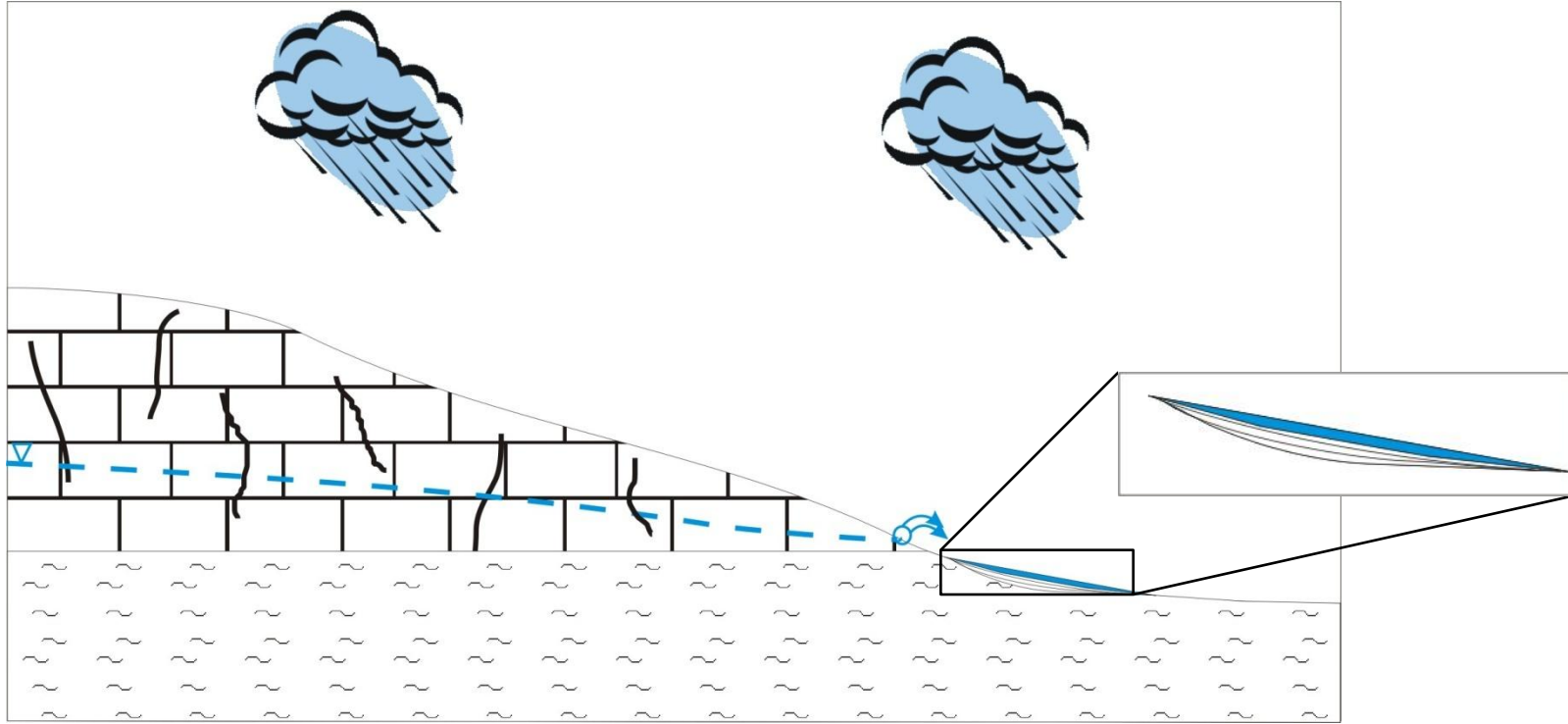


Tufs-Travertins: enregistrement des évolutions environnementales et hydrodynamiques

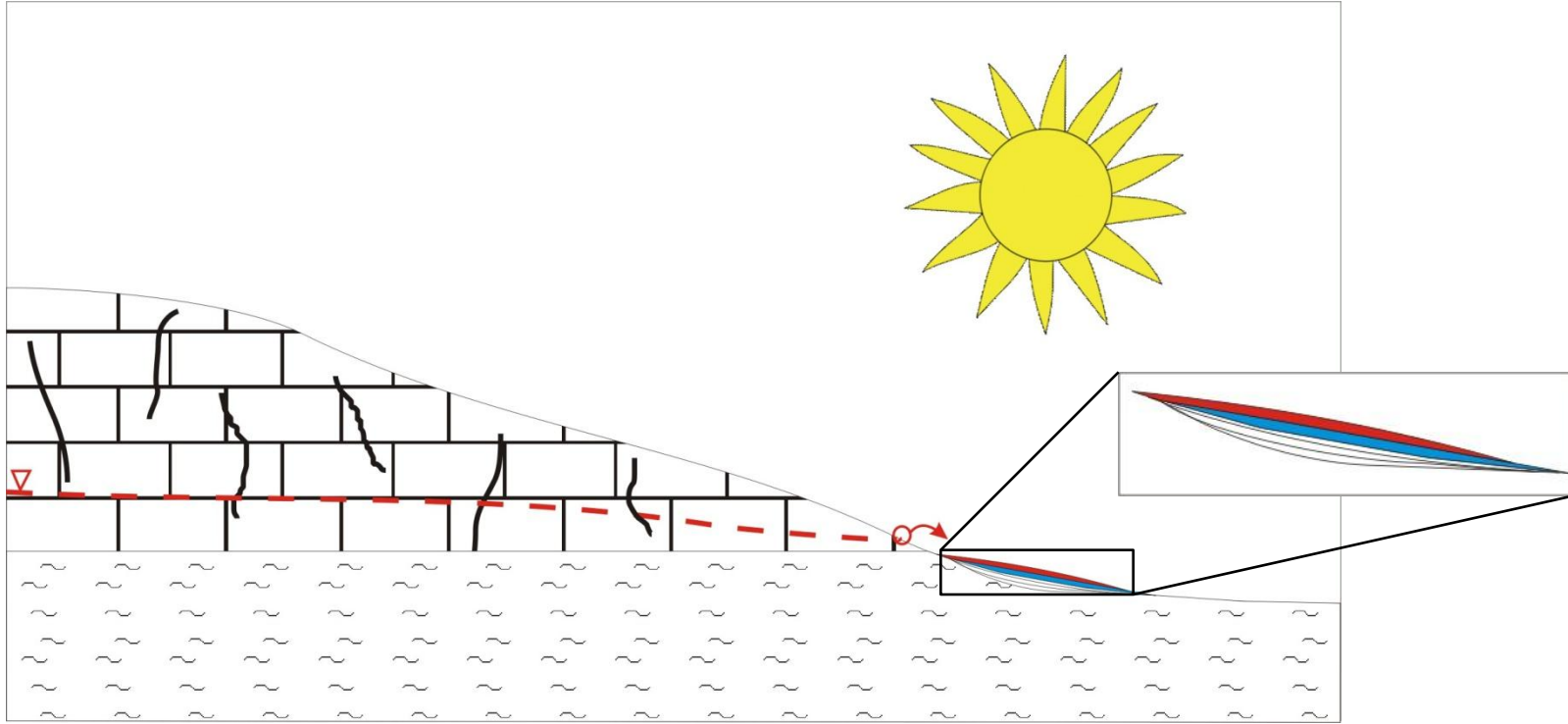
M. Gillon, F. Barbecot, E. Gibert, L. Fleurent



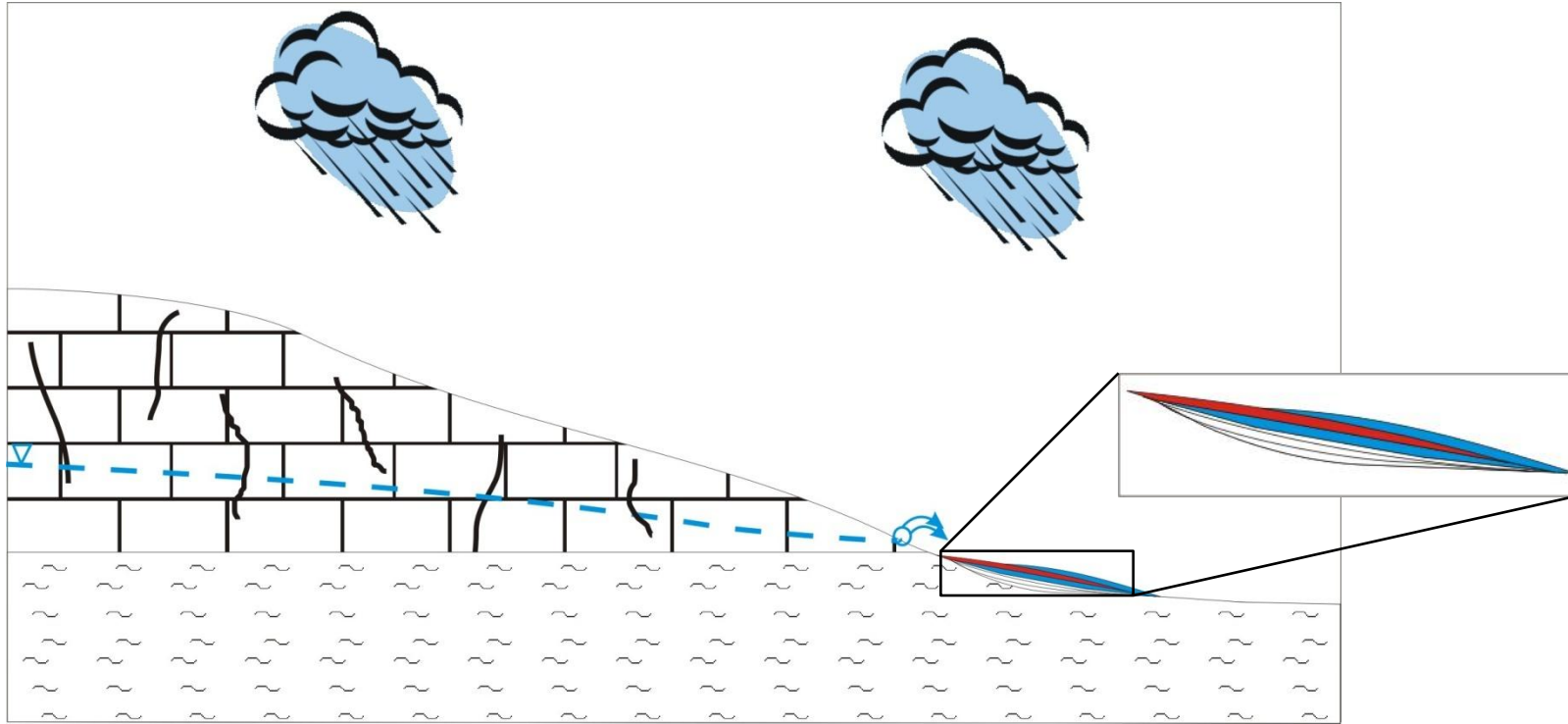
Pourquoi étudier les tufs, travertins?



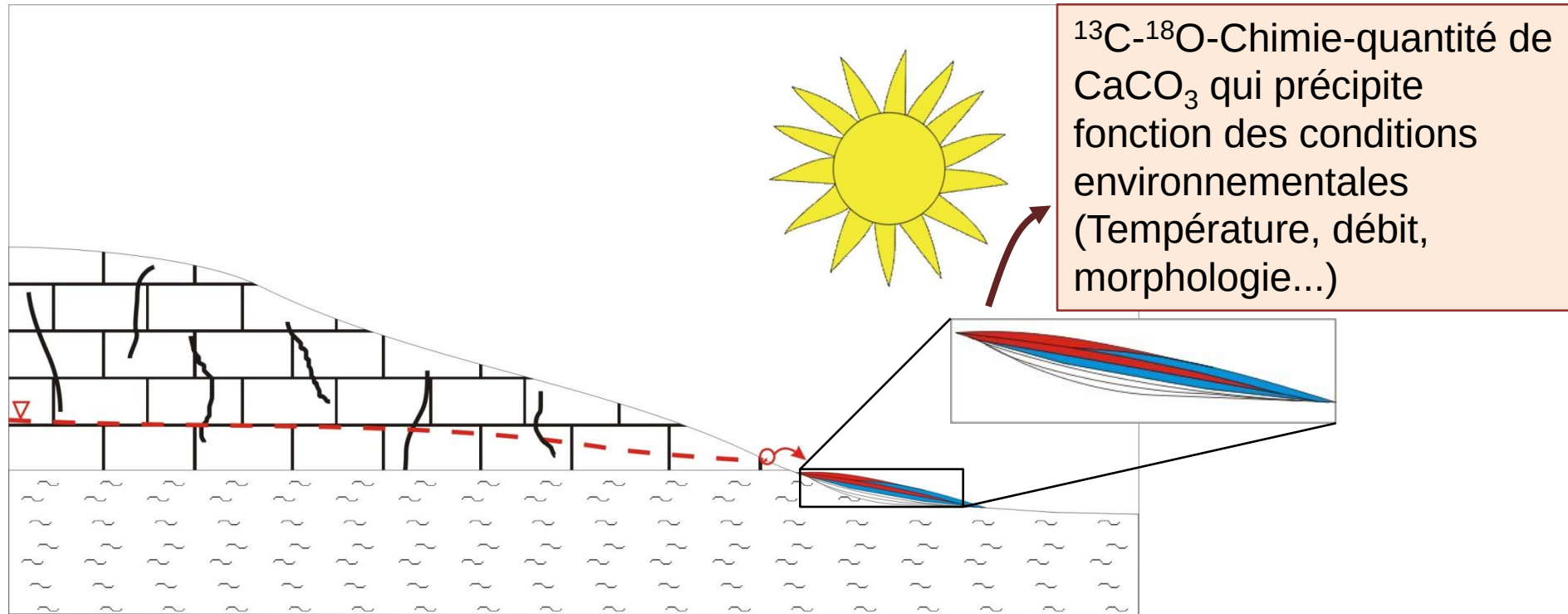
Pourquoi étudier les tufs, travertins?



Pourquoi étudier les tufs, travertins?



Pourquoi étudier les tufs, travertins?

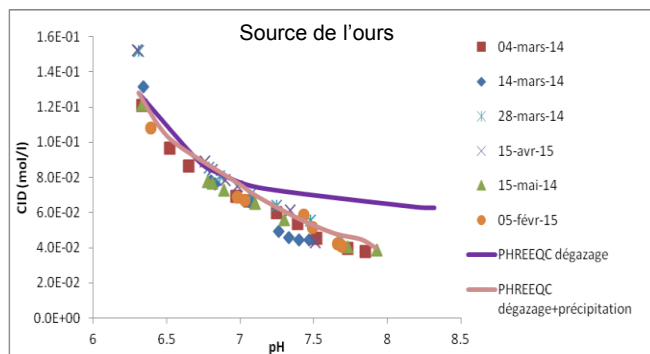


❑ OBJECTIF: Utiliser ces enregistrements pour comprendre les modifications hydrodynamiques récentes (~100 dernières années)

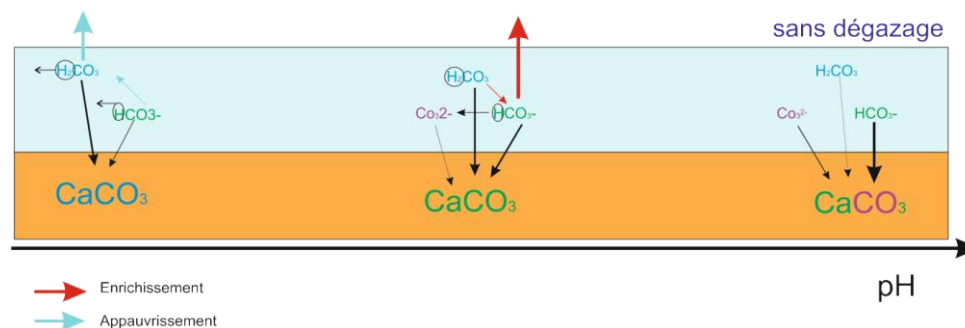
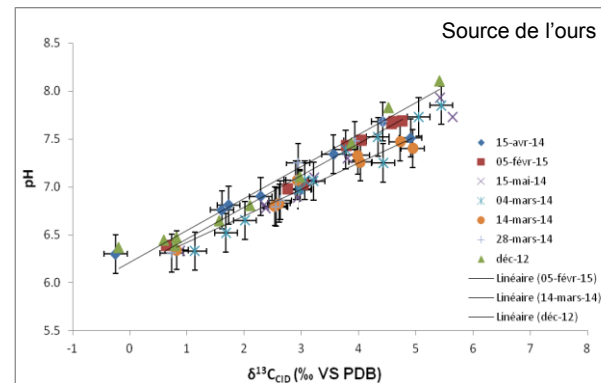
➤ Une compréhension fine des fractionnements isotopiques associés à la précipitation de CaCO_3 est indispensable

❑ Étude in situ: travertins de la source carbo-gazeuse de l'Ours (Massif Central)

❑ Expériences de dégazage et précipitation en laboratoire



CID: carbone inorganique dissous



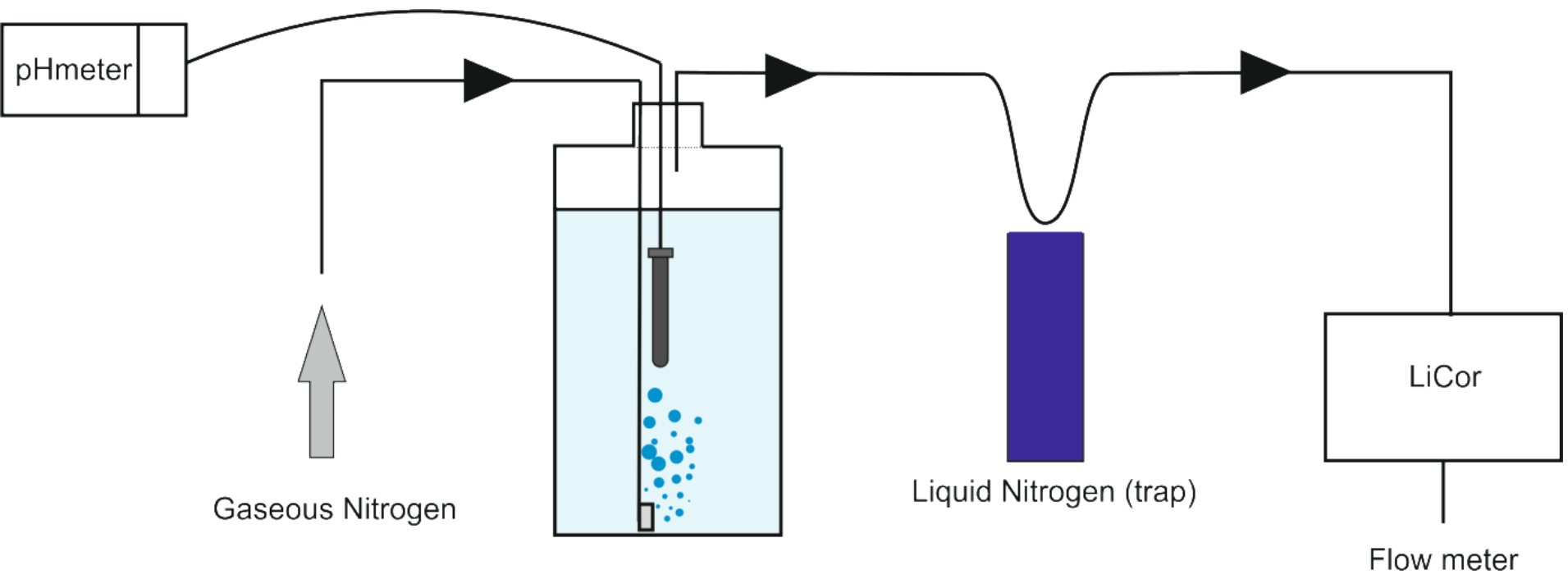
Questions (entre autres) qui restent en suspens:

1. Réussir à caler une évolution théorique sur les données pour le ^{13}C
2. Relier le paramètre de calage à des paramètres physiques

Expérience de dégazage (Fleurent 2015)

☐ Protocole expérimental

T=21°C



CHIMIE DE L'EAU

DEGAZAGE

Deux solutions testées:
pH initial= 4(CO₂)
pH initial=6.3 (CO₂+NaHCO₃)

Deux flux d'azote simulés:
100 ±10 mL.s⁻¹
40 ±10 mL.s⁻¹

PAS DE PRECIPITATION DE CARBONATE

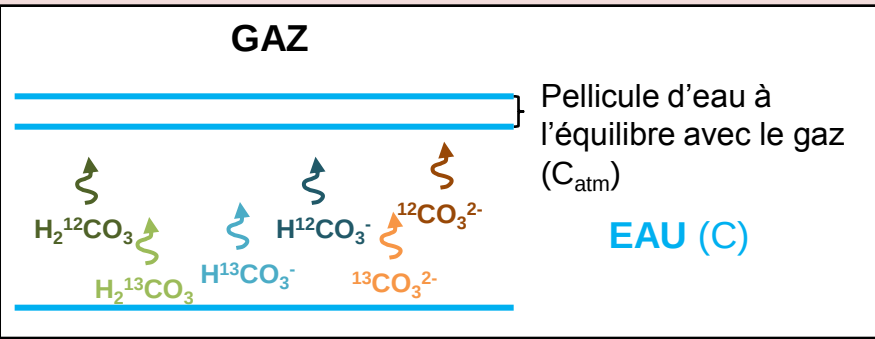
Expérience de dégazage

□ L'approche numérique

➤ Discrétisation dans le temps

➤ Deux étapes:

- 1. **Diffusion** de H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}
+ fractionnement isotopique lors de la diffusion

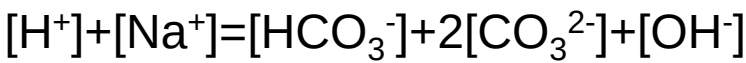
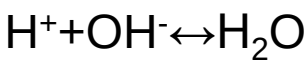
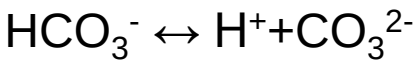
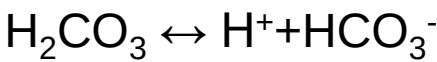


$$\frac{dC_i}{dt} (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = -D_i (\text{m}^2.\text{s}^{-1}) \times \frac{S(\text{m}^2)}{d(\text{m}) \times V(\text{m}^3)} \times (C_i (\text{mol.L}^{-1}) - C_{atmi} (\text{mol.L}^{-1}))$$

Paramètre de calage: K

C, concentration de i ($i=\text{H}_2^{12}\text{CO}_3$, $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$, $^{12}\text{CO}_3^{2-}$, $\text{H}_2^{13}\text{CO}_3$, $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$ ou $^{13}\text{CO}_3^{2-}$), C_{atmi} , concentration de i à l'équilibre avec le gaz (=0, le flux gazeux étant dépourvu d'azote) ; D_i , le coefficient de diffusion de i, S, la surface d'échange eau-atmosphère; V, le volume d'eau; d, l'épaisseur de la couche limite; t, le temps

2. Rééquilibration chimique+électroneutralité:

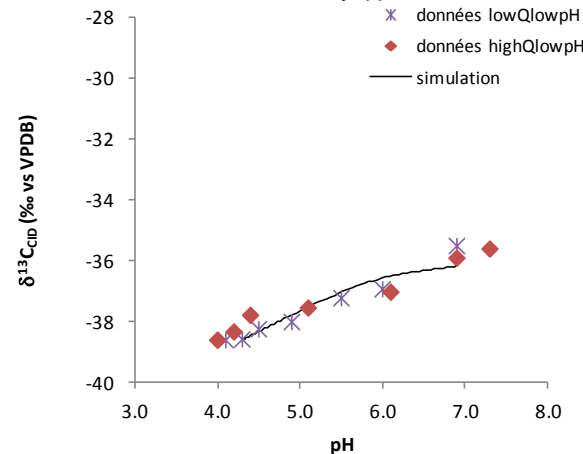
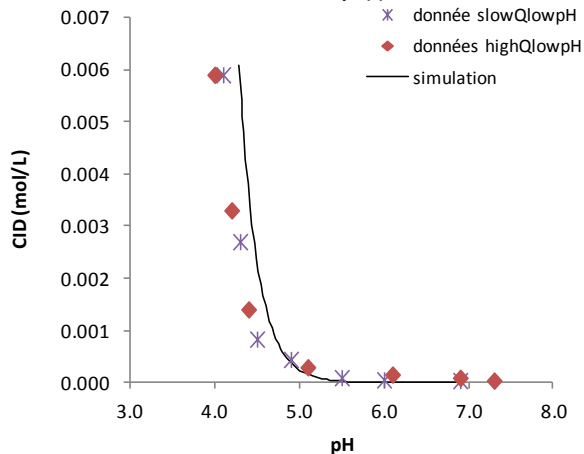
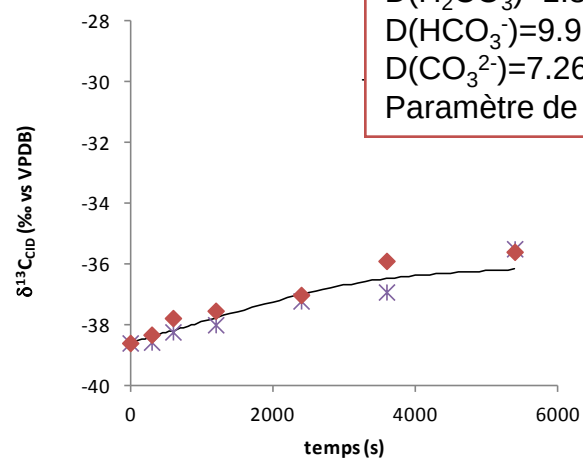
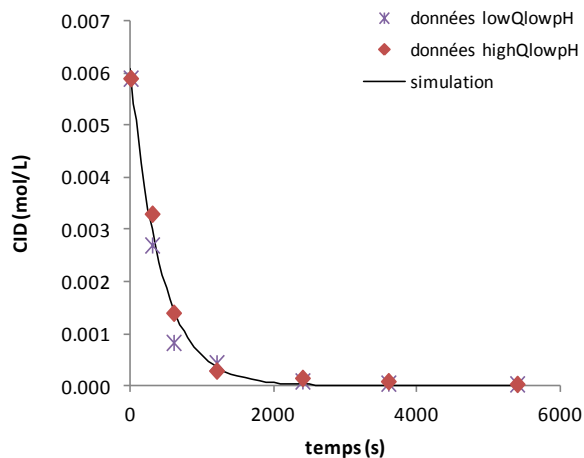


Concentrations en mol.L^{-1}

Expérience de dégazage

□ Premiers résultats: expérience pH initial acide

Coefficient de Diffusion (Zeebe, 2011):
 $D(\text{H}_2\text{CO}_3)=1.85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{HCO}_3^-)=9.92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{CO}_3^{2-})=7.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Paramètre de calage $K=1.24 \cdot 10^{+6} \text{ m}^{-2}$



CID: carbone inorganique dissous

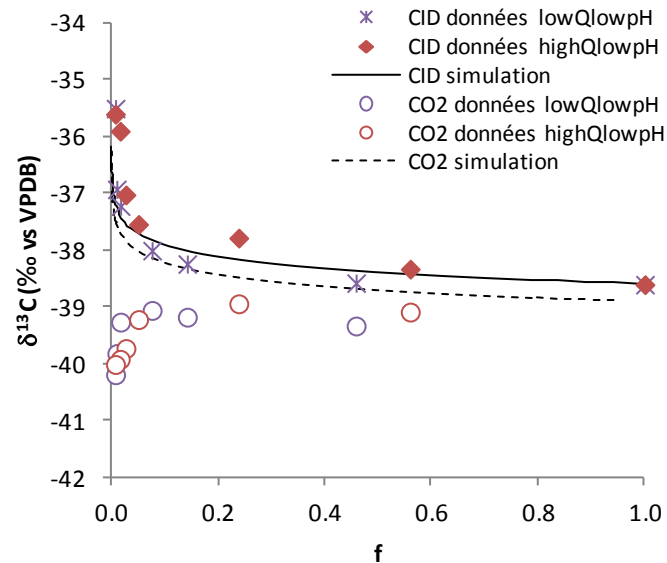
➤ Le calage « isotopique » nécessite:

1. Conditions initiales: $\delta^{13}\text{C}_i(\text{H}_2\text{CO}_3)=\delta^{13}\text{C}_i(\text{HCO}_3^-)=\delta^{13}\text{C}_i(\text{CO}_3^{2-})=\delta^{13}\text{C}_i(\text{CID})$
2. Fractionnement isotopique: $D(^{12}\text{C})/D(^{13}\text{C})=1.0003$ pour H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}
3. Pas de rééquilibration isotopique entre H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}

Expérience de dégazage

❑ Premiers résultats: **expérience pH initial acide**

MAIS, impossible de caler le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$:



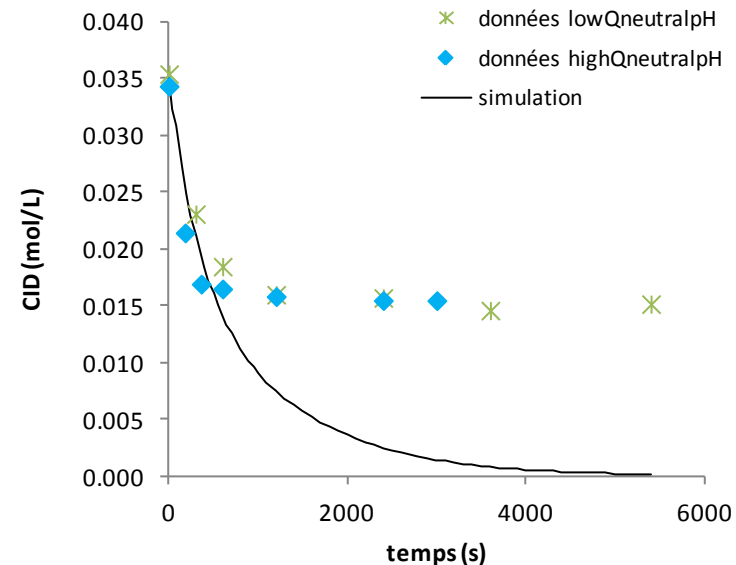
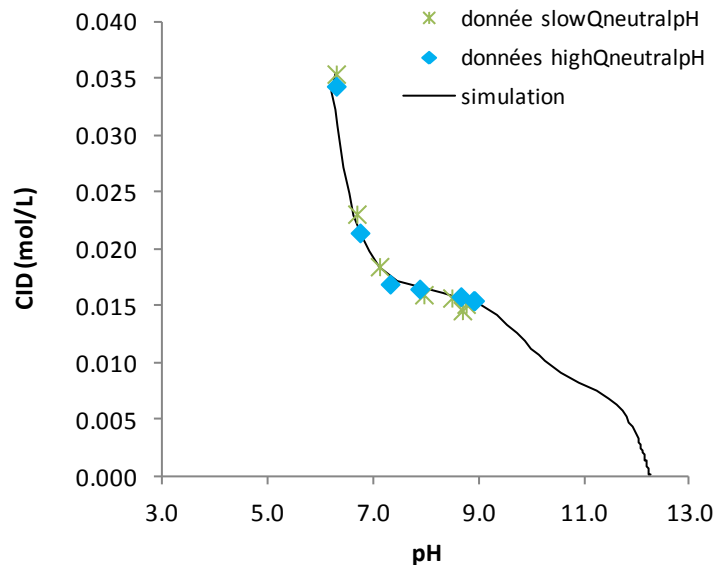
➤ Approche non satisfaisante ou problème expérimental lors du prélèvement du CO_2 dégazé?

Expérience de dégazage

□ Premiers résultats: expérience pH initial neutre

○ Chimie

Coefficient de Diffusion (Zeebe, 2011):
 $D(\text{H}_2\text{CO}_3)=1.85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{HCO}_3^-)=9.92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{CO}_3^{2-})=7.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Paramètre de calage $K=1.24 \cdot 10^{+6} \text{ m}^{-2}$



✓ relation pH-CID correcte mais pas l'évolution dans le temps

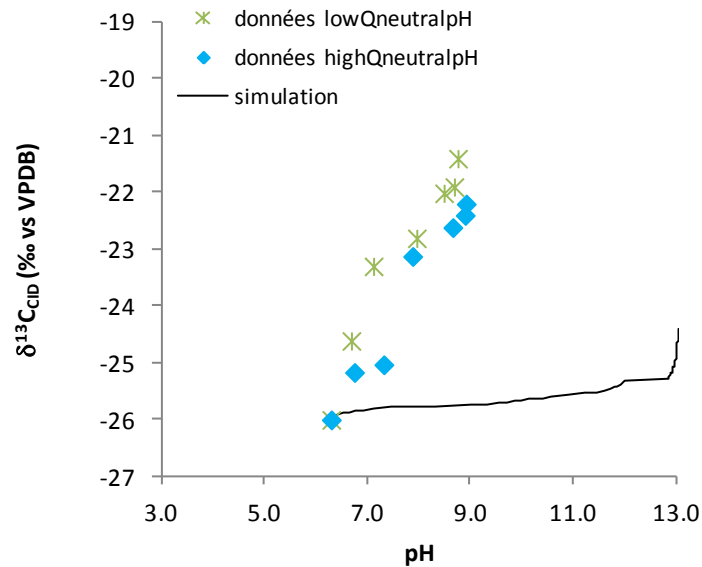
➤ Variabilité du paramètre de calage K ou présence de CO_2 dans le flux gazeux?

Expérience de dégazage

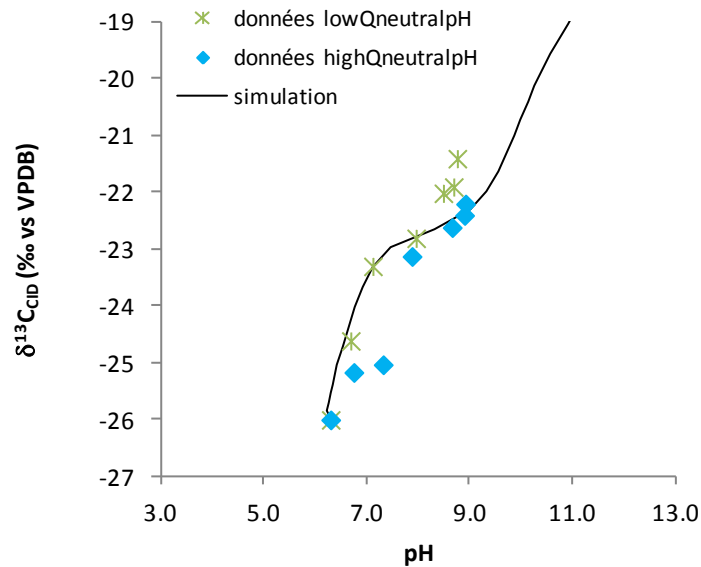
□ Premiers résultats: expérience pH initial neutre

○ ¹³C

Conditions initiales:
 $\delta^{13}\text{C}_i(\text{H}_2\text{CO}_3)=\delta^{13}\text{C}_i(\text{HCO}_3^-)=\delta^{13}\text{C}_i(\text{CO}_3^{2-})=\delta^{13}\text{C}_i(\text{CID})$
Pas de rééquilibration isotopique entre H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}



Fractionnement isotopique:
 $D(^{12}\text{C})/D(^{13}\text{C})=1.0003$ pour H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}



Fractionnement isotopique:
 $D(^{12}\text{C})/D(^{13}\text{C})=1.0003$ pour H_2CO_3 , et
 $D(^{12}\text{C})/D(^{13}\text{C})=1.0055$ pour HCO_3^- et CO_3^{2-}

✓ Paramètres « isotopiques » de l'expérience pH initial acide ne sont plus adaptés

➤ différents facteurs de fractionnement isotopique nécessaires au cours de la diffusion: quel est le rôle de K, ou de la présence de CO_2 dans le flux gazeux?

Conclusions-perspectives

- ❑ Évolution pH-CID indépendante de la constante de calage K
- ❑ Différences entre les deux expériences:
 - Variation de K malgré des conditions expérimentales identiques
 - Variation des fractionnements isotopiques
- Rôle de la force ionique?
 - Présence de CO₂ dans le flux gazeux?
- ❑ ¹³C du CO₂ produit: Comment reproduire l'évolution observée?