on the Rb/Sr ratio and age of the rock. In the Quiock  
210 catchment, a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  value of 0.7041 from measured Sr isotopic ratio in rock samples from  
211 a quarry composed of similar volcanic rocks, consistently with their young age.

212 In the present model, we used this assumption of two Sr sources in the Quiock catchment,  
213 rainfall and rock weathering and therefore used Sr as a tracer of weathering over the catchment.  
214 The thickness of the front depends on the Damköhler number, which is the ratio of characteristic  
215 times of fluid transport to characteristic times of weathering reactions in regolith profiles  
216 (Maher and Druhan, 2014). For high  $Da$ , the fluid transport is slow compared to the weathering  
217 reactions, resulting in a sharp weathering front, whereas for low  $Da$ , the fluid transport is fast  
218 compared to weathering reactions and results in a thick weathering front. The study focuses on  
219 the effect of the weathering front location, and thus as a first approximation, we do not account  
220 for its thickness. We thus assumed a sharp weathering front (i.e. a null thickness), which is  
221 equivalent to assume a time to reach Sr equilibrium faster than groundwater transit time within  
222 a cell. Therefore, we assumed that no chemical weathering occurred above the weathering front  
223 and the Sr concentration and isotopic ratio of water were equal to the ones of rainfall. Below  
224 the front, the Sr concentration and isotopic ratio of water were assumed to be equal to the Sr  
225 equilibrium concentration and the isotopic ratio of the rock. The Sr equilibrium concentration  
226 was estimated around  $1.1 \mu\text{mol/L}$  from measured Sr concentrations in groundwater sampled in  
227 a quarry composed of similar volcanic rocks. Along a groundwater streamline, the simulated Sr  
228 compositions were thus bimodal, shifting from the rainfall end-member to the rock end-member  
229 when crossing the weathering front.

230 Seismic data provided local information on the weathered front depth along the 5 profiles.  
231 However, a spatially distributed weathered front was required to include in the 3D  
232 hydrogeological model and to simulate streams compositions in the aquifer and in the river. We  
233 tested different weathering front geometry and depth, consistent with seismic data, and  
234 evaluated the match between observed and simulated river Sr compositions.

### 235 **2.3.3 Chemical fluxes calculation**

236 In all cells of the groundwater model, the geogenic flux of strontium can be estimated by the  
237 cell flow rate times the cell Sr concentration corrected from the rainfall Sr concentration  $C_r$ .  
238 Along the stream, the flux of geogenic strontium is estimated by considering that the flow  
239 flowing out of the seepage cells around the stream will flow to the nearest location in the stream.  
240 The punctual flux of strontium at each distance  $x$  from the stream mouth  $F_{p,x}$  can therefore be  
241 estimated as the sum of the groundwater outflow corresponding to a distance  $x$  of the river  
242 channel times the geogenic strontium concentration

$$243 \quad F_{p,x} = \sum_{j=1}^{N_x} Q_j \times (C_j - C_r) \quad (1)$$

244 With  $N_x$  the number of seepage cells that are associated with the distance  $x$  from the stream  
245 mouth,  $Q_j$  the flow rate in the cell  $j$  that is part of the seepage cells associated with the distance  
246  $x$  from the stream mouth, and  $C_j$  and  $C_r$  the strontium concentration in cell  $j$  and in rain  
247 respectively. Thus, the cumulated exported geogenic Sr flux  $F_x$  along the stream can be  
248 expressed as

$$249 \quad F(x) = \frac{\sum_{p=1}^x F_p}{A_{BV}}. \quad (2)$$

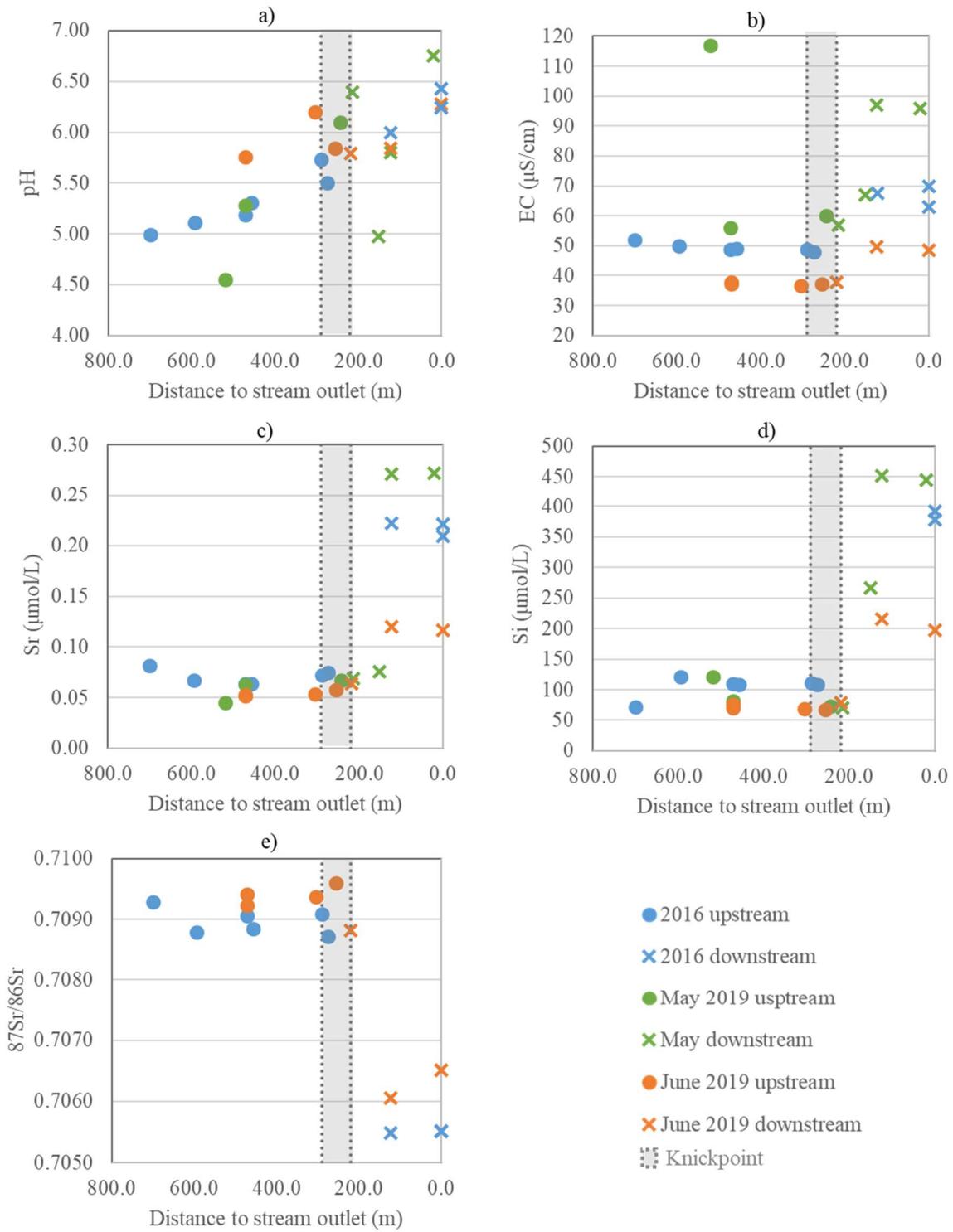
## 250 **3 Results**

### 251 **3.1 Field results**

#### 252 **3.1.1 Water sample characterization**

253 The Quiocck creek shows contrasted geochemical signatures upstream and downstream of the  
254 knickpoint (Figure 2). The stream pH is below neutral (Figure 2, a) and increases along the river

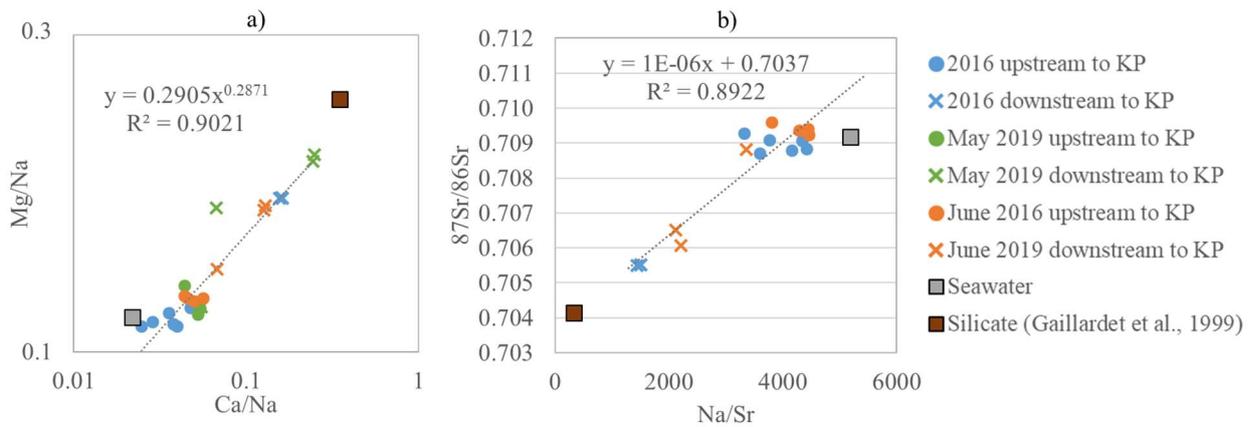
255 reach, from approximately 5.0 to 6.5 (Figure 2, a). Electric conductivity, Sr and Si  
256 concentrations, as well as the Sr isotopic ratio, all exhibit a strong variation at the knickpoint  
257 (Figure 2, b, c, d, e). Along the river reach, the increase in dissolved loads is consistent with the  
258 decrease in the Sr isotopic ratios and both suggest an increasing contribution of geogenic  
259 elements in the river composition downstream of the knickpoint. While chemical characteristics  
260 do not depend much on time, they exhibit significant changes downstream of the knickpoint.  
261 Therefore, groundwater flow paths converging downstream the knickpoint appear to carry  
262 weathering products in quantities that depend the time period.



263

264 *Figure 2: Water chemistry along the stream. a) pH, b) electric conductivity, c) Sr concentrations, d) Si concentrations, and e)*  
 265 *Sr isotope ratios. The values upstream and downstream the knickpoint are distinguished with circles upstream and cross*  
 266 *downstream. A different color is assigned to each sampling campaign.*

267 Elemental ratios and Sr isotopic ratios of the river samples depict a clear mixing line between  
 268 two end members. Good correlations are observed between Ca/Na vs Mg/Na (Figure 3, a,  $r=$   
 269  $0.95$ ,  $n=0.29$ , shown in loglog space), and between  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs Sr/Na (Figure 3, b,  $r=0.94$ ,  
 270  $n=10^{-6}$ ). The ratios downstream of the knickpoint are closer to the endmember of silicate rocks  
 271 (value taken from Gaillardet et al., 1999), while the elemental values are closer to the seawater  
 272 endmember for water samples collected upstream of the knickpoint. The chosen endmembers  
 273 explain most of the variability although the saharian dust pole, not taken into account here,  
 274 might also contribute to element inputs in the catchment as suggested by Dessert et al., 2020.



275

276 *Figure 3: Mixing diagrams. of a) Mg and Ca using Na-normalized molar ratios, and b) using Sr isotopic compositions and*  
 277 *Na/Sr molar ratios. The end-members are distinguished by squares. Data upstream the knickpoint are distinguished by circles*  
 278 *and downstream to knickpoint by x symbols. Different colours distinguish the different sampling campaigns.*

279 Rock chemical weathering rates can be calculated from river concentrations. The cationic  
 280 dissolved load ( $\text{TDS}_{\text{cat}}$  in mg/l) and total dissolved load (TDS in mg/l) are defined respectively  
 281 as (Gaillardet et al., 2011):

$$282 \quad \text{TDS}_{\text{cat}} = [\text{Na}]^* + [\text{K}]^* + [\text{Ca}]^* + [\text{Mg}]^*,$$

283 and

$$284 \quad \text{TDS} = \text{TDS}_{\text{cat}} + [\text{SiO}_2],$$

285 where  $[X]^*$  is the riverine concentration of any element X measured in the streamwater and  
 286 corrected from rainfall input. Chloride is assumed to be brought only by rainfall, taken here as

287 having similar elemental ratios as seawater. Saharan dust inputs are thus neglected. Therefore  
288 the corrected  $[X]^*$  concentration can be expressed as :

$$289 \quad [X]^* = [X]r - \left(\frac{X}{Cl}\right)_{seawater} [Cl]r,$$

290 where  $[X]r$  denote the riverine concentration of any element X measured in the streamwater,  
291 and  $(X/Cl)_{seawater}$  is the molar ratio in seawater (Gaillardet et al., 2011). The river chemical  
292 load corrected from the atmospheric contribution is later attributed to rock weathering.

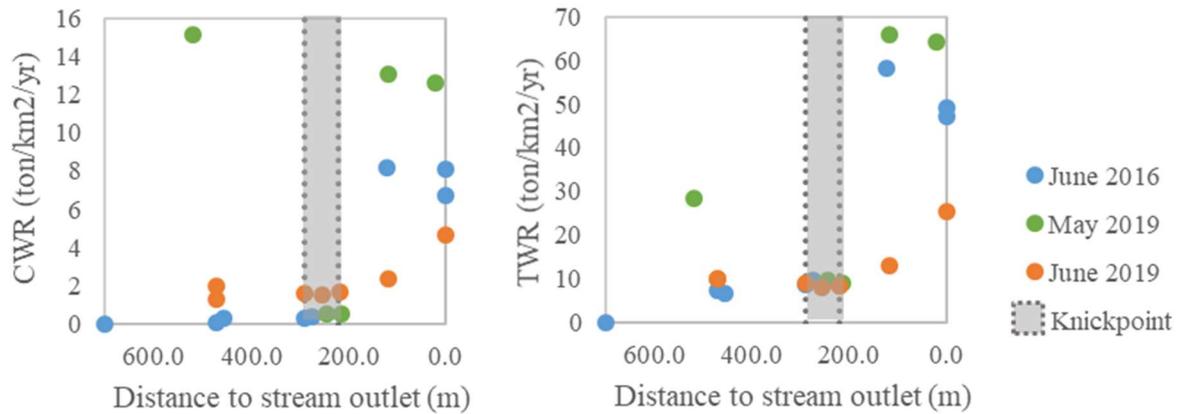
293 The cationic and total dissolved loads can be converted into denudation fluxes or rates in  
294 t/km<sup>2</sup>/a, when multiplied by the river flow  $Q$  divided by the drained area  $A_{drained}$ ,

$$295 \quad CWR = TDS_{cat} \times \frac{Q}{A_{drained}}$$

$$296 \quad TWR = TDS \times \frac{Q}{A_{drained}}$$

297 When possible, measured river flows in the stream are used (June 2019), otherwise, they are  
298 estimated from the hydrogeological model (June 2016, May 2019). The drained area is  
299 estimated from the hydrogeological model in order to get a more precise estimation than with  
300 the topographic catchment.

301 The cationic weathering rate (CWR) at the river outlet cumulates all inputs along the stream.  
302 Except for an outsider value in May 2019 upstream (Figure 1), most inputs come from the area  
303 downstream of the knickpoint, reaching 8 ton/km<sup>2</sup>/yr in May 2016, 13 ton/km<sup>2</sup>/yr in May 2019  
304 and 5 ton/km<sup>2</sup>/yr in June 2019. The total weathering rate (TWR) exhibits an increase similar to  
305 the CWR downstream of the knickpoint with values reaching between 25 and 65 ton/km<sup>2</sup>/yr at  
306 the outlet. According to the field measurements in June 2019, the discharge downstream the  
307 knickpoint account for 70% of the dissolved load in the stream against 55% of the stream  
308 flowrate. TWR is about 5 times higher than CWR, which suggests that silica weathering  
309 contributes for 80% of the total weathering rates. The CWR and TWR calculated in the present  
310 study compare well with the orders of magnitude found in (Gaillardet et al., 2011) calculated  
311 for rivers located in the northern part of Basse-Terre.



312

313 *Figure 4: Weathering rates along the stream for all sampling campaigns. a) CWR, b) TWR. In 2016 and May 2019, most*  
 314 *discharge values were not measured so we display all values estimated from the hydrogeological model. In June 2019, all*  
 315 *discharge values were measured in the stream.*

316 Finally, taking the mean rock composition deduced from the bedrock analyses published by  
 317 Samper et al. (2007), the CWR can be converted into a weathering advance rate (WAR, in  
 318 mm/a, Gaillardet et al., 2011)

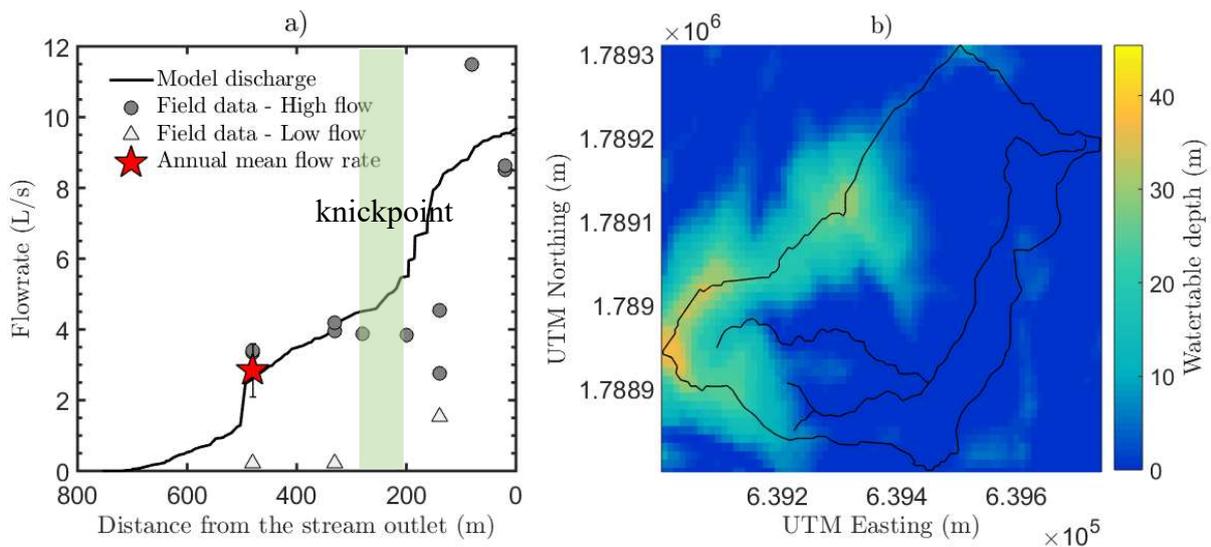
319 
$$\text{WAR} = \frac{\text{CWR}}{\alpha\rho(1 - \varphi)}$$

320 With  $\alpha$ ,  $\rho$  and  $\varphi$  respectively the average mass of alkali and alkaline earth cations per g of parent  
 321 andesite (0.1 t/t from Samper et al., 2007), the average bulk density of the andesite (2.7 g/cm<sup>3</sup>  
 322 from Ma et al., 2012) and the porosity of the parent material (considered here as 0 as in  
 323 Gaillardet et al., 2011). The CWR calculated above yield weathering advance rate in the Quiock  
 324 creek catchment between 20 and 50 mm/ka. The mean value at the outlet is of 30 mm/ka.

### 325 3.1.2 Flow rate measurements

326 Flow rates increase largely after the knickpoint. The permanent measurements of flow rates at  
 327 the gauge station located upstream of the knickpoint (Figure 5, a) provide a mean annual flow  
 328 rate of 2.8 L/s between 2015 to 2020, with a standard deviation of 0.8 L/s, maximum mean  
 329 annual flow rate of 3.9 L/s, and minimum of 1.6 L/s. The mean annual flow rate of 2.8 (±0.8)  
 330 L/s is used as a reference for the numerical model calibration. Flow rates vary spatially along  
 331 the stream during low flow (May 2019) and high flow (June 2019) conditions. The flow rate  
 332 measured at low flows is one order of magnitude lower than the mean annual flowrate (Figure

333 5, a, 0.22 L/s). During low flows, the river flow is constant in the upper part of the stream and  
 334 multiplied by 8 downstream of the knickpoint (Figure 5, a). During high flow conditions, the  
 335 measured flow rate is in the range of the standard deviation of the mean annual flow rate (Figure  
 336 5, a, 3.3 L/s), and is more than one order of magnitude higher than in low flow conditions. Flow  
 337 rates do not record significant differences in and after the knickpoint while flowrates are  
 338 multiplied by three 100 m downstream the knickpoint. This increase in the flowrate after the  
 339 knickpoint suggests a large contribution of runoff from the topography break surrounding the  
 340 area downstream the knickpoint.

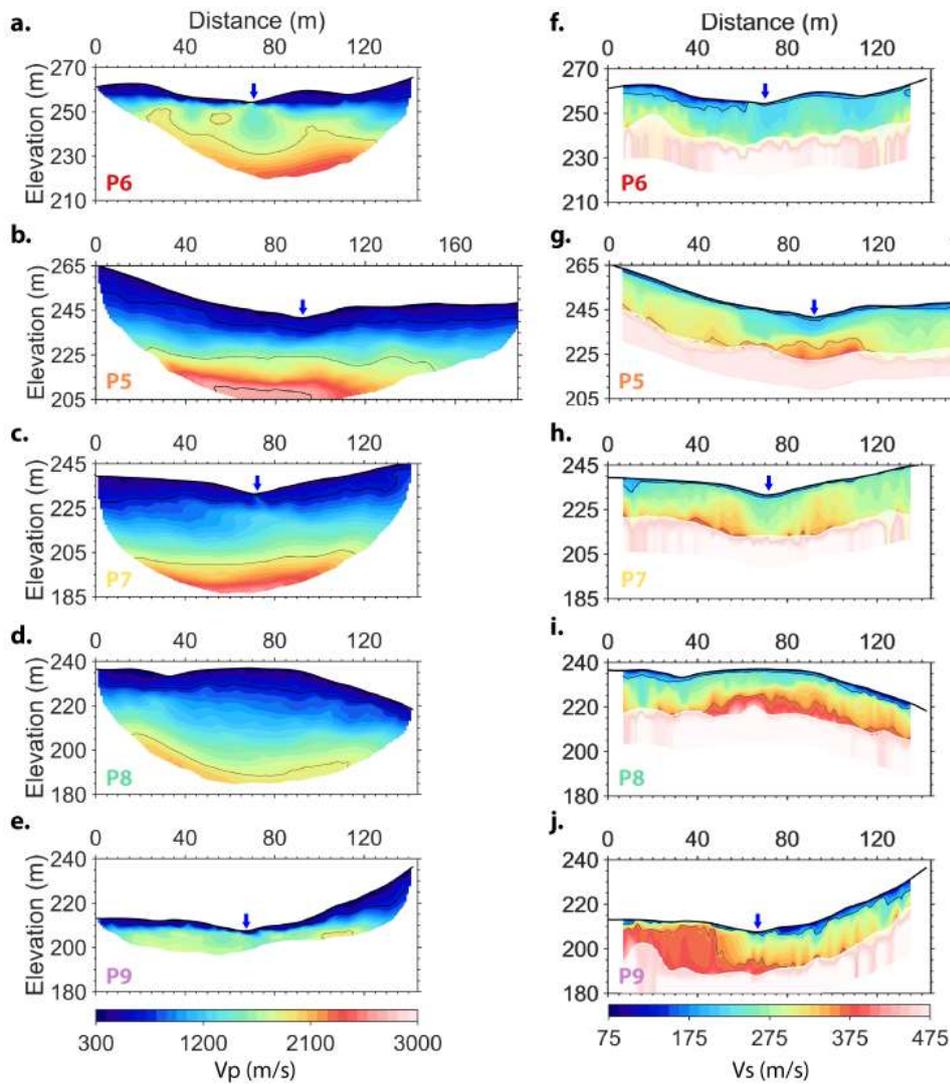


341  
 342 *Figure 5: Hydrogeological results. a) Measured and simulated discharge along the stream, with annual mean flowrate at the*  
 343 *gauge station (red star), with error bar representing the standard deviation. The measured discharge in a low flow period*  
 344 *measured in 2019/05/16 are represented with light grey triangles, measured discharge in a high flow period of 2019/06/01 are*  
 345 *in dark grey circles, and the simulated discharge matching the mean annual discharge with a hydraulic conductivity of 40 m/yr*  
 346 *and infiltration rate  $R = 2$  m/yr (black line). b) Simulated watertable depth with the stream and catchment contour in black*  
 347 *thick lines.*

### 348 3.1.3 Seismic data interpretation

349 The seismic data interpretation has been performed on all measured profiles to estimate the  
 350 depth of the bedrock. The correspondence between the unweathered bedrock depth and the  
 351 seismic velocities in the profiles is established based on P-wave velocities (Figure 6, a-e).  
 352 Indeed, S-wave do not penetrate deeper than 20 m (Figure 6, f-j). Thus, in the case of a thick  
 353 soil deeper than 20 m they do not inform on the bedrock depth. In profiles P5, P6, P7, located  
 354 upstream of the topography break, the depth of investigation reached about 40 m depth (Figure

355 6, a-c). It reached up to 50 m deep in profile P8, parallel to the stream in the topography break,  
 356 and only reached about 10 m in profile P9, located downstream the topography break (Figure  
 357 6, d-e). The differences in investigation depth are mainly related to the length of the profile,  
 358 which is controlled by the maximum distance between the shot and the geophones, the power  
 359 of the shot and ambient noise level. We identify the bedrock in profile P5 at 38 m depth, in P6  
 360 at 35 m depth, and in P7 at 46 m depth (Figure 10, a, red filled squares with errorbars). In the  
 361 other profiles the bedrock is not reached. It thus provides information on the minimum depth  
 362 of the bedrock, corresponding to 47 m in profile P8, and 28 m in profile P9 (Figure 10, a, red  
 363 empty squares).



364

365 *Figure 6: seismic profiles. a-e) Vp velocities, f-j) Vs velocities.*

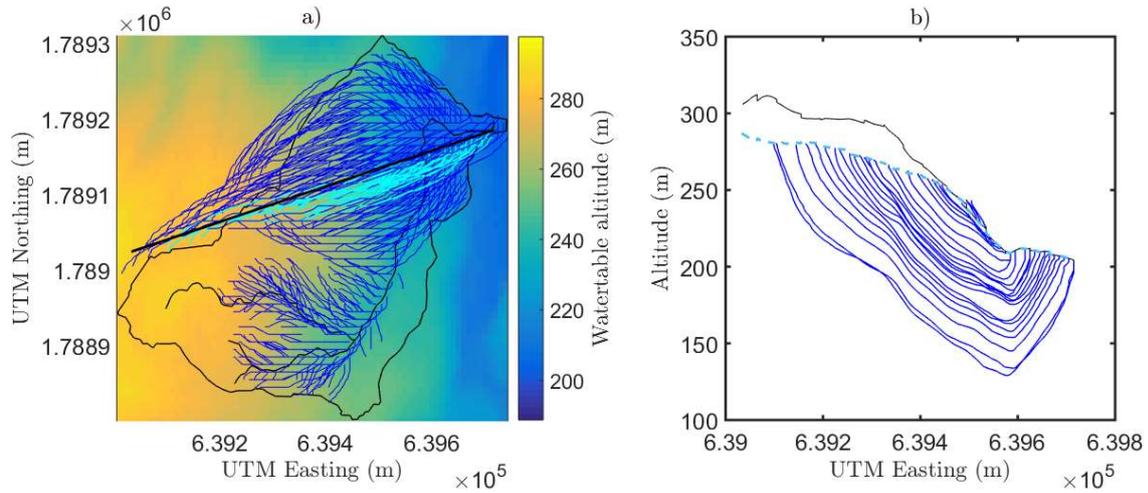
## 366 3.2 *Hydrogeological modelling*

367 The Hydraulic conductivity is set at 40 m/yr, following the estimates of Guérin, 2015 from  
368 hydraulic tests in boreholes. The stationary recharge was calibrated in order to obtain the mean  
369 annual flowrate of 2.8 ( $\pm 0.8$ ) L/s in the stream at the gauge station and to produce a resurgence  
370 of the groundwater at the location where the source of the stream has been observed in May  
371 2016 (sample point located at the most upstream location, Figure 1). The calibrated recharge  
372 value obtained of  $R = 2$  ( $\pm 0.4$ ) m/yr represents 57% of the mean annual precipitation and thus  
373 suggests an evaporation rate of 1.5 m/yr, which is consistent with previous estimates of 40% of  
374 evapotranspiration (Clergue, 2015). A sensitivity analysis on the recharge rate is presented in  
375 section 3.4. The simulated flowrate along the stream exhibits a first increase where the main  
376 tributaries of the Quiock creek meet, and a second significant increase occurs gradually in the  
377 knickpoint (Figure 5, a), which is in very good agreement with the measured evolution of  
378 flowrates along the stream (Figure 5, a). The simulated water table depth is higher below the  
379 ridge than in the valley and is compatible with topography (Figure 5, b).

380 Flow path geometries within the catchment were simulated using a particle tracking method  
381 (Figure 7). Some particles reaching the Quiock creek originate from outside the hydrologic  
382 catchment, while particles in some areas of the topography catchment do not flow into the  
383 Quiock creek (but to Bras-David or the Quiock river). Therefore, the hydrologic catchment  
384 (based on topography gradients) differs from the hydrogeological catchment (based on head  
385 gradients, Figure 7, a.). In the Quiock catchment, the hydrogeological catchment area consist  
386 in 87% of the hydrologic catchment. The distinction between hydrologic and hydrogeological  
387 catchment is well-known in hydrogeology (Roche, 1963; Fan, 2019), but was rarely taken into  
388 account in weathering rate estimations.

389 Close to the drainage network (Figure 7, a.), where the water table is close to the surface (Figure  
390 5, b.), streamlines are shallow and short before reaching the stream (Figure 7, a., b.). On the  
391 contrary, below the ridge (Figure 7, a., b.), where the water table is far from the surface (Figure  
392 5, b.), streamlines are long (Figure 7, a.) and deep (Figure 7, b.), and do not reach the closest  
393 stream but reach the stream downstream the topography break. In the area downstream the  
394 topography break, both short and long streamlines reach the stream (Figure 7, b.). Therefore,  
395 the 3D hydrogeological modelling shows directions of flows perpendicular to the stream in  
396 some areas consistent with hillslope approximations (e.g. Lebedeva and Brantley, 2013;

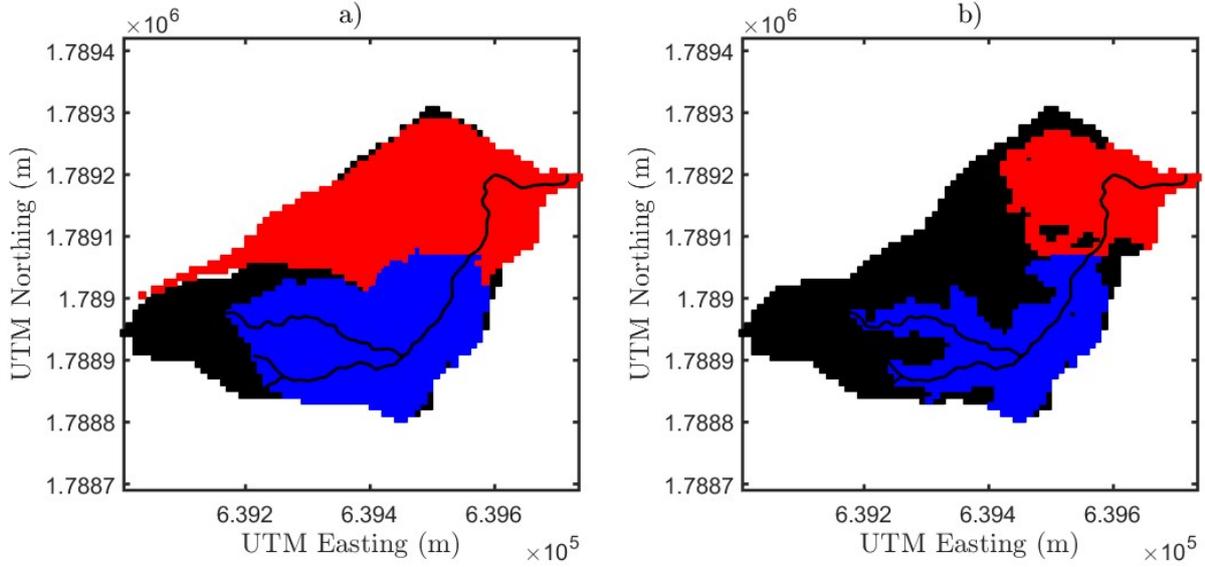
397 Anderson et al., 2019; Harman and Cosans, 2019). However, in other areas, streamlines are  
 398 longer and deeper, and flow almost parallel to the stream with a significant contribution to  
 399 downstream river flows (Figure 7b).



400

401 *Figure 7: Streamline distribution in the catchment. a) Planar view of the streamlines (blue lines) that return to the surface in*  
 402 *the topography catchment of Quiock creek (the catchment and the stream are in black thin lines). The background colors*  
 403 *correspond to the watertable altitude, the black thick line corresponds to the slice used in panel b. and cyan streamlines are*  
 404 *the streamlines that reach the surface along the slice. b) Profile view of the streamlines (blue lines) that reach the surface along*  
 405 *the slice, with the surface topography (black line) and the watertable (blue dashed line).*

406 The contribution of groundwater flows to stream flows is heterogeneous with 53% of  
 407 groundwater inputs localized in 30% of the river reach (Figure 5, Figure 8, b). It consistently  
 408 corresponds to 53% of the total area draining the stream, located in the North of the catchment  
 409 and along the crest (Figure 8, a).



410

411 Figure 8: Starting (a) and ending (b) particle location in the catchment. The red color represents  
 412 particles that end downstream to the topographic break while blue color represents particles that  
 413 end upstream from the topographic break. The black color represents particle ending outside of  
 414 the topographic catchment.

415 In order to further understand how the perpendicular and the parallel flow to the stream are  
 416 generated, we studied the hydraulic head gradients. For all points of the hydrogeological  
 417 catchment (i), two reference points were considered, either the nearest point of the river or the  
 418 last point of the river downstream the knickpoint. The average head gradient between a given  
 419 point  $i$  and the stream mouth is defined as

420 
$$\nabla z_{out} \approx \frac{z_i - z_{out}}{d_{out}}$$

421 The average head gradient between the given point  $i$  of the catchment and the nearest point in  
 422 the stream is defined as

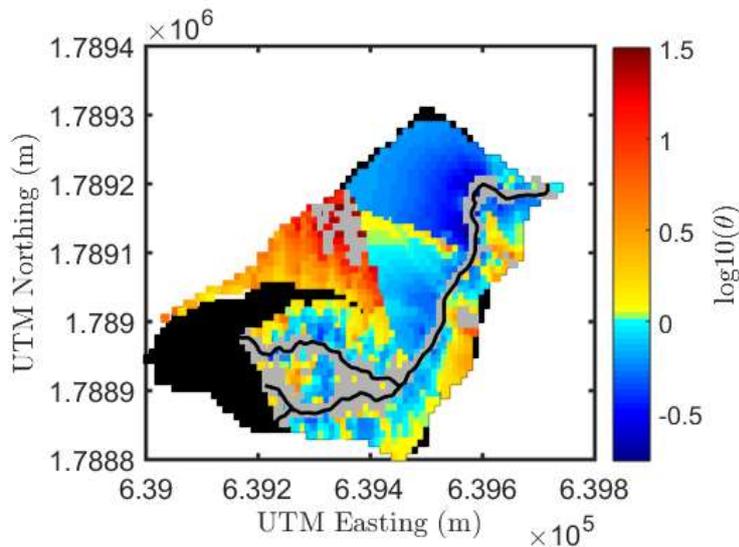
423 
$$\nabla z_{near} \approx \frac{z_i - z_{near}}{d_{near}}$$

424 with  $z_i$ ,  $z_{out}$ ,  $z_{near}$  the altitude of point  $i$ , the outlet and the nearest point in the stream  
 425 respectively,  $d_{out}$  and  $d_{near}$  the horizontal distance between the points  $i$  and the outlet, and  
 426 between the point  $i$  and the nearest point in the stream respectively. These gradients are  
 427 approximations as the length of the streamline should be considered for  $d_{out,near}$ . These

428 gradients were calculated at each point of the hydrogeological catchment and the ratio of the  
 429 two gradients was quantified as,

430 
$$\theta = \frac{\nabla Z_{out}}{\nabla Z_{near}}$$

431 This ratio illustrates which gradient is larger depending on the location within the  
 432 hydrogeological catchment and thus whether the streamlines are likely to be perpendicular  
 433 towards the nearest stream or parallel towards the lowest point of the basin.



434  
 435 *Figure 9: Head gradient illustration, logarithm of  $\theta$ . In the grey areas, the differences of altitude between point  $i$  and the*  
 436 *nearest location in the stream are of the order of magnitude of the uncertainty. The black area corresponds to the parts of the*  
 437 *hydrological catchment that are not common with the hydrogeological catchment.*

438 The head gradient ratio is high in the zone north to the catchment close to the crest from where  
 439 deep streamlines come from, and in the Southeast of the catchment (Figure 9). It means that in  
 440 these zones, head gradients towards the lowest point of the basin are higher than head gradients  
 441 toward the closest location in the stream. In the area north of the catchment, the head gradient  
 442 directed toward the lowest point of the basin can be up to 30 times greater than the gradient  
 443 directed toward the closest point in the stream (Figure 9). In the Southeast, the head gradient to  
 444 the lowest point of the basin can be 3 times greater than the gradient to the closest point in the  
 445 stream (Figure 9). The head gradient ratio is below one in areas close to the drainage network  
 446 and in the zones where downstream to the topography break corresponds to the closest location

447 in the stream (Figure 9). The zones of uncertainties corresponds to the zones where differences  
448 in elevation with the closest point in the stream are of the order of magnitude of the uncertainty  
449 in elevation, which is  $\sim 1$  m. They are principally localized in the stream and north of the  
450 catchment (Figure 9, grey area).

451 The topography break creates a low altitude resurgence area and increases head gradients  
452 towards the lowest point of the basin compared to head gradients in the direction perpendicular  
453 to the stream (Figure 9). The streamlines most impacted by the topography break originate from  
454 the crest and far from the drainage network, which correspond to where long streamlines  
455 originate (Figure 7). In this area, the water table is deeper and the distance to the stream longer.  
456 As a result, the flow paths are more impacted by upstream-downstream gradient and less  
457 impacted by small and local topography gradients and dive deeper. On the contrary, close to  
458 the drainage network, the water table intersects the topography (Figure 5, b) and flow paths are  
459 more sensitive to local topography gradients, resulting in shallower and shorter flow paths  
460 reaching the stream at the closest location (Figure 7, a).

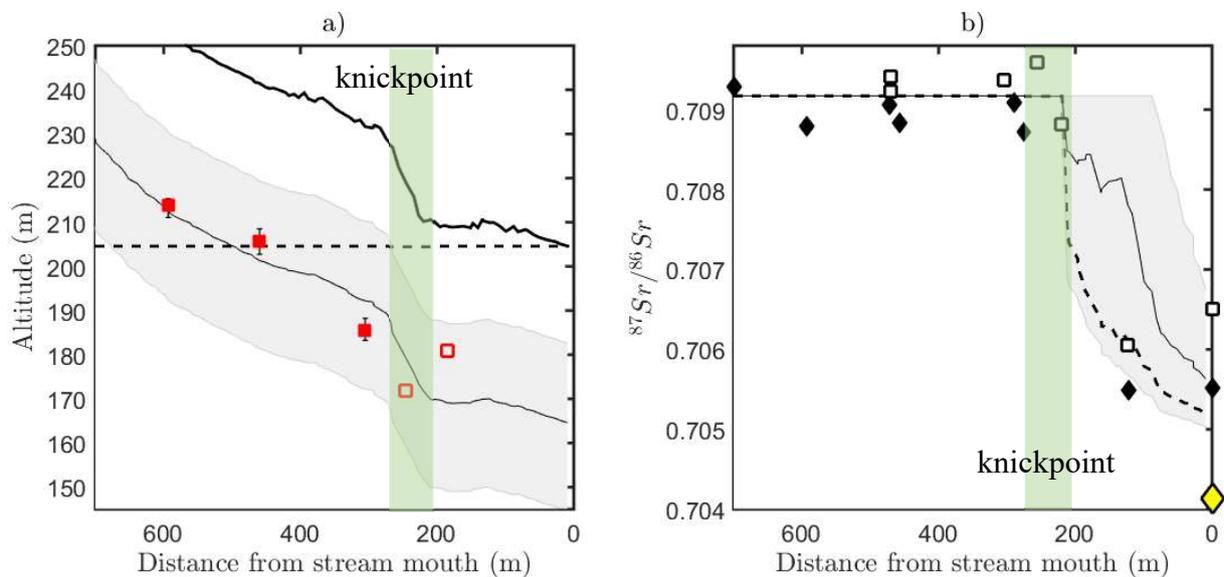
### 461 ***3.3 Sensitivity on weathering front location***

462 As discussed in section 2.3.2, the hydrogeological model was coupled to a simplified reactive  
463 model to estimate the impact of 3D streamline structures on weathering processes. For this  
464 purpose, we made different hypotheses on the weathering front location based on seismic data  
465 and compared model predictions with geochemical data. The strontium isotopic ratio profile in  
466 the stream hence provides information on the structure of hydrogeological flow paths and of  
467 the weathering front because the enrichment in geogenic Sr requires deep flow paths crossing  
468 the weathering front.

469 Different assumptions about the geometry of the weathering front can be made. First, we  
470 considered the classical approximation of a horizontal weathering front (Anderson et al., 2019)  
471 at the altitude of 205 m corresponding to the stream mouth (Figure 10, a.). However, this  
472 horizontal weathering front is too high from the outlet to 460 m and too low upstream from 460  
473 m compared to the seismic measurements and thus does not match the seismic results. Thus,  
474 we considered a second approximation of a weathering front parallel to the topography (St.  
475 Clair et al., 2015), which is the closest and yet simple approximation that matches best the  
476 bedrock observations in the seismic profiles (Figure 10, a.). Based on this hypothesis we tested

477 different vertical translation of the topography and compared the simulated chemistry to Sr  
478 isotopic ratio measurements along the river (Figure 10, b).

479 The simulated strontium isotopic ratio reproduces well the shift of composition between  
480 upstream and downstream river water for weathering front depths ranging from 22 to 60 m  
481 (Figure 10). For this range of depth, the strontium isotopic signature is close to that of rainfall  
482 upstream of the knickpoint and undergoes a rapid transition to a signature closer to that of the  
483 rock downstream of the knickpoint (Figure 10, b). The transition is due to groundwater inputs  
484 from streamlines deep enough to have crossed the weathering front. The deeper the weathering  
485 front, the higher the Sr isotopic ratio is because less flow paths cross the weathering front  
486 (Figure 10, b) so that the simulated Sr isotopic ratio is closer to the rainfall value. Note that a  
487 simulation with a horizontal weathering front provides also a reasonable match with the river  
488 chemistry because the deep flow paths also cross the weathering front upstream and return to  
489 the river downstream to the topography break. This highlights that the river chemistry is not  
490 sufficient to distinguish between weathering front geometries and further constraints provided  
491 by geophysics are necessary. The seismic profiles bring strong constraints on both the depth  
492 and the geometry. Combining chemical and geophysical data therefore appears to provide  
493 complementary constraints on both the hydrodynamic and geochemical structure of catchments.



494

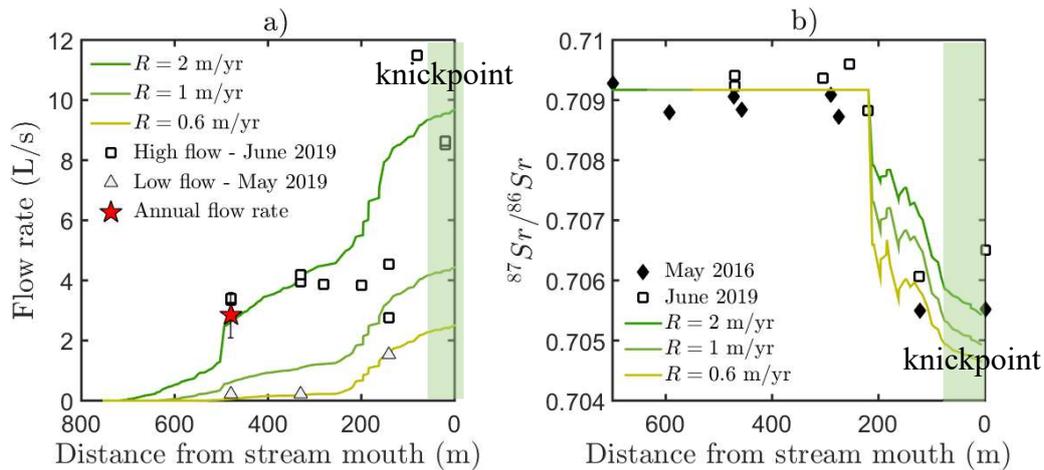
495 *Figure 10 : Sensitivity analysis on the weathering front. a) range of weathering front depth and geometry based on seismic*  
496 *profiles, with the seismic profiles indicating where the bedrock is not reached (red empty squares), and where it is reached*  
497 *(red filled squares with error bar), topography (black thick line). b) geochemical field data of strontium isotope ratio along*  
498 *the stream from the field campaign of 2016 (black diamonds) and 2019 (black squares). Rock isotopic ratio is indicated as a*

499 *yellow diamond. In both figures, various hypotheses of the weathering front location are made with 1) a constant altitude*  
500 *weathering front corresponding to the stream mouth (dashed black line), 2) constant depth weathering front (from 22 to 60 m*  
501 *depth) that matches chemical field data (grey area), where the constant depth profile that matches best the seismic observations*  
502 *(40 m depth) is marked with a thin black line.*

### 503 **3.4 Sensitivity on recharge rate**

504 To estimate the sensitivity of the model to the recharge rate, we used input recharge rates  
505 ranging from 0.6 m/yr up to 2 m/yr. As expected, flow rates simulated in the river consistently  
506 increase with increasing recharge (Figure 11, a). The main flow rate changes remained localized  
507 at the positions where the tributaries meet and downstream of the knickpoint. The simulations  
508 with the lowest and highest recharge rates were respectively consistent with the low and high  
509 flow measurements. The simulated Sr isotope ratios for different recharge rates all exhibit a  
510 clear decrease downstream the knickpoint (Figure 11, b). For all recharge rates, the isotopic  
511 ratio upstream the knickpoint was equal to that of the rain. Downstream of the knickpoint, the  
512 Sr isotope ratio increases with increasing recharge. The measured isotopic ratio at low and high  
513 flow rates are consistent with this tendency.

514 We interpret the dependency of the isotopic ratio on recharge as resulting from a larger  
515 contribution of short streamlines with increasing recharge. Indeed, when recharge increases, the  
516 hydraulic head level increases and intersects the topography for a larger area, resulting in a  
517 greater sensitivity of flow paths to local topography gradients, and thus in shallower and shorter  
518 flow paths. This is consistent with the fact that in the case of high recharge rate ( $R = 2$  m/yr),  
519 the flowrate downstream the knickpoint contributes for 52% of the total discharge due to a  
520 significant contribution of short and shallow flow paths. On the contrary, in the case of low  
521 recharge ( $R = 0.6$  m/yr), the flowrate downstream the knickpoint contributes for 81% of the  
522 total discharge due to an increase in long and deep flow paths (Figure 11, a).



523

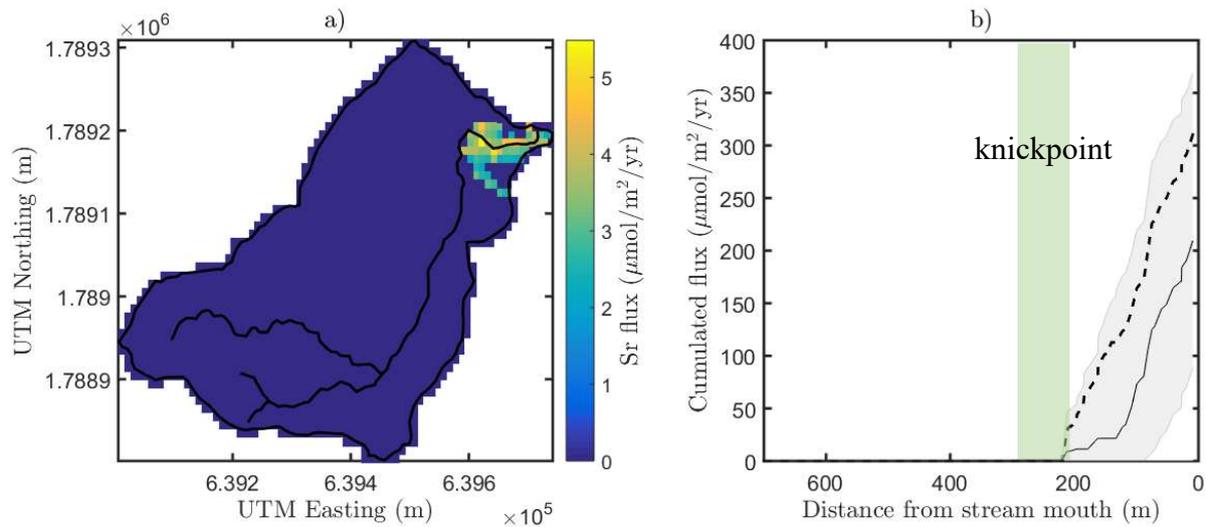
524 *Figure 11: Sensitivity of the model over recharge. a) Simulated flow rate along the stream, the measured mean annual flow*  
 525 *rate is indicated as a red star, grey triangles and circles indicate field discharge measurements, b) simulated (green lines) and*  
 526 *measured (black dots) strontium isotope ratios in the case of a weathering front parallel to the topography at 36 m depth.*

### 527 **3.5 Export and origin of chemical erosion fluxes**

528 Based on the geometries of the 3D flow paths in the subsurface and the weathering front, we  
 529 investigate the locations of the active chemical weathering zone and weathering-products  
 530 export zone, considering the average recharge rate and the range of weathering front locations  
 531 investigated in section 3.3.

#### 532 **3.5.1 Export zone**

533 The geogenic erosion flux is evaluated for each top cell of the model, corresponding to the  
 534 seepage areas of the catchment in order to localize the export zone (Figure 12, a). The geogenic  
 535 export flux along the stream is evaluated by projection of flowrate and Sr concentration of  
 536 seepage areas to the nearest location in the stream, using Eq. (2) (Figure 12, b). The export  
 537 erosion flux occurs downstream the topography break (Figure 12, a). Along the stream, the  
 538 simulated Sr flux exhibits a progressive increase downstream the knickpoint (Figure 12, b), that  
 539 starts at the same stream location independently on the weathering front geometry and depth.  
 540 The simulated total Sr flux at the outlet of the catchment increases by a factor of 2 for a  
 541 decreasing weathering front depth from 60 m to 40 m due to the increase in the contribution of  
 542 streamlines that can reach the weathering front (Figure 12, b).



543

544 *Figure 12 : Chemical erosion flux,  $R = 2$  m/yr. a) chemical erosion flux map for a weathered front parallel to the topography,*  
 545 *40 m depth. b) cumulated flux along the stream for the range of weathered front of Figure 10, following the same color code:*  
 546 *grey area for weathered front parallel to the topography from 22 m to 60 m depth with best match of the seismic profile*  
 547 *highlighted (thin black line); and the constant altitude weathered front at 205 m (dashed thick black line). The knickpoint*  
 548 *location along the stream is highlighted with a green zone.*

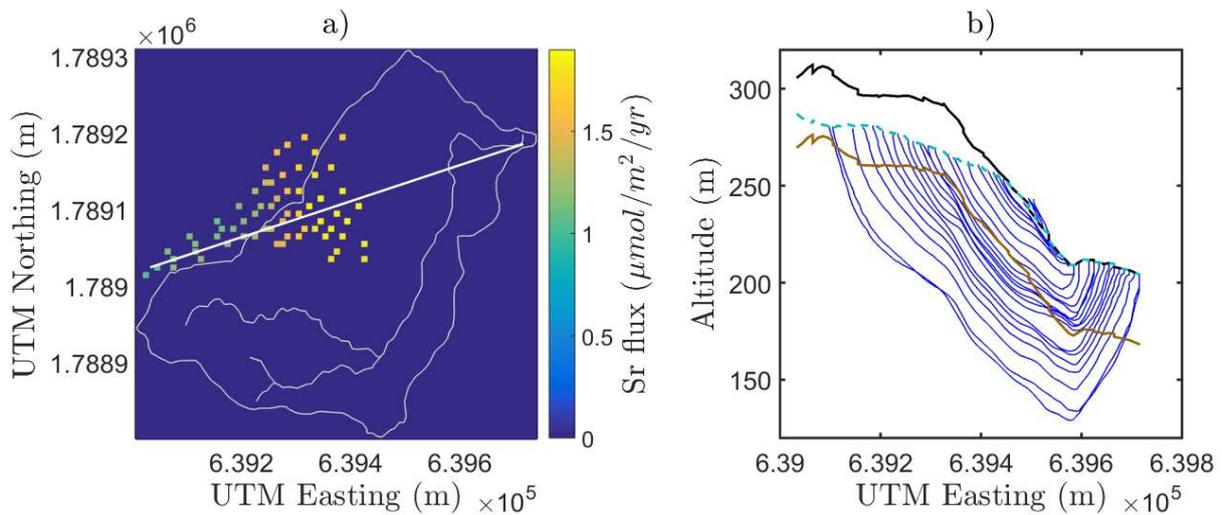
549 The Sr modelling results are in agreement with field chemical data (Figure 2, Figure 4) and  
 550 show that river solutes originating from chemical weathering are only found in the downstream  
 551 part of the catchment, which can thus be seen as a hotspot of weathering-product export. This  
 552 hot spot of chemical export is related to a zone of converging deep flow paths and thus  
 553 controlled by the 3D structure of groundwater circulation.

### 554 3.5.2 Origin of chemical erosion flux

555 To further investigate how weathering processes are spatially organised within the catchment,  
 556 the geogenic Sr flux was calculated over the weathering front surface parallel to the topography,  
 557 40 m depth. Areas where the flux equals zero means that either no flow line crosses the  
 558 weathering front, or flow lines cross the front upward. Areas where the flux is positive indicates  
 559 flow lines crossing downwards the front, with Sr isotopic ratio shifting from the rainfall ratio  
 560 to the bedrock ratio. Active weathering is thus restricted to areas where a positive geogenic Sr  
 561 flux is simulated.

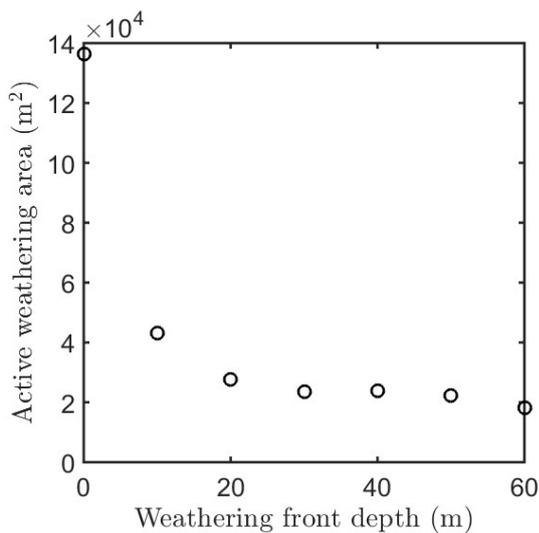
562 Weathering is occurring close to the crest and far from the drainage network (Figure 13, a).  
 563 The active weathering area represents about 30% of the hydrological catchment and  
 564 corresponds to the area from which the longest and deepest streamlines originate (Figure 13,

565 b.). On the contrary, closer to the stream, the streamlines are shorter and shallower and do not  
 566 dive deep enough to reach the weathering front (Figure 13, b.). The active weathering area  
 567 exhibits a relatively low sensitivity to the weathering front depth higher than 20 m (Figure 14).  
 568 This is because the short and shallow flow paths can intersect the weathering front up to ~20  
 569 m, while only the long and deep flow path can intersect the weathering front from 20 m depth.



570

571 *Figure 13 : Weathering location on the weathering front. a) Planar view of the weathering flux of strontium on the weathering*  
 572 *front. The catchment and the stream are the light grey lines. b) Profile view of the streamlines (blue lines) that come back to*  
 573 *the stream along the white line in panel a. (see the planar view of the streamlines in Figure 7), with topography (black line),*  
 574 *watertable (dashed blue line) and the assumed weathering front of 36m depth below topography (brown line). We can see that*  
 575 *in planar view, the weathering locate close to the ridge far from the drainage network (panel a), and that this is due to the fact*  
 576 *that streamlines dive deeper close to the ridge and far from the drainage network (panel b).*



577

578 *Figure 14: Active weathering area as a function of the weathering front depth for a weathering front parallel to the topography.*

579 The existence of an active weathering area implies that chemical weathering is not distributed  
580 homogeneously over the catchment but is restricted to specific areas of the catchment, which  
581 can thus be seen as a weathering hot spots controlled by the 3D structure of groundwater  
582 circulation.

## 583 **4 Discussion**

### 584 *4.1 Model limitations*

585 In the present model, the hydraulic conductivity and porosity were set constant, the weathering  
586 front thickness was assumed to be null. A homogeneous and invariant recharge rate was  
587 calibrated. In the following, we discuss the relevance of the assumptions with regards to our  
588 findings.

589 Hydraulic conductivity can be very heterogeneous in space. A homogeneous hydraulic  
590 conductivity was considered although the weathered layer and the fresh bedrock likely have  
591 different hydraulic conductivities. However, since the weathered zone contains clays, it is not  
592 obvious whether the hydraulic conductivity would increase or decrease due to weathering.  
593 When hydraulic conductivity decreases with depth (e.g. L. F. Athy (2), 1930; Neuzil, 1986;  
594 Manning and Ingebritsen, 1999; Saar and Manga, 2004; Wang et al., 2009), flow paths are  
595 expected to dive less deep than for a homogeneous hydraulic conductivity (Ameli et al., 2016).  
596 It would result in a decrease in the active weathering area, and in the total erosion flux at the  
597 stream outlet. On the contrary, an increase of the hydraulic conductivity with depth (Vittecoq  
598 et al., 2015) would lead to deeper flowpaths than for a homogeneous hydraulic conductivity  
599 and would thus result in an increase of the active weathering area and in the total erosion flux  
600 at the stream outlet. However, it would still produce a heterogeneous distribution of weathering  
601 activity, and localized export fluxes. In the case of the Quiock creek catchment, we do not  
602 expect a significant change in the localization of the export fluxes with hydraulic conductivity  
603 since the head gradients remain high between any points of the catchment and downstream the  
604 topography break. Hydraulic conductivity is also expected to vary in time with the weathering  
605 front advancement due to mineral reactions (White et al., 2001; Lebedeva and Brantley, 2020),  
606 which would result in a time-dependent active weathering area. This last phenomenon would  
607 occur at larger time scales than the model here, and is thus beyond the scope of the present  
608 study.

609 The front thickness is neglected regarding Sr in our study. However, the real weathering  
610 thickness front encompasses the dissolution of rock minerals and depends on hydrogeological  
611 processes through a spatially variable solute transport velocity (Maher, 2010) that also affects  
612 the Damköhler number and makes the weathering front thickness more complex. Seismic data  
613 suggest that the weathering front thickness varies along the Quiock creek catchment as the  
614 seismic velocity gradient exhibit sharp changes from the weathered material to the bedrock in  
615 some profiles and smoother variations in other profiles (Figure 6). These variations can be a  
616 marker of the material characteristics and thus could be related to the weathering degree. Taking  
617 into account a weathering front thickness should not affect significantly the model results.  
618 Indeed, the sensitivity analysis regarding the effect of the weathering depth has shown little  
619 impact on modelled Sr concentrations in the river and more importantly of the weathering and  
620 export zones identified with our approach.

621 Although the transient effect of recharge was not accounted for in our model, we have made  
622 simulations with varying steady-state infiltration rates change in steady state, and have shown  
623 that it has a slight effect on the amplitude of the chemical gradient, but no effect on its location.  
624 The intermittency of rain and runoff is expected to modify the degree of mixing between waters  
625 with Sr isotopic ratio close to the rock signature and waters with Sr isotopic ratio close to the  
626 rain. This effect was actually observed in June 2019 downstream the knickpoint where higher  
627 Sr isotopic ratios were measured following a large rain event (Figure 2).

## 628 ***4.2 Chemical erosion flux***

629 Our results show that active weathering is restricted to a specific zone smaller than the  
630 hydrogeological and hydrologic catchment, while the rest of the catchment seems currently  
631 relatively inactive with respect to weathering. This is consistent with the findings of West,  
632 (2012), who conducted an inverse analysis using weathering fluxes at the catchment outlet to  
633 estimate a weathering front depth. This resulted in some cases in weathering front depth smaller  
634 than the observed bedrock depth, which suggested that weathering occurs in specific areas  
635 rather than in the whole catchment. A more accurate normalization of the chemical erosion flux  
636 could thus take into account the active weathering area. In the case of the Quiock creek, the  
637 weathering flux per unit surface would be multiplied by a factor 7 compared to a normalization  
638 by the hydrologic catchment, and by a factor 6 compared to a normalization by the  
639 hydrogeologic catchment. While several studies highlighted the importance of the weathering

640 rates in volcanic islands (Gaillardet et al., 1999; Dessert et al., 2003b; Gaillardet et al., 2011),  
641 our findings indicate that weathering rate can be locally much higher in active weathering areas.  
642 Hence normalizing by the total catchment area leads to underestimate the chemical erosion flux  
643 from active weathering area, and to overestimate the flux from less active areas. Integrating  
644 these weathering hot spots may thus be a key element to understand and model the advancement  
645 and geometry of weathering fronts.

### 646 *4.3 Contribution of deep flow path to weathering beyond the hillslope* 647 *representation*

648 The role of groundwater flow in geochemical weathering processes have been explored in this  
649 context through 2D hillslope models in which the shallow water approximation is applied  
650 (Riebe et al., 2004; West et al., 2005; West, 2012; Anderson et al., 2019; Gabet and Mudd,  
651 2009; Rempe and Dietrich, 2014; Lebedeva and Brantley, 2020). In this framework, flow occurs  
652 mostly horizontally and perpendicular to the nearest river. Our findings show that deep flow  
653 paths, oriented parallel to general direction of the river play a key role in weathering processes  
654 and suggests that their contribution is enhanced by the topography break. This is consistent with  
655 a Hawaiian island field study that used the silica content of stream water as a proxy for  
656 weathering and compared Si measurements along streams with and without knickpoints. They  
657 found that in the case of streams with no knickpoint, the Si concentrations were globally lower  
658 (100-200  $\mu\text{mol/L}$ ), and that a chemical contrast occurred along rivers with a knickpoint with  
659 low Si concentrations upstream, 50-150  $\mu\text{mol/L}$ , rising abruptly downstream the knickpoint up  
660 to  $\sim 700$   $\mu\text{mol/L}$  (Schopka and Derry, 2012). In the Quiock creek catchment, these components  
661 contribute up to 27% of the total groundwater inputs to the river but up to 70% of the solute  
662 flux to the river. These flow paths penetrate deep into the subsurface and upwell downstream  
663 the topography break.

664 In hillslope models, the erosion rate is generally approximated as the incision rate in the stream  
665 so that the stream incises an impermeable bedrock (Brantley et al., 2017; Anderson et al., 2019;  
666 Harman and Cosans, 2019; Lebedeva and Brantley, 2020). However, these restrictions on the  
667 hydrogeological flow paths do not allow to explain how a weathering front can lie below the  
668 stream bed elevation as observed here, and as suggested by some geophysical imaging in other  
669 catchments (Holbrook et al., 2014; Flinchum et al., 2018). In the Quiock creek, geophysical

670 imaging show that it can be more than 30 m below the stream. Two-dimensional hillslope  
671 models generally assume the existence of shallow impermeable layer that prevent weathering  
672 below the stream elevation. The deep flow paths described in this study allow the weathering  
673 of rock below the stream level, and thus could constitute the complementary mechanism to  
674 shallow flow paths that explains weathering below the riverbed elevation.

#### 675 ***4.4 Topographic disequilibrium generates deep flow paths***

676 The 3D organization of flow paths with longitudinal deep flow paths and orthogonal shallow  
677 flow paths may lead to a breakdown of the hillslope representation in catchments characterized  
678 by topography breaks, which occur in topographic disequilibrium condition (Niemann et al.,  
679 2001). In the case of the Quiock creek, the topography of the banks of main stream, Bras-David,  
680 suggests that this river has been or is undergoing an incision phase (Figure 1). The transport  
681 capacity of Bras-David is sufficient to maintain a rapid incision, while the transport capacity of  
682 Quiock creek is low. Hence, stream incision in the main stream, Bras-David, outpaces the  
683 tributary adjustment of the Quiock creek. This is known to occur since the stream incision is a  
684 power-law function of the drainage area which is much bigger in the main stream than in  
685 tributaries (Anderson and Anderson, 2010). For instance, in the upper Noyo river basin,  
686 Mendocino County, California, all the tributaries draining areas lower than 1 km<sup>2</sup> show signs  
687 of disequilibrium in incision rates compared to the main stream (Sklar and Dietrich, 1998).  
688 These incision difference generally induces a transient state where “relict” topography,  
689 evolving under pre-incision boundary conditions, may persist in headwaters areas until the  
690 incision signal migrates through the entire drainage network (Schoenbohm et al., 2004; Clark  
691 et al., 2006; Crosby and Whipple, 2006; Prince and Spotila, 2013; Miller et al., 2013; Mathew  
692 et al., 2016).

## 693 **5 Conclusion**

694 There has been increasing interest in the potential role of deep flow paths in catchment  
695 hydrology (Ameli et al., 2018, Fan, 2019, Condon et al., 2020). Our results suggest that such  
696 deep flow paths should also be fully integrated in weathering models. To this end, we explored  
697 the relationships between the weathering front depth, chemical signature along the stream and  
698 the spatial variability of active weathering areas by coupling for the first time chemical  
699 sampling, seismic profiles and flowrate measurements along the stream, with a 3D

700 hydrogeological model. Chemical sampling along the stream informs on the spatial structure of  
701 active weathering in the catchment. Geophysical imaging provides information on the  
702 weathering front depth and geometry. Hydrogeological modelling allows linking subsurface  
703 flow to weathering hot spots and export fluxes.

704 Our findings reveal that the vertical component of subsurface flow allows the flux of water  
705 flowing downward to react with the unweathered bedrock at depth. Downstream of the  
706 topography break upwards groundwater flow allows to export the flux of solutes resulting from  
707 weathering to the stream. Flow paths are attracted by the low altitude area downstream the  
708 topography break because they are controlled by a regional head gradient parallel to the stream  
709 rather than by the local one orthogonal to the stream. Those flow paths dive deep below the  
710 crest far from the drainage network and rise up downstream the topography break creating a  
711 loop that passes below the stream. In terms of weathering, these deep flow paths result in active  
712 weathering areas below the crest far from the drainage network, and a hot spot of export fluxes  
713 downstream the topography break.

714 We consider here the case of the Quiocq creek catchment with its specific topography, for a  
715 homogeneous system in steady state and a simplified chemistry. In reality, the system is  
716 heterogeneous, and the weathering processes are more complex because hydrogeology  
717 processes act together with a complex weathering set of reactions, physical erosion rate, and  
718 climate. However, qualitatively, our results do not depend on the thickness of the weathering  
719 front, and focus on timescale smaller than landscape evolution. Moreover, the effect we have  
720 uncovered is closely related to the geomorphological characteristics of the catchment with a  
721 disequilibrium in incision rate that is quite commonly observed between the main streams and  
722 its tributaries in tectonically active areas, thus these phenomena are likely applicable to a large  
723 range of catchments, and so far unnoticed.

724 Our findings highlight that a topography break enhances longitudinal deep flow paths that  
725 contribute for a large part to chemical weathering. This provides a new mechanism of coupling  
726 between physical and chemical erosion, via subsurface flow dynamics. The localization of  
727 weathering to small active zones raises the question about how the active weathering areas  
728 evolve in time, and thus about how heterogeneous the front advancement is, both spatially and  
729 temporally. As landscape evolves and the location and magnitude of topography gradient

730 change, the location of deep weathering hot spots triggered by subsurface flow paths is expected  
731 to evolve leading to complex weathering patterns.

732

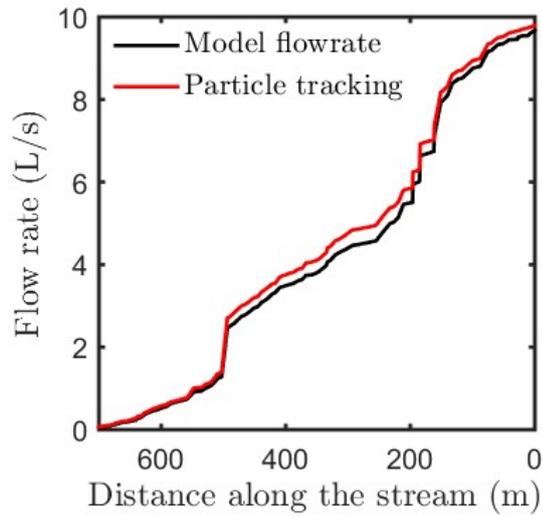
733 **6 Annexe 1**

734 *Table 1: Concentrations of major elements, strontium isotopic ratio, sr concentration, temperature, electric conductivity, pH,*  
735 *drained area and flowrate of the different sampling campaigns.*

Name	Location	Lat (Decimal degrees)	Long (Decimal degrees)	Distance from mouth (m)	Hydro area (m2)	Measured flowrate (L/s)	Modeled flowrate (L/s)	T (°C)	EC (µS/cm)	pH	87Sr/86Sr	+/-	Sr (µM)	SiO2 (µM)	Si (µM)	Na (µM)	Mg (µM)	Ca (µM)	K (µM)	Cl (µM)
9 June 2016																				
AN-16-34	Near Ridge	16.1778	-61.6971	700.00	4.60E+03		0.00		52.00	4.99	0.71	3.E-05	0.08	44.31	72.33	271.31	31.61	12.81	3.95	337.23
AN-16-36	Near Ridge			593.48				22.50	50.00	5.11	0.71	3.E-05	0.07	94.47	121.82	277.90	30.79	7.97	2.29	316.61
AN-16-33	Flume	16.1766	-61.6953	471.74	5.60E+04		2.60	22.70	48.70	5.19	0.71	7.E-05	0.06	83.85	109.39	275.00	30.01	6.78	2.81	329.20
AN-16-49	Near Flume	16.1768	-61.6953	456.52	5.60E+04		2.90	22.50	49.10	5.31	0.71	3.E-05	0.06	63.48	108.21	282.10	32.32	10.01	7.68	332.91
AN-16-48	Above KP	16.1779	-61.6945	289.13	7.19E+04		4.50	22.70	48.70	5.73	0.71	3.E-05	0.07	69.67	111.27	270.88	29.83	10.20	6.17	333.51
AN-16-37	Above KP	16.1778	-61.6944	273.91	7.19E+04		4.50	22.80	48.00	5.50	0.71	2.E-05	0.07	78.03	107.85	268.43	29.34	10.66	4.41	333.09
AN-16-46	Below KP	16.1791	-61.6943	121.74	1.10E+05		8.50	22.10	67.60	6.00	0.71	1.E-05	0.22	341.04		318.17	54.32	51.33	10.57	327.76
AN-16-45	Mouth	16.1793	-61.6933	0.00	1.55E+05		9.70	22.50	69.90	6.43	0.71	1.E-05	0.21	357.00	392.46	314.10	53.49	48.96	10.59	317.28
AN-16-38	Mouth	16.1794	-61.6933	0.00	1.55E+05		9.70	22.40	63.00	6.24	0.71	5.E-05	0.22	328.47	378.47	331.21	56.40	53.88	10.44	314.92
15-16 May 2019																				
CL 2-P1	Above Flume			519.00	1.91E+04		1.10	24.00	117.00	4.55			0.05	121.30	121.30	245.63	30.88	10.80	215.19	319.14
CL26-P2	Flume	16.1768	-61.6953	471.00	5.60E+04	0.22	2.60	25.67	56.00	5.28			0.06	81.04	81.04	242.62	27.63	12.76	7.40	325.55
CL 28-P8	Above KP			290.00	7.19E+04	0.20	4.50						0.05	81.31	81.31	227.14	25.24	9.61	4.63	329.62
CL10-P7	In KP	16.1785	-61.6945	244.00	7.34E+04		4.80	24.08	60.00	6.10			0.07	72.57	72.57	228.72	26.61	12.33	6.58	329.82
CL11-P6	Just below KP			215.00	8.49E+04		5.30	23.73	57.00	6.40			0.07	70.08	70.08	229.34	26.80	12.68	6.91	330.42
CL 5-P3	Below KP	16.1788	-61.6944	121.74	1.10E+05	1.54	8.50	23.92	67.00	4.98			0.08	267.06	267.06	274.66	45.22	18.40	6.79	338.97
CL17-P4	Below KP	16.1792	-61.6940	117.00	1.38E+05		8.50	24.21	97.00	5.80			0.27	451.25	451.25	361.93	70.12	88.28	16.15	315.63
CL 25-P5	Outlet			20.00	1.55E+05		9.50	24.60	96.00	6.75			0.27	444.74	444.74	351.81	69.71	87.16	14.30	308.98
1 June 2019																				
AN-19-19	Flume	16.1769	-61.6953	471.74	5.60E+04	3.30	2.60		37.80	5.76	0.71	5.E-05	0.05	76.44	76.44	231.78	28.15	10.20	5.35	250.63
AN-19-22	Flume	16.1769	-61.6953	471.74	5.60E+04	3.40	2.60		37.20		0.71	2.E-04	0.05	70.87	70.87	232.92	28.07	10.65	5.63	239.99
AN-19-21	Above KP	16.1779	-61.6945	289.13	7.19E+04	4.10	4.50	22.60	36.70	6.20	0.71	1.E-04	0.05	69.06	69.06	229.63	27.36	11.50	6.60	245.45
AN-19-20	In KP	16.1783	-61.6943	255.00	7.71E+04	3.90	4.60	22.50	37.20	5.84	0.71	2.E-04	0.06	66.98	66.98	219.38	26.43	12.34	6.96	233.78
AN-19-18	Below KP	16.1786	-61.6943	219.00	8.49E+04	3.80	5.10	24.30	37.80	5.79	0.71	3.E-05	0.06	78.81	78.81	213.43	28.44	14.53	7.68	223.69
AN-19-17	Below KP	16.1792	-61.6940	117.00	1.38E+05	3.60	8.50	22.50	49.70	5.84	0.71	3.E-05	0.12	216.40	216.40	265.14	43.30	33.67	9.89	253.04
AN-19-15	Outlet	16.1782	-61.6929	0.00	1.55E+05	8.60	9.70	22.50	48.60	6.28	0.71	7.E-04	0.12	197.84	197.84	247.33	41.03	31.87	9.32	239.20

737 **7 Annexe 2**

738 We performed particle tracking in order to evaluate the drainage area of downstream and  
739 upstream from the topography break. This approach is validated by the good match between  
740 the simulated flow rates and flow rates deduced from particle tracking.(Figure 15)



741

742 *Figure 15: Comparison of the flow rates along the stream obtained from the hydrogeological model and from particle tracking.*

743

## 744 **8 Références**

- 745 Aastad, J., Sognen, R., 1954. Discharge measurements by means of a salt solution, The relative  
746 dilution method, *Int. Assoc Sci Hydrol Assem Int Hydrol Rome* 3, 289.
- 747 Aastad, J., Sognen, R., 1928. Ny metode for bestemmelse av vannforingen i naturlige og  
748 kunstige vannlop—den relative fortynningsmetode. *Tekn Ukebl.* 75, 283–286.
- 749 Abdu, H., Robinson, D.A., Seyfried, M., Jones, S.B., 2008. Geophysical imaging of watershed  
750 subsurface patterns and prediction of soil texture and water holding capacity. *Water Resour.*  
751 *Res.* 44. <https://doi.org/10.1029/2008WR007043>
- 752 Ameli, A.A., McDonnell, J.J., Bishop, K., 2016. The exponential decline in saturated hydraulic  
753 conductivity with depth: a novel method for exploring its effect on water flow paths and transit  
754 time distribution. *Hydrol. Process.* 30, 2438–2450. <https://doi.org/10.1002/hyp.10777>
- 755 Anderson, R.S., Anderson, S.P., 2010. *Geomorphology: The Mechanics and Chemistry of*  
756 *Landscapes.*
- 757 Anderson, R.S., Rajaram, H., Anderson, S.P., 2019. Climate driven coevolution of weathering  
758 profiles and hillslope topography generates dramatic differences in critical zone architecture.  
759 *Hydrol. Process.* 33, 4–19. <https://doi.org/10.1002/hyp.13307>
- 760 Anderson, S.P., Anderson, R.S., Tucker, G.E., 2012. Landscape scale linkages in critical zone  
761 evolution. *Comptes Rendus Geosci., Erosion–Alteration: from fundamental mechanisms to*  
762 *geodynamic consequences (Ebelmen’s Symposium)* 344, 586–596.  
763 <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.008>
- 764 Berner, R.A., 1992. Weathering, plants, and the long-term carbon cycle. *Geochim. Cosmochim.*  
765 *Acta* 56, 3225–3231. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90300-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90300-8)
- 766 Boudon, G., Dagain, J., Semet, M., Westercamp, D., 1988. Le massif volcanique de la Soufrière  
767 (département de la Guadeloupe, Petites Antilles). *Carte Géologique Au* 1.
- 768 Brantley, S.L., Goldhaber, M.B., Ragnarsdottir, K.V., 2007. Crossing Disciplines and Scales to  
769 Understand the Critical Zone. *Elements* 3, 307–314.  
770 <https://doi.org/10.2113/gselements.3.5.307>

771 Brantley, S.L., Lebedeva, M.I., Balashov, V.N., Singha, K., Sullivan, P.L., Stinchcomb, G.,  
772 2017. Toward a conceptual model relating chemical reaction fronts to water flow paths in hills.  
773 *Geomorphology* 277, 100–117. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.09.027>

774 Bullen, T.D., Kendall, C., 1998. Chapter 18 - Tracing of Weathering Reactions and Water  
775 Flowpaths: A Multi-isotope Approach, in: Kendall, CAROL, McDONNELL, J.J. (Eds.),  
776 *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam, pp. 611–646.  
777 <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50025-2>

778 Bullen, T.D., Krabbenhoft, D.P., Kendall, C., 1996. Kinetic and mineralogic controls on the  
779 evolution of groundwater chemistry and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in a sandy silicate aquifer, northern  
780 Wisconsin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1807–1821. [https://doi.org/10.1016/0016-](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00052-X)  
781 [7037\(96\)00052-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00052-X)

782 Buss, H., White, A., Desert, C., Gaillardet, J., Blum, A., Sak, P., 2010. Depth profiles in a  
783 tropical, volcanic critical zone observatory: Basse-Terre, Guadeloupe, in: *Water-Rock*  
784 *Interaction*. pp. 245–248. <https://doi.org/10.1201/b10556-6>

785 Clark, M.K., Royden, L.H., Whipple, K.X., Burchfiel, B.C., Zhang, X., Tang, W., 2006. Use  
786 of a regional, relict landscape to measure vertical deformation of the eastern Tibetan Plateau. *J.*  
787 *Geophys. Res. Earth Surf.* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JF000294>

788 Clergue, C., 2015. Apport de l'étude des isotopes du Li et du Sr à différentes échelles pour la  
789 caractérisation des cycles biogéochimiques et de l'altération chimique en milieu tropical,  
790 Exemple de la Guadeloupe. Université Sorbonne Paris Cité, Paris.

791 Colmet-Daage, F., Bernard, Z., 1979. Contribution à l'Atlas des départements d'Outre-mer:  
792 Guadeloupe. Carte Sols Guadeloupe Gd.-Terre Marie-Galante Carte Pentes Modelé  
793 Guadeloupe Gd.-Terre Marie-Galante ORSTOM Antill.

794 Colmet-Daage, F., Lagache, P., Crécy, J. de, Gautheyrou, J., Gautheyrou, M., Lannoy, M. de,  
795 1965. Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles  
796 françaises. *Cah. ORSTOM Série Pédologie* 3, 91–121.

797 Condon, L.E., Markovich, K.H., Kelleher, C.A., McDonnell, J.J., Ferguson, G., McIntosh, J.C.,  
798 2020. Where Is the Bottom of a Watershed? *Water Resour. Res.* 56, e2019WR026010.  
799 <https://doi.org/10.1029/2019WR026010>

800 Condon, L.E., Maxwell, R.M., 2015. Evaluating the relationship between topography and  
801 groundwater using outputs from a continental-scale integrated hydrology model. *Water Resour.*  
802 *Res.* 51, 6602–6621. <https://doi.org/10.1002/2014WR016774>

803 Crosby, B.T., Whipple, K.X., 2006. Knickpoint initiation and distribution within fluvial  
804 networks: 236 waterfalls in the Waipaoa River, North Island, New Zealand. *Geomorphology,*  
805 *The Hydrology and Geomorphology of Bedrock Rivers* 82, 16–38.  
806 <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2005.08.023>

807 Das, A., Krishnaswami, S., Sarin, M.M., Pande, K., 2005. Chemical weathering in the Krishna  
808 Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their  
809 controls. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2067–2084.  
810 <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.014>

811 Dessert, C., Clergue, C., Rousteau, A., Crispi, O., Benedetti, M.F., 2020. Atmospheric  
812 contribution to cations cycling in highly weathered catchment, Guadeloupe (Lesser Antilles).  
813 *Chem. Geol.* 531, 119354. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119354>

814 Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003a. Basalt weathering  
815 laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol., Controls on*  
816 *Chemical Weathering* 202, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>

817 Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003b. Basalt weathering  
818 laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.* 202, 257–  
819 273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>

820 Dessert, C., Gaillardet, J., Dupre, B., Schott, J., Pokrovsky, O.S., 2009. Fluxes of high- versus  
821 low-temperature water–rock interactions in aerial volcanic areas: Example from the Kamchatka  
822 Peninsula, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 148–169.  
823 <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.012>

- 824 Dijkstra, E.W., 1959. A note on two problems in connexion with graphs. *Numer. Math.* 1, 269–  
825 271. <https://doi.org/10.1007/BF01386390>
- 826 Fan, Y., 2019. Are catchments leaky? *WIREs Water* 6, e1386.  
827 <https://doi.org/10.1002/wat2.1386>
- 828 Feinstein, D., Dunning, C., Hunt, R.J., Krohelski, J., 2003. Stepwise Use of GFLOW and  
829 MODFLOW to Determine Relative Importance of Shallow and Deep Receptors. *Groundwater*  
830 41, 190–199. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2003.tb02582.x>
- 831 Flinchum, B.A., Holbrook, W.S., Grana, D., Parsekian, A.D., Carr, B.J., Hayes, J.L., Jiao, J.,  
832 2018. Estimating the water holding capacity of the critical zone using near-surface geophysics.  
833 *Hydrol. Process.* 32, 3308–3326. <https://doi.org/10.1002/hyp.13260>
- 834 Gabet, E.J., Mudd, S.M., 2009. A theoretical model coupling chemical weathering rates with  
835 denudation rates. *Geology* 37, 151–154. <https://doi.org/10.1130/G25270A.1>
- 836 Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., Dreuzy, J.R. de,  
837 Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., Borgne,  
838 T.L., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., Tallec, T., Valentin, C., Abril, G.,  
839 Allemand, P., Arènes, A., Arfib, B., Arnaud, L., Arnaud, N., Arnaud, P., Audry, S., Comte,  
840 V.B., Batiot, C., Battais, A., Bellot, H., Bernard, E., Bertrand, C., Bessière, H., Binet, S., Bodin,  
841 J., Bodin, X., Boithias, L., Bouchez, J., Boudevillain, B., Moussa, I.B., Branger, F., Braun, J.J.,  
842 Brunet, P., Caceres, B., Calmels, D., Cappelaere, B., Celle-Jeanton, H., Chabaux, F.,  
843 Chalikakis, K., Champollion, C., Copard, Y., Cotel, C., Davy, P., Deline, P., Delrieu, G.,  
844 Demarty, J., Dessert, C., Dumont, M., Emblanch, C., Ezzahar, J., Estèves, M., Favier, V.,  
845 Faucheux, M., Filizola, N., Flammarion, P., Floury, P., Fovet, O., Fournier, M., Francez, A.J.,  
846 Gandois, L., Gascuel, C., Gayer, E., Genthon, C., Gérard, M.F., Gilbert, D., Gouttevin, I.,  
847 Grippa, M., Gruau, G., Jardani, A., Jeanneau, L., Join, J.L., Jourde, H., Karbou, F., Labat, D.,  
848 Lagadeuc, Y., Lajeunesse, E., Lastennet, R., Lavado, W., Lawin, E., Lebel, T., Bouteiller, C.L.,  
849 Legout, C., Lejeune, Y., Meur, E.L., Moigne, N.L., Lions, J., Lucas, A., Malet, J.P., Marais-  
850 Sicre, C., Maréchal, J.C., Marlin, C., Martin, P., Martins, J., Martinez, J.M., Massei, N.,  
851 Mauclerc, A., Mazzilli, N., Molénat, J., Moreira-Turcq, P., Mougin, E., Morin, S., Ngoupayou,  
852 J.N., Panthou, G., Peugeot, C., Picard, G., Pierret, M.C., Porel, G., Probst, A., Probst, J.L.,

853 Rabatel, A., Raclot, D., Ravanel, L., Rejiba, F., René, P., Ribolzi, O., Riotte, J., Rivière, A.,  
854 Robain, H., Ruiz, L., Sanchez-Perez, J.M., Santini, W., Sauvage, S., Schoeneich, P., Seidel,  
855 J.L., Sekhar, M., Sengtaheuanghoung, O., Silvera, N., Steinmann, M., Soruco, A., Tallec, G.,  
856 Thibert, E., Lao, D.V., Vincent, C., Viville, D., Wagnon, P., Zitouna, R., 2018. OZCAR: The  
857 French Network of Critical Zone Observatories. *Vadose Zone J.* 17, 180067.  
858 <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>

859 Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub>  
860 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159, 3–30.  
861 [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)

862 Gaillardet, J., Rad, S., Rive, K., Louvat, P., Gorge, C., Allegre, C.J., Lajeunesse, E., 2011.  
863 Orography-driven chemical denudation in the Lesser Antilles: Evidence for a new feed-back  
864 mechanism stabilizing atmospheric CO<sub>2</sub>. *Am. J. Sci.* 311, 851–894.  
865 <https://doi.org/10.2475/10.2011.02>

866 Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Eiriksdottir, E.S., Kardjilov, M.I., Gisladottir, G., Sigfusson, B.,  
867 Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P., Oskarsson, N., 2009. Direct  
868 evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 213–  
869 222. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.018>

870 Goderniaux, P., Davy, P., Bresciani, E., Dreuzy, J.-R. de, Borgne, T.L., 2013. Partitioning a  
871 regional groundwater flow system into shallow local and deep regional flow compartments.  
872 *Water Resour. Res.* 49, 2274–2286. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20186>

873 Guérin, A., 2015. Dynamics of groundwater flow in an unconfined aquifer (Theses). Université  
874 Paris Diderot (Paris 7), Sorbonne Paris Cité.

875 Harbaugh, A.W., 2005. MODFLOW-2005, the US Geological Survey modular ground-water  
876 model: the ground-water flow process (Techniques and Methods), Techniques and Methods.

877 Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C., McDonald, M.G., 2000. Open-File Report (Open-  
878 File Report), Open-File Report.

879 Harman, C.J., Cosans, C.L., 2019. A low-dimensional model of bedrock weathering and lateral  
880 flow coevolution in hillslopes: 2. Controls on weathering and permeability profiles, drainage

881 hydraulics, and solute export pathways. *Hydrol. Process.* 33, 1168–1190.  
882 <https://doi.org/10.1002/hyp.13385>

883 Hartmann, J., Jansen, N., Dürr, H.H., Kempe, S., Köhler, P., 2009. Global CO<sub>2</sub>-consumption  
884 by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Glob.*  
885 *Planet. Change* 69, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.07.007>

886 Holbrook, W.S., Riebe, C.S., Elwaseif, M., Hayes, J.L., Basler-Reeder, K., Harry, D.L.,  
887 Malazian, A., Dosseto, A., Hartsough, P.C., Hopmans, J.W., 2014. Geophysical constraints on  
888 deep weathering and water storage potential in the Southern Sierra Critical Zone Observatory.  
889 *Earth Surf. Process. Landf.* 39, 366–380. <https://doi.org/10.1002/esp.3502>

890 Ide, K., Hosono, T., Hossain, S., Shimada, J., 2018. Estimating silicate weathering timescales  
891 from geochemical modeling and spring water residence time in the Kirishima volcanic area,  
892 southern Japan. *Chem. Geol.* 488, 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.04.009>

893 Jin, L., Andrews, D.M., Holmes, G.H., Lin, H., Brantley, S.L., 2011. Opening the “Black Box”:  
894 Water Chemistry Reveals Hydrological Controls on Weathering in the Susquehanna Shale Hills  
895 Critical Zone Observatory. *Vadose Zone J.* 10, 928–942. <https://doi.org/10.2136/vzj2010.0133>

896 Kolbe, T., 2016. Coupling 3D groundwater modeling with CFC-based age dating to classify  
897 local groundwater circulation in an unconfined crystalline aquifer. *J. Hydrol.* 16.

898 L. F. Athy (2), 1930. Density, Porosity, and Compaction of Sedimentary Rocks. *AAPG Bull.*  
899 14. <https://doi.org/10.1306/3D93289E-16B1-11D7-8645000102C1865D>

900 Lebedeva, M.I., Brantley, S.L., 2020. Exploring an ‘ideal hill’: how lithology and transport  
901 mechanisms affect the possibility of a steady state during weathering and erosion 14.

902 Lebedeva, M.I., Brantley, S.L., 2013. Exploring geochemical controls on weathering and  
903 erosion of convex hillslopes: beyond the empirical regolith production function: HILLSLOPE  
904 EVOLUTION AND REGOLITH THICKNESS. *Earth Surf. Process. Landf.* 38, 1793–1807.  
905 <https://doi.org/10.1002/esp.3424>

906 Li, L., Maher, K., Navarre-Sitchler, A., Druhan, J., Meile, C., Lawrence, C., Moore, J., Perdrial,  
907 J., Sullivan, P., Thompson, A., Jin, L., Bolton, E.W., Brantley, S.L., Dietrich, W.E., Mayer,

908 K.U., Steefel, C.I., Valocchi, A., Zachara, J., Kocar, B., Mcintosh, J., Tutolo, B.M., Kumar, M.,  
909 Sonnenthal, E., Bao, C., Beisman, J., 2017. Expanding the role of reactive transport models in  
910 critical zone processes. *Earth-Sci. Rev.* 165, 280–301.  
911 <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.09.001>

912 Liu, Z., Dreybrodt, W., Liu, H., 2011. Atmospheric CO<sub>2</sub> sink: Silicate weathering or carbonate  
913 weathering? *Appl. Geochem.*, Ninth International Symposium on the Geochemistry of the  
914 Earth's Surface (GES-9) 26, S292–S294. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.085>

915 Louvat, P., Allègre, C.J., 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined  
916 by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical  
917 erosions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3645–3669. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00180-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00180-4)

919 Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Granet, M., Sak, P.B., Gaillardet, J., Lebedeva, M., Brantley,  
920 S.L., 2012. The effect of curvature on weathering rind formation: Evidence from Uranium-  
921 series isotopes in basaltic andesite weathering clasts in Guadeloupe. *Geochim. Cosmochim.*  
922 *Acta* 80, 92–107. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.038>

923 Maher, K., 2011. The role of fluid residence time and topographic scales in determining  
924 chemical fluxes from landscapes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 48–58.  
925 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.040>

926 Maher, K., 2010. The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth*  
927 *Planet. Sci. Lett.* 294, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.010>

928 Maher, K., Druhan, J., 2014. Relationships between the Transit Time of Water and the Fluxes  
929 of Weathered Elements through the Critical Zone. *Procedia Earth Planet. Sci.*, Geochemistry of  
930 the Earth's surface GES-10 Paris France, 18-23 August, 2014. 10, 16–22.  
931 <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.004>

932 Manning, C.E., Ingebritsen, S.E., 1999. Permeability of the continental crust: Implications of  
933 geothermal data and metamorphic systems. *Rev. Geophys.* 37, 127–150.  
934 <https://doi.org/10.1029/1998RG900002>

935 Mathew, M.J., Menier, D., Siddiqui, N., Ramkumar, Mu., Santosh, M., Kumar, S., Hassaan,  
936 M., 2016. Drainage basin and topographic analysis of a tropical landscape: Insights into surface  
937 and tectonic processes in northern Borneo. *J. Asian Earth Sci.* 124, 14–27.  
938 <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2016.04.016>

939 Meynadier, L., Gorge, C., Birck, J.-L., Allègre, C.J., 2006. Automated separation of Sr from  
940 natural water samples or carbonate rocks by high performance ion chromatography. *Chem.*  
941 *Geol.* 227, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.05.012>

942 Miller, E.K., Blum, J.D., Friedland, A.J., 1993. Determination of soil exchangeable-cation loss  
943 and weathering rates using Sr isotopes. *Nature* 362, 438–441. <https://doi.org/10.1038/362438a0>

944 Miller, S.R., Sak, P.B., Kirby, E., Bierman, P.R., 2013. Neogene rejuvenation of central  
945 Appalachian topography: Evidence for differential rock uplift from stream profiles and erosion  
946 rates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 369–370, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.007>

947 Moon, S., Chamberlain, C.P., Hilley, G.E., 2014. New estimates of silicate weathering rates  
948 and their uncertainties in global rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 134, 257–274.  
949 <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.033>

950 Moser, T.J., 1991. Shortest path calculation of seismic rays. *GEOPHYSICS* 56, 59–67.  
951 <https://doi.org/10.1190/1.1442958>

952 Mulholland, P.J., Hill, W.R., 1997. Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved  
953 organic carbon concentrations: Separating catchment flow path and in-stream effects. *Water*  
954 *Resour. Res.* 33, 1297–1306. <https://doi.org/10.1029/97WR00490>

955 Neuzil, C.E., 1986. Groundwater Flow in Low-Permeability Environments. *Water Resour. Res.*  
956 22, 1163–1195. <https://doi.org/10.1029/WR022i008p01163>

957 Niemann, J.D., Gasparini, N.M., Tucker, G.E., Bras, R.L., 2001. A quantitative evaluation of  
958 Playfair’s law and its use in testing long-term stream erosion models. *Earth Surf. Process.*  
959 *Landf.* 26, 1317–1332. <https://doi.org/10.1002/esp.272>

960 Niswonger, R.G., Panday, S., Ibaraki, M., 2011. MODFLOW-NWT, a Newton formulation for  
961 MODFLOW-2005. USGS Reston, Virginia.

- 962 Østrem, G., 1964. A method of measuring water discharge in turbulent streams. *Geogr. Bull.*  
963 21, 21–43.
- 964 Pasquet, S., Holbrook, W.S., Carr, B.J., Sims, K.W.W., 2016. Geophysical imaging of shallow  
965 degassing in a Yellowstone hydrothermal system. *Geophys. Res. Lett.* 43, 12,027-12,035.  
966 <https://doi.org/10.1002/2016GL071306>
- 967 Peters, N.E., Aulenbach, B.T., 2009. Flowpath contributions of weathering products to stream  
968 fluxes at the Panola Mountain Research Watershed, Georgia. *Rest. VA US Geol. Surv.*
- 969 Pint, C.D., Hunt, R.J., Anderson, M.P., 2003. Flowpath Delineation and Ground Water Age,  
970 Allequash Basin, Wisconsin. *Groundwater* 41, 895–902. <https://doi.org/10.1111/j.1745->  
971 [6584.2003.tb02432.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2003.tb02432.x)
- 972 Pokrovsky, O.S., Schott, J., Dupré, B., 2006. Basalt weathering and trace elements migration  
973 in the boreal Arctic zone. *J. Geochem. Explor., Extended Abstracts presented at the 7th Symp.*  
974 *on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7)* 88, 304–307.  
975 <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.062>
- 976 Pokrovsky, O.S., Schott, J., Kudryavtzev, D.I., Dupré, B., 2005. Basalt weathering in Central  
977 Siberia under permafrost conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5659–5680.  
978 <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.018>
- 979 Pollock, D.W., 1994. User's Guide for MODPATH/MODPATH-PLOT, Version 3: A Particle  
980 Tracking Post-processing Package for MODFLOW, the US: Geological Survey Finite-  
981 difference Ground-water Flow Model. US Department of Interior Washington DC.
- 982 Prince, P.S., Spotila, J.A., 2013. Evidence of transient topographic disequilibrium in a landward  
983 passive margin river system: knickpoints and paleo-landscapes of the New River basin,  
984 southern Appalachians. *Earth Surf. Process. Landf.* 38, 1685–1699.  
985 <https://doi.org/10.1002/esp.3406>
- 986 Rachold, V., Eisenhauer, A., Hubberten, H.-W., Hansen, B., Meyer, H., 1997. Sr Isotopic  
987 Composition of Suspended Particulate Material (SPM) of East Siberian Rivers: Sediment  
988 Transport to the Arctic Ocean. *Arct. Alp. Res.* 29, 422–429.  
989 <https://doi.org/10.1080/00040851.1997.12003263>

- 990 Rad, S., Allegre, C., Louvat, P., 2007. Hidden erosion on volcanic islands. *Earth Planet. Sci.*  
991 *Lett.* 262, 109–124. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.019>
- 992 Reilly, T.E., 2001. *System and Boundary Conceptualization in Ground-water Flow Simulation.*  
993 U.S. Geological Survey.
- 994 Riebe, C.S., Hahn, W.J., Brantley, S.L., 2017. Controls on deep critical zone architecture: a  
995 historical review and four testable hypotheses: Four Testable Hypotheses about the Deep  
996 Critical Zone. *Earth Surf. Process. Landf.* 42, 128–156. <https://doi.org/10.1002/esp.4052>
- 997 Roche, M., 1963. *Hydrologie de surface*, Gauthier-Villars. ed. Paris.
- 998 Rücker, C., Günther, T., Wagner, F.M., 2017. pyGIMLi: An open-source library for modelling  
999 and inversion in geophysics. *Comput. Geosci.* 109, 106–123.  
1000 <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2017.07.011>
- 1001 Rumsey, C.A., Miller, M.P., Schwarz, G.E., Hirsch, R.M., Susong, D.D., 2017. The role of  
1002 baseflow in dissolved solids delivery to streams in the Upper Colorado River Basin. *Hydrol.*  
1003 *Process.* 31, 4705–4718. <https://doi.org/10.1002/hyp.11390>
- 1004 Saar, M.O., Manga, M., 2004. Depth dependence of permeability in the Oregon Cascades  
1005 inferred from hydrogeologic, thermal, seismic, and magmatic modeling constraints. *J. Geophys.*  
1006 *Res. Solid Earth* 109. <https://doi.org/10.1029/2003JB002855>
- 1007 Sak, P.B., Navarre-Sitchler, A.K., Miller, C.E., Daniel, C.C., Gaillardet, J., Buss, H.L.,  
1008 Lebedeva, M.I., Brantley, S.L., 2010. Controls on rind thickness on basaltic andesite clasts  
1009 weathering in Guadeloupe. *Chem. Geol.* 276, 129–143.  
1010 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.05.002>
- 1011 Samper, A., Quidelleur, X., Lahitte, P., Mollex, D., 2007. Timing of effusive volcanism and  
1012 collapse events within an oceanic arc island: Basse-Terre, Guadeloupe archipelago (Lesser  
1013 Antilles Arc). *Earth Planet. Sci. Lett.* 258, 175–191. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.03.030>
- 1014 Schoenbohm, L.M., Whipple, K.X., Burchfiel, B.C., Chen, L., 2004. Geomorphic constraints  
1015 on surface uplift, exhumation, and plateau growth in the Red River region, Yunnan Province,  
1016 China. *GSA Bull.* 116, 895–909. <https://doi.org/10.1130/B25364.1>

- 1017 Schopka, H.H., Derry, L.A., 2012. Chemical weathering fluxes from volcanic islands and the  
1018 importance of groundwater: The Hawaiian example. *Earth Planet. Sci. Lett.* 339–340, 67–78.  
1019 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.028>
- 1020 Schopka, H.H., Derry, L.A., Arcilla, C.A., 2011. Chemical weathering, river geochemistry and  
1021 atmospheric carbon fluxes from volcanic and ultramafic regions on Luzon Island, the  
1022 Philippines. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 978–1002.  
1023 <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.014>
- 1024 Shand, P., Darbyshire, D.P.F., Gooddy, D., H. Haria, A., 2007.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  as an indicator of  
1025 flowpaths and weathering rates in the Plynlimon experimental catchments, Wales, U.K. *Chem.*  
1026 *Geol.* 236, 247–265. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.09.012>
- 1027 Sklar, L., Dietrich, W.E., 1998. River longitudinal profiles and bedrock incision models: Stream  
1028 power and the influence of sediment supply. *Geophys. Monogr.-Am. Geophys. Union* 107,  
1029 237–260.
- 1030 Sowards, K.F., Nelson, S.T., McBride, J.H., Bickmore, B.R., Heizler, M.T., Tingey, D.D., Rey,  
1031 K.A., Yaede, J.R., 2018. A conceptual model for the rapid weathering of tropical ocean islands:  
1032 A synthesis of geochemistry and geophysics, Kohala Peninsula, Hawaii, USA. *Geosphere* 14,  
1033 1324–1342. <https://doi.org/10.1130/GES01642.1>
- 1034 St. Clair, J., Moon, S., Holbrook, W.S., Perron, J.T., Riebe, C.S., Martel, S.J., Carr, B., Harman,  
1035 C., Singha, K., Richter, D. d., 2015. Geophysical imaging reveals topographic stress control of  
1036 bedrock weathering. *Science* 350, 534–538. <https://doi.org/10.1126/science.aab2210>
- 1037 Taboada, T., Rodríguez-Lado, L., Ferro-Vázquez, C., Stoops, G., Martínez Cortizas, A., 2016.  
1038 Chemical weathering in the volcanic soils of Isla Santa Cruz (Galápagos Islands, Ecuador).  
1039 *Geoderma* 261, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.07.019>
- 1040 Thorley, M., Call, P., Williams, H., Lough, H., Kininmonth, M., Henderson, B., n.d.  
1041 Christchurch City Groundwater Model.
- 1042 Tóth, J., 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J. Geophys.*  
1043 *Res.* 68, 4795–4812. <https://doi.org/10.1029/JZ068i016p04795>

- 1044 Tucker, G.E., Hancock, G.R., 2010. Modelling landscape evolution. *Earth Surf. Process. Landf.*  
1045 35, 28–50. <https://doi.org/10.1002/esp.1952>
- 1046 Vittecoq, B., Reninger, P.A., Violette, S., Martelet, G., Dewandel, B., Audru, J.C., 2015.  
1047 Heterogeneity of hydrodynamic properties and groundwater circulation of a coastal andesitic  
1048 volcanic aquifer controlled by tectonic induced faults and rock fracturing – Martinique island  
1049 (Lesser Antilles – FWI). *J. Hydrol.* 529, 1041–1059.  
1050 <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.09.022>
- 1051 Wang, X.-S., Jiang, X.-W., Wan, L., Song, G., Xia, Q., 2009. Evaluation of depth-dependent  
1052 porosity and bulk modulus of a shear using permeability–depth trends. *Int. J. Rock Mech. Min.*  
1053 *Sci.* 46, 1175–1181. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2009.02.002>
- 1054 Wang, X.-S., Wan, L., Jiang, X.-W., Li, H., Zhou, Y., Wang, J., Ji, X., 2017. Identifying three-  
1055 dimensional nested groundwater flow systems in a Tóthian basin. *Adv. Water Resour.* 108,  
1056 139–156. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.07.016>
- 1057 West, A.J., 2012. Thickness of the chemical weathering zone and implications for erosional and  
1058 climatic drivers of weathering and for carbon-cycle feedbacks. *Geology* 40, 811–814.  
1059 <https://doi.org/10.1130/G33041.1>
- 1060 White, A.F., Bullen, T.D., Schulz, M.S., Blum, A.E., Huntington, T.G., Peters, N.E., 2001.  
1061 Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65,  
1062 847–869. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00577-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00577-9)
- 1063 White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Blum, A.E., Stonestrom, D.A., Anderson, S.P., 2008.  
1064 Chemical weathering of a marine terrace chronosequence, Santa Cruz, California I: Interpreting  
1065 rates and controls based on soil concentration–depth profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33.  
1066

## 4.4 Perspectives : Evaluer l'impact de la rupture topographique

Nous avons montré rigoureusement que le bassin versant de la ravine Quiock présente un apport des écoulements longitudinaux qui est du même ordre de grandeur que l'apport orthogonal au cours d'eau, et ne peut donc pas être négligé. Nous avons montré qu'un approfondissement des chemins d'écoulement en amont et leur focalisation en aval de la rupture topographique génère une variabilité spatiale de l'altération chimique et de l'érosion chimique mesurée le long du cours d'eau. Cependant, il est difficile d'évaluer quelle part est la conséquence directe de la présence de la rupture topographique et n'aurait pas lieu sans, et quels phénomènes sont simplement accrus par la présence de la rupture topographique. Il est probable que l'apport longitudinal non-négligeable dans ce bassin versant, qui va de pair avec la focalisation des chemins d'écoulement en aval de la rupture topographique se produise à cause de cet accident topographique. En revanche, un approfondissement des chemins d'écoulement au niveau des crêtes et une variabilité hydrogéologique générant une variabilité de l'altération et de l'érosion chimique mesurée en rivière doivent être générés dans tout type de bassins versants. La rupture topographique de la ravine Quiock accentue certainement l'approfondissement des chemins d'écoulement au niveau des crêtes parce qu'elle introduit un point bas topographique plus bas que s'il n'y avait pas la rupture topographique. La rupture topographique contrôle probablement la localisation des zones d'altération préférentielles et d'érosion chimique mesurées le long du cours d'eau.

### 4.4.1 Evaluer les apports transverses vs longitudinaux à la rivière en absence de rupture topographique

Afin de pouvoir démontrer l'influence exacte de la rupture topographique, il est nécessaire de comparer le bassin versant de la ravine Quiock avec un bassin versant équivalent sur le plan des caractéristiques topographiques, mais sans rupture topographique. Une idée pour obtenir ce bassin versant est de chercher un bassin versant réel, présentant une topographie proche mais pas de rupture topographique. Une autre idée est de modifier la topographie du bassin versant de la ravine Quiock pour supprimer la rupture topographique. C'est compliqué parce qu'on modélise une zone qui s'étend sur 200 à 300 m autour du bassin versant. Donc, il faut garder un système réaliste proche de Quiock et qui soit cohérent non seulement dans le bassin versant mais aussi à l'extérieur. Par exemple, si on remonte artificiellement la zone en aval de la rupture topographique, alors il faut aussi remonter la rivière de Bras David ce qui oblige à remonter également toute la zone en aval de notre bassin versant tout en gardant une topographie qui ait du sens. Une approche alternative simple pour supprimer la rupture topographique est de lisser la topographie au point de la supprimer. Mais en lissant les caractéristiques topographiques du bassin versant, on modifie les chemins d'écoulement, nuisant ainsi à la comparaison du bassin versant avec rupture topographique. Ces différentes approches présentent donc toutes des avantages et des inconvénients mais devraient permettre d'évaluer l'effet de la rupture topographique malgré leurs limites.

#### *a. Méthode envisagée : générer des bassins versants synthétiques avec et sans knickpoint*

Une approche prometteuse pour comparer des bassins versants avec et sans knickpoint est de générer un ensemble de bassins versants à l'aide du modèle d'évolution du paysage TTLEM

(Campforts et al., 2017, 2020) qui fait partie de la toolbox de matlab TopoToolbox (Schwanghart and Scherler, 2014). Ce code permet de simuler la croissance des montagnes, l'incision des rivières et l'évolution des versants en s'appuyant sur un modèle d'évolution de paysages. Dans ce modèle, l'évolution de la topographie est représentée par la compétition entre des processus de surrection, des processus érosifs d'incision des rivières définis par la loi du « stream power » (par exemple: Anderson and Anderson, 2010), et des processus de diffusion des pentes.

Deux modèles pourraient être générés présentant les mêmes taux d'érosion et de surrection mais des conditions aux limites d'altitude différentes de telle sorte à générer des knickpoints dans l'un et pas dans l'autre (Figure 40). Le premier modèle, sans knickpoint, présenterait une altitude plane (Figure 40, a.), alors que l'autre présenterait un pallier au début de la simulation de la hauteur souhaitée pour le knickpoint, par exemple 10 m (Figure 40, b.). Une partie de la topographie contenant un bassin versant intéressant obtenue après simulation de ces deux modèles peut être introduite comme topographie dans le logiciel ModFlow. Cela permettrait de conduire une étude similaire à celle effectuée sur la ravine Quiock. Il est nécessaire de modéliser dans ModFlow une topographie plus étendue que le bassin versant seul afin d'éviter les effets de bords qui peuvent influencer sur les chemins d'écoulement. Il faudrait donc inclure la même zone plus étendue que le bassin versant choisi généré par les deux modèles. Ce système permettrait de comparer les profondeurs atteintes par les chemins d'écoulement, les zones actives d'altération et les flux d'export dans des bassins versants presque identiques, à la présence d'un knickpoint près (Figure 40, d et e.). Cette méthode présente pour inconvénient de ne pas produire de rupture topographique qui traverse tout le bassin versant comme cela a été observé dans la ravine Quiock et qui augmente probablement l'effet d'approfondissement des chemins d'écoulement.

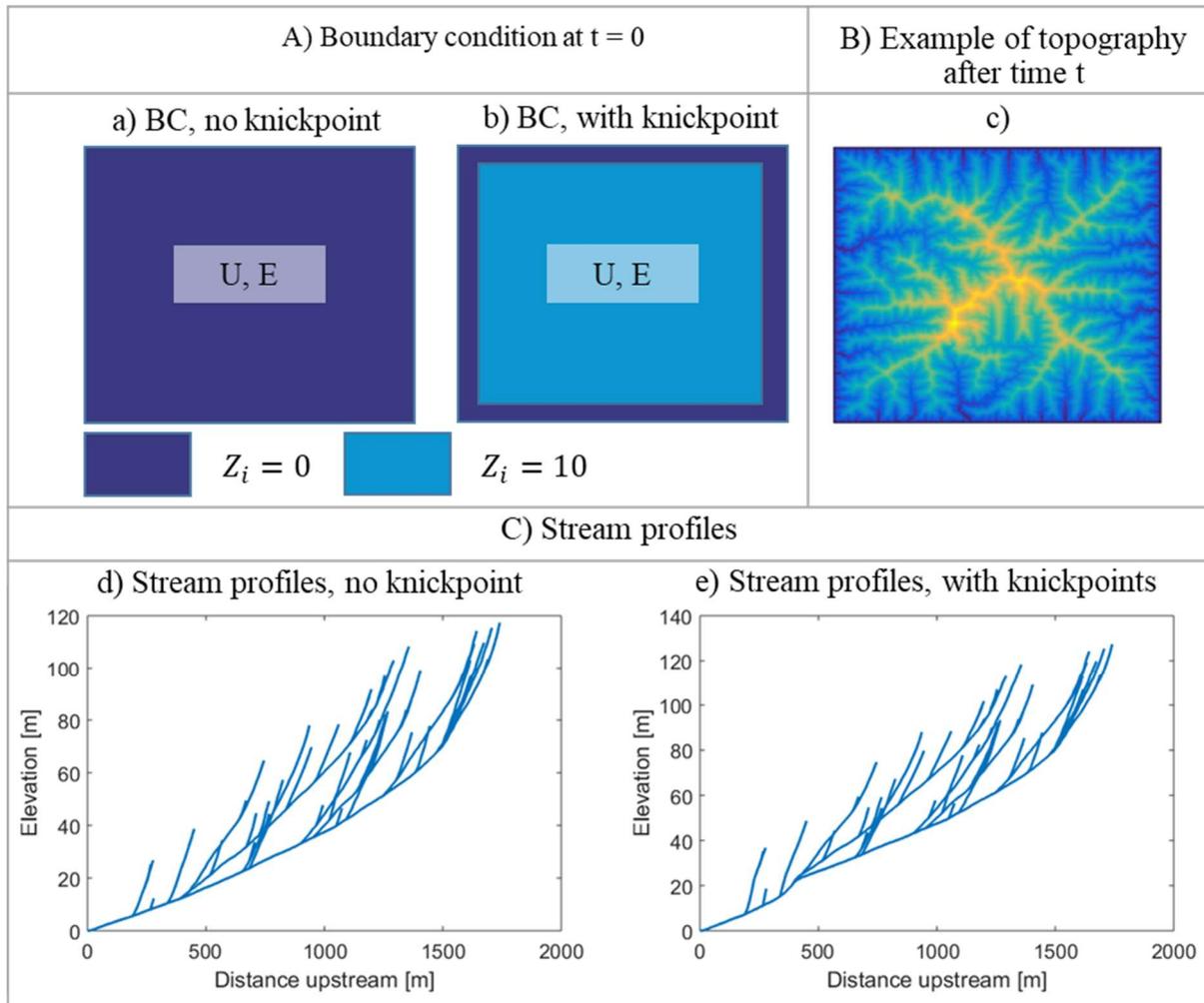


Figure 40 : Illustration de réseau de bassin versant synthétique que l'on peut générer avec et sans knickpoint avec le code TTLEM. A) conditions aux limites, a) sans knickpoint, la topographie initiale est imposée au niveau de la mer  $Z_i=0$ , b) avec knickpoint, une marche de 10 m est imposée tout autour du domaine modélisé. B) exemple de topographie générée par le modèle avec la condition aux limites de (a). C) profils de rivière dans le cas sans knickpoint (d) et avec (e).

### b. Résultats préliminaires basés sur une comparaison de gradients hydrauliques

Une autre approche qui permet d'évaluer au premier ordre l'effet de la rupture de topographie sur les gradients hydrogéologiques, est une étude des gradients hydrauliques en remontant artificiellement l'altitude du knickpoint de sa hauteur. Dans le Chapitre 4 : (4.3), nous avons calculé le rapport entre le gradient hydraulique vis-à-vis du point le plus proche dans le cours d'eau et le gradient hydraulique vis-à-vis de l'embouchure du cours d'eau  $\theta$ . L'effet de la rupture topographique est évalué au premier ordre en ajoutant la hauteur du knickpoint (22,5 m) à l'altitude de l'embouchure (Figure 41) dans le calcul du gradient hydraulique vis-à-vis de l'embouchure du cours d'eau. Ainsi, le gradient moyen de niveau de nappe entre un point  $i$  donné et l'embouchure du cours d'eau « sans knickpoint »,  $\nabla Z_{out}^{no\ KP}$ , est défini comme

$$\nabla Z_{out}^{no\ KP} \approx \frac{Z_i - (Z_{out} + h_{KP})}{d_{out}}. \quad (4.5)$$

Avec  $h_{KP}$  la hauteur du knickpoint (m). Ainsi, on peut définir un ratio entre le gradient hydraulique vis-à-vis du point le plus proche dans le cours d'eau et le gradient hydraulique vis-à-vis de l'embouchure remontée artificiellement de la hauteur du knickpoint (Figure 41)

$$\theta^{no\ KP} = \frac{\nabla Z_{out}^{no\ KP}}{\nabla Z_{near}}. \quad (4.6)$$

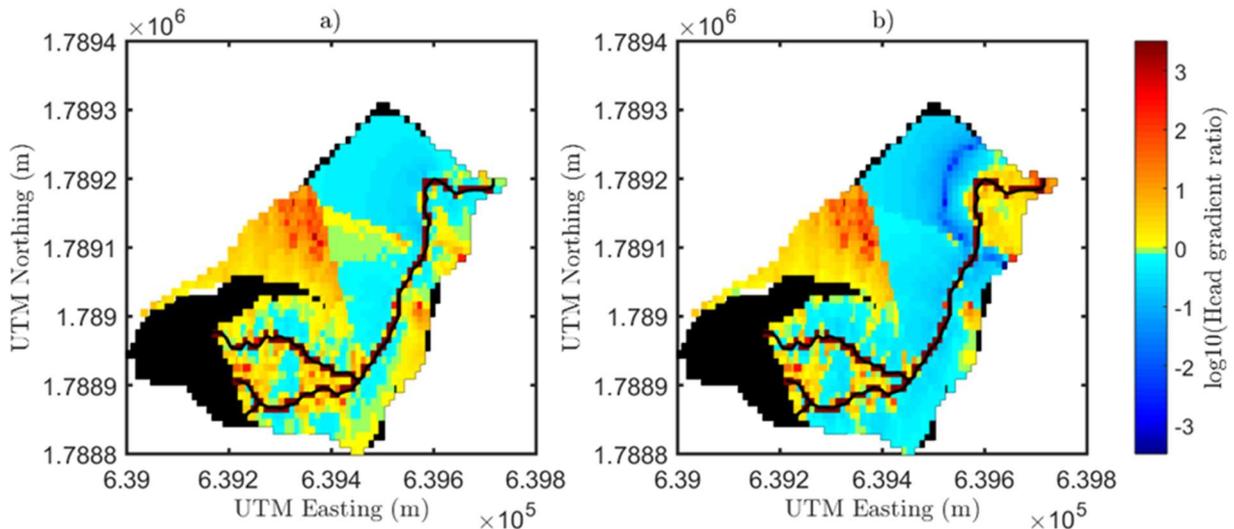


Figure 41 : Comparaison des gradients hydrauliques avec rupture topographique et sans rupture topographique au premier ordre. a) Logarithme des rapports entre le gradient hydraulique par rapport à l'emplacement le plus proche dans le ruisseau et le gradient hydrauliques par rapport à l'embouchure du ruisseau. b) La hauteur du knickpoint (22.5 m) est ajoutée à l'altitude de l'embouchure pour évaluer les gradients sans rupture topographique. Notez que puisque l'altitude de l'embouchure est artificiellement surélevée (en ajoutant la hauteur du knickpoint à celle de l'embouchure), les valeurs en aval de la rupture topographique de b) ne sont pas à considérer.

On observe que  $\theta$  et  $\theta^{no\ KP}$  sont très similaires (Figure 41, a. et b.). L'aire présentant un gradient plus élevé en direction de l'embouchure diminue de 26% dans le cas où l'altitude de l'embouchure est artificiellement surélevée de la hauteur du knickpoint (Figure 41, b.). Ainsi, au premier ordre, l'effet de la rupture topographique est bien d'augmenter les gradients hydrauliques en direction de l'aval de la rupture topographique. Cependant, la zone proche de la crête et éloignée du réseau de drainage participe principalement à l'altération chimique et à l'érosion chimique dans le cours d'eau. Or, elle conserve un gradient plus élevé en direction de l'embouchure du cours d'eau qu'en direction du point le plus proche dans le ruisseau dans les deux cas (avec l'altitude réelle et avec l'altitude de l'embouchure surélevée artificiellement, Figure 41, a. et b.). C'est lié au fait que la nappe phréatique s'aplatit dans cette zone, de telle sorte que la différence d'altitude avec le point le plus proche dans le cours d'eau est faible, et beaucoup plus petite que la différence d'altitude avec l'embouchure (Figure 7 dans le Chapitre 4 :, 4.3). Or, les distances entre cette zone et le point le plus proche dans le cours d'eau, et entre cette zone et l'embouchure du cours d'eau, sont du même ordre de grandeur. Donc, les distances ne contrebalancent pas les différences d'altitude, résultant en un gradient plus élevé en direction de l'embouchure du cours d'eau même lorsque l'altitude de l'embouchure est remontée artificiellement de la hauteur du knickpoint.

Ainsi, au premier ordre, le fait que le gradient hydraulique de la zone de la crête loin du réseau de drainage soit plus élevé en direction de l'embouchure, plutôt qu'en direction du point le plus

proche du cours d'eau, n'est pas lié à la rupture topographique, mais à l'aplatissement de la nappe phréatique dans cette zone. Cet aplatissement est lié à la topographie en amont de la rupture topographique. Cependant, les gradients hydrauliques générés par le modèle hydrogéologique en présence de la rupture topographique sont utilisés pour calculer  $\nabla_{Z_{out}}^{no\ KP}$ . Or, en l'absence de rupture topographique, la nappe a une forme différente, ce qui n'a pas été pris en compte dans cette approximation au premier ordre. Donc cette étude ne permet pas de conclure si l'approfondissement des chemins d'écoulement au niveau de la crête et leur focalisation en aval de la rupture topographique sont ou non liés au knickpoint. Cette étude permet seulement d'affirmer que la relation entre les gradients hydrauliques et la rupture topographique n'est pas simple, et qu'il est probablement nécessaire de passer par un modèle hydrogéologique d'un bassin versant équivalent sans rupture topographique pour conclure.

## 4.5 Conclusion

Nos résultats montrent qu'il est nécessaire d'insérer un front d'altération pour expliquer le gradient chimique observé entre l'amont et l'aval du knickpoint de la ravine Quiock. Le contraste chimique provient du fait que certains chemins d'écoulements atteignent le front d'altération et que d'autres ne l'atteignent pas. Les chemins d'écoulement qui atteignent le front d'altération participent à la contribution au flux géogénique à la rivière, alors que les autres non. Cela génère une délocalisation des zones d'altération chimique et d'export de l'érosion chimique en raison de l'approfondissement des chemins d'écoulement sous la crête, et de leur focalisation en aval de la rupture topographique. La délocalisation du flux d'érosion chimique et de l'altération chimique résulte de la contribution des écoulements longitudinaux qui contribuent de manière significative au débit du cours d'eau. Ces résultats suggèrent donc que la profondeur du front d'altération serait plus élevée sous les crêtes que dans la vallée, et pourrait évoluer dans le temps en raison du fait que la topographie évolue. Cela suggère également qu'une délocalisation se produit entre l'altération et le flux exporté, qui est elle-même renforcée par un accident de topographie. Cet effet devrait être particulièrement important pour les bassins versants avec une contribution longitudinale significative au cours d'eau. Le rapport isotopique du Sr est sensible à la profondeur du front d'altération mais n'est pas significativement impacté par la forme du front d'altération pour une conductivité hydraulique constante. En conséquence, des méthodes géophysiques sont nécessaires pour contraindre la géométrie du front d'altération.

Pour isoler l'impact de la topographie sur les processus hydrogéologiques, et ainsi sur la localisation de l'altération chimique et des flux d'export chimiques, le cas particulier de la topographie du bassin versant de la ravine Quiock est considéré dans un système homogène et avec une chimie simplifiée. Dans les systèmes de réaction naturels, cet effet agit conjointement avec une gamme d'autres processus. Il est donc difficile à comprendre et à quantifier. D'autres phénomènes importants connus pour avoir un impact sur l'altération sont la composition chimique de la roche et donc l'ensemble complexe de réactions constituant l'altération, le taux d'érosion physique, la porosité et l'évolution de la conductivité hydraulique en raison de l'altération, du climat, des contraintes tectoniques (West, 2012; St. Clair et al., 2015; Anderson et al., 2019; M.I. Lebedeva and Brantley, 2020). Cependant, étant donné que l'effet découvert conduit à la délocalisation du flux d'export par rapport à l'altération à l'interface du front d'altération en raison d'un système d'écoulement imbriqués, il est probablement applicable à un

grand nombre de bassins versants, et jusqu'à présent non-pris en compte dans les études numériques. En effet, avec une topographie complexe, des systèmes d'écoulements imbriqués en plan et en profondeur apparaissent en raison du niveau de l'eau et des gradients hydrogéologiques qui sont étroitement liés à la topographie. L'isolement de l'impact indirect de la topographie sur l'altération chimique est une étape essentielle pour intégrer son effet dans des systèmes plus complexes.

Ces résultats seraient donc utiles pour interpréter les résultats des travaux de terrain qui mettent en évidence une relation entre la topographie et les résultats de vieillissement le long des cours d'eau (Schopka and Derry, 2012). Ces résultats fournissent également une méthode pour évaluer la localisation des zones actuelles où l'altération est la plus active et la variabilité des flux d'érosion chimique le long d'un cours d'eau. Cela peut être utilisé pour guider les études de terrain de la géométrie du front d'altération, et peut aider à comprendre l'augmentation ou la diminution locale du flux d'érosion chimique en rivière.

Ainsi, sur le plan spatial, les hétérogénéités topographiques sont source de variabilité hydrogéologique qui entraîne une variabilité spatiale des zones actives d'altération ainsi que des flux de soluté qui peuvent générer des gradients chimiques.

# Chapitre 5 : Dynamique des gradients chimiques et influence sur les réactions chimiques

---

## 5.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment des hétérogénéités spatiales de topographie, en influençant les écoulements hydrogéologiques, pouvaient être à l'origine de gradients chimiques dans les cours d'eau. Cette étude s'appuyait sur une application de terrain associée à de la modélisation. Dans ce nouveau chapitre, nous nous intéressons à l'influence de la variation temporelle des gradients chimiques sur les réactions chimiques.

Les hétérogénéités spatiales ne sont pas les seuls facteurs expliquant les gradients chimiques dans les systèmes hydrologiques. La variabilité temporelle des processus hydrogéologiques génère aussi des gradients chimiques qui évoluent dans le temps par processus de transport et par réactions chimiques (ex : pulse de contaminants, infiltration intermittente de l'eau de pluie riche en oxygène dans le milieu souterrain, échanges dans la zone hyporhéique, pulses gazeux liés à l'activité biologique). Or, en général, les réactions géochimiques dépendent non-linéairement des concentrations (Palandri and Kharaka, 2004). Donc l'évolution dans le temps des concentrations par pur processus de transport influence les réactions chimiques, et ce à travers un couplage non-trivial.

Pourtant, les cinétiques des réactions chimiques sont généralement évaluées en laboratoire dans un milieu homogène parfaitement mélangé, sans tenir compte des inhomogénéités de concentration. Cette approximation a reçu peu d'attention à ce jour, alors qu'elle pourrait être une des sources d'erreur expliquant l'écart de plusieurs ordres de grandeur observé entre les mesures des cinétiques de réaction en laboratoire et sur le terrain.

L'objectif de cette partie est de quantifier et de modéliser l'effet de l'évolution d'un gradient de concentration sur la cinétique effective de la réaction. On considère des pulses de soluté qui réagissent soit avec une phase solide répartie de manière homogène, soit avec une phase fluide, dans les deux cas en excès par rapport au soluté transporté. Il n'y a donc pas de limitation d'accès aux surfaces réactives ou à d'autres réactifs, ce qui permet d'isoler et de formaliser l'effet des distributions non homogènes de concentration couplées à une cinétique non linéaire.

La dilution de la concentration de soluté par mélange avec le fluide du domaine a pour effet de redistribuer les concentrations élevées vers des concentrations plus faibles (Kitanidis, 1994), ce qui peut réduire ou augmenter la cinétique de réaction moyenne, en fonction de l'ordre de réaction de la cinétique locale. Bien que le mélange joue un rôle important dans ce problème, il n'agit pas pour mettre en contact les réactifs comme cela a été étudié de manière approfondie dans le contexte des réactions induites par mélange, où les réactions sont limitées par le mélange de réactifs spatialement séparés (voir les revues récentes de Rolle and Le Borgne, 2019; Valocchi et al., 2019). Au lieu de cela, nous étudions comment les changements dans les distributions de concentration par mélange peuvent conduire à l'émergence d'une cinétique efficace qui diffère de la cinétique locale.

## 5.2 L'évolution des gradients chimiques influence les réactions non-linéaires

L'évolution spatio-temporelle des gradients chimiques influence la réactivité car les réactions chimiques dépendent non-linéairement des concentrations (Battiato et al., 2009; Battiato and Tartakovsky, 2011; Hubert et al., 2020). L'aspect non-linéaire des cinétiques de réaction rend les réactions plus efficaces pour certaines gammes de concentrations. Prenons par exemple la loi cinétique de forme  $R = kc^\beta$  avec  $R$  le taux de réaction,  $k$  une constante de cinétique,  $c$  la concentration d'un réactif, et  $\beta$  le paramètre de non-linéarité. Pour le cas de  $\beta > 1$ , le taux de réaction augmente plus fortement pour les fortes concentrations (Figure 42, a). Donc, pour un profil de concentration donné, la réaction consomme plus vite les plus fortes concentrations (Figure 42, b). Dans le cas d'une distribution Gaussienne de concentration, les concentrations les plus élevées, c'est-à-dire au centre de la Gaussienne sont consommées plus vite que les concentrations initialement plus faibles, localisées sur les bords de la Gaussienne (Figure 42, b). Pour le cas  $\beta < 1$ , le taux de réaction augmente plus fortement pour les faibles concentrations (Figure 42, a). Donc à l'inverse, pour un profil de concentrations donné, ce sont les concentrations les plus faibles qui sont consommées plus vite (Figure 42, b). Dans le cas d'une distribution de concentration initiale Gaussienne, ce sont donc les concentrations sur les bords de la Gaussienne qui sont consommées plus vite (Figure 42, b). Or, les gradients chimiques dynamiques – causés par exemple par le mélange de différentes eaux – affectent les concentrations chimiques en redistribuant les concentrations vers des concentrations plus faibles (Le Borgne et al., 2015; Heyman et al., 2020). Ainsi, ils affectent la réactivité du milieu hydrologique car le fait que les réactions chimiques dépendent non-linéairement des concentrations les rend sensibles à la modification des concentrations par les processus de transports liés aux gradients chimiques (Battiato et al., 2009; Bolster et al., 2011; Dentz et al., 2011a; Hubert et al., 2020).

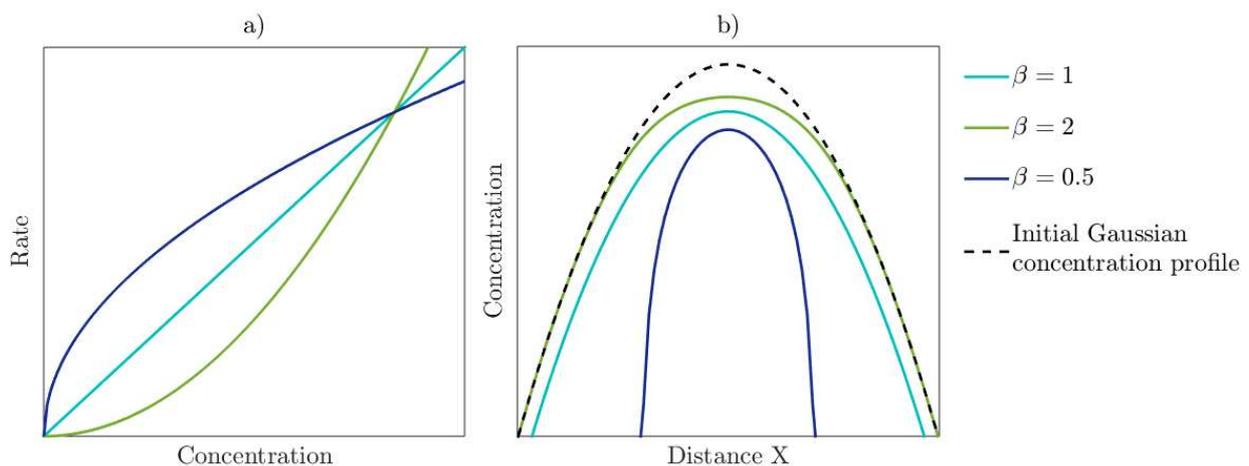


Figure 42: Loi cinétique évoluant non-linéairement en fonction de la concentration. a) taux de réaction en fonction de la concentration pour différents  $\beta$ , b) Effet de la réaction pour différents beta (lignes continues) sur une distribution de concentration initiale Gaussienne (pointillés noirs).

## 5.3 Article : Effective kinetics driven by dynamic concentration gradients under coupled transport and reaction



# Effective kinetics driven by dynamic concentration gradients under coupled transport and reaction

Charlotte Le Traon<sup>a,\*</sup>, Tomás Aquino<sup>a</sup>, Camille Bouchez<sup>a</sup>, Kate Maher<sup>b</sup>,  
Tanguy Le Borgne<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Université de Rennes 1, CNRS, Géosciences Rennes UMR 6118, 35042 Rennes, France*

<sup>b</sup> *Department of Geological and Environmental Sciences, Braun Hall #118, 450 Serra Mall, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA*

Received 21 October 2020; accepted in revised form 26 April 2021; available online 5 May 2021

## Abstract

Biogeochemical reaction kinetics are generally established from batch reactors where concentrations are uniform. In natural systems, many biogeochemical processes are characterized by spatially and temporally variable concentration gradients that often occur at scales which are not resolved by field measurements or biogeochemical and reactive transport models. Yet, it is not clear how these sub-scale chemical gradients affect reaction kinetics compared to batch kinetics. Here we investigate this question by studying the paradigmatic case of localized pulses of solute reacting with a solid or a dissolved species in excess. We consider non-linear biogeochemical reactions, representative of mineral dissolution, adsorption and redox reactions, which we quantify using simplified power-law kinetics. The combined effect of diffusion and reaction leads to effective kinetics that differ quantitatively and qualitatively from the batch kinetics. Depending on the nonlinearity (reaction order) of the local kinetics, these effects lead to either enhancement or decrease of the overall reaction rate, and result in a rich variety of reaction dynamics. We derive analytical results for the effective kinetics, which are validated by comparison to direct numerical simulations for a broad range of Damköhler numbers and reaction order. Our findings provide new insights into the interpretation of imperfectly mixed lab experiments, the effective kinetics of field systems characterized by intermittent reactant release and the integration of sub-scale concentration gradients in reactive transport models.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Reactive transport; Effective kinetics; Analytical solution; Solution pulse; Nonlinear reaction

## 1. INTRODUCTION

The kinetics of biogeochemical reactions are used to predict a range of processes, including the weathering of rock, the transport and degradation of contaminants, and the nutrient cycling that sustains subsurface microbial life. Given the importance of transport processes in governing the removal and supply of products and reactants and the necessity to consider a variety of spatial and temporal

scales, reactive transport models are increasingly used to predict processes occurring in the subsurface (e.g., see reviews by Van Cappellen and Gaillard, 2018; Steefel et al., 2005; Li et al., 2017; Maher and Navarre-Sitchler, 2019; Maher and Mayer, 2019). A host of other studies rely on conceptual frameworks that integrate reactive transport principles, with applications ranging from interpretation of global elemental cycles (Lasaga et al., 1994), to catchment elemental fluxes over synoptic (e.g. Kirchner and Neal, 2013) or geologic timescales (e.g. Maher and Chamberlain, 2014), to nutrient cycling at microsites (e.g. Keiluweit et al., 2016). In all cases, biogeochemical kinetics have to be represented at an appropriate temporal and

\* Corresponding author.

E-mail address: [charlotte.letraon@univ-rennes1.fr](mailto:charlotte.letraon@univ-rennes1.fr) (C. Le Traon).

spatial scale. However, kinetic models are generally derived from well-mixed batch experiments in the lab. Yet, reaction kinetics can differ by orders of magnitude from homogeneous batch reactors to heterogeneous field systems (White and Brantley, 2003; Meile and Tuncay, 2006; Maher et al., 2006; Navarre-Sitchler and Brantley, 2007; Li et al., 2008; Salehikhoo et al., 2013; Wen and Li, 2017a; Wen and Li, 2018; Wang et al., 2018). Different hypotheses have been investigated to explain these discrepancies. These include diffusion limitations or geometrical constraints at the pore scale that reduce access of solutes to reactive surfaces compared to fully mixed systems (Molins et al., 2012; Molins et al., 2014; Beckingham et al., 2016; Soulaire et al., 2017; Beckingham et al., 2017; Deng et al., 2018), physical heterogeneity that induces spatially heterogeneous solute fluxes and modifies the effective reactive surfaces (Atchley et al., 2013; Wen and Li, 2017a; Wen and Li, 2018; Jung and Navarre-Sitchler, 2018; Jung and Navarre-Sitchler, Aug. 2018; Wang et al., 2018) and geochemical heterogeneity, where averaging can also lead to scale effects in effective reaction kinetics (Atchley et al., 2014; Salehikhoo et al., 2013). These studies highlight the role of delayed or heterogeneous access to reactive surfaces at different scales. A complementary question that has received less attention is: what is the impact of heterogeneous and time evolving concentration landscapes on reaction kinetics, when access to reactive surfaces or to other dissolved reactants is not limited?

Concentration gradients are created by spatially heterogeneous or transient release of solutes. They can be sustained by stretching induced by flow, whether at pore scale (Heyman et al., 2020) or at Darcy scale (Le Borgne et al., 2017), and are ultimately destroyed by diffusion. In the case of linear kinetics, heterogeneity in concentration fields does not impact the effective kinetics when access to reactive surfaces or other reactants is not limited. However, for non-linear kinetics that imply the local reaction rate is a non-linear function of local solute concentrations, the average reaction rate over a non-homogeneous concentration field is expected to differ from the local kinetics (Battiatto et al., 2009; Battiatto and Tartakovsky, 2011; Hubert et al., 2020). Such non-linear reaction kinetics play a central role in a broad range of biogeochemical reactions, including dissolution, redox and sorption reactions (Serrano, 2001; Serrano, 2003; Guo et al., 2015). Yet, it is not known how different types of non-linear kinetics may lead to either enhanced or reduced effective kinetics when considering heterogeneous solute plumes.

Many physical, climatic, and biological processes result in localized and intermittent release of solutes that generate temporally and spatially variable concentration fields in subsurface environments (Fig. 1). Rain events (Fig. 1.a) leach soil and induce pulses of dissolved chemical compounds into groundwater (Murphy et al., 2018). River stage variations (Fig. 1.b) induce pulses of oxygen-rich water in hyporheic zones and the underlying groundwater systems, leading to chemical disequilibrium and the degradation, fixation or release of contaminants, such as organic carbon, nitrate or arsenic (Datta et al., 2009; Malzone et al., 2016; Trauth and Fleckenstein, 2017; Bandopadhyay et al.,

2018). Biological activity in general (Fig. 1.c), can induce pulses of chemical compounds (e.g. Hinsinger et al., 2003). For instance, roots release dissolved gases and other compounds through daily cycles of respiration and exudation, and via associated fungal and microbial organisms (e.g. Li et al., 2017). Finally engineered injections (Fig. 1. d) create chemical disequilibrium and trigger a range of reactive pulses. This includes managed aquifer recharge (Magesan et al., 1998; Uriostegui et al., 2016; Al-Yamani et al., 2019), which is often performed by periodically wetting and drying the system (Dutta et al., 2015), leading to biogeochemical reactions such as ammonium-nitrogen reduction and pathogen removal (Abel et al., 2014). Injection of concentrated carbon dioxide into the deep subsurface results in density-driven instabilities, leading to localized high concentrations of reactive CO<sub>2</sub>-rich fluid (Szulczewski et al., 2012). Collectively, reactive pulses play an important role in a broad range of engineered injections, including soil and groundwater remediation (Kitanidis and McCarty, 2012; Rolle and Le Borgne, 2019), seasonal energy storage, through heat, hydrogen or underground pumped storage hydroelectricity (Panfilov, 2010; Pujades et al., 2017; Hermans et al., 2018), geothermal dipoles (Burte et al., 2019), and injection and storage of water used for fracking operations (Llewellyn et al., 2015).

Because chemical gradients are enhanced and sustained by physical heterogeneities (Le Borgne et al., 2013; Heyman et al., 2020) (see inset of Fig. 1), they develop over a range of scales that cannot be fully resolved by field sampling approaches that average solute (e.g., screened groundwater wells) or reactive transport models. Hence, effective kinetic models that capture the effect of sub-scale concentration gradients are required. Macrodispersion theory, where the dispersive flux is assumed to be proportional to the concentration gradient, tends to strongly underestimate concentration gradients, leading to significant errors when used in reactive transport models (Gramling et al., 2002; Dentz et al., 2011). Non-Fickian dispersion theories have successfully described the asymmetry of solute plumes resulting from trapping in low velocity areas (Berkowitz et al., 2006). However, this framework aims at describing spatial dispersion of solute plumes and does not quantify subscale concentration gradients governed by mixing (Dentz et al., 2011). Recent mixing theories have provided a new framework to predict the full distribution of concentrations and concentration gradients both at pore scale (Heyman et al., 2020) and at Darcy scale (Le Borgne et al., 2013). In this framework, solute plumes are represented as ensembles of elongated lamellar structures, i.e. solute filaments elongated in one direction and compressed in the other. The latter develop systematically in heterogeneous media both at the pore (De Anna et al., 2014) and Darcy (Le Borgne et al., 2014) scale. This is due to velocity gradients at different scales that deform solute plumes into such filaments, whose formation and merging controls mixing rates (Le Borgne et al., 2015). At the scale of a solute lamella, the effect of stretching on the enhancement of concentration gradients and mixing is quantified explicitly by a change of variable that leads to one-dimensional equation formally identical to a diffusion equation in the direction

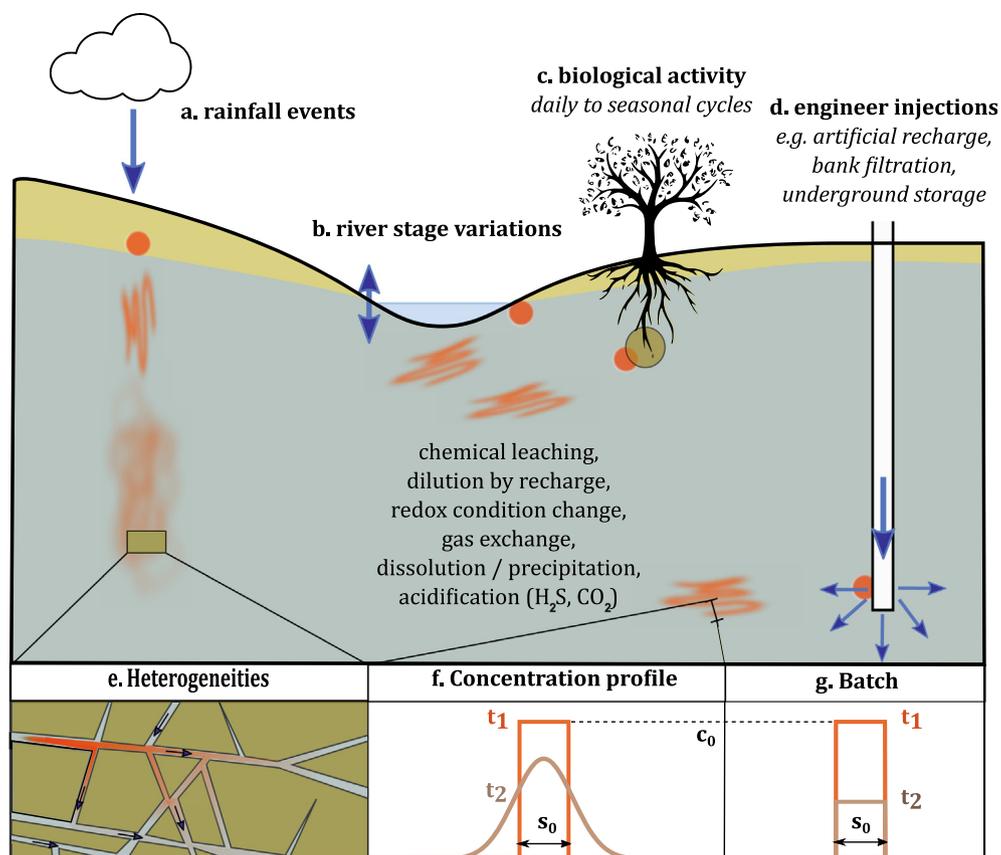


Fig. 1. Conceptual representation of biogeochemical pulses in the subsurface. When released, pulses are concentrated and localized (orange dots). As they are transported in the subsurface, they are stretched by velocity gradients and form elongated lamella structures (Le Borgne et al., 2015). Solute concentrations are driven by dilution, which occurs by diffusion along the concentration gradients, and reactions either with minerals or other dissolved solutes. The arrows indicate an injection or an exchange of solute. Four types of processes generating reactive pulses are highlighted: a. soil leaching by rain, b. surface water – groundwater exchanges, c. biological activity (the brown circle represents the root zone), and d. engineered injections. In all these applications, chemical gradients can be enhanced and sustained by physical heterogeneities, as illustrated in inset e. The inset f. illustrates the considered simplified one-dimensional concentration profile that evolve under the action of diffusion and reaction. The effective kinetics of such reactive pulses are compared to batch kinetics that evolve through reaction alone under uniform concentrations (inset g.).

perpendicular to the lamella (Villiermaux, 2019). The full distribution of concentration is then predicted from the distribution of stretching rates. While this framework has been successfully used to model mixing-limited reactions (De Anna et al., 2014; Rolle and Le Borgne, 2019), its coupling with other types of reactions, such as solid–fluid reactions is an outstanding challenge. The key difficulty for this is to first solve analytically the coupling of diffusion transverse to solute lamella with non-linear kinetic laws.

Here we use analytical solutions and numerical simulations to establish the effective kinetic laws that result from coupled diffusion and non-linear reactions in spatially and temporally variable concentration gradients. We consider pulses of solute that react either with a homogeneously distributed solid phase or fluid phase, both in excess with respect to the transported solute. Hence, there is no limitation of access to reactive surfaces or other reactants, which allow use to isolate and formalize the coupling between non-homogeneous concentration distributions and non-linear kinetics. Dilution of solute concentration by mixing

with the background fluid transfers high concentrations towards lower concentrations (Kitanidis, 1994), which may either reduce or enhance the average kinetics, depending on the reaction order of the local kinetics. Although mixing plays an important role in this problem, it does not act to bring reactants into contact as extensively studied in the context of mixing-induced reactions, where reactions are limited by the mixing of spatially segregated reactants (see recent reviews of Rolle and Le Borgne, 2019; Valocchi et al., 2019). Instead, we study how changes in concentration distributions by mixing may lead to the emergence of effective kinetics that differ from local kinetics. In complex multi-component reactions, this effect acts together with a range of other processes and therefore it is difficult to understand and quantify. Therefore, although we have studied a simplified reaction in order to isolate a particular phenomenon, our results are expected to be relevant to a large range of geochemical systems, where this effect acts together with other known mechanisms, including spatial segregation of reactants either in fluid or in solid

phases. In Section 2, we present the reactive transport problem. In Section 2.5, we define the studied effective quantities. In Section 3, we present the numerical and analytical results for a range of Damköhler numbers and non-linear kinetics. In the Section 4, we discuss the implications of our findings for different types of reaction, including mineral dissolution, redox reactions and sorption.

## 2. REACTIVE TRANSPORT PROBLEM

### 2.1. Reaction kinetics

We study the reaction of a mobile aqueous species, with concentration  $c$ , which reacts with other aqueous species or with a solid surface. The latter are assumed to be in excess and homogeneously distributed, so that the reaction kinetics  $r(c)$  only depends on the concentration  $c$  through the non-linear rate law:

$$r(c) = kc^\beta, \quad (1)$$

where  $\beta > 0$  is the effective order of the reaction and  $k$  is the reaction rate constant, which integrates the effect of other species in excess (units  $[\text{mol}^{1-\beta} L^{d(\beta-1)} T^{-1}]$ , where  $d$  is the spatial dimension).

In a well-mixed batch reactor, the concentration  $c$  is homogeneous in space and depends only on time (see lower right inset of Fig. 1). The concentration decreases everywhere according to the reaction rate (1), so that the kinetic rate law describing the evolution of the mean concentration  $\bar{c}$  as a function of time  $t$  is given by

$$\frac{d}{dt} \bar{c} = -r(\bar{c}), \quad (2)$$

with  $\bar{c} = M/V$ , where  $M$  is the mass of reactant and  $V$  is the volume of the batch reactor.

Although it is simplified, the system isolates the effect of transient concentration gradients on upscaled kinetics. The characterization of this basic yet non-trivial system may thus guide the understanding of more complex biogeochemical systems, where this effect is coupled to other mechanisms, such as heterogeneous reactive surfaces, spatial segregation of multiple elements and mixing limitations. As discussed in Section 4, it is relevant for mineral dissolution far-from-equilibrium (Hellmann and Tisserand, 2006; Maher, 2011; Guo et al., 2015), for non-linear sorption kinetics (Weber et al., 1991; Perry et al., 1997; Serrano, 2003) and for homogeneous redox reactions where  $\beta$  depends on the stoichiometric coefficients (Bethke, 1996; Bleam, 2017). We focus on  $\beta \neq 1$ , because dilution by mixing has no effect on linear reactions in the sense that the upscaled kinetics are the same as the local kinetics in this case. Indeed, for the linear reaction,  $\beta = 1$ , mass decay over time is independent of the spatial concentration distribution.

### 2.2. Reactive pulses

We wish to compare the batch dynamics Eq. (2), to the dynamics of the average concentration under diffusive transport for the same local reaction. Thus, we consider the reactant to be described by a non-homogeneous

concentration  $c(x, t)$  depending on both position  $x$  and time  $t$  (see lower middle inset of Fig. 1). We assume that the concentration is independent of the other spatial coordinates  $y$  and  $z$  over a reference surface  $S$ . This assumption is taken here for simplicity of analytical derivations, and can be relaxed to consider three dimensional transport processes following the same approach. The concentration is thus assumed to obey the diffusion–reaction equation,

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -r(c), \quad (3)$$

where  $D [L^2 T^{-1}]$  is the diffusion coefficient, which we assume to be constant. The initial condition is taken as a rectangular pulse identical to the batch conditions, but the pulse is allowed to diffuse in an infinite one-dimensional domain. At the boundaries, concentration tends to zero. Note that, in natural systems, boundaries limiting diffusive mass transfer would ultimately lead to a homogenization of the domain and a convergence to the batch reaction rates. Our results hence describe the transient regimes before this happens. For a reference scale  $L$  larger than the pulse characteristic size,  $L \gg \sqrt{Dt}$ , the mean concentration is,

$$\bar{c} = \frac{M}{LS}. \quad (4)$$

The temporal evolution of the mean concentration is obtained by integrating Eq. (3) over space,

$$\frac{d}{dt} \bar{c}(t) = -\frac{k}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx c(x, t)^\beta. \quad (5)$$

Note that only the reaction term contributes directly to the change in mass, which can be shown by integration by parts. However, transport affects the shape of the concentration profile, and thus indirectly impacts the total mass and the average concentration. This one-dimensional diffusion–reaction approach is also relevant to understand the effect of plume stretching on reaction kinetics in heterogeneous media. Indeed, solutes transported in the subsurface tend to follow elongated lamella structures (Le Borgne et al., 2015) where concentrations vary weakly along the stretching direction and concentration gradients develop mostly in one-dimension transverse to lamellae (Fig. 1).

### 2.3. Non-dimensional units

In order to meaningfully compare the dynamics for different conditions, it is convenient to define non-dimensional quantities in terms of values characterizing the different physical processes at play. We define the non-dimensional position as  $x_* = x/w_0$ , where  $w_0$  is the initial pulse width, the non-dimensional concentration as  $c_* = c/c_0$ , where  $c_0$  is the initial concentration, and the non-dimensional average concentration as  $\bar{c}_* = \bar{c}L/(c_0 w_0)$ . Note that the non-dimensional initial concentration and average concentration are thus  $c_*(0) = \bar{c}_*(0) = 1$ . Furthermore, we define non-dimensional time as  $t/\tau_R$ , where

$$\tau_R = \frac{1}{kc_0^{\beta-1}} \quad (6)$$

is the characteristic reaction time (inverse rate) associated with the initial concentration  $c_0$ . In the following, we drop the asterisk for notational brevity. All quantities discussed are non-dimensional in the sense discussed here unless mentioned.

In non-dimensional units, the kinetic equation for the batch is,

$$\frac{dc}{dt} = -c^\beta, \quad (7)$$

which can be solved with the initial condition  $c(0) = 1$  to yield,

$$c(t) = [1 + (\beta - 1)t]^{-\frac{1}{\beta-1}}. \quad (8)$$

This solution holds whenever  $\beta \neq 1$ , that is, for nonlinear reactions. The special case of linear reactions leads to the classical  $c(t) = e^{-t}$  exponential decay.

In order to account for the effect of dilution by mixing, we identify the time needed to homogenize the width of the initial condition as

$$\tau_D = \frac{w_0^2}{2D}, \quad (9)$$

corresponding to the time to homogenize a unit distance in nondimensional coordinates. The relative importance of reaction with respect to dilution is characterized by the dimensionless Damköhler number

$$Da = \tau_D / \tau_R. \quad (10)$$

Fast reactions relative to dilution correspond to  $Da > 1$ , while slow reactions correspond to  $Da < 1$ . In nondimensional terms, the diffusion–reaction equation becomes

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{1}{2Da} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -c^\beta. \quad (11)$$

Note that, in nondimensional variables, the initial condition is a rectangular pulse of unit width. The dimensionless total mass obeys

$$\frac{d}{dt} \bar{c}(t) = -\frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx c(x, t)^\beta. \quad (12)$$

All introduced parameters and their units are given in [Table 3 \(Appendix A\)](#).

#### 2.4. Numerical analysis

To explore the different effective reaction regimes, we first solved Eq. (11) numerically using Matlab's *pdepe* method, a numerical solver for one-dimensional partial differential equations (Skeel and Berzins, 1990). We use Neumann boundary conditions, i.e. no flux boundary condition, and a rectangular pulse of unit normalized width as initial condition (Fig. 1f). The domain size is chosen large enough to maintain close to zero concentrations at the domain boundaries at the end of the simulation, and the grid discretization is refined to ensure the convergence of the solver. To analyze the effective kinetics at the pulse scale, that is for averaged concentrations over the solute pulse, we study the time evolution of the average

concentration  $\bar{c}(t)$  and the evolution of the effective reaction rate as a function of the average concentration.

We compare these numerical simulations to analytical solutions that we derived using the approximation discussed in the following section. Furthermore, we test these analytical predictions for one geochemically relevant example using the multi-component reactive transport model, CrunchFlow (version 1.0). Boundary and initial conditions for these simulations are described in the corresponding section. As for Matlab simulations, we use a domain large enough to ensure that the pulse does not reach the boundary and a grid discretization small enough to ensure convergence of the results.

#### 2.5. Gaussian approximation for analytical derivations

When reactions are described by nonlinear local kinetics, transport and reaction interact in complex ways. Reaction impacts local concentration gradients, which in turn affect diffusive fluxes. The latter leads to changes in the spatial concentration profile, which affects reaction. These interactions are captured by the diffusion–reaction Eq. (11). In order to better understand the interplay between reaction dynamics and dilution, and how it leads to different average kinetics compared to a well-mixed batch reactor, we develop an approximate analytical description of the average concentration, for a range of Damköhler numbers  $Da$  and reaction orders  $\beta$ .

In non-dimensional units, the initial condition is a rectangular pulse of unit finite width, identical with the batch conditions. Before diffusion has time to deform the pulse substantially, which is the case for times much smaller than the characteristic diffusion time  $\tau_D$ , we expect the dynamics to be well-approximated by the batch kinetics, so that the average concentration approximately follows Eq. (8). This corresponds to  $t \ll Da$  in nondimensional terms. For non-dimensional times  $t \gtrsim Da$ , diffusion has appreciably deformed the initial pulse. To derive analytical solutions for this problem, we approximate the reactive solute profiles as Gaussian distributions. This approximation is expected to be highly accurate for low  $Da$  when diffusion is faster at modifying the concentration distribution than reaction. It turns out to be also accurate in intermediate and high  $Da$  ranges (Appendix C), which facilitates an analytical solutions for the effective kinetics. The concentration distribution of reactive pulses is thus approximated as,

$$c(x, t) = \frac{M(t)}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2(t)}}, \quad (13)$$

where the variance  $\sigma^2(t)$  and mass  $M(t)$  evolve in time as a function of diffusion and reaction. Note that in the absence of reaction, the solution corresponds to  $M(t) = 1$ , and  $\sigma^2(t) \propto t/Da$ .

Inserting Eq. (13) into Eq. (12), we obtain,

$$\frac{d}{dt} M(t) = -\frac{M(t)^\beta}{\sqrt{\beta}} [2\pi\sigma^2(t)]^{\frac{1-\beta}{2}}. \quad (14)$$

The Gaussian assumption allows second spatial derivatives in Eq. (11) to be estimated as,

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \left( -\frac{1}{\sigma^2} + \frac{x^2}{\sigma^4} \right) c, \quad (15)$$

hence, at  $x = 0$ , we have for the maximum concentration,

$$c(0, t) = \frac{M(t)}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}}, \quad (16)$$

and for the second spatial derivative,

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Big|_{x=0} = -\frac{M(t)}{\sqrt{2\pi\sigma(t)^3}}. \quad (17)$$

Inserting Eq. (16) and (17) in Eq. (11) at  $x = 0$ , we obtain

$$\frac{d}{dt} \frac{M(t)}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} = -\frac{M(t)}{2\text{Da}\sqrt{2\pi\sigma(t)^3}} - \frac{M(t)^\beta}{(2\pi)^{\beta/2}\sigma(t)^\beta}. \quad (18)$$

As discussed in Appendix B, Eq. (14) and (18) provide two independent equations to solve for the two unknowns  $M(t)$  and  $\sigma(t)$ . Since the average concentration is proportional to the total mass (Eq. (4)), the dimensionless average concentration is equal to the dimensionless mass,  $\bar{c}(t) = M(t)$ . The accuracy of the Gaussian approximation is discussed in Appendix C.

### 3. RESULTS

First, numerical simulations for the average concentration as a function of time for different values of  $\beta$  are presented for broad range of Damköhler numbers and reaction orders in order to demonstrate the resulting behavior and departure of the effective kinetics from the batch systems. As expected, for  $\beta = 1$ , the effective kinetics are

equal to the batch kinetics (Fig. 2.b). For the other cases, the results can be generalized as:

- For  $\beta < 1$ , the average concentration of the pulse decreases faster than in the batch reactor, and the effective reaction rate of the pulse system is globally greater than the batch reactor (Fig. 2.a).
- For  $\beta > 1$ , the average concentration of the pulse decreases more slowly than in the batch reactor and the effective reaction rate of the pulse injected system is globally less than the batch reactor (Fig. 2c-d).

Qualitatively, this effect may be understood as follows. For  $\beta < 1$ , the reaction is more efficient when distributing a given mass in the low concentration range because of the form of the kinetics (Eq. (1)). Dilution by diffusion accelerates the transfer of mass towards lower concentration values and thus enhances the average kinetics compared to the batch case. As a result, the time at which the average concentration goes to zero (Fig. 2.a) decreases with decreasing Da as dilution accelerates the effective kinetics. The opposite effect occurs for  $\beta > 1$ , leading to a reduction of the effective kinetics compared to batch kinetics. For the extreme case of  $\beta > 3$ , dilution retards the reaction to such a level that the average concentration converges asymptotically to a nonzero value (Fig. 2.d), with the asymptotic residual concentration increasing with decreasing Da.

The impact of dilution on reaction kinetics may be also understood by plotting the total reaction rate as a function of the average concentration (Fig. 3). For linear kinetics, the effective kinetics are identical to the batch kinetics inde-

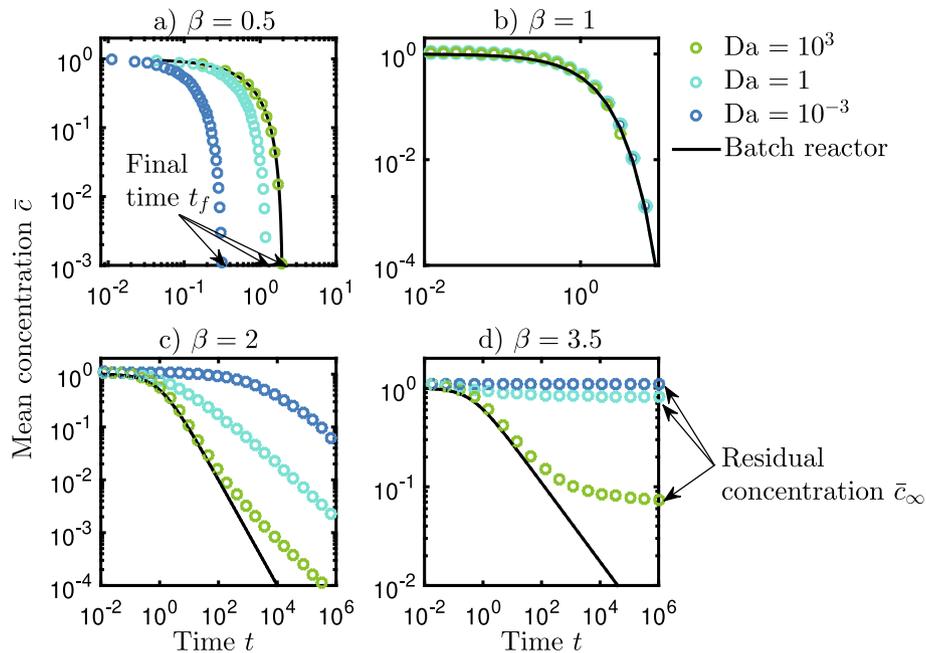


Fig. 2. Average concentration in a reactive pulse as a function of time for a)  $\beta = 0.5$ , b)  $\beta = 1$ , c)  $\beta = 2$  and d)  $\beta = 3.5$ . Numerical simulations for low, intermediate and high Da numbers (circles) are compared to batch kinetics (black solid line). The final time for full reactant consumption  $t_f$ , which occurs for  $\beta < 1$ , is indicated with arrows in figure a). The residual average concentration  $\bar{c}_\infty$ , which occurs for  $\beta > 3$ , is indicated with arrows in figure d). Note that the y-axis differs between panels to resolve the differences in concentration evolution.

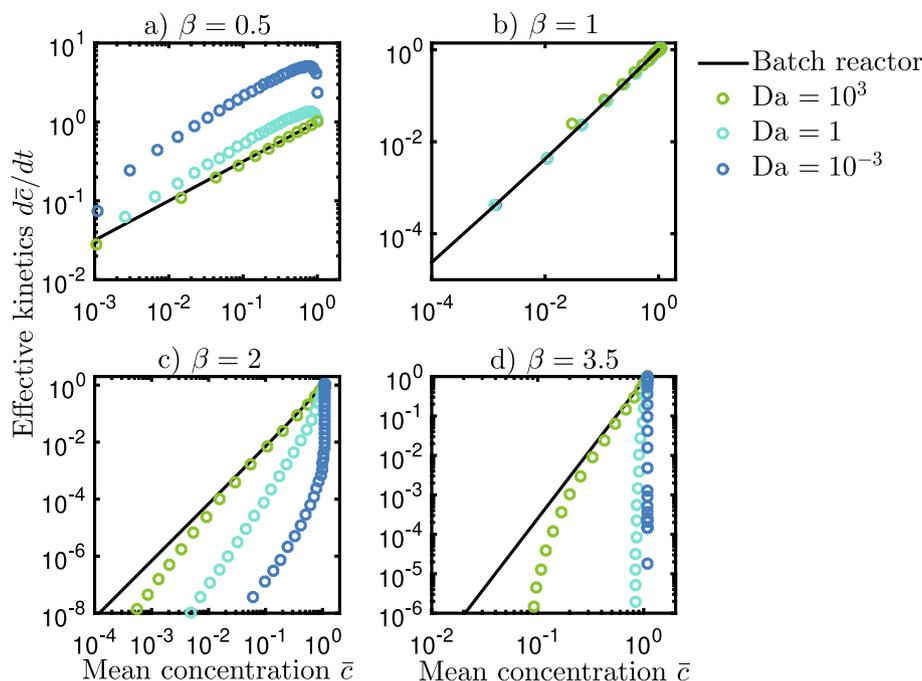


Fig. 3. Effective kinetics of reactive pulses quantified as the rate of change of the mean concentration as a function of mean concentration for a)  $\beta = 0.5$ , b)  $\beta = 1$ , c)  $\beta = 2$  and d)  $\beta = 3.5$ . Numerical simulations for low, intermediate and high Da numbers (circles) are compared to the batch reactor solution (black solid line). Note that the y-axis differs between panels to resolve the differences in concentration evolution.

pendent of Da (Fig. 3.b). For low Da and  $\beta < 1$ , the global reaction rates are always greater than the batch for a given average concentration (Fig. 3.a). For low Da and  $\beta > 1$ , the global reaction rates are always less than the batch for a given average concentration (Fig. 3.c and Fig. 3.d). The difference between effective reaction kinetics and batch kinetics can reach several orders of magnitude. At low Damköhler numbers (Blue dots in Fig. 3) and quasi-constant average concentration, the variation in the reaction rates is substantial (an increase for  $\beta < 1$  and a decrease for  $\beta > 1$ ). This counterintuitive regime is due to the action of diffusion, which distributes mass towards low concentration values, such that while the total reaction rate varies, the overall rate is insufficient to affect the total mass. At high Damköhler numbers (Green dots in Fig. 4) the effective rate first follows a batch-like behavior and then departs towards effective kinetics that are a function on  $\beta$ . In the following, we present our analytical results for the effective kinetics as a function of  $\beta$ .

### 3.1. Reaction order $\beta < 1$

For  $\beta < 1$ , the average concentration reaches zero at a finite time  $t_f$  (Fig. 4.a). For large Damköhler numbers, diffusion does not have time to induce significant dilution before  $t = t_f$ . Therefore, this time is identical to the time required to consume the full reactant mass in batch reactions (Green dots and line in Fig. 4.a, Appendix B.2.1):

$$t_f = \frac{1}{1 - \beta}, \text{ for } Da > 1. \quad (19)$$

For low Damköhler numbers, using the assumption of a Gaussian concentration distribution, we obtain a solution for the evolution of the average concentration (Appendix B.1, Eq. (B.2)), in good agreement with numerical simulations (Blue dots and dashed lines in Fig. 4.a). This leads to the following estimate of  $t_f$  (Appendix B.1, Eq. (B.4)),

$$t_f \sim Da^{\frac{1-\beta}{3-\beta}}, \text{ for } Da < 1. \quad (20)$$

This scaling and the convergence to a constant value given by Eq. (19) at large Da are verified from numerical simulations in Fig. 4.b. The effect of dilution is thus to accelerate the effective kinetics, with a consumption time up to ten times less than predicted from the batch kinetics for  $Da = 10^{-3}$ .

### 3.2. Reaction order $1 < \beta < 3$

For  $1 < \beta < 3$ , we predict that the departure from the batch kinetics is not only a difference in the magnitude of the reaction but also in its order. The latter is shown by the power law scaling that relates the average reaction rate to the average concentration (dashed lines in Fig. 5), with an exponent that differs from the batch reaction order. For low Damköhler numbers, our solution implies that the average concentration decays in time as a power law (Appendix B.1, Eq. (B.6)),

$$\bar{c}(t) \sim t^{-\frac{3-\beta}{2(\beta-1)}}, \quad (21)$$

and the effective rate  $r_M$  follows (Appendix B.1, Eq. (B.9))

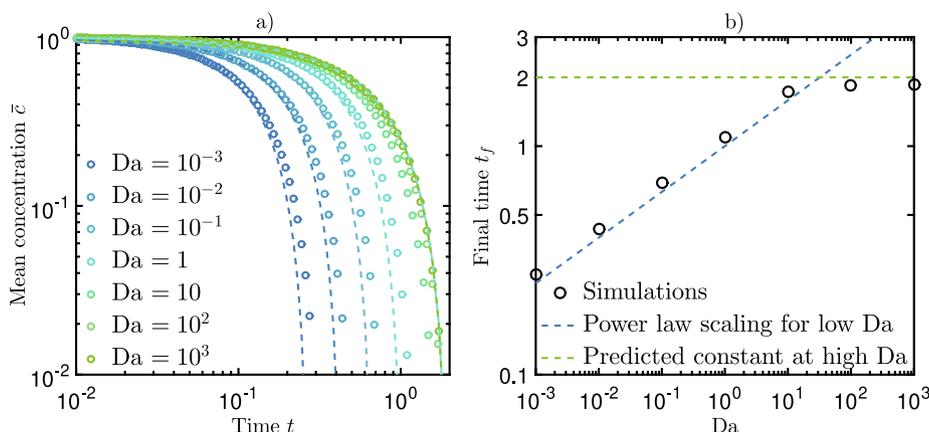


Fig. 4. Effect of Damköhler on effective kinetics for  $\beta = 0.5$ , a) Average concentration as a function of time for several Damköhler numbers. Numerical results (dots) are compared to the analytical solutions of Eq. (B.2) (dashed lines). The batch solution is shown as a continuous line. b) Time  $t_f$  at which the mean concentration reaches zero as a function of Damköhler number. Black circles represents simulations, dashed lines represents the analytical predictions of Eq. (19) for low Damköhler numbers and Eq. (20) for high Damköhler number.

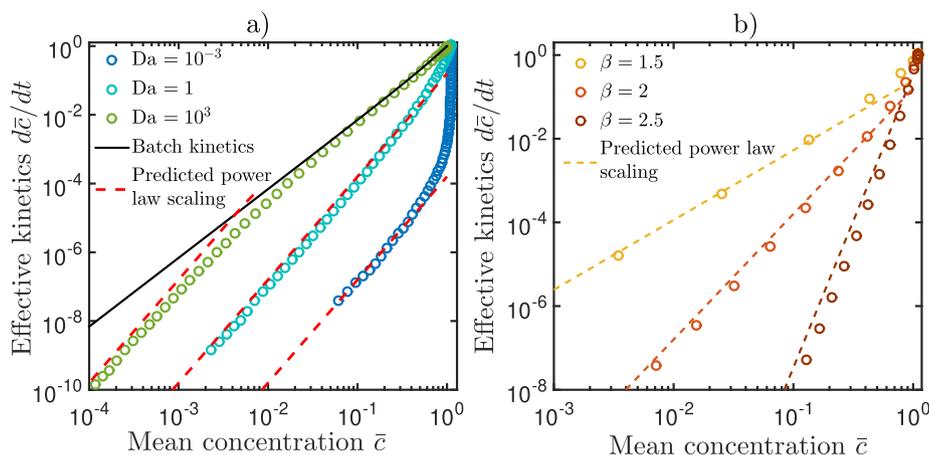


Fig. 5. Effective kinetics in terms of mean concentration, a)  $\beta = 2$ , for Low, intermediate and high  $Da$  numbers, b)  $Da = 1$  for different  $\beta$  in the range  $1 < \beta < 3$ . Numerical results (dots) are compared to analytical solutions (dashed lines). The power law behavior predicted by Eq. (22) is shown as a dashed line.

$$\frac{d\bar{c}}{dt} \sim \bar{c}^{\tilde{\beta}}, \quad (22)$$

with the effective reaction order  $\tilde{\beta}$ ,

$$\tilde{\beta} = \frac{1 + \beta}{3 - \beta}. \quad (23)$$

For high Damköhler numbers, two regimes occur (Fig. 8). The first regime, for  $t < Da$ , follows the batch kinetics (Appendix B.2.1). In the second regime, for  $t > Da$ , (Appendix B.2.2), the effective kinetics follow the same power law behavior as for low Damköhler number (Fig. 5.a) defined by Eq. (22).

These predictions are consistent with numerical simulations for all Damköhler numbers (Fig. 5.a) and all local reaction order  $\beta$  (Fig. 5.b). For low to intermediate Damköhler numbers, the effective kinetics follow the predicted power law kinetics, characterized by the effective reaction order  $\tilde{\beta}$  for the full range of concentrations (Fig. 5.b). For large Damköhler numbers (green dots in Fig. 5.a) the

effective kinetic shows two regimes: a first regime following the batch kinetics given by Eq. (1) and a second power law regime given by Eq. (22). The difference between the effective and local reaction orders is largest for large reaction orders (Fig. 6). For  $\beta = 1.5$ , the effective order  $\tilde{\beta} = 1.7$  is relatively close to the batch reaction order. Above  $\beta = 1.5$ , the effective order increases rapidly and is equal to  $\tilde{\beta} = 3$  for  $\beta = 2$ . As  $\beta$  tends to 3, the deviation between the effective reaction order and the batch reaction order can become very large as the effective reaction order tends to infinity (Fig. 6).

### 3.3. Reaction order $\beta \geq 3$

For  $\beta \geq 3$ , the pulse reaction is much less efficient compared to a batch reactor, in the sense that the average reaction rate is smaller than in batch conditions for a given average concentration. For  $\beta > 3$ , dilution slows down the reaction so that the average concentration does not

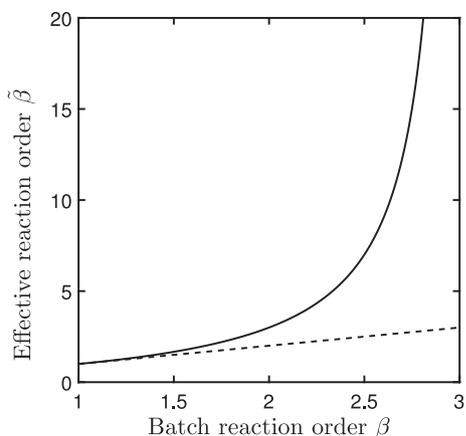


Fig. 6. Effective reaction order  $\tilde{\beta}$  predicted by Eq. (23) as a function of the batch reaction order for  $1 < \beta < 3$  (solid line). The dashed line represents  $\tilde{\beta} = \beta$ .

reach zero but converges to an asymptotic minimum value  $\bar{c}_\infty$  (Fig. 7). For  $\beta = 3$ , the average concentration decays to zero logarithmically as  $t \rightarrow \infty$  (Appendix B.1, Eq. (B.3)). Note that this behavior differs fundamentally from the lower reaction orders discussed above, for which the reaction rate is always larger than zero and there is no residual concentration, except for  $Da = 0$ .

For low Damköhler numbers, the solution for the evolution of the mean concentration (Appendix B.1, Eq. (B.2)) leads for  $\beta > 3$  to an asymptotic value  $\bar{c}_\infty$  such that (Eq. (B.5))

$$1 - \bar{c}_\infty \sim Da. \quad (24)$$

As  $Da$  tends to zero, the asymptotic residual mean concentration tends to one (Fig. 7), which highlights the inhibiting effect of dilution on mass evolution for  $\beta > 3$ .

For high Damköhler numbers, the asymptotic residual mean concentration occurs in the second regime, leading

to an asymptotic minimum value (Appendix B.2.2, Eq. (B.21))

$$\bar{c}_\infty \sim Da^{-\frac{1}{\beta-1}}, \quad (25)$$

which again quantifies the inhibiting effect of dilution on reaction as  $Da$  increases. These analytical results capture the scaling observed in numerical simulations (Fig. 7.b). The observed underestimation of the asymptotic mass is due to the fact that diffusion dominates the system earlier than  $t = Da$  in this case.

#### 4. DISCUSSION

Our findings demonstrate that chemical gradients alter effective reactive kinetics through the coupling of diffusion and nonlinear reactions. By investigating the evolution of reactive solute pulses, as a paradigm for chemical gradients that evolve over space and time, we have uncovered a diverse spectrum of effective kinetic dynamics that depend on (1) the reaction nonlinearity (reaction order  $\beta$ ) and (2) the relative importance of reaction and dilution quantified by the Damköhler number  $Da$ . A central conclusion of our study is that dynamic chemical gradients not only change the magnitude of the effective kinetic coefficient but also change the nature of the non-linearity compared to the local kinetics. This result is in contrast with previous studies that have studied how diffusive limitation, physical and geochemical heterogeneities (e.g. Soullaine et al., 2017; Wen and Li, 2017b; Deng et al., 2018), alter the effective kinetic coefficients, while keeping the same effective kinetic laws as the local kinetics. While we have focused on simplified reaction kinetics to quantify and formalize this mechanism, these dynamics are expected to impact a large range of geochemical systems where they are coupled to other processes. In the following, we discuss the relevance to common classes of biogeochemical reactions based on a synthesis of the results discussed above. Subsequently, we provide an example for a mineral dissolution reactions where rate

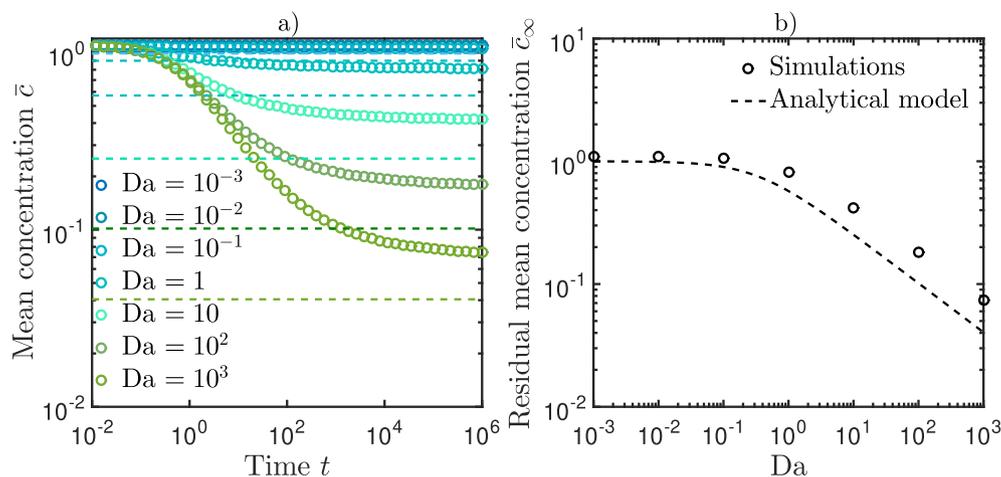


Fig. 7. Effect of Damköhler on effective kinetics for  $\beta = 3.5$ , a) Numerical simulations (circles) as a function of time for different Damköhler number. Analytical model predictions for the asymptotic residual concentration are shown as dashed lines. b) Asymptotic residual mean concentration as a function of Damköhler number. Black circles represents simulations, the dashed black line represents the analytical model corresponding to Eq. (B.5) in Appendix B for low Damköhler numbers and to Eq. (B.20) for high Damköhler numbers.

discrepancies are commonly observed. However, the approach is also applicable to other types of reactions, including redox, precipitation, complexation and adsorption reactions, as discussed in the following section.

#### 4.1. Characteristic persistence time of reactive pulses

To illustrate the consequences of the derived effective kinetics across a broad range of  $\beta$  and  $Da$ , we calculate the persistence time of reactive pulses that quantifies a characteristic time for the decay of the pulse mass under the effect of reaction. We define this time as the time required for the pulse mass to reach a given fraction of the initial mass. To compare with the batch reactor, we divide it by the time it would take for a batch reactor to reach the same fraction of the initial mass. This normalized persistence time  $t_c$  is shown in Fig. 8 as a function of  $\beta$  and  $Da$ . We have taken here the fraction of the initial mass to calculate this time to be equal to 1%. Qualitatively similar results are obtained for other fractions. We have considered the full range of Damköhler numbers, from  $Da = 10^{-3}$  (fast dilution compared to reaction) to  $Da = 10^3$  (fast reaction compared to dilution). This covers a range of characteristic reaction times, that vary broadly depending on the type of reaction, and of transport time scales, which depend on the pulse size and species diffusion coefficient (Eq. (9)).

On the left-hand side of Fig. 8, for  $\beta < 1$ , reactants disappear on the order of ten times faster than in the batch in the low Damköhler range, which is consistent with the analytical estimate of  $t_f$  (Fig. 4). For  $1 < \beta < 3$ , the

characteristic persistence time increases sharply with the non-linear reaction order  $\beta$ , reaching several orders of magnitude increase. This is due to the emergence of effective reaction orders  $\tilde{\beta}$  that become much larger than the batch reaction order for increasing  $\beta$  (Fig. 6). Within the grey zone, for  $\beta > 3$ , residual mass persists indefinitely and the characteristic persistence time tends to infinity. Collectively, these findings imply that when concentration fields are heterogeneous the commonly used approach of coupling residence time to batch kinetics may underestimate/overestimate the persistence of reactants by orders of magnitude. Our main analytical findings in the different quadrants of Fig. 8 provide a framework for assessing the impact of concentration gradients on effective kinetics for a given type of reaction, as discussed below.

#### 4.2. Geochemical relevance of effective kinetics

Our results are strictly valid when the concentration of one element is spatially variable and the others are in excess in the fluid or in the mineral phase. This simplification isolates and formalizes the impact of transient concentration gradients on upscaled kinetics. In complex multi-component reactive system, this effect will act together with other known mechanisms, such as geochemical and physical heterogeneities, as well as multiple reactions. Although other processes will also contribute to the effective kinetics, we argue that the new phenomena described here will likely have a major contribution as it can alter reaction rates over orders of magnitude and modify the effective orders of

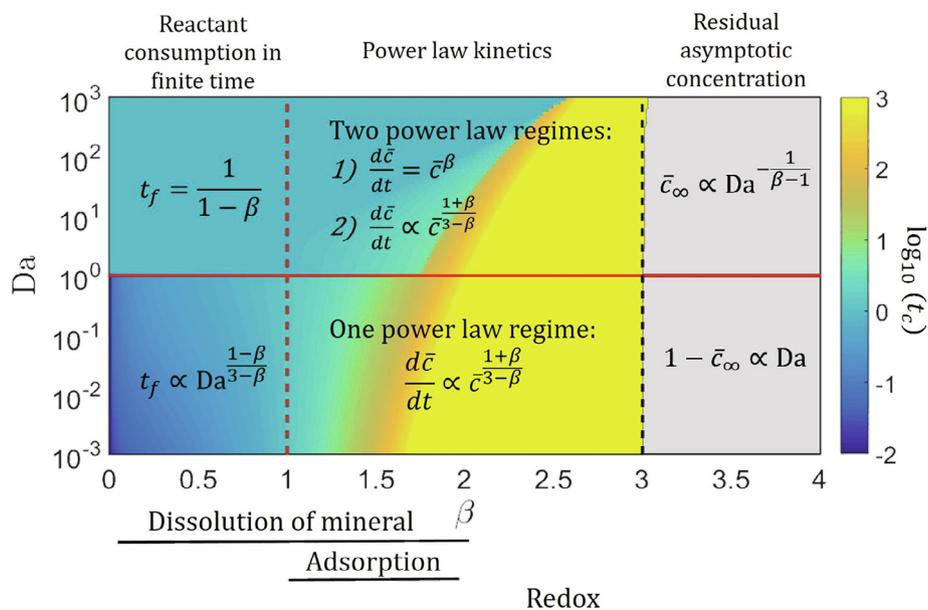


Fig. 8. ( $Da$ ,  $\beta$ ) phase diagram of characteristic persistence time  $t_c$  and synthesis of main analytical results. The solid red line represents  $Da = 1$ . The dashed red and black lines correspond respectively to  $\beta = 1$  and  $\beta = 3$ . The color scale represents the time  $t_c$  needed for the mean concentration to reach 1% of initial mean concentration for the reactive pulses, normalized by the same time for the batch reactor. The main reaction enhancement occurs for  $\beta < 1$  and  $Da < 1$  (blue area) while the effective reaction rate is strongly slowed down for  $\beta > 1.5$  (yellow area). For  $\beta > 3$ , residual mass persists indefinitely and the characteristic persistence time may never be reached if the residual mass is larger than 1% (grey area). The typical range of effective reaction orders  $\beta$  for mineral dissolution, adsorption and redox reactions are indicated at the bottom.

reaction. For single step reactions, the reaction order  $\beta$  with respect to a given chemical species is equal to its stoichiometric coefficient. However, most biogeochemical reactions are complex multi-step reactions such that the rate-limiting step is unknown and hence most reaction orders are determined empirically and may range from 0 to 5.

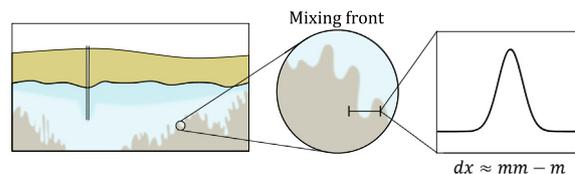
The lower left hand side of Fig. 8 would be typical of silicate mineral dissolution where reactions involve multiple steps that can be effectively described by an adaptation of transition state theory (Aagaard and Helgeson, 1982; Lasaga et al., 1994; Steefel and Lasaga, 1994):

$$r = k \prod_{i=1}^N a_i^n \left(1 - \frac{Q}{K_{eq}}\right)^m, \quad (26)$$

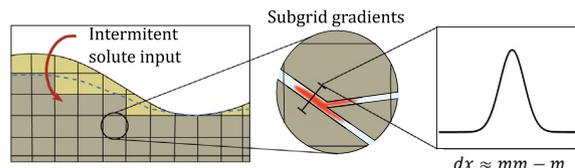
where  $r$  is the overall rate,  $k$  is the intrinsic kinetic constant,  $a_i$  the ion activity,  $N$  the number of species,  $Q$  the ion activity product for the mineral–water reaction, and  $K_{eq}$  the corresponding equilibrium constant. The empirical exponents  $n$  and  $m$  introduce a non-linearity of the reaction rate with respect to the species concentration (Hellmann and Tissierand, 2006). Far from equilibrium,  $Q \gg K_{eq}$  or  $Q \ll K_{eq}$ , and when a single species is limiting, Eq. (26) can be written as the simplified non-linear kinetics that we consider (Eq. (1)), with  $\beta = n$ . Effective reaction orders estimated from laboratory experiments and typically range from  $\beta = 0.1$  to 2 (Plummer and Wigley, 1976; Palandri and Kharaka, 2004). Such mineral dissolution reactions are typically slow and therefore correspond to the low Da range. The upper right-hand side region of Fig. 8 may be typical of redox reactions. Metal redox reactions are typically characterized by  $1 \leq \beta \leq 4$ , while other redox reactions tend to have lower orders  $1 \leq \beta \leq 2$  (Bethke, 1996). Redox reactions involving organic matter may have orders as high as  $\beta = 5$  (Bleam, 2017). In the middle region of Fig. 8, where  $t_c$  transitions rapidly, adsorption kinetics may be particularly susceptible to the effects observed here. Adsorption reaction kinetics are generally modelled with first-order or pseudo-second-order kinetics (Rudzinski and Plazinski, 2006; Wu et al., 2009; Robati, 2013; Moussout et al., 2018), which correspond to  $\beta = 1$  or  $\beta = 2$ , but higher reaction orders are also observed (Largitte and Pasquier, 2016).

The first application of our findings is for understanding the behavior of reactive solutes in field systems (Fig. 9.a). As illustrated in Fig. 1, concentration gradients in natural systems can be driven by a diverse set of processes, ranging from intermittent sources to physical heterogeneity. For a given transport time, the reaction efficiency may be much faster (for  $\beta < 1$ ) and much slower (for  $\beta > 1$ ) than anticipated from batch kinetics (Fig. 8). This could lead to a much deeper penetration of reactive pulses or to a much faster consumption of solutes. A second application is reactive transport modelling; to capture the effect of concentration gradients on reaction kinetics, reactive transport models should have a spatial resolution finer than the smallest scale of concentration gradients (Fig. 9.b). This is not possible for catchment scale applications (e.g. Li et al., 2017) but it is also challenging for modeling column experiments because chemical gradients often persist at the microscale (Heyman et al., 2020). Hence, our findings may

#### a. Effective kinetics in field systems



#### b. Reactive transport modelling



#### c. Interpreting experimental kinetics

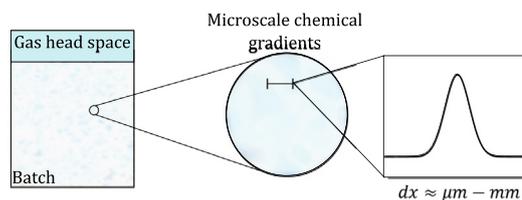


Fig. 9. Illustration of different applications where unresolved chemical gradients may alter effective kinetics. a. Effective kinetics in field systems, such as  $\text{CO}_2$  injection in the subsurface, where reactive pulses develop in mixing fronts. b. Reactive transport modeling, where subgrid chemical gradients cannot be resolved in models. c. Interpreting experimental kinetics in unmixed batches, where microscale chemical gradients can affect measured kinetics. The typical scales of expected chemical gradients for these applications is indicated as  $dx$ .

help defining effective kinetics that quantify the impact of subscale gradients in reactive transport models. A third application is the interpretation of biogeochemical kinetics measured in experimental systems that are not well mixed, i.e. where chemical gradients persist (Fig. 9.c). Geochemical reactions occurring at high temperatures and pressures, such as those associated with geologic carbon storage (e.g. DePaolo and Cole, 2013; Jun et al., 2013; Beckingham et al., 2016; Beckingham et al., 2017), are often studied using batch reactors, where a gas headspace of a constant volume is used to maintain a constant pressure (Giammar et al., 2005; Johnson et al., 2014). Depending on the experimental conditions, pressure vessels can be difficult to mix via rocking or internal stirring, and are often static. Hence, in the absence of mechanical mixing, chemical gradients of different origin may develop, including dissolved gas convection, transport limitations and spatially heterogeneous reaction rates.

#### 4.3. Example of the oxidation of pyrite by a pulse of dissolved oxygen

To illustrate these effective kinetics for a specific geochemical system, we take the example of pyrite dissolution by a pulse of dissolved oxygen. The aqueous oxidation of pyrite by oxygen is an example of geochemical process

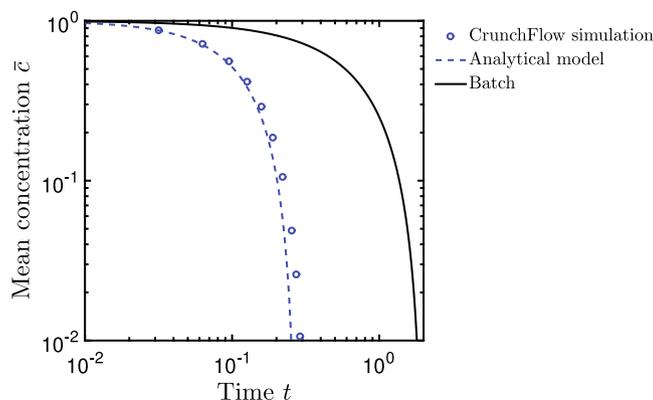
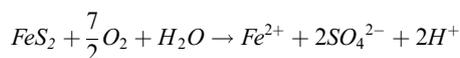


Fig. 10. Simulation of pyrite dissolution by a pulse of dissolved oxygen for  $Da = 10^{-3}$  ( $\beta = 0.5$ ). Normalized mean concentration is shown as a function of normalized time, following the same definition as above. Results of the CrunchFlow simulation are shown as dots, the analytical model as a dashed line (Eq. B.2) and the batch model as a continuous line (Eq. B.11).

studied with reactive transport models to address a range of problems, including aquifer storage and recovery (Lazareva et al., 2015), acid mine drainage (Hubbard et al., 2009), and radioactive waste migration (Malmstrom et al., 2000; Yang et al., 2007). Intermittent release of dissolved oxygen, due to rainfall events or river stage variations (Fig. 1.a and .b), or flow heterogeneities (Fig. 1.e) often lead to small-scale dissolved oxygen gradients (Xu et al., 2000; Bochet et al., 2020) that are typically not resolved by reactive transport models. The reaction of oxidation of pyrite by oxygen can be written as,



Assuming that the other species are in excess, the kinetic rate law for pyrite oxidation by oxygen may be written with respect to oxygen as (McKibben and Barnes, 1986)

$$\frac{1}{3.5} \frac{dc_{O_2}}{dt} \approx -kc_{O_2}^{0.5}, \quad (27)$$

corresponding to  $\beta = 0.5$ .

For the geochemical system considered here, the kinetics of subscale unresolved oxygen pulses would be faster than predicted by batch kinetics (Fig. 8). For instance, assuming a Damköhler number of  $10^{-4}$ , resulting from a kinetic rate constant of  $6.6 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>/s (Yang et al., 2007) and a diffusion coefficient of  $10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>/s (Jung and Navarre-Sitchler, 2018), dissolved oxygen would be consumed 10 times faster than it would be in the well-mixed homogeneous system. The more rapid release of both  $Fe^{2+}$  and trace metals typically associated with pyrite (i.e., As, Pb, etc.) may have

further implications for water quality. Although our results imply that kinetic rates used in reactive transport models of systems with sub-grid scale concentrations will be subject to additional uncertainty, our approach provides a concrete means of evaluating the range of kinetic parameters to enable robust sensitivity analysis or uncertainty quantification (e.g. Fenwick et al., 2014; Song et al., 2015).

We have verified that this geochemical system can be accurately modeled by our framework under the considered assumptions (Fig. 10) using the multi-component reactive transport model CrunchFlow (Steefel et al., 2015). We first consider the case of a single pulse. The system is composed of pyrite with a porosity of 30% and dissolution kinetic constant  $k = 10^{-8.31}$  m mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Yang et al., 2007). The considered solute species are  $O_{2,aq}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ , and  $H^+$ . For the initial condition in the domain prior to injection, the species concentrations are  $c_{O_2} = 10^{-11}$  mol/L,  $c_{Fe^{2+}} = 10^{-8}$  mol/L,  $c_{SO_4^{2-}} = 10^{-8}$  mol/L, and pH is 4. Chloride is designated as the charge balancing ion to maintain electroneutrality. In the injected pulse, concentrations are the same as in the domain except for the oxygen concentration is set as  $c_0 = 10^{-4}$  mol/L ((Bochet et al., 2020), Table 1). The simulations were performed at 25° C with a diffusion coefficient of  $10^{-7}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (Elberling et al., 1994), leading to  $Da = 10^{-3}$  (Table 2). The CrunchFlow simulation is in good agreement with the analytical model (Fig. 10). As predicted, the average concentration reaches zero much faster than the batch.

In order to evaluate the effect of a non-ideal concentration profile, we performed a CrunchFlow simulation with

Table 1  
Initial and injection chemistry used in CrunchFlow simulations for a single pulse, pyrite dissolution

Species	Initial condition (mol/L)	Injection condition (mol/L)
$Fe^{2+}$	$10^{-8}$	$10^{-8}$
$H^+$	$10^{-4}$	$10^{-4}$
$O_{2,aq}$	$10^{-11}$	$10^{-4}$
$SO_4^{2-}$	$10^{-8}$	$10^{-8}$
$Cl^-$	Equilibrates charge	Equilibrates charge

Table 2  
Parameters of the analytical model for the pyrite dissolution case.

Parameter	$w_0$	$D$	$c_0$	$\nu$	$k$	$A$	$\Phi$	$\tau_D$	$\tau_R$	Da
Unit	m	m <sup>2</sup> /s	mol/L	–	[unit]	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	–	[–]	–	–
Single pulse $\beta = 0.5$	$10^{-2}$	$10^{-7a}$	$10^{-4b}$	3.5	$4.8 \cdot 10^{-9c}$	350	0.3	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3}$
Several pulses $\beta = 0.5$	$10^{-2}$	$10^{-7}$	$10^{-4}$ $10^{-5}$ $10^{-6}$ $10^{-7}$ $10^{-8}$	3.5	$4.8 \cdot 10^{-9}$	350	0.3	$4 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$

<sup>a</sup> (Elberling et al., 1994)

<sup>b</sup> (Bochet et al., 2020)

<sup>c</sup> (Yang et al., 2007)

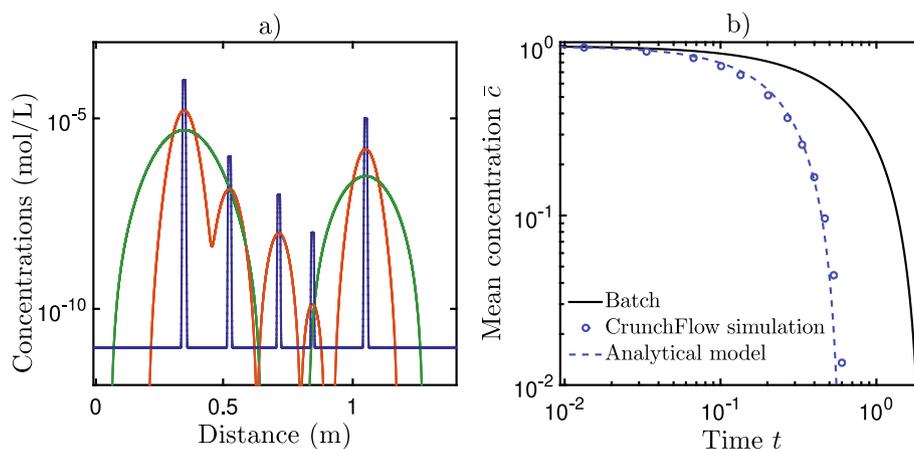


Fig. 11. Simulation of pyrite dissolution by multiple pulses of dissolved oxygen ( $\beta = 0.5$ ). Five pulses with different initial concentrations and irregularly spaced are injected in the domain. a) is the concentration profile in space at normalized time  $t \approx 10^{-5}$  (blue),  $t \approx 10^{-2}$  (orange),  $t \approx 10^{-1}$  (green). b) the normalized mean concentration as a function of normalized time for the CrunchFlow simulation (dots), an equivalent batch system (with initial concentration equal to the mean of injected concentrations Eq. (B.11), continuous line), and an equivalent analytical model (considering one pulse with initial concentration equal to the mean of injected concentrations, Eq. (B.2), dashed line), thus corresponding to  $Da = 5 \cdot 10^{-2}$ . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

five irregularly spaced pulse injections of width  $10^{-2}$  m each, with different initial oxygen concentrations ( $\log(c_{O_2}) = -4, -5, -6, -7, -8$ ) (Table 2). The initial conditions are the same as in the single pulse case (Table 1) and all the injected concentrations except oxygen are the same as in the background domain. The equivalent batch is defined with initial concentration equal to the mean of the pulse initial concentrations. The parameters are adapted to the single-pulse analytical model with an equivalent pulse width equal to the sum of the pulse widths, and an equivalent initial concentration set as the mean of injection concentrations, resulting in  $Da = 5 \cdot 10^{-2}$  (Table 2). In this case, the match with the analytical prediction remains excellent (Fig. 11) even though the concentration distribution is more complex than assumed in the analytical derivations.

## 5. CONCLUSIONS

The effective kinetics of reactive pulses reveal a rich diversity of behaviors driven by the interplay between dilu-

tion and non-linear reaction (Fig. 8). In the presence of concentration gradients, diffusion acts to redistribute mass towards lower concentrations, which, when coupled with non-linear reactions, can either enhance or inhibit the reaction efficiency depending on the local reaction order. We have derived approximate analytical solutions that capture these reactive dynamics and predict the different effective kinetic laws as a function of Damköhler number and the reaction order, which are representative of a range of reactive transport systems (Fig. 1, 8 and 9). An important consequence of our results is the emergence of new effective kinetic laws characterized by upscaled orders that can be very different from those of the local kinetics. The coupling of transient concentration gradients and non-linear reactions hence leads to effective kinetics that can be much more non-linear than the batch kinetics (Fig. 6).

To isolate this mechanism and derive approximate analytical solutions for the effective kinetics, we considered here the idealized case of reactive pulses evolving through diffusion and reaction. In complex natural reaction net-

works, this effect acts together with a range of other processes and therefore it is difficult to understand and quantify. Other important phenomenon known to impact the effective kinetics include the limited access of solutes to reactive surfaces and mixing limitations, due to physical and geochemical heterogeneity at the pore or Darcy scale (Molins et al., 2014; Beckingham et al., 2017; Wen and Li, 2018; Jung and Navarre-Sitchler, 2018; Valocchi et al., 2019). In multi-components systems, our results are strictly valid when one element is varying in space and time and the others are in excess. In natural systems several elements may be spatially variable and react with different orders leading to more complex behaviour. However, since the effect that we have uncovered leads to orders of magnitude differences between batch and effective reaction rates, it is likely playing a major, and so far unappreciated, role in multi-component systems.

Although we explicitly solve the system for the ideal case of pulses, our general findings are expected to apply qualitatively to different types of concentration landscapes. Indeed, in the presence of concentration inhomogeneities, induced by intermittent reactant release or physical heterogeneity (Fig. 1), diffusion tends to redistribute mass towards lower concentrations, which leads to reaction enhancement or inhibition depending on the local reaction order  $\beta$  as described here. The derived analytical framework is an essential step to integrate a range of biogeochemical reactions in new mixing theories that describe the statistics of concentration gradients (Le Borgne et al., 2017). The lamella mixing theory was successfully used to predict the upscaled kinetics of mixing-driven reactions at pore scale (De Anna et al., 2014) and Darcy scale (Le Borgne et al., 2014; Bandopadhyay et al., 2018) by coupling the one-dimensional compression-diffusion equation transverse to stretched solute lamellae with bi-molecular reactions in the fluid phase. By solving explicitly the coupling of diffusion and non-linear reactions, the method presented here resolves the main difficulty for the development of a reactive lamella framework to upscale the effective kinetics of a range of non-linear reactions under incomplete mixing conditions, including fluid–solid reactions.

These findings would thus be useful to interpret the result of reactive experiments in which subscale chemical gradients develop due to poor mixing. These analytical results may also be used to guide reactive transport models that cannot fully resolve the scale of concentration gradients, which occurs in many reactive transport problems.

Finally, they provide a new framework to understand the effect of concentration gradients on chemical reactions in field applications, in particular to understand the possible longer/smaller persistent time or penetration length of reactive solutes. These findings indeed suggest that the characteristic persistence time of biogeochemical pulses can differ by orders of magnitude from the predictions of models that couple solute residence time with batch kinetics. Reactive pulses are consumed much faster when the order of the reaction is less than one, whereas they persist for a much longer time when the order of the reaction is larger than one. These effects are particularly important at low Damköhler number i.e., for reactions that are slow compared to the characteristic diffusion time. For orders of reaction larger than three, dilution slows down reaction to the point that a residual mass persists asymptotically.

## 6. RESEARCH DATA

Research Data associated with this article can be accessed at <https://doi.org/10.5281/zenodo.4114532>.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## ACKNOWLEDGMENTS

CLT and TLB gratefully acknowledge funding by the ERC under the project *ReactiveFronts* 648377. CLT would like to thank also l'Ecole des Docteurs de l'UBL, le Conseil Regional de Bretagne and OZCAR-RI for supporting this work. TA is supported by a Marie Skłodowska Curie Individual Fellowship, under the project *ChemicalWalks* 792041. CB acknowledges funding from Region Bretagne and Rennes Metropole. KM was partially supported by the SLAC Floodplain Hydro-Biogeochemistry Science Focus Area (SFA), which is funded by the U.S. Department of Energy (DOE) office of Biological and Environmental Research (BER), Climate and Environmental Sciences Division, under DOE contract No. DE- AC02-76SF00515 to SLAC.

## APPENDIX A. NOTATIONS

We detail all notations used in the study in [Table 3](#).

Table 3  
Definition of model parameters and units.

Parameter	Definition	Units
$r$	Reaction rate	$\text{mol } L^{-d} T^{-1}$
$c$	Concentration	$\text{mol } L^{-d}$
$c_0$	Initial concentration	$\text{mol } L^{-d}$
$\bar{c}$	Mean concentration	$\text{mol } L^{-d}$
$\bar{c}_\infty$	Normalized residual mean concentration, –	–
$\beta$	non-linear power law exponent	–
$\beta$	Power law exponent of the effective kinetic	–
$k$	reaction rate constant	$\text{mol}^{1-\beta} L^{d(\beta-1)} T^{-1}$
$D$	Diffusion coefficient	$L^2 T^{-1}$
Da	Damköhler number	–
$L$	Characteristic length	$L$
$M$	Mass	kg
$S$	Reference surface	$L^2$
$w_0$	Initial width	$L$
$\sigma$	Normalized variance	–
$t$	Time, normalized time	$T, [-]$
$t_c$	Normalized persistence time	–
$t_f$	Normalized final time, $\beta < 1$	–
$\tau_D$	Diffusion characteristic time	$T$
$\tau_R$	Reaction characteristic time	$T$
$u$	Fluid velocity	$L T^{-1}$
$V$	Volume of the batch	$L^3$
$x$	Distance	$\text{mol } L^{-d} T^{-1}$

## APPENDIX B. ANALYTICAL SOLUTIONS

This appendix details the analytical derivations for effective kinetics under coupled diffusion and non-linear reactions based on the assumption of Gaussian distribution of the reactant (Eq. (13)) for  $t \gg \text{Da}$  and of negligible diffusion for  $t \ll \text{Da}$ . The validity of these assumptions is discussed in Appendix C. The cases of low and high Damköhler are detailed separately below.

### B.1. Low Damköhler number

In the limit of low Da, diffusion quickly deforms the pulse into a Gaussian distribution (Eq. (13)), whose variance evolves diffusively (see Appendix C and Fig. 14),

$$\sigma^2(t) \approx \frac{t + \text{Da}/12}{\text{Da}}, \quad (\text{B.1})$$

where we have set  $\sigma^2(0) = 1/12$  to match the variance of the initial rectangular profile. Inserting Eq. (B.1) into (14), we obtain

$$M(t) = \left[ M_i^{1-\beta} - \frac{2}{\sqrt{\beta}} \frac{1-\beta}{3-\beta} \left( \frac{2\pi}{\text{Da}} \right)^{\frac{1-\beta}{2}} \left[ t^{\frac{3-\beta}{2}} - \text{Da}^{\frac{3-\beta}{2}} \right] \right]^{\frac{1}{1-\beta}}, \quad (\text{B.2})$$

with the initial mass  $M_i \approx M(0) = 1$ . Note that for  $\beta = 1, 3$  this solution is singular and is not valid. For linear kinetics,  $\beta = 1$ , the concentration profile is exactly Gaussian, and the total mass decays exponentially. For  $\beta = 3$ , combining Eq. (14) and Eq. (B.1), and carrying out the integration explicitly, we obtain

$$M_{\beta=3}(t) = \left[ 1 + \frac{\text{Da}}{\sqrt{3\pi^2}} \log \left( 1 + \frac{12t}{\text{Da}} \right) \right]^{-1/2}, \quad (\text{B.3})$$

which decays to zero logarithmically as  $t \rightarrow \infty$ .

Since the average concentration is proportional to the total mass (Eq. (4)), the dimensionless average concentration is equal to the dimensionless mass,  $\bar{c}(t) = M(t)$ . When  $\beta < 1$ , the mass reaches zero in a finite time according to Eq. (B.2), given to leading order in Da by

$$t_f = \left( \frac{\sqrt{\beta}}{2} \frac{3-\beta}{1-\beta} \right)^{\frac{2}{3-\beta}} \left( \frac{\text{Da}}{2\pi} \right)^{\frac{1-\beta}{3-\beta}}. \quad (\text{B.4})$$

For  $\beta > 3$ , the mass converges from above to an asymptotic minimum value according to Eq. (B.2). To leading order in Da, this gives,

$$\bar{c}_\infty = 1 - \frac{2\text{Da}}{\sqrt{\beta}(\beta-3)(2\pi)^{\frac{\beta-1}{2}}}. \quad (\text{B.5})$$

For  $1 < \beta < 3$ , Eq. (B.2) follows a power-law decay, which leads to the average concentration,

$$\bar{c}(t) \approx \sqrt{\frac{2\pi}{\text{Da}}} \left( \frac{\sqrt{\beta}}{2} \frac{3-\beta}{\beta-1} \right)^{\frac{1}{\beta-1}} t^{-\frac{3-\beta}{2(\beta-1)}}, \quad (\text{B.6})$$

for  $t \gg \text{Da}$ .

Differentiating Eq. (B.6), we find

$$\frac{d}{dt} \bar{c}(t) = -\frac{3-\beta}{2(\beta-1)} \frac{\bar{c}(t)}{t}, \quad (\text{B.7})$$

Because the average concentration decreases monotonically,  $\bar{c}(t)$  is invertible, Solving Eq. (B.6) for time as a function of mean concentration, we have

$$t(\bar{c}) = \left(\frac{2\pi}{\text{Da}}\right)^{\frac{\beta-1}{3-\beta}} \left(\frac{\sqrt{\beta} 3 - \beta}{2 \beta - 1}\right)^{\frac{2}{3-\beta}} \bar{c}^{-\frac{2(\beta-1)}{3-\beta}}. \quad (\text{B.8})$$

Thus, the effective kinetics are given by

$$\frac{d}{dt} \bar{c}(t) = \beta^{-\frac{1}{3-\beta}} \left(\frac{\text{Da} \beta - 1}{\pi 3 - \beta}\right)^{\frac{\beta-1}{3-\beta}} \frac{1+\beta}{\bar{c}^{\frac{1+\beta}{3-\beta}}}. \quad (\text{B.9})$$

## B.2. High Damköhler number

We now develop an approximate description for the behavior of the average concentration at high Damköhler. This involves two different regimes.

### B.2.1. First regime, $t \ll \text{Da}$

First, for times  $t \ll \text{Da}$ , diffusion has not had time to significantly deform the initial condition. Thus, the average concentration evolves approximately according to the batch dynamics,

$$\frac{d\bar{c}(t)}{dt} = -\bar{c}(t)^\beta, \quad (\text{B.10})$$

and we obtain

$$\bar{c}(t) = [1 + (\beta - 1)t]^{-\frac{1}{\beta-1}}. \quad (\text{B.11})$$

For  $\beta < 1$ , the average concentration reaches zero during this regime at the time given by Eq. (19).

### B.2.2. Second regime, $t \gg \text{Da}$

For  $t > \text{Da}$ , the spreading of the pulse by diffusion cannot be neglected. Rearranging Eqs. (14) and (18), we obtain for the variance

$$\frac{d \log \sigma(t)}{dt} = \frac{1}{2\text{Da}\sigma^2(t)} - \left(\sqrt{\beta} - 1\right) \frac{d \log M(t)}{dt}. \quad (\text{B.12})$$

If the first term on the right hand side of Eq. (B.12) dominates compared to the second term, the evolution of the variance is approximately diffusive. Otherwise, if the second term dominates, the evolution of the variance is driven by the effect of reaction. Inserting Eq. (B.11) into (B.12), the condition for diffusion-dominated growth is thus

$$\sigma(t)^{3-\beta} M(t)^{\beta-1} < \frac{\sqrt{\beta} - 1}{\sqrt{\beta}} \frac{(2\pi)^{\frac{\beta-1}{2}}}{2\text{Da}}. \quad (\text{B.13})$$

We start by evaluating this inequality at  $t = \text{Da}$ , which is the onset of this second regime. Since mass follows the batch dynamics in the first regime (Eq. (B.11)), at  $t = \text{Da}$ , it is given by

$$M(\text{Da}) = [1 + (\beta - 1)\text{Da}]^{-\frac{1}{\beta-1}}. \quad (\text{B.14})$$

We substitute Eq. (B.14) and  $\sigma(\text{Da}) = 1/12$  (corresponding to the initial variance of a rectangular pulse, assumed not to change appreciably up to  $t = \text{Da}$ ) in Eq. (B.13), which gives the condition for a dominant diffusive variance growth at  $t = \text{Da}$ ,

$$\frac{2\text{Da}}{(2\pi)^{\frac{\beta-1}{2}}} \frac{\sqrt{\beta} - 1}{\sqrt{\beta}} \frac{12^{-\frac{3-\beta}{2}}}{1 + (\beta - 1)\text{Da}} < 1. \quad (\text{B.15})$$

For a given  $\beta$ , the left hand side of Eq. (B.15) is largest for  $\text{Da} \rightarrow \infty$ . Therefore, if the criterion holds in this limit, it holds for all  $\text{Da}$ . In this limit, the condition is

$$\frac{2}{\sqrt{\beta}(\sqrt{\beta} + 1)(2\pi)^{\frac{\beta-1}{2}} 12^{\frac{3-\beta}{2}}} < 1. \quad (\text{B.16})$$

This holds for  $\beta \lesssim 5$ , as verified numerically. We focus on such  $\beta$  since higher  $\beta$  are not commonly encountered. Therefore, at  $t = \text{Da}$ , the variance growth is dominated by diffusion for the range of  $\beta$  that we consider, leading to a variance equal to

$$\sigma^2(t) \approx \sigma^2(\text{Da}) + \frac{t - \text{Da}}{\text{Da}}, \quad (\text{B.17})$$

with  $\sigma^2(\text{Da}) = 1/12$ , and a mass given by the same equation as for the low  $\text{Da}$  regime, with the initial mass  $M_i \approx M(\text{Da})$ , see Eq. (B.2). To test whether the criterion of diffusion dominated variance holds true at larger times, we substitute Eq. (B.17) and Eq. (B.2) in Eq. (B.13). This gives the criterion

$$\frac{2\text{Da}}{(2\pi)^{\frac{\beta-1}{2}}} \frac{\sqrt{\beta} - 1}{\sqrt{\beta}} \frac{\left[\frac{1}{12} + \frac{t - \text{Da}}{\text{Da}}\right]^{\frac{3-\beta}{2}}}{M(\text{Da})^{1-\beta} - \frac{2}{\sqrt{\beta}} \frac{1-\beta}{3-\beta} \left(\frac{2\pi}{\text{Da}}\right)^{\frac{1-\beta}{2}} \left[t^{\frac{3-\beta}{2}} - \text{Da}^{\frac{3-\beta}{2}}\right]} < 1. \quad (\text{B.18})$$

It can be verified numerically that this criterion holds true at all times. For  $t \rightarrow \infty$ , this simplifies into

$$\frac{3 - \beta}{\sqrt{\beta} + 1} < 1, \quad (\text{B.19})$$

which is always true for  $\beta > 1$ . Hence, the variance evolves diffusively at  $t = \text{Da}$  and at all later times, and a regime with reaction-dominated variance growth is never observed. The accuracy of the growth of the variance according to Eq. (B.17) is discussed in Appendix C.

The effective kinetics can thus be derived as follows for different  $\beta$ . For  $1 < \beta < 3$ , the effective kinetics remain given by Eq. (B.9), and the mass is given by Eq. (B.2) with  $M_i = M(\text{Da})$  (Eq. (B.14)), and the average concentration by Eq. (B.6). For  $\beta > 3$ , according to Eq. (B.11) after replacing the initial mass  $M_i$  by  $M(\text{Da})$ , the mass tends to an asymptotic constant value given by

$$M_\infty \approx \left[1 + \left(1 + \frac{2}{(\beta - 3)\sqrt{\beta}(2\pi)^{\beta-1}}\right)(\beta - 1)\text{Da}\right]^{-\frac{1}{\beta-1}}. \quad (\text{B.20})$$

At sufficiently large  $\text{Da}$ , we obtain the asymptotic value for the average concentration,

$$\bar{c}_\infty \approx \left[\left(1 + \frac{2}{(\beta - 3)\sqrt{\beta}(2\pi)^{\beta-1}}\right)(\beta - 1)\text{Da}\right]^{-\frac{1}{\beta-1}}. \quad (\text{B.21})$$

## APPENDIX C. HYPOTHESIS VALIDATION

In addition to the numerical validation of the analytical derivation for the effective kinetics, we further test the validity of the assumptions that we use in our analytical derivations. The Gaussian assumption and the variance growth assumptions are discussed separately below.

### C.1. Gaussian assumption

Here we assess the validity of the Gaussian assumption for different Damköhler numbers at times corresponding to different regimes. As highlighted by Eq. (13), Gaussian distributions of different widths  $\sigma$  and maximum value  $c_{peak}$  collapse to a single curve when represented according to the normalized variables  $x/\sigma$  and  $c/c_{peak}$ . It is thus convenient to use this normalization to test the Gaussian assumption. Furthermore, Gaussian curves are uniquely characterized by the power law scaling

$$\log(c/c_{peak}) \sim (x/\sigma)^{-2}. \quad (C.1)$$

Therefore, Gaussian distributions are characterized by a straight line of slope 2 when representing  $\log(|\log(c/c_{peak})|)$  against  $\log(|x/\sigma|)$ . Hence, any deviation from this slope corresponds to a non-Gaussian profile.

In Fig. 12, we test the Gaussian assumption in the case of  $\beta = 2$  for low and high Damköhler numbers, respectively  $Da = 10^{-3}$  and  $Da = 10^3$ . At low  $Da$ , diffusion acts over much smaller time scales than reaction, and the profiles are Gaussian at all times (Fig. 12.a and c), consistently with

the hypothesis of Appendix B.1. For high  $Da$ , the early time profiles are non Gaussian and close to the initial square injection (Fig. 12.b and d). In this regime, we do not assume Gaussianity but instead the dominance of reaction over diffusion (Appendix B.2.1). At late times,  $t \gg Da$ , the profiles are very close to Gaussian (Fig. 12.a and 12.b) and closely follow the power law scaling of Eq. (C.1) (Fig. 12.b and d), which is consistent with the assumption of Appendix B.2.2.

In Fig. 13, we test the Gaussian assumption for the case of  $\beta = 0.5$  for low Damköhler number,  $Da = 10^{-3}$ . We do not represent large  $Da$  in Fig. 13 because mass reaches zero before  $t = Da$  in this case and only the first regime where we do not assume Gaussianity (Appendix B.2.1) is relevant. Again, consistently with the assumption of Appendix B.1, for low  $Da$ , the profiles are very close to Gaussian at all times (Fig. 13.a) and closely follows the power law scaling of Eq. (C.1) (Fig. 13.b). Results are similar for other reaction orders  $\beta < 1$ .

These results confirm the assumptions that we have made in Appendix B for deriving approximated analytical solution for the evolution of concentration distributions. For  $t \ll Da$ , we do not assume that profiles are Gaussian but we assume that diffusion plays no role and that the evolution of concentration profiles is dominated by reaction alone. For small  $Da$ , this regime is very short and not considered here. For large  $Da$ , this regime is discussed in Appendix B.2.1. For  $t \gg Da$ , we assume that profiles are Gaussian, which is consistent with numerical simulations for all values of  $Da$  and  $\beta$ . This regime is discussed in Appendix B.1 and B.2.2.

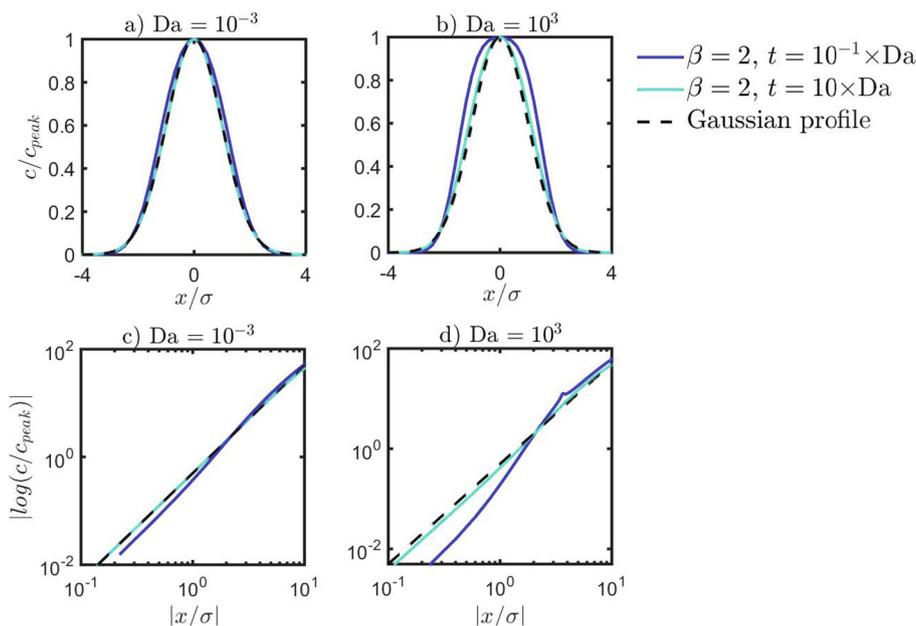


Fig. 12. Test of Gaussianity of reactive pulses from numerical simulations for  $\beta = 2$ . Comparison of reactive profiles, normalized by their peak values  $c_{peak}$  along the y axis and their standard deviation  $\sigma$  along the x axis, with Gaussian profiles at early and late times, respectively  $t \approx 10^{-1} \times Da$  and  $t \approx 10 \times Da$  for a)  $Da = 10^{-3}$ , and b)  $Da = 10^3$ . Test of Gaussian power law scaling (Eq. (C.1)) for the same cases respectively for c) low  $Da$  and d) high  $Da$ . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

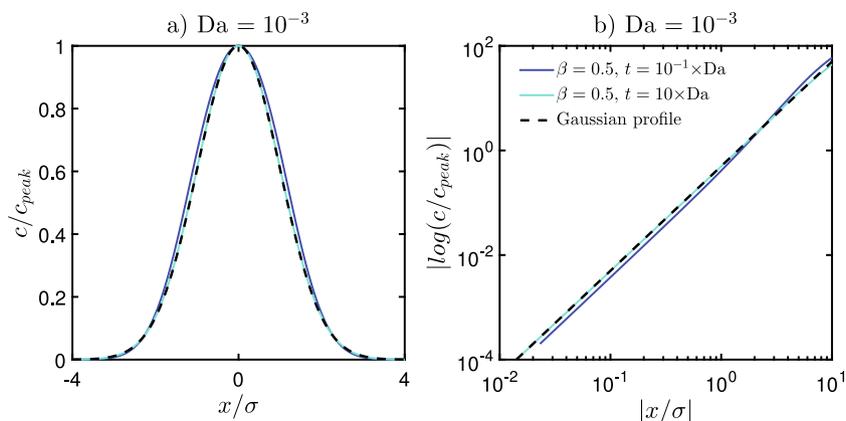


Fig. 13. Test of Gaussianity of reactive pulses from numerical simulations for  $\beta = 0.5$ . a) Comparison of reactive profiles, normalized by their peak values  $c_{peak}$  along the y axis and their standard deviation  $\sigma$  along the x axis, with Gaussian profiles at early and late times,  $t \approx 10^{-1} \times Da$  and  $t \approx 10 \times Da$  for  $Da = 10^{-3}$ . The high  $Da$  profile is not represented because the mean concentration reaches zero before the times at which we assume Gaussianity,  $t = Da$ . b) Test of Gaussian power law scaling represented by Eq. (C.1).

## C.2. Variance growth assumption

Here, we assess the validity of the assumption that the evolution of the variance is dominated by the diffusion term in Eq. (B.12). This leads to the prediction that the variance is constant for  $t \ll Da$  and grows diffusively for  $t \gg Da$  following Eq. (B.1) for  $Da \leq 1$  and Eq. (B.17) for  $Da > 1$ . We compare the variance growth in time obtained from numer-

ical simulations with these predictions for different Damköhler numbers and  $\beta$  in Fig. 14.

In all cases, simulations are found to be in good agreement with analytical solutions. Note that for  $\beta < 1$ , the variance computed from numerical simulations starts decreasing at the end of the simulations, which is not captured by our model (Fig. 14, a). A short time before the whole profile reaches zero, concentrations on the sides are

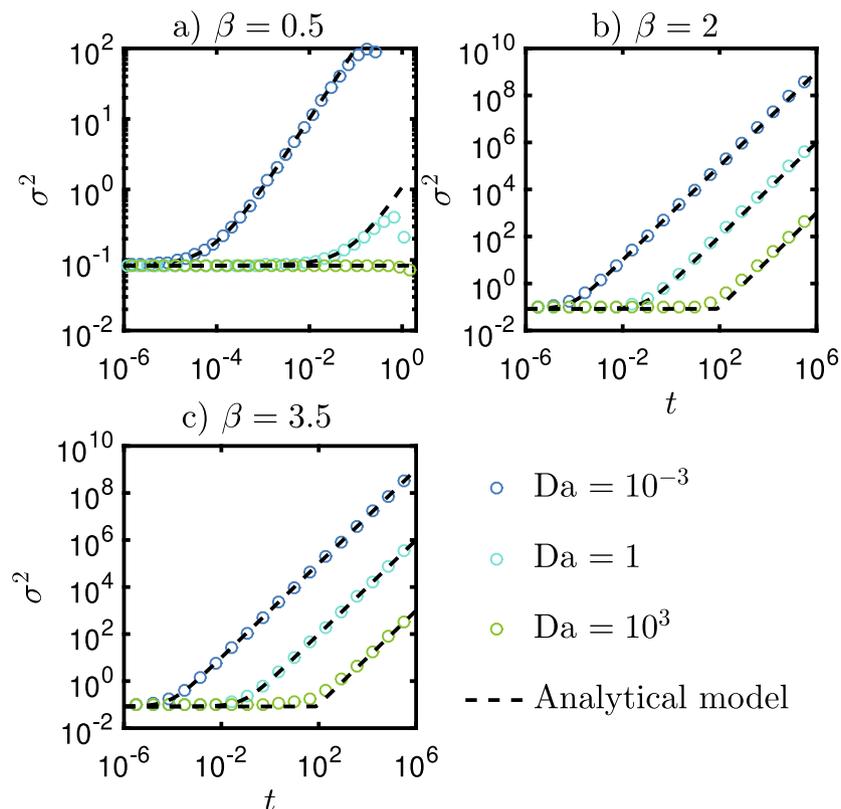


Fig. 14. Test of analytical model for variance growth. Temporal evolution of the reactive pulse variance for a)  $\beta = 0.5$ , b)  $\beta = 2$ , c)  $\beta = 3.5$ , and  $Da = 0.001$  (blue circles),  $Da = 1$  (turquoise circles), and  $Da = 1000$  (green circles). The analytical model predictions, shown by black dashed lines, is given by Eq. (B.1) for  $Da \leq 1$  and Eq. (B.17) for  $Da \geq 1$ . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

reacting faster than they diffuse so that the variance starts to decrease before the whole profile reaches zero. This regime of variance decay is thus very short.

## REFERENCES

- Aagaard P. and Helgeson H. C. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. *Am. J. Sci.* **282**(3), 237–285.
- Abel C. D. T., Sharma S. K., Mersha S. A. and Kennedy M. D. (2014) Influence of intermittent infiltration of primary effluent on removal of suspended solids, bulk organic matter, nitrogen and pathogens indicators in a simulated managed aquifer recharge system. *Ecol. Eng.* **64**, 100–107.
- Al-Yamani W., Green S., Pangilinan R., Dixon S., Shahid S. A., Kemp P. and Clothier B. (2019) Water use of Al Samr (*Acacia tortilis*) forests irrigated with saline groundwater and treated sewage effluent in the hyper-arid deserts of Abu Dhabi. *Agric. Water Manag.* **216**, 361–364.
- Atchley A. L., Maxwell R. M. and Navarre-Sitchler A. K. (2013) Using streamlines to simulate stochastic reactive transport in heterogeneous aquifers: Kinetic metal release and transport in CO<sub>2</sub> impacted drinking water aquifers. *Adv. Water Resources* **52**, 93–106.
- Atchley A. L., Navarre-Sitchler A. K. and Maxwell R. M. (2014) The effects of physical and geochemical heterogeneities on hydro-geochemical transport and effective reaction rates. *Journal of contaminant hydrology* **165**, 53–64.
- Bandopadhyay A., Davy P. and Le Borgne T. (2018) Shear flows accelerate mixing dynamics in hyporheic zones and hillslopes. *Geophys. Res. Lett.* **45**(21), 11–659.
- Battiato I. and Tartakovsky D. M. (2011) Applicability regimes for macroscopic models of reactive transport in porous media. *Journal of contaminant hydrology* **120**, 18–26.
- Battiato I., Tartakovsky D. M., Tartakovsky A. M. and Scheibe T. (2009) On breakdown of macroscopic models of mixing-controlled heterogeneous reactions in porous media. *Advances in water resources* **32**(11), 1664–1673.
- Beckingham L. E., Mitnick E. H., Steefel C. I., Zhang S., Voltolini M., Swift A. M., Yang L., Cole D. R., Sheets J. M. and Ajo-Franklin J. B., et al. (2016) Evaluation of mineral reactive surface area estimates for prediction of reactivity of a multi-mineral sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **188**, 310–329.
- Beckingham L. E., Steefel C. I., Swift A. M., Voltolini M., Yang L., Anovitz L. M., Sheets J. M., Cole D. R., Kneafsey T. J. and Mitnick E. H., et al. (2017) Evaluation of accessible mineral surface areas for improved prediction of mineral reaction rates in porous media. *Geochimica, et Cosmochimica, Acta* **205**, 31–49.
- Berkowitz, B., A. Cortis, M. Dentz, and H. Scher (2006). Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk. In: *Reviews of Geophysics* **44.2**.
- Bethke C. (1996) *Geochemical reaction modeling: Concepts and applications*. Oxford University Press on Demand.
- Bleam, W. (2017). Chapter 9-reduction-oxidation chemistry. In: *Soil and Environmental Chemistry*, pp. 445–489.
- Bochet O., Bethencourt L., Dufresne A., Farasin J., Pedrot M., Labasque T., Chatton E., Lavenant N., Petton C. and Abbott B. W., et al. (2020) Iron-oxidizer hotspots formed by intermittent oxic-anoxic fluid mixing in fractured rocks. *Nat. Geosci.* **13** (2), 149–155.
- Burte L., Cravotta, III, C. A., Bethencourt L., Farasin J., Pedrot M., Dufresne A., Gerard M.-F., Baranger C., Le Borgne T. and Aquilina L. (2019) Kinetic study on clogging of a geother-mal pumping well triggered by mixing-induced biogeochemical reactions. *Environmental science & technology* **53**(10), 5848–5857.
- Datta S., Mailloux B., Jung H.-B., Hoque M. A., Stute M., Ahmed K. M. and Zheng Y. (2009) Redox trapping of arsenic during groundwater discharge in sediments from the Meghna river-bank in Bangladesh. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **106**(40), 16930–16935.
- De Anna P., Dentz M., Tartakovsky A. and Le Borgne T. (2014) The filamentary structure of mixing fronts and its control on reaction kinetics in porous media flows. *Geophys. Res. Lett.* **41** (13), 4586–4593.
- De Anna P., Jimenez-Martinez J., Tabuteau H., Turuban R., Le Borgne T., Derrien M. and Meheust Y. (2014) Mixing and reaction kinetics in porous media: An experimental pore scale quantification. *Environ. Sci. Technol.* **48**(1), 508–516.
- DePaolo D. J. and Cole D. R. (2013) Geochemistry of geologic carbon sequestration: an overview. *Rev. Mineral. Geochem.* **77** (1), 1–14.
- Deng H., Molins S., Trebotich D., Steefel C. and DePaolo D. (2018) Pore-scale numerical investigation of the impacts of surface roughness: Upscaling of reaction rates in rough fractures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **239**, 374–389.
- Dentz M., Le Borgne T., Englert A. and Bijeljic B. (2011) Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: A brief review. *Journal of contaminant hydrology* **120**, 1–17.
- Dentz M., Le Borgne T., Englert A. and Bijeljic B. (2011) Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: A brief review. *J. Contam. Hydrol.* **120–121**, 1–17.
- Dutta T., Carles-Brangari A., Fernandez-Garcia D., Rubol S., Tirado-Conde J. and Sanchez-Vila X. (2015) Vadose zone oxygen (O<sub>2</sub>) dynamics during drying and wetting cycles: an artificial recharge laboratory experiment. *J. Hydrol.* **527**, 151–159.
- Elberling B., Nicholson R. and Scharer J. (1994) A combined kinetic and diffusion model for pyrite oxidation in tailings: a change in controls with time. *J. Hydrol.* **157**(1-4), 47–60.
- Fenwick D., Scheidt C. and Caers J. (2014) Quantifying asymmetric parameter interactions in sensitivity analysis: application to reservoir modeling. *Math. Geosci.* **46**(4), 493–511.
- Giammar D. E., Bruant, Jr, R. G. and Peters C. A. (2005) Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chem. Geol.* **217**(3-4), 257–276.
- Gramling C. M., Harvey C. F. and Meigs L. C. (2002) Reactive transport in porous media: A comparison of model prediction with laboratory visualization. *Environmental science & technology* **36**(11), 2508–2514.
- Guo J., Quintard M. and Laouafa F. (2015) Dispersion in porous media with heterogeneous nonlinear reactions. *Transp. Porous Media* **109**(3), 541–570.
- Hellmann R. and Tisserand D. (2006) Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(2), 364–383.
- Hermans T., Nguyen F., Klepikova M., Dassargues A. and Caers J. (2018) Uncertainty quantification of medium-term heat storage from short-term geophysical experiments using Bayesian evidential learning. *Water Resour. Res.* **54**(4), 2931–2948.
- Heyman J., Lester D. R., Turuban R., Meheust Y. and Le Borgne T. (2020) Stretching and folding sustain microscale chemical gradients in porous media. In *Proc. Nat. Acad. Sci.*
- Hinsinger P., Plassard C., Tang C. and Jaillard B. (2003) Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: a review. *Plant and soil* **248**(1-2), 43–59.

- Hubbard C. G., Black S. and Coleman M. L. (2009) Aqueous geochemistry and oxygen isotope compositions of acid mine drainage from the Rio Tinto, SW Spain, highlight inconsistencies in current models. *Chem. Geol.* **265**(3-4), 321–334.
- Hubert A., Aquino T., Tabuteau H., Meheust Y. and Le Borgne T. (2020) Enhanced and nonmonotonic effective kinetics of solute pulses under Michaelis-Menten reactions. *Adv. Water Resour.* **146**, 103739.
- Johnson N. C., Thomas B., Maher K., Rosenbauer R. J., Bird D. and Brown, Jr, G. E. (2014) Olivine dissolution and carbonation under conditions relevant for in situ carbon storage. *Chem. Geol.* **373**, 93–105.
- Jun, Y.-S., D.E. Giammar, and C.J. Werth (2013). Impacts of geochemical reactions on geologic carbon sequestration.
- Jung H. and Navarre-Sitchler A. (2018) Physical heterogeneity control on effective mineral dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **227**, 246–263.
- Jung H. and Navarre-Sitchler A. (Aug. 2018) Scale effect on the time dependence of mineral dissolution rates in physically heterogeneous porous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **234**, 70–83.
- Keiluweit M., Nico P. S., Kleber M. and Fendorf S. (2016) Are oxygen limitations under recognized regulators of organic carbon turnover in upland soils?. *Biogeochemistry* **127**(2), 157–171.
- Kirchner J. W. and Neal C. (2013) Universal fractal scaling in stream chemistry and its implications for solute transport and water quality trend detection. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **110**(30), 12213–12218.
- Kitanidis P. K. (1994) The concept of the dilution index. *Water resources research* **30**(7), 2011–2026.
- Kitanidis, P.K. and P.L. McCarty (2012). Delivery and Mixing in the Subsurface: Processes and Design Principles for In Situ Remediation. Vol. 4. Springer Science & Business Media.
- Largitte L. and Pasquier R. (2016) A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* **109**, 495–504.
- Lasaga A. C., Soler J. M., Ganor J., Burch T. E. and Nagy K. L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(10), 2361–2386.
- Lazareva O., Druschel G. and Pichler T. (2015) Understanding arsenic behavior in carbonate aquifers: Implications for aquifer storage and recovery (ASR). *Appl. Geochem.* **52**, 57–66.
- Le Borgne T., Dentz M. and Villiermaux E. (2013) Stretching, coalescence, and mixing in porous media. *Physical review letters* **110**(20), 204501.
- Le Borgne, T., M. Dentz, and E. Villiermaux (2015). The lamellar description of mixing in porous media. In.
- Le Borgne T., Ginn T. R. and Dentz M. (2014) Impact of fluid deformation on mixing-induced chemical reactions in heterogeneous flows. *Geophys. Res. Lett.* **41**(22), 7898–7906.
- Le Borgne, T., P.D. Huck, M. Dentz, and E. Villiermaux (2017). Scalar gradients in stirred mixtures and the deconstruction of random fields. In.
- Li L., Maher K., Navarre-Sitchler A., Druhan J., Meile C., Lawrence C., Moore J., Perdrial J., Sullivan P. and Thompson A. e. a. (2017) Expanding the role of reactive transport models in critical zone processes. *Earth-science reviews* **165**, 280–301.
- Li L., Steefel C. I. and Yang L. (2008) Scale dependence of mineral dissolution rates within single pores and fractures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(2), 360–377.
- Llewellyn G. T., Dorman F., Westland J. L., Yoxtheimer D., Grieve P., Sowers T., Humston-Fulmer E. and Brantley S. L. (2015) Evaluating a groundwater supply contamination incident attributed to Marcellus Shale gas development. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **112**(20), 6325–6330.
- Magesan G. N., McLay C. D. A. and Lai V. V. (1998) Nitrate leaching from a free-draining volcanic soil irrigated with municipal sewage effluent in New Zealand. *Agriculture, ecosystems & environment* **70**(2-3), 181–187.
- Maher K. (2011) The role of fluid residence time and topographic scales in determining chemical fluxes from landscapes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **312**(1-2), 48–58.
- Maher K. and Chamberlain C. P. (2014) Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic carbon cycle. *Science* **343**(6178), 1502–1504.
- Maher K. and Navarre-Sitchler A. (2019) Reactive transport processes that drive chemical weathering: From making space for water to dismantling continents. *Rev. Mineral. Geochem.* **85**(1), 349–380.
- Maher K. and Mayer K. U. (2019) The art of reactive transport model building. *Elements* **15**(2), 117–118.
- Maher K., Steefel C. I., DePaolo D. J. and Viani B. E. (2006) The mineral dissolution rate conundrum: Insights from reactive transport modeling of U isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(2), 337–363.
- Malmstrom M. E., Destouni G., Banwart S. A. and Stromberg B. H. E. (2000) Resolving the scale-dependence of mineral weathering rates. *Environmental science & technology* **34**(7), 1375–1378.
- Malzone J. M., Lowry C. S. and Ward A. S. (2016) Response of the hyporheic zone to transient groundwater fluctuations on the annual and storm event time scales. *Water Resour. Res.* **52**(7), 5301–5321.
- McKibben M. A. and Barnes H. L. (1986) Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**(7), 1509–1520.
- Meile C. and Tuncay K. (2006) Scale dependence of reaction rates in porous media. *Adv. Water Resour.* **29**(1), 62–71.
- Molins, S., D. Trebotich, C.I. Steefel, and C. Shen (2012). An investigation of the effect of pore scale flow on average geochemical reaction rates using direct numerical simulation. In: *Water Resources Research* 48.3.
- Molins S., Trebotich D., Yang L., Ajo-Franklin J. B., Ligoeki T. J., Shen C. and Steefel C. I. (2014) Pore-scale controls on calcite dissolution rates from flow-through laboratory and numerical experiments. *Environmental science & technology* **48**(13), 7453–7460.
- Moussout H., Ahlafi H., Aazza M. and Maghat H. (2018) Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science* **4**(2), 244–254.
- Murphy S. F., McCleskey R. B., Martin D. A., Writer J. H. and Ebel B. A. (2018) Fire, flood, and drought: extreme climate events alter flow paths and stream chemistry. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **123**(8), 2513–2526.
- Navarre-Sitchler A. and Brantley S. (2007) Basalt weathering across scales. *Earth Planet. Sci. Lett.* **261**(1-2), 321–334.
- Palandri, J.L. and Y.K. Kharaka (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Tech. rep. Geological Survey Menlo Park CA.
- Panfilov M. (2010) Underground storage of hydrogen: in situ self-organisation and methane generation. *Transport in porous media* **85**(3), 841–865.
- Perry, R.H., D.W. Green, and J.O. Maloney (1997). Perry's handbook of chemical engineering. In: *Perry's Handbook of Chemical Engineering*.

- Plummer L. N. and Wigley T. M. L. (1976) The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25 C and 1 atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**(2), 191–202.
- Pujades, E., S. Orban P. and Bodeux, P. Archambeau, S. Erpicum, and A. Dassargues (2017). Underground pumped storage hydropower plants using open pit mines: How do groundwater exchanges influence the efficiency? In: *Applied energy* **190**, pp. 135–146.
- Robati D. (2013) Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *Journal of nanostructure in Chemistry* **3**(1), 55.
- Rolle M. and Le Borgne T. (2019) Mixing and reactive fronts in the subsurface. *Rev. Mineral. Geochem.* **85**(1), 111–142.
- Rudzinski W. and Plazinski W. (2006) Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. *J. Phys. Chem. B* **110**(33), 16514–16525.
- Salehikhoo F., Li L. and Brantley S. L. (2013) Magnesite dissolution rates at different spatial scales: The role of mineral spatial distribution and flow velocity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **108**, 91–106.
- Serrano S. E. (2001) Solute transport under non-linear sorption and decay. *Water Res.* **35**(6), 1525–1533.
- Serrano, S.E. (Aug. 2003). Propagation of nonlinear reactive contaminants in porous media. In: *Water Resources Research* **39**.8.
- Skeel R. D. and Berzins M. (1990) A method for the spatial discretization of parabolic equations in one space variable. *SIAM journal on scientific and statistical computing* **11**(1), 1–32.
- Song X., Zhang J., Zhan C., Xuan Y., Ye M. and Xu C. (2015) Global sensitivity analysis in hydrological modeling: Review of concepts, methods, theoretical framework, and applications. *Journal of hydrology* **523**, 739–757.
- Soulaine, C, S. Roman, A. Kovscek, and H.A. Tchelepi (2017). Mineral dissolution and wormholing from a pore-scale perspective. In.
- Steefel C. I. and Lasaga A. C. (1994) A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of science* **294** (5), 529–592.
- Steefel C., Appelo C., Arora B., Jacques D., Kalbacher T., Kolditz O., Lagneau V., Lichtner P., Mayer K. U. and Meeussen J., et al. (2015) Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences* **19**(3), 445–478.
- Steefel C. I., DePaolo D. J. and Lichtner P. C. (2005) Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**(3–4), 539–558.
- Szulczewski M. L., MacMinn C. W., Herzog H. J. and Juanes R. (2012) Lifetime of carbon capture and storage as a climate-change mitigation technology. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **109**(14), 5185–5189.
- Trauth N. and Fleckenstein J. H. (2017) Single discharge events increase reactive efficiency of the hyporheic zone. *Water Resour. Res.* **53**(1), 779–798.
- Uriostegui S. H., Bibby R. K., Esser B. K. and Clark J. F. (2016) Quantifying groundwater travel time near managed recharge operations using <sup>35</sup>S as an intrinsic tracer. *J. Hydrol.* **543**, 145–154.
- Valocchi A. J., Bolster D. and Werth C. J. (2019) Mixing-limited reactions in porous media. *Transp. Porous Media* **130**(1), 157–182.
- Van Cappellen, P. and J.-F. Gaillard (2018). Biogeochemical dynamics in aquatic sediments. In: *Reactive transport in porous media*, pp. 335–376.
- Villiermaux E. (2019) Mixing versus stirring. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **51**, 245–273.
- Wang L., Wen H. and Li L. (2018) Scale dependence of surface complexation capacity and rates in heterogeneous media. *Science of The Total Environment* **635**, 1547–1555.
- Weber J., W.J., P.M. McGinley, and L.E. Katz (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. In: *Water research* **25**.5, pp. 499–528.
- Wen H. and Li L. (2017a) An upscaled rate law for magnesite dissolution in heterogeneous porous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **210**, 289–305.
- Wen H. and Li L. (2017b) An upscaled rate law for magnesite dissolution in heterogeneous porous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **210**, 289–305.
- Wen H. and Li L. (2018) An upscaled rate law for mineral dissolution in heterogeneous media: The role of time and length scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **235**, 1–20.
- White A. F. and Brantley S. L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field?. *Chem. Geol.* **202**(3–4), 479–506.
- Wu F.-C., Tseng R.-L., Huang S.-C. and Juang R.-S. (2009) Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review. *Chem. Eng. J.* **151**(1–3), 1–9.
- Xu T., White S. P., Pruess K. and Brimhall G. H. (2000) Modeling of pyrite oxidation in saturated and unsaturated subsurface flow systems. *Transport in porous media* **39**(1), 25–56.
- Yang C., Samper J., Molinero J. and Bonilla M. (2007) Modelling geochemical and microbial consumption of dissolved oxygen after backfilling a high level radioactive waste repository. *J. Contam. Hydrol.* **93**(1–4), 130–148.

Associate editor: Carl Steefel

## 5.4 Complément : Dynamique du pic de concentration

La concentration moyenne peut ne pas être la grandeur la plus pertinente pour étudier l'influence d'un gradient de concentration sur la cinétique effective de la réaction. Par exemple, dans les études sur le transport de contaminant, la concentration maximale du panache peut être la grandeur pertinente car elle permet d'évaluer si le seuil de toxicité d'une espèce dissoute est atteint. C'est la raison pour laquelle en plus d'étudier l'évolution de la masse et de la concentration moyenne dans un pulse qui diffuse et réagit dans le temps, nous nous intéressons à l'évolution de pic de concentration.

Pour rappel, dans l'article (section 5.3), l'équation dynamique de transport diffusif dans les unités non-dimensionnelles correspond à l'Eq. (11) :

$$\partial_t c(x, t) = \frac{\partial_x^2 c(x, t)}{2Da} - c(x, t)^\beta$$

Pour dériver des solutions analytiques à ce problème, nous approchons les profils de soluté réactif sous forme de distributions gaussiennes suivant l'Eq. (13) :

$$c(x, t) \approx \frac{M(t)}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2(t)}}$$

Nous nous attendons à ce que cette approximation soit précise pour des  $Da$  faibles lorsque la diffusion est plus rapide que la réaction pour modifier la distribution de concentration. Il s'avère qu'elle est également précise dans les gammes de  $Da$  intermédiaire et élevé (Annexe C de l'article, section 5.3), ce qui facilite une solution analytique pour la cinétique efficace.

Ainsi, la dérivée partielle seconde à la variable  $x$  s'écrit

$$\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{M(t)}{\sqrt{2\pi}\sigma^3(t)} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2(t)}} \left[ 1 - \frac{x^2}{2\sigma^2(t)} \right]. \quad (5.1)$$

Au pic de concentration, en  $x = 0$ , on a donc

$$\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{M(t)}{\sqrt{2\pi}\sigma^3(t)}. \quad (5.2)$$

En se basant sur l'Eq. (13) rappelée ci-dessus, la variance s'écrit

$$\sigma(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{M(t)}{c_{peak}(t)} \quad (5.3)$$

En remplaçant l'Eq. (5.2) et l'Eq. (5.3) dans l'Eq. (11), de diffusion au pic de concentration, on obtient

$$\frac{\partial c_{peak}(t)}{\partial t} = -\frac{\pi}{Da} \frac{c_{peak}(t)^3}{M(t)^2} - c_{peak}(t)^\beta. \quad (5.4)$$

La diffusion domine lorsque

$$157 \quad (5.5)$$

$$\frac{\pi}{Da} \frac{c_{peak}(t)^3}{M(t)^2} > c_{peak}(t)^\beta,$$

ce qui correspond au critère

$$M(t) < \sqrt{\frac{\pi}{Da}} c_{peak}(t)^{\frac{3-\beta}{2}}. \quad (5.6)$$

Nous évaluons d'abord quel effet domine à l'instant initial, puis après un temps long afin de comprendre les tendances. A l'instant initial, c'est-à-dire à  $t = 0$ ,  $M(t = 0) = 1$  et  $c_{peak}(t = 0) = 1$ . Donc en insérant ces valeurs dans l'inégalité Eq. (2.6), la diffusion domine lorsque  $Da < \pi$ , et la réaction domine lorsque  $Da > \pi$ . Or, pour un faible nombre de Damköhler,  $Da < 1$ , donc  $Da < \pi$ , donc le pic de concentration commence toujours par être contrôlé par la diffusion. Lorsque la diffusion domine l'équation dynamique peut être approximée comme

$$\frac{\partial c_{peak}(t)}{\partial t} = -\frac{\pi}{Da} \frac{c_{peak}(t)^3}{M(t)^2}, \quad (5.7)$$

d'où

$$\frac{\partial c_{peak}(t)}{\partial t} \propto c_{peak}(t)^3. \quad (5.8)$$

Or, tant que  $t < Da$ , la réaction n'a pas encore eu le temps d'influer significativement sur la masse de telle sorte que la masse du pic de concentration évolue comme en cas de diffusion sans réaction, donc en  $1/\sigma$  (Eq. 13 avec masse constante  $M(t_0) = 1$ ), ce qui donne :

$$c_{peak}(t) \propto t^{-\frac{1}{2}} \quad (5.9)$$

Tandis que pour un nombre élevé de Damköhler,  $Da > \pi$ , le pic de concentration est donc initialement contrôlé par la réaction. Lorsque la réaction domine, l'équation dynamique (5.4) peut être approximée comme

$$\frac{\partial c_{peak}(t)}{\partial t} = -c_{peak}(t)^\beta, \quad (5.10)$$

dont la solution est

$$c_{peak}(t) = [c_{peak}(t_0)^{1-\beta} - (1-\beta)(t-t_0)]^{\frac{1}{1-\beta}}, \quad (5.11)$$

d'où

$$c_{peak}(t) \propto t^{\frac{1}{1-\beta}} \quad (5.12)$$

Après un temps long, différents comportements se produisent selon  $\beta$ .

**a. Description de l'évolution du pic pour les temps long selon  $\beta$**

Après des temps longs, le temps caractéristique de diffusion finit toujours par être atteint ( $t = Da$ ), sauf dans le cas de  $\beta < 1$  et d'un  $Da$  élevé parce que la masse atteint zéro avant  $t = Da$ . Dans les autres cas, on finit toujours par atteindre  $t \geq Da$ .

*Cas de  $\beta < 3$*

Dans le cas de  $\beta > 3$ , après des temps longs, la forme du profil et donc la variance, sont contrôlés par la diffusion (Gaussienne) mais l'évolution de la masse totale est contrôlée par la réaction, ce qui conduit à l'Eq. (21) :

$$M(t) \propto t^{-\frac{3-\beta}{2(\beta-1)}},$$

Avec une variance évoluant suivant la diffusion comme

$$\sigma^2(t) \propto \frac{t}{Da}, \quad (5.13)$$

En insérant les Eq. (21) et (5.13) dans l'Eq. (13), on en déduit que  $c_{peak}$  évolue comme

$$c_{peak}(t) \propto t^{\frac{1}{1-\beta}}, \quad (5.14)$$

Ce qui, contre-intuitivement, est le même comportement que la réaction en batch (Voir Eq. 5.11, Figure 43).

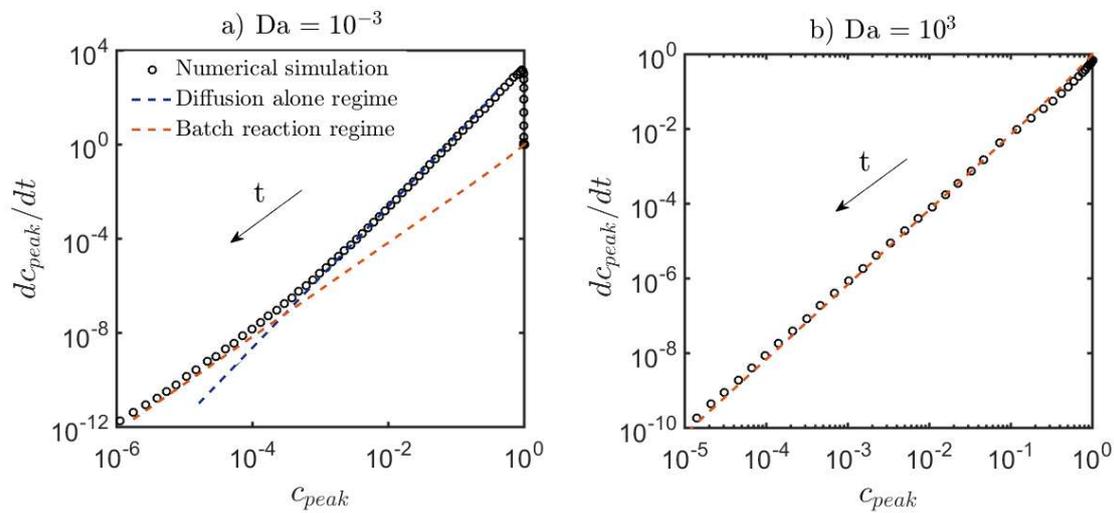


Figure 43 : dérivée de la concentration de pic par rapport au temps en fonction de la concentration de pic pour  $\beta = 2$ , pour (a)  $Da = 10^{-3}$ , et (b)  $Da = 10^3$ . Les lignes en pointillés orange représentent la tendance de la réaction en batch, la ligne en pointillés bleue représente la tendance avec diffusion seule. Dans (a), l'évolution de  $\frac{\partial c_{peak}(t)}{\partial t}$  avec  $c_{peak} = 1$  est liée à la condition initiale rectangulaire et correspond au temps pour que la condition rectangulaire soit redistribué sous forme gaussienne. Notons que le temps va des fortes concentrations vers les faibles concentrations puisqu'on considère la concentration d'un réactif, comme indiqué par la flèche.

Ainsi, en résumé, pour  $\beta < 3$  et un  $Da$  faible, on aura d'abord un comportement de diffusion seule le temps que la réaction commence à faire effet, puis un comportement identique à celui

du batch (Figure 43, a.). Au contraire, pour un  $Da$  élevé, un comportement identique au batch est observé tout le temps. Un phénomène étonnant se produit dans le cas de  $1 < \beta < 3$  avec  $Da$  élevé. En effet, la masse passe en réalité par deux régimes. Elle passe d'abord par un régime pour lequel la diffusion n'a pas eu le temps d'influer significativement sur le profil, puis par un régime pour lequel la variance est contrôlée par la diffusion et la masse par la réaction. Mais au cours de ces deux régimes, le comportement du pic reste identique à celui de la réaction en batch (Figure 43, b.).

### Cas de $\beta > 3$

Dans le cas de  $\beta > 3$ , après des temps longs, la réaction est tellement ralentie sous l'effet de la diffusion que la masse tend vers une asymptote. Cependant, le pulse conserve une forme gaussienne et continue à évoluer sous l'effet de la diffusion. Le profil de concentration suit l'Eq. (13) en remplaçant  $M(t)$  par la valeur asymptotique décrit par l'Eq. (B.5) dans le cas d'un  $Da$  faible, et par l'Eq. (B.20) pour un  $Da$  élevé. Quelque soit  $Da$ , il en résulte un comportement diffusif en  $c_{peak}(t) \propto t^{-\frac{1}{2}}$  (Figure 44).

Ainsi, en résumé, pour un  $Da$  faible et  $\beta > 3$ , le comportement du pic de concentration est diffusif tout le temps (Figure 44, a.). Alors que pour un  $Da$  élevé, le comportement du pic de concentration est d'abord celui du batch, suivi du comportement de la diffusion seule (Figure 44, b.).

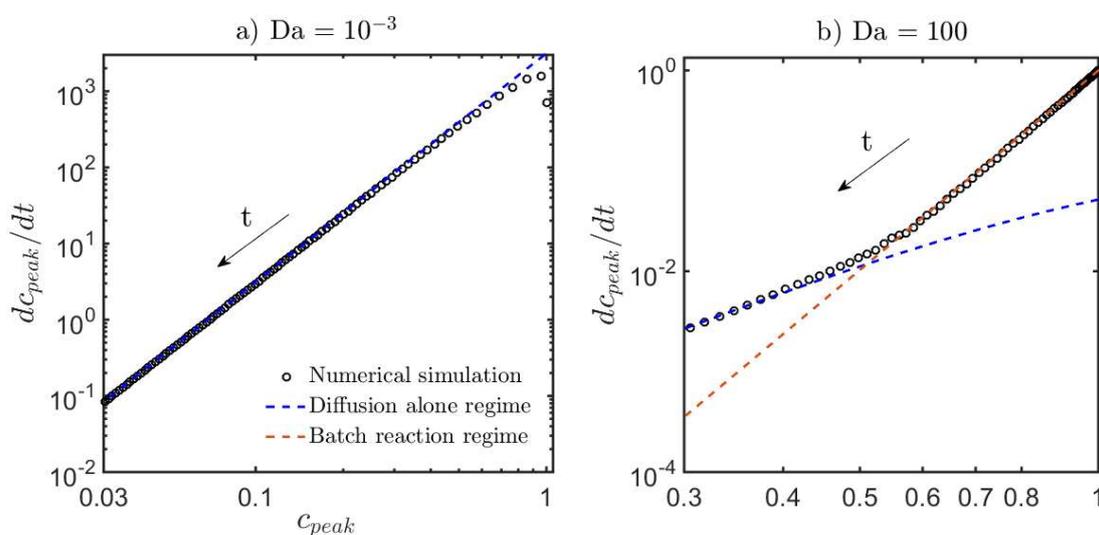


Figure 44 : dérivée de la concentration de pic par rapport au temps en fonction de la concentration de pic pour  $\beta = 6.6$ , pour (a)  $Da = 10^{-3}$ , et (b)  $Da = 10^2$ . Les lignes en pointillés orange représentent la tendance de la réaction en batch, la ligne en pointillés bleue représente la tendance avec diffusion seule. Notons que le temps va des fortes concentrations vers les faibles concentrations puisqu'on considère la concentration d'un réactif, comme indiqué par la flèche.

### b. Simulations CrunchFlow

Nous avons effectué quelques simulations CrunchFlow pour des réactions répertoriées dans la littérature. Ainsi, la dissolution de la pyrite suit la loi cinétique (McKibben and Barnes, 1986, Figure 45, a.)

$$\frac{1}{3.5} \frac{d[O_2]}{dt} = -k[O_2]^{0.5},$$

Et présente donc un  $\beta = 0.5$ .

La deuxième réaction envisagée est la réduction du Fer(II), qui est une réaction homogène, c'est-à-dire entre des réactifs de la même phase (phase fluide ici). Elle présente une loi cinétique (Haberer et al., 2015) :

$$\frac{1}{2} \frac{d[OH^-]}{dt} = -k[O_{2(aq)}][Fe^{2+}][OH^-]^2$$

Qui, si on maintient  $[O_{2(aq)}]$  et  $[Fe^{2+}]$  constants, présente  $\beta = 2$  (Figure 45, b.).

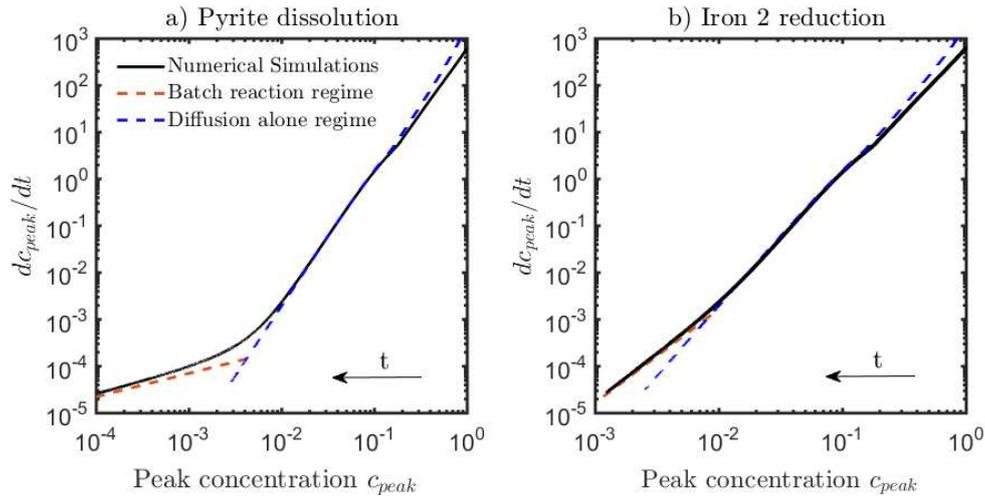


Figure 45 : Simulations CrunchFlow présentant  $\frac{\partial c_{peak}(t)}{\partial t}$  en fonction du pic de concentration normalisé par la concentration injectée à  $t=0$ . (a) Dissolution de la pyrite avec  $\beta = 0.5$ ,  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k = 10^{-13} \text{ mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ,  $[O_2]_0 = 10^{-7} \text{ mol}/\text{L}$ . (b) Réduction du Fer(II) avec  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k = 3.10^{15} \text{ mol}/\text{kg}_w/\text{an}$ ,  $[OH^-]_0 = 10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ . Comme indiqué par la flèche, le temps s'écoule de droite à gauche, c'est-à-dire des fortes concentrations en réactif vers les plus faibles concentrations puisque les réactifs sont consommés au cours du temps.

On choisit les paramètres pour obtenir un faible Damköhler qui permette d'observer les deux régimes (Figure 45). On voit que dans les deux cas, le comportement du pic de concentration suit un régime diffusif pour les fortes concentrations, et passe ensuite à un régime dont le comportement est identique à la réaction en batch (Figure 45). Ainsi, la théorie analytique est bien validée par les simulations numériques y compris pour des réactions réalistes.

Nous avons également conduit une simulation de la dissolution de l'anorthite avec une loi cinétique TST afin d'évaluer la différence de comportement par rapport à la loi puissance présentée dans notre étude (Palandri and Kharaka, 2004) :

$$\frac{1}{8} \frac{d[H^+]}{dt} = -k[H^+]^{1.411} \left(1 - \frac{Q}{K_{eq}}\right)$$

Avec  $K_{eq}$  la constante d'équilibre,  $Q$  le produit des activités ioniques des espèces de la réaction fluide-roche. Le ratio  $Q/K_{eq}$  représente l'écart à l'équilibre de la réaction. Ainsi, loin de l'équilibre,  $Q/K_{eq} \ll 1$  donc on retrouve la loi puissance avec  $\beta = 1.4$  utilisée dans notre étude. En revanche, proche de l'équilibre,  $Q/K_{eq} \approx 1$  donc on s'attend à observer un effet qui diffèrera de nos prédictions à l'approche de l'équilibre.

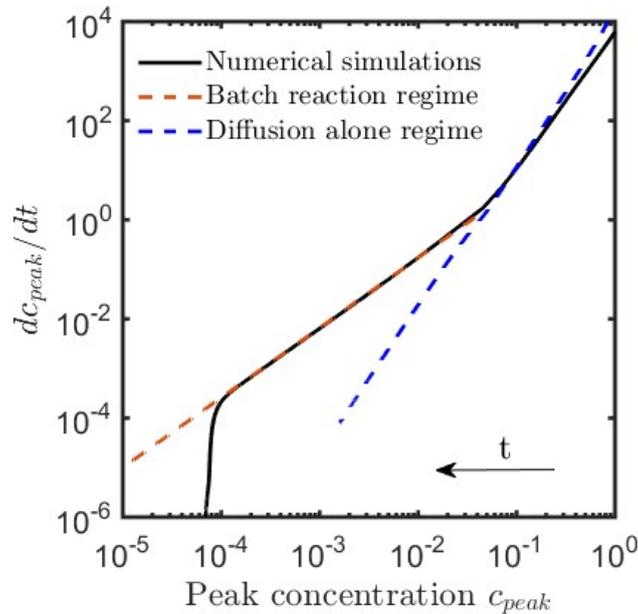


Figure 46: Simulation CrunchFlow de la dissolution de l'anorthite avec  $\beta = 1.4$ ,  $D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k = 10^{-4} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ ,  $[H^+]_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Comme la flèche l'indique, le temps s'écoule des fortes concentrations en réactif vers les faibles concentrations puisque le réactif est consommé au cours de la réaction.

Comme attendu, loin de l'équilibre, le pic de concentration se comporte d'abord comme dans le cas de la diffusion seule jusqu'à ce que la réaction commence à faire effet puis le pic se comporte comme le batch. Vers la concentration normalisée  $10^{-4}$ , la concentration du pic du profil s'écarte du comportement du batch et devient presque constante. Cela correspond au rapprochement de l'équilibre pour lequel la concentration du pic converge vers la concentration à l'équilibre. Ainsi, notre étude s'applique aux réactions TST présentant une dépendance non-linéaire vis-à-vis d'un réactif tant qu'on est loin de l'équilibre. Proche de l'équilibre, les concentrations deviennent constantes, ce qui n'est pas prédit par notre modèle.

## 5.5 Perspectives : vers un modèle plus réaliste

Le modèle analytique développé dans notre étude est une étape essentielle pour intégrer une gamme de réactions biogéochimiques dans de nouvelles théories de mélange lamellaire qui décrivent statistiquement les gradients de concentration (Le Borgne et al., 2017). Etant donné que ce modèle couplé intègre les modèles de deux disciplines, le transport hydrologique et les réactions biogéochimiques, il existe deux grands axes pour poursuivre l'intégration des réactions biogéochimiques dans les théories du mélange. Le premier axe consiste à complexifier le système de transport jusqu'à pouvoir prédire analytiquement la cinétique effective de réactions non-linéaires dans un milieu plus réaliste. Le deuxième axe consiste à complexifier le système d'interactions chimiques. Cela peut se faire d'abord en explorant les cinétiques effectives pour un certain nombre de lois cinétiques non-linéaires différentes de celles déjà testées. Puis un système multi-composant impliquant le couplage de plusieurs réactions chimiques non-linéaires pourrait être intégré. L'objectif reste de pouvoir prédire les cinétiques effectives de réactions en prenant en compte les dynamiques de mélange dans un système réaliste tant sur le plan chimique que sous l'aspect des hétérogénéités de transport du milieu souterrain.

### 5.5.1 Intégration d'un système de transport plus réaliste

Les théories récentes du mélange ont fourni un nouveau cadre pour prédire la distribution complète des concentrations et des gradients de concentration (Le Borgne et al., 2013). Dans ce cadre, les panaches de soluté sont représentés comme des ensembles de structures lamellaires. Les lamelles de soluté sont allongées dans un sens et comprimées dans l'autre. A l'échelle d'une lamelle de soluté, l'effet de l'étirement sur l'augmentation des gradients de concentration et du mélange est quantifié explicitement par un changement de variable qui conduit à une équation unidimensionnelle formellement identique à une équation de diffusion dans la direction perpendiculaire à la lamelle (Villermaux, 2019) comme étudiée dans l'article (section 5.3). La distribution complète de la concentration est ensuite prédite à partir de la distribution des taux d'étirement.

Ainsi, le système représentant le mieux le phénomène d'étirement d'une lamelle à l'échelle de la lamelle est le système diffusif présenté dans notre étude. Cependant, afin de pouvoir l'insérer dans les théories du mélange lamellaire, une description statistique de ce système reste à développer. Ensuite, un système de transport en 2D pouvant représenter adéquatement une lamelle unique soumise à un étirement dans une direction et à une compression dans l'autre serait une injection de fluide dans un milieu présentant un champ de vitesse cisailant. Ce système de transport pourrait donc servir d'étape intermédiaire avant de passer à un milieu 2D présentant un champ de vitesse hétérogène, source des structures lamellaires comme décrit dans les nouvelles théories du mélange. Une dernière étape pourrait être de passer en 3D pour vérifier l'application des résultats trouvés en 2D aux systèmes 3D.

La description statistique du gradient de concentration décrit dans notre étude sous la forme de la fonction de densité de probabilité (PDF pour Probability Density Function) peut être obtenue directement à partir de la description de la masse et de la variance. En effet, dans le cas d'une fonction monotone, on peut écrire

$$p(c)dc = p(x)dx \quad (5.15)$$

Où  $p$  est la probabilité. Notons que la probabilité d'obtenir un  $x$  donné est une constante donc  $p(x) = p_x$ , tel que  $\int_{-\infty}^{+\infty} p(c) dc = 1$ . Le profil de concentration diffusif de notre système n'est pas décrit par une fonction monotone, puisqu'on a deux positions correspondant à une concentration donnée. Cependant, le profil est symétrique, ce qui permet d'appliquer l'Eq. (5.15) à chaque côté de la gaussienne.

Donc on peut écrire

$$p(c) = \frac{p_x}{dc/dx}. \quad (5.16)$$

Nous supposons que le profil de concentration est gaussien. Donc en dérivant  $c(x, t)$  à partir de l'Eq. (13) de l'article (section 5.3) avec les paramètres adimensionnels, on obtient

$$\frac{dc(x, t)}{dx} = -\frac{x}{\sigma(t)^2} c_{peak}(t) e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2(t)}}, \quad (5.17)$$

D'où

$$p(c) = -\frac{p_x}{\frac{x}{\sigma^2} c} \quad (5.18)$$

On élimine la variable  $x$  en écrivant  $x$  en fonction de  $c_{peak}$ ,  $\sigma$  et  $c$  comme

$$x(t) = \sigma(t) \sqrt{2 \log \left( \frac{c_{peak}(t)}{c(x, t)} \right)}. \quad (5.19)$$

Ainsi, la PDF est

$$p(c) = -\frac{p_x}{\frac{c}{\sigma} c \sqrt{2 \log \left( \frac{c_{peak}}{c} \right)}} \quad (5.20)$$

Or, d'après notre hypothèse d'un profil de concentration Gaussien, la concentration au pic est décrite par

$$c_{peak}(t) = \frac{M(t)}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} \quad (5.21)$$

Or, nous avons décrit dans l'article (section 5.3) la masse  $M(t)$ , et la variance  $\sigma^2(t)$  pour chaque régime. Donc la théorie pour décrire la fonction de probabilité de densité correspondant au système de l'article (section 5.3) peut facilement être extraite pour chaque cas en fonction de  $Da$  et de  $\beta$ . Il reste à réaliser les simulations numériques pour vérifier que ce modèle décrit avec un degré de précision d'un ordre de grandeur la statistique d'évolution de la concentration du gradient chimique avec la cinétique de réaction en  $R = kc^\beta$ . Nous pourrions ainsi décrire de manière complète l'effet de l'étirement perpendiculaire à la lamelle sur cette réaction chimique à l'échelle de la lamelle.

Afin de passer à un système plus proche du système source de mélange lamellaire, l'étape suivante est d'étudier un système équivalent à une lamelle unique. Le système qui s'en approche le plus est le déplacement d'un fluide dans un champ de vitesse cisailant linéaire (Figure 47). Pour ce système, nous disposons de l'évolution de la concentration pour un système conservatif (i.e. sans réaction). Donc nous pourrions suivre une approche similaire à celle de notre étude pour en déduire une cinétique effective, puis la description statistique qui en découle. Dans ces systèmes 2D, la diffusion et l'advection agissent sur le transport, de telle sorte que le système n'est plus décrit uniquement par les temps caractéristiques de la diffusion,  $\tau_D$  et de la réaction  $\tau_R$ , mais aussi par celui de l'advection  $\tau_A$ , défini comme

$$\tau_A = \frac{\omega_0}{u} \quad (5.22)$$

Avec  $\omega_0$  l'épaisseur initiale du pulse, et  $u$  la vitesse du fluide. Ainsi, un nombre de Péclet peut être défini comme  $Pe = \tau_D/\tau_A$ , et on peut définir deux nombres de Damköhler, un par rapport à la diffusion, et un par rapport à l'advection,  $Da_A$ , défini comme

$$164 \quad (5.23)$$

$$Da_A = \frac{\tau_A}{\tau_R} = \frac{\omega_0}{u} k c_0^{\beta-1},$$

On utilise  $Da_A$  pour décrire le système car on s'attend à observer un effet de l'advection sur la cinétique effective de réaction. Dans le cas d'un champ de vitesse en cisaillement, l'advection a pour effet d'accélérer la diffusion. Donc on s'attend à avoir des tendances plus marquées que celles observées avec la diffusion simple de notre étude. Autrement dit, on s'attend à ce que pour  $\beta < 1$ , la cinétique effective de la réaction soit accélérée par rapport au cas avec seulement de la diffusion, et pour  $\beta > 1$ , on s'attend à observer une cinétique effective d'avantage ralentie que dans le cas du pulse qui diffuse sans advection.

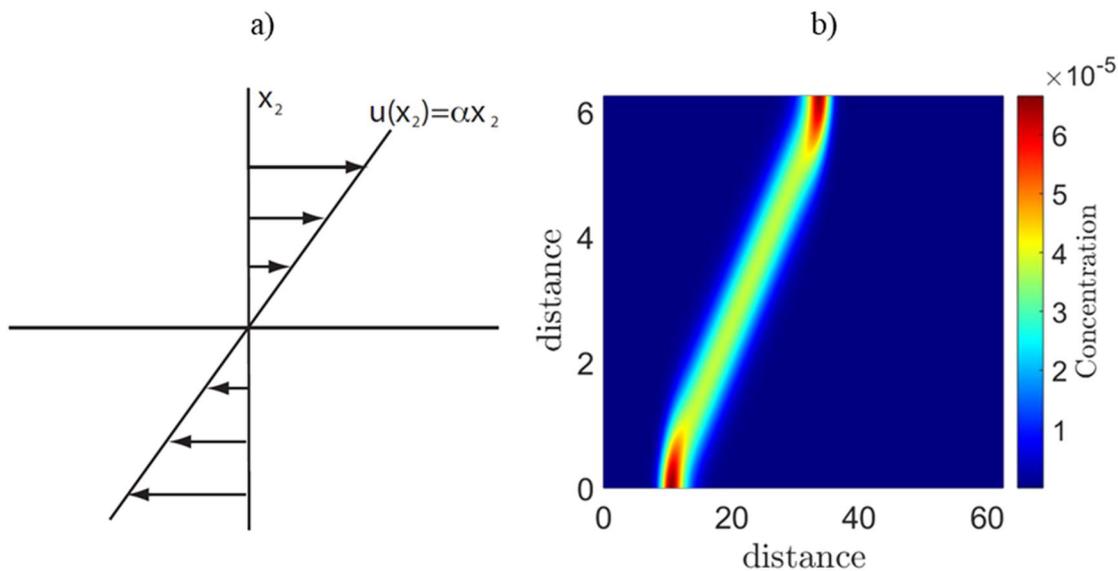


Figure 47: Champ de vitesse cisailant. (a) représentation schématique, (b) simulation CrunchFlow en l'absence de réaction avec une vitesse maximale de 1.32 m/an, et minimale de 0.3 m/a, nombre de Peclet maximum de 9.

La troisième étape pour reproduire en 2D un système générant les structures lamellaires décrites par les nouvelles théories du mélange est d'étudier l'effet d'un champ de vitesse hétérogène sur cette réaction non-linéaire. Les PDF analytiques de ce type de système ont été développées dans le cas conservatif (Le Borgne et al., 2015) et peuvent servir de base pour développer une théorie analytique des cinétiques effectives de réaction dans le cas réactif.

Des simulations CrunchFlow ont été effectuées dans un champ de vitesse hétérogène (Figure 48). Après avoir vérifié la conservation de la masse dans le cas conservatif, les simulations ont été réalisées pour un cas réactif avec  $\beta = 2$  (Figure 48). Un milieu homogène est comparé avec un milieu présentant un champ de conductivités hétérogène 2D, où la conductivité  $K(x)$  est représentée comme un champ aléatoire de distribution log-normale. La longueur de corrélation  $\lambda$  est choisie égale à dix fois la longueur caractéristique du domaine, donc dix fois supérieur à la discrétisation de la grille  $dx$ . On fait varier la variance  $\sigma^2$  entre 0 (cas homogène) et 4, ainsi que le Damköhler advectif entre 1 et  $10^4$  (Figure 48).

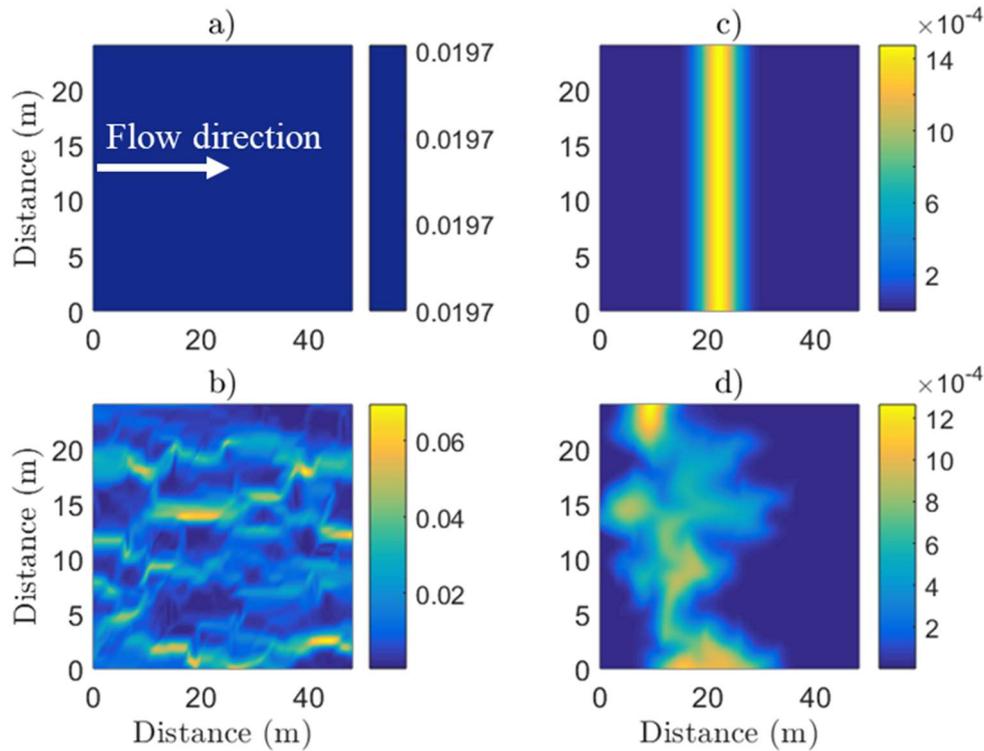


Figure 48: Simulations CrunchFlow pour un Peclet maximum de  $Pe = 100$ ,  $\lambda = 1.6$ ,  $\beta = 2$ ,  $Da = 40$ . (a) champ de vitesse homogène (m/yr),  $\sigma^2 = 0$ , (b) champ de vitesse hétérogène,  $\sigma^2 = 4$ , (c) et (d) profil de concentration à  $t=1000$  ans correspondant respectivement aux champs de vitesse (a) et (b).

Les résultats préliminaires montrent que pour chaque  $Da_A$ , toutes les courbes de variance différentes sont superposées, y compris la variance  $\sigma^2 = 0$  du cas homogène (Figure 49). Donc la cinétique effective ne semble pas dépendre de la variance. En revanche, on observe des comportements différents en fonction du Damköhler, identiques à ceux dans le cas de la diffusion seule (Figure 49). Il est possible que ces résultats soient liés à une diffusion trop importante comparée à la vitesse d'advection de telle sorte qu'on n'observe que l'effet de la diffusion. Mais le  $Pe$  est élevé, donc cela paraît peu probable. On voit que les taux effectifs de réaction en fonction de la masse présentent des paliers ce qui est un artefact numérique. Donc il est possible que ces résultats soient liés à des erreurs numériques. Même si ces résultats préliminaires ne sont pas conclusifs et qu'il reste beaucoup à approfondir, ils montrent que grâce au développement d'un cadre théorique pour le cas des impulsions diffusives, nous sommes bien placés pour commencer à étudier et comprendre des cas plus réalistes.

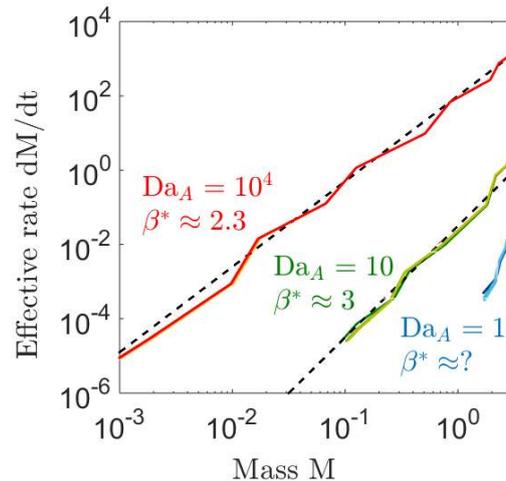


Figure 49 : Cinétiques effectives dans un champ de vitesse hétérogène,  $\beta = 2$ , pour  $\sigma^2$  variant entre 0 et 4, et  $Da_A = 1$  (bleus),  $Da_A = 10$  (verts),  $Da_A = 10^4$  (rouges). Les lois puissances estimées pour les courbes qui s’y prêtent sont indiquées comme  $\beta^*$ .

### 5.5.2 Des approches informatiques pour aller plus vite ?

Le deuxième axe pour continuer à intégrer un système réactif dans les théories récentes de mélange lamellaire consiste à complexifier le système d’interactions chimiques. Un système réactif réaliste est constitué d’un système multi-composant générant un couplage de plusieurs réactions interagissant entre elles pour former de nouvelles espèces. La première étape pour se rapprocher d’un système multi-composant est d’explorer les cinétiques effectives pour différentes lois cinétiques non-linéaires différentes de celle déjà testée, afin d’ensuite intégrer leur interaction dans un système multi-composant.

Chacune des étapes pour se rapprocher d’un système plus réaliste est coûteux en temps. Une manière d’accélérer le processus pourrait être d’exploiter les études qui ont déjà été conduites, par exemple les réactions bimoléculaires limitées par le mélange, la loi puissance, la loi monod pour un pulse (Anna et al., 2014; Rolle and Le Borgne, 2019; Hubert et al., 2020), pour guider des approches informatiques qui permettraient d’automatiser l’inférence des modèles analytiques. Différentes approches informatiques sont possibles, en commençant par des approches combinatoires typiquement à exécuter sur un ordinateur de haute performances de calcul (HPC), pour explorer systématiquement l’impact des paramètres de transport et de la loi cinétique de réaction sur les cinétiques effectives. Il serait envisageable d’élaborer automatiquement un modèle analytique dépendant des différents paramètres (donc à base physique) qui rende compte du couplage transport-réactions. Une des difficultés majeures dans ce type d’approche est le développement de critères de performance pour définir dans quelle mesure le modèle proposé automatiquement est une approximation suffisamment proche du système que l’on cherche à représenter.

## 5.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que l’évolution temporelle d’un gradient de concentration dynamique pouvait, en lui-même, affecter significativement la cinétique des réactions chimiques. En particulier, nous avons montré que la dilution, sans qu’il y ait de limitation dans la rencontre des réactifs, affecte la cinétique de réaction jusqu’à plusieurs ordres de grandeur

selon l'ordre de la réaction. Une conséquence importante de nos résultats est l'émergence de nouvelles lois cinétiques effectives caractérisées par des ordres de réaction qui peuvent être très différents de ceux de la cinétique locale. Le couplage des gradients de concentration dynamiques et des réactions non linéaires conduit donc à une cinétique efficace qui peut être beaucoup plus non linéaire que la cinétique batch.

Pour isoler l'effet de la dilution sur les cinétiques de réaction et dériver des solutions analytiques approchées de la cinétique effective, nous avons considéré ici le cas idéal d'un pulse se diluant et réagissant avec une loi cinétique en loi puissance. Dans l'environnement, il existe généralement des interactions complexes entre différentes réactions chimiques impliquant de nombreux éléments. Cependant, étant donné que l'effet que nous avons découvert conduit à des différences de plusieurs ordres de grandeur entre les taux de réaction effectifs et locaux, il joue probablement un rôle majeur. Ce rôle est jusqu'à présent méconnu, dans les systèmes multi-composants. D'autre part, dans la zone critique, on s'attend à rencontrer des profils de concentration en cours de dilution plus complexes qu'un seul pulse du fait de la libération intermittente de réactifs ou d'hétérogénéités physiques. Mais étant donné que dans tous les cas, la dilution tend à redistribuer la masse vers des concentrations plus faibles, nos résultats généraux devraient s'appliquer qualitativement quel que soit le profil de concentration.

Ces résultats peuvent donc être utiles pour aider à l'interprétation de résultats d'expériences en laboratoire pour lesquels des gradients de concentrations peuvent se développer quand le milieu est difficile à mélanger. Ils peuvent aussi guider la prise en compte des gradients non résolus par la discrétisation en modélisation. Un troisième axe est qu'ils peuvent aider à comprendre l'effet des gradients de concentration sur le terrain. Enfin, il s'agit d'une étape essentielle pour intégrer la réactivité chimique dans les théories du mélange lamellaire.

En perspective, ce travail pourrait être étendu à des études statistiques de distribution de concentration avec des fonctions de densité de probabilité. Cela permettrait de mieux comprendre non seulement comment la concentration moyenne et la masse évoluent, mais également comment la forme du pulse évolue. Un autre travail qui reste à accomplir consisterait à explorer les solutions analytiques pour différentes réactions et différents systèmes de transport (ex : champ de vitesse cisailant ou hétérogène, réaction TST avec équilibre). Cela permettrait d'approfondir en détail comment les hétérogénéités spatiales et temporelles de gradients de concentration affectent les cinétiques effectives des réactions chimiques. Mais chaque système requiert un temps d'étude et réclame une expertise humaine avec de bonnes compétences en mathématiques pour modéliser les phénomènes et élaborer le modèle mathématique résultant. Une manière d'accélérer le processus est d'exploiter les études qui ont déjà été conduites, par exemple la loi puissance et la loi monod pour un pulse, pour guider des approches informatiques qui permettraient d'automatiser l'inférence des modèles analytiques. Enfin, une perspective importante, qui sera détaillée davantage dans le chapitre discussion/perspective du manuscrit, est la vérification de ces découvertes par des expériences en laboratoire et sur le terrain.

# Chapitre 6 : Conclusions générales

---

## 6.1 Discussion

Nos résultats montrent que les processus hydrologiques influencent la réactivité chimique tant sur le plan spatial que par leur dynamique temporelle. A travers ces deux axes d'études, nous montrons en particulier que les facteurs hydrologiques influençant la réactivité sont d'une part les composantes horizontales et verticales des écoulements souterrains et d'autre part les processus dynamiques de dilution (Figure 7). La composante verticale des écoulements est importante lors de la descente des chemins d'écoulement. C'est ce qui permet aux chemins d'écoulement de passer par le front d'altération. La composante verticale est également importante lors de la remontée car cela permet la contribution des flux de soluté des chemins d'écoulement profonds en rivière. Ces découvertes résultent en un contrôle hydrogéologique de la variabilité spatiale des zones actives d'altération et du flux d'export en rivière. Les processus de dilution modifient les concentrations chimiques dans le temps et l'espace, et ainsi impactent non seulement la magnitude des coefficients des cinétiques effectives de réaction mais aussi la nature de la non-linéarité des réactions.

Ainsi, nous avons montré que les processus hydrologiques peuvent être à l'origine de gradients chimiques spatialement dans les rivières. En effet, les chemins d'écoulement hydrogéologiques profonds influencent la variabilité spatiale des zones actives d'altération dans les bassins versants. Ceci est en contraste avec les études précédentes qui se sont limitées à étudier l'effet des écoulements verticaux ou latéraux (Harman and Cosans, 2019; Harman and Kim, 2019) peu profonds, et perpendiculaires à la rivière. Nous avons modélisé un front d'altération simplifié peu épais afin de formaliser et quantifier comment, couplé aux flux hydrogéologiques il conduisait à un contraste chimique en rivière. L'existence de zones actives d'altération et de zones peu ou pas actives avait déjà été déduite lors d'une étude visant à déduire l'épaisseur de la zone altérée dans des bassins versants (West, 2012). Cette étude comprenait des cratons stables continentaux et des petits bassins versants reposant sur un socle granitique et des roches méta-pélictiques. La profondeur du front d'altération avait été déduite par une analyse inverse des flux de soluté à l'exutoire des bassins versants et via une normalisation par la surface hydrologique (ou topographique). Certaines profondeurs obtenues étaient inférieures à la profondeur du régolithe, ce qui avait conduit les auteurs à l'hypothèse de l'existence de zones actives d'altération (West, 2012). L'hypothèse courante d'écoulements d'eau peu profonds a permis de montrer qu'il existe une variabilité verticale de l'altération chimique liée aux hétérogénéités des paramètres hydrogéologiques (Ameli et al., 2017; Marina I Lebedeva and Brantley, 2020). Cependant, elle ne permet pas de prendre en compte les variations de l'amont vers l'aval du bassin versant. Nous sommes à notre connaissance les premiers à apporter une explication spatiale en plan à ce phénomène. L'explication repose sur la concordance d'écoulements profonds avec la présence d'un front d'altération en profondeur. Nous avons démontré que les apports longitudinaux profonds peuvent être significatifs, ce qui est en accord avec de nombreuses études de terrain qui ont montré un apport significatif en soluté des écoulements profonds passant dans la roche comparé à l'apport en soluté provenant du sol (West, 2012; Rumsey et al., 2017; Schopka and Derry, 2012; Rad et al., 2007; Calmels et al.,

2011). Ainsi, nous montrons formellement l'existence de zones actives d'altération dans les bassins versants, et nous montrons qu'elles sont liées aux écoulements profonds longitudinaux.

La deuxième partie de cette étude met l'accent sur le fait que les gradients géochimiques générés par la variabilité spatiale des processus hydrogéologiques évoluent dans l'espace et le temps par processus de transport et par réactions chimiques. Elle montre que les processus hydrologiques influencent les cinétiques des réactions chimiques à travers l'évolution temporelle dynamique des gradients chimiques par dilution lors d'évènements intermittents. Les cinétiques effectives découvertes dépendent de la non-linéarité de la réaction en particulier de l'ordre de la réaction. Elles dépendent également de l'importance relative de la réaction par rapport à la dilution quantifiée par le nombre de Damköhler. Une conclusion centrale est que la dynamique spatio-temporelle du gradient chimique par dilution change non seulement les coefficients de la cinétique, mais aussi sa non-linéarité. Donc elle modifie l'ordre apparent de la réaction comparé à la cinétique en milieu bien mélangé. Même si nous décrivons analytiquement ce phénomène pour des systèmes de réaction et de transport simplifiés, on montre que ça s'applique aussi dans le cas de profils de concentrations plus complexes. D'autre part, on s'attend à ce que cela affecte aussi des ensembles de réactions complexes si les réactions limitantes sont non-linéaires.

## 6.2 Implications

### 6.2.1 Aspect spatial

#### 1) Front d'altération

L'influence spatiale des processus hydrologiques sur les gradients et les réactions chimiques remet en question l'approche classique basée sur les temps de résidence (Ameli et al., 2017; Maher and Chamberlain, 2014). En effet, les processus d'altération chimique génèrent une zone altérée qu'il est nécessaire de prendre en considération dans l'évaluation des temps d'exposition. Plus précisément, il peut exister une différence significative entre les temps de résidence et les temps d'exposition au minéral des chemins d'écoulement. Ainsi, notre étude montre que l'hypothèse d'un contraste de temps de résidence ne suffit pas à expliquer le gradient chimique observé entre l'amont et l'aval du knickpoint dans la rivière de la ravine Quiock. Il est nécessaire d'introduire une surface en dessous de laquelle les réactions ont lieu et au-dessus de laquelle, elles n'ont pas lieu, en accord avec les observations de terrain et la littérature concernant ce site. Cette observation est cohérente avec une étude sur les nitrates dans six bassins versants de France et des Etats-Unis, qui montre que la réaction ne débute qu'à partir d'un certain temps, inférieur au temps de résidence, et que les temps de résidence avec une réaction qui débute dès que la particule pénètre dans l'aquifère ne permettraient pas de reproduire les résultats (Kolbe et al., 2019). Cela implique que le temps de résidence n'est pas nécessairement la variable pertinente puisque ce qui influence les réactions est la fraction des chemins d'écoulement qui entre en contact avec le front d'altération. Ne pas prendre en compte ce phénomène peut être source d'une surestimation des estimations d'avancement du front, et des flux d'export en rivière.

De plus, le front d'altération génère une localisation des zones d'altération actives. Si les flux d'érosion chimiques étaient normalisés par l'aire des zones d'altération actives, ils seraient localement multipliés par 6 à 7 dans le cas du bassin versant de la ravine Quiock. De nombreuses études ont souligné l'importance des taux d'altération dans les îles volcaniques (Gaillardet et al., 1999; Dessert et al., 2003; Gaillardet et al., 2011). Nos résultats suggèrent qu'il peut être encore plus élevé localement. Le risque d'une normalisation par le bassin versant total est de sous-estimer le flux d'érosion chimique de la zone d'altération active et de surestimer le flux des zones moins actives, ce qui entraînerait des estimations incorrectes du taux d'altération. L'avancée du front d'altération est également souvent estimée à partir des flux d'altération chimique (Gaillardet et al., 2011). Une implication majeure est donc que l'avancement du front d'altération est surestimé dans les zones moins actives et sous-estimé dans les zones d'altération active. Cela pourrait entraîner une estimation erronée de la géométrie du front d'altération.

## 2) Approfondissement du front d'altération

Le couplage des chemins d'écoulement profonds, de la présence d'une zone altérée et de zones actives d'altération localisées spatialement donne une piste d'explication à la profondeur du front d'altération lorsqu'il passe sous le niveau de la rivière. En effet, il est communément admis que la profondeur du substratum rocheux est contrôlée par l'équilibre entre le taux d'érosion et le taux d'altération (Riebe et al., 2004; West et al., 2005; West, 2012; Rempe and Dietrich, 2014). Le rôle des écoulements d'eaux souterraines dans les processus d'altération géochimique a été exploré dans ce contexte à travers des modèles de versant 2D dans lesquels l'hypothèse d'écoulements peu profonds est appliquée (Brantley et al., 2017; Anderson et al., 2019; Harman and Cosans, 2019; Marina I Lebedeva and Brantley, 2020). Cependant, la couche imperméable peu profonde imposée dans ces modèles restreint les chemins d'écoulement hydrogéologiques. Par conséquent, l'altération sous l'élévation du cours d'eau comme observé dans le bassin versant de la ravine Quiock est empêché. Pourtant notre étude ainsi que certaines études géophysiques montrent une zone altérée sous la rivière (Holbrook et al., 2014; Flinchum et al., 2018). Les chemins d'écoulement profonds décrits dans cette étude permettent l'altération de la roche sous le niveau du cours d'eau. Ils pourraient ainsi expliquer l'altération sous l'élévation du lit de la rivière. Ils constituent donc un mécanisme complémentaire aux chemins d'écoulement peu profonds. Néanmoins, même des chemins d'écoulement profonds n'expliquent pas un front d'altération profond localisé géographiquement en dessous du lit de la rivière. En effet, le lit de la rivière constitue la zone de résurgence des chemins d'écoulement et la zone d'export des produits d'altération. Or l'approfondissement du front se produit dans les zones actives d'altération qui sont localisées là où les chemins touchent le front, en amont de la rivière. Un élément de réponse à ce phénomène pourrait résider dans le fait que l'altération active soit localisée dans l'espace. Couplée à d'autres processus, sa localisation pourrait varier dans le temps et pourrait expliquer l'altération sous le lit de la rivière. En effet, un couplage existe entre l'altération chimique et l'érosion physique de sorte que l'une favorise l'autre (Rempe and Dietrich, 2014). Ainsi, là où l'altération chimique est active, l'érosion physique devrait être plus efficace et pourrait y faire baisser l'altitude de sorte que l'altération pourrait y diminuer progressivement. Ainsi, la zone active d'altération peut se déplacer dans le temps au fur et à mesure de l'évolution du paysage. Une étude plus approfondie du couplage entre l'érosion

physique, l'altération chimique et les voies d'écoulement profondes serait nécessaire pour expliquer la profondeur du front d'altération sous le niveau du cours d'eau, y compris sous le lit de la rivière.

### 6.2.2 Aspect temporel

L'influence temporelle des processus hydrologiques sur les gradients et les réactions chimiques remet également en question l'approche basée sur les temps de résidence. Les approches de temps de résidence négligent les processus de dilution. Or nous avons montré qu'ils peuvent modifier les cinétiques de réaction sur des ordres de grandeur. Pour les ordres de réaction effectifs inférieurs à 1, les réactifs peuvent être consommés environ dix fois plus vite dans un système avec un pulse de réactif que dans un système bien mélangé. Pour un ordre de réaction entre 1 et 3, le temps de persistance d'un réactif augmente fortement avec l'ordre de réaction en batch jusqu'à atteindre plusieurs ordres de grandeur. Ce phénomène est lié à l'émergence d'ordres de réaction effectifs qui sont nettement supérieurs à ceux de la réaction en batch. Bien sûr, notre système d'étude est simplifié. Néanmoins, même pour un ensemble de réactions, le fait que certaines réactions soient non-linéaires et donc influencées par la dilution devrait avoir un impact. Et puisque cet impact atteint plusieurs ordres de grandeur de différence dans le cas simplifié, il est probable qu'il soit non-négligeable y compris dans le cas d'un ensemble de réactions. L'implication principale de ce résultat est que dès lors que les champs de concentrations sont hétérogènes, l'approche couramment utilisée consistant à coupler le temps de résidence à la cinétique en batch peut sous-estimer ou surestimer le temps de persistance des réactifs par des ordres de grandeur.

En effet, ce phénomène de dilution influence toutes les réactions non-linéaires et s'applique donc à une large gamme de réactions. Ainsi, la dissolution des minéraux silicatés qui sont généralement lentes et présentent généralement plusieurs étapes et dont on tire un ordre de réaction en batch effectif entre 0.1 et 2 (Palandri and Kharaka, 2004) seront accélérées par ce phénomène. Les réactions rédox étant rapides correspondent plutôt à un grand  $Da$ , et présentent des ordres de réaction supérieur à 1, donc seront ralenties par ce phénomène (Bethke, 2007; Blears, 2017). Les réactions d'adsorption sont parfois modélisées par des cinétiques d'ordre un, mais également de pseudo-ordre deux (Rudzinski and Plazinski, 2006; Robati, 2013; Largette and Pasquier, 2016; Moussout et al., 2018). Donc elles sont également susceptibles d'être ralenties par les processus de dilution. Cet effet s'applique également aux réactions non-linéaires qui ne peuvent pas être représentées par un ordre de réaction. Par exemple, pour une loi cinétique de type Michaelis-Menten, généralement utilisée pour représenter l'activité biologique, il a été montré que la cinétique est accélérée par les processus de dilution. En effet, cette réaction est plus efficace pour des concentrations plus faibles (pour lesquelles la vitesse augmente) que pour des concentrations élevées (pour lesquelles la vitesse devient constante) (Hubert et al., 2020). Dans un système réaliste, multi-composant complexe, cet effet agit avec d'autres mécanismes connus, tels que les hétérogénéités géochimiques et physiques, ainsi que le couplage de multiples réactions (De Simoni et al., 2005; Steefel and Maher, 2009; Tartakovsky et al., 2009). Bien que d'autres processus contribuent également à la cinétique effective, nous soutenons que les nouveaux phénomènes décrits dans notre étude ont

probablement une contribution majeure car ils peuvent modifier les vitesses de réaction sur des ordres de grandeur.

Une implication de nos résultats est que pour un temps d'exposition au minéral donné, l'efficacité de la réaction peut être beaucoup plus rapide (pour des ordres inférieurs à un) ou beaucoup plus lente (pour des ordres supérieurs à un) qu'anticipé à partir de la cinétique en batch. Donc certains solutés réactifs peuvent être trouvés plus ou moins profondément que ce que prédisent les théories des temps d'exposition qui ne prennent pas en compte ce phénomène. Nos résultats peuvent aider à définir une cinétique effective qui quantifie l'impact des gradients chimiques générés dans les systèmes naturels par divers processus, allant des événements intermittents à l'hétérogénéité physique. Nos résultats peuvent aussi aider à définir une cinétique effective dans le cas où des gradients chimiques sont de taille inférieure à la discrétisation spatiale dans les modèles numériques. Ils peuvent aussi aider à l'interprétation des cinétiques biogéochimiques mesurées dans des systèmes expérimentaux mal mélangés, c'est-à-dire où persistent des gradients chimiques (Jun et al., 2013; Beckingham et al., 2016; Heyman et al., 2020).

## 6.3 Perspectives

### 6.3.1 Ce travail de thèse ouvre des perspectives pour lier les approches de terrain et de modélisation.

Ce travail s'inscrit dans la dynamique pluridisciplinaire actuelle en vue de comprendre la zone critique dans le contexte des changements environnementaux qui s'accélèrent (Brantley and Lebedeva, 2011a; Scheidt et al., 2018). Les approches de terrain et de modélisation sont complémentaires. Pourtant, elles sont souvent explorées séparément puisqu'elles demandent des compétences différentes (Steeffel and Maher, 2009). L'étude de la zone critique se fait beaucoup à travers ces deux approches séparément, ce qui a permis déjà de grandes avancées. Ainsi, en modélisation le comportement lors du couplage de deux processus connus a pu être établi, comme par exemple l'évolution des chemins d'écoulement dans un bassin versant avec la dissolution minérale qui modifie la conductivité hydraulique dans un versant (Marina I Lebedeva and Brantley, 2020). Sur le terrain, par exemple, un lien est établi entre le degré de dissection de la topographie et la contribution de la nappe phréatique profonde en rivière (Schopka and Derry, 2012). Pourtant, lier ces deux approches pourrait être un formidable tremplin pour améliorer la compréhension de la zone critique. Ce travail de thèse ouvre donc des perspectives pour lier les approches de terrain et de modélisation.

Premièrement, ce travail ouvre des perspectives du modèle vers les expériences en laboratoire. Nous avons montré de manière théorique que même le plus élémentaire des phénomènes de transport à savoir la dilution peut influencer significativement les réactions chimiques selon la non-linéarité des réactions. Une perspective naturelle de ma thèse est de vérifier cette découverte, actuellement entièrement théorique, en laboratoire ou sur le terrain. Une expérience en laboratoire qui pourrait être envisagée serait de trouver une réaction d'ordre partiel 2 envers l'un des réactifs, par exemple de type  $A + B \rightarrow C$  dont la loi cinétique s'écrit  $R = k[A][B]$ . Il s'agirait d'y injecter simultanément un fluide de concentration donnée de A et concentration nulle de B, et un fluide de concentration nulle de A et de concentration de B identique à celle

de A du premier fluide injecté, dans un milieu fluide non réactif. Cela permettrait d'obtenir une loi cinétique  $R = k[A]^2$  (Figure 50). Il est important de choisir le coefficient diffusif du milieu ambiant de telle sorte que les deux fluides aient le temps de se mélanger avant que les réactifs n'aient le temps de réagir. Il s'agirait donc d'une situation de  $Da < 1$ . Cela devrait permettre d'observer la cinétique effective présentée dans l'Eq. (23) de l'article (section 5.3).

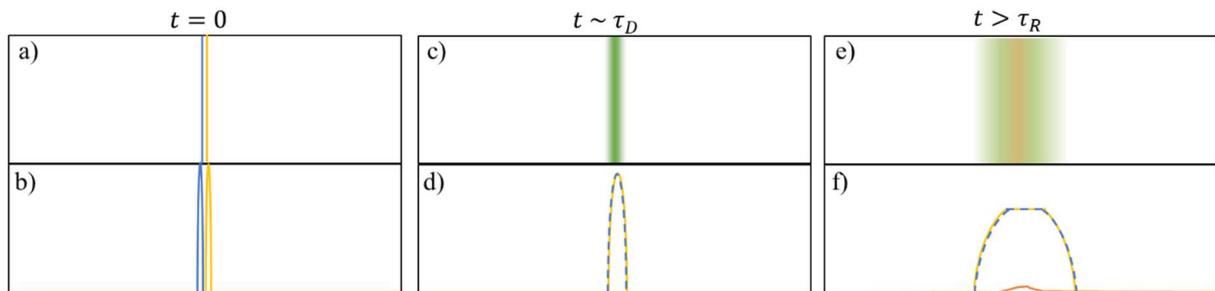


Figure 50 : Schéma d'une expérience en laboratoire pour vérifier l'effet de la dilution pour une réaction de type  $A + B \rightarrow C$ . a et b) à  $t = 0$ , une concentration de A et de B identiques sont injectées côte-à-côte de telle sorte à se mélanger rapidement par diffusion (c et d) avant que la réaction n'ait eu le temps d'affecter les concentrations. Donc on se situe dans une situation avec un  $Da$  faible. e et f) la réaction a lieu quand le temps caractéristique de réaction est atteint et est favorisée au centre car c'est une réaction d'ordre 2 qui est plus efficace pour les concentrations les plus élevées. En haut, ce sont des schémas de la cellule d'injection, et en bas les profils de concentration. En bleu le réactif A, en jaune le réactif B, en vert le mélange sans réaction, et en orange le produit de la réaction C.

Deuxièmement, le travail de thèse ouvre des perspectives du modèle vers une étude de terrain. Nous avons induit du modèle numérique 3D des écoulements hydrogéologiques que la rupture topographique augmentait les effets des écoulements longitudinaux en rivière. Ces résultats sont cohérents avec les résultats préliminaires de mesures le long d'autres rivières de Basse-Terre. En effet, ces derniers suggèrent une corrélation entre la présence d'un knickpoint et l'augmentation de la contribution géogénique en aval du knickpoint. Cela est cohérent avec l'étude de Schopka et Derry (2012) qui compare des rivières avec et sans knickpoint et observe l'existence d'un contraste chimique avec une contribution en éléments géogéniques accrue en aval des knickpoints. Cependant, leur étude ne relie pas cet effet à la présence de knickpoint, ni à des écoulements longitudinaux. Ce serait intéressant de tester notre hypothèse de l'apport géogénique accru par des écoulements profonds et longitudinaux par une étude de terrain dans des bassins versants qui les favorisent (sols épais, rupture topographique), et des bassins versants qui ne les favorisent pas d'après notre théorie. Il serait donc intéressant de faire une analyse de sensibilité de terrain. Un moyen serait d'échantillonner des rivières présentant des caractéristiques variables en terme de présence ou d'absence de knickpoint. Les caractéristiques seraient la taille du bassin versant, la pente, et l'épaisseur de sol. Cela permettrait d'estimer les paramètres qui jouent sur les contributions par les flux longitudinaux à la rivière pour des caractéristiques climatiques, de végétation et de géologie comparables.

Troisièmement, une perspective nécessitant un couplage étroit de modélisation numérique et d'échantillonnage est ouverte. Nous avons déjà commencé à coupler des données de terrain géochimiques et géophysiques à la modélisation hydrogéologique. La profondeur du front d'altération qui peut être variable spatialement est un paramètre encore difficile à évaluer sur le terrain (Hewawasam et al., 2013). Bien sûr, la géophysique demeure a priori la méthode la plus indiquée pour la déterminer. Cependant, la profondeur du front d'altération pourrait peut-

être en partie inférée à partir de mesures de géochimie et d'un modèle hydrogéologique 3D. Si cette idée fonctionne, cela permettrait de limiter l'étendue du besoin d'investigation géophysique aux zones dans lesquelles les résultats sont les plus incertains. En effet, il existe des indicateurs géochimiques de temps de réaction et de temps de résidence qui peuvent être mesurés le long de la rivière (McGuire et al., 2002; Kjellin et al., 2007; Santoni et al., 2016). Couplés à un modèle hydrogéologique, il doit être possible d'estimer l'emplacement de la zone réactive le long des chemins d'écoulement. Les temps de résidence mesurés en rivière peuvent permettre de contraindre le modèle. Les chemins d'écoulement convergent vers la rivière. Donc la mesure le long de la rivière donne une estimation intégrée de tous les chemins d'écoulement arrivés en amont de la mesure et de tous les chemins d'écoulement qui arrivent au point de mesure lui-même. Avec des mesures tout le long de la rivière, il doit être possible de décorrélérer les chemins d'écoulement qui arrivent en amont de ceux dans la zone du point de mesure. Si d'après le modèle hydrogéologique, les chemins d'écoulement au point de mesure arrivent approximativement de la même zone, il sera possible d'évaluer une profondeur approximative du front d'altération spatialisée dans le bassin versant en faisant l'hypothèse courante que la réaction se produit comme en batch le long d'un chemin d'écoulement à partir du moment où le chemin d'écoulement a atteint la zone d'exposition (Maher, 2010, 2011).

### 6.3.2 Perspectives de modélisation

#### 6.3.3 Modèles pluridisciplinaires

Dans le processus de modélisation de la zone critique, comme souligné en introduction, inclure toutes les disciplines en fonction des questions posées est un défi considérable. Afin d'inclure de nombreux facteurs provenant de différentes disciplines dans les modèles de la zone critique, il est primordial de simplifier chacun dans la mesure où ça impacte peu le système total.

Une idée générale pour coupler les différentes disciplines de la zone critique en modélisation est de prendre en compte une discipline en détail et une ou plusieurs autres de manière simplifiée. Cette méthode permet de faire ressortir les paramètres qui influencent le problème de la discipline qui a été prise en compte complètement. Ainsi une nouvelle vision conceptuelle peut émerger progressivement. Dans le cas du travail sur le bassin versant de ravine Quiock, les processus hydrogéologiques ont été considérés avec et sans contraste de conductivité hydraulique et de porosité en régime permanent, la chimie a été simplifiée, et de nombreux autres paramètres ont été négligés (phénomènes transitoires, érosion physique, etc.). De nombreux axes de perspectives existent pour construire pas-à-pas un modèle qui répondrait à la question de l'influence relative du knickpoint sur les écoulements hydrogéologiques et sur l'altération chimique et les flux d'export en rivière, par rapport à d'autres facteurs tels que l'évolution du paysage, et le climat.

La première étape serait de simplifier le modèle hydrogéologique de notre étude afin de ne garder que les paramètres qui influent significativement sur les processus d'altération. En effet, une limite de la modélisation 3D des écoulements hydrogéologiques proposée dans ce travail réside dans le coût en temps de calculs. Une manière de contourner ce problème est de tirer des lois générales à partir d'analyses de sensibilité sur les différents paramètres qui permettront de s'affranchir des modèles 3D. Par exemple, la sensibilité de nos résultats à la géomorphologie

du bassin versant pourrait être effectuée. En effet, plusieurs géomorphologies synthétiques de bassin versant pourraient donner des résultats intéressants en fonction de la pente de l'amont vers l'aval, de l'extension du bassin versant dans les directions perpendiculaires et parallèles au cours d'eau, et de son degré de ramification.

D'autres étapes envisagées sont de réaliser un modèle de transport réactif pour évaluer l'avancement du front d'altération pour une topographie constante en prenant en compte la cinétique. En parallèle, des études pourraient être menées sur le couplage de l'érosion physique, de l'altération et des flux hydrogéologiques. Cela pourrait être effectué à travers un modèle d'évolution de la topographie qui prend en compte l'avancement du front d'altération, l'érosion et les écoulements. Les effets climatiques pourraient être ajoutés ensuite. Une analyse de sensibilité à chaque étape permettrait de savoir quels paramètres peuvent être simplifiés avant de tenter de tout réunir. Ces idées d'étapes de perspectives soulèvent la question de la prise en considération du temps dans les modèles d'étude de l'altération chimique.

#### **6.3.4 La prise en compte du temps dans les modèles**

La prise en compte du temps dans les modèles d'étude de la zone critique est un point délicat à cause des interactions complexes qui forment la zone critique (Goddéris et al., 2006). Afin de comprendre l'évolution de la structure de la zone critique dans le temps jusqu'à aujourd'hui, il est crucial de comprendre l'évolution du climat. En effet, il influence l'évapotranspiration, la quantité de précipitations et donc le taux d'infiltration, tout le cycle de l'eau, et les cycles biogéochimiques (Li et al., 2017). Il est également nécessaire de comprendre l'évolution du paysage contrôlé par les processus tectoniques, le climat, l'altération chimique, et qui contrôle en partie les chemins d'écoulement souterrains (Anderson et al., 2013). Ces facteurs évoluent au cours des temps géologiques et sont nécessaires pour évaluer l'approfondissement du front d'altération. Généralement, le temps est pris en compte dans les modèles d'altération de la zone critique à travers le rapport du taux d'érosion et du taux d'altération (Brantley et al., 2011; Lebedeva and Brantley, 2013; Rempe and Dietrich, 2014). Mais ces modèles simplifiés ne prennent pas en compte notamment l'influence du cycle hydrologique.

Une perspective naturelle de notre travail sur l'influence de l'hydrogéologie sur la localisation de l'altération et les flux d'export actuel réside dans l'étude de l'évolution temporelle de ce phénomène. Un moyen consiste à l'étudier à travers le couplage dans le temps des interactions entre l'érosion physique, et l'altération chimique. Par exemple, comme discuté précédemment, l'altération chimique est connue pour affaiblir mécaniquement le milieu et le rend donc plus sensible à l'érosion physique (Rempe and Dietrich, 2014; Riebe et al., 2017). Ce couplage se fait sur des centaines de milliers d'années (ex: Gaillardet et al., 1999; Riebe et al., 2004; Hewawasam et al., 2013; Moon et al., 2014). Le climat change donc en parallèle (Boyce and Lee, 2017). Les changements climatiques peuvent être pris en compte à travers l'évolution de la recharge moyenne qui influence les chemins d'écoulement hydrogéologiques (Anderson et al., 2019), et à travers l'évolution de la température qui influence le taux d'altération (Brady and Carroll, 1994).

Étudier les conséquences de l'évolution temporelle de ces différents couplages peut être assez lourd en matière de calcul et de complexité des modèles. Il faudrait donc pour commencer

simplifier chacun de ces éléments du couplage, et il faudrait les inclure progressivement dans le modèle afin d'évaluer l'influence de chacun. Une première étape pourrait être de reprendre le modèle d'avancement du front d'altération présenté en travail préliminaire du chapitre 4. Il simplifie l'altération chimique à travers un bilan de masse couplé à un modèle d'écoulements hydrogéologiques 3D. Il pourrait être couplé à un modèle simple d'érosion. Idéalement, il faudrait que le modèle d'érosion prenne en compte la position des zones altérées. Mais on pourrait aussi débiter en prenant un modèle d'érosion morphodynamique tel qu'Eros (Chase, 1992 ; Davy and Crave, 2000 ; Crave and Davy, 2001 ; Davy and Lague, 2009). Ainsi, le paysage évoluerait en fonction des chemins d'écoulement de surface et de différents processus physiques. Cette évolution du paysage pourrait être introduite à différents pas de temps dans le modèle hydrogéologique 3D.

L'évolution temporelle de la zone critique se fait à travers des processus sur le long terme, mais aussi à travers des événements soudains tels que les glissements de terrain à grande échelle qui peuvent modifier les chemins d'écoulement hydrogéologiques. D'autre part, ces glissements de terrain rendent accessible de la roche intacte et très réactive à l'eau de surface (Hilton et al., 2011, 2008). On s'attend donc à trouver dans ces glissements de terrain une réactivité particulièrement élevée. Le couplage des dynamiques des glissements de terrain, des chemins d'écoulement et de la réactivité n'a pas encore été fait et pourrait constituer une perspective de mon travail également.

### **6.3.5 Inclure la dilution dans les approches de temps de résidence ou d'exposition**

Coupler les deux modèles utilisés dans la thèse est aussi une perspective importante. Il s'agit d'introduire les phénomènes de dilution dans les approches de temps de résidence grâce aux lois cinétiques effectives. Il faut d'abord quantifier les effets de dilution et d'échange entre les chemins d'écoulement, en s'appuyant sur des travaux effectués sur le mélange entre chemins d'écoulement (Bandopadhyay et al., 2018). Il serait possible de commencer avec une réaction unique comme celle proposée dans cet article (section 5.3). Cependant, afin d'élargir l'application du modèle analytique présenté dans ma thèse, il faut pouvoir travailler sur des ensembles de réaction. Une manière de faire est d'établir au préalable comment la dilution affecte les systèmes multi-composants comme elles se produisent dans le milieu naturel (Brantley et al., 2008; Palandri and Kharaka, 2004). Dans un système multi-composants, certaines réactions seront accélérées par l'effet de la dilution, d'autres ralenties, et d'autres ne seront pas affectées. Il arrive souvent qu'une réaction soit limitante en milieu bien mélangé. Mais sous l'effet de la dilution, la réaction limitante pourrait changer. Donc l'effet de la dilution sur un ensemble de réaction est non-trivial et nécessite d'être étudié. Pour relier rapidement l'étude de l'effet de la dilution sur un ensemble de réaction à des cas concrets, une option pourrait être de regarder de quel pourcentage un pulse change la vitesse de réaction par rapport au batch. Cela pourrait être effectué pour un certain nombre de composition de roches de la littérature. Notons que si dans la plupart des cas où la dilution est couplée aux réactions d'altération, la vitesse de réaction est diminuée, ce serait un bon candidat pour expliquer le décalage entre les mesures faites sur le terrain et en laboratoire.

### 6.3.6 Liens avec les sciences sociales

Au cours de cette thèse, je m'intéresse aux problématiques de la zone critique. Or, la zone critique est la zone la plus influencée par les changements globaux actuels (Giardino and Houser, 2015). Les scientifiques ont un rôle à jouer vis-à-vis de ces changements qui impactent la société. Les scientifiques ont d'abord pour rôle d'informer sur les causes des changements globaux actuels, sur les conséquences présentes et sur les prédictions des changements à venir (Wynne, 1994). Ces informations passent difficilement via le moyen couramment employé des publications scientifiques car ce moyen de communication ne parle pas nécessairement aux institutions publiques ou privées dont les décisions nécessitent ces informations. Il est très important de développer des moyens d'expliquer de manière claire et compréhensible ce que nous faisons pour les instances publiques et privées (mairies, assurances, etc.) qui sont impactées par exemple par la montée du niveau de la mer et potentiellement de la nappe phréatique, par les problèmes de quantité et de qualité de l'eau pour répondre à une demande variable mais globalement croissante. Ces moyens de communication adaptés peuvent être développés en collaboration avec des chercheurs en informatique et dans les sciences sociales (anthropologie, sociologie, psychologie sociale, ex: Arènes et al., 2018)). Ma thèse s'inscrit en amont de cette dynamique. Elle apporte une meilleure compréhension de l'altération qui joue un rôle dans la stabilisation du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Elle apporte également une meilleure compréhension de l'influence des gradients chimiques, courants à toutes les échelles et dans tous les compartiments de la Zone Critique, sur les réactions chimiques. Cela peut avoir un impact notamment sur la qualité de l'eau. Une perspective pourrait donc également se situer dans la mise en lien de cette problématique scientifique avec les problématiques sociales.

# Références

---

- Aastad, J., Sognen, R., 1954. Discharge measurements by means of a salt solution, The relative dilution method, *Int. Assoc Sci Hydrol Assem Int Hydrol Rome* 3, 289.
- Aastad, J., Sognen, R., 1928. Ny metode for bestemmelse av vannforingen i naturlige og kunstige vannlop—den relative fortynningsmetode. *Tekn Ukebl.* 75, 283–286.
- Ameli, A.A., Beven, K., Erlandsson, M., Creed, I.F., McDonnell, J.J., Bishop, K., 2017. Primary weathering rates, water transit times, and concentration-discharge relations: A theoretical analysis for the critical zone. *Water Resour. Res.* 53, 942–960. <https://doi.org/10.1002/2016WR019448>
- Ameli, A.A., McDonnell, J.J., Bishop, K., 2016. The exponential decline in saturated hydraulic conductivity with depth: a novel method for exploring its effect on water flow paths and transit time distribution. *Hydrol. Process.* 30, 2438–2450. <https://doi.org/10.1002/hyp.10777>
- Anbeek, C., 1993. The effect of natural weathering on dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4963–4975. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(05\)80002-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(05)80002-X)
- Anderson, R.S., 2015. Pinched topography initiates the critical zone. *Science* 350, 506–507. <https://doi.org/10.1126/science.aad2266>
- Anderson, R.S., Anderson, S.P., 2010. *Geomorphology: The Mechanics and Chemistry of Landscapes*.
- Anderson, R.S., Anderson, S.P., Tucker, G.E., 2013. Rock damage and regolith transport by frost: an example of climate modulation of the geomorphology of the critical zone: ROCK DAMAGE AND REGOLITH TRANSPORT BY FROST. *Earth Surf. Process. Landf.* 38, 299–316. <https://doi.org/10.1002/esp.3330>
- Anderson, R.S., Anderson, S.P., Tucker, G.E., 2012. Rock damage and regolith transport by frost: an example of climate modulation of the geomorphology of the critical zone 38, 18.
- Anderson, R.S., Rajaram, H., Anderson, S.P., 2019. Climate driven coevolution of weathering profiles and hillslope topography generates dramatic differences in critical zone architecture. *Hydrol. Process.* 33, 4–19. <https://doi.org/10.1002/hyp.13307>
- Anna, P. de, Jimenez-Martinez, J., Tabuteau, H., Turuban, R., Le Borgne, T., Derrien, M., Méheust, Y., 2014. Mixing and Reaction Kinetics in Porous Media: An Experimental Pore Scale Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 48, 508–516. <https://doi.org/10.1021/es403105b>
- Anneser, B., Einsiedl, F., Meckenstock, R.U., Richters, L., Wisotzky, F., Griebler, C., 2008. High-resolution monitoring of biogeochemical gradients in a tar oil-contaminated aquifer. *Appl. Geochem.* 23, 1715–1730. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.003>
- Arènes, A., Latour, B., Gaillardet, J., 2018. Giving depth to the surface: An exercise in the Gaia-graphy of critical zones. *Anthr. Rev.* 5, 120–135. <https://doi.org/10.1177/2053019618782257>
- Ayraud, V., Aquilina, L., Labasque, T., Pauwels, H., Molenat, J., Pierson-Wickmann, A.-C., Durand, V., Bour, O., Tarits, C., Le Corre, P., Fourre, E., Merot, P., Davy, P., 2008. Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses. *Appl. Geochem.* 23, 2686–2707. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.06.001>
- Bandopadhyay, A., Davy, P., Borgne, T.L., 2018. Shear Flows Accelerate Mixing Dynamics in Hyporheic Zones and Hillslopes. *Geophys. Res. Lett.* 45, 11,659–11,668. <https://doi.org/10.1029/2018GL079914>
- Bandopadhyay, A., Le Borgne, T., Méheust, Y., Dentz, M., 2017. Enhanced reaction kinetics and reactive mixing scale dynamics in mixing fronts under shear flow for arbitrary Damköhler numbers. *Adv. Water Resour.* 100, 78–95. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.12.008>
- Barcelona, M.J., Holm, T.R., Schock, M.R., George, G.K., 1989. Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation-reduction conditions. *Water Resour. Res.* 25, 991–1003. <https://doi.org/10.1029/WR025i005p00991>

- Battiato, I., Tartakovsky, D.M., 2011. Applicability regimes for macroscopic models of reactive transport in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 120–121, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.05.005>
- Battiato, I., Tartakovsky, D.M., Tartakovsky, A.M., Scheibe, T., 2009. On breakdown of macroscopic models of mixing-controlled heterogeneous reactions in porous media. *Adv. Water Resour.* 32, 1664–1673. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2009.08.008>
- Bauer, R.D., Maloszewski, P., Zhang, Y., Meckenstock, R.U., Griebler, C., 2008. Mixing-controlled biodegradation in a toluene plume — Results from two-dimensional laboratory experiments. *J. Contam. Hydrol.* 96, 150–168. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.10.008>
- Beckingham, L.E., Mitnick, E.H., Steefel, C.I., Zhang, S., Voltolini, M., Swift, A.M., Yang, L., Cole, D.R., Sheets, J.M., Ajo-Franklin, J.B., DePaolo, D.J., Mito, S., Xue, Z., 2016. Evaluation of mineral reactive surface area estimates for prediction of reactivity of a multi-mineral sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 188, 310–329. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.040>
- Beisman, J.J., Maxwell, R.M., Navarre-Sitchler, A.K., Steefel, C.I., Molins, S., 2015. ParCrunchFlow: an efficient, parallel reactive transport simulation tool for physically and chemically heterogeneous saturated subsurface environments. *Comput. Geosci.* 19, 403–422. <https://doi.org/10.1007/s10596-015-9475-x>
- Berkowitz, B., Cortis, A., Dentz, M., Scher, H., 2006. Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk. *Rev. Geophys.* 44. <https://doi.org/10.1029/2005RG000178>
- Berner, R.A., 1978. Rate control of mineral dissolution under Earth surface conditions. *Am. J. Sci.* 278, 1235–1252. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.9.1235>
- Bethke, C.M., 2007. Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling [WWW Document]. *Camb. Core*. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511619670>
- Bleam, W., 2017. Reduction-Oxidation Chemistry, in: *Soil and Environmental Chemistry*. Elsevier, pp. 445–489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804178-9.00009-4>
- Bochet, O., Bethencourt, L., Dufresne, A., Farasin, J., Pédrot, M., Labasque, T., Chatton, E., Lavenant, N., Petton, C., Abbott, B.W., Aquilina, L., Le Borgne, T., 2020. Iron-oxidizer hotspots formed by intermittent oxic–anoxic fluid mixing in fractured rocks. *Nat. Geosci.* 13, 149–155. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0509-1>
- Bolster, D., de Anna, P., Benson, D.A., Tartakovsky, A.M., 2012. Incomplete mixing and reactions with fractional dispersion. *Adv. Water Resour.* 37, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.11.005>
- Bolster, D., Valdés-Parada, F.J., LeBorgne, T., Dentz, M., Carrera, J., 2011. Mixing in confined stratified aquifers. *J. Contam. Hydrol.* 120–121, 198–212. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.02.003>
- Borgne, T.L., Ginn, T.R., Dentz, M., 2014. Impact of fluid deformation on mixing-induced chemical reactions in heterogeneous flows. *Geophys. Res. Lett.* 41, 7898–7906. <https://doi.org/10.1002/2014GL062038>
- Botter, M., Li, L., Hartmann, J., Burlando, P., Fatichi, S., 2020. Depth of Solute Generation Is a Dominant Control on Concentration-Discharge Relations. *Water Resour. Res.* 56, e2019WR026695. <https://doi.org/10.1029/2019WR026695>
- Boudon, G., Dagain, J., Semet, M., Westercamp, D., 1988. Le massif volcanique de la Soufrière (département de la Guadeloupe, Petites Antilles). *Carte Géologique Au 1*.
- Boussinesq, J., 1904. Recherches théoriques sur l'écoulement des nappes d'eau infiltrées dans le sol et sur le débit des sources. *J. Mathématiques Pures Appliquées* 10, 5–78.
- Boyce, C.K., Lee, J.-E., 2017. Plant Evolution and Climate Over Geological Timescales. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 45, 61–87. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-063016-015629>
- Brady, P.V., Carroll, S.A., 1994. Direct effects of CO<sub>2</sub> and temperature on silicate weathering: Possible implications for climate control. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1853–1856.

- Brantley, S.L., Buss, H., Lebedeva, M., Fletcher, R.C., Ma, L., 2011. Investigating the complex interface where bedrock transforms to regolith. *Appl. Geochem.*, Ninth International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-9) 26, S12–S15. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.017>
- Brantley, S.L., Crane, S.R., Crerar, D.A., Hellmann, R., Stallard, R., 1986. Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2349–2361. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90087-6)
- Brantley, S.L., Goldhaber, M.B., Ragnarsdottir, K.V., 2007. Crossing Disciplines and Scales to Understand the Critical Zone. *Elements* 3, 307–314. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.5.307>
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F. (Eds.), 2008. *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer New York, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4>
- Brantley, S.L., Lebedeva, M., 2011a. Learning to Read the Chemistry of Regolith to Understand the Critical Zone. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 39, 387–416. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040809-152321>
- Brantley, S.L., Lebedeva, M., 2011b. Learning to Read the Chemistry of Regolith to Understand the Critical Zone. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 39, 387–416. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040809-152321>
- Brantley, S.L., Lebedeva, M.I., Balashov, V.N., Singha, K., Sullivan, P.L., Stinchcomb, G., 2017. Toward a conceptual model relating chemical reaction fronts to water flow paths in hills. *Geomorphology* 277, 100–117. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.09.027>
- Brass, G.W., 1976. The variation of the marine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 721–730.
- Braun, J., Mercier, J., Guillocheau, F., Robin, C., 2016. A simple model for regolith formation by chemical weathering. *J. Geophys. Res. Earth Surf.* 121, 2140–2171. <https://doi.org/10.1002/2016JF003914>
- Brown, E.T., Stallard, R.F., Larsen, M.C., Bourlès, D.L., Raisbeck, G.M., Yiou, F., 1998. Determination of predevelopment denudation rates of an agricultural watershed (Cayaguás River, Puerto Rico) using in-situ-produced  $^{10}\text{Be}$  in river-borne quartz. *Earth Planet. Sci. Lett.* 160, 723–728. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00123-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00123-X)
- Brutsaert, W., Nieber, J.L., 1977. Regionalized drought flow hydrographs from a mature glaciated plateau. *Water Resour. Res.* 13, 637–643. <https://doi.org/10.1029/WR013i003p00637>
- Bullen, T.D., Kendall, Carol, 1998. Chapter 18 - Tracing of Weathering Reactions and Water Flowpaths: A Multi-isotope Approach, in: Kendall, CAROL, McDONNELL, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam, pp. 611–646. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50025-2>
- Bullen, T.D., Krabbenhoft, D.P., Kendall, C., 1996. Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1807–1821. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00052-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00052-X)
- Burns, D.A., Plummer, L.N., McDonnell, J.J., Busenberg, E., Casile, G.C., Kendall, C., Hooper, R.P., Freer, J.E., Peters, N.E., Beven, K., Schlosser, P., 2003. The Geochemical Evolution of Riparian Ground Water in a Forested Piedmont Catchment. *Groundwater* 41, 913–925. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2003.tb02434.x>
- Buss, H., White, A., Desert, C., Gaillardet, J., Blum, A., Sak, P., 2010. Depth profiles in a tropical, volcanic critical zone observatory: Basse-Terre, Guadeloupe, in: *Water-Rock Interaction*. pp. 245–248. <https://doi.org/10.1201/b10556-6>
- Cai, Z., Wen, H., Komarneni, S., Li, L., 2018. Mineralogy controls on reactive transport of Marcellus Shale waters. *Sci. Total Environ.* 630, 1573–1582. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.223>
- 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. <https://doi.org/10.1130/G24132A.1>

- Calmels, D., Galy, A., Hovius, N., Bickle, M., West, A.J., Chen, M.-C., Chapman, H., 2011. Contribution of deep groundwater to the weathering budget in a rapidly eroding mountain belt, Taiwan. *Earth Planet. Sci. Lett.* 303, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.12.032>
- Campforts, B., Schwanghart, W., Govers, G., 2017. Accurate simulation of transient landscape evolution by eliminating numerical diffusion: the TTLEM 1.0 model. *Earth Surf. Dyn.* 5, 47–66. <https://doi.org/10.5194/esurf-5-47-2017>
- Campforts, B., Shobe, C.M., Steer, P., Vanmaercke, M., Lague, D., Braun, J., 2020. HyLands 1.0: a hybrid landscape evolution model to simulate the impact of landslides and landslide-derived sediment on landscape evolution. *Geosci. Model Dev.* 13, 3863–3886. <https://doi.org/10.5194/gmd-13-3863-2020>
- Cappelli, C., Yokoyama, S., Cama, J., Huertas, F.J., 2018. Montmorillonite dissolution kinetics: Experimental and reactive transport modeling interpretation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 227, 96–122. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.039>
- Cardenas, M.B., Jiang, X.-W., 2010. Groundwater flow, transport, and residence times through topography-driven basins with exponentially decreasing permeability and porosity. *Water Resour. Res.* 46. <https://doi.org/10.1029/2010WR009370>
- Cirpka, O.A., Frind, E.O., Helmig, R., 1999. Numerical simulation of biodegradation controlled by transverse mixing. *J. Contam. Hydrol.* 40, 159–182. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00044-3)
- Cirpka, O.A., Valocchi, A.J., 2007. Two-dimensional concentration distribution for mixing-controlled bioreactive transport in steady state. *Adv. Water Resour.* 30, 1668–1679. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.05.022>
- Clark, M.K., Royden, L.H., Whipple, K.X., Burchfiel, B.C., Zhang, X., Tang, W., 2006. Use of a regional, relict landscape to measure vertical deformation of the eastern Tibetan Plateau. *J. Geophys. Res. Earth Surf.* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JF000294>
- Clark, M.P., Fan, Y., Lawrence, D.M., Adam, J.C., Bolster, D., Gochis, D.J., Hooper, R.P., Kumar, M., Leung, L.R., Mackay, D.S., Maxwell, R.M., Shen, C., Swenson, S.C., Zeng, X., 2015. Improving the representation of hydrologic processes in Earth System Models. *Water Resour. Res.* 51, 5929–5956. <https://doi.org/10.1002/2015WR017096>
- Clergue, C., 2015. Apport de l'étude des isotopes du Li et du Sr à différentes échelles pour la caractérisation des cycles biogéochimiques et de l'altération chimique en milieu tropical, Exemple de la Guadeloupe. Université Sorbonne Paris Cité, Paris.
- Clergue, C., Dellinger, M., Buss, H.L., Gaillardet, J., Benedetti, M.F., Dessert, C., 2015. Influence of atmospheric deposits and secondary minerals on Li isotopes budget in a highly weathered catchment, Guadeloupe (Lesser Antilles). *Chem. Geol.* 414, 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.015>
- Colmet-Daage, F., Bernard, Z., 1979. Contribution à l'Atlas des départements d'Outre-mer: Guadeloupe. Carte Sols Guadeloupe Gd.-Terre Marie-Galante Carte Pentes Modelé Guadeloupe Gd.-Terre Marie-Galante ORSTOM Antill.
- Colmet-Daage, F., Lagache, P., Crécy, J. de, Gautheyrou, J., Gautheyrou, M., Lannoy, M. de, 1965. Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles françaises. *Cah. ORSTOM Série Pédologie* 3, 91–121.
- Condon, L.E., Markovich, K.H., Kelleher, C.A., McDonnell, J.J., Ferguson, G., McIntosh, J.C., 2020. Where Is the Bottom of a Watershed? *Water Resour. Res.* 56, e2019WR026010. <https://doi.org/10.1029/2019WR026010>
- Crosby, B.T., Whipple, K.X., 2006. Knickpoint initiation and distribution within fluvial networks: 236 waterfalls in the Waipaoa River, North Island, New Zealand. *Geomorphology, The Hydrology and Geomorphology of Bedrock Rivers* 82, 16–38. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2005.08.023>

- Das, A., Krishnaswami, S., Sarin, M.M., Pande, K., 2005. Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their controls. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2067–2084. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.014>
- Datry, T., Malard, F., Gibert, J., 2004. Dynamics of solutes and dissolved oxygen in shallow urban groundwater below a stormwater infiltration basin. *Sci. Total Environ.* 329, 215–229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.02.022>
- Datta, S., Mailloux, B., Jung, H.-B., Hoque, M.A., Stute, M., Ahmed, K.M., Zheng, Y., 2009. Redox trapping of arsenic during groundwater discharge in sediments from the Meghna riverbank in Bangladesh. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106, 16930–16935. <https://doi.org/10.1073/pnas.0908168106>
- de Anna, P., Le Borgne, T., Dentz, M., Tartakovsky, A.M., Bolster, D., Davy, P., 2013. Flow Intermittency, Dispersion, and Correlated Continuous Time Random Walks in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* 110, 184502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.184502>
- De Marsily, G., 1986. *Quantitative hydrogeology*. Academic Press, Inc., Orlando, FL.
- De Simoni, M., Carrera, J., Sánchez-Vila, X., Guadagnini, A., 2005. A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems: MULTICOMPONENT REACTIVE TRANSPORT PROBLEMS. *Water Resour. Res.* 41. <https://doi.org/10.1029/2005WR004056>
- Dentz, M., Carrera, J., 2003. Effective dispersion in temporally fluctuating flow through a heterogeneous medium. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* 68, 036310. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.036310>
- Dentz, M., Le Borgne, T., Englert, A., Bijeljic, B., 2011a. Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: A brief review. *J. Contam. Hydrol.* 120–121, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.05.002>
- Dentz, M., Le Borgne, T., Englert, A., Bijeljic, B., 2011b. Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: A brief review. *J. Contam. Hydrol.* 120–121, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.05.002>
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.* 202, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>
- Dessert, C., Gaillardet, J., Dupre, B., Schott, J., Pokrovsky, O.S., 2009. Fluxes of high- versus low-temperature water–rock interactions in aerial volcanic areas: Example from the Kamchatka Peninsula, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 148–169. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.012>
- Dessert, C., Lajeunesse, E., Lloret, E., Clergue, C., Crispì, O., Gorge, C., Quidelleur, X., 2015. Controls on chemical weathering on a mountainous volcanic tropical island: Guadeloupe (French West Indies). *Geochim. Cosmochim. Acta* 171, 216–237. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.009>
- Dia, A.N., Cohen, A.S., O’Nions, R.K., Shackleton, N.J., 1992. Seawater Sr isotope variation over the past 300 kyr and influence of global climate cycles. *Nature* 356, 786–788. <https://doi.org/10.1038/356786a0>
- Donado, L.D., Sanchez-Vila, X., Dentz, M., Carrera, J., Bolster, D., 2009. Multicomponent reactive transport in multicontinuum media: MULTICOMPONENT REACTIVE TRANSPORT. *Water Resour. Res.* 45. <https://doi.org/10.1029/2008WR006823>
- Drever, J.I., 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2325–2332. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90013-2)
- Dupuit, J., 1848. *Études théoriques et pratiques sur le mouvement des eaux courantes*. Carilian-Goeury.
- Eckert, D., Rolle, M., Cirpka, O.A., 2012. Numerical simulation of isotope fractionation in steady-state bioreactive transport controlled by transverse mixing. *J. Contam. Hydrol.* 140–141, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.08.010>
- Elliott, A.H., Brooks, N.H., 1997. Transfer of nonsorbing solutes to a streambed with bed forms: Theory. *Water Resour. Res.* 33, 123–136. <https://doi.org/10.1029/96WR02784>

- Erhel, J., de Dreuzy, J.-R., Beaudoin, A., Bresciani, E., Tromeur-Dervout, D., 2009. A parallel scientific software for heterogeneous hydrogeology, in: *Parallel Computational Fluid Dynamics 2007, Lecture Notes in Computational Science and Engineering*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 39–48. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-92744-0\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-540-92744-0_5)
- Fan, Y., 2019. Are catchments leaky? *WIREs Water* 6, e1386. <https://doi.org/10.1002/wat2.1386>
- Fan, Y., Clark, M., Lawrence, D.M., Swenson, S., Band, L.E., Brantley, S.L., Brooks, P.D., Dietrich, W.E., Flores, A., Grant, G., Kirchner, J.W., Mackay, D.S., McDonnell, J.J., Milly, P.C.D., Sullivan, P.L., Tague, C., Ajami, H., Chaney, N., Hartmann, A., Hazenberg, P., McNamara, J., Pelletier, J., Perket, J., Rouholahnejad-Freund, E., Wagener, T., Zeng, X., Beighley, E., Buzan, J., Huang, M., Livneh, B., Mohanty, B.P., Nijssen, B., Safeeq, M., Shen, C., Verseveld, W., Volk, J., Yamazaki, D., 2019. Hillslope Hydrology in Global Change Research and Earth System Modeling. *Water Resour. Res.* 55, 1737–1772. <https://doi.org/10.1029/2018WR023903>
- Faure, G., 1986. *Principles of isotope geology*. Wiley, New York, 589p.
- Flinchum, B.A., Holbrook, W.S., Grana, D., Parsekian, A.D., Carr, B.J., Hayes, J.L., Jiao, J., 2018. Estimating the water holding capacity of the critical zone using near-surface geophysics. *Hydrol. Process.* 32, 3308–3326. <https://doi.org/10.1002/hyp.13260>
- Foulquier, A., Malard, F., Mermillod-Blondin, F., Datry, T., Simon, L., Montuelle, B., Gibert, J., 2010. Vertical change in dissolved organic carbon and oxygen at the water table region of an aquifer recharged with stormwater: biological uptake or mixing? *Biogeochemistry* 99, 31–47. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9388-7>
- Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., Dreuzy, J.R. de, Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., Borgne, T.L., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., Tallec, T., Valentin, C., Abril, G., Allemand, P., Arènes, A., Arfib, B., Arnaud, L., Arnaud, N., Arnaud, P., Audry, S., Comte, V.B., Batiot, C., Battais, A., Bellot, H., Bernard, E., Bertrand, C., Bessière, H., Binet, S., Bodin, J., Bodin, X., Boithias, L., Bouchez, J., Boudevillain, B., Moussa, I.B., Branger, F., Braun, J.J., Brunet, P., Caceres, B., Calmels, D., Cappelaere, B., Celle-Jeanton, H., Chabaux, F., Chalikakis, K., Champollion, C., Copard, Y., Cotel, C., Davy, P., Deline, P., Delrieu, G., Demarty, J., Dessert, C., Dumont, M., Emblanch, C., Ezzahar, J., Estèves, M., Favier, V., Faucheux, M., Filizola, N., Flammarion, P., Flourey, P., Fovet, O., Fournier, M., Francez, A.J., Gandois, L., Gascuel, C., Gayer, E., Genthon, C., Gérard, M.F., Gilbert, D., Gouttevin, I., Grippa, M., Gruau, G., Jardani, A., Jeanneau, L., Join, J.L., Jourde, H., Karbou, F., Labat, D., Lagadeuc, Y., Lajeunesse, E., Lastennet, R., Lavado, W., Lawin, E., Lebel, T., Bouteiller, C.L., Legout, C., Lejeune, Y., Meur, E.L., Moigne, N.L., Lions, J., Lucas, A., Malet, J.P., Marais-Sicre, C., Maréchal, J.C., Marlin, C., Martin, P., Martins, J., Martinez, J.M., Massei, N., Mauclerc, A., Mazzilli, N., Molénat, J., Moreira-Turcq, P., Mougou, E., Morin, S., Ngoupayou, J.N., Panthou, G., Peugeot, C., Picard, G., Pierret, M.C., Porel, G., Probst, A., Probst, J.L., Rabat, A., Raclot, D., Ravanel, L., Rejiba, F., René, P., Ribolzi, O., Riotte, J., Rivière, A., Robain, H., Ruiz, L., Sanchez-Perez, J.M., Santini, W., Sauvage, S., Schoeneich, P., Seidel, J.L., Sekhar, M., Sengtaheuanghoung, O., Silvera, N., Steinmann, M., Soruco, A., Tallec, G., Thibert, E., Lao, D.V., Vincent, C., Viville, D., Wagnon, P., Zitouna, R., 2018. OZCAR: The French Network of Critical Zone Observatories. *Vadose Zone J.* 17, 180067. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159, 3–30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)
- Gaillardet, J., Rad, S., Rive, K., Louvat, P., Gorge, C., Allegre, C.J., Lajeunesse, E., 2011. Orography-driven chemical denudation in the Lesser Antilles: Evidence for a new feed-back mechanism stabilizing atmospheric CO<sub>2</sub>. *Am. J. Sci.* 311, 851–894. <https://doi.org/10.2475/10.2011.02>
- Gérard, F., Blitz-Frayret, C., Hinsinger, P., Pagès, L., 2017. Modelling the interactions between root system architecture, root functions and reactive transport processes in soil. *Plant Soil* 413, 161–180. <https://doi.org/10.1007/s11104-016-3092-x>
- Ghosh, S., Das, D., Kao, S.-C., Ganguly, A.R., 2012. Lack of uniform trends but increasing spatial variability in observed Indian rainfall extremes. *Nat. Clim. Change* 2, 86–91. <https://doi.org/10.1038/nclimate1327>

- Giardino, J.R., Houser, C., 2015. Chapter 1 - Introduction to the Critical Zone, in: Giardino, J.R., Houser, C. (Eds.), *Developments in Earth Surface Processes*. Elsevier, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63369-9.00001-X>
- Ginn, T.R., 2018. Modeling Bimolecular Reactive Transport With Mixing-Limitation: Theory and Application to Column Experiments. *Water Resour. Res.* 54, 256–270. <https://doi.org/10.1002/2017WR022120>
- Ginn, T.R., Haeri, H., Massoudieh, A., Foglia, L., 2009. Notes on Groundwater Age in Forward and Inverse Modeling. *Transp. Porous Media* 79, 117–134. <https://doi.org/10.1007/s11242-009-9406-1>
- Gislason, S.R., Arnórsson, S., 1993. Dissolution of primary basaltic minerals in natural waters: saturation state and kinetics. *Chem. Geol.* 105, 117–135. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90122-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90122-Y)
- Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Eiriksdottir, E.S., Kardjilov, M.I., Gisladottir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P., Oskarsson, N., 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.018>
- Goddéris, 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.018>
- Goderniaux, P., Davy, P., Bresciani, E., Dreuzy, J.-R. de, Borgne, T.L., 2013. Partitioning a regional groundwater flow system into shallow local and deep regional flow compartments. *Water Resour. Res.* 49, 2274–2286. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20186>
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 87, 249–265.
- Goode, D.J., 1996. Direct Simulation of Groundwater Age. *Water Resour. Res.* 32, 289–296. <https://doi.org/10.1029/95WR03401>
- Gramling, C.M., Harvey, C.F., Meigs, L.C., 2002. Reactive Transport in Porous Media: A Comparison of Model Prediction with Laboratory Visualization. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2508–2514. <https://doi.org/10.1021/es0157144>
- Guérin, A., 2015. Dynamics of groundwater flow in an unconfined aquifer (Theses). Université Paris Diderot (Paris 7), Sorbonne Paris Cité.
- Guérin, A., Devauchelle, O., Robert, V., Kitou, T., Dessert, C., Quiquerez, A., Allemand, P., Lajeunesse, E., 2019. Stream-Discharge Surges Generated by Groundwater Flow. *Geophys. Res. Lett.* 46, 7447–7455. <https://doi.org/10.1029/2019GL082291>
- Guo, L., Lin, H., 2016. Critical Zone Research and Observatories: Current Status and Future Perspectives. *Vadose Zone J.* 15. <https://doi.org/10.2136/vzj2016.06.0050>
- Haberer, C.M., Muniruzzaman, M., Grathwohl, P., Rolle, M., 2015. Diffusive-Dispersive and Reactive Fronts in Porous Media: Iron(II) Oxidation at the Unsaturated-Saturated Interface. *Vadose Zone J.* 14, vzj2014.07.0091. <https://doi.org/10.2136/vzj2014.07.0091>
- Haest, P.J., Philips, J., Springael, D., Smolders, E., 2011. The reactive transport of trichloroethene is influenced by residence time and microbial numbers. *J. Contam. Hydrol.* 119, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.09.011>
- Harbaugh, A.W., 2005. MODFLOW-2005, the US Geological Survey modular ground-water model: the ground-water flow process (Techniques and Methods), Techniques and Methods.
- Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C., McDonald, M.G., 2000. Open-File Report (Open-File Report), Open-File Report.
- Harman, C.J., Cosans, C.L., 2019. A low-dimensional model of bedrock weathering and lateral flow coevolution in hillslopes: 2. Controls on weathering and permeability profiles, drainage hydraulics, and solute export pathways. *Hydrol. Process.* 33, 1168–1190. <https://doi.org/10.1002/hyp.13385>

- Harman, C.J., Kim, M., 2019. A low-dimensional model of bedrock weathering and lateral flow coevolution in hillslopes: 1. Hydraulic theory of reactive transport. *Hydrol. Process.* 33, 466–475. <https://doi.org/10.1002/hyp.13360>
- Hasan, M., Shang, Y., Akhter, G., Jin, W., 2019. Delineation of contaminated aquifers using integrated geophysical methods in Northeast Punjab, Pakistan. *Environ. Monit. Assess.* 192, 12. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7941-y>
- Hewawasam, T., von Blanckenburg, F., Bouchez, J., Dixon, J.L., Schuessler, J.A., Maekeler, R., 2013. Slow advance of the weathering front during deep, supply-limited saprolite formation in the tropical Highlands of Sri Lanka. *Geochim. Cosmochim. Acta* 118, 202–230. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.006>
- Heyman, J., Lester, D.R., Turuban, R., Méheust, Y., Borgne, T.L., 2020. Stretching and folding sustain microscale chemical gradients in porous media. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 117, 13359–13365. <https://doi.org/10.1073/pnas.2002858117>
- Hilton, R.G., Galy, A., Hovius, N., 2008. Riverine particulate organic carbon from an active mountain belt: Importance of landslides: LANDSLIDE MOBILIZED POC. *Glob. Biogeochem. Cycles* 22, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GB002905>
- Hilton, R.G., Meunier, P., Hovius, N., Bellingham, P.J., Galy, A., 2011. Landslide impact on organic carbon cycling in a temperate montane forest: LANDSLIDE IMPACT ON CARBON CYCLING IN MONTANE FOREST. *Earth Surf. Process. Landf.* 36, 1670–1679. <https://doi.org/10.1002/esp.2191>
- Hindshaw, R.S., Rickli, J., Leuthold, J., Wadham, J., Bourdon, B., 2014. Identifying weathering sources and processes in an outlet glacier of the Greenland Ice Sheet using Ca and Sr isotope ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta* 145, 50–71. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.016>
- Hinsinger, P., Plassard, C., Tang, C., Jaillard, B., 2003. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant Soil* 248, 43–59. <https://doi.org/10.1023/A:1022371130939>
- Hochstetler, D.L., Kitanidis, P.K., 2013. The behavior of effective rate constants for bimolecular reactions in an asymptotic transport regime. *J. Contam. Hydrol.* 144, 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.10.002>
- Holbrook, W.S., Riebe, C.S., Elwaseif, M., Hayes, J.L., Basler-Reeder, K., Harry, D.L., Malazian, A., Dosseto, A., Hartsough, P.C., Hopmans, J.W., 2014. Geophysical constraints on deep weathering and water storage potential in the Southern Sierra Critical Zone Observatory. *Earth Surf. Process. Landf.* 39, 366–380. <https://doi.org/10.1002/esp.3502>
- Holzner, M., Morales, V.L., Willmann, M., Dentz, M., 2015. Intermittent Lagrangian velocities and accelerations in three-dimensional porous medium flow. *Phys. Rev. E* 92, 013015. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.013015>
- Hubert, A., Aquino, T., Tabuteau, H., Méheust, Y., Le Borgne, T., 2020. Enhanced and non-monotonic effective kinetics of solute pulses under Michaelis–Menten reactions. *Adv. Water Resour.* 146, 103739. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2020.103739>
- Ide, K., Hosono, T., Hossain, S., Shimada, J., 2018. Estimating silicate weathering timescales from geochemical modeling and spring water residence time in the Kirishima volcanic area, southern Japan. *Chem. Geol.* 488, 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.04.009>
- Janot, N., Lezama Pacheco, J.S., Pham, D.Q., O'Brien, T.M., Hausladen, D., Noël, V., Lallier, F., Maher, K., Fendorf, S., Williams, K.H., Long, P.E., Bargar, J.R., 2016. Physico-Chemical Heterogeneity of Organic-Rich Sediments in the Rifle Aquifer, CO: Impact on Uranium Biogeochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 50, 46–53. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03208>
- Jin, L., Andrews, D.M., Holmes, G.H., Lin, H., Brantley, S.L., 2011. Opening the “Black Box”: Water Chemistry Reveals Hydrological Controls on Weathering in the Susquehanna Shale Hills Critical Zone Observatory. *Vadose Zone J.* 10, 928–942. <https://doi.org/10.2136/vzj2010.0133>

- Jose, S.C., Cirpka, O.A., 2004. Measurement of Mixing-Controlled Reactive Transport in Homogeneous Porous Media and Its Prediction from Conservative Tracer Test Data. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2089–2096. <https://doi.org/10.1021/es034586b>
- JUAN, C., 1987. On the performance of particle tracking. *J Fluid Mech* 185, 447468.
- Jules, V., Lajeunesse, E., Devauchelle, O., Guérin, A., Jaupart, C., Lagrée, P.-Y., 2021. Flow and residence time in a two-dimensional aquifer recharged by rainfall. *J. Fluid Mech.* 917, A13. <https://doi.org/10.1017/jfm.2021.221>
- Jun, Y.-S., Giammar, D.E., Werth, C.J., 2013. Impacts of Geochemical Reactions on Geologic Carbon Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3–8. <https://doi.org/10.1021/es3027133>
- Jung, H., Navarre-Sitchler, A., 2018a. Physical heterogeneity control on effective mineral dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 227, 246–263. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.028>
- Jung, H., Navarre-Sitchler, A., 2018b. Scale effect on the time dependence of mineral dissolution rates in physically heterogeneous porous media. *Geochim. Cosmochim. Acta* 234, 70–83. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.05.009>
- Kang, P.K., Le Borgne, T., Dentz, M., Bour, O., Juanes, R., 2015. Impact of velocity correlation and distribution on transport in fractured media: Field evidence and theoretical model. *Water Resour. Res.* 51, 940–959. <https://doi.org/10.1002/2014WR015799>
- Kaya, M.A., Özürlan, G., Şengül, E., 2007. Delineation of soil and groundwater contamination using geophysical methods at a waste disposal site in Çanakkale, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 135, 441–446. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9662-x>
- Kirchner, J.W., 2009. Catchments as simple dynamical systems: Catchment characterization, rainfall-runoff modeling, and doing hydrology backward. *Water Resour. Res.* 45. <https://doi.org/10.1029/2008WR006912>
- Kirchner, J.W., Feng, X., Neal, C., 2001. Catchment-scale advection and dispersion as a mechanism for fractal scaling in stream tracer concentrations. *J. Hydrol.* 254, 82–101. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00487-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00487-5)
- Kirchner, J.W., Feng, X., Neal, C., 2000. Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments. *Nature* 403, 524–527. <https://doi.org/10.1038/35000537>
- Kitanidis, P.K., 1994. The concept of the Dilution Index. *Water Resour. Res.* 30, 2011–2026. <https://doi.org/10.1029/94WR00762>
- Kjellin, J., Wörman, A., Johansson, H., Lindahl, A., 2007. Controlling factors for water residence time and flow patterns in Ekeby treatment wetland, Sweden. *Adv. Water Resour.* 30, 838–850. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.07.002>
- Kolbe, T., 2016. Coupling 3D groundwater modeling with CFC-based age dating to classify local groundwater circulation in an unconfined crystalline aquifer. *J. Hydrol.* 16.
- Kolbe, T., de Dreuzy, J.-R., Abbott, B.W., Aquilina, L., Babey, T., Green, C.T., Fleckenstein, J.H., Labasque, T., Laverman, A.M., Marçais, J., Peiffer, S., Thomas, Z., Pinay, G., 2019. Stratification of reactivity determines nitrate removal in groundwater. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116, 2494–2499. <https://doi.org/10.1073/pnas.1816892116>
- Krishnaswami, S., Trivedi, J.R., Sarin, M.M., Ramesh, R., Sharma, K.K., 1992. Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering in the Himalaya, fluxes to the Bay of Bengal and contributions to the evolution of oceanic  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Earth Planet. Sci. Lett.* 109, 243–253.
- Kuppel, S., Fan, Y., Jobbágy, E.G., 2017. ma. *Adv. Water Resour.* 102, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.01.004>
- L. F. Athy (2), 1930. Density, Porosity, and Compaction of Sedimentary Rocks. *AAPG Bull.* 14. <https://doi.org/10.1306/3D93289E-16B1-11D7-8645000102C1865D>

- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baqué, D., Loubet, M., Probst, J.-L., Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *J. Hydrol.* 242, 255–274. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00391-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00391-7)
- Largitte, L., Pasquier, R., 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* 109, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Latour, B., 2014. Some Advantages of the Notion of “Critical Zone” for Geopolitics. *Procedia Earth Planet. Sci.* 10, 3–6. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.002>
- Latour, B., Lenton, T.M., 2019. Extending the Domain of Freedom, or Why Gaia Is So Hard to Understand. *Crit. Inq.* 45, 659–680. <https://doi.org/10.1086/702611>
- Le Borgne, T., Dentz, M., Villiermaux, E., 2013. Stretching, Coalescence, and Mixing in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* 110, 204501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.204501>
- Le Borgne, T., Huck, P.D., Dentz, M., Villiermaux, E., 2017. Scalar gradients in stirred mixtures and the deconstruction of random fields. <https://doi.org/10.13039/501100000781>
- Lebedeva, M.I., Brantley, S.L., 2020. Relating the depth of the water table to the depth of weathering. *Earth Surf. Process. Landf.* 45, 2167–2178. <https://doi.org/10.1002/esp.4873>
- Lebedeva, Marina I, Brantley, S.L., 2020. Exploring an ‘ideal hill’: how lithology and transport mechanisms affect the possibility of a steady state during weathering and erosion 14.
- Lebedeva, M.I., Brantley, S.L., 2013. Exploring geochemical controls on weathering and erosion of convex hillslopes: beyond the empirical regolith production function: HILLSLOPE EVOLUTION AND REGOLITH THICKNESS. *Earth Surf. Process. Landf.* 38, 1793–1807. <https://doi.org/10.1002/esp.3424>
- Le Borgne, T., Dentz, M., Villiermaux, E., 2015. The lamellar description of mixing in porous media. *J. Fluid Mech.* 770, 458–498. <https://doi.org/10.1017/jfm.2015.117>
- Leclerc, F., Feuillet, N., 2019. Quaternary coral reef complexes as powerful markers of long-term subsidence related to deep processes at subduction zones: Insights from Les Saintes (Guadeloupe, French West Indies). *Geosphere* 15, 983–1007. <https://doi.org/10.1130/GES02069.1>
- Li, D.D., Jacobson, A.D., McInerney, D.J., 2014. A reactive-transport model for examining tectonic and climatic controls on chemical weathering and atmospheric CO<sub>2</sub> consumption in granitic regolith. *Chem. Geol.* 365, 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.028>
- Li, L., Maher, K., Navarre-Sitchler, A., Druhan, J., Meile, C., Lawrence, C., Moore, J., Perdrial, J., Sullivan, P., Thompson, A., Jin, L., Bolton, E.W., Brantley, S.L., Dietrich, W.E., Mayer, K.U., Steefel, C.I., Valocchi, A., Zachara, J., Kocar, B., Mcintosh, J., Tutolo, B.M., Kumar, M., Sonnenthal, E., Bao, C., Beisman, J., 2017. Expanding the role of reactive transport models in critical zone processes. *Earth-Sci. Rev.* 165, 280–301. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.09.001>
- Liittge, A., Arvidson, R.S., 2008. The Mineral-Water Interface, in: Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F. (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer, New York, NY, pp. 73–107. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_3)
- Louvat, P., 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3645–3669. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00180-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00180-4)
- Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Granet, M., Sak, P.B., Gaillardet, J., Lebedeva, M., Brantley, S.L., 2012. The effect of curvature on weathering rind formation: Evidence from Uranium-series isotopes in basaltic andesite weathering clasts in Guadeloupe. *Geochim. Cosmochim. Acta* 80, 92–107. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.038>
- Maher, K., 2011. The role of fluid residence time and topographic scales in determining chemical fluxes from landscapes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.040>

- Maher, K., 2010. The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth Planet. Sci. Lett.* 294, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.010>
- Maher, K., Chamberlain, C.P., 2014. Hydrologic Regulation of Chemical Weathering and the Geologic Carbon Cycle. *Science* 343, 1502–1504. <https://doi.org/10.1126/science.1250770>
- Maher, K., DePaolo, D.J., Lin, J.C.-F., 2004. Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of pore fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4629–4648. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.024>
- Maher, K., Druhan, J., 2014. Relationships between the Transit Time of Water and the Fluxes of Weathered Elements through the Critical Zone. *Procedia Earth Planet. Sci., Geochemistry of the Earth's surface GES-10 Paris France, 18-23 August, 2014.* 10, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.004>
- Maher, K., Steefel, C.I., DePaolo, D.J., Viani, B.E., 2006. The mineral dissolution rate conundrum: Insights from reactive transport modeling of U isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 337–363. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.001>
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A.F., Stonestrom, D.A., 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.030>
- Malzone, J.M., Anseeuw, S.K., Lowry, C.S., Allen-King, R., 2016. Temporal Hyporheic Zone Response to Water Table Fluctuations. *Groundwater* 54, 274–285. <https://doi.org/10.1111/gwat.12352>
- Manning, C.E., Ingebritsen, S.E., 1999. Permeability of the continental crust: Implications of geothermal data and metamorphic systems. *Rev. Geophys.* 37, 127–150. <https://doi.org/10.1029/1998RG900002>
- Maraqa, M.A., Wallace, R.B., Voice, T.C., 1999. Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters. *J. Contam. Hydrol.* 36, 53–72. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(98\)00144-2](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(98)00144-2)
- Marçais, J., de Dreuzuy, J.-R., Erhel, J., 2017. Dynamic coupling of subsurface and seepage flows solved within a regularized partition formulation. *Adv. Water Resour.* 109, 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.09.008>
- Marçais, J., de Dreuzuy, J.-R., Ginn, T.R., Rousseau-Gueutin, P., Leray, S., 2015. Inferring transit time distributions from atmospheric tracer data: Assessment of the predictive capacities of Lumped Parameter Models on a 3D crystalline aquifer model. *J. Hydrol.* 525, 619–631. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.03.055>
- Mathew, M.J., Menier, D., Siddiqui, N., Ramkumar, Mu., Santosh, M., Kumar, S., Hassaan, M., 2016. Drainage basin and topographic analysis of a tropical landscape: Insights into surface and tectonic processes in northern Borneo. *J. Asian Earth Sci.* 124, 14–27. <https://doi.org/10.1016/j.jseae.2016.04.016>
- McClymont, A.F., Roy, J.W., Hayashi, M., Bentley, L.R., Maurer, H., Langston, G., 2011. Investigating groundwater flow paths within proglacial moraine using multiple geophysical methods. *J. Hydrol.* 399, 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.12.036>
- McDermott, J.M., Sylva, S.P., Ono, S., German, C.R., Seewald, J.S., 2020. Abiotic redox reactions in hydrothermal mixing zones: Decreased energy availability for the subsurface biosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 117, 20453–20461. <https://doi.org/10.1073/pnas.2003108117>
- McGuire, K.J., DeWalle, D.R., Gburek, W.J., 2002. Evaluation of mean residence time in subsurface waters using oxygen-18 fluctuations during drought conditions in the mid-Appalachians. *J. Hydrol.* 261, 132–149. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00006-9)
- McGuire, K.J., McDonnell, J.J., 2006. A review and evaluation of catchment transit time modeling. *J. Hydrol.* 330, 543–563. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.04.020>
- McKibben, M.A., Barnes, H.L., 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1509–1520. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90325-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90325-X)

- Meunier, P., Villiermaux, E., 2010. The diffusive strip method for scalar mixing in two dimensions. *J. Fluid Mech.* 662, 134–172. <https://doi.org/10.1017/S0022112010003162>
- Miller, S.R., Sak, P.B., Kirby, E., Bierman, P.R., 2013. Neogene rejuvenation of central Appalachian topography: Evidence for differential rock uplift from stream profiles and erosion rates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 369–370, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.007>
- Moon, S., Chamberlain, C.P., Hilley, G.E., 2014. New estimates of silicate weathering rates and their uncertainties in global rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 134, 257–274. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.033>
- Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., Maghat, H., 2018. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 4, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>
- Murphy, S.F., McCleskey, R.B., Martin, D.A., Writer, J.H., Ebel, B.A., 2018. Fire, Flood, and Drought: Extreme Climate Events Alter Flow Paths and Stream Chemistry. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 123, 2513–2526. <https://doi.org/10.1029/2017JG004349>
- Navarre-Sitchler, A., Steefel, C.I., Yang, L., Tomutsa, L., Brantley, S.L., 2009. Evolution of porosity and diffusivity associated with chemical weathering of a basalt clast. *J. Geophys. Res. Earth Surf.* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JF001060>
- Neuzil, C.E., 1986. Groundwater Flow in Low-Permeability Environments. *Water Resour. Res.* 22, 1163–1195. <https://doi.org/10.1029/WR022i008p01163>
- Nicótina, L., Celegon, E.A., Rinaldo, A., Marani, M., 2008. On the impact of rainfall patterns on the hydrologic response. *Water Resour. Res.* 44. <https://doi.org/10.1029/2007WR006654>
- Niswonger, R.G., Panday, S., Ibaraki, M., 2011. MODFLOW-NWT, a Newton formulation for MODFLOW-2005. USGS Reston, Virginia.
- Nowack, B., Mayer, K.U., Oswald, S.E., van Beinum, W., Appelo, C.A.J., Jacques, D., Seuntjens, P., Gérard, F., Jaillard, B., Schnepf, A., Roose, T., 2006. Verification and intercomparison of reactive transport codes to describe root-uptake. *Plant Soil* 285, 305–321. <https://doi.org/10.1007/s11104-006-9017-3>
- Nugent, M.A., Brantley, S.L., Pantano, C.G., Maurice, P.A., 1998. The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature* 395, 588–591. <https://doi.org/10.1038/26951>
- Østrem, G., 1964. A method of measuring water discharge in turbulent streams. *Geogr. Bull.* 21, 21–43.
- Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. GEOLOGICAL SURVEY MENLO PARK CA.
- Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 11–26.
- Peters, N.E., Aulenbach, B.T., 2009. Flowpath contributions of weathering products to stream fluxes at the Panola Mountain Research Watershed, Georgia. *Rest. VA US Geol. Surv.*
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Dupré, B., 2006. Basalt weathering and trace elements migration in the boreal Arctic zone. *J. Geochem. Explor., Extended Abstracts presented at the 7th Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7)* 88, 304–307. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.062>
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Kudryavtzev, D.I., Dupré, B., 2005. Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5659–5680. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.018>
- Pollock, D.W., 1994. User's Guide for MODPATH/MODPATH-PLOT, Version 3: A Particle Tracking Post-processing Package for MODFLOW, the US: Geological Survey Finite-difference Ground-water Flow Model. US Department of Interior Washington DC.

- Prince, P.S., Spotila, J.A., 2013. Evidence of transient topographic disequilibrium in a landward passive margin river system: knickpoints and paleo-landscapes of the New River basin, southern Appalachians. *Earth Surf. Process. Landf.* 38, 1685–1699. <https://doi.org/10.1002/esp.3406>
- Prommer, H., Anneser, B., Rolle, M., Einsiedl, F., Griebler, C., 2009. Biogeochemical and Isotopic Gradients in a BTEX/PAH Contaminant Plume: Model-Based Interpretation of a High-Resolution Field Data Set. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8206–8212. <https://doi.org/10.1021/es901142a>
- Prommer, H., Tuxen, N., Bjerg, P.L., 2006. Fringe-Controlled Natural Attenuation of Phenoxy Acids in a Landfill Plume: Integration of Field-Scale Processes by Reactive Transport Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4732–4738. <https://doi.org/10.1021/es0603002>
- Rachold, V., Eisenhauer, A., Hubberten, H.-W., Hansen, B., Meyer, H., 1997. Sr Isotopic Composition of Suspended Particulate Material (SPM) of East Siberian Rivers: Sediment Transport to the Arctic Ocean. *Arct. Alp. Res.* 29, 422–429. <https://doi.org/10.1080/00040851.1997.12003263>
- Rad, S., Allegre, C., Louvat, P., 2007. Hidden erosion on volcanic islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 109–124. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.019>
- Reeves, D., Rothman, D.H., 2013. Age dependence of mineral dissolution and precipitation rates. *Glob. Biogeochem. Cycles* 27, 906–919. <https://doi.org/10.1002/gbc.20082>
- Rempe, D.M., Dietrich, W.E., 2014. A bottom-up control on fresh-bedrock topography under landscapes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 6576–6581. <https://doi.org/10.1073/pnas.1404763111>
- Riebe, C.S., Hahm, W.J., Brantley, S.L., 2017. Controls on deep critical zone architecture: a historical review and four testable hypotheses: Four Testable Hypotheses about the Deep Critical Zone. *Earth Surf. Process. Landf.* 42, 128–156. <https://doi.org/10.1002/esp.4052>
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W., Finkel, R.C., 2004. Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 224, 547–562. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.019>
- Robati, D., 2013. Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *J. Nanostructure Chem.* 3, 55. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55>
- Rolle, M., Eberhardt, C., Chiogna, G., Cirpka, O.A., Grathwohl, P., 2009. Enhancement of dilution and transverse reactive mixing in porous media: Experiments and model-based interpretation. *J. Contam. Hydrol.* 110, 130–142. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.10.003>
- Rolle, M., Le Borgne, T., 2019. Mixing and Reactive Fronts in the Subsurface. *Rev. Mineral. Geochem.* 85, 111–142. <https://doi.org/10.2138/rmg.2018.85.5>
- Rudzinski, W., Plazinski, W., 2006. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *J. Phys. Chem. B* 110, 16514–16525. <https://doi.org/10.1021/jp061779n>
- Rueda, F., Moreno-Ostos, E., Armengol, J., 2006. The residence time of river water in reservoirs. *Ecol. Model.* 191, 260–274. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.04.030>
- Rumsey, C.A., Miller, M.P., Schwarz, G.E., Hirsch, R.M., Susong, D.D., 2017. The role of baseflow in dissolved solids delivery to streams in the Upper Colorado River Basin. *Hydrol. Process.* 31, 4705–4718. <https://doi.org/10.1002/hyp.11390>
- Saar, M.O., Manga, M., 2004. Depth dependence of permeability in the Oregon Cascades inferred from hydrogeologic, thermal, seismic, and magmatic modeling constraints. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 109. <https://doi.org/10.1029/2003JB002855>

- Sak, P.B., Miller, S.R., Ma, L., Gaillardet, J., 2018. FLUVIAL KNICKPOINTS AND TRANSIENT EROSION ON BASSE-TERRE, GUADELOUPE, WITH IMPLICATIONS FOR ESTIMATES OF CHEMICAL WEATHERING, in: GSA Annual Meeting in Indianapolis, Indiana, USA-2018. GSA.
- Sak, P.B., Navarre-Sitchler, A.K., Miller, C.E., Daniel, C.C., Gaillardet, J., Buss, H.L., Lebedeva, M.I., Brantley, S.L., 2010. Controls on rind thickness on basaltic andesite clasts weathering in Guadeloupe. *Chem. Geol.* 276, 129–143. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.05.002>
- Samper, A., Quidelleur, X., Lahitte, P., Mollex, D., 2007. Timing of effusive volcanism and collapse events within an oceanic arc island: Basse-Terre, Guadeloupe archipelago (Lesser Antilles Arc). *Earth Planet. Sci. Lett.* 258, 175–191. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.03.030>
- Santizo, K.Y., Widdowson, M.A., Hester, E.T., 2020. Abiotic Mixing-Dependent Reaction in a Laboratory Simulated Hyporheic Zone. *Water Resour. Res.* 56, e2020WR027090. <https://doi.org/10.1029/2020WR027090>
- Santoni, S., Huneau, F., Garel, E., Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Celle-Jeanton, H., 2016. Strontium isotopes as tracers of water-rocks interactions, mixing processes and residence time indicator of groundwater within the granite-carbonate coastal aquifer of Bonifacio (Corsica, France). *Sci. Total Environ.* 573, 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.087>
- Scanlon, T.M., Raffensperger, J.P., Hornberger, G.M., 2001. Modeling transport of dissolved silica in a forested headwater catchment: Implications for defining the hydrochemical response of observed flow pathways. *Water Resour. Res.* 37, 1071–1082. <https://doi.org/10.1029/2000WR900278>
- Scheidt, C., Li, L., Caers, J., 2018. *Quantifying Uncertainty in Subsurface Systems*. John Wiley & Sons.
- Schoenbohm, L.M., Whipple, K.X., Burchfiel, B.C., Chen, L., 2004. Geomorphic constraints on surface uplift, exhumation, and plateau growth in the Red River region, Yunnan Province, China. *GSA Bull.* 116, 895–909. <https://doi.org/10.1130/B25364.1>
- Schopka, H.H., Derry, L.A., 2012. Chemical weathering fluxes from volcanic islands and the importance of groundwater: The Hawaiian example. *Earth Planet. Sci. Lett.* 339–340, 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.028>
- Schopka, H.H., Derry, L.A., Arcilla, C.A., 2011. Chemical weathering, river geochemistry and atmospheric carbon fluxes from volcanic and ultramafic regions on Luzon Island, the Philippines. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 978–1002. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.014>
- Schwanghart, W., Scherler, D., 2014. Short Communication: TopoToolbox 2 – MATLAB-based software for topographic analysis and modeling in Earth surface sciences. *Earth Surf. Dyn.* 2, 1–7. <https://doi.org/10.5194/esurf-2-1-2014>
- Shand, P., Darbyshire, D.P.F., Gooddy, D., H. Haria, A., 2007. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr as an indicator of flowpaths and weathering rates in the Plynlimon experimental catchments, Wales, U.K. *Chem. Geol.* 236, 247–265. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.09.012>
- Shaw, R., 1997. Variations in sub-tropical deep weathering profiles over the Kowloon Granite, Hong Kong. *J. Geol. Soc.* 154, 1077–1085. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.154.6.1077>
- Sklar, L., Dietrich, W.E., 1998. River longitudinal profiles and bedrock incision models: Stream power and the influence of sediment supply. *Geophys. Monogr.-Am. Geophys. Union* 107, 237–260.
- Song, X., Hong, E., Seagren, E.A., 2014. Laboratory-scale in situ bioremediation in heterogeneous porous media: Biokinetics-limited scenario. *J. Contam. Hydrol.* 158, 78–92. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.01.001>
- St. Clair, J., Moon, S., Holbrook, W.S., Perron, J.T., Riebe, C.S., Martel, S.J., Carr, B., Harman, C., Singha, K., Richter, D. d., 2015. Geophysical imaging reveals topographic stress control of bedrock weathering. *Science* 350, 534–538. <https://doi.org/10.1126/science.aab2210>

- Steeffel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* 19, 445–478. <https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x>
- Steeffel, C.I., Maher, K., 2009. Fluid-Rock Interaction: A Reactive Transport Approach. *Rev. Mineral. Geochem.* 70, 485–532. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.11>
- Sudicky, E.A., 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process. *Water Resour. Res.* 22, 2069–2082. <https://doi.org/10.1029/WR022i013p02069>
- Sullivan, P.L., Ma, L., West, N., Jin, L., Karwan, D.L., Noireaux, J., Steinhoefel, G., Gaines, K.P., Eissenstat, D.M., Gaillardet, J., Derry, L.A., Meek, K., Hynek, S., Brantley, S.L., 2016. CZ-tope at Susquehanna Shale Hills CZO: Synthesizing multiple isotope proxies to elucidate Critical Zone processes across timescales in a temperate forested landscape. *Chem. Geol.* 445, 103–119. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.05.012>
- Sullivan, P.L., Stops, M.W., Macpherson, G.L., Li, L., Hirmas, D.R., Dodds, W.K., 2019. How landscape heterogeneity governs stream water concentration-discharge behavior in carbonate terrains (Konza Prairie, USA). *Chem. Geol., Evolution of Carbonate and Karst Critical Zones* 527, 118989. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.002>
- Taboada, T., Rodríguez-Lado, L., Ferro-Vázquez, C., Stoops, G., Martínez Cortizas, A., 2016. Chemical weathering in the volcanic soils of Isla Santa Cruz (Galápagos Islands, Ecuador). *Geoderma* 261, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.07.019>
- Tartakovsky, A.M., Redden, G., Lichtner, P.C., Scheibe, T.D., Meakin, P., 2008. Mixing-induced precipitation: Experimental study and multiscale numerical analysis. *Water Resour. Res.* 44. <https://doi.org/10.1029/2006WR005725>
- Tartakovsky, A.M., Tartakovsky, G., Scheibe, T., 2009. Effects of incomplete mixing on multicomponent reactive transport. *Adv. Water Resour.* 32, 1674–1679. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2009.08.012>
- Tóth, J., 1963a. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J. Geophys. Res.* 68, 4795–4812. <https://doi.org/10.1029/JZ068i016p04795>
- Tóth, J., 1963b. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J. Geophys. Res.* 68, 4795–4812. <https://doi.org/10.1029/JZ068i016p04795>
- Trauth, N., Musolff, A., Knöller, K., Kaden, U.S., Keller, T., Werban, U., Fleckenstein, J.H., 2018. River water infiltration enhances denitrification efficiency in riparian groundwater. *Water Res.* 130, 185–199. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.058>
- Troch, P., van Loon, E., Hilberts, A., 2002. Analytical solutions to a hillslope-storage kinematic wave equation for subsurface flow. *Adv. Water Resour.* 25, 637–649. [https://doi.org/10.1016/S0309-1708\(02\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0309-1708(02)00017-9)
- Troch, P.A., Mancini, M., Paniconi, C., Wood, E.F., 1993. Evaluation of a distributed catchment scale water balance model. *Water Resour. Res.* 29, 1805–1817. <https://doi.org/10.1029/93WR00398>
- Valocchi, A.J., Bolster, D., Werth, C.J., 2019. Mixing-Limited Reactions in Porous Media. *Transp. Porous Media* 130, 157–182. <https://doi.org/10.1007/s11242-018-1204-1>
- Velbel, M.A., 1993. Constancy of silicate-mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering: implications for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chem. Geol., Geochemical kinetics of mineral-water reactions in the field and the laboratory* 105, 89–99. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90120-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90120-8)
- Villermaux, E., 2019. Mixing Versus Stirring. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 51, 245–273. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010518-040306>

- Wadleigh, M.A., Veizer, J., Brooks, C., 1985. Strontium and its isotopes in Canadian rivers: Fluxes and global implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1727–1736.
- Wang, X.-S., Jiang, X.-W., Wan, L., Song, G., Xia, Q., 2009. Evaluation of depth-dependent porosity and bulk modulus of a shear using permeability–depth trends. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 46, 1175–1181. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2009.02.002>
- Wang, X.-S., Wan, L., Jiang, X.-W., Li, H., Zhou, Y., Wang, J., Ji, X., 2017. Identifying three-dimensional nested groundwater flow systems in a Tóthian basin. *Adv. Water Resour.* 108, 139–156. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.07.016>
- West, A.J., 2012. Thickness of the chemical weathering zone and implications for erosional and climatic drivers of weathering and for carbon-cycle feedbacks. *Geology* 40, 811–814. <https://doi.org/10.1130/G33041.1>
- West, A.J., Galy, A., Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 235, 211–228. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.020>
- White, A.F., Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1729–1747. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00078-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00078-E)
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.* 202, 479–506. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.03.001>
- White, A.F., Bullen, T.D., Schulz, M.S., Blum, A.E., Huntington, T.G., Peters, N.E., 2001. Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 847–869. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00577-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00577-9)
- White, A.F., Peterson, M.L., 1990. Role of Reactive-Surface-Area Characterization in Geochemical Kinetic Models, in: *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 461–475. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0416.ch035>
- White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Blum, A.E., Stonestrom, D.A., Anderson, S.P., 2008. Chemical weathering of a marine terrace chronosequence, Santa Cruz, California I: Interpreting rates and controls based on soil concentration–depth profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33.
- Willingham, T.W., Werth, C.J., Valocchi, A.J., 2008. Evaluation of the Effects of Porous Media Structure on Mixing-Controlled Reactions Using Pore-Scale Modeling and Micromodel Experiments. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3185–3193. <https://doi.org/10.1021/es7022835>
- Winderl, C., Anneser, B., Griebler, C., Meckenstock, R.U., Lueders, T., 2008. Depth-Resolved Quantification of Anaerobic Toluene Degradation and Aquifer Microbial Community Patterns in Distinct Redox Zones of a Tar Oil Contaminant Plume. *Appl. Environ. Microbiol.* 74, 792–801. <https://doi.org/10.1128/AEM.01951-07>
- Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Putnis, C.V., 2004. The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4843–4858. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.027>
- Woolnough, W.G., 1930. The Influence of Climate and Topography in the Formation and Distribution of Products of Weathering. *Geol. Mag.* 67, 123–132. <https://doi.org/10.1017/S0016756800099015>
- Wynne, B., 1994. *Scientific Knowledge and the Global Environment*, in: *Social Theory and the Global Environment*. Routledge.
- Zhang, C., Dehoff, K., Hess, N., Oostrom, M., Wietsma, T.W., Valocchi, A.J., Fouke, B.W., Werth, C.J., 2010. Pore-Scale Study of Transverse Mixing Induced CaCO<sub>3</sub> Precipitation and Permeability Reduction in a Model Subsurface Sedimentary System. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7833–7838. <https://doi.org/10.1021/es1019788>

- Zhu, C., Lu, P., 2009. Alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 3. Saturation states of product minerals and reaction paths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3171–3200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.03.015>
- Zimmer, M.A., Lautz, L.K., 2014. Temporal and spatial response of hyporheic zone geochemistry to a storm event. *Hydrol. Process.* 28, 2324–2337. <https://doi.org/10.1002/hyp.9778>

# Glossaire

---

**Advection** : transport d'une quantité (scalaire ou vectorielle) d'un élément donné (tel que la chaleur, l'énergie interne, un élément chimique, des charges électriques) par le mouvement (et donc la vitesse) du milieu environnant. Dans l'équation de Navier-Stokes, l'advection du vecteur vitesse apparaît dans le terme d'inertie, qui correspond à l'advection de la quantité de mouvement

**Altération chimique** : transformation de la roche avec une modification de sa composition chimique ou/et minéralogique. L'altération chimique implique de la dissolution (mise en solution des éléments chimiques solubles des minéraux primaires comme le sodium et le calcium ou le silicium) et la précipitation de nouvelles phases impliquant les éléments les moins solubles dans l'eau (les minéraux secondaires, argiles et oxydes de fer et d'aluminium).

**Dénudation du sol** : La dénudation désigne la perte nette de masse d'un relief ou d'une surface terrestre sous l'effet combiné des processus d'érosion (physique et chimique).

**Diffusion** : La diffusion moléculaire est un transport de matière sous l'effet de l'agitation thermique.

**Dispersion** : Phénomène de mélange d'un soluté au sein d'un écoulement à travers un milieu poreux due à la diffusion moléculaire et à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques, quelle qu'en soit l'échelle d'observation.

**Dissipation visqueuse** : diffusion de l'énergie du fluide d'origine purement mécanique lié aux caractéristiques de viscosité du fluide.

**Echelle de Darcy** : Echelle à laquelle la loi de Darcy s'applique, du mètre au kilomètre

**Energie potentielle** : l'énergie liée à une interaction, qui a la capacité de se transformer en d'autres formes énergétiques.

**Erosion chimique** : processus de transport latéraux des substances dissoutes inorganiques ou organiques.

**Erosion physique** : processus de transport latéraux (mobilisation) qui peuvent être des particules minérales ou organiques.

**Knickpoint** : changement brusque de pente le long d'une rivière. Terme utilisé en géomorphologie.

**Reynolds (le nombre de)** : nombre sans dimension utilisé en mécanique des fluides qui caractérise un écoulement, en particulier la nature de son régime, symbolisé par  $Re$ . Un  $Re \ll 1$ , faible, caractérise un régime laminaire. un  $Re$  moyen correspond à un régime transitoire. Un  $Re \gg 1$  caractérise le régime turbulent. Il a été mis en évidence en 1883 par Osborne Reynolds.

**Zone critique** : La zone critique est l'environnement terrestre qui s'étend de l'atmosphère, jusqu'aux roches non altérées.

## Sigles, acronymes et abréviations

---

BET : Brunauer, Emmett et Teller, surface réactive déterminée par adsorption de gaz

ICPMS : Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif

IPGP : Institut de Physique du Globe de Paris

OBSERA : OBServatoire de l'Eau et de l'éROsion aux Antilles

OSUR : Observatoire des Sciences de l'Univers de Rennes

OZCAR : Observatoires de la Zone Critique : Applications et Recherche

PDF : Probability Density Function

ppb : partie par milliard

ppm : partie par million

Sr: Strontium

# Liste des figures

Figure 1: Taux d'altération des plagioclases en fonction du temps à partir d'expériences en laboratoire et de terrain. Les taux mesurés en laboratoire reflètent la durée des expériences. Les flèches sont étendues jusqu'à l'âge approximatif des plagioclases naturellement altérés correspondant à ceux soumis à une altération expérimentale. Les taux mesurés à partir du terrain reflètent les âges estimés des milieux naturels d'altération. Les symboles permettent de différencier les taux d'altération expérimentaux basés sur une des mesures de surface réactive BET (déterminée par adsorption de gaz, méthode décrite par Brunauer, Emmett et Teller dont les noms ont donné l'acronyme) et les taux d'altération du terrain basés sur une surface BET ou sur une correction géométrique. La ligne pointillée correspond à l'ajustement statistique aux données (White and Brantley, 2003)..... 10

Figure 2 : Taux de réaction normalisé par la surface réactive moyenne au cours du temps pour 10 simulations de dissolution de l'anorthite avec un champ de vitesse hétérogène dont la variabilité est contrôlée par la longueur caractéristique des hétérogénéités et par la variance. La simulation H correspond au cas de champ de vitesse homogène. Les cas AI2, AN1a, AN3a présentent une variance de 1. Les cas CI2, CN1a, CN3a présentent une variance de 5, et les cas DI2, DN1a, DN3a présentent une variance de 25. (Jung and Navarre-Sitchler, 2018b). 11

Figure 3: Le cycle de l'eau est moteur dans les réactions chimiques de la zone critique (<http://www.ipgp.fr/fr/gc/potamologie-chimique>) car il crée le flux d'apport de solutés réactifs et d'export des produits de réaction nécessaires pour maintenir les systèmes en déséquilibre chimiques et ainsi entretenir la réactivité. .... 12

Figure 4 : Illustration des processus de mélange. A) Panache de colorant expérimental déformé lors de son trajet dans le milieu poreux (lignes rouges) à des étapes sélectionnées du mécanisme de pliage. Les grains ont été rétrécies de 40 % et les lignes blanches représentent la ligne de contact joignant les centres des grains ; les grains environnants ne sont pas représentés. (B) Coupes transversales détaillant les étapes de pliage typiques du mélange. Au passage du point de contact entre les grains 1 et 2 (B.0), le filament est étiré (flèches divergentes) le long du plan de contact (ligne pointillée) et comprimé dans le sens perpendiculaire (flèches convergentes). Après le contact (B.1), les directions d'étirement et de compression sont inversées et un pli se forme (B.2) qui est advecté au cours du contact ultérieur entre les billes 3 et 4 (B.3). Figure extraite de Heyman et al., 2020. .... 18

Figure 5 : Distribution des longueurs des chemins d'écoulement dans le cas d'une topographie réaliste pour différents taux de recharge. (a) R = 500 mm/yr, (b) R = 300 mm/yr, (c) R = 100 mm/yr, and (d) R = 20 mm/yr (Goderniaux et al., 2013)..... 21

Figure 6: Schéma de la Zone Critique (<http://www.ozcar-ri.org/>) ; sa localisation, ses processus et les différentes disciplines impliquées ; on pourrait rajouter de nombreux éléments en fonction du contexte géographique et de l'échelle étudiée. .... 23

Figure 7 : Schéma conceptuel de la thèse. La recharge, qui participe au cycle hydrologique, et la topographie, influencent les chemins d'écoulements hydrogéologiques, ce qui génère des gradients chimiques et influence la réactivité entre la roche et le fluide. Le front d'altération géochimique qui désigne la roche en cours d'altération est donc également influencé par ce phénomène. Les processus de mélange entre les différents chemins d'écoulement génèrent également des gradients chimiques qui influencent les cinétiques effectives de réactions chimiques. La thèse aborde la thématique des gradients chimiques d'abord sous l'axe de l'influence de la recharge et de la topographie sur l'altération chimique, et d'autre part sous l'axe de l'influence de l'évolution temporelle d'un gradient chimique par diffusion/dispersion sur les réactions chimiques. .... 26

Figure 8 : Présentation du site d'étude. a) altitudes (m), avec la campagne d'échantillonnage (losanges jaunes) et le profil de sismique réflexion (ligne grise épaisse) de 2016 ainsi que l'emplacement de jaugeage du débit haute fréquence (étoile rouge). L'encadré en haut à gauche indique la localisation du site de la ravine Quiock sur l'île de Basse-Terre, Guadeloupe et l'endroit où ce tributaire se jette dans Bras-David ; b), pentes du site de la ravine Quiock. Dans les deux figures sont indiqués le contour du bassin versant (noir épais) et le tracé de la rivière (noir fin)..... 29

Figure 9 : a), Moyennes mensuelles des précipitations entre 2015 et 2017 ; b) Extrait de la carte géologique de Basse-Terre, Guadeloupe au 1/50000, 1966.....	30
Figure 10: Niveau piézométrique moyen entre janvier et juin 2015. Les points bleus représentent le niveau d'eau mesuré dans les puits, et la zone bleutée correspond à la surface piézométrique à partir des points de mesure (Figure empruntée à la thèse de Guérin, 2015).....	31
Figure 11: illustration du contraste géochimique. Ratios isotopiques du strontium mesurés le long de la rivière en 2016, avec la forme du profil topographique de la rivière de la ravine Quiock.....	33
Figure 12: Vue schématique du rapport isotopique du strontium le long de la rivière dans la rivière de la ravine Quiock. ....	34
Figure 13 : Schéma des surfaces de drainage. ....	37
Figure 14 : Schéma des deux hypothèses concernant l'origine du gradient chimique. a) hypothèse selon laquelle le gradient chimique est lié à un contraste de temps de résidence. b) hypothèse selon laquelle le gradient chimique est lié à une compartimentation du milieu souterrain entre une zone altérée et une zone non-altérée. Dans la pluie, la concentration en strontium est faible (imagé par la petite police), et dans la roche, la concentration en strontium est élevée (imagé par la grande police). Lorsque l'eau s'infiltré et pénètre dans une zone contenant des minéraux avec du strontium, elle s'enrichit en strontium par dissolution, donc la concentration en strontium augmente, et le ratio isotopique se rapproche de celui de la roche.....	40
Figure 15 : Abattage du marteau pour générer l'onde sismique pour l'enregistrement du profil de sismique réflexion P9 en aval du knickpoint. Quatre profils sismiques ont été réalisés entre le 28 mai et le 5 juin 2019. ..	43
Figure 16 : Disposition du système. Les points d'injection des particules x0 sont situés au sommet de la crête, puis les points de sortie sont situés symétriquement de l'autre côté, plus près de l'embouchure du cours d'eau. L'objectif est d'obtenir le rapport isotopique et le temps de séjour (R, Tf) au point de sortie. La concentration c (rectangle noir) évolue le long du chemin d'écoulement. ....	46
Figure 17 : Concentrations de l'eau le long de la rivière en a) Na, b) Mg, c) Ca. Les valeurs sont distinguées en amont (ronds) et en aval (croix) du knickpoint. Une couleur différente est attribuée à chaque campagne d'échantillonnage.....	51
Figure 18: photos de rivières présentant des pentes différentes. a) rivière Mahaut présentant un knickpoint très abruptes avec des blocs de plus de 2 m de diamètres, b) rivière du Baron dans une zone de faible pente, c) rivière du carbet, exemple de pentes typiques des rivières observées, bien que celle-ci n'ait pas été échantillonnée car située dans des coulées volcaniques plus jeunes de l'île.....	52
Figure 19: Signature chimique d'autres rivières de Basse-Terre, Guadeloupe. a) localisation des échantillonnages, b) altitude des échantillons en fonction du ratio isotopique du strontium. L'exutoire de la ravine Quiock est indiqué par l'étoile rouge. En a) et b) les couleurs correspondent aux mêmes rivières. Les rivières avec knickpoint sont indiquées par des triangles, et celles sans par des ronds. Parmi les cours d'eau échantillonnés, certains n'ont pas de nom d'où des appellations telles que « tributary », « stream next to forest office » qui correspondent aux noms donnés sur le terrain. ....	53
Figure 20: Vue schématique du niveau piézométrique dans les piézomètres alignés perpendiculairement à la rivière de la ravine Quiock juste en amont de la jauge à haute fréquence de débit. Le niveau dans les piézomètres est proche du niveau d'eau dans le ruisseau. L'échelle est valable en pour la composante verticale également. ....	54
Figure 21 : Rivière de ravine Quiock en basses (a. et c.) et hautes eaux (b. et d.). a) et b) photos prises au niveau de la jauge de débit haute fréquence, c) et d), photos du knickpoint. ....	54
Figure 22 : Temps de résidence de chaque chemin d'écoulement en fonction de la distance à l'exutoire de son point de résurgence le long du versant sinusoïdal 2D avec $K = 100 \text{ m/an}$ . ....	55
Figure 23 : Résultats du modèle préliminaire avec $K=140 \text{ m/an}$ . a) Rapport de strontium en fonction de la distance à l'embouchure du versant de chaque chemin d'écoulement en son point de résurgence. Les résultats du modèle (lignes continues) avec $c_0 = 0.02 \mu\text{mol/L}$ et $R_n$ varie de $10^{-6} / \text{an}$ - $10^{-4} / \text{an}$ sont comparées aux résultats des analyses des données de terrain (symboles). b) Concentrations de Sr simulées (lignes continues) avec des valeurs de $c_0$ de $0.02 \mu\text{mol/L}$ et $0.06 \mu\text{mol/L}$ , et $R_n$ fixé à $10^{-5} / \text{an}$ comparées aux analyses des données de terrain (symboles). ....	56

Figure 24 : Travaux préliminaires de la thèse. Effet d'un contraste de conductivité hydraulique sur les chemins d'écoulements en 2D. a) Modèle conceptuel où $K1$ est la conductivité hydraulique dans la zone altérée, et $K2$ , la conductivité hydraulique dans la couche inférieure. Il y a deux chemins d'écoulements possibles : les chemins d'écoulements 1 qui restent dans la saprolite (couche 1) et ceux du type 2 qui passent dans la roche (couche 2). b, c et d) simulations dans le cas où b) $K1 = K2$ , c) $K1 = 10 K2$ , d) $K1 = 0, 1 K2$ . .....	57
Figure 25 : Influence de l'angle du contraste de conductivité hydraulique avec $\alpha$ , l'angle avec l'horizontale. a) $\alpha = 0$ , b) $\alpha = 10^\circ$ , c) $\alpha = -10^\circ$ . Le compartiment supérieur (rouge) présente une conductivité hydraulique dix fois supérieure à celle du compartiment inférieur (bleu). Les chemins d'écoulement sont représentés par les lignes blanches à bleutées.....	58
Figure 26 : Comparaison entre les modèles 2D homogènes et hétérogènes présentant $K1 = 10 K2$ et $\alpha = 0$ . a) temps de résidence le long de la rivière. b) ratios isotopiques du strontium le long de la rivière.....	59
Figure 27 : Illustration et résultats du modèle. a) Illustration du modèle. b) Débits cumulés simulés le long de la rivière comparés à la moyenne annuelle à l'emplacement de la jauge haute fréquence (étoile rouge) et aux mesures en basses eaux de 2019 (carrés gris clairs), plus de précision sur les données de terrain dans l'article. c) temps de résidence simulés de chaque chemin d'écoulements, d) temps de résidence inférés par les données de terrain pour un taux de dissolution de $10^{-5}$ /an, e) boxplot des temps de résidence. Le knickpoint est représenté par la zone verte dans les graphiques. ....	60
Figure 28 : a) Ratios isotopiques du Sr 87 et Sr 86 simulés par le modèle 3D (lignes), comparé aux données de terrain (losanges noirs et carrés blancs). Les résultats du modèle en considérant $Rw = 10^{-5} \text{ an}^{-1}$ sont indiqués en bleu, ceux avec $K = 10^{-6} \text{ m/s}$ sont en lignes continues, et $K = 10^{-12} \text{ m/s}$ en pointillés. La porosité est de 10 %, b) chemins d'écoulements basés sur l'hypothèse de Toth d'une nappe parallèle à la topographie qui entraîne des chemins proches de la surface. ....	61
Figure 29 : A) topographie de la zone de ravine Quiock. En noir en ligne pleine, le bassin versant de Ravine Quiock, en ligne pointillées le ruisseau de ravine Quiock et le tronçon de Bras David représenté. La flèche jaune met en valeur la position du knickpoint. B) un méandre dans une autre rivière à moins de 2 km de ravine Quiock. On observe que le cirque en aval du knickpoint ressemble à un ancien méandre de Bras David. ....	66
Figure 30: Photo de Bras-David en période de basses-eaux le 12/05/2019. Les blocs de Bras-David sont de tailles décimétriques à métriques.....	67
Figure 31: a) topographie avec indiquée les noms des cours d'eau en bleu, en jaune le knickpoint, et les double flèches noires indiquent où les distances sont évaluées ainsi que les valeurs afin d'estimer une vitesse de recul du knickpoint. b) Vues schématique de (a).....	68
Figure 32 : Représentation schématique du bilan de masse avec certains des paramètres que nous utiliserons pour la formulation mathématique. a) bilan de masse basé sur les concentrations dissoutes sortant du système, b) bilan de masse basé sur l'avancement du front d'altération. ....	72
Figure 33: schéma de la concentration en fonction de la profondeur Z selon deux modèles de front d'altération. En orange, un modèle du front d'altération prenant en compte la cinétique. En bleu, modèle simplifié du front d'altération pour laquelle la réaction est rapide devant le transport. ....	73
Figure 34: Approfondissement du front d'altération dans le bassin versant par bilan de masse pour des temps d'altération $t_w = 5.10^5$ (a et b), $10^6$ (c et d), $5.10^6$ ans (e et f). a, c et e) représentent la profondeur du front d'altération aux différents temps. b, d et f) représentent l'altitude du front d'altération aux différents temps. Les variations de profondeur et d'altitude sont plus douces pour les temps les plus courts parce que la taille des cellules du modèle hydrogéologique augmente avec la profondeur. ....	74
Figure 35 : Débit total dans le modèle 3D avec $K = 40 \text{ m/an}$ , $R = 0.6 \text{ m/an}$ , porosité de 2%. a) au niveau de la surface, b) à 10 m de profondeur.....	75
Figure 36 : Comparaison entre le modèle 3D et les résultats géophysiques de terrain. Dans le modèle, la recharge est de $0.6 \text{ m/an}$ , la porosité est de 2%. La couleur de front représente les débits. Le front d'altération simulé des temps d'altération de $5 \cdot 10^5$ , $10^6$ , $2,5 \cdot 10^6$ , $5 \cdot 10^6$ ans (traits pleins). Les points rouges pleins correspondent aux points d'observation de la roche par les profils sismiques. Les carrés rouges vides correspondent aux profondeurs atteintes par la géophysique sans atteindre la roche non-altérée. ....	76

Figure 37 : Résultats du modèle avec avancement du front d'altération au premier ordre, le long de la rivière. Sont présentés les résultats correspondant à un modèle qui reproduit le débit moyen annuel (bleu), les débits élevés mesurés en juin 2019 (vert) et faibles mesurés en mai 2019 (orange). a) débits mesurés (ronds) et issus du modèle (lignes pointillées) ; b) temps de résidence (lignes continues) et de réaction (lignes pointillées) du modèle ; c) et d) concentration et ratios isotopiques du strontium respectivement, mesurés en 2016 (losanges noirs) et en mai (ronds gris en c) et juin 2019 (carrés blancs) et extraits du modèle (lignes continues)..... 78

Figure 38: A gauche, topographie du bassin versant avec en couleur l'altitude, à droite, vu schématique de la symétrie radiale résultant de la rupture topographique..... 78

Figure 39: Comparaison des fronts d'altération du modèle 3D avec différents modèles en 2D. a, b, c les modèles 2D, respectivement le modèle 2D le long de la rivière, le modèle 2D sinusoïdal, et le modèle 2D avec une pente constante, les couleurs représentent le débit dans les modèles. d) les différents fronts d'altération simulés pour une recharge de 0.3 m/an, une porosité de 2%, une conductivité hydraulique de 40 m/an, et un temps d'altération de  $10^6$  ans. La topographie en fond est celle de la rivière et est mise à titre indicatif. .... 79

Figure 40 : Illustration de réseau de bassin versant synthétique que l'on peut générer avec et sans knickpoint avec le code TTLEM. A) conditions aux limites, a) sans knickpoint, la topographie initiale est imposée au niveau de la mer  $Z_i=0$ , b) avec knickpoint, une marche de 10 m est imposée tout autour du domaine modélisé. B) exemple de topographie générée par le modèle avec la condition aux limites de (a). C) profils de rivière dans le cas sans knickpoint (d) et avec (e)..... 130

Figure 41 : Comparaison des gradients hydrauliques avec rupture topographique et sans rupture topographique au premier ordre. a) Logarithme des rapports entre le gradient hydraulique par rapport à l'emplacement le plus proche dans le ruisseau et le gradient hydrauliques par rapport à l'embouchure du ruisseau. b) La hauteur du knickpoint (22.5 m) est ajoutée à l'altitude de l'embouchure pour évaluer les gradients sans rupture topographique. Notez que puisque l'altitude de l'embouchure est artificiellement surélevée (en ajoutant la hauteur du knickpoint à celle de l'embouchure), les valeurs en aval de la rupture topographique de b) ne sont pas à considérer. .... 131

Figure 42: Loi cinétique évoluant non-linéairement en fonction de la concentration. a) taux de réaction en fonction de la concentration pour différents  $\beta$ , b) Effet de la réaction pour différents beta (lignes continues) sur une distribution de concentration initiale Gaussienne (pointillés noirs). .... 135

Figure 43 : dérivée de la concentration de pic par rapport au temps en fonction de la concentration de pic pour  $\beta = 2$ , pour (a)  $Da = 10^{-3}$ , et (b)  $Da = 10^3$ . Les lignes en pointillés orange représentent la tendance de la réaction en batch, la ligne en pointillés bleue représente la tendance avec diffusion seule. Dans (a), l'évolution de  $\partial c_{peak}(t)/\partial t$  avec  $c_{peak} = 1$  est liée à la condition initiale rectangulaire et correspond au temps pour que la condition rectangulaire soit redistribué sous forme gaussienne. Notons que le temps va des fortes concentrations vers les faibles concentrations puisqu'on considère la concentration d'un réactif, comme indiqué par la flèche..... 159

Figure 44 : dérivée de la concentration de pic par rapport au temps en fonction de la concentration de pic pour  $\beta = 6.6$ , pour (a)  $Da = 10^{-3}$ , et (b)  $Da = 10^2$ . Les lignes en pointillés orange représentent la tendance de la réaction en batch, la ligne en pointillés bleue représente la tendance avec diffusion seule. Notons que le temps va des fortes concentrations vers les faibles concentrations puisqu'on considère la concentration d'un réactif, comme indiqué par la flèche. .... 160

Figure 45 : Simulations CrunchFlow présentant  $\partial c_{peak}(t)/\partial t$  en fonction du pic de concentration normalisé par la concentration injectée à  $t=0$ . (a) Dissolution de la pyrite avec  $\beta = 0.5$ ,  $D = 10 - 5cm^2s$ ,  $k = 10 - 13mol/m^2s$ ,  $O_2 = 10 - 7molL$ . (b) Réduction du Fer(II) avec  $D = 10 - 5cm^2s$ ,  $k = 3.1015mol/kgwan$ ,  $OH - O = 10 - 6molL$ . Comme indiqué par la flèche, le temps s'écoule de droite à gauche, c'est-à-dire des fortes concentrations en réactif vers les plus faibles concentrations puisque les réactifs sont consommés au cours du temps. .... 161

Figure 46 : Simulation CrunchFlow de la dissolution de l'anorthite avec  $\beta = 1.4$ ,  $D = 10 - 10cm^2s$ ,  $k = 10 - 4mol/m^2s$ ,  $H + O = 10 - 2molL$ . Comme la flèche l'indique, le temps s'écoule des fortes concentrations en réactif vers les faibles concentrations puisque le réactif est consommé au cours de la réaction. .... 162

Figure 47: Champ de vitesse cisailant. (a) représentation schématique, (b) simulation CrunchFlow en l'absence de réaction avec une vitesse maximale de 1.32 m/an, et minimale de 0.3 m/a, nombre de Peclet maximum de 9. .... 165

Figure 48: Simulations CrunchFlow pour un Peclet maximum de  $Pe = 100$ ,  $\lambda = 1.6$ ,  $\beta = 2$ ,  $Da=40$ . (a) champ de vitesse homogène (m/yr),  $\sigma^2 = 0$ , (b) champ de vitesse hétérogène,  $\sigma^2 = 4$ , (c) et (d) profil de concentration à  $t=1000$  ans correspondant respectivement aux champs de vitesse (a) et (b). .... 166

Figure 49 : Cinétiques effectives dans un champ de vitesse hétérogène,  $\beta = 2$ , pour  $\sigma^2$  variant entre 0 et 4, et  $DaA = 1$  (bleus),  $DaA = 10$  (verts),  $DaA = 104$  (rouges). Les lois puissances estimées pour les courbes qui s'y prêtent sont indiquées comme  $\beta^*$ . .... 167

Figure 50 : Schéma d'une expérience en laboratoire pour vérifier l'effet de la dilution pour une réaction de type  $A + B \rightarrow C$ . a et b) à  $t = 0$ , une concentration de A et de B identiques sont injectées côte-à-côte de telle sorte à se mélanger rapidement par diffusion (c et d) avant que la réaction n'ait eu le temps d'affecter les concentrations. Donc on se situe dans une situation avec un  $Da$  faible. e et f) la réaction a lieu quand le temps caractéristique de réaction est atteint et est favorisée au centre car c'est une réaction d'ordre 2 qui est plus efficace pour les concentrations les plus élevées. En haut, ce sont des schémas de la cellule d'injection, et en bas les profils de concentration. En bleu le réactif A, en jaune le réactif B, en vert le mélange sans réaction, et en orange le produit de la réaction C. .... 174

# Liste des tableaux

---

<i>Tableau 1: Tableau des signatures isotopiques en strontium dans les différents compartiments chimiques.</i>	<i>28</i>
<i>Tableau 2 : paramètres des concentrations et ratios isotopiques du Sr</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 3 : paramètres du modèle préliminaire</i>	<i>48</i>





**Titre :** Gradients chimiques dans les systèmes hydrologiques : origine, dynamiques et conséquences sur les réactions chimiques

**Mots clés :** Zone critique de la Terre ; Eaux souterraines ; Modèles hydrologiques ; Dilution ; Cinétiques chimiques non-linéaires

**Résumé :** Les réactions chimiques souterraines jouent un rôle crucial dans la dynamique de la zone critique. La cinétique des réactions chimiques est généralement déterminée à partir d'expériences dans un milieu homogène. Pourtant, le milieu naturel est caractérisé par des gradients chimiques multi-échelles qui pourraient avoir des conséquences majeures sur l'efficacité des réactions. Cette thèse porte donc sur l'origine, la dynamique et les conséquences des gradients chimiques sur les réactions.

Dans un premier temps, nous développons une approche pluridisciplinaire pour comprendre les mécanismes à l'origine d'un fort gradient géochimique observé le long d'une rivière au niveau d'une rupture topographique sur un bassin versant instrumenté en Guadeloupe (SNO OBSERA, OZCAR). Des mesures géophysiques, hydrologiques et géochimiques sont couplées avec un modèle hydrogéologique représentant les circulations profondes et l'altération des roches.

Notre étude montre que l'altération active est limitée aux zones d'intersection des flux descendants et du front d'altération. La zone d'export est localisée dans les zones de convergence des flux ascendants.

Dans un deuxième temps, nous menons une étude théorique et numérique sur l'effet de l'évolution temporelle des gradients chimiques par diffusion sur la cinétique effective d'une réaction non-linéaire. Nous démontrons que la dynamique spatio-temporelle des gradients chimiques entraîne des lois de cinétique effectives jusqu'à plusieurs ordres de grandeur supérieures ou inférieures aux cinétiques déterminées en milieu homogène, en fonction de l'ordre de la réaction. Une théorie analytique des cinétiques effectives est validée par des simulations numériques.

Ces travaux offrent de nouvelles perspectives pour observer et comprendre l'origine des gradients chimiques souterrains, et modéliser leurs effets sur les dynamiques réactives de la zone critique, par l'apport de nouveaux concepts de transport réactif.

**Title :** Chemical gradients in hydrological systems: Origin, dynamics and consequences on chemical reactions

**Keywords :** Critical zone ; Groundwater ; Hydrological models ; Dilution ; nonlinear reaction kinetics

**Abstract:** Subsurface chemical reactions play a crucial role in the dynamic of the critical zone. Geochemical reaction kinetics are generally estimated from experiments in homogeneous media. However, the natural environment is characterized by multi-scale chemical gradients, which could have major consequences on the reactions efficiency. This thesis therefore focuses on the origin, dynamics and consequences of chemical gradients on reactions.

First, we developed a multidisciplinary approach to understand the mechanisms behind a strong geochemical gradient observed along a river at a topographic break in an instrumented catchment in Guadeloupe (SNO OBSERA, OZCAR ). Geophysical, hydrological and geochemical measurements are coupled with a hydrogeological model, which represents deep circulations and the weathering of rocks. Our study shows that the depth of the hydrogeological circulation loops and the weathering front controls the river chemistry.

This mechanism generates active weathering zones localized at the intersection of the descending flows and the weathering front. The export zone is located in the areas of convergence of upward flows.

Secondly, we carry out a theoretical and numerical study on the effect of the temporal evolution of chemical gradients by diffusion on the effective kinetics of a non-linear reaction. We demonstrate that the spatio-temporal dynamics of a chemical gradient leads to effective kinetic laws up to several orders of magnitude greater or less than the kinetics determined in a homogeneous medium, depending on the order of the reaction. An analytical theory of effective kinetics is validated against numerical simulations.

This work offers new perspectives to observe and understand the origin of subsurface chemical gradients, and to model their effects on the reactive dynamics of the critical zone, by providing new concepts of reactive transport.