UCLouvain

AGRO LOUVAIN

Faculté des bioingénieurs

Modélisation hydrogéochimique de l'influence de la pluviosité sur l'altération chimique de pyroclastes andésitiques

Auteur : Maxim Wirard

Promoteur(s) : Pr. Pierre Delmelle (UCLouvain/ELI/ELIE)
Dr. Marlon Calispa (UCLouvain/ELI/ELIE)

Lecteur(s) : Pr. Sophie Opfergelt (UCLouvain/ELI/ELIE)
Pr. Veerle Vanacker (UCLouvain/ELI/ELIC)

Année académique : 2021-2022

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

Résumé

Les páramos sont des écosystèmes tropicaux andins de haute altitude. La plupart des sols de ces régions sont des Andosols d'origine volcanique qui possèdent une grande capacité de régulation des flux d'eau et contiennent un stock de carbone organique important. Ils constituent la ressource en eau principale pour les populations locales qui en dépendent. Toutefois, l'intensification des activités humaines et le changement climatique menacent d'impacter les propriétés et le fonctionnement des sols des páramos. De nombreuses questions demeurent concernant le cycle hydrologique dans les páramos et comment celui-ci réagit aux changements environnementaux et climatiques actuels.

Dans la cordillère des Andes, les sols des páramos sont souvent dérivés de dépôts pyroclastiques. En vue de mieux comprendre l'évolution des propriétés de ces sols au cours de la pédogénèse, telle que façonnée par le climat et le temps, nous avons utilisé la modélisation hydrogéochimique pour simuler les réactions d'altération chimique qui régissent la formation du sol. Nous avons choisi comme cas d'étude les sols des páramos du centre volcanique de Quimsacochoa (QVC), proche de la ville de Cuenca au Sud de l'Équateur.

Le modèle de transport réactif CrunchFlow a été utilisé pour simuler l'infiltration de l'eau et les réactions chimiques dans une colonne de pyroclastes andésitiques de 1 mètre sur une période de 12 000 ans. Le flux d'eau entrant a été modifié pour les 8 000 années suivantes, cela en vue d'évaluer les conséquences des perturbations du cycle hydrologique sur la pédogénèse. Pour reproduire différentes conditions d'acidité dans le sol, les calculs sont effectués à trois pressions partielles en CO_2 différentes.

Les simulations démontrent que le pH augmente avec la profondeur et diminue avec le temps tout comme les concentrations en solution des ions Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} et Na^{+} et de $SiO_{2\,(aq)}$. Ceci accompagné d'une altération des minéraux primaires suivant un front d'altération et d'une formation de phases solides secondaires telles que des allophanes, de l'halloysite et de la gibbsite. Sur base des résultats, nous supposons que l'halloysite est formée à partir de l'altération des minéraux primaires et que la gibbsite se développe principalement à partir de l'aluminium libéré lors de l'altération de l'halloysite.

La diminution du flux infiltrant engendre une diminution des vitesses de réaction des minéraux primaires et secondaires, accompagnée d'une faible augmentation de la lixiviation des espèces dissoutes et d'un pH qui ne varie quasiment plus en fonction du temps dans le sol. L'augmentation du flux d'eau provoque une acidification du sol suivie d'une augmentation des vitesses de réaction des minéraux primaires et secondaires et une augmentation de la profondeur à laquelle ces minéraux réagissent. Les ions libérés en solution, des suites de ces dissolutions, sont plus rapidement lixiviés.

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier Pierre Delmelle pour son suivi tout au long de ce périple qu'a été la découverte du monde de la modélisation du transport réactif. Son entrain pour cet outil encore peu utilisé et son avis éclairé ont permis d'apporter les réponses à mes questions et m'ont aidé à progresser.

Ensuite, je remercie chaleureusement Marlon Calispa pour son suivi sans faille. Marlon a consacré du temps pour m'expliquer les rouages obscurs de CrunchFlow. Il a aussi partagé avec moi ses très nombreuses astuces qui, d'un coup de baguette magique, ont pu débloquer les « bugs » sur lesquels j'ai buté à de nombreuses reprises.

Je remercie également les membres de mon jury, Veerle Vanacker et Sophie Opfergelt, pour l'intérêt et le temps consacrés à la lecture de ce mémoire.

J'adresse mes vifs remerciements aux partenaires équatoriens du projet ARES-PRD ParamoSus (FONAG, EPMAS, ETAPA, Universidad de Cuenca et Escuela Politécnica Nacional) qui au travers de leurs collaborations ont permis la collecte en amont des données exploitées dans le cadre de mon mémoire.

Merci à Marion, avec qui j'ai plongé dans le monde de la modélisation géochimique dans la première partie de mon mémoire. Par sa bonne humeur et sa motivation, Marion aura contribué grandement à alimenter mon propre enthousiasme pour ce projet.

Merci à ma famille, ainsi qu'à mes amis, pour leur soutien tout au long de ce long fleuve qui n'aura pas été que tranquille.

Table des matières

1 Introduction 1
2 État de l'art 2
2.1 Les páramos équatoriens 2
2.1.1 Définition et distribution des páramos 2
2.1.2 Contexte environnemental 3
2.1.3 Contexte anthropique 5
2.2 Formation et développement des sols volcaniques 7
2.2.1 Matériau parental 8
2.2.2 Propriétés physico-chimiques 9
2.2.3 Pédogenèse 10
2.2.4 Minéralogie 11
2.3 Modélisation du transport réactif 14
2.3.1 Origine et concept 14
2.3.2 Approche générale (thermodynamique et cinétique) 16
3 Méthodes : modélisation du transport réactif 18
3.1 Site d'étude 18
3.2 Description des simulations 18
3.3 Paramètres du modèle 21
3.3.1 Minéralogie 21
3.3.2 Propriétés thermodynamiques 22
3.3.3 Cinétiques des réactions de dissolution et précipitation 23
3.3.4 Chimie de la phase aqueuse 26
3.4 Formulation du modèle 27
3.4.1 Limites spatiales et temporelles 27
3.4.2 Transport 27
3.4.3 Modifications des flux d'infiltration 27
3.4.4 Calcul des profils de transfert de masse 28
4 Résultats 29
4.1 Modèle de base (V1) 29

4.2 Augmentation de la respiration du sol (V2) 32
4.3 Modification du flux d'infiltration (V3) 35
4.3.1 Diminution du flux de 50 % (V3.1) 36
4.3.2 Augmentation du flux de 50 % (V3.2) 38
4.3.3 Augmentation du flux de 100 % (V3.3) 41
5 Discussion 43
5.1 Modèle de base (V1) 43
5.2 Augmentation de la respiration du sol (V2) 46
5.3 Diminution du flux (V3.1) 50
5.4 Augmentation du flux (V3.2 et V3.3) 53
5.5 Limites du modèle 56
6 Conclusion et perspectives 57
7 Bibliographie 59
8 Annexes 67

Table des figures

Figure 1. Distribution (en noir) des páramos dans le Nord des Andes (Buytaert et al., 2006a).2
Figure 2. Végétation dominante des páramos (a) tussocks grasses, (b) cushion plants et (c) forêts de Polylepis (Molina et al., 2019). 4
Figure 3. Série chronologique de cartes d'occupation du sol du le bassin versant de Pangor situé dans les Andes équatoriennes (Balthazar et al., 2015). 6
Figure 4. Liens entre les trois sous types d'Andosols et les regosols selon la WRB (Shoji et al., 1996)..... 8
Figure 5. Diagramme Total Alkali vs Silica (TAS) classifiant les roches volcaniques (Bas et al., 1986)..... 9
Figure 6. Minéralogie schématique des différents types de roches volcaniques (Shoji et al., 1993)..... 12
Figure 7. Modèle simplifié décrivant l'effet des conditions de lixiviation du silicium et de l'aluminium sur la possible formation de minéraux secondaires avec comme matériau parental du téphra volcanique, et le développement probable ou non d'Andosols (Delmelle et al., 2015)..... 13
Figure 8. Processus itératif de construction du modèle commençant par la conceptualisation de la subsurface, suivi de la conversion du modèle en formulations mathématiques afin d'être lu par le modèle informatique. La comparaison entre les résultats virtuels obtenus et la réalité du terrain mène à un nouveau modèle conceptuel (Maher and Mayer, 2019b)..... 15
Figure 9. Représentation de la structure du transport réactif en une succession de cellules réagissant avec la solution du sol sur un plan unidimensionnel..... 16
Figure 10. Modèle de base (V1) montrant l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+. 30
Figure 11. Modèle de base (V1) montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite. 31
Figure 12. Simulation V2.1 montrant, avec l'augmentation de la Pco_2 d'un ordre de grandeur, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+. 33
Figure 13. Simulation V2.2 montrant, avec l'augmentation de la Pco_2 de 2 ordres de grandeur, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+. 34
Figure 14. Simulation V2.2 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite. 35
Figure 15. Simulation V3.1 montrant, avec un flux infiltrant de 0.2 m/an, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+. 36

Figure 16. Simulation V3.1 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 37
Figure 17. Simulation V3.2 montrant, avec un flux infiltrant de 0.6 m/an, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+. 39
Figure 18. Simulation V3.2 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 40
Figure 19. Simulation V3.3 montrant, avec un flux infiltrant de 0.8 m/an, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+. 41
Figure 20. Simulation V3.3 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 42
Figure 21. Simulation V1 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 43
Figure 22. Modèle de base (V1) montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al. 44
Figure 23. Modèle de base V1 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 46
Figure 24. Simulation V2.2 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 48
Figure 25. Simulation V2.2 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 49
Figure 26. Simulation V2.2 montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al. 50
Figure 27. Simulation V3.1 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 51
Figure 28. Simulation V3.1 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 52
Figure 29. Simulation V3.1 montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al. 53

Figure 30. Simulation V3.3 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 54
Figure 31. Simulation V3.3 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 55
Figure 32. Simulation V3.3 montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al. 55

Figure A. 1. Modèle de base V1 montrant l'évolution des pourcentages volumiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 67
Figure A. 2. Distribution des coefficients de transfert de masse (Ca en vert, Si en rouge et Al en bleu) de plusieurs profils de sol sous deux types de végétation (PR = tussock et CU = plantes à coussin) localisé dans le bassin versant de Cuevas sur la Cordillère occidentale dans le sud de l'Équateur (Molina et al., 2019)..... 68
Figure A. 3. Simulation V2.1 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 69
Figure A. 4. Évolution des teneurs en argiles, limons et sables au sein des trois profils de sol de CanCan et coupe schématique de la profondeur des horizons des profils (Duquenne, 2020). 70
Figure A. 5. Modèle V3.1 montrant l'évolution des pourcentages volumiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 71
Figure A. 6. Modèle V3.2 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 72
Figure A. 7. Simulation V3.2 montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al. 72
Figure A. 8. Simulation V3.2 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 73
Figure A. 9. Modèle V3.2 montrant l'évolution des pourcentages volumiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 74
Figure A. 10. Modèle V3.3 montrant l'évolution des pourcentages volumiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite. 75

Liste des tableaux

Table 1. Paramètres modifiés pour la création des modèles V1 et V2, ainsi que des modèles V3.1, V3.2 et V3.3 simulant différents changements pluviométriques et du taux d'infiltration. 20
Table 2. Formules chimiques des minéraux primaires composant la roche andésitique utilisé comme référence dans le modèle. 22
Table 3. Formules chimiques des minéraux secondaires considérés dans le modèle. 22
Table 4. Description des réactions de dissolution des minéraux, des concentrations volumiques initiales, des surfaces spécifiques, des constantes d'équilibre de dissolution et des constantes de vitesse utilisées dans la formulation du modèle. 25
Table 5. Composition chimique de l'eau de pluie utilisée initialement et comme conditions aux limites dans le modèle. 26
Table 6. Réactions de dissolution des oxydes et constantes d'équilibre utilisées pour le calcul du log K du verre volcanique à 25°C (Aradóttir et al., 2012). 76

1 Introduction

Les páramos sont des écosystèmes tropicaux andins de haute altitude. La plupart des sols des páramos sont des Andosols d'origine volcanique. Ces écosystèmes possèdent une grande capacité de production et de régulation des flux d'eau. Ils remplissent de multiples fonctions et services écosystémiques parmi lesquels on compte l'approvisionnement en eau, le stockage du carbone dans le sol, des niveaux élevés de biodiversité et la subvention aux besoins des populations qui y vivent et en dépendent depuis des millénaires.

Ainsi, les páramos sont indispensables pour les populations locales car ils constituent la ressource de base, entre autres, pour la production d'hydroélectricité via des barrages, l'agriculture irriguée, la production animale ou encore l'exploitation de l'eau à usage domestique et industriel.

Toutefois, l'intensification des activités humaines pendant ces dernières décennies telles que le pâturage, l'agriculture et la plantation de pins, menace les páramos et leur capacité de rétention en eau. En outre, le changement climatique risque d'impacter sérieusement, et sur le long terme, les quantités de précipitations dans ces régions montagneuses et leur répartition sur l'année.

Dans ce contexte de menaces bien réelles et sachant que les processus hydrologiques des páramos restent mal compris en raison du manque de données disponibles, nous avons utilisé la modélisation hydrogéochimique pour simuler les réactions d'altération chimique qui régissent la formation du sol en vue de mieux comprendre les processus qui sous-tendent la formation des sols dérivés de dépôts pyroclastiques et qui dictent leurs propriétés.

Ainsi, nous avons recourt dans ce travail à l'utilisation de la modélisation du transport réactif (RTM) avec le logiciel de transport réactif multi-composants CrunchFlow afin de créer un modèle nous permettant de simuler l'altération d'un dépôt pyroclastique andésitique et d'obtenir un aperçu des réactions et processus qui surviennent pendant la pédogenèse. Il est ensuite possible de modifier le modèle afin d'évaluer les potentiels impacts anthropiques et climatiques qui pèsent sur les páramos.

La zone d'étude considérée pour la création du modèle se trouve dans les páramos du centre volcanique de Quimsacochoa (QVC), proche de la ville de Cuenca qui fait partie de la Province d'Azuay, localisée au Sud de l'Équateur.

Les objectifs spécifiques de ce travail sont les suivants : (i) création d'un modèle représentatif de l'évolution de l'altération d'un matériau andésitique, de sa formation jusqu'à son état actuel. (ii) Déterminer ou vérifier l'origine des phases solides secondaires retrouvées dans ce sol. (iii) Utiliser ce modèle pour simuler l'évolution de ce sol sous les contraintes de plusieurs perturbations anthropiques et climatiques au travers de la modification du flux de la solution infiltrante.

2 État de l'art

2.1 Les páramos équatoriens

2.1.1 Définition et distribution des páramos

Les páramos sont des écosystèmes tropicaux andins de haute altitude qui se trouvent au-dessus de la limite supérieure de la forêt andine et en-dessous des neiges permanentes. Cet étage est situé approximativement entre 3000 et 4700 mètres d'altitude (García et al., 2019). On peut distinguer deux sous-étages au sein des páramos ; d'une part, les páramos herbacés aussi appelés « vrais páramos » (au-dessus de ∼3500 mètres) et d'autre part, le « sub-páramo » au-dessus de la forêt andine et sous les páramos herbacés (Balthazar et al., 2015). Les páramos s'étendent entre 11°N et 8°S de latitude sur une surface comprise entre 35 000 et 77 000 km² à travers l'Equateur, le Venezuela, la Colombie, le Pérou et le Costa Rica (Figure 1) (Buytaert et al., 2006a). Les plus vastes étendues de páramos sont en Colombie et en Equateur. L'Equateur comptabilise quelques 20 000 km² de páramos, soit plus de 5% de la superficie totale du pays.

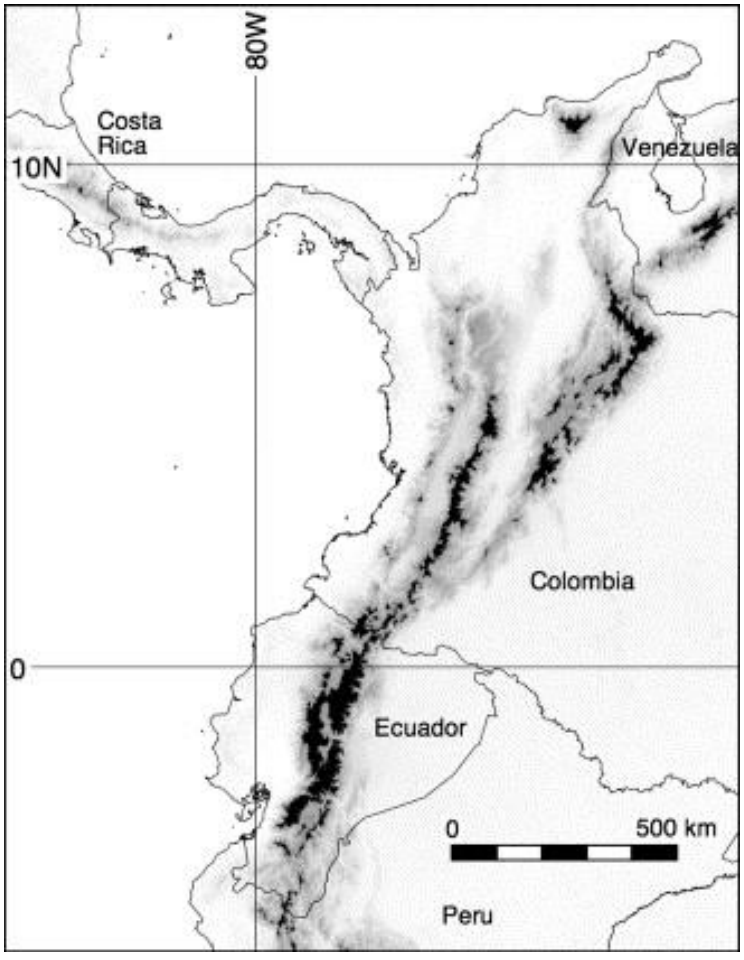

Figure 1. Distribution (en noir) des páramos dans le Nord des Andes (Buytaert et al., 2006a).

Le climat qui prévaut dans les páramos est un climat des hautes montagnes tropicales. La température reste relativement stable au cours de l'année en raison d'un ensoleillement constant dû à la proximité géographique avec l'équateur (Buytaert et al., 2006a). La température moyenne annuelle est comprise entre 2 °C et 10 °C. A l'inverse, la température journalière est très variable avec des fluctuations allant de moins de 0 °C la nuit, à plus de 25 °C le jour (Llambí et al., 2012). Les précipitations sont caractérisées par un modèle bimodal dans les páramos du Sud (Equateur) et par un régime unimodal au Nord (Guio Blanco et al., 2018). La variabilité des précipitations est fortement liée à la topographie complexe des reliefs andins qui influe sur la vitesse et la direction du vent en raison de la topographie des páramos (Buytaert et al., 2006a). Les précipitations moyennes sont comprises entre 1000 et 2000 mm/an avec des valeurs pouvant être inférieures à 500 mm/an dans le cas des páramos les plus secs et supérieures à 3000 mm/an pour les páramos les plus humides (Correa et al., 2020). Toutefois, Padrón et al. (2015) suggère que les précipitations dans les páramos sont probablement sous estimées d'environ 15% car la contribution de la bruine est mal quantifiée. La bruine pourrait représenter 30% du volume des précipitations annuelles dans les páramos.

2.1.2 Contexte environnemental

La plupart des sols des páramos sont d'origine volcanique (Buytaert et al., 2006a). Les páramos équatoriens remplissent de multiples fonctions et services parmi lesquels on compte l'approvisionnement en eau, le stockage du carbone dans le sol, des niveaux élevés de biodiversité et la subvention aux besoins des populations qui y vivent et en dépendent (García et al., 2019).

Services écosystémiques

Les páramos fournissent plusieurs services écosystémiques parmi lesquels la capacité de production et de régulation des flux d'eau sont des plus importants (Lazo et al., 2019). La régulation des flux d'eau s'explique par la capacité des sols à stocker et à libérer l'eau. Cette capacité est liée à une rétention d'eau, une porosité et une conductivité hydraulique élevées (Buytaert et al., 2006a). En plus de ces services écosystémiques, les páramos permettent également la production d'hydroélectricité, une agriculture irriguée, une exploitation de l'eau à usage domestique et industriel et représentent à ce titre un système de ressources naturelles unique et essentiel aux populations locales (Célleri and Feyen, 2009). L'exploitation de l'eau se fait à partir des eaux de surface en raison de la difficulté d'aller puiser l'eau dans les nappes souterraines des hauts plateaux andins (Buytaert et al., 2006a). Environ 40 millions de personnes dépendent directement des ressources en eau des páramos andins (Josse et al., 2011). Malgré leur importance évidente pour l'hydrologie locale et pour les services écosystémiques qu'ils fournissent, les processus hydrologiques des páramos restent mal compris en raison du manque de données disponibles (Flores-López et al., 2016).

Les páramos montrent aussi une importante capacité de stockage du carbone organique (Célleri and Feyen, 2009). De grandes quantités de matière organique sont stockées dans l'horizon A (ou horizon de surface organo-minéral). Buytaert et al (2006) indique des teneurs en carbone organique dans les sols des páramos avoisinant 100 $g.kg^{-1}$. Toutefois cette valeur oscille entre 0 et 200 $g\ kg^{-1}$ en fonction des régions et du type de végétation (Nanzyo, 2002). L'accumulation de matière organique s'explique principalement par la stabilisation du carbone via la formation de complexes organo-métalliques (Al-humus) ou d'associations organo-minérales (Tonneijck et al., 2010). Les basses températures limitent aussi la vitesse à laquelle la décomposition microbienne de la matière organique procède (Curiel Yuste et al., 2017).

La végétation

Les sols des páramos herbacés possèdent un couvert végétal unique qui est typiquement composé de plantes de petite taille avec de faibles biomasses aériennes (Hribljan et al., 2016). On compte près de 5000 espèces de plantes dont 60% sont endémiques des páramos. Les plantes que l'on retrouve principalement sont des graminées touffues (*tussock grasses*) (Figure 2), des plantes à coussins (*cushion plants*) (Figure 2) et des rosettes acaulescentes bien reconnaissables, comme *Espeletia* sp. et *Puya* sp. (Buytaert et al., 2006a). Dans le sub-páramo (entre 3000 et 3500 mètres), on retrouve principalement des groupements d'arbustes et de petits arbres du genre *Polylepis* sp. (Figure 2) entre-coupés de prairies. Les tussock grasses dominent largement les páramos herbacés (entre 3500 et 4700 mètres) tandis que les cushion plants se trouvent majoritairement au-dessus de 3900 mètres d'altitude dans les zones humides qui leur sont favorables (Hribljan et al., 2016).

Figure 2. Végétation dominante des páramos (a) tussocks grasses, (b) cushion plants et (c) forêts de Polylepis (Molina et al., 2019).

2.1.3 Contexte anthropique

2.1.3.1 Impact des activités humaines

Les populations humaines et leurs activités influencent l'environnement depuis des millénaires dans les Andes équatoriennes (Jantz and Behling, 2012). Le potentiel agronomique lié à la grande fertilité des sols volcaniques de ces régions a permis le développement des populations au fil du temps (Shoji et al., 1993).

Cependant, l'augmentation de la population ainsi que les activités humaines telles que l'agriculture, le pâturage du bétail, les plantations, l'urbanisation et le tourisme qui se sont intensifiés ces dernières décennies, sont les principaux moteurs de la dégradation des páramos (Buytaert et al., 2006a; Peters et al., 2013). Les pressions anthropiques sur les páramos affectent le couvert végétal, les propriétés hydrauliques des sols et probablement la dynamique du carbone organique et les nutriments.

Selon Hofstede et al. (2002) les páramos équatoriens ont probablement été plus affectés par les activités humaines que ceux de Colombie et du Venezuela en raison d'un passé d'exploitation et d'usage plus long par des communautés rurales ayant une densité de population plus élevée. En Équateur central, le taux annuel de disparition des páramos herbacés au profit de l'agriculture et des plantations variait entre 0.2 et 0.8% durant la période allant de 1963 à 2009 (Balthazar et al., 2015). La Figure 3 illustre l'évolution et la répartition de l'occupation du sol sur ces quelques décennies à l'échelle du bassin versant de Pangor situé au centre des Andes équatoriennes (Molina et al., 2019).

Aujourd'hui, la communauté scientifique alerte sur la capacité que les páramos auront de continuer à fournir dans les prochaines décennies des services écosystémiques cruciaux pour le bien-être de millions de personnes (Célleri and Feyen, 2009; Peters et al., 2013).

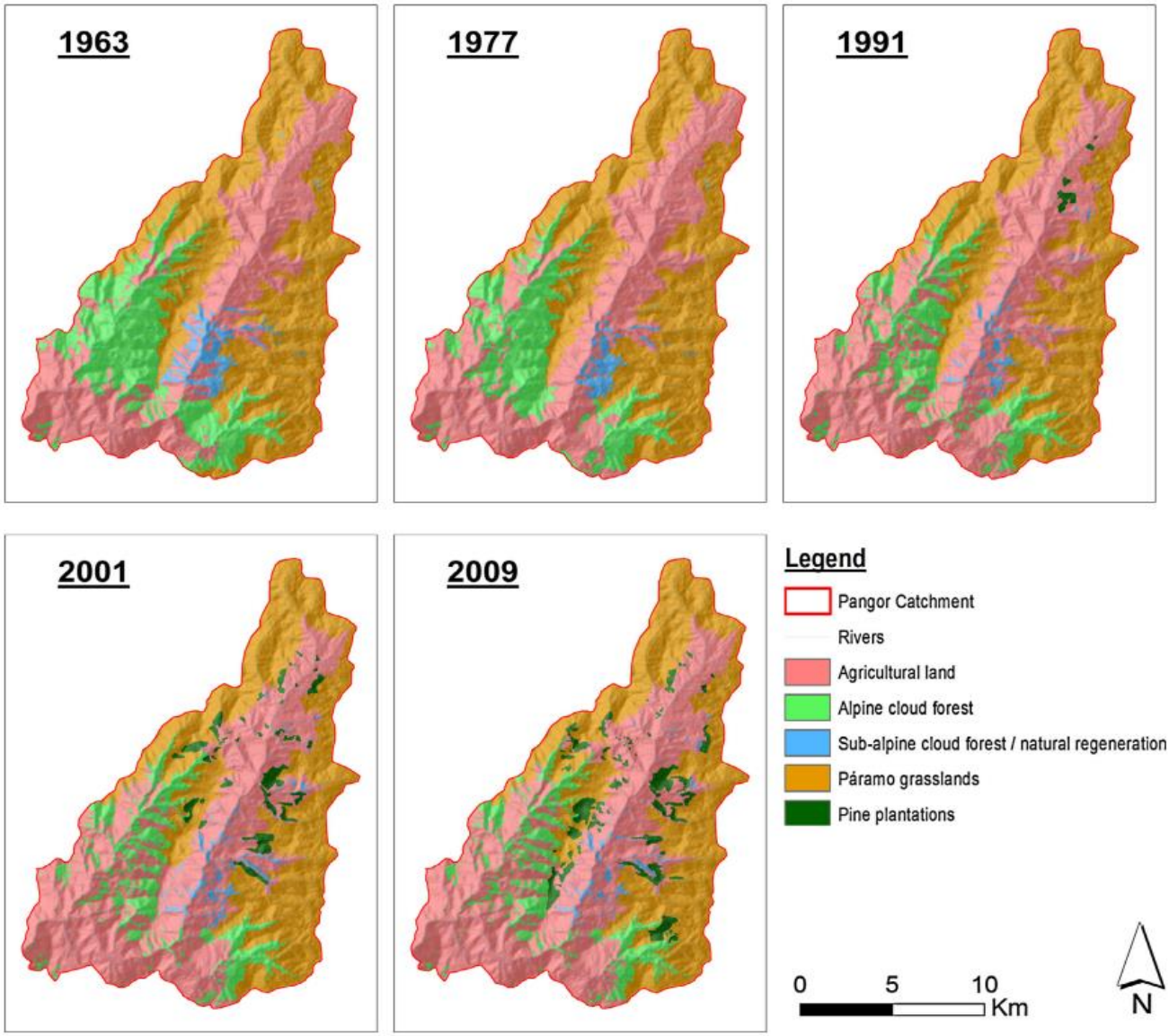

Figure 3. Série chronologique de cartes d'occupation du sol du le bassin versant de Pangor situé dans les Andes équatoriennes (Balthazar et al., 2015).

2.1.3.2 Menaces et impact du changement climatique

Tout comme les pressions anthropiques, le changement climatique perturbe le cycle hydrologique des páramos et menace les écosystèmes et les ressources en eau des populations locales et des communautés en aval des páramos (Buytaert et al., 2006a).

Vuille and Bradley (2000) démontre une augmentation de la température dans les Andes tropicales de 0,11°C par décennie entre 1939 et 1998. Cette augmentation n'a pas été constante et a presque doublé (0,20°C par décennie) sur les 40 dernières années du 20^{e} siècle, puis plus que triplé (0,34°C par décennie) sur les 25 dernières années du 20^{e} siècle. De plus, le réchauffement est moins prononcé à mesure que l'altitude augmente ; ce qui est cohérent avec les observations de retrait des glaciers dans les Andes.

Une autre étude (Urrutia and Vuille 2009) basée sur un modèle climatique régional (RCM) suggère que le changement climatique va provoquer d'ici la fin du 21e siècle une augmentation de température comprise entre 2 et 7°C (en fonction du lieu et du scénario considérés), ainsi qu'une augmentation des précipitations dans les Andes tropicales. Ces projections sont similaires aux résultats obtenus par les modèles de circulation générale (GCM) utilisés dans le quatrième rapport d'évaluation du GIEC.

Selon un rapport du (GIEC)[1], les changements à venir des températures, de l'intensité des précipitations ainsi que de leurs fréquences vont donner lieu à des périodes sèches plus longues dans les Andes tropicales (IPCC, 2014). Ces changements peuvent impacter la capacité de stockage du carbone dans les sols des páramos (Curiel Yuste et al., 2017). L'assèchement des sols induit une augmentation de la diffusivité de l'oxygène dans le sol qui, sous des températures plus chaudes, favorise et augmente la vitesse de décomposition de la matière organique.

2.2 Formation et développement des sols volcaniques

Les sols volcaniques sont des sols formés sur des matériaux produits par l'activité volcanique à la surface du globe. Ces sols couvrent moins de 1% de la surface du globe et permettent pourtant à 10% de la population mondiale de vivre grâce à leur potentiel agronomique élevé (Delmelle et al., 2015). La grande majorité des sols volcaniques sont des Andosols, c'est à dire des sols caractérisés par un ou plusieurs horizons diagnostiques présentant des propriétés andiques (FAO/ISRIC/ISSS, 1998).

Les sols des páramos sont majoritairement des Andosols bien que l'on trouve également des Regosols, des Umbrisols ou encore des Histosols en se référant à la classification des sols de la Base de Référence Mondiale (WRB) de la Food and Agriculture Organisation (FAO) des Etats-Unis (FAO/ISRIC/ISSS, 1998). Les Andosols sont des sols acides de couleur noire en raison de leur teneur élevée en matière organique (Quichimbo et al., 2012). Selon la WRB, on distingue plusieurs sous-types d'Andosols en fonction de leurs horizons de surface (Figure 4). Ceux-ci sont déterminés par leur rapport entre le pyrophosphate et l'oxalate extractibles par l'aluminium, leur teneur en oxide d'aluminium et de fer, ainsi que par leur taux de rétention de phosphate (Shoji et al., 1993). Les Andosols possédant un horizon alu-andique dont la fraction colloïdale est dominée par des complexes organo-métalliques, correspondent aux Andosols non-allophaniques. Les Andosols ayant un horizon sil-andique contiennent majoritairement des allophanes ainsi que de l'imogolite et représentent les Andosols allophaniques. Les horizons vitriques sont quant à eux à un stade d'altération moins prononcé ; on parlera d'Andosols vitriques (Dahlgren et al., 2004).

[1] Le scénario A2 comprend des émissions moyennement élevées et une forte croissance démographique pour la période 2071 - 2100. Le scénario B2 correspond à de plus faibles émissions et un croissance démographique réduite (IPCC, 2000).

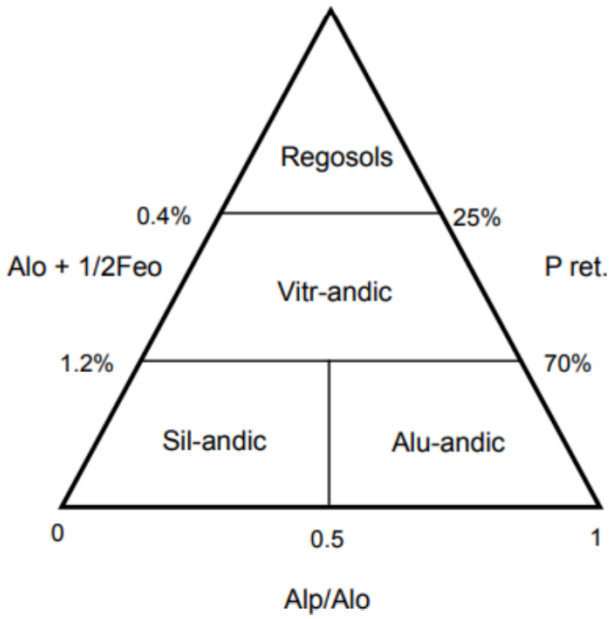

Figure 4. Liens entre les trois sous types d'Andosols et les regosols selon la WRB (Shoji et al., 1996).

2.2.1 Matériau parental

La majorité des sols volcaniques sont formés à partir de téphra qui correspondent au dépôt pyroclastique le plus répandu (Shoji et al., 1993). On confond souvent les téphra avec les cendres volcaniques bien que ce dernier matériau réfère spécifiquement aux particules de téphra dont le diamètre est inférieur à 2 millimètres (Antos and Zobel, 2005).

La nature du matériau parental d'un sol volcanique est déterminée simplement sur base de sa teneur en silice. Ainsi, on distingue des téphra avec une composition correspondant au basalte (< 52 %), à l'andésite basaltique (52 – 57 %), à l'andésite (57 – 63 %), à la dacite (63 – 70 %) et à la rhyolite (> 70 %) (Bas et al., 1986). Une classification plus fine est obtenue en incluant les teneurs en sodium et potassium, comme illustré à la Figure 5.

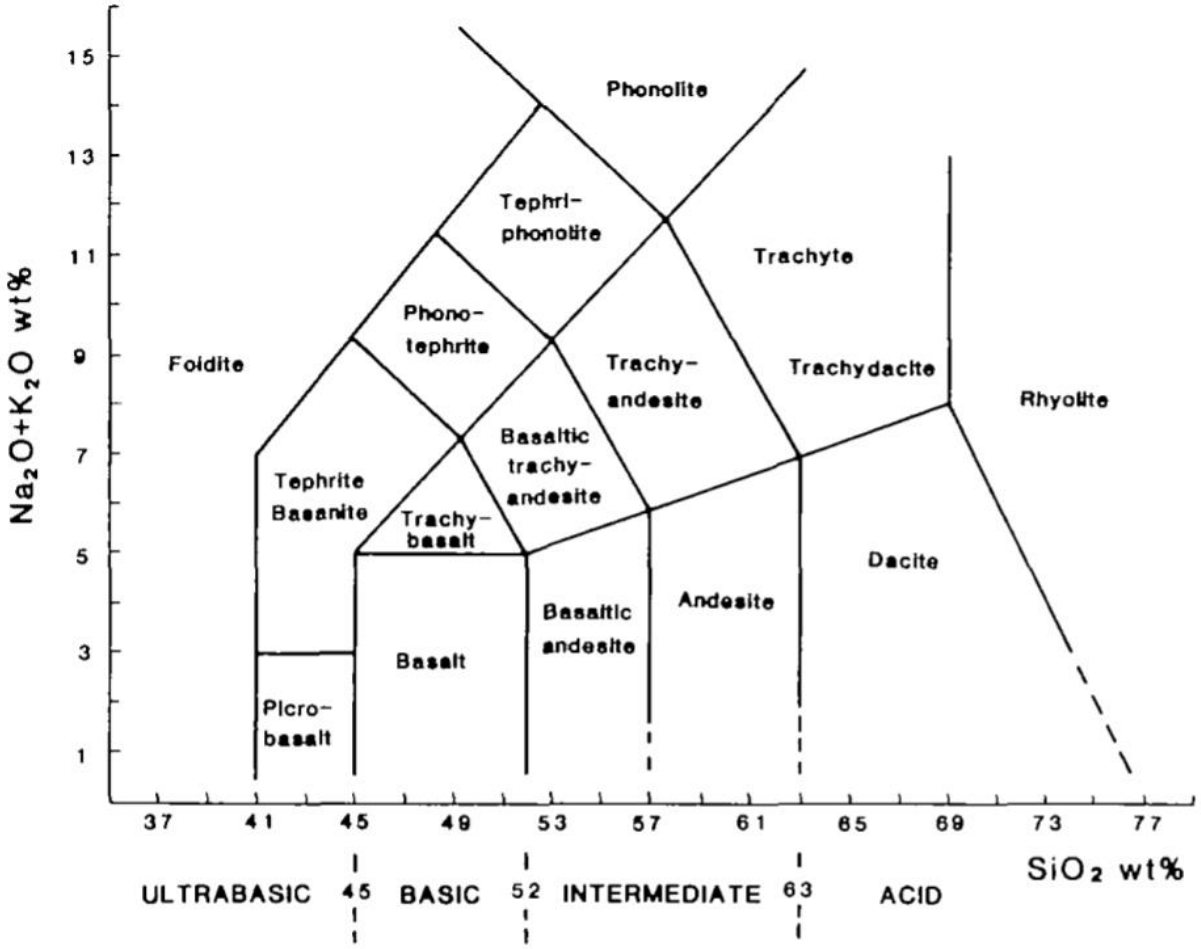

Figure 5. Diagramme Total Alkali vs Silica (TAS) classifiant les roches volcaniques (Bas et al., 1986).

2.2.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques exceptionnelles des sols volcaniques résultent de leur minéralogie particulière, caractérisée par la présence de phases solides secondaires peu ou non-cristallisées, ainsi que de complexes organo-métalliques (Nanzyo et al., 1993). Les Andosols ont une faible densité apparente (0.9 g/cm³ ou moins) en raison d'une porosité élevée, favorisée par la macro/microagrégation des phases solides secondaires et de la matière organique (Nanzyo, 2002). Les Andosols sont habituellement riches en matière organique et ils contribuent un stock de carbone organique important (au moins 5%) au réservoir global de carbone dans les sols. La stabilisation du carbone organique dans les sols volcaniques est expliquée par la microagrégation, la formation d'associations organo-minérales et de complexes organo-métalliques (impliquant essentiellement l'aluminium et le fer) (Delmelle et al., 2015; Shoji et al., 1993).

2.2.3 Pédogenèse

La pédogenèse correspond au processus de formation des sols par altération du matériau parental progressivement vers des niveaux plus profonds selon un front d'altération descendant (Schaetzl and Anderson, 2007).

Les processus de formation des sols dépendent de cinq facteurs que sont le matériau parental, la topographie, le climat, le biotope et le temps. La présence du verre volcanique comme phase solide dominante dans le matériau parental régit la formation des sols volcaniques. Lors des processus d'altération chimique, la dissolution rapide de ce matériau alumino-silicaté amorphe conduit à la précipitation de phases minérales secondaires peu ou non-cristallisées. Il s'agit notamment d'alumino-silicates hydratés comme les allophanes et de l'imogolite et d'oxyhydroxides de fer ferrique, principalement la ferrihydrite (Shoji et al., 1993). L'altération du matériau parental volcanique est également influencée par sa granulométrie et sa vésicularité, qui dictent les surfaces disponibles pour les réactions d'altération chimique (Delmelle et al., 2015). La pédogenèse peut également être influencée par les plantes via la production et la libération dans le sol de CO_2, d'acides organiques et de ligands qui vont abaisser le pH du sol et ainsi favoriser l'altération chimique (Perez-Fodich and Derry, 2019).

On appelle « andosolisation » le processus de formation des Andosols. Ce processus, et plus spécifiquement la formation des phases solides secondaires, est fortement influencé par les conditions de lixiviation et les régimes de précipitations qui le régissent (Churchman and Lowe, 2012). Ainsi, l'andosolisation peut être relativement rapide (entre 200 et 300 ans) pour des sols soumis à un régime d'altération humide où la forte lixiviation entraine une augmentation de la concentration en silicium dissout favorisant la formation d'allophanes. L'andosolisation peut également être plus lente (entre 2000 et 3000 ans) dans les régions tempérées (Delmelle et al., 2015).

L'andosolisation n'est pas forcément associée à la formation d'allophanes et imogolite. Dans des conditions de pH acides (inférieur à 5) et en présence de teneurs élevées en matière organique, l'aluminium formera préférentiellement des complexes avec cette dernière. Ce processus inhibe ou ralentit la précipitation des allophanes ; il s'agit de l'effet anti-allophanique (Dahlgren et al., 2004; Shoji et al., 1993). Tout comme l'aluminium, le fer forme également des complexes, mais ceux-ci sont généralement minoritaires (Shoji et al., 1993). L'effet anti-allophanique de la matière organique est particulièrement marqué dans les horizons de surface du sol, là où les apports de débris végétaux sont importants et les teneurs en matière organique sont généralement les plus élevées.

Dans un régime hydrique où la lixiviation est limitée, les concentrations élevées en silicium dans la solution du sol peut favoriser la formation de l'halloysite, une argile 1:1, au dépend des allophanes/imogolite (Ugolini and Dahlgren, 1991).

2.2.4 Minéralogie

Minéraux primaires

Les types de roches magmatiques peuvent se définir sur base de leur composition minérale et de leur teneur en silice (Rogers, 2015). On distingue ainsi les roches mafiques pauvres en silicium, sodium et potassium, des roches felsiques enrichies en ces mêmes éléments. Entre ces deux types de roches se trouvent les roches intermédiaires dont font partie les andésites.

La Figure 6 met en relation le type de roche avec la minéralogie du téphra et l'abondance relative de ses minéraux. En plus du verre volcanique, divers minéraux magmatiques peuvent être présents en proportions variables dans les téphra, en fonction notamment de leur teneur en silice. On pourra trouver du quartz, des pyroxènes, des amphiboles, de la biotite, de l'olivine et des oxydes de fer et de titane (Shoji et al., 1993). D'autres minéraux mineurs sont aussi présents (ex. apatite) et peuvent jouer un rôle important comme source d'éléments essentiels pour les plantes.

La résistance des minéraux primaires à l'altération, et donc leurs vitesses de dissolution, est corrélée entre autres avec le ratio Si/O de chacun des minéraux ainsi qu'avec leur teneur en cations basiques (Ca^{2+}, Mg^{2+} et Na^{+}). Ainsi, selon les séries de stabilité de Goldish, plus le ratio Si/O est petit et la teneur en cations faible, plus les minéraux seront résistants à l'altération (Essington, 2015). Les minéraux primaires contenus dans les cendres volcaniques et classés par ordre croissant de résistance à l'altération sont : le verre volcanique, l'olivine, l'augite, les amphiboles, la biotite, les plagioclases, le quartz (Essington, 2015).

De plus, l'altération du verre volcanique et de la plupart des minéraux silicatés libère en solution plusieurs éléments chimiques qui, selon les conditions de saturation, peuvent mener à la précipitation de la silice à la surface des minéraux sous forme d'une phase solide de gel amorphe (Cailleteau et al., 2008). Cette dernière forme alors une couche entre la solution du sol et le minéral ce qui a pour conséquence de diminuer la vitesse d'altération du minéral.

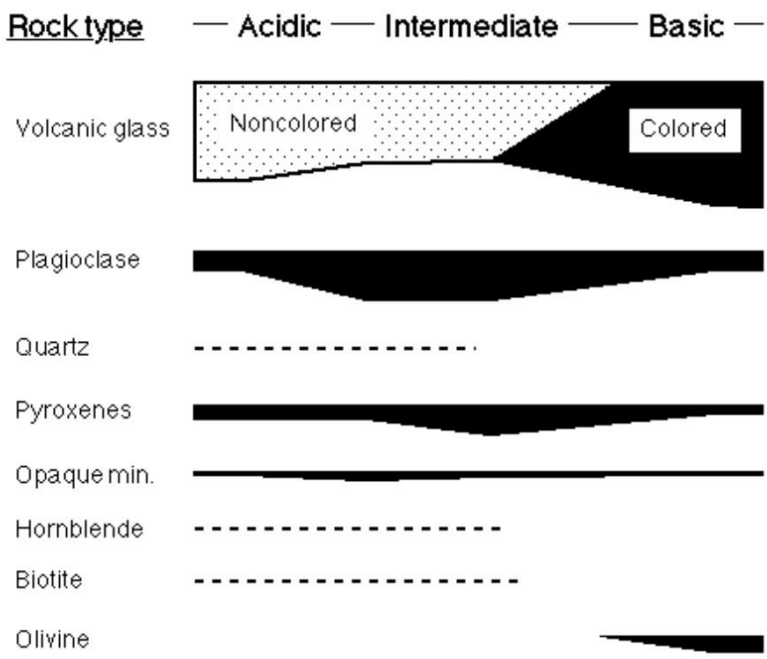

Figure 6. Minéralogie schématique des différents types de roches volcaniques (Shoji et al., 1993).

Minéraux secondaires

La formation des minéraux secondaires lors du début de l'altération du matériau parental est dictée par le régime de lixiviation, lui-même dicté par le taux d'infiltration et de percolation de l'eau dans le sol (Churchman and Lowe, 2012). Les minéraux secondaires non ou peu cristallins, tels que les allophanes/imogolite et la ferrihydrite, montrent une cinétique de précipitation plus rapide que les minéraux secondaires cristallins (Stumm, 1992). Toutefois, les minéraux cristallins tels que l'halloysite et la gibbsite sont plus stables thermodynamiquement et pourront, si les conditions sont favorables, cristalliser avec le temps.

Les allophanes sont des minéraux alumino-silicatés faiblement cristallins de formule chimique $Al_2O_3.SiO_2.nH_2O$ et dont le rapport molaire Al:Si varie entre 2:1 et 1:1 (Delmelle et al., 2015). L'imogolite (formule chimique est $Al_2O_3.SiO_2.2H_2O$) est aussi un alumino-silicate faiblement cristallin et qui tend à précipiter de concert avec les allophanes. Néanmoins, l'abondance de cette phase secondaire est généralement mineure en comparaison des allophanes (Nanzyo, 2002). On recense parmi les Andosols non-allophaniques, des Andosols riches en halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Plusieurs hypothèses ont été avancées pour tenter d'expliquer l'origine de l'halloysite dans ces sols (Churchman and Lowe, 2012). Certains auteurs soutiennent l'idée que l'halloysite trouve son origine dans la dissolution des allophanes et de l'imogolite précédemment formés dans les sols. Ces phases serviraient de précurseurs à la néoformation de minéraux cristallins plus riches en silice tels que l'halloysite (Dahlgren et al., 2004; Kirkman and McHardy, 1980).

Cependant, il semble plus probable que l'halloysite se forme à partir du silicium mis en solution lors de la dissolution du verre volcanique et des minéraux primaires et ce, sous un climat sec à tempéré induisant de faible flux d'eau dans le sol, ainsi qu'une concentration élevée en silice dans la solution du sol (Nanzyo, 2002; Parfitt, 2009). La précipitation de l'halloysite semble être favorisée dans les sols qui se développent sur des téphras plus riches en silice, c'est-à-dire avec une composition rhyolitique ou dacitique. Selon plusieurs études, l'altitude joue indirectement un rôle dans la précipitation de l'halloysite dans les sols volcaniques (Rasmussen et al., 2007).

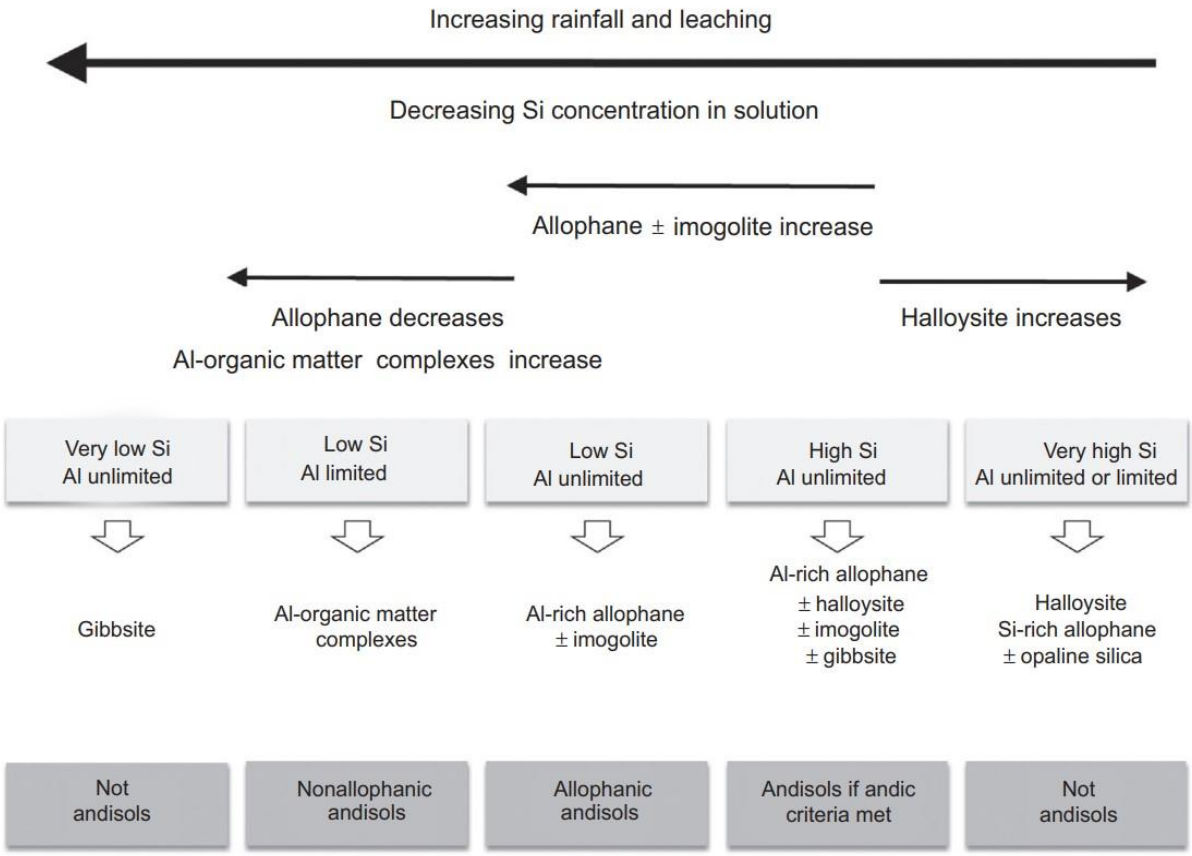

Figure 7. Modèle simplifié décrivant l'effet des conditions de lixiviation du silicium et de l'aluminium sur la possible formation de minéraux secondaires avec comme matériau parental du téphra volcanique, et le développement probable ou non d'Andosols (Delmelle et al., 2015).

En effet, l'halloysite est dominante aux basses altitudes puisque les précipitations y sont plus faibles menant donc à une lixiviation moins forte du silicium et des concentrations plus élevées en silice dans la solution du sol (Chadwick et al., 2003). A l'inverse, aux hautes altitudes, les précipitations et la lixiviation sont plus élevées, la concentration en silice est donc plus faible ce qui favorise la formation des allophanes et de l'imogolite dans ces sols (Figure 7).

En plus des allophanes, imogolite et halloysite, on peut également trouver de la gibbsite dans les Andosols volcaniques. La gibbsite est un minéral secondaire alumineux de formule $Al(OH)_3$ qui se forme dans les sols soumis à des climats humides et où le lessivage y est très fort ce qui

mène à des concentrations en silicium trop faibles pour permettre à l'halloysite, aux allophanes et à l'imogolite de précipiter (Churchman and Lowe, 2012). La gibbsite est typiquement retrouvée dans les Andosols dans un état d'altération avancé (Buytaert et al., 2005).

La ferrihydrite, un oxyhydroxyde de fer de formule chimique $Fe_2(OH)_8.4H_2O$ (Childs et al., 1991), fait aussi partie du cortège de phases secondaires non ou faiblement cristallisées typiquement présentes dans les Andosols volcaniques (Bigham et al., 2002). Lors des réactions d'altération chimique, le fer est mis en solution durant la dissolution de minéraux mafiques tels que les pyroxènes, les amphiboles, la biotite, l'olivine, ainsi que du verre volcanique. La ferrihydrite possède une forte affinité avec la silice et la matière organique ce qui contribue à entraver la formation d'oxydes de fer cristallins plus stable tels que la goethite et l'hématite (Delmelle et al., 2015).

2.3 Modélisation du transport réactif

2.3.1 Origine et concept

Dans la nature, l'altération d'un matériau géologique est régie par la compétition entre le transport de la solution aqueuse qui réagit avec la phase solide et les réactions chimiques à l'interface de la solution et des surfaces solides. L'enjeu de la modélisation hydrogéochimique est de mettre en relation les processus de transport de solutés (ou de gaz) dans un « réacteur » avec un ensemble de réactions contrôlées par les lois de la thermodynamique et de la cinétique (Maher and Mayer, 2019a).

La modélisation du transport réactif (reactive transport model/modelling ou RTM) permet, via des formulations mathématiques et numériques, de réaliser des simulations de réactions chimiques et biochimiques au sein d'une solution traversant un profil de sol, tout en tenant compte de l'évolution temporelle du système (Steefel et al., 2015). L'échelle spatiale à laquelle peut être appliqué un RTM va de la taille du pore individuel dans un sol, jusqu'à celle du bassin versant (Li et al., 2016; Molins, 2015). La Figure 8 schématise comment un RTM est construit, étape par étape (Maher and Mayer, 2019b).

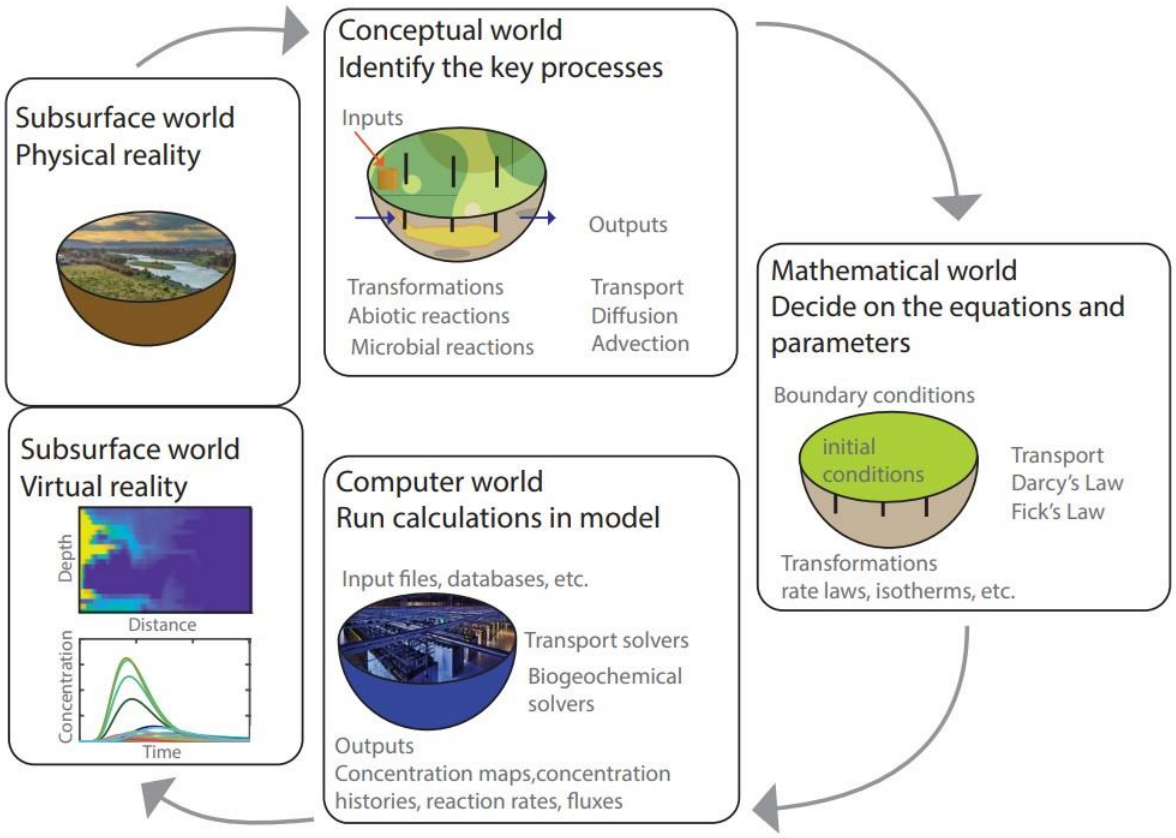

Figure 8. Processus itératif de construction du modèle commençant par la conceptualisation de la subsurface, suivi de la conversion du modèle en formulations mathématiques afin d'être lu par le modèle informatique. La comparaison entre les résultats virtuels obtenus et la réalité du terrain mène à un nouveau modèle conceptuel (Maher and Mayer, 2019b).

L'application la plus courante des RTM est la description des processus naturels et artificiels complexes dans les couches de surface du sol impliquant les interactions des fluides avec les minéraux et les micro-organismes(Maher and Mayer, 2019a). Ainsi, les RTM sont utilisés dans des domaines environnementaux variés tels que, par exemple, la bioremédiation (Druhan et al., 2012; Zachara et al., 2013), la séquestration géologique du carbone (Brunet et al., 2016; Carroll et al., 2016) ou encore le stockage de déchets nucléaires (Saunders and Toran, 1995; Soler and Mäder, 2005). De plus, les RTM sont également utilisés pour comprendre les processus se déroulant plus profondément dans le sol, comme dans les chambres magmatiques (Baumgartner and Ferry, 1991; Richter, 1986).

Plusieurs codes permettant d'effectuer les calculs complexes qui sous-tendent un RTM ont été développés ces dernières décennies ; ils se distinguent entre eux par leurs approches numériques des réactions chimiques et du transport. Parmi les codes les plus répandus se trouvent à titre d'exemple, HYDROGEOCHEM (Yeh and Tripathi, 1991), CrunchFlow (Steefel and Lasaga, 1994), PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) ou encore Min3p (Blowes and Mayer, 1999).

2.3.2 Approche générale (thermodynamique et cinétique)

Les matériaux parentaux varient de par leurs compositions minéralogiques et chimiques. Les minéraux et phases solides amorphes ou faiblement cristallisées, entre lesquels circulent la solution qui réagit, ont des propriétés cinétiques et thermodynamiques différentes. Dans un RTM, le suivi de la dynamique de ce système et la quantification de ses composantes dans le temps et l'espace est assuré par un ensemble d'équations de bilans de masse (Maher and Mayer, 2019a).

L'avancée majeure des RTM modernes a été de coupler, par résolution d'équations différentielles partielles, l'écoulement et le transport dans un cadre thermodynamique et cinétique géochimique complet (Li et al., 2016). Les systèmes de transport réactifs sont caractérisés par une rétroaction entre la composition minéralogique du matériau parental et la composition chimique de la solution aqueuse qui le traverse (Steefel and Van Cappellen, 1990). En effet, les phénomènes de dissolution/précipitation, ainsi que les réactions et interactions eau/roche, exercent un contrôle mutuel sur l'assemblage minéralogique et la composition de la solution.

En termes conceptuels, un RTM structure la colonne du sol (ou du matériau parental subissant l'altération) sous forme d'une succession de cellules (ou volumes de contrôles) qui sont individuellement perçues comme un réacteur à flux bien mélangé. De manière itérative, chaque cellule reçoit la solution d'eau provenant de la cellule sus-jacente, fait réagir cette solution avec la composition de la cellule, puis transmet cette solution à la cellule sous-jacente (Figure 9) (Maher and Mayer, 2019a; Steefel and Lasaga, 1994).

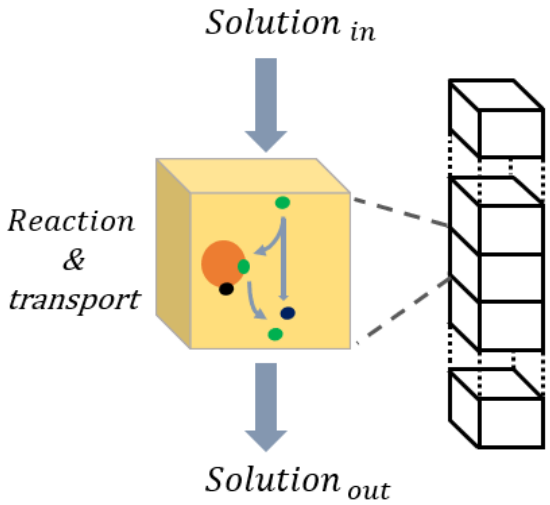

Figure 9. Représentation de la structure du transport réactif en une succession de cellules réagissant avec la solution du sol sur un plan unidimensionnel.

La détermination des flux d'eau et éléments entrant et sortant de chaque cellule est réalisée à l'aide de la représentation d'un bilan de masse qui sera, dans le cas des aquifères, décrit par la loi de Darcy à laquelle s'ajoutera la description de la dispersivité et de la diffusion des espèces dissoutes afin de décrire complètement les flux de masse (Maher and Mayer, 2019a).

La définition des concentrations des produits de réaction par un RTM est définie par des lois non-linéaires de relations thermodynamiques et de cinétiques (Li et al., 2016). À noter que la plupart des données cinétiques ont été obtenues de manière empirique. Ces données, propres à chaque espèce chimique, sont regroupées dans des bases de données. Ainsi, sur base de la détermination de la spéciation chimique, combinée à l'utilisation de ces bases de données, un RTM est capable de calculer la distribution des espèces en solution (Maher and Mayer, 2019a).

Un RTM aura besoin d'une suite supplémentaire de propriétés telles que la distribution spatiale de minéralogie, la surface spécifique, la capacité d'échanges ioniques et la teneur en matière organique (Li et al., 2016).

3 Méthodes : modélisation du transport réactif

Cette étude sur les páramos équatoriens a été réalisée avec le logiciel de transport réactif multi-composants CrunchFlow (Steefel and Lasaga, 1994). Ce dernier a été choisi pour son usage dans plusieurs études sur le domaine de l'hydrogéochimie tels que l'altération géochimique et les cycles biogéochimiques (Maher et al., 2006; Perez-Fodich and Derry, 2019; Steefel and Maher, 2009).

3.1 Site d'étude

Notre étude se focalise sur le páramo du centre volcanique de Quimsacochoa (QVC), proche de la ville de Cuenca faisant partie de la province d'Azuay, localisée au Sud de l'Équateur. Les sols de cette région se sont développés à partir d'un matériau parental andésitique datant du Mio-Pliocène et issu du QVC (Beate et al., 2001). Ces sols étaient recouverts durant la glaciation du Pléistocène et ont été exposés au début de l'Holocène (Hansen et al., 2003). Toutefois, ces derniers se trouvaient à la limite des zones de dépôt de cendres volcaniques durant l'Holocène et n'ont donc pas été influencés par celles-ci (Rodbell et al., 2002).

On retrouve généralement des Andosols non-allophaniques dans le Sud de l'Équateur, alors que les Andosols allophaniques se retrouvent dans, ou à proximité, des zones d'activités volcaniques récentes en Équateur central et du Nord (Molina et al., 2019).

3.2 Description des simulations

Dans cette étude seront présentées, en une dimension, plusieurs simulations basées sur une colonne poreuse andésitique d'une épaisseur de 1,5 mètre réagissant avec une eau de pluie de composition déterminée et avec un régime de transport principalement advectif. Les conditions aux limites du système, incluant les concentrations gazeuses atmosphériques, la température, les précipitations et leur composition chimique, sont supposées constantes pendant la durée des simulations.

Les simulations ont été développées de manière séquentielle en incorporant au modèle des facteurs d'altération et en les faisant varier. Ainsi, trois modèles ont été produits :

(i) Le modèle de base (V1) dont la pluie est à l'équilibre avec la pression partielle en CO_2 atmosphérique actuelle, tout en faisant varier les conditions de saturation de l'eau du sol (Table 1).

(ii) Le modèle V2 correspond au modèle de base soumis à une augmentation de l'apport en CO_2 de 10 et 100 fois afin de simuler la respiration biologique dans le sol (Table 1). En effet, selon Wood et al. (1993), la respiration du sol peut mener, via la production de CO_2, à une augmentation de la pression partielle en CO_2 dans le sol jusqu'à deux ordres de grandeurs.

(iii) Le modèle V3, en plus de la respiration biologique, simule trois taux d'infiltration différents pour évaluer l'impact des activités humaines et du réchauffement climatique sur l'évolution de la formation du sol (Table 1).

Les simulations ont été effectuées sur 500, 1 000, 5 000 et 12 000 ans pour les modèles V1 et V2 afin d'observer l'évolution de la composition minéralogique du sol jusqu'à son état actuel dont l'âge est estimé à 12 000 ans. Deux simulations supplémentaires après 16 000 et 20 000 ans ont été faites dans le cas du modèle V3 afin de simuler l'évolution future du sol sur du plus long terme.

Table 1. Paramètres modifiés pour la création des modèles V1 et V2, ainsi que des modèles V3.1, V3.2 et V3.3 simulant différents changements pluviométriques et du taux d'infiltration.

	Modèle V1	**Modèle V2**		**Modèle V3.1**	**Modèle V3.2**	**Modèle V3.3**
Composition de la solution infiltrante	Eau de pluie (Table 5)	Eau de pluie (Table 5)		Eau de pluie (Table 5)		
Concentration CO2 entrant [ppmv]	300	3 000	30 000	30 000		
pH solution infiltrante	5.66	5.16	4.66	4.66		
Saturation du sol [%]	30 - 50 - 70	50	50	50		
Flux d'infiltration [m/an]	0.4	0.4	0.4	0.2	0.6	0.8

3.3 Paramètres du modèle

3.3.1 Minéralogie

Minéralogie primaire

En raison du manque de données quantitatives sur la composition minéralogique des roches andésitiques à l'origine de sols du Sud de l'Équateur, le modèle est basé sur la composition minéralogique d'une roche andésitique type et bien caractérisée. Il s'agit d'une andésite produite par le volcan Shinmoedake au Japon (Sato et al., 2013). Comme repris à la Table 2, l'andésite utilisé pour nos simulations numériques contient principalement du verre volcanique (70,5 % massique) et des plagioclases (22,5 % massique). D'autres minéraux primaires sont présents également. En vue de simplifier le modèle, la magnétite ne sera pas considérée dans ce travail en raison de sa faible teneur dans la roche. La chimie du fer, qui dépend fortement des conditions rédox du système, n'est donc pas envisagée dans notre étude.

À défaut d'informations complémentaires sur les compositions précises des plagioclases présents dans l'andésite, nous avons considéré une composition type, à savoir une solution solide composée à 29 % d'anorthite et à 71 % d'albite (PlagAn29Ab71). Cette approche (solution solide) est préférée à un mélange « mécanique » d'anorthite et d'albite en différentes proportions (Stefánsson, 2001). Elle nous permet aussi de considérer les plagioclases comme un seul minéral dans le modèle ; ceci n'implique donc qu'une seule gamme de valeurs thermodynamiques et cinétiques, au lieu de deux dans le cas d'un mélange mécanique de deux minéraux. Le même raisonnement a été appliqué pour le choix de l'olivine dans le modèle. La solution solide utilisée est l'olivine (Fo80Fa20) qui est composée à 80 % de fayalite et à 20 % de forstérite (Stefánsson, 2001). La composition du verre volcanique est connue (Table 2) et ses valeurs thermodynamiques ont pu être calculées et ajoutées à la base de données utilisée dans CrunchFlow.

Minéralogie secondaire

Les minéraux secondaires[2] les plus communément retrouvés dans les sols volcaniques, bien qu'en teneurs variées en fonction des régions et de l'état d'avancement de l'altération du sol considérés, sont les allophanes, l'halloysite, la gibbsite et la silice amorphe (SiO_2) (Nanzyo, 2002; Shoji et al., 1993). Ils sont inclus dans notre RTM (Table 3). L'imogolite n'est pas inclue en raison de son abondance généralement mineure en comparaison avec les allophanes dans les sols volcaniques (Nanzyo, 2002). Les minéraux secondaires à base de fer ne seront pas considérés dans le modèle puisque, d'une part, la magnétite a été écartée du modèle et, d'autre part, le verre volcanique possède une teneur en fer très faible (Table 2).

[2] Par simplicité pour l'écriture, les allophanes et l'imogolite sont inclues dans ces termes.

Table 2. Formules chimiques des minéraux primaires composant la roche andésitique utilisé comme référence dans le modèle.

	Formules chimiques	
Verre volcanique	$SiO_2Al_{0.2}Fe(II)_{0.04}Mg_{0.01}Ca_{0.03}Na_{0.1}K_{0.07}O_{2.47}$	
Plagioclases	Anorthite Albite PlagAn29Ab71	$CaAl_2Si_2O_8$ $NaAlSi_3O_8$ $0.29(CaAl_2Si_2O_8) + 0.71(NaAlSi_3O_8)$
Pyroxène	$CaAl_2SiO_6$	
Olivine	Forstérite Fayalite Olivine (Fo80Fa20)	Mg_2SiO_4 Fe_2SiO_4 $0.8(Mg_2SiO_4) + 0.2(Fe_2SiO_4)$

Table 3. Formules chimiques des minéraux secondaires considérés dans le modèle.

	Formules chimiques
Allophanes	$Al_2O_3(SiO_2)_{1.22}(H_2O)_{2.5}$
Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Gibbsite	$Al(OH)_3$
Silice amorphe	$SiO_{2\ (am)}$

3.3.2 Propriétés thermodynamiques

Les constantes d'équilibres des différentes espèces minérales utilisées dans le modèle sont regroupées dans la Table 4.

Il est crucial de maintenir une consistance interne dans les données thermodynamiques des minéraux utilisés dans les simulations numériques. Toutefois, la quantité importante de compilations de données thermodynamiques disponibles rend difficile la détermination de la source originale des données (Perez-Fodich and Derry, 2019). La base de données centrale utilisée dans notre étude est la base de données LLNL qui regroupe des constantes d'équilibres thermodynamiques pour des espèces aqueuses, gazeuses et minérales issues principalement du package EQ3/6 (Wolery, 1992). Cependant, la constante d'équilibre de dissolution du verre volcanique a été obtenue par calculs selon l'équation (1) correspondant à la méthode d'assemblage de plusieurs oxides proposée par Paul (1977).

$$\log(K_{glass}) = \sum_i x_i \log(K_i) \; + \sum_i x_i \log(x_i) \qquad (1)$$

où x_i est la fraction molaire et K_i le produit de solubilité des oxydes constitutifs du verre volcanique. Les valeurs des constantes d'équilibres et les réactions de dissolution des oxides concernés sont présentées dans la Table 6 et sont issues de la base de données EQ3/6, à l'exception du $SiO_{2\,(am)}$ qui vient de Gunnarsson et Arnórsson (2000).

Les données thermodynamiques pour la réaction de dissolution/précipitation de l'halloysite sont assimilées à celles qui caractérisent la précipitation/dissolution de la kaolinite, de même formule chimique. Néanmoins, l'halloysite est en général thermodynamiquement moins stable que la kaolinite (Joussein et al., 2005) et dès lors sa constante d'équilibre pourra être éventuellement ajustée dans le modèle.

3.3.3 Cinétiques des réactions de dissolution et précipitation

La cinétique des réactions de dissolution et précipitation des minéraux est basée sur l'équation générale de la théorie de l'état de transition (TST) développée par Aagaard et Helgeson (1982) et Lasaga (1981). La loi qui décrit la vitesse de réaction (rate law) associée à la TST est exprimée sous la forme des équations (2) et (3), telles que renseignées dans le manuel d'utilisation de CrunchFlow (Steefel, 2009) :

$$R = A_m k_m exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \prod a_i^n \left[1 - \exp\left(m_2 g\right)\right] \qquad (2)$$

$$g \equiv \frac{\Delta G}{RT} = ln\left[\frac{Q}{K_{eq}}\right] \qquad (3)$$

où *R* est la vitesse de réaction de dissolution du minéral considéré [mol/m²/s], A_m est la surface du minéral [m² phase solide/m³ milieu poreux], *k* est la constante de vitesse intrinsèque [mol/m²/s], E_a est l'énergie d'activation [kcal/mol], *R* est la constante des gaz parfaits, *T* est la température [K], $\prod a_i^n$ est la dépendance et correspond au produit des activités représentant l'inhibition ou la catalyse de la réaction par divers ions en solution élevé à la puissance *n* et qui agit lorsque la solution est sous-saturée.

Lors de la dissolution de minéraux alumino-silicatés, une couche de silice amorphe peut se former à la surface qui subit l'altération. Ce phénomène ralentit les réactions de dissolution. Cet effet est traduit dans l'équation (2) par le terme $[1 - \exp(m_2 g)]$, qui représente le facteur d'affinité. L'influence du facteur d'affinité sur la vitesse de dissolution augmente lorsque la solution se rapproche de la saturation vis-à-vis de la phase solide qui précipite à la surface du minéral qui se dissout. La valeur du paramètre m_2 dans le facteur d'affinité dépend de la stœchiométrie de la réaction de précipitation à la surface du minéral. Le paramètre *g* correspond à la sensibilité de la vitesse de réaction vis-à-vis de l'affinité de la réaction (Steefel,

2009). Le terme g est explicité par l'équation (3) où ΔG est l'énergie libre de Gibbs de la réaction, Q est le produit des activités ioniques pour la réaction minéral-eau et K_{eq} est la constante d'équilibre pour cette même réaction.

CrunchFlow offre à l'utilisateur l'option d'inclure ou non le facteur d'affinité, et les valeurs des paramètres qui y sont associés, dans la loi de vitesse des minéraux silicatés qui sont utilisés dans le RTM. On remarquera que le facteur d'affinité peut affecter fortement la vitesse de dissolution du verre volcanique (J. Schott, communication personnelle). Cependant, il n'existe pas pour le verre volcanique de valeurs pour le paramètre m_2. Sur les conseils du professeur J. Schott (GET, Université de Toulouse) nous avons attribué à m_2 la valeur de 1. Ce choix repose sur les stœchiométries semblables des réactions de dissolution du verre volcanique et de précipitation de la silice amorphe.

La loi de vitesse (équation (2)) utilisée par défaut dans CrunchFlow pour représenter la dissolution du verre volcanique a été modifiée dans le modèle sur base de l'étude de Declercq et al. (2013). Celle-ci tient compte de l'effet catalytique des protons et de l'effet d'inhibition de l'Al^{3+} libre en solution sur la dissolution d'un verre rhyolitique (équation (4)).

$$R_{volca} = A_m k_m exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \frac{a_{H^+}^{0.27}}{a_{Al^{3+}}^{0.09}} [1 - \exp(m_2 g)] \quad (4)$$

Dans CrunchFlow, il faut également introduire les surfaces spécifiques (SSA) des minéraux primaires et secondaires. En raison d'instabilités numériques liées à l'usage dans le modèle de gammes de valeurs typiques des minéraux utilisés et en raison du manque de données sur les SSA des minéraux retrouvés sur le site d'étude, des valeurs de 0.1 m²/g et 1 m²/g ont été fixées respectivement pour les minéraux primaires et secondaires, conformément à Perez-Fodich and Derry (2019). Ce changement de plusieurs ordres de grandeurs des valeurs de SSA des minéraux donne des résultats identiques à la modification des constantes de vitesse de réaction, puisque les lois régissant les taux de réaction dépendent linéairement des deux termes comme le démontre l'équation (2).

Les données cinétiques des différentes espèces minérales utilisées dans notre modèle proviennent principalement de l'étude de Palandri et Kharaka (2004) et sont reprises à laTable 4. La cinétique de précipitation pour la solution solide de l'olivine (Fo80Fa20) est déterminée à partir des mesures de forstérite de Pokrovsky et Schott (2000). En raison de l'absence de données sur la cinétique de précipitation des allophanes, nous avons choisi de la représenter par celle de la silice amorphe, comme suggéré par Perez-Fodich and Derry (2019).

Table 4. Description des réactions de dissolution des minéraux, des concentrations volumiques initiales, des surfaces spécifiques, des constantes d'équilibre de dissolution et des constantes de vitesse utilisées dans la formulation du modèle.

Minéraux	Stœchiométrie des réactions de dissolution	% Vol	SSA (m^2/g)	log $K_{m,\ 25°C}$	log k_m ($mol/m^2/s$)
PlagAn29Ab71	$Ca_{0.29}\,Na_{0.71}\,Al_{1.29}\,Si_{2.71}\,O_8 + 8H_2O \rightarrow 0.29Ca^{2+} + 0.71Na^{+} + 1.29Al(OH)_4^{-} + 2.71H_4SiO_4$	8.41	0.1	-20.11[3]	-12.7[4]
Olivine (Fo80Fa20)	$(Mg_{0.8}Fe_{0.2})_2SiO_4 + 4H^{+} \rightarrow 1.6Mg^{2+} + 0.4Fe^{2+} + SiO_{2(aq)} + 2H_2O$	0.67	0.1	22.91[3]	-12.47[5]
Pyroxène	$CaAl_2SiO_6 + 8H^{+} \rightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + SiO_{2(aq)} + 4H_2O$	1	0.1	29.21[6]	-11.97[4]
Verre volcanique	$SiO_2\,Al_{0.2}\,Fe(II)_{0.04}\,Mg_{0.01}\,Ca_{0.03}\,Na_{0.1}\,K_{0.07}\,O_{2.47} + 0.93H^{+} \rightarrow SiO_{2(aq)} + 0.2Al^{3+} + 0.04Fe^{2+} + 0.01Mg^{2+} + 0.03\,Ca^{2+} + 0.1Na^{+} + 0.07K^{+} + 2.47H_2O$	39.92	0.1	5.34[7]	-11.25[8]
Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^{+} \rightarrow 2Al^{3+} + 2SiO_2 + 5H_2O$	/	1	8.32[9]	-12.89[6]
Gibbsite	$Al(OH)_3 + 3H^{+} \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	/	1	7.76[10]	-11.5[4]
Allophanes	$Al_2O_3(SiO_2)_{1.22}(H_2O)_{2.5} + 6H^{+} \rightarrow 2Al^{3+} + 1.22SiO_{2(aq)} + 5.5H_2O$	/	1	10.96[11]	-12[12]
Silice amorphe	$SiO_{2(am)} \rightarrow SiO_{2(aq)}$	/	1	-2.70[13]	-12.23[4]

[3] Ajusté sur base de (Stefánsson, 2001).
[4] (Palandri and Kharaka, 2004).
[5] Dans (Perez-Fodich and Derry, 2019) issu de (Palandri and Kharaka, 2004).
[6] Valeur par défaut dans CrunchFlow.
[7] Calculé sur base de (Paul, 1977).
[8] Calculé sur base de (Aradóttir et al., 2012).
[9] Ajusté sur base de Thermoddem (Blanc, 2017).
[10] Base de données EQ3/6 (Wolery, 1992).
[11] (Stefánsson and Gíslason, 2001).
[12] Ajusté sur base de (Palandri and Kharaka, 2004).
[13] SUPCRTBL, package revu et étendu de SUPCRT92 (Zimmer et al., 2016).

3.3.4 Chimie de la phase aqueuse

La composition de l'eau de pluie utilisée au sein de ce travail reste identique pour toutes les simulations, à l'exception de la concentration en CO_2 qui varie entre les modèles (Table 1). De plus, la concentration en oxygène dissous dans ces eaux est en équilibre avec sa pression partielle dans l'atmosphère fixée à 20 % et ce pour l'ensemble des simulations.

Dans le modèle V1, la solution de pluie est maintenue à l'équilibre avec une pression partielle en CO_2 de 300 ppmv pour un pH de la solution égal à 5.66. De même, le modèle V2 présente une solution infiltrante à pH égal à 5.16 pour la simulation dont l'eau de pluie est en équilibre avec une pression partielle en CO_2 de 3 000 ppmv ; le modèle V2 utilise une solution infiltrante à pH égal à 4.66 pour la simulation dont l'eau de pluie est en l'équilibre avec une pression partielle en CO_2 de 30 000 ppmv. L'augmentation de la pression partielle en CO_2 par un facteur 10 et 100 dans le modèle V2 est basé sur l'hypothèse de la présence de matière organique et donc de respiration microbienne dans le sol.

La composition chimique de l'eau de pluie provient des mesures effectuées dans la région de l'Antisana au Nord de l'Équateur (Table 5).

Les températures de la solution infiltrante et du sol ont été fixées à 8°C correspondant à la température moyenne annuelle de cette zone (Molina et al., 2019). Toutefois, l'impact des variations de cette valeur, dans des gammes de températures ambiantes, est négligeable (Perez-Fodich and Derry, 2019).

Table 5. Composition chimique de l'eau de pluie utilisée initialement et comme conditions aux limites dans le modèle.

Espèces	**Concentration [mol/L]**
Ca^{2+}	1.7×10^{-5}
Mg^{2+}	4.6×10^{-6}
Fe^{2+}	6.3×10^{-8}
Fe^{3+}	6.3×10^{-8}
Na^{+}	4.9×10^{-6}
K^{+}	1.1×10^{-5}
Al^{3+}	1.0×10^{-8}
$SiO_{2(aq)}$	3.8×10^{-6}
Cl^{-}	2.0×10^{-6}
NO_3^{-}	2.3×10^{-5}
SO_4^{2-}	3.2×10^{-6}

3.4 Formulation du modèle

3.4.1 Limites spatiales et temporelles

Les simulations sont construites sur base d'une colonne de sol unidimensionnelle et composée d'une couche de 1 mètre d'andésite fraiche. Cette colonne est structurée en 100 cellules de 1 centimètre chacune.

Le sol de Cancan est en réalité d'une épaisseur d'environ 50 centimètres et probablement formé à partir d'une couche de téphra. Cependant, le modèle a été construit sur une épaisseur de 1 mètre afin de pouvoir représenter et interpréter au mieux les tendances d'évolution des différents minéraux spatialement et temporellement. La solution d'infiltration est transportée par advection dans la colonne et les gaz le sont par diffusion. Des simulations ont été effectuées après 500, 1 000, 5 000 et 12 000 ans afin d'obtenir un suivi temporel de l'évolution du sol et en vue de confronter les résultats aux données de terrain du sol actuel âgé d'environ 12 000 ans. Deux relevés supplémentaires sur 16 000 et 20 000 ans ont été faits dans le modèle V3 pour évaluer l'évolution future et à long terme du sol.

3.4.2 Transport

L'écoulement de la solution infiltrante au travers du matériau poreux est modélisé comme un flux vertical soumit à la loi de Darcy selon une dimension. Ce flux d'eau de pluie infiltrante est obtenu en soustrayant aux précipitations totales annuelles l'évapotranspiration qui est estimée valoir pour 50 à 60 % de ces précipitations (Carrillo-Rojas et al., 2019). Ainsi, selon l'étude de Mora et Willems (2012), pour la zone des páramos du Sud de l'Équateur concernée par cette étude, les précipitations totales annuelles s'élèvent à 911 mm. Le flux d'infiltration correspondant est donc compris entre 360 et 450 mm/an et sera fixé à 400 mm/an dans les modèles V1 et V2.

Des valeurs de saturation en eau du milieu poreux de 30, 50 et 70 % ont été testées dans le modèle V1 et la valeur a été fixée à 50 % dans les modèles V2 et V3.

3.4.3 Modifications des flux d'infiltration

Les modèles V1 et V2 conservent le même flux d'infiltration (400 mm/an) tout au long des simulations. Dans les modèles V3, plusieurs scénarios ont été développés (V3.1, V3.2, V3.3) pour tenter de représenter, à travers la modification du flux d'infiltration, les futurs impacts du changement climatique et des changements d'occupation du sol liés aux activités humaines. Du point de vue pratique, les modifications du flux ont été appliquées à partir de 12 000 ans (correspondant à l'âge actuel du sol) et le flux a été maintenu à 400 mm/an entre 0 et 12 000 ans.

Ainsi, le modèle V3.1, via une diminution du flux d'infiltration d'un facteur 2, représente principalement l'impact de l'augmentation de l'évapotranspiration des páramos occupés par des nouvelles plantations de pins, additionné à l'impact de l'augmentation de la compaction du sol causée par un surpâturage intensif. Le modèle V3.2, dans lequel le flux d'infiltration est augmenté de moitié, tend à représenter les effets du changement climatique. Le modèle V3.3 reprend le concept du modèle V3.2, mais en doublant le flux d'infiltration afin de représenter un scénario dans lequel les effets d'un changement climatique sont plus importants.

3.4.4 Calcul des profils de transfert de masse

Les coefficients de transfert de masse renseignent sur les gains ou les pertes de masse d'un élément dans le sol par rapport à un matériau parental normalisé au regard d'un élément immobile (équation 5) (Perez-Fodich and Derry, 2019).

$$\tau_{j.w} = \frac{(\mathrm{C}_{j,w} C_{i.p})}{(\mathrm{C}_{j.p} C_{i.w})} - 1 \qquad (5)$$

Où $\tau_{j.w}$, $\mathrm{C}_{j,w}$ et $\mathrm{C}_{j.p}$ sont respectivement : le coefficient de transfert de masse pour l'élément j, la concentration de j dans le matériau altéré et la concentration de l'élément j dans le matériau parental. $\mathrm{C}_{i,w}$ et $\mathrm{C}_{i.p}$ sont respectivement : la concentration de l'élément immobile dans le matériau altéré et sa concentration dans le matériau parental. Dans ce travail, le titanium est l'élément immobile choisi en raison de sa quasi-absence de mobilité même lors de conditions d'altération intenses (Molina et al., 2019).

Des valeurs de $\tau_{j.w}$ positives indiquent un gain de l'élément en question dans le sol et inversement, une perte lorsque les valeurs sont négatives.

4 Résultats

Nous présentons dans cette section les résultats principaux obtenus à partir des simulations numériques effectuées avec CrunchFlow. Nous faisons aussi référence à des résultats supplémentaires et complémentaires qui sont disponibles dans les annexes à ce travail.

4.1 Modèle de base (V1)

Trois simulations du modèle V1 ont été testées en faisant varier uniquement la saturation en eau du système à des niveaux de 30, 50 et 70 %. Pratiquement aucune variation de pH et autres paramètres n'est discernée entre les trois simulations, à l'exception de la pression partielle en CO_2 qui diminue dans le profil en fonction de l'augmentation de la saturation. De ce fait, la saturation a été fixée à 50 % pour la suite des simulations et des modèles.

Le pH augmente avec la profondeur dans le profil du sol de 1 mètre et diminue avec le temps (Figure 10a). À 12 000 ans, la valeur du pH est comprise entre 5.7 et 7.4 à une profondeur de 0 et 100 cm.

La concentration en $SiO_{2\ (aq)}$ augmente linéairement avec la profondeur et diminue sensiblement avec le temps (Figure 10b). En surface, la concentration reste proche de $2\ 10^{-5}$ mol/L tout au long de la pédogenèse. À 1 mètre et à 500 ans, la concentration est de $3.3\ 10^{-3}$ mol/L puis diminue jusqu'à atteindre une valeur proche de $2.8\ 10^{-4}$ à 12 000 ans.

La concentration en Al^{3+} libre dans la solution augmente linéairement avec la profondeur et montre une tendance décroissante jusqu'à 5 000 ans. Au-delà de 5 000 ans, la tendance décroissante persiste dans les 25 premiers centimètres et la concentration est stabilisée autour de $1.6\ 10^{-7}$ mol/L dans le reste du profil (Figure 10c). À 500 ans et à partir de 10 cm, la concentration en Al^{3+} montre une augmentation moins importante et ce dans le reste du profil. Le profil de concentration suit la même tendance en fonction du temps, tout en évoluant de plus en plus bas dans le sol.

Les concentrations des cations Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+} suivent une même tendance linéairement croissante avec la profondeur et présentent un taux de décroissance qui diminue avec le temps (Figure 10d, e, f, g). À 12 000 ans et à 1 mètre, les concentrations du Ca^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Mg^{2+} atteignent respectivement, $3.6\ 10^{-5}$, $2.1\ 10^{-5}$, $5.9\ 10^{-5}$ et $1.9\ 10^{-5}$ mol/L. Les concentrations en surface sont que légèrement inférieures.

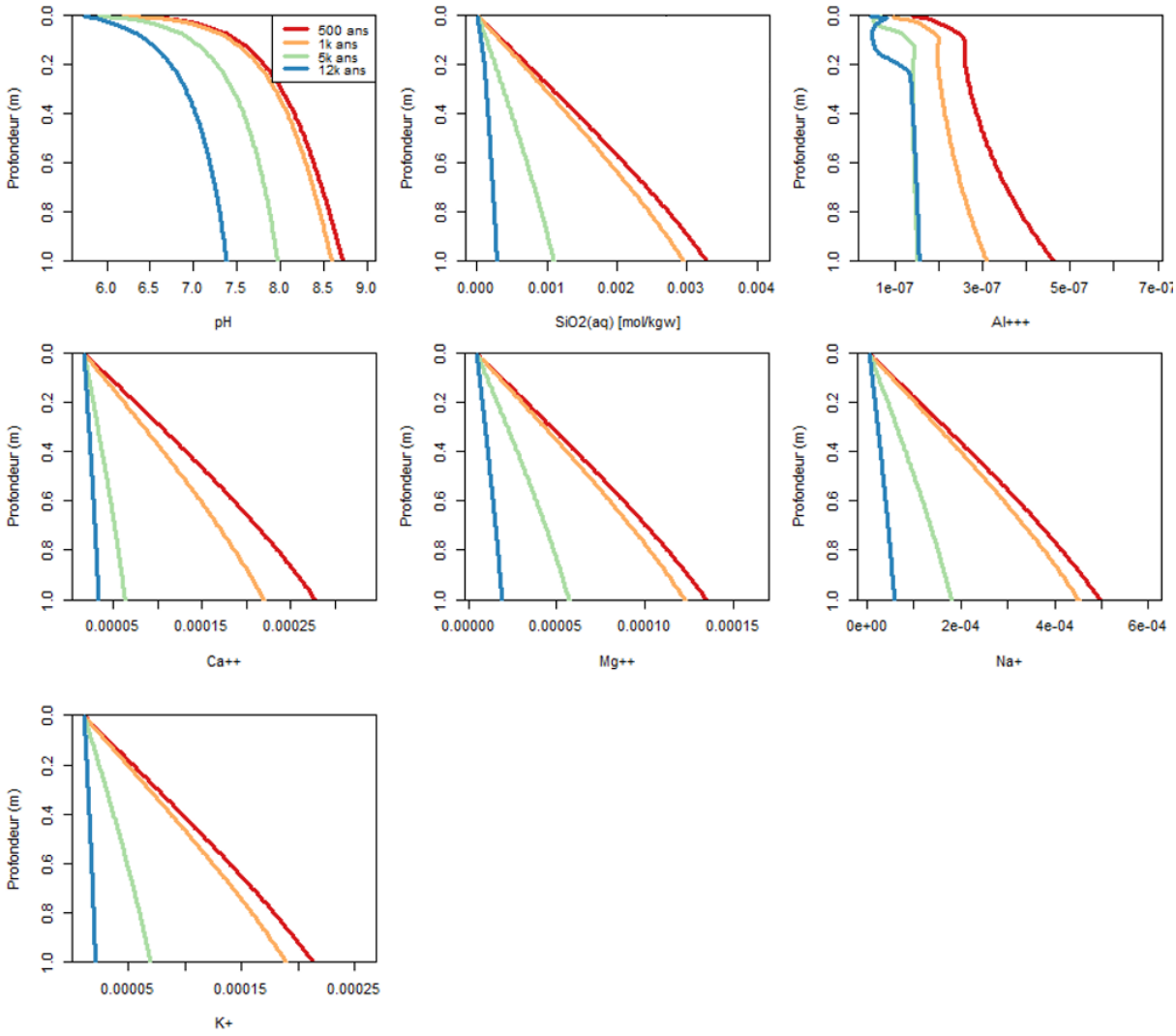

Figure 10. Modèle de base (V1) montrant l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+.

Le verre volcanique se dissout rapidement et de manière assez uniforme sur le profil passant de 65 % en masse à 500 ans, à moins de 10 % à 12 000 ans (Figure 11b). Un front d'altération apparait à partir de 5 000 ans au niveau de la surface entre 0 et 10 cm, aussi bien pour le verre volcanique que pour les plagioclases. Ces derniers présentent une vitesse de dissolution d'un ordre de grandeur plus de 10 fois inférieure à celle du verre volcanique (Figure 23a, b) et ne se dissolvent que peu, passant d'un pourcentage volumique de 8.5 % pour 500 ans à environ 5.5 % à 12 000 ans (Figure A. 1c). Le pourcentage massique évolue de 15 % à 500 ans à 30 % après 12 000 ans (Figure 11a). L'olivine se dissout rapidement en fonction du temps, passant d'un pourcentage massique de 2.3 % à moins de 1 % entre 500 ans et 12 000 ans (Figure 11b). Le front d'altération de l'olivine suit celui des plagioclases, tant avec la profondeur qu'avec la durée de l'altération. Le pyroxène se dissout de manière constante avec le temps sans présenter de front d'altération discernable et atteint une valeur de pourcentage massique proche de 0 après 5 000 ans (Figure 11c).

Les allophanes ne précipitent qu'en surface formant un maximum, en pourcentage massique, qui se déplace en profondeur dans le sol passant de 3 cm après 500 ans à 20 cm après 12 000 ans et dont la valeur augmente pour atteindre un pic après 5 000 ans de 28 % ensuite diminue jusqu'à 16 % après 12 000 ans (Figure 11c). Dans le modèle V1, les allophanes ne précipitent pas au-delà de 30 cm de profondeur à 12 000 ans. L'halloysite précipite linéairement avec le temps, bien qu'une dissolution ait lieu dans les 5 et 20 premiers centimètres du profil, respectivement à 5 000 et 12 000 ans (Figure 11d). La vitesse de réaction de l'halloysite diminue avec le temps sur tout le profil et à 20 000 ans, est nulle à partir de 30 cm (Figure 23f). Les vitesses de réaction des allophanes et de la gibbsite restent nulles en tout temps à partir de 30 cm de profondeur (Figure 23e, h).

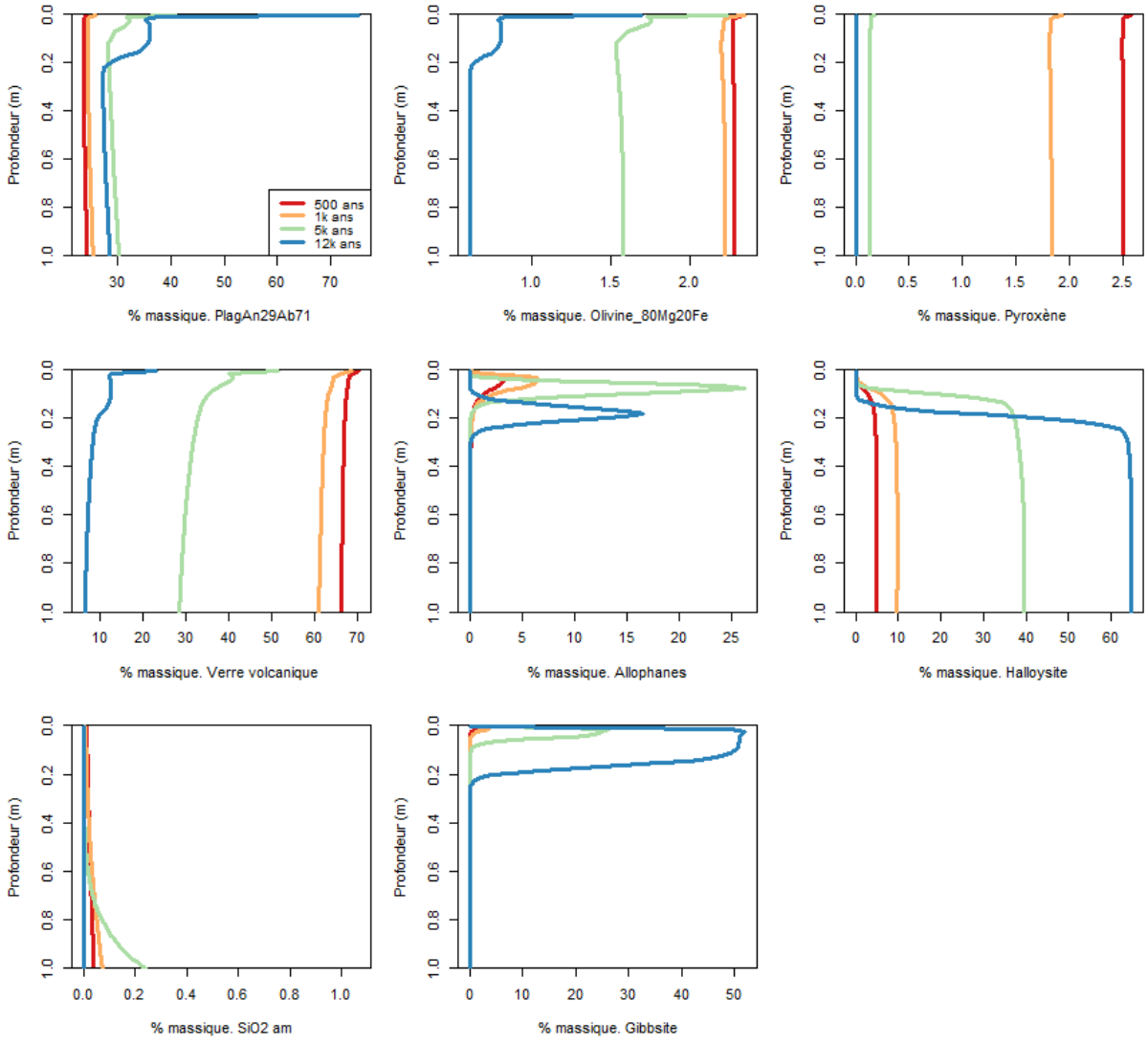

Figure 11. Modèle de base (V1) montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

À 12 000 ans, la teneur massique du sol en halloysite est inférieure à 1 % dans les 10 cm de surface et augmente ensuite pour atteindre une valeur proche de 65 % entre 20 et 100 cm. Le $SiO_{2(am)}$ ne précipite quasiment pas avec une teneur massique inférieure à 0.1 % sur tout le profil, excepté à 5 000 ans où une augmentation inférieure à 0.3 % survient entre 80 et 100 cm (Figure 11e). La précipitation de la gibbsite augmente avec le temps et observe à 5 000 ans un pic de teneur massique de 25 % situé dans les premiers centimètres de surface (Figure 11f). À 12 000 ans, le teneur massique en gibbsite atteint presque les 50 % dans les 20 cm de surface mais elle ne précipite pas en-dessous de cette profondeur.

4.2 Augmentation de la respiration du sol (V2)

Deux simulations ont été générées avec le modèle V2 afin de rendre compte de l'effet de l'augmentation de la pression partielle en CO_2 en raison d'une augmentation de la respiration du sol. Pour cela, une première simulation (V2.1) a été faite sur base d'une augmentation de la pression partielle en CO_2 d'un ordre de grandeur (3 000 ppmv) par rapport aux simulations du modèle V1 (300 ppmv). La deuxième simulation (V2.2) comprend une augmentation de 2 ordres de grandeur (30 000 ppmv).

Dans la simulation V2.1, le pH diminue en fonction du temps et augmente avec la profondeur (Figure 12a) ce qui correspond aux mêmes tendances que dans les simulations du modèle V1 (Figure 10a). Toutefois, la valeur du pH à la surface du sol diminue avec le temps passant ainsi d'une valeur de 5.4 après 500 ans à une valeur de 5.2 après 12 000 ans. À une profondeur de 1 mètre et à 12 000 ans, le pH est de 6.4.

La concentration en Al^{3+} libre en solution diminue avec la profondeur et augmente avec le temps (Figure 12c). À 12 000 ans, un maximum de concentration de $4.2\ 10^{-7}$ mol/L se distingue à 3 cm de la surface et est suivi par un deuxième maximum local à $1.9\ 10^{-7}$ mol/L à une profondeur de 20 cm avant de diminuer jusqu'à une valeur de $4\ 10^{-8}$ à 100 cm.

Les concentrations en Ca^{2+} et Na^{+} à 500 ans et 100 cm sont respectivement de $2.75\ 10^{-4}$ et $5.25\ 10^{-4}$ mol/L (Figure 12d, f) ce qui correspond à une augmentation d'environ 5 % par rapport aux simulations V1. De plus, la concentration en $SiO_{2(aq)}$ (Figure 12b) augmente de moins de 2 % entre les simulations V2.1 et V1 à 500 ans à une profondeur de 100 cm. Cependant, ces augmentations diminuent avec le temps et après 12 000 ans, les concentrations de ces cations sont quasiment identiques entre les deux simulations V1 et V2.1. Les concentrations en Mg^{2+} et en K^{+} restent identiques entre les deux simulations (Figure 12e, g).

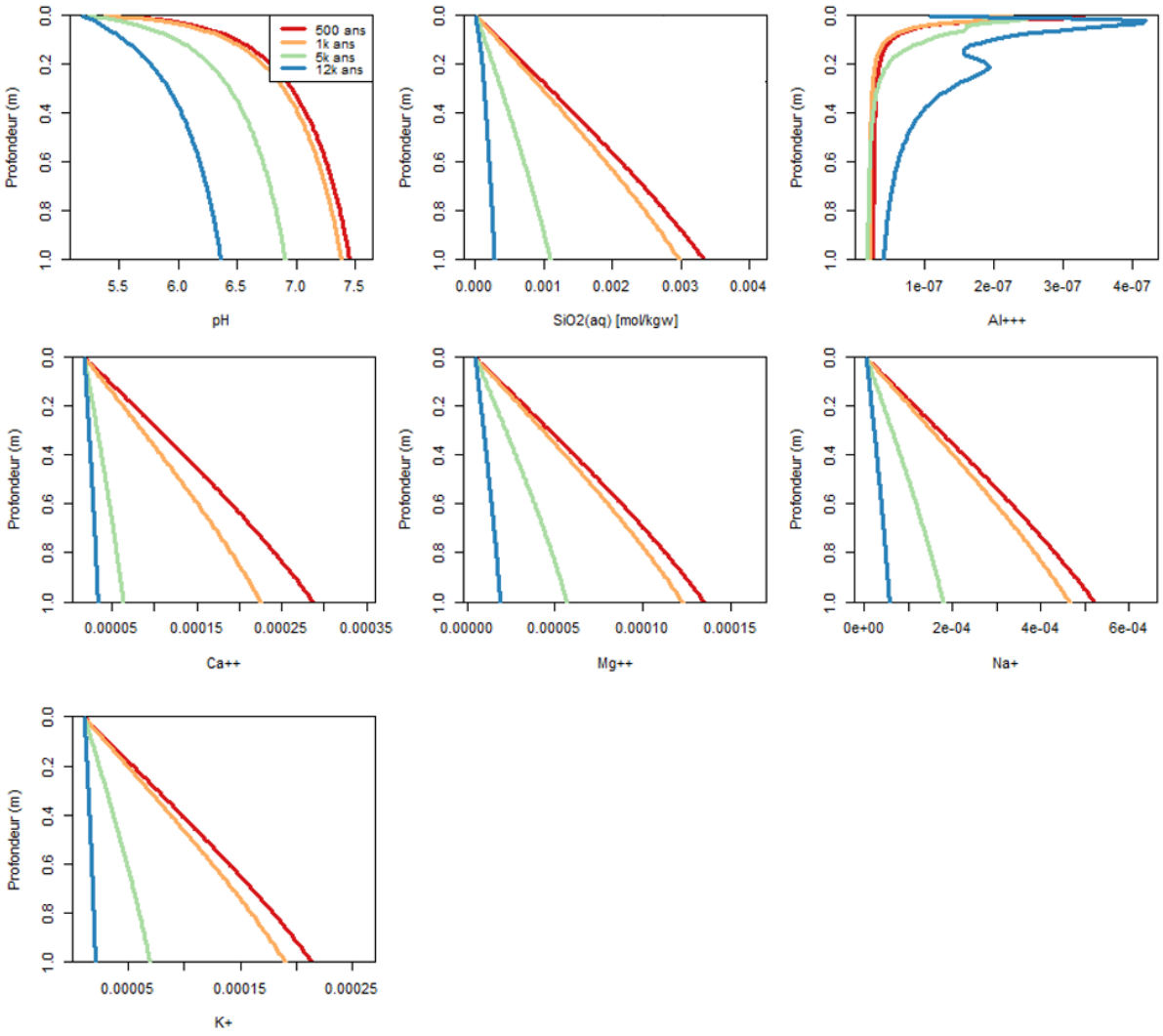

Figure 12. Simulation V2.1 montrant, avec l'augmentation de la Pco_2 d'un ordre de grandeur, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+.

Les pourcentages massiques des minéraux primaires et secondaires générés dans la simulation V2.1 (Figure A. 3) démontrent les mêmes tendances d'évolution temporelle et spatiale que ceux des simulations V1 (Figure 11). La seule nuance réside dans la position du front d'altération. Ce dernier est descendu de 1 à 2 cm par rapport à sa position dans les simulations V1.

Dans la simulation V2.2, l'augmentation de la pression partielle en CO_2 de 100 fois par rapport au modèle de base donne des résultats similaires à la simulation V2.1. Aussi, le pH diminue encore pour atteindre, à 12 000 ans, des valeurs de 4.6 en surface et 5.4 à 100 cm (Figure 13a). La concentration en Al^{3+} augmente avec le temps et diminue avec la profondeur (Figure 13c). De plus, la concentration présente un maximum qui augmente et se déplace vers le bas du profil avec le temps. À 12 000 ans, deux maximums successifs se discernent à 10 et à 20 cm avec une valeur de 3.8 10^{-6} et 3.9 10^{-6} mol/L respectivement. De manière générale, la concentration en Al^{3+} est plus élevée d'un ordre de grandeur dans la simulation V2.2 que V2.1.

Les concentrations en $SiO_{2(aq)}$, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} dans la simulation V2.2 (Figure 13b, c, d, e, f) n'augmentent pratiquement pas (moins de 1 %) après 500 ans à 100 cm comparées à celles de la simulation V2.1 (Figure 12b, c, d, e, f).

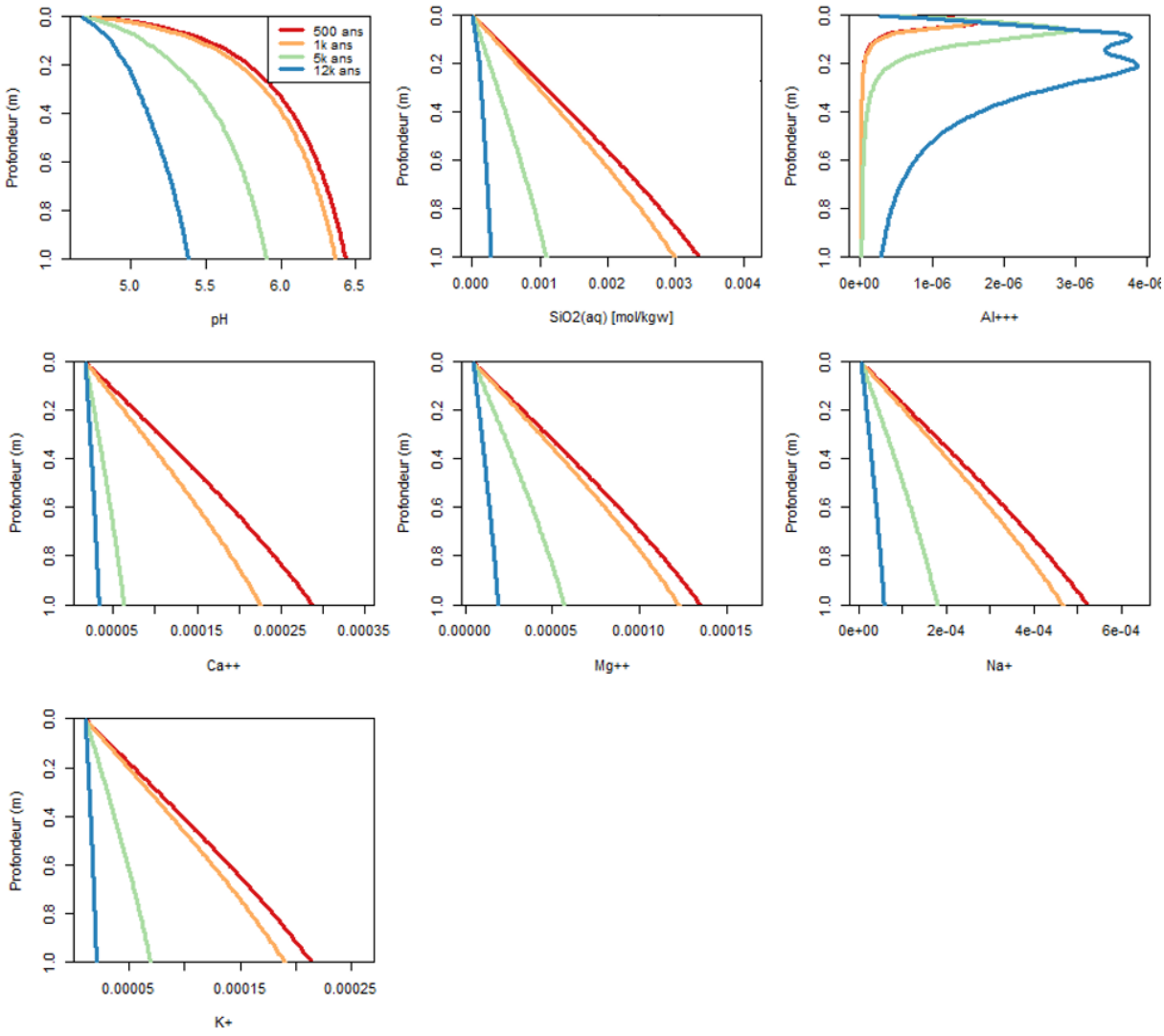

Figure 13. Simulation V2.2 montrant, avec l'augmentation de la Pco_2 de 2 ordres de grandeur, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+.

Le front d'altération présent dans la simulation V2.2 se détache de la surface de façon notable et se localise à environ 10 cm de profondeur (*Figure 14*). Les allophanes suivent la même tendance que dans les simulations du modèle V1 (*Figure 11*e) si ce n'est qu'ils possèdent un maximum de teneur massique à 5 000 ans d'environ 30 % (*Figure 14*e). Les allophanes, l'halloysite ou encore la gibbsite ne commencent à précipiter qu'à partir de 5 cm de profondeur. La gibbsite présente un pic de pourcentage massique de 52 % à 12 cm après 12 000 ans (*Figure 14*h).

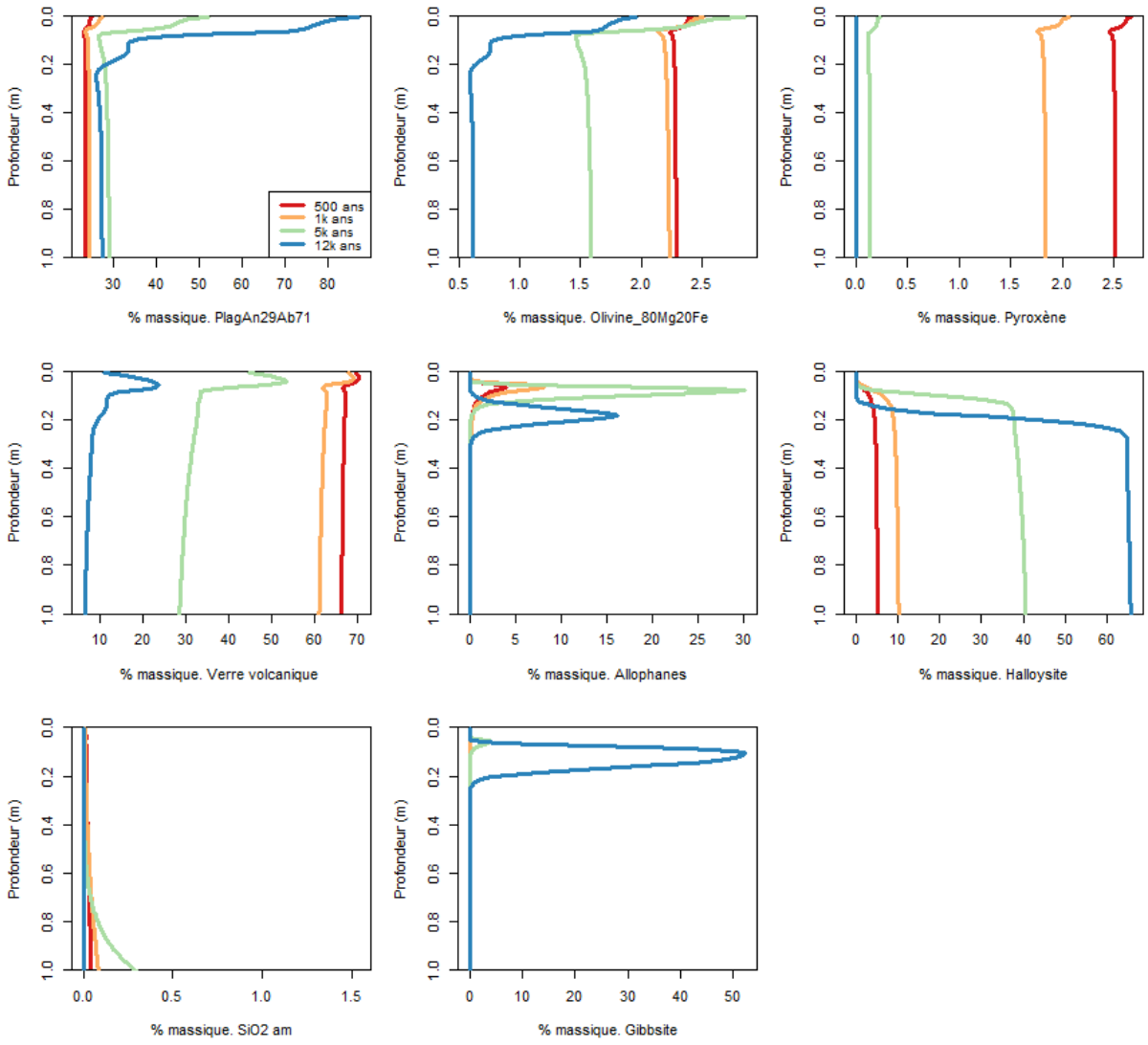

Figure 14. Simulation V2.2 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\ (am)}$ et (h) gibbsite.

4.3 Modification du flux d'infiltration (V3)

Il est à noter que les résultats obtenus après 500, 1 000, 5 000 et 12 000 ans avec les simulations des modèles V3 sont les mêmes que ceux de la simulation V2.2, puisque les modifications dans le modèle V3 de la valeur du flux d'infiltration n'ont été appliquées qu'à partir de 12 000 ans (âge actuel du sol) pour simuler un contexte d'évolution futur du sol différent de celui appliqué lors de sa formation jusqu'à nos jours.

4.3.1 Diminution du flux de 50 % (V3.1)

Après la diminution de moitié du flux infiltrant, le pH de la solution maintient son augmentation en fonction de la profondeur (Figure 15a). En fonction du temps, le pH augmente dans un premier temps jusqu'à 16 000 ans pour atteindre une valeur de 5.46 à 100 cm de profondeur, ce qui est légèrement plus basique que sa valeur de 5.4 à la même profondeur à 12 000 ans. Ensuite, le pH rediminue jusqu'à une valeur de 5.3 à 100 cm à 20 000 ans. En surface, la valeur du pH ne varie pas entre 12 000 et 20 000 ans avec une valeur fixe de 4.6. Ainsi, les variations de pH sont plus faibles une fois le flux d'infiltration réduit.

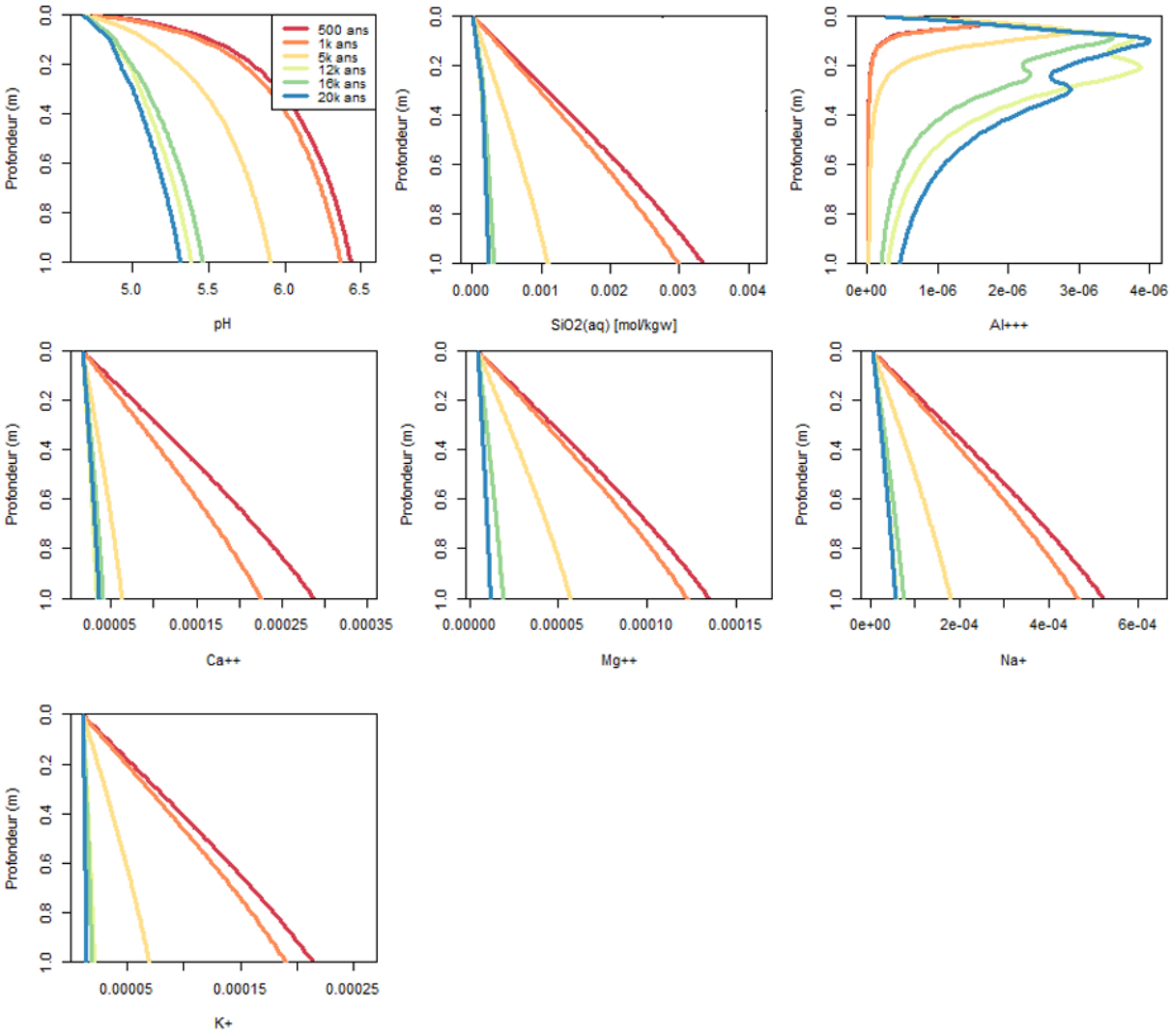

Figure 15. Simulation V3.1 montrant, avec un flux infiltrant de 0.2 m/an, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+.

Les concentrations en $SiO_{2(aq)}$, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+} continuent de diminuer avec la profondeur, ainsi qu'avec la réduction du flux d'infiltration (Figure 15b, e, f, g) et atteignent, à 20 000 ans et à 100 cm, des valeurs de 2.3 10^{-4}, 1.2 10^{-5}, 5.6 10^{-5}, 1.4 10^{-5} mol/L respectivement. La concentration en Ca^{2+}, quant à elle, augmente à 3.6 10^{-5} mol/L (Figure 15d).

La concentration en Al^{3+} diminue sur l'ensemble du profil entre 12 000 et 16 000 ans ; le maximum de concentration, situé à 10 cm de profondeur, passe alors de 3.8 10^{-6} à 3.5 10^{-6} mol/L (Figure 15c). L'Al^{3+} augmente ensuite entre 16 000 et 20 000 ans, de même que le maximum qui passe de 3.5 10^{-6} à 4 10^{-6} mol/L. Le deuxième maximum de concentration en Al^{3+} se situe entre 20 et 30 cm, en fonction du temps considéré, et varie relativement plus que le premier, passant de 3.9 10^{-6} à 2.3 10^{-6} mol/L entre 12 000 et 16 000 ans ; ensuite il passe de 2.3 10^{-6} à 2.9 10^{-6} mol/L entre 16 000 et 20 000 ans. La concentration à 20 000 ans dans le bas du profil à 100 cm est de 4.6 10^{-7} mol/L.

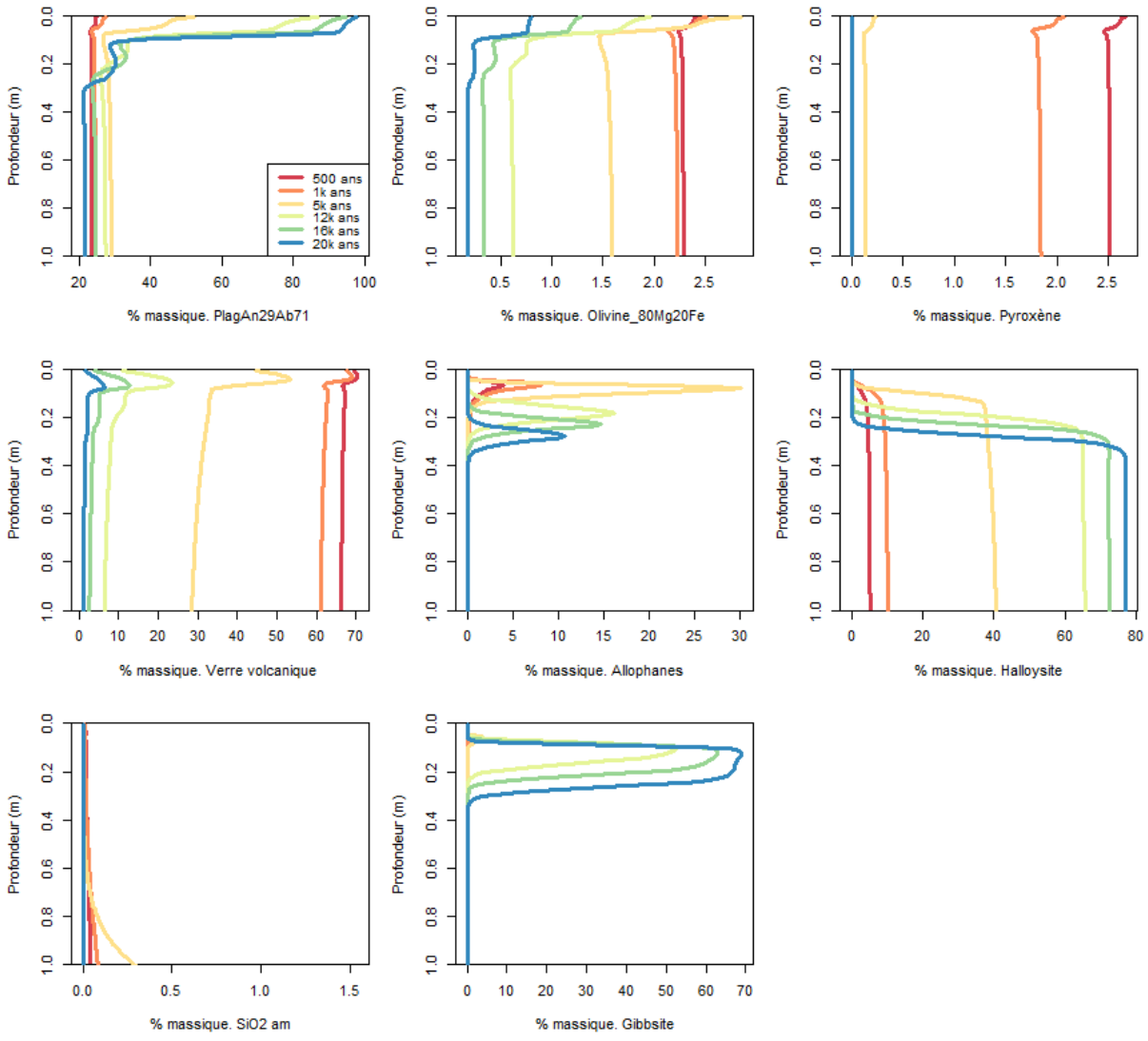

Figure 16. Simulation V3.1 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

L'évolution du front d'altération est ralentie comme en témoigne le pourcentage massique des plagioclases qui diminue avec la profondeur et se stabilise vers 20 cm à 22 % et vers 30 cm à 27 %, à 12 000 et 20 000 ans respectivement (Figure 16a). La teneur volumique en plagioclases passe de 5.5 % à 4 % entre 12 000 et 20 000 ans (Figure 28a). Les vitesses de dissolution des minéraux primaires diminuent avec le temps (Figure 28). Après 20 000 ans, le

sol ne contient plus de verre volcanique ou de pyroxène et moins de 0.5 % massique d'olivine (Figure 16b, c, d). Les quantités massiques d'allophanes précipitées continuent de baisser et descendent dans le profil avec le temps (Figure 16e). À 20 000 ans leur valeur est de 10 % en masse à 25 cm de profondeur. De même, la teneur massique dans le sol de l'halloysite continue d'augmenter avec une valeur de 77 % à partir de 35 cm jusqu'au fond du profil (Figure 16f). La silice amorphe ne précipite presque pas sur le profil (de l'ordre de 10^{-6} % massique) (Figure 16g). La gibbsite augmente progressivement sa présence vers le bas du profil avec une valeur proche de 70 % massique entre 10 et 30 cm à 20 000 ans (Figure 16h). La vitesse de réaction de l'halloysite a diminué entre 12 000 et 16 000 ans passant de l'ordre de -10^{-8} à -10^{-9} mol/m³/s (Figure 28f). Dans le cas de la gibbsite, la vitesse de réaction a diminué de $3\ 10^{-8}$ à $2\ 10^{-8}$ mol/m³/s (Figure 28h).

4.3.2 Augmentation du flux de 50 % (V3.2)

Dans le modèle V3.1, la diminution du flux infiltrant à partir de 12 000 ans se traduit par un maintien de concentrations relativement stables en ions en solutions, bien que des diminutions de celles-ci sont parfois observées (Figure 15).

Dans le cas de l'augmentation du flux à 600 mm/an du modèle V3.2, les tendances d'évolution à la baisse des concentrations des différents ions, de même que du pH, persistent tout au long du processus de pédogenèse jusqu'aux 20 000 ans prédéfinis dans le modèle.

Ainsi, le pH augmente progressivement avec la profondeur et diminue de moins en moins vite en fonction du temps pour atteindre des valeurs, à 20 000 ans, qui passent de pH 4.6 en surface, à pH 5 au fond du profil à 100 cm (Figure 17a). L'évolution de la concentration en Al^{3+} libre en solution est maintenue à la hausse jusqu'à 16 000 ans où se trouve un maximum à 35 cm de profondeur avec une valeur de $5.2\ 10^{-6}$ mol/L (Figure 17c). À 20 000 ans, l'évolution du profil de concentration en Al^{3+} est le même que celui à 16 000 ans, si ce n'est que le maximum est descendu à environ 50 cm et a été réduit à $4.9\ 10^{-6}$ mol/L. De plus, un second maximum apparait à 15 cm, également avec une valeur de $4.9\ 10^{-6}$ mol/L. À 100 cm et à 20 000 ans, la concentration en Al^{3+} est de $2.9\ 10^{-6}$ mol/L.

Les valeurs des concentrations en $SiO_{2(aq)}$, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+} à 100 cm et à 20 000 ans sont respectivement de $1.5\ 10^{-4}$, $2.3\ 10^{-5}$, $7\ 10^{-6}$, $2.2\ 10^{-5}$ et $1.2\ 10^{-5}$ mol/L (Figure 17b, d, e, f, g). En comparaison, à la même profondeur, ces valeurs de concentration sont plus élevées avec le modèle V3.1 (Figure 15).

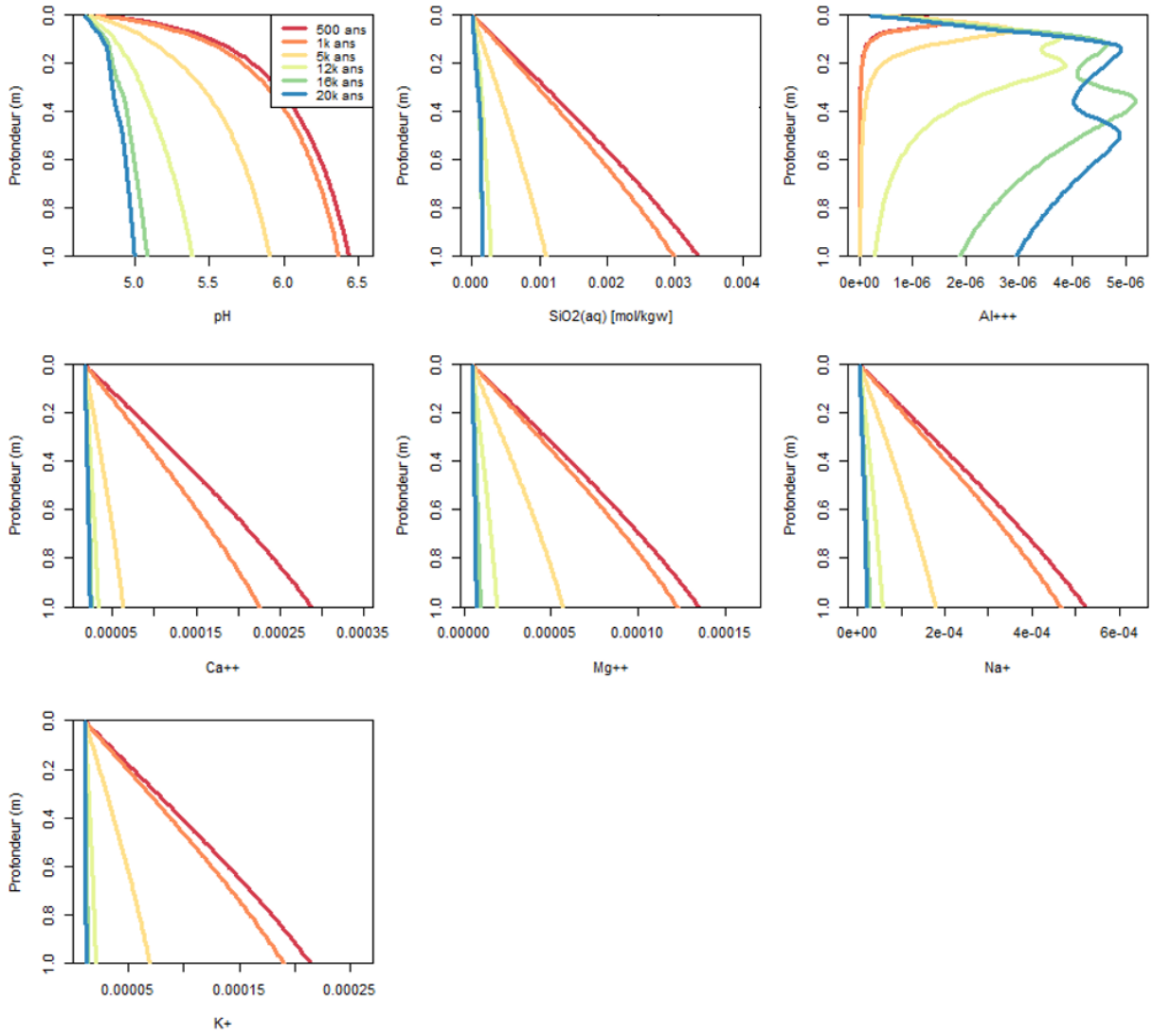

Figure 17. Simulation V3.2 montrant, avec un flux infiltrant de 0.6 m/an, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+.

Les vitesses de dissolution des minéraux primaires ne varient pas entre les modèles V3.1 et V3.2 (Figure 28 et Figure A. 6). De plus, les teneurs massiques du sol en minéraux primaires restent pratiquement inchangées entre les deux modèles, si ce n'est que l'évolution des profils est décalée d'environ 20 cm vers le bas du profil du sol par rapport au modèle V2.1 (Figure 18a, b, c, d).

La teneur massique du sol en halloysite continue d'augmenter avec le temps jusqu'à 77 %, mais atteint cette valeur vers 50 cm (Figure 18f), ce qui est plus bas qu'avec le modèle V3.1. La teneur massique en allophane diminue fortement ; le maximum se déplace dans le profil passant de 16 % (à 20 cm) à 3 % (à 45 cm) entre 12 000 et 20 000 ans (Figure 18e). La gibbsite est présente entre 10 et 60 cm avec un maximum de 70 % massique après 20 000 ans (Figure 18h).

La vitesse de réaction de l'halloysite a augmenté entre 12 000 et 16 000 ans passant d'un maximum d'environ -1.2 10^{-8} à -1.5 10^{-8} mol/m³/s (Figure A. 6f). La vitesse de réaction de la gibbsite est restée constante avec une valeur de 3 10^{-8} entre 12 000 et 16 000 ans, puis a baissé jusqu'à 2.7 10^{-8} après 20 000 ans (Figure A. 6h).

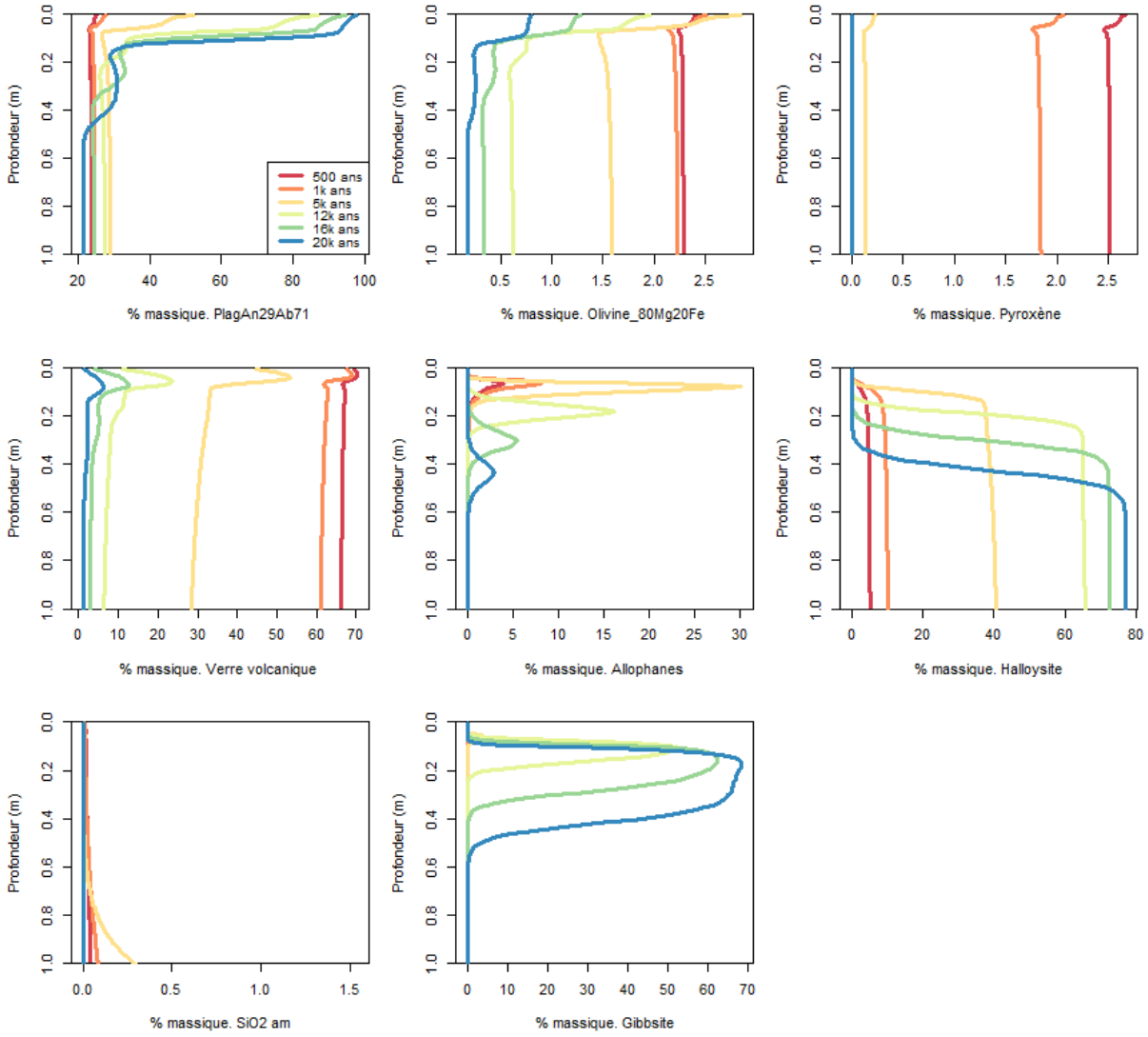

Figure 18. Simulation V3.2 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

4.3.3 Augmentation du flux de 100 % (V3.3)

L'augmentation du flux infiltrant à 800 mm/an n'impacte que légèrement l'évolution des profils de concentration d'ions en solution qui restent sensiblement les mêmes (Figure 19) comparativement aux résultats obtenus avec une hausse à 600 mm/an avec le modèle 3.2 (Figure 17).

Le pH est légèrement plus acide, en comparaison avec celui du modèle 3.2 (Figure 17a), ayant des valeurs à 100 cm de profondeur de 5.4, 5.0 et 4.96 à 12 000, 16 000 et 20 000 ans respectivement (Figure 19a).

La concentration en Al^{3+} au fond du profil après 20 000 ans est de 4 10^{-6} mol/L (Figure 19c).

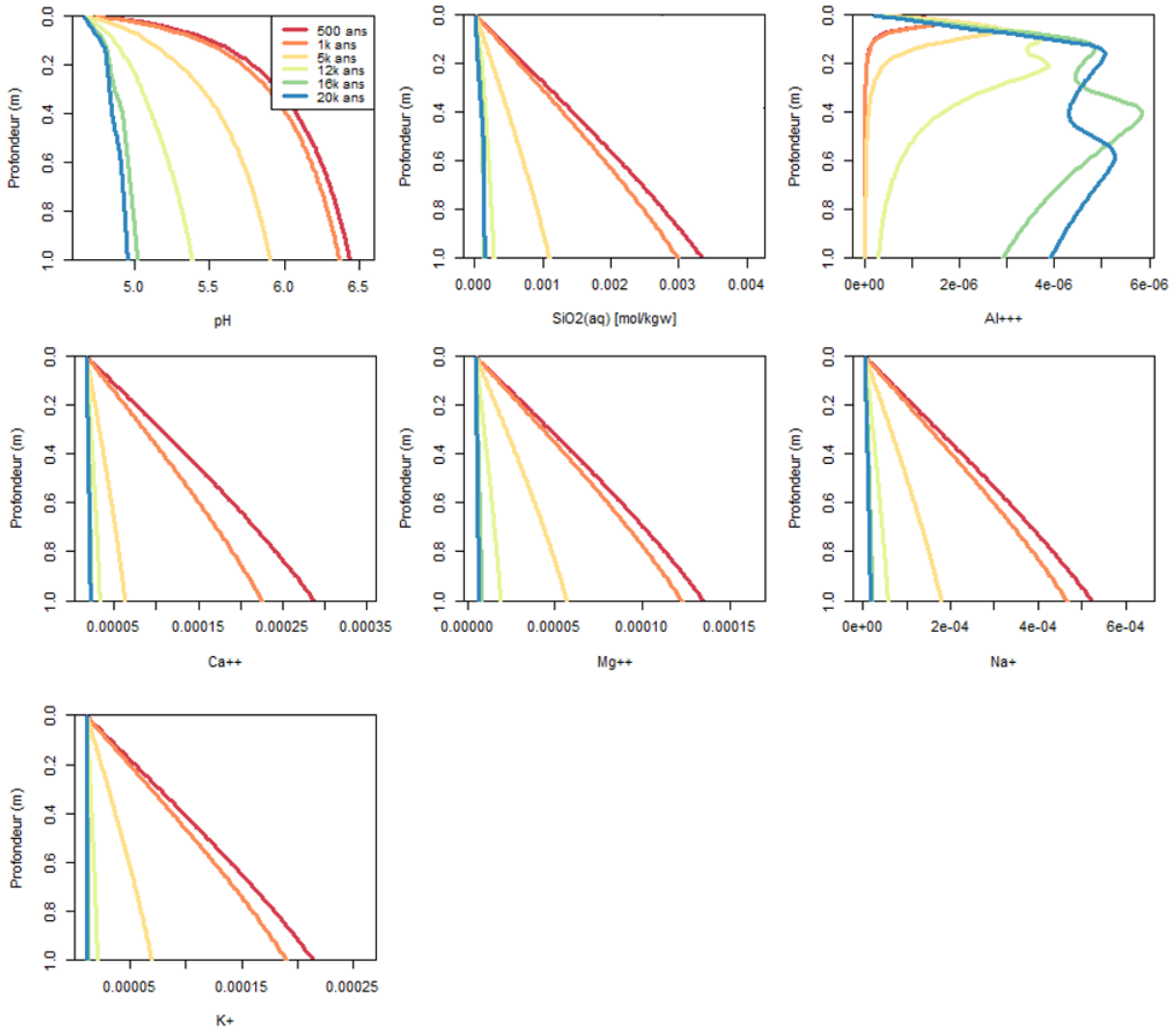

Figure 19. Simulation V3.3 montrant, avec un flux infiltrant de 0.8 m/an, l'évolution (a) du pH, des concentrations en solution du (b) SiO2(aq), (c) Al3+ libre, (d) Ca2+, (e) Mg2+, (f) Na+, (g) K+.

À nouveau, la simulation du modèle V3.3, avec l'augmentation du flux infiltrant à 800 mm/an, suit la même tendance d'évolution des pourcentages massiques que les modèles V3.1 et V3.2. La différence réside dans la position du front d'altération qui se déplace d'environ 10 cm vers le bas du profil (Figure 20). À noter que les teneurs massiques en allophanes relevées à 16 000 et 20 000 ans sont près de deux fois plus faibles que celles obtenues avec le modèle V2.2 (Figure 20e).

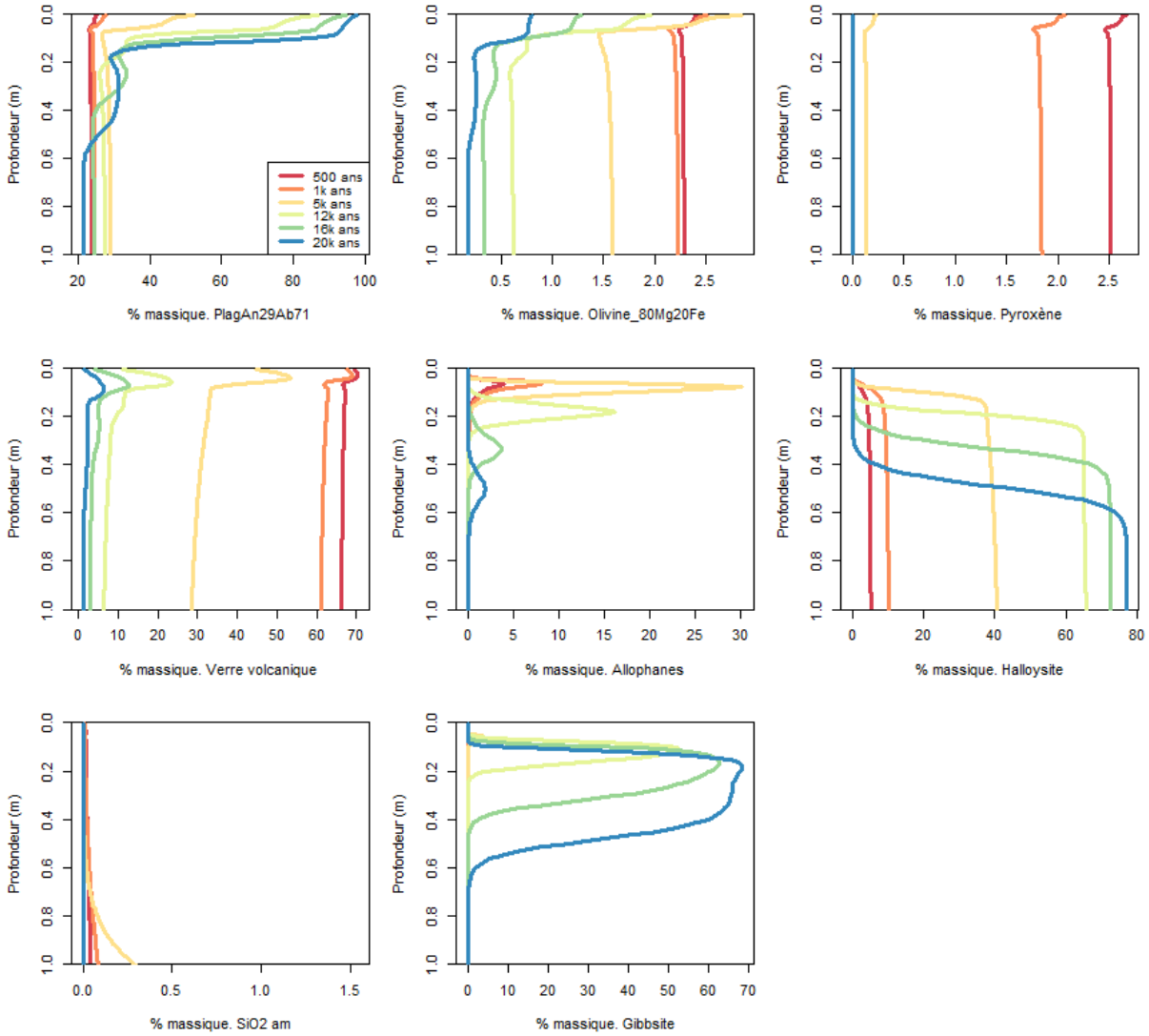

Figure 20. Simulation V3.3 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

5 Discussion

5.1 Modèle de base (V1)

Le pH de la solution du sol obtenu avec le modèle V1 (Figure 10a) est plus élevé que les pH du sol relevés dans la zone d'étude de Cancan (pH ~4.2 en surface et ~5.3 à 1 mètre de profondeur (Duquenne, 2020)). De même, Molina et al (2019) indiquent des valeurs de pH comprises entre 5 et 5.6 à 1 mètre de profondeur. Cette différence apparente s'explique probablement par le faible apport de CO_2 dans la solution infiltrante (l'eau de pluie en équilibre avec le CO_2 atmosphérique). Les protons dans la solution sont rapidement consommés par la dissolution du verre volcanique et des minéraux primaires du téphra l'andésitique qui s'altère. En effet, toutes les phases solides primaires sont sous-saturées, elles présentent des indices de saturation (SI) inférieurs à zéro sur tout le profil du sol. En d'autres termes, la dissolution est possible du point de vue thermodynamique (Figure 21a, b, c, d).

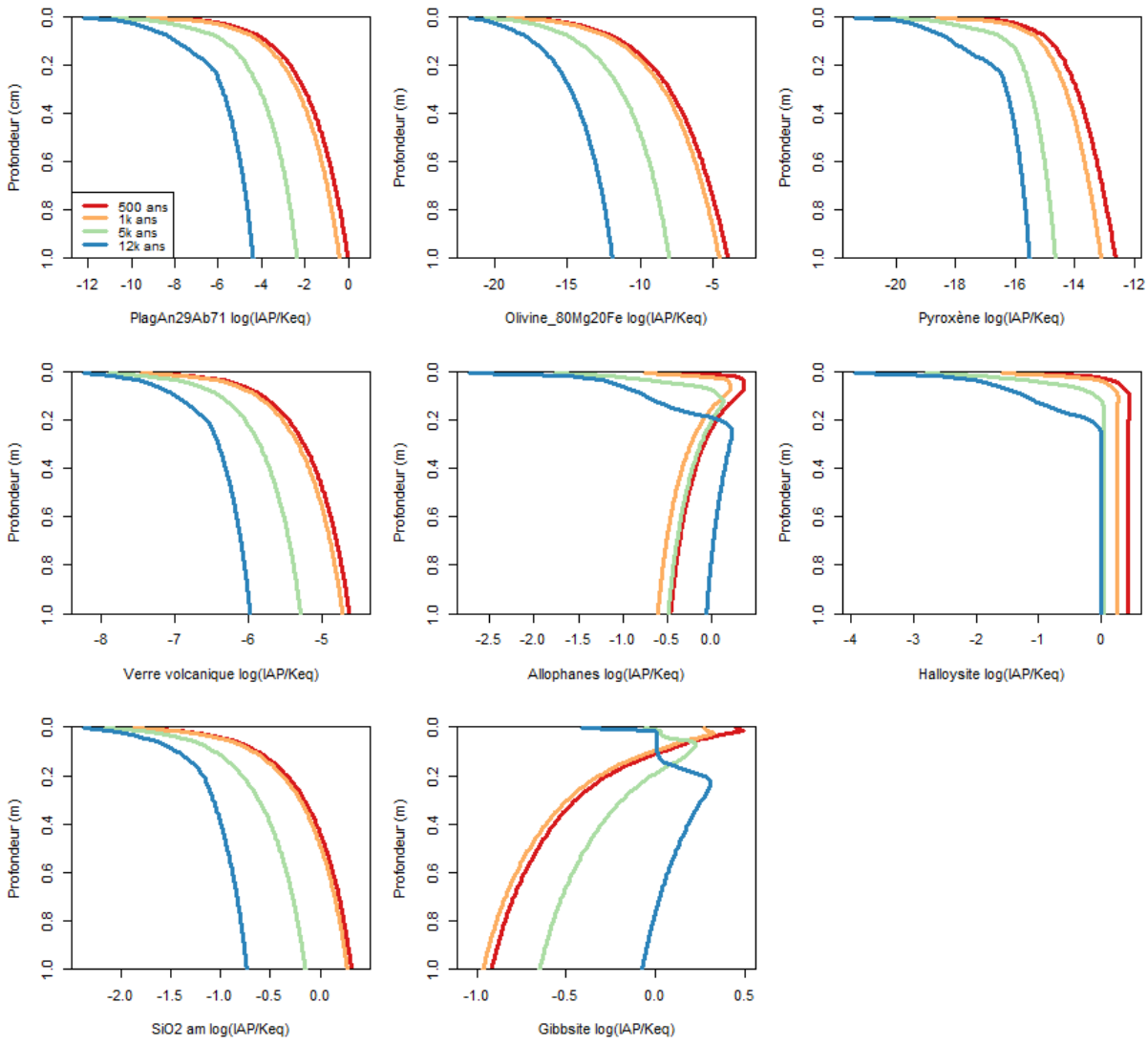

Figure 21.Simulation V1 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

Dès lors, l'ensemble des minéraux primaires se dissout progressivement au cours du temps comme en témoigne l'évolution des pourcentages volumiques de ces minéraux (Figure A. 1a, b, c, d), ainsi que les pertes en cations dans la solution du sol (Figure 22). On note que la cinétique de dissolution du verre volcanique est supérieure, de plus d'un ordre de grandeur, à celle des plagioclases, de l'olivine et du pyroxène (Figure 23). Le verre volcanique se dissout donc plus rapidement que ces derniers ce qui pourrait entrer en cause dans la faible dissolution des plagioclases. En effet, la dissolution du verre volcanique libère en solution des quantités importantes de Si et Al^{+3} ce qui augmente le SI des plagioclases défavorisant un peu plus leur dissolution du point de vue thermodynamique (Figure 21).

L'altération des minéraux primaires libère des ions en solution dont les concentrations augmentent avec la profondeur en raison de leur accumulation dans la solution infiltrante lors de son passage dans le profil du sol (Figure 10). Les concentrations en solution de ces ions baissent avec le temps puisque les vitesses d'altération des minéraux primaires, qui en sont la source principale, baissent également. Cette baisse des concentrations ioniques s'accompagne d'une perte d'ions dans le sol (Tau < 0) par lixiviation. Les ions principalement concernés sont le Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+} (Figure 22b, c, d, e). Le $SiO_{2(aq)}$ et l'Al^{3+} sont, quant à eux, consommés par la précipitation des allophanes, de l'halloysite et de la gibbsite, ce qui réduit leur perte dans le sol (Figure 22a, f).

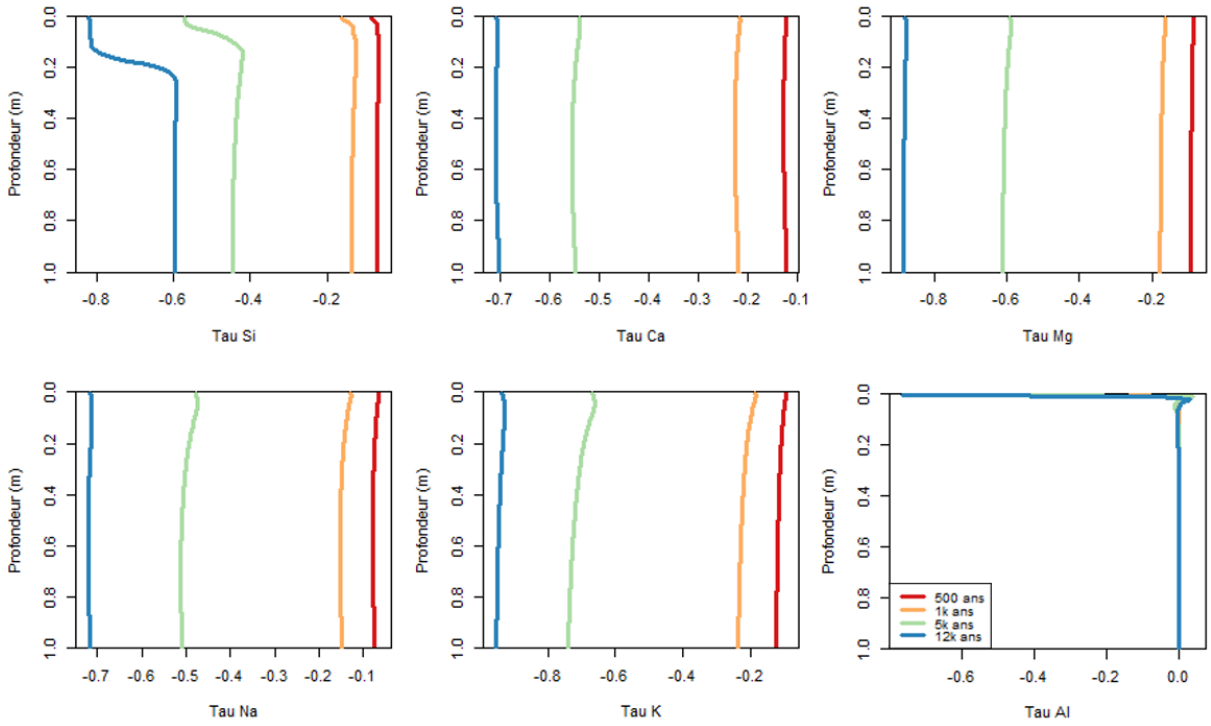

Figure 22. Modèle de base (V1) montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al.

Une fois que les concentrations en Al^{3+} et $SiO_{2(aq)}$ en solution sont suffisamment élevées pour que le SI des allophanes soit positif (Figure 21e), la précipitation de ces derniers est rendue possible (Figure 11e). Ainsi, les allophanes précipitent dans les 20 cm de surface pendant 1 000 ans et, à partir de 5 000 ans, ceux-ci se déplacent en profondeur. À 20 000 ans, le SI des allophanes est légèrement positif (0 à 0.2) entre 20 et 75 cm ; pourtant, ces derniers ne précipitent plus après 30 cm sans doute pour des raisons de limitations cinétiques comme le montre leur vitesse de réaction dont la valeur est nulle à partir de cette profondeur (Figure 23e).

L'augmentation constante du pourcentage massique relatif d'halloysite dans le sol est lié d'une part à sa précipitation et d'autre part à l'altération des minéraux primaires (Figure 11f), puisqu'en réalité, la vitesse de précipitation de l'halloysite diminue jusqu'à atteindre une valeur pratiquement nulle à 12 000 ans (Figure 23f). En effet, l'halloysite est sursaturée à partir de 5 cm de profondeur jusqu'à 1 000 ans, tout en ayant un front de sous-saturation en surface qui descend progressivement dans le profil du sol en fonction du temps (Figure 21f).

L'hypothèse selon laquelle l'halloysite trouverait son origine dans la dissolution des allophanes et de l'imogolite précédemment formés dans le sol (Dahlgren et al., 2004; Kirkman and McHardy, 1980) est peu défendable avec ce modèle qui démontre que les allophanes ne se dissolvent pratiquement pas avant 5 000 ans (Figure 23e), alors que l'halloysite est déjà présente à 500 ans dans le sol (Figure 11f). Dès lors, les allophanes ne pourraient pas être à l'origine de l'halloysite.

Une autre hypothèse sur l'origine de l'halloysite, spécifique au site d'étude de Cancan au Sud de l'Équateur, est proposée par Nizeyimana et al. (2000) ; selon cette hypothèse, l'ajout d'une couche de téphra frais au cours de la pédogenèse permettrait, via l'altération du matériau parental, d'enrichir le sol en silicium et ainsi l'halloysite pourrait précipiter. Toutefois, cette hypothèse est réfutée étant donné que le site se trouve à la limite la plus au Sud des zones des récents dépôts de cendres volcaniques survenus durant l'Holocène (Molina et al., 2019; Rodbell et al., 2002).

Ainsi, l'hypothèse que l'halloysite se forme suite à des apports de silicium mis en solution lors de la dissolution du verre volcanique et des minéraux primaires (Nanzyo, 2002; Parfitt, 2009) semble être la plus cohérente au vu des résultats issus du modèle.

La gibbsite précipite dans des sols dont les concentrations en SiO_2 en solution sont faibles (Churchman and Lowe, 2012). Ce minéral est sursaturé dans les 20 premiers centimètres (SI > 0) (Figure 21h) et précipite progressivement vers le bas du profil. Cela se traduit par une accumulation de gibbsite dans le sol qui pourrait donc puiser son origine principalement dans l'altération progressive de l'halloysite et, dans une moindre mesure, dans l'altération des allophanes qui libèrent en solution l'aluminium nécessaire à la précipitation de la gibbsite (Figure 11e, f, h). En effet, les SI de l'halloysite et des allophanes sont négatifs en surface ce

qui entraine leur dissolution (Figure 21e, f). Une hypothèse semblable, portant sur l'origine de la gibbsite, a été avancée précédemment sur base de données de terrain (Duquenne 2020). En effet, l'halloysite et les allophanes commencent à se dissoudre à partir de 5 000 ans en surface (Figure 23e, f) ce qui concorde avec la zone de précipitation de la gibbsite. Toutefois, les allophanes reprécipitent, en quantité réduite, quelques centimètres plus bas. À noter que le coefficient de transfert de masse du silicium diminue fortement dans les 20 cm de surface exprimant ainsi une perte plus importante de $SiO_{2(aq)}$ dans cette couche du sol liée à la dissolution de l'halloysite qui libère du silicium dans la solution du sol (Figure 22a).

La silice amorphe ne se forme pas dans les 50 cm de surface et quasiment pas (> 0.3 % massique) dans le reste du profil, bien qu'elle soit sursaturée jusqu'à 1 000 ans (Figure 21g). Ceci résulte sans doute de la compétition en surface avec la précipitation des allophanes et de l'halloysite qui mène à des concentrations trop faibles en $SiO_{2(aq)}$ pour permettre la précipitation de la silice amorphe (Figure 11g).

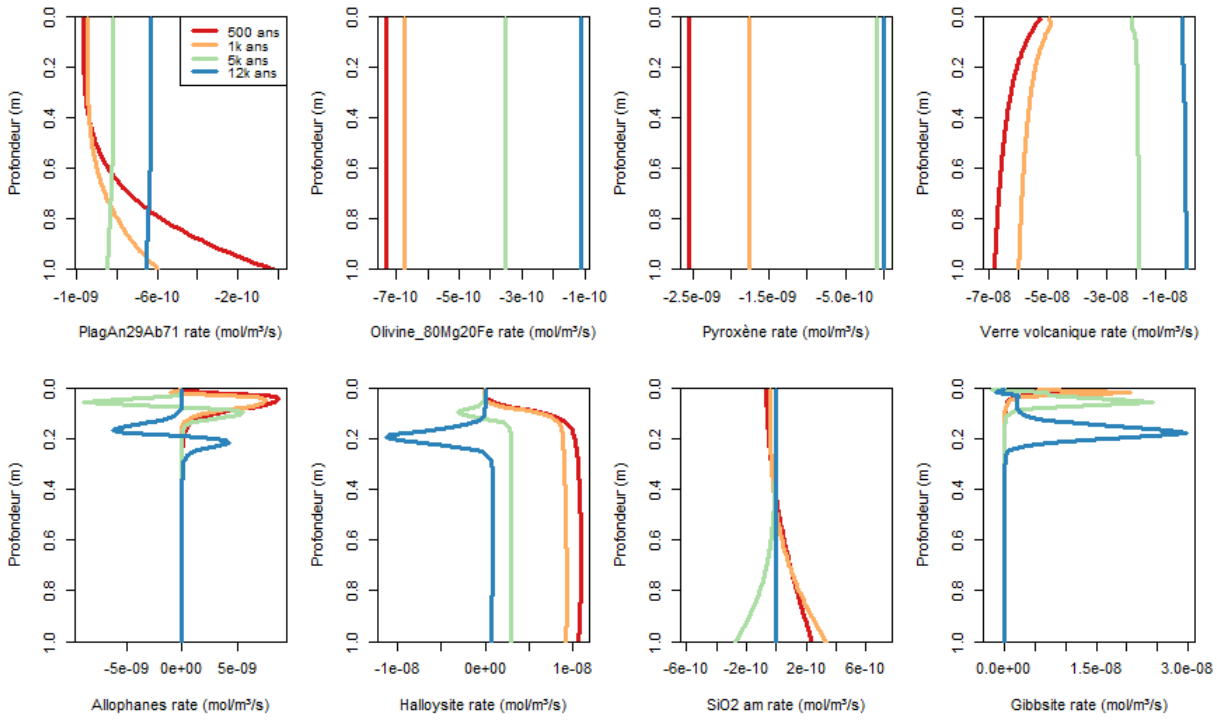

Figure 23. Modèle de base V1 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

5.2 Augmentation de la respiration du sol (V2)

L'augmentation de la concentration en CO_2 dans la solution infiltrante permet de s'approcher des conditions de pH qui prévalent dans sol contenant de la matière organique. Comparé aux simulations précédentes, le modèle d'altération V2 génère des pH de la solution du sol plus acides, avec des valeurs en surface à 12 000 ans de 5.2 et 4.6 pour des pressions partielles en CO_2 respectivement de 10 et 100 fois la pression partielle atmosphérique. De même, les pH à

1 mètre de profondeur sont plus bas, 6.4 en surface et 5.4 à 1 mètre de profondeur (Figure 12a et Figure 13a). Les valeurs de pH obtenues avec l'apport de CO_2 d'un facteur 100 se rapprochent des valeurs relevées sur le terrain qui sont d'environ 4.2 en surface et 5.3 à 1 mètre de profondeur (Duquenne, 2020).

Dans les cinq premiers centimètres de surface, le pH est trop acide pour permettre la précipitation des minéraux secondaires et ce, pendant toute la durée de la pédogenèse. Ces derniers sont sous-saturés dans cette zone et seule la dissolution des minéraux primaires est favorisée (SI < 0) et à donc lieu dans cette première couche du sol (Figure 24), comme en attestent également les vitesses de réaction nulles des minéraux secondaires (Figure 25) en raison des conditions thermodynamiques défavorables (SI < 0). Cela se traduit par un pourcentage massique en surface du sol majoritairement représenté par les plagioclases, suivi du verre volcanique à 12 000 ans (Figure 14). En effet, les deux minéraux primaires sont sous-saturés (Figure 24a, d), mais la vitesse de dissolution du verre volcanique est supérieure à celle des plagioclases pendant toute la durée de la pédogenèse (Figure 25a, d) ce qui mène à une teneur massique en surface du sol dominée par les plagioclases à 12 000 ans.

La gibbsite précipite à 5 000 ans entre 5 et 10 cm, mais compte tenu des conditions de pH à 12 000 ans qui atteignent des valeurs comprises entre 4.6 et 5 dans les premiers centimètres de surface, cette dernière se dissout pour reprécipiter à une profondeur de 10 à 20 cm (Figure 14h et Figure 25h) dans laquelle les conditions liées à sa précipitation sont favorables (SI > 0) (Figure 24h).

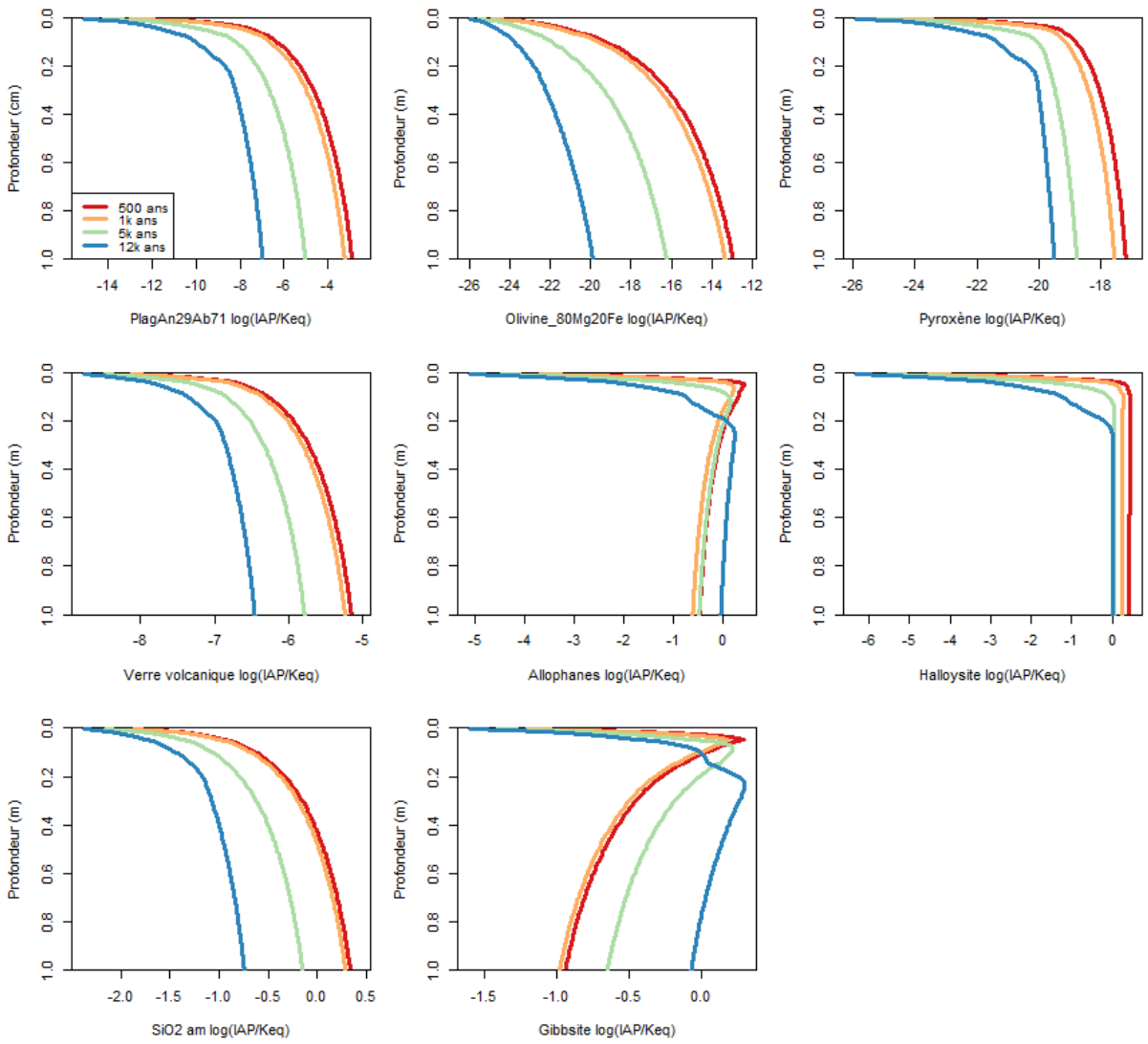

Figure 24. Simulation V2.2 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

Les concentrations ioniques dans la solution du sol augmentent légèrement en raison de l'altération plus importante des minéraux primaires (Figure 13). Cependant, la concentration en Al^{3+} augmente de plus d'un ordre de grandeur, principalement en surface du sol. Cela est à nouveau lié aux conditions trop acides en surface pour la précipitation des minéraux secondaires avec un pH inférieur à 5 dans les 25 cm de surface (Figure 13a) ; l'Al^{3+} issu de l'altération des minéraux primaires subit alors une lixiviation dans les premiers centimètres de surface (Figure 26f) après lesquels il est consommé par la formation des allophanes, de l'halloysite et de la gibbsite (Figure 25 e, f, h).

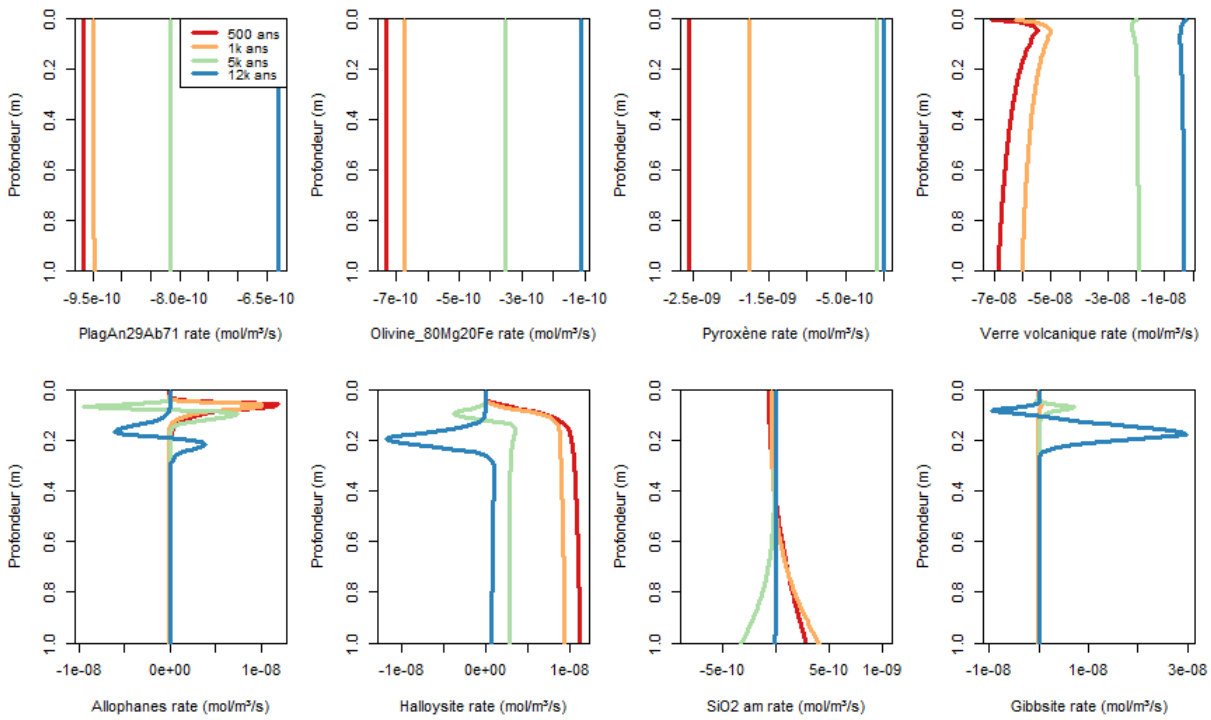

Figure 25. Simulation V2.2 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

À 12 000 ans, la concentration en Al^{3+} augmente fortement dans les 20 premiers centimètres en raison de la dissolution de l'halloysite qui se trouve sous-saturée dans cette couche du sol (Figure 24f). L'évolution de la concentration en Al^{3+} montre deux maximums sur le profil du sol (Figure 13c) ; la diminution de la concentration en Al^{3+} entre les deux maximums trouve son origine dans la consommation de l'Al^{3+} par la réaction de précipitation de la gibbsite (Figure 25h).

Les pertes (Tau < 0) en Mg et K calculées avec la simulation V2.2 à 12 000 ans et à 100 cm de profondeur (Figure 26c, e) sont d'environ -0.9 et -0.95 respectivement ce qui coïncide avec celles calculées par Molina et al (2019) qui sont de -0.86 et -0.9 à environ 100 cm de profondeur dans des sols à proximité de la zone d'étude. Les pertes en Ca et Na dans les mêmes conditions sont d'environ -0.7 et -0.75 respectivement (Figure 26b, d) ce qui est sous-estimé par rapport à celles calculées par Molina et al (2019) qui sont de -0.94 et -0.94. Ceci pourrait s'expliquer par la faible dissolution des plagioclases qui contiennent du Ca et Na. Les pertes en Si sont comprises entre -0.85 et -0.6 sur les 25 cm de surface, puis se stabilisent à environ -0.6 sur le reste du profil (Figure 26a) ce qui est surestimé par rapport aux pertes calculées par Molina et al (2019) qui sont en moyenne sur le profil de -0.54. Selon la simulation V2.2, les pertes d'Al dans le sol ont lieu dans les 10 premiers centimètres (Figure 26) et le profil se rapproche des pertes calculées dans l'étude de Molina et al (2019) (Figure A. 2).

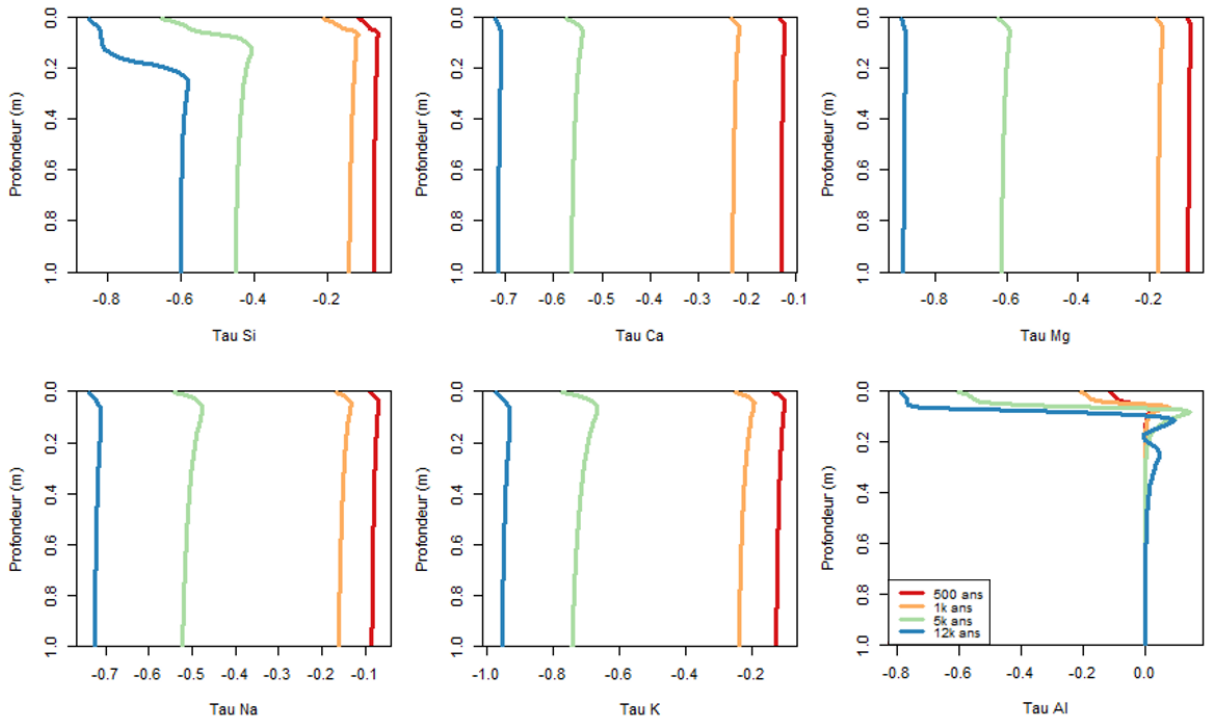

Figure 26. Simulation V2.2 montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al.

L'halloysite est le minéral argileux dominant dans le sol simulé avec ce modèle. À ce titre, nous faisons l'hypothèse que la fraction argileuse du sol est représentée principalement par la teneur massique en halloysite comme calculé dans nos simulations (Figure 14f). Selon Duquenne (2020), la fraction argileuse dans les sols des páramos de Cancan est d'environ 50%, soit des valeurs en accord avec la teneur massique du sol en halloysite obtenue avec le modèle à 12 000 ans (Figure A. 4). De cette même manière, la fraction limoneuse et sableuse du sol est représentée par la somme des teneurs massiques en minéraux primaires. La teneur en limon et en sable calculée sur base des sols de la zone d'étude est jusqu'à 20 % supérieure à la teneur massique des minéraux primaires obtenue avec le modèle (Figure A. 4). Dès lors, cela pourrait signifier que le modèle surestime quelque peu l'altération des minéraux primaires, ainsi que la formation des minéraux secondaires.

5.3 Diminution du flux (V3.1)

Avec une diminution de flux infiltrant qui passe de 400 à 200 mm/an, la pédogenèse poursuit son cours comme le démontre l'évolution de la composition massique du sol avec une teneur massique pour l'olivine de moins de 0.5 %, pour le verre volcanique de moins de 5 %, pour les plagioclases d'environ 20 % et le pyroxène a, quant à lui, totalement disparu (Figure 16). Les vitesses d'altération des minéraux primaires et de précipitation des minéraux secondaires sont réduites (Figure 28). Cette baisse des vitesses de réaction peut s'expliquer par un pH

maintenu autour de la valeur qu'il possédait à 12 000 ans en raison d'un apport en protons diminué (Figure 15a). Les indices de saturation ne varient que peu et, dans le cas des minéraux primaires, restent fort négatifs sans pour autant mener à d'avantage d'altération, ce qui pourrait signifier que la limitation des processus d'altération et de formation des minéraux serait plutôt d'ordre cinétique (Figure 27, Figure 28).

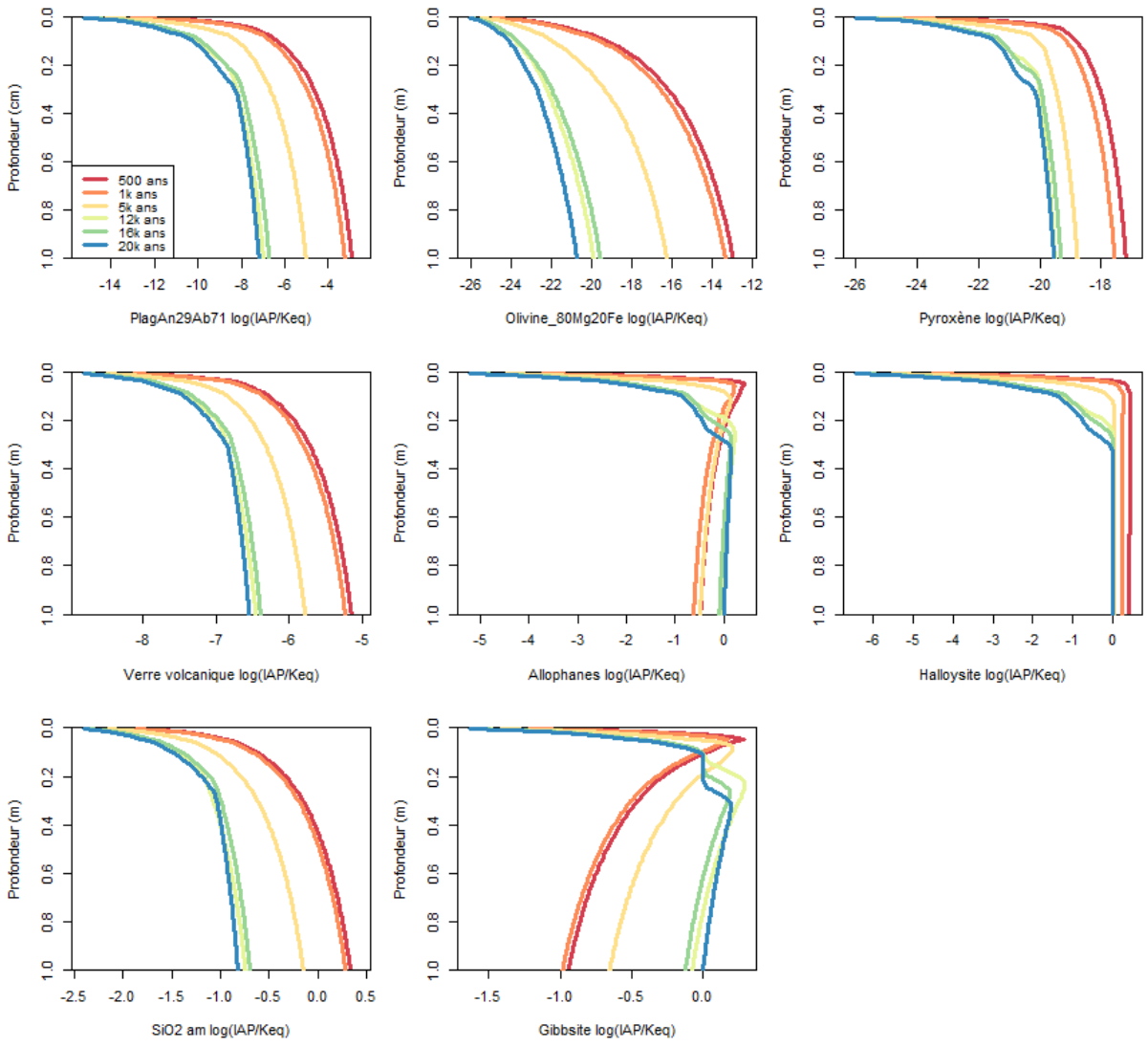

Figure 27. Simulation V3.1 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

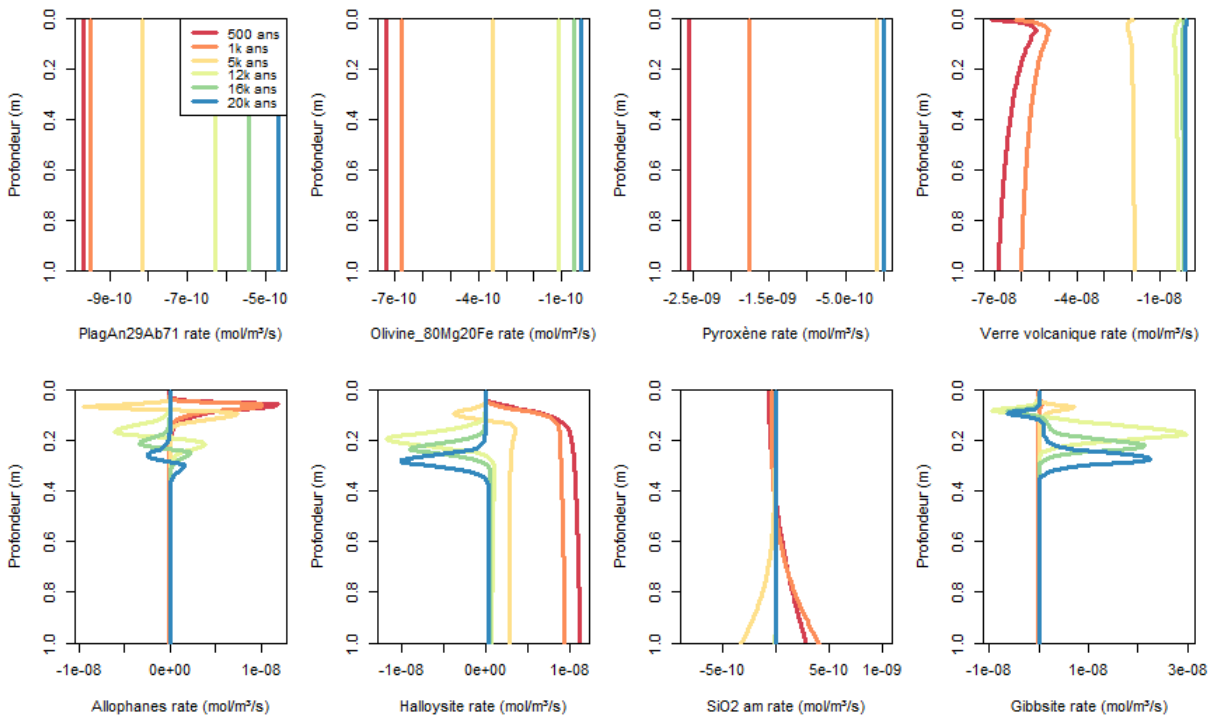

Figure 28. Simulation V3.1 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

À 20 000 ans, les allophanes ont continué à se déplacer vers le bas du profil tout en réduisant leur teneur massique à environ 10 % à 30 cm de profondeur. Alors que l'halloysite, avec une teneur massique de près de 80 % à partir de 30 cm, s'est également déplacée vers le bas du profil au profit de la gibbsite dont la teneur massique atteint les 70 % entre 10 et 30 cm (Figure 16e, f, h).

De manière générale, les concentrations en solution de Si, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+} diminuent sur le profil après 12 000 ans (Figure 15) ce qui pourrait s'expliquer par la baisse de l'apport de ces ions dans la solution du sol en raison de l'altération plus faible des minéraux primaires et de la légère augmentation des pertes de ces ions tout au long du profil du sol (Figure 29).

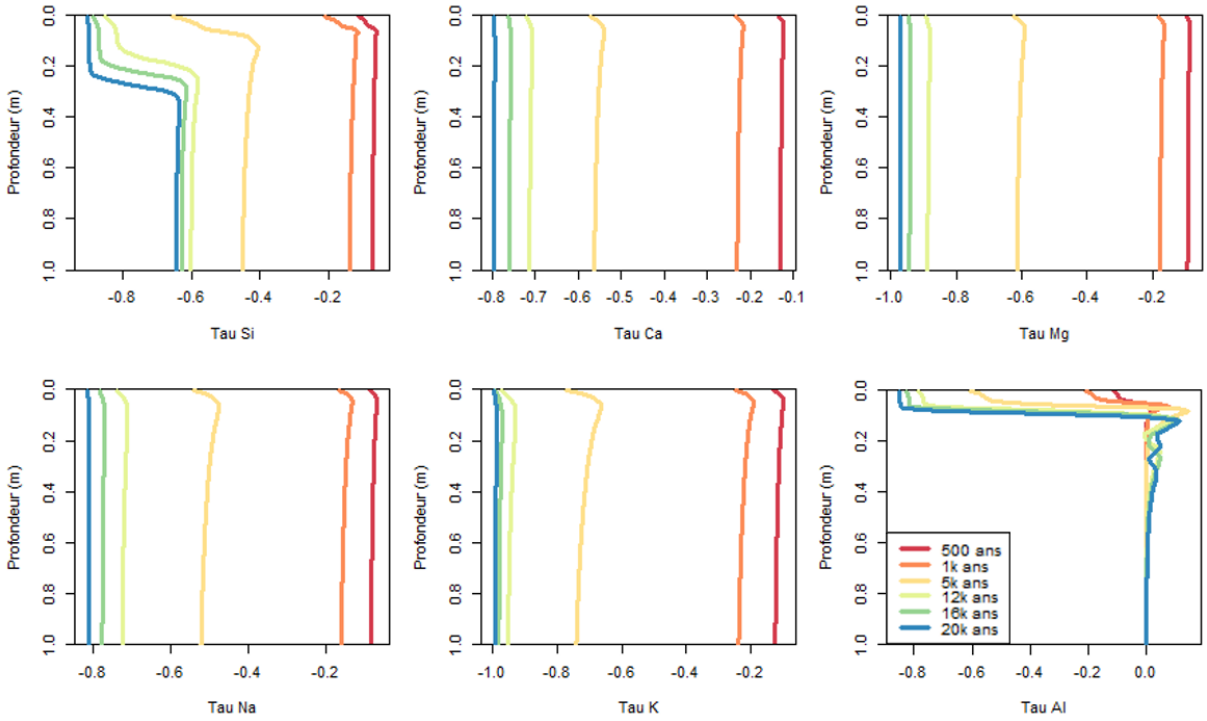

Figure 29. Simulation V3.1 montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al.

5.4 Augmentation du flux (V3.2 et V3.3)

Le passage d'un flux d'infiltration de 600 mm/an (V3.2) à un flux de 800 mm/an (V3.3) influence d'une part la vitesse de dissolution des minéraux et d'autre part, la profondeur à laquelle ces minéraux se dissolvent ou précipitent (rate 3.2 et 3.3).

L'augmentation du flux infiltrant dans le sol s'accompagne d'une augmentation de l'apport en protons et donc d'une baisse du pH. Cette baisse n'est pas proportionnelle à l'augmentation du flux infiltrant puisque dans les deux simulations, le pH reste très légèrement inférieur à 5 à 100 cm à 20 000 ans (Figure 17a, Figure 19a).

L'acidification du sol provoque une accélération des vitesses de dissolution des minéraux dont la loi de dissolution tient compte du pH. Les ions, libérés en solution des suites de ces dissolutions, sont plus rapidement lixiviés en raison de l'augmentation du flux infiltrant et des cinétiques de dissolution des minéraux trop lentes pour compenser ces pertes d'ions dans la solution rapidement renouvelée. Ainsi, les pertes par lixiviation de l'Al et du Si augmentent, suite à l'augmentation du flux, de façon plus importante avec la profondeur en fonction du temps (Figure A. 7a, f et Figure 32a, f).

Les plagioclases demeurent dans des conditions favorables à leur dissolution avec un indice de saturation inférieur à 0 (Figure 30a), mais se maintiennent dans le sol sans doute en raison d'une limitation cinétique (Figure 31a).

La gibbsite précipite dans une couche du sol qui s'élargit vers le fond du profil avec le temps (Figure 20h). En effet, celle-ci est sursaturée à partir de 16 000 ans et de 20 cm ce qui lui permet de précipiter et de s'accumuler dans le sol (Figure 30h et Figure 31h).

L'halloysite ne précipite plus, car elle est sous-saturée, à partir de 12 000 ans (Figure 30f). Celle-ci ne fait plus que se dissoudre progressivement avec le temps et de manière parallèle à la précipitation de la gibbsite (Figure 31f, h).

Les allophanes sont également sous-saturés à partir de 12 000 ans dans la première moitié du profil, puis présentent un SI légèrement positif et constant dans le reste du profil (Figure 30e). Leur vitesse de réaction tend vers 0 avec le temps (Figure 31e) ce qui se traduit par un pourcentage massique décroissant et progressivement déplacé vers le bas du profil au fur et à mesure du temps (Figure 20e).

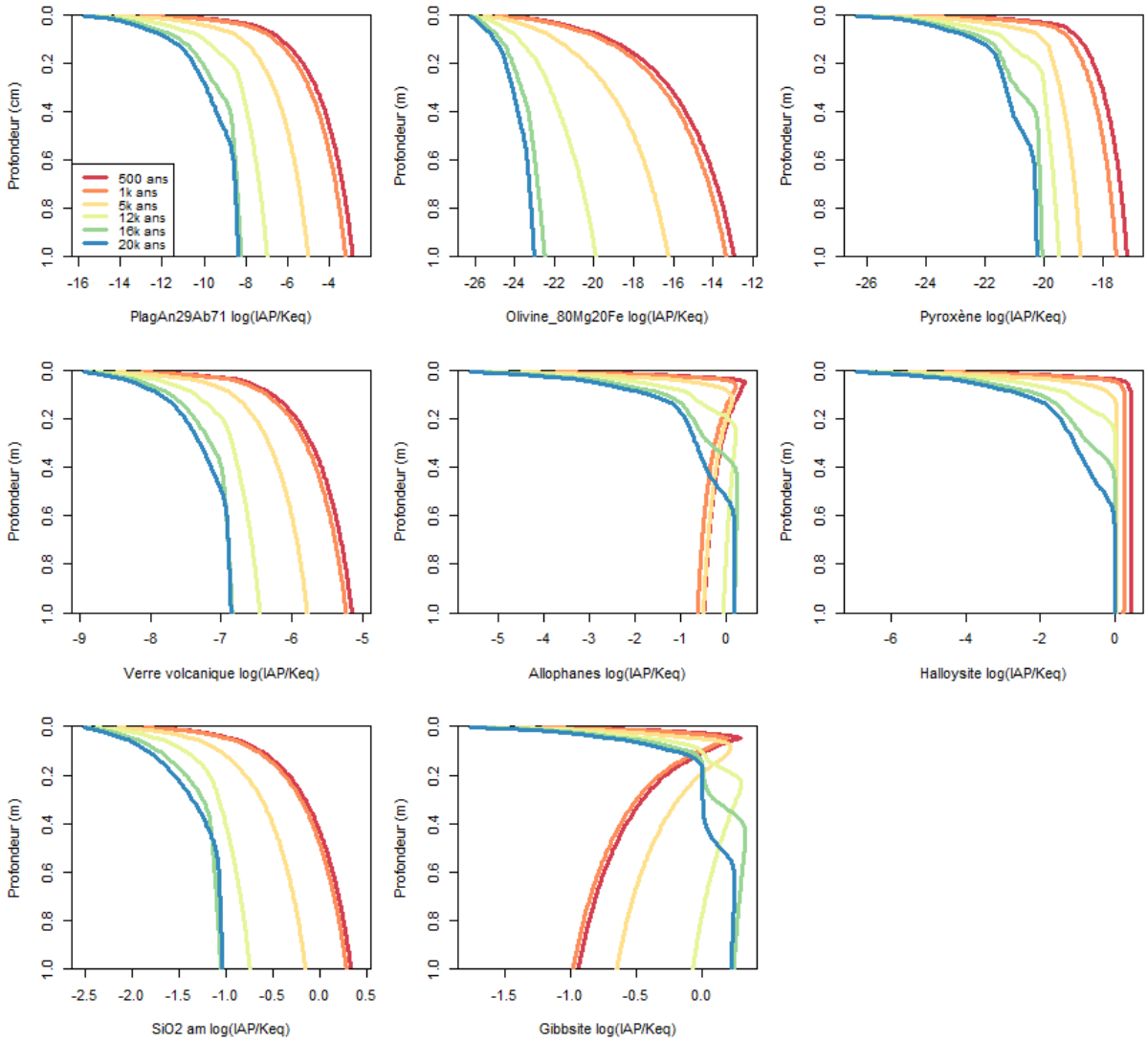

Figure 30. Simulation V3.3 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

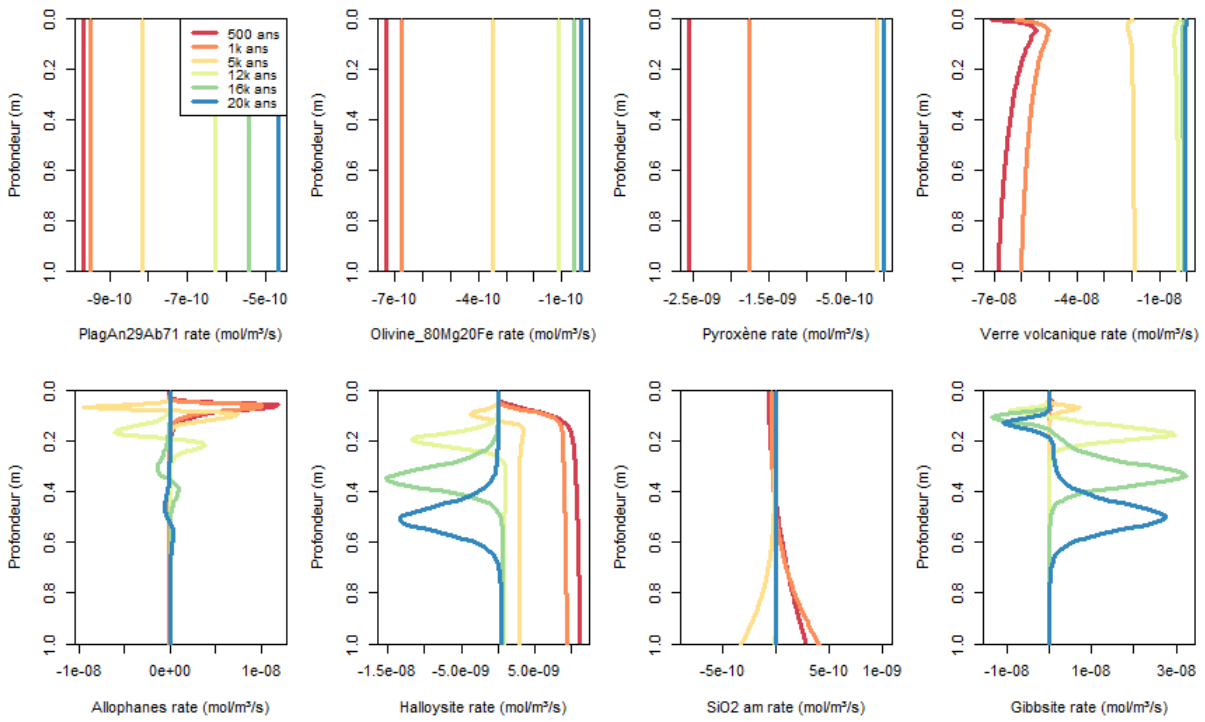

Figure 31. Simulation V3.3 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

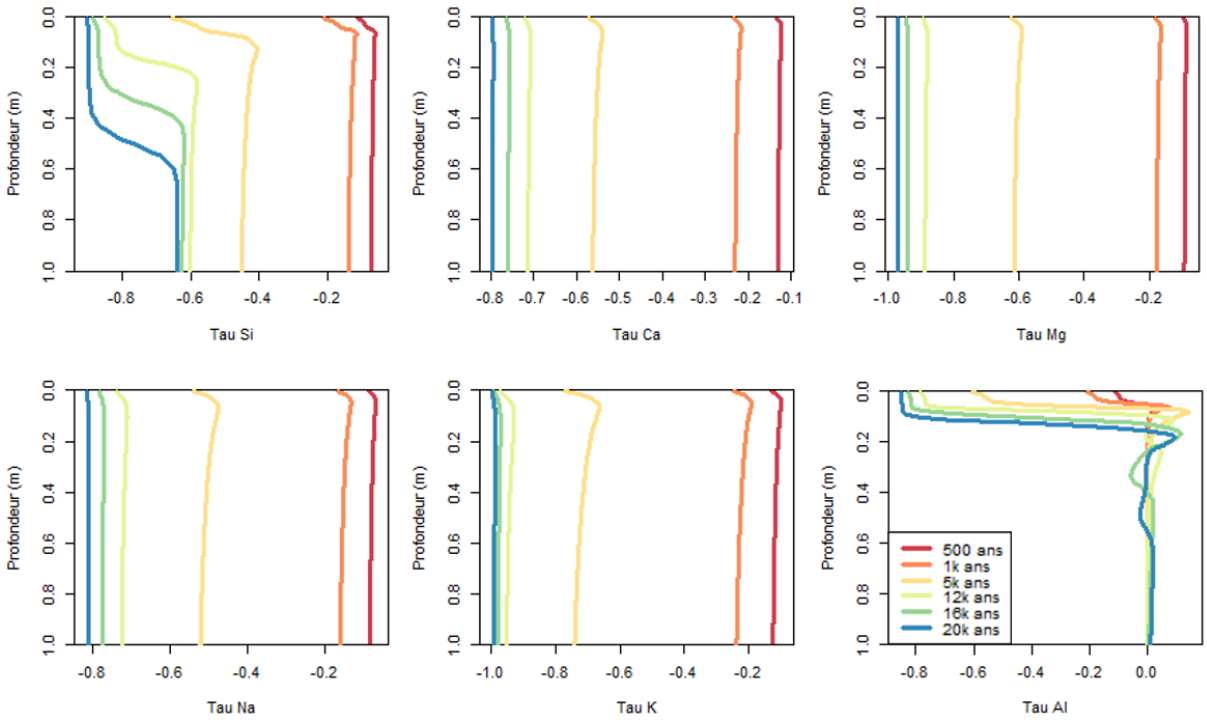

Figure 32. Simulation V3.3 montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al.

5.5 Limites du modèle

Le modèle de transport réactif développé pour simuler l'altération d'un dépôt de téphra andésitique admet plusieurs simplifications et limitations.

Tout d'abord, les données de terrain utilisées à titre de comparaison, proviennent de différentes études (Beate et al., 2001; Duquenne, 2020; Molina et al., 2019) qui, bien qu'effectuées dans une même zone géographique, peuvent être soumises à des variations climatiques très importantes notamment dans les quantités de précipitations, même à de petites échelles spatiales et temporelles (Buytaert et al., 2006b).

Les données thermodynamiques et cinétiques proviennent de plusieurs sources ce qui accroit les risques de déviation dans notre modèle dans le cas où le jeu de données ne serait pas consistant. En outre, le manque de données cinétiques sur les allophanes nous a contraint à recourir aux données de la silice amorphe ce qui consiste donc en une approximation de la loi du taux de réaction des allophanes.

Ensuite, le modèle ne considère pas les acides organiques dans le sol, ce qui limite sa représentativité vis-à-vis de l'impact du couvert végétal sur la pédogenèse. Cet impact s'observerait entre autres via la formation de complexes organo-métalliques réduisant la disponibilité de l'aluminium ce qui impacterait l'altération des minéraux primaires, de même que la formation des minéraux secondaires aluminosilicatés (i.e. effet anti allophanique).

De même, le modèle ne considère pas la présence du fer, que ce soit dans les minéraux primaires ou secondaires, en raison de sa faible présence et afin de simplifier le modèle. Son impact sur la complexation avec la matière organique, l'altération des silicates et la précipitation de l'halloysite reste donc non évalué avec ce modèle.

De plus, le flux d'infiltration est supposé uniquement vertical et constant durant toute la durée de la simulation, ce qui ne permet donc pas de tenir compte des variations pluviométriques saisonnières, de l'infiltration horizontale, des infiltrations présentielles ou de toute autre forme d'hétérogénéité dans le sol.

Enfin, le modèle réduit les perturbations climatiques et anthropiques à des modifications du flux infiltrant et ne tient pas compte des modifications de paramètres physiques du sol tel que la diminution de porosité due au tassement dans le cas de l'intensification du pâturage.

6 Conclusion et perspectives

Dans cette étude, le développement d'un modèle basé sur la modélisation du transport réactif nous a permis de simuler l'altération d'un dépôt pyroclastique andésitique tout au long de la pédogenèse.

Le modèle tient compte de la respiration microbienne dans le sol via l'augmentation de la pression partielle en CO_2 de 10 et 100 fois. Les résultats obtenus montrent que le pH augmente avec la profondeur et diminue avec le temps. Cette baisse progressive du pH est accompagnée d'une altération des minéraux primaires tels que le verre volcanique, l'olivine et le pyroxène et d'une formation de phases solides secondaires telles que l'halloysite, les allophanes, la gibbsite et la silice amorphe ; ceci avec un front d'altération visible dans la couche de surface du sol. Les plagioclases sont peu altérés et maintenus dans le sol avec le temps sans doute en raison de limitations cinétiques.

La dissolution des minéraux primaires libère en solution des ions Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+} et $SiO_{2\,(aq)}$ qui sont d'une part, consommés dans les réactions de formation des phases solides secondaires et d'autre part, emportés par le flux infiltrant et ainsi lixiviés ce qui a été calculé à l'aide de coefficients de transfert de masse montrant des valeurs négatives. L'Al^{3+} n'est pratiquement pas lixivié en raison de sa précipitation sous forme d'allophanes, d'halloysite, puis de gibbsite dans le profil du sol.

L'évolution de la composition minéralogique du profil du sol simulé par le modèle nous permet de supposer que l'halloysite est formée à partir de l'altération des minéraux primaires et que la gibbsite se développe principalement à partir de l'aluminium libéré lors de l'altération de l'halloysite ainsi que, dans une moindre mesure, lors de l'altération des allophanes.

Les variations du flux infiltrant dans le modèle nous ont permis de simuler l'évolution du sol sous les contraintes de plusieurs perturbations anthropiques et climatiques. Ainsi, la diminution du flux (comme conséquence de pressions anthropiques comme le surpâturage et le changement climatique) engendre une diminution des vitesses de réaction des minéraux primaires et secondaires dans leur ensemble accompagnée d'une faible augmentation de la lixiviation et d'un pH qui ne varie quasiment plus en fonction du temps dans le sol.

En revanche, l'augmentation du flux infiltrant (en réponse aux changements climatiques) dans le modèle provoque une acidification du sol suivie d'une augmentation des vitesses de réactions des minéraux primaires et secondaires et une augmentation de la profondeur à laquelle ces minéraux se dissolvent ou précipitent. Les ions libérés en solution, des suites de ces dissolutions, sont plus rapidement lixiviés en raison de l'augmentation du flux infiltrant.

Bien que la modélisation hydrogéochimique présente des limitations et simplifications, elle aura permis d'approcher certains impacts sur le sol (tels que les modifications d'acidité et de vitesses de réaction des minéraux) des perturbations liées aux activités humaines et au

changement climatique. Aussi, ce travail ouvre la porte à l'utilisation de la modélisation du transport réactif dans d'autres approches relatives à la conservation et à la gestion future des ressources des páramos, ainsi qu'à la remédiation des problèmes actuels qui les dégradent.

7 Bibliographie

Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. Am. J. Sci. 282, 237–285. https://doi.org/10.2475/ajs.282.3.237

Antos, J.A., Zobel, D.B., 2005. Plant Responses in Forests of the Tephra-Fall Zone, in: Dale, V.H., Swanson, F.J., Crisafulli, C.M. (Eds.), Ecological Responses to the 1980 Eruption of Mount St. Helens. Springer New York, New York, NY, pp. 47–58. https://doi.org/10.1007/0-387-28150-9_4

Aradóttir, E.S.P., Sonnenthal, E.L., Jónsson, H., 2012. Development and evaluation of a thermodynamic dataset for phases of interest in CO2 mineral sequestration in basaltic rocks. Chem. Geol. 304–305, 26–38. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.01.031

Balthazar, V., Vanacker, V., Molina, A., Lambin, E.F., 2015. Impacts of forest cover change on ecosystem services in high Andean mountains. Ecol. Indic. 48, 63–75. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.07.043

Bas, M.J.L., Maitre, R.W.L., Streckeisen, A., Zanettin, B., IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, 1986. A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. J. Petrol. 27, 745–750. https://doi.org/10.1093/petrology/27.3.745

Baumgartner, L.P., Ferry, J.M., 1991. A model for coupled fluid-flow and mixed-volatile mineral reactions with applications to regional metamorphism. Contrib. Mineral. Petrol. 106, 273–285. https://doi.org/10.1007/BF00324557

Beate, B., Monzier, M., Spikings, R., Cotten, J., Silva, J., Bourdon, E., Eissen, J.-P., 2001. Mio–Pliocene adakite generation related to flat subduction in southern Ecuador: the Quimsacocha volcanic center. Earth Planet. Sci. Lett. 192, 561–570. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00466-6

Bigham, J.M., Fitzpatrick, R.W., Schulze, D. G., 2002. Iron Oxides, in: Dixon, J.B., Schulze, Darrell G. (Eds.), Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 323–366. https://doi.org/10.2136/sssabookser7.c10

Blanc, P., 2017. Thermoddem : Update for the 2017 version. Report BRGM/RP-66811-FR, 20 p.

Blowes, W., Mayer, K.U., 1999. An In-situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Multicomponent reactive transport modeling. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-99/095c., Waterloo, Ontario, Canada.

Brunet, J.-P.L., Li, L., Karpyn, Z.T., Huerta, N.J., 2016. Fracture opening or self-sealing: Critical residence time as a unifying parameter for cement–CO2–brine interactions. Int. J. Greenh. Gas Control 47, 25–37. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.024

Buytaert, W., Célleri, R., Bièvre, B.D., Cisneros, F., Wyseure, G., Deckers, J., Hofstede, R., 2006a. Human impact on the hydrology of the Andean páramos. Earth-Sci. Rev. 79, 53–72. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.06.002

Buytaert, W., Celleri, R., Willems, P., Bièvre, B.D., Wyseure, G., 2006b. Spatial and temporal rainfall variability in mountainous areas: A case study from the south Ecuadorian Andes. J. Hydrol. 329, 413–421. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.02.031

Buytaert, W., Iñiguez, V., Bièvre, B.D., 2007. The effects of afforestation and cultivation on water yield in the Andean páramo. For. Ecol. Manag. 251, 22–30. https://doi.org/10.1016/j.foreco.2007.06.035

Buytaert, W., Sevink, J., De Leeuw, B., Deckers, J., 2005. Clay mineralogy of the soils in the south Ecuadorian páramo region. Geoderma 127, 114–129. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.11.021

Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. Nat. Mater. 7, 978–983. https://doi.org/10.1038/nmat2301

Carrillo-Rojas, G., Silva, B., Rollenbeck, R., Célleri, R., Bendix, J., 2019. The breathing of the Andean highlands: Net ecosystem exchange and evapotranspiration over the páramo of southern Ecuador. Agric. For. Meteorol. 265, 30–47. https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.11.006

Carroll, S., Carey, J.W., Dzombak, D., Huerta, N.J., Li, L., Richard, T., Um, W., Walsh, S.D.C., Zhang, L., 2016. Review: Role of chemistry, mechanics, and transport on well integrity in CO2 storage environments. Int. J. Greenh. Gas Control 49, 149–160. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.010

Célleri, R., Feyen, J., 2009. The Hydrology of Tropical Andean Ecosystems: Importance, Knowledge Status, and Perspectives. Mt. Res. Dev. 29, 350–355. https://doi.org/10.1659/mrd.00007

Chadwick, O.A., Gavenda, R.T., Kelly, E.F., Ziegler, K., Olson, C.G., Elliott, W.C., Hendricks, D.M., 2003. The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils. Chem. Geol. 202, 195–223. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.09.001

Childs, C.W., Matsue, N., Yoshinaga, N., 1991. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. Soil Sci. Plant Nutr. 37, 299–311. https://doi.org/10.1080/00380768.1991.10415040

Churchman, G.J., Lowe, D.J., 2012. Alteration, formation, and occurrence of minerals in soils, in: Soil Sciences: Properties and Processes, 2nd Edition, Science and Engineering Papers. CRC Press, pp. 1–72.

Correa, A., Ochoa-Tocachi, B., Birkel, C., Ochoa-Sánchez, A., Zogheib, C., Tovar Ingar, C., Buytaert, W., 2020. A concerted research effort to advance the hydrological understanding of tropical páramos. Hydrol. Process. 34, 1–19. https://doi.org/10.1002/hyp.13904

Curiel Yuste, J., Hereş, A.-M., Ojeda, G., Paz, A., Pizano, C., García-Angulo, D., Lasso, E., 2017. Soil heterotrophic CO 2 emissions from tropical high-elevation ecosystems (Páramos) and their sensitivity to temperature and moisture fluctuations. Soil Biol. Biochem. 110, 8–11. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.02.016

Dahlgren, R.A., Saigusa, M., Ugolini, F.C., 2004. The Nature, Properties and Management of Volcanic Soils, in: Advances in Agronomy. Elsevier, pp. 113–182. https://doi.org/10.1016/S0065-2113(03)82003-5

Declercq, J., Diedrich, T., Perrot, M., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2013. Experimental determination of rhyolitic glass dissolution rates at 40–200°C and 2<pH<10.1. Geochim. Cosmochim. Acta 100, 251–263. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.006

Delmelle, P., Opfergelt, S., Cornelis, J.-T., Ping, C.-L., 2015. Chapter 72 - Volcanic Soils, in: Sigurdsson, H. (Ed.), The Encyclopedia of Volcanoes (Second Edition). Academic Press, Amsterdam, pp. 1253–1264. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00072-9

Druhan, J.L., Steefel, C.I., Molins, S., Williams, K.H., Conrad, M.E., DePaolo, D.J., 2012. Timing the Onset of Sulfate Reduction over Multiple Subsurface Acetate Amendments by Measurement and Modeling of Sulfur Isotope Fractionation. Environ. Sci. Technol. 46, 8895–8902. https://doi.org/10.1021/es302016p

Duquenne, R., 2020. Caractérisation des sols du páramo sous différents couverts végétaux - Étude de cas dans la région de CanCan, Équateur, Andes méridionales. Faculté des Bioingénieur, UCLouvain, Belgique.

Essington, M.E., 2015. Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach, Second Edition. CRC Press.

FAO/ISRIC/ISSS (Ed.), 1998. World reference base for soil resources, World soil resources reports. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

Flores-López, F., Galaitsi, S., Escobar, M., Purkey, D., 2016. Modeling of Andean Páramo Ecosystems' Hydrological Response to Environmental Change. Water 8, 94. https://doi.org/10.3390/w8030094

García, V.J., Márquez, C.O., Isenhart, T.M., Rodríguez, M., Crespo, S.D., Cifuentes, A.G., 2019. Evaluating the conservation state of the páramo ecosystem: An object-based image analysis and CART algorithm approach for central Ecuador. Heliyon 5, e02701. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02701

Guio Blanco, C.M., Brito Gomez, V.M., Crespo, P., Ließ, M., 2018. Spatial prediction of soil water retention in a Páramo landscape: Methodological insight into machine learning using random forest. Geoderma 316, 100–114. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.002

Gunnarsson, I., Arnórsson, S., 2000. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H4SiO°4 in the range of 0° to 350°C at Psat. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 2295–2307. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00426-3

Hansen, B.C.S., Rodbell, D.T., Seltzer, G.O., León, B., Young, K.R., Abbott, M., 2003. Late-glacial and Holocene vegetational history from two sites in the western Cordillera of southwestern Ecuador. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 194, 79–108. https://doi.org/10.1016/S0031-0182(03)00272-4

Hofstede, R., Coppus, R., Mena, P., Segarra, P., Sevink, J., 2002. El estado de conservación de los páramos de pajonal en el Ecuador. EcoTropicos 15, 3–18.

Hribljan, J.A., Suárez, E., Heckman, K.A., Lilleskov, E.A., Chimner, R.A., 2016. Peatland carbon stocks and accumulation rates in the Ecuadorian páramo. Wetl. Ecol. Manag. 24, 113–127. https://doi.org/10.1007/s11273-016-9482-2

IPCC, 2014. Climate change 2014: impacts, adaptation, and vulnerability: Working Group II contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC, 2000. Special Report: Emissions scenarios: Summary for policymakers. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Washington, DC, USA.

Jantz, N., Behling, H., 2012. A Holocene environmental record reflecting vegetation, climate, and fire variability at the Páramo of Quimsacocha, southwestern Ecuadorian Andes. Veg. Hist. Archaeobotany 21, 169–185. https://doi.org/10.1007/s00334-011-0327-x

Josse, C., Cuesta, F., Navarro, G., Barrena, V., Becerra Ramirez, M.T., Cabrera, E., Chacón-Moreno, E., Ferreira, W., Peralvo, M., Saito, J., Tovar, A., Naranjo, L., 2011. Physical Geography and Ecosystems in the Tropical Andes. pp. 152–169.

Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., 2005. Halloysite clay minerals — a review. Clay Miner. 40, 383–426. https://doi.org/10.1180/0009855054040180

Kirkman, J.H., McHardy, W.J., 1980. A comparative study of the morphology, chemical composition and weathering of rhyolitic and andesitic glass. Clay Miner. 15, 165–173. https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.2.07

Lasaga, A.C., 1981. Rate laws of chemical reactions, in: Lasaga, A.C., Kirkpatrick, J. (Eds.), Kinetics of Geochemical Processes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, pp. 1–68. https://doi.org/10.1515/9781501508233-005

Lazo, P.X., Mosquera, G.M., McDonnell, J.J., Crespo, P., 2019. The role of vegetation, soils, and precipitation on water storage and hydrological services in Andean Páramo catchments. J. Hydrol. 572, 805–819. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.03.050

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., 2016. 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

Llambí, L.D., Soto Werschitz, I.A., Célleri, R., De Bièvre, B., Ochoa, B., Borja, P. (Eds.), 2012. Ecología, hidrología y suelos de páramos: Proyecto Páramo Andino, Páramos Andinos. Proyecto Páramo Andino, Quito.

Maher, K., Mayer, K.U., 2019a. Tracking Diverse Minerals, Hungry Organisms, and Dangerous Contaminants Using Reactive Transport Models. Elements 15, 81–86. https://doi.org/10.2138/gselements.15.2.81

Maher, K., Mayer, K.U., 2019b. The Art of Reactive Transport Model Building. Elements 15, 117–118. https://doi.org/10.2138/gselements.15.2.117

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

Molina, A., Vanacker, V., Corre, M.D., Veldkamp, E., 2019. Patterns in Soil Chemical Weathering Related to Topographic Gradients and Vegetation Structure in a High Andean Tropical Ecosystem. J. Geophys. Res. Earth Surf. 124, 666–685. https://doi.org/10.1029/2018JF004856

Molins, S., 2015. Reactive Interfaces in Direct Numerical Simulation of Pore-Scale Processes, in: Steefel (Ed.), Pore Scale Geochemical Processes. DE GRUYTER, pp. 461–482. https://doi.org/10.1515/9781501502071-014

Mora, D.E., Willems, P., 2012. Decadal oscillations in rainfall and air temperature in the Paute River Basin—Southern Andes of Ecuador. Theor. Appl. Climatol. 108, 267–282. https://doi.org/10.1007/s00704-011-0527-4

Nanzyo, M., 2002. Unique properties of volcanic ash soils. Glob Env. Res 6.

Nanzyo, M., Shoji, S., Dahlgren, R., 1993. Chapter 7 Physical Characteristics of Volcanic Ash Soils, in: Developments in Soil Science. Elsevier, pp. 189–207. https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70268-X

Nieuwenhuyse, A., Verburg, P.S.J., Jongmans, A.G., 2000. Mineralogy of a soil chronosequence on andesitic lava in humid tropical Costa Rica. Geoderma 98, 61–82. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00052-5

Padrón, R.S., Wilcox, B.P., Crespo, P., Célleri, R., 2015. Rainfall in the Andean Páramo: New Insights from High-Resolution Monitoring in Southern Ecuador. J. Hydrometeorol. 16, 985–996. https://doi.org/10.1175/JHM-D-14-0135.1

Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, U.S. Geological Survey open-file report. U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey, Menlo Park, Calif.

Parfitt, R.L., 2009. Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes. Clay Miner. 44, 135–155. https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.1.135

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (USGS Numbered Series No. 99–4259), Water-Resources Investigations Report. U.S. Geological Survey. https://doi.org/10.3133/wri994259

Paul, A., 1977. Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. J. Mater. Sci. 12, 2246–2268. https://doi.org/10.1007/BF00552247

Perez-Fodich, A., Derry, L.A., 2019. Organic acids and high soil CO2 drive intense chemical weathering of Hawaiian basalts: Insights from reactive transport models. Geochim. Cosmochim. Acta 249, 173–198. https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.027

Peters, T., Drobnik, T., Meyer, H., Rankl, M., Richter, M., Rollenbeck, R., Thies, B., Bendix, J., 2013. Environmental Changes Affecting the Andes of Ecuador, in: Bendix, J., Beck, E., Bräuning, A.,

Makeschin, F., Mosandl, R., Scheu, S., Wilcke, W. (Eds.), Ecosystem Services, Biodiversity and Environmental Change in a Tropical Mountain Ecosystem of South Ecuador, Ecological Studies. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 19–29. https://doi.org/10.1007/978-3-642-38137-9_2

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3313–3325. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00434-8

Poulenard, J., 2000. Les sols des páramos d'Équateur sur couverture pyroclastique : diversité, genèse et propriétés physiques (phdthesis). Université Henri Poincaré - Nancy 1.

Quichimbo, P., Tenorio, G., Borja, P., Cárdenas, I., Crespo, P., Célleri, R., 2012. EFECTOS SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS POR EL CAMBIO DE LA COBERTURA VEGETAL Y USO DEL SUELO: PÁRAMO DE QUIMSACOCHA AL SUR DEL ECUADOR. Suelos Ecuat. 42, 138–156.

Rasmussen, C., Matsuyama, N., Dahlgren, R.A., Southard, R.J., Brauer, N., 2007. Soil Genesis and Mineral Transformation Across an Environmental Gradient on Andesitic Lahar. Soil Sci. Soc. Am. J. 71, 225–237. https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0100

Richter, F.M., 1986. Simple models for trace element fractionation during melt segregation. Earth Planet. Sci. Lett. 77, 333–344. https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90144-5

Rodbell, D.T., Bagnato, S., Nebolini, J.C., Seltzer, G.O., Abbott, M.B., 2002. A Late Glacial–Holocene Tephrochronology for Glacial Lakes in Southern Ecuador. Quat. Res. 57, 343–354. https://doi.org/10.1006/qres.2002.2324

Rogers, N., 2015. The Composition and Origin of Magmas, in: The Encyclopedia of Volcanoes. Elsevier, pp. 93–112. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00004-3

Sato, H., Suzuki-Kamata, K., Sato, E., Sano, K., Wada, K., Imura, R., 2013. Viscosity of andesitic lava and its implications for possible drain-back processes in the 2011 eruption of the Shinmoedake volcano, Japan. Earth Planets Space 65, 623–631. https://doi.org/10.5047/eps.2013.05.018

Saunders, J.A., Toran, L.E., 1995. Modeling of radionuclide and heavy metal sorption around low- and high-pH waste disposal sites at Oak Ridge, Tennessee. Appl. Geochem. 10, 673–684. https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00036-4

Schaetzl, R.J., Anderson, S., 2007. Soils : genesis and geomorphology, Cambridge University Press, 2007. ed. Cambridge ; New York.

Shoji, S., Nanzyo, M., Dahlgren, R.A., 1993. Volcanic ash soils: genesis, properties and utilization, in: Volcanic Ash Soils. Elsevier; Developments in Soil Science, 21.

Soler, J.M., Mäder, U.K., 2005. Interaction Between Hyperalkaline Fluids and Rocks Hosting Repositories for Radioactive Waste: Reactive Transport Simulations. Nucl. Sci. Eng. 151, 128–133. https://doi.org/10.13182/NSE05-A2535

Steefel, C.I., 2009. CrunchFlow Software for Modeling Multicomponent Reactive Flow and Transport USER'S MANUAL.

Steefel, 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

Steefel, C.I., 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. Am. J. Sci. 294, 529–592. https://doi.org/10.2475/ajs.294.5.529

Steefel, 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

Steefel, C.I., Van Cappellen, P., 1990. A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 2657–2677. https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90003-4

Stefánsson, A., 2001. Dissolution of primary minerals of basalt in natural waters. Chem. Geol. 172, 225–250. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00263-1

Stefánsson, A., Gíslason, S.R., 2001. Chemical Weathering of Basalts, Southwest Iceland: Effect of Rock Crystallinity and Secondary Minerals on Chemical Fluxes to the Ocean. Am. J. Sci. 301, 513–556. https://doi.org/10.2475/ajs.301.6.513

Stumm, W., 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. Wiley, New York.

Tonneijck, F.H., Jansen, B., Nierop, K.G.J., Verstraten, J.M., Sevink, J., De Lange, L., 2010. Towards understanding of carbon stocks and stabilization in volcanic ash soils in natural Andean ecosystems of northern Ecuador. Eur. J. Soil Sci. 61, 392–405. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2010.01241.x

Ugolini, F.C., Dahlgren, R.A., 1991. Weathering environments and occurrence of imogolite/allophane in selected andisols and spodosols. Soil Sci. Soc. Am. J.

Urrutia, R., Vuille, M., 2009. Climate change projections for the tropical Andes using a regional climate model: Temperature and precipitation simulations for the end of the 21st century. J. Geophys. Res. 114, D02108. https://doi.org/10.1029/2008JD011021

Vuille, M., Bradley, R.S., 2000. Mean annual temperature trends and their vertical structure in the tropical Andes. Geophys. Res. Lett. 27, 3885–3888. https://doi.org/10.1029/2000GL011871

Wolery, T., 1992. EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0). https://doi.org/10.2172/138894

Wood, B.D., Keller, C.K., Johnstone, D.L., 1993. In situ measurement of microbial activity and controls on microbial CO_2 production in the unsaturated zone. Water Resour. Res. 29, 647–659. https://doi.org/10.1029/92WR02315

Yeh, G.-T., Tripathi, V.S., 1991. A Model for Simulating Transport of Reactive Multispecies Components: Model Development and Demonstration. Water Resour. Res. 27, 3075–3094. https://doi.org/10.1029/91WR02028

Zachara, J.M., Long, P.E., Bargar, J., Davis, J.A., Fox, P., Fredrickson, J.K., Freshley, M.D., Konopka, A.E., Liu, C., McKinley, J.P., Rockhold, M.L., Williams, K.H., Yabusaki, S.B., 2013. Persistence of uranium groundwater plumes: Contrasting mechanisms at two DOE sites in the groundwater–river interaction zone. J. Contam. Hydrol. 147, 45–72. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.02.001

Zimmer, K., Zhang, Y., Lu, P., Chen, Y., Zhang, G., Dalkilic, M., Zhu, C., 2016. SUPCRTBL: A revised and extended thermodynamic dataset and software package of SUPCRT92. Comput. Geosci. 90, 97–111. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2016.02.013

8 Annexes

Modèle V1

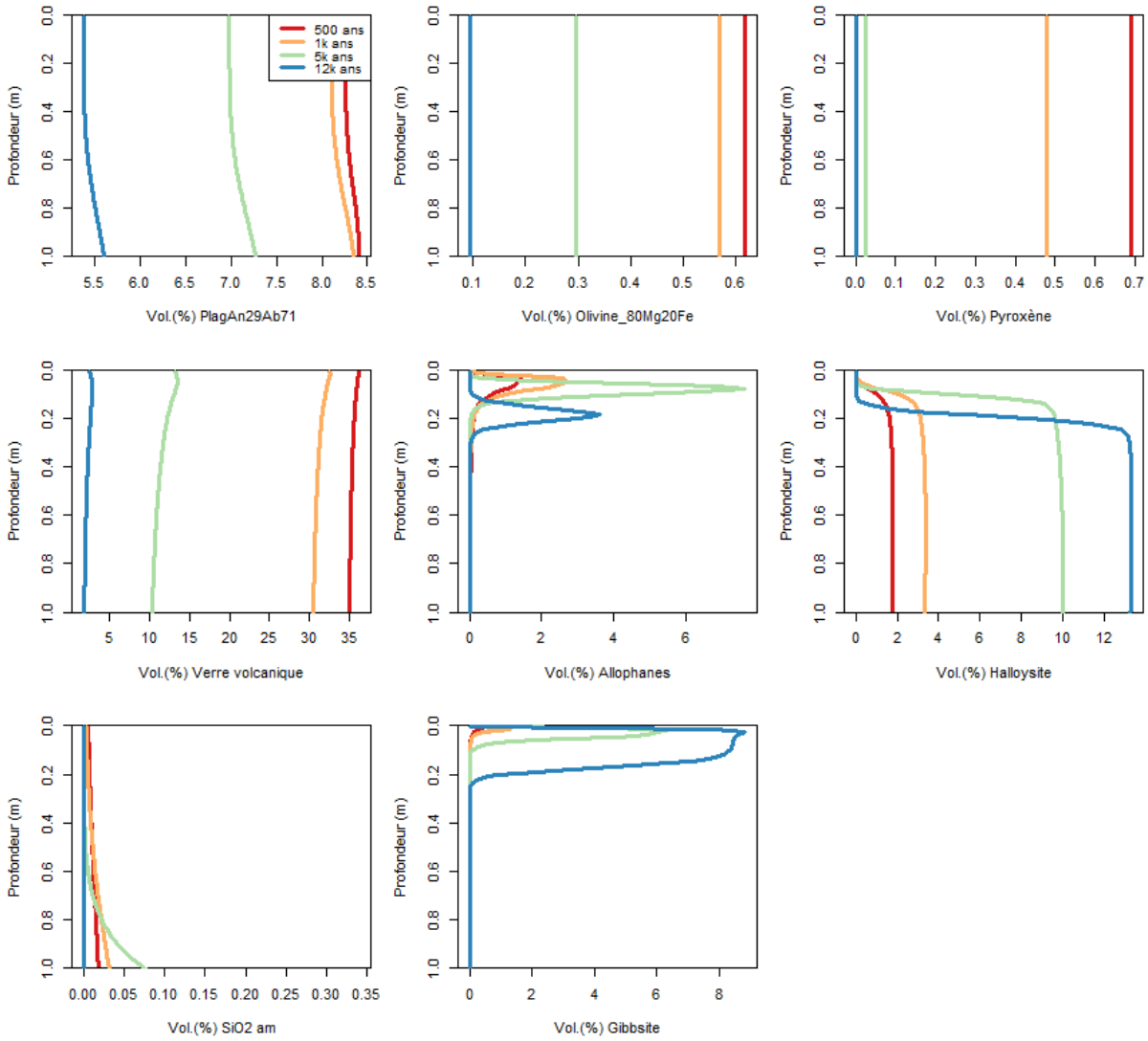

Figure A. 1. Modèle de base V1 montrant l'évolution des pourcentages volumiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

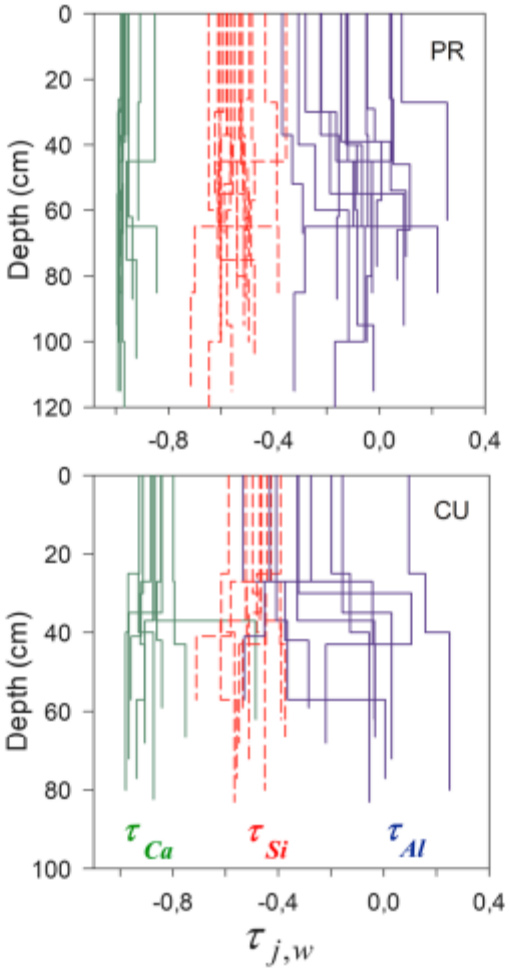

Figure A. 2. Distribution des coefficients de transfert de masse (Ca en vert, Si en rouge et Al en bleu) de plusieurs profils de sol sous deux types de végétation (PR = tussock et CU = plantes à coussin) localisé dans le bassin versant de Cuevas sur la Cordillère occidentale dans le sud de l'Équateur (Molina et al., 2019).

Modèle V2

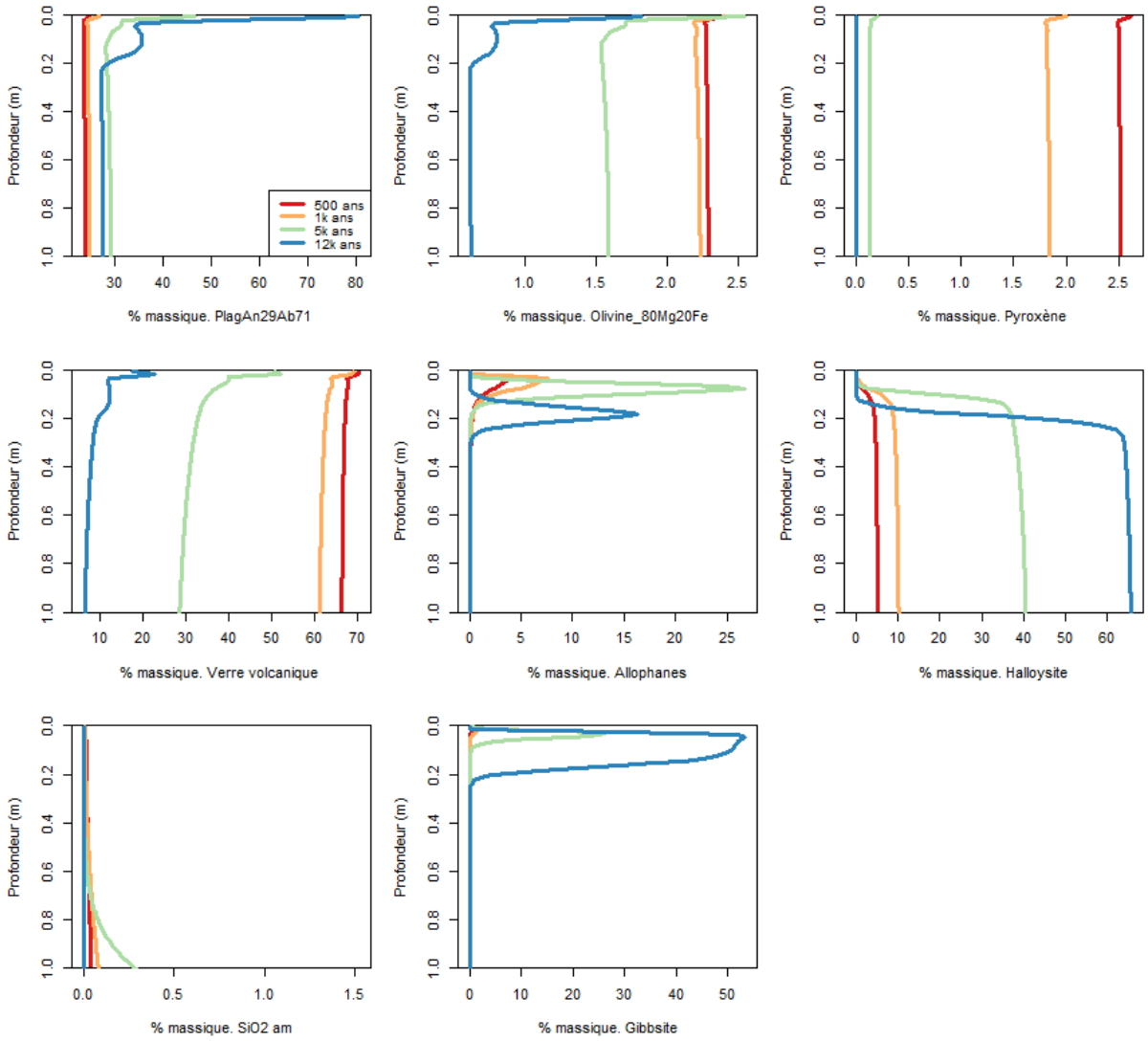

Figure A. 3. Simulation V2.1 montrant l'évolution des pourcentages massiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

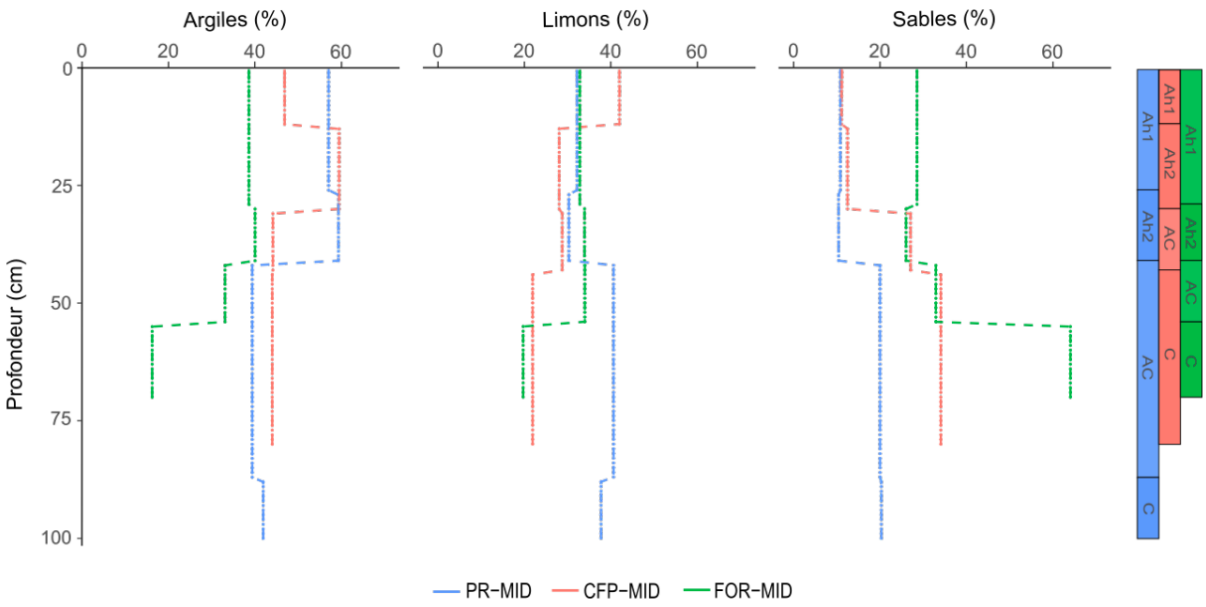

Figure A. 4. Évolution des teneurs en argiles, limons et sables au sein des trois profils de sol de CanCan et coupe schématique de la profondeur des horizons des profils (Duquenne, 2020).

Modèle V3.1

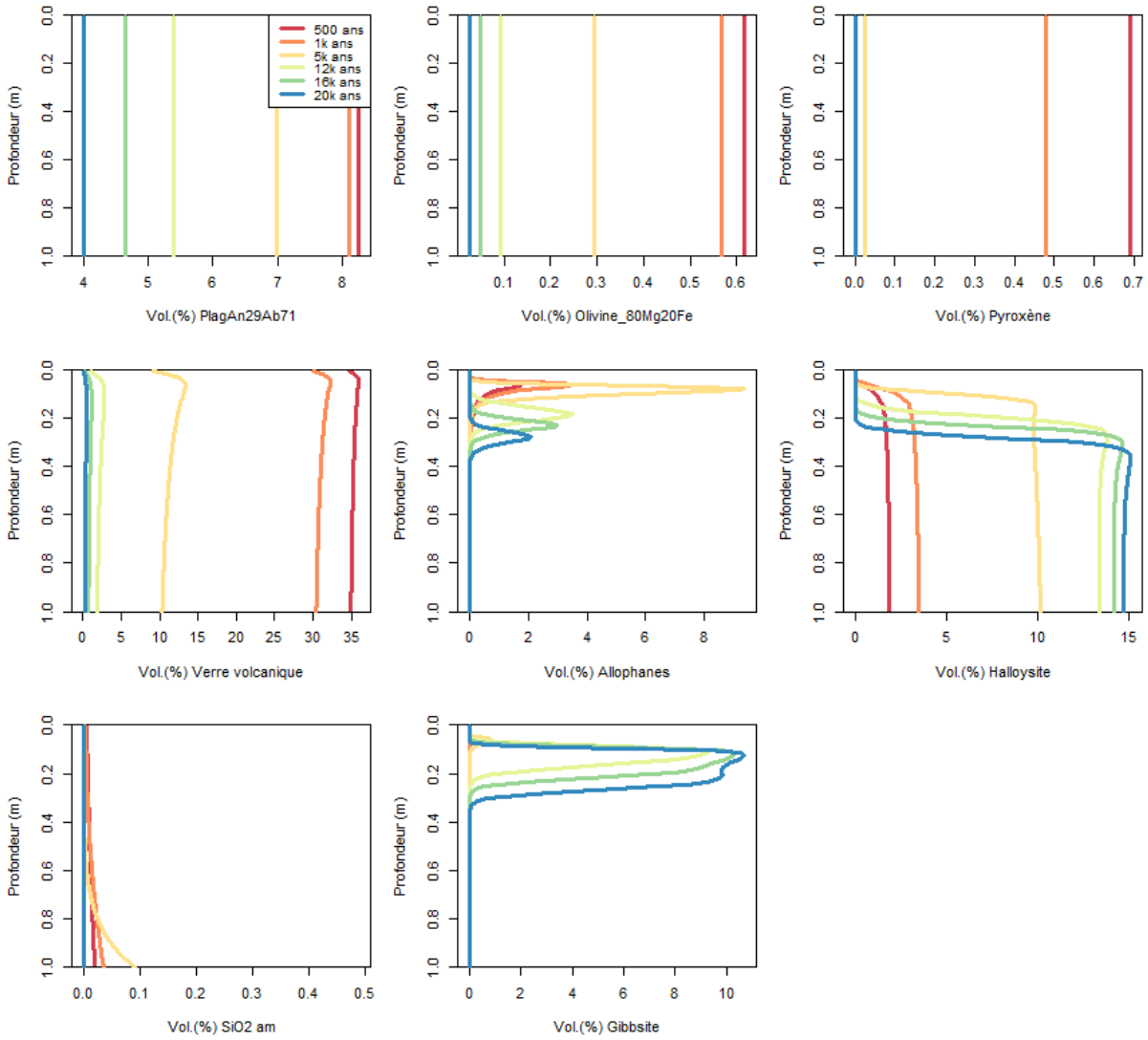

Figure A. 5. Modèle V3.1 montrant l'évolution des pourcentages volumiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

Modèle V3.2

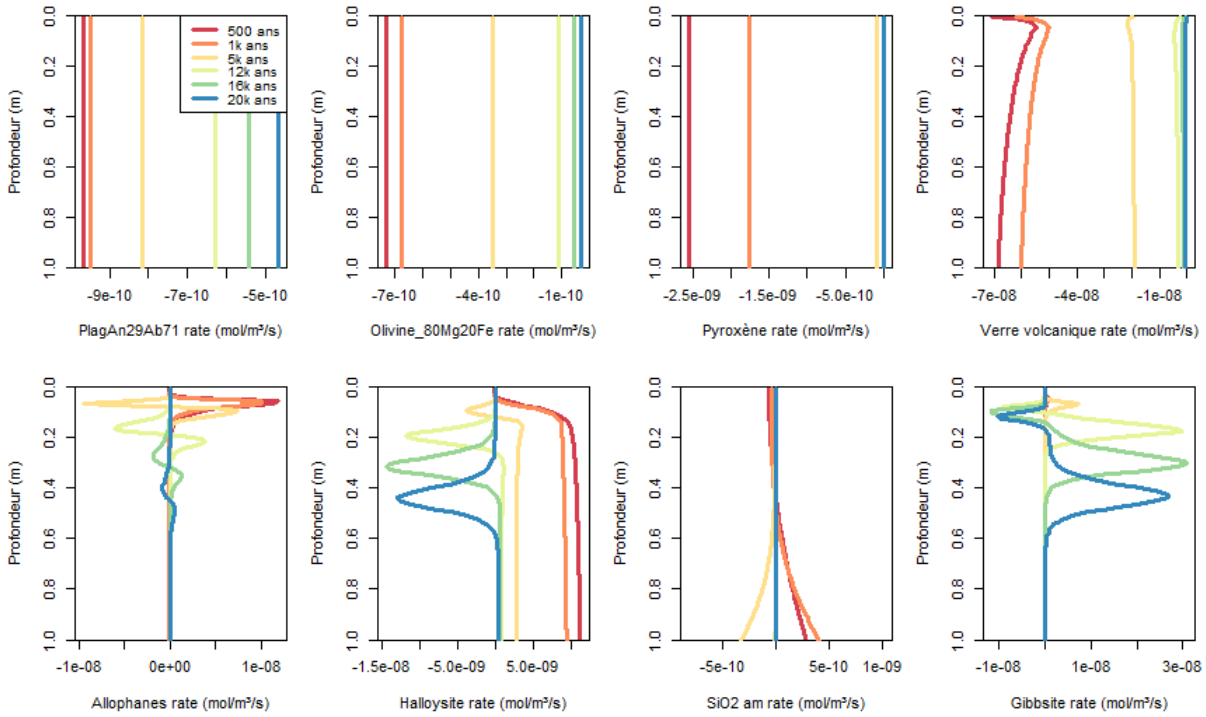

Figure A. 6. Modèle V3.2 montrant l'évolution des vitesses de dissolution/précipitation des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

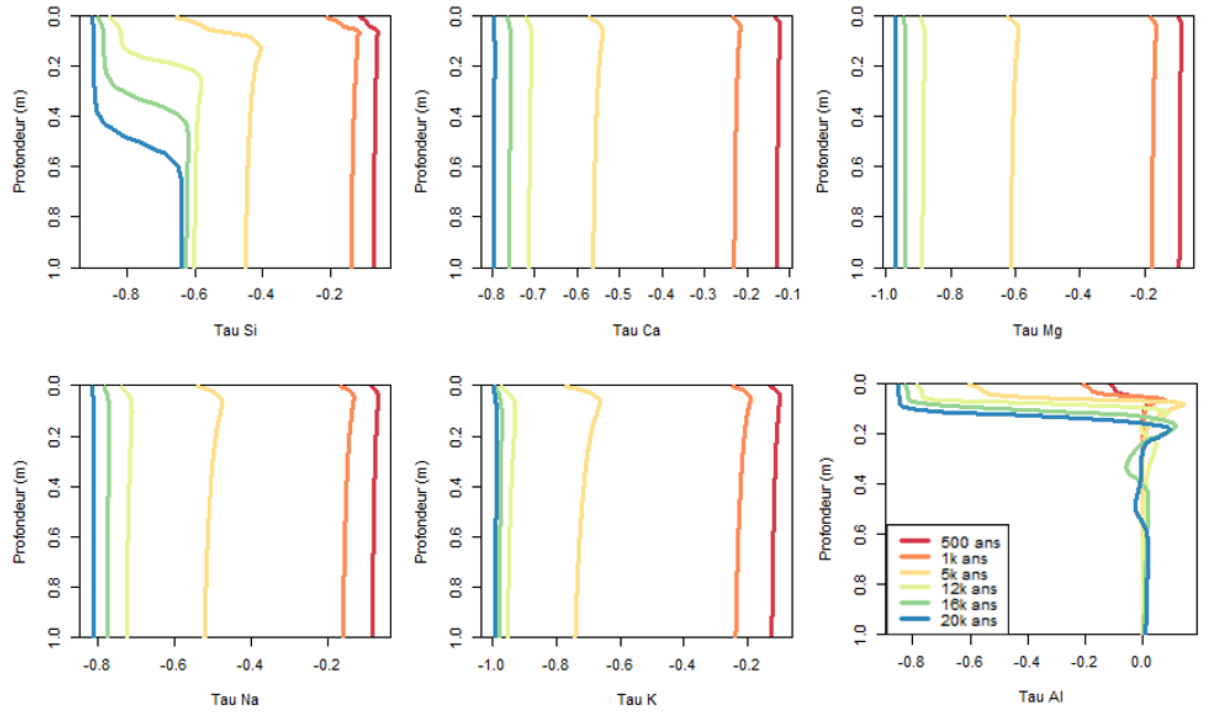

Figure A. 7. Simulation V3.2 montrant l'évolution des coefficients de transfert de masse « Tau » du (a) Si, (b) Ca, (c) Mg, (d) Na, (e) K, (f) Al.

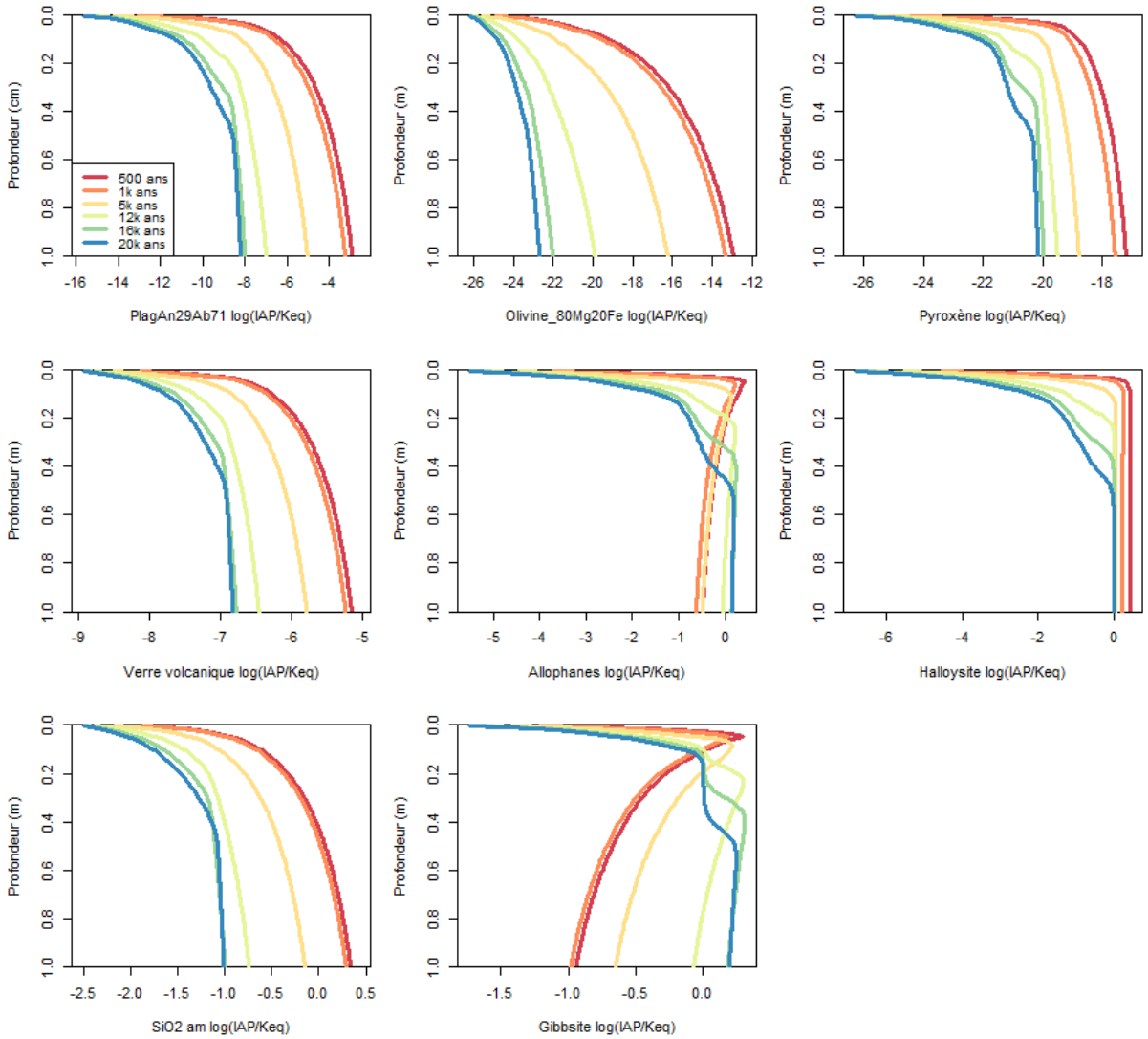

Figure A. 8. Simulation V3.2 montrant les indices de saturation (log (IAP/Keq)) des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

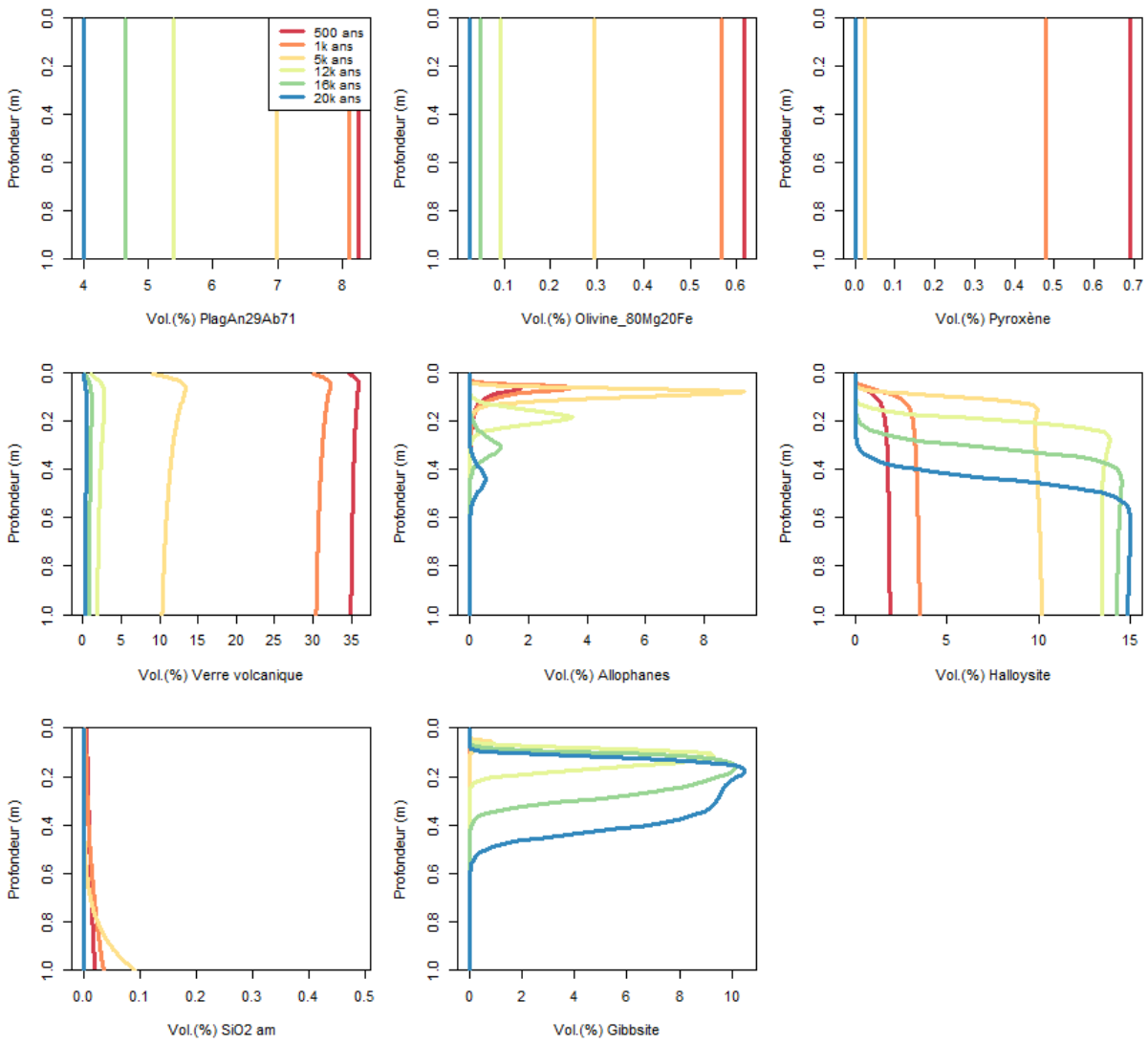

Figure A. 9. Modèle V3.2 montrant l'évolution des pourcentages volumiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

Modèle V3.3

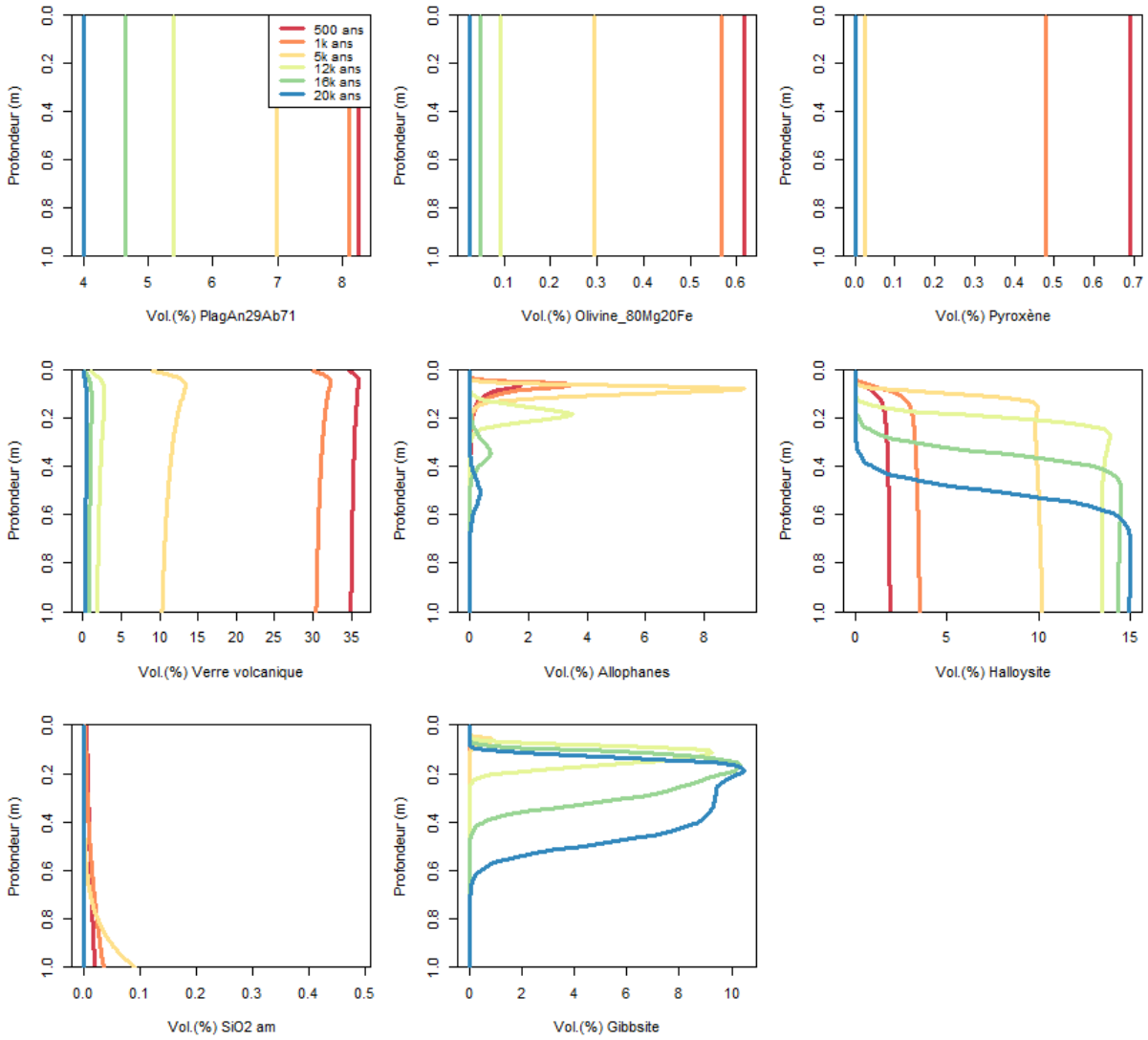

Figure A. 10. Modèle V3.3 montrant l'évolution des pourcentages volumiques des (a) plagioclases, (b) olivine, (c) pyroxène, (d) verre volcanique, (e) allophanes, (f) halloysite, (g) $SiO_{2\,(am)}$ et (h) gibbsite.

Table

Table 6. Réactions de dissolution des oxydes et constantes d'équilibre utilisées pour le calcul du log K du verre volcanique à 25°C (Aradóttir et al., 2012).

Oxide	Réaction de dissolution	$LogK_{i\ 25°C}$
$SiO_{2\ (am)}$	$SiO_{2(aq)} = SiO_{2(aq)}$	-2.714
Al_2O_3	$Al_2O_3 + 5H_3O = 2Al(OH)_4^- + 2H^+$	-60.908
FeO	$FeO + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2O$	13.532
MgO	$MgO + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2O$	21.335
CaO	$CaO + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O$	32.576
Na_2O	$Na_2O + 2H^+ = 2Na^+ + H_2O$	67.427
K_2O	$K_2O + 2H^+ = 2K^+ + H_2O$	84.041

Modélisation hydrogéochimique de l'influence de la pluviosité sur l'altération chimique de pyroclastes andésitiques

Résumé

Les páramos sont des écosystèmes tropicaux andins de haute altitude. La plupart des sols de ces régions sont des Andosols d'origine volcanique qui possèdent une grande capacité de régulation des flux d'eau et contiennent un stock de carbone organique important. Ils constituent la ressource en eau principale pour les populations locales qui en dépendent. Toutefois, l'intensification des activités humaines et le changement climatique menacent d'impacter les propriétés et le fonctionnement des sols des páramos. De nombreuses questions demeurent concernant le cycle hydrologique dans les páramos et comment celui-ci réagit aux changements environnementaux et climatiques actuels.

Dans la cordillère des Andes, les sols des páramos sont souvent dérivés de dépôts pyroclastiques. En vue de mieux comprendre l'évolution des propriétés de ces sols au cours de la pédogénèse, tel que façonnée par le climat et le temps, nous avons utilisé la modélisation hydrogéochimique pour simuler les réactions d'altération chimique qui régissent la formation du sol. Nous avons choisi comme cas d'étude les sols des páramos du centre volcanique de Quimsacochoa (QVC), proche de la ville de Cuenca au Sud de l'Équateur.

Le modèle de transport réactif Crunchflow a été utilisé pour simuler l'infiltration de l'eau et les réactions chimiques dans une colonne de pyroclastes andésitiques de 1 mètre sur une période de 12 000 ans. Le flux d'eau entrant a été modifié pour les 8 000 années suivantes, cela en vue d'évaluer les conséquences des perturbations du cycle hydrologique sur la pédogénèse. Pour reproduire différentes conditions d'acidité dans le sol, les calculs sont effectués à trois pressions partielles en CO_2 différentes.

Les simulations démontrent que le pH augmente avec la profondeur et diminue avec le temps tout comme les concentrations en solution des ions Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ et Na^+ et de $SiO_{2\,(aq)}$. Ceci accompagné d'une altération des minéraux primaires suivant un front d'altération et d'une formation de phases solides secondaires telles que des allophanes, de l'halloysite et de la gibbsite. Sur base des résultats, nous supposons que l'halloysite est formée à partir de l'altération des minéraux primaires et que la gibbsite se développe principalement à partir de l'aluminium libéré lors de l'altération de l'halloysite.

La diminution du flux infiltrant engendre une diminution des vitesses de réaction des minéraux primaires et secondaires accompagnée d'une faible augmentation de la lixiviation des espèces dissoutes et d'un pH qui ne varie quasiment plus en fonction du temps dans le sol. L'augmentation du flux d'eau provoque une acidification du sol suivie d'une augmentation des vitesses de réactions des minéraux primaires et secondaires et une augmentation de la profondeur à laquelle ces minéraux réagissent. Les ions libérés en solution, des suites de ces dissolutions, sont plus rapidement lixiviés.

Maxim Wirard

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
Faculté des bioingénieurs
Croix du Sud, 2 bte L7.05.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | **www.uclouvain.be/agro**