

Sédiments marins

Interaction avec l'océan et diagenèse précoce

Guy Munhoven

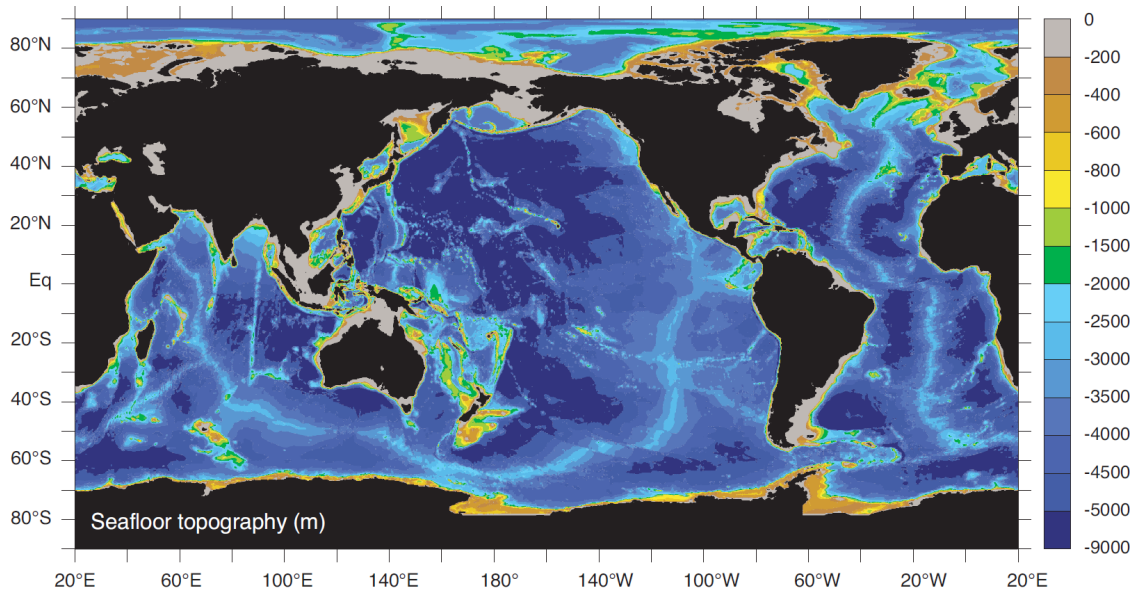
Institut d'Astrophysique et de Géophysique (Bât. B5c)
Bureau 0/13
eMail: Guy.Munhoven@ulg.ac.be
Tél.: 04-3669771

30 septembre 2022

Plan

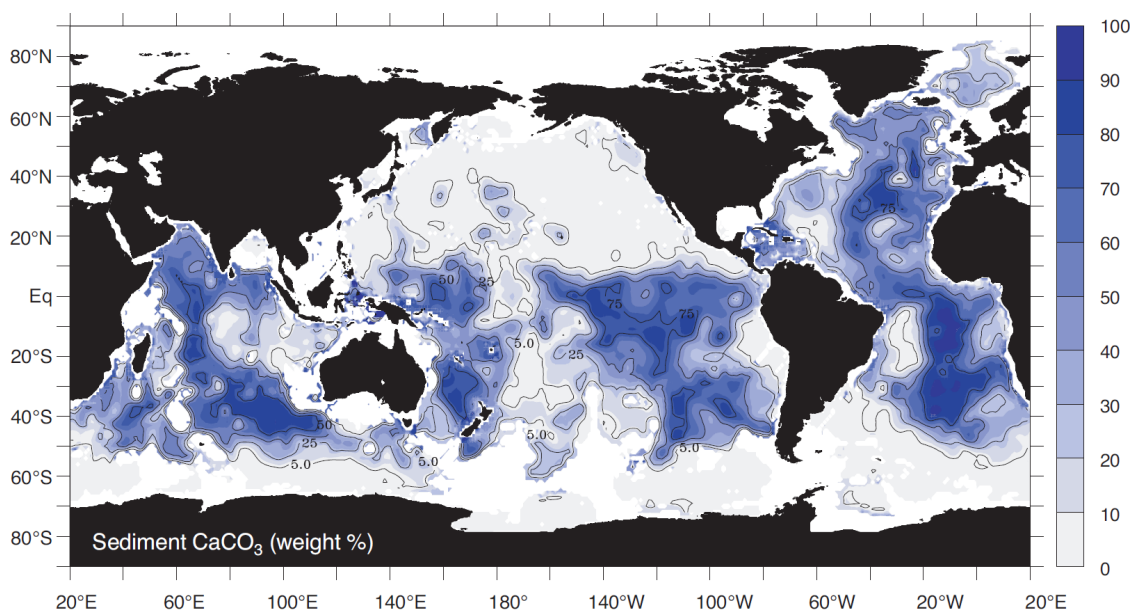
- Les sédiments de l'océan contemporain
- Intérêt des sédiments en sciences de la Terre
- Rôle des sédiments du fond marin pour les cycles biogéochimiques
- Processus: transport et réaction
- Modèle(s) d'advection-diffusion-réaction

Le fond marin et ses sédiments: une première exploration



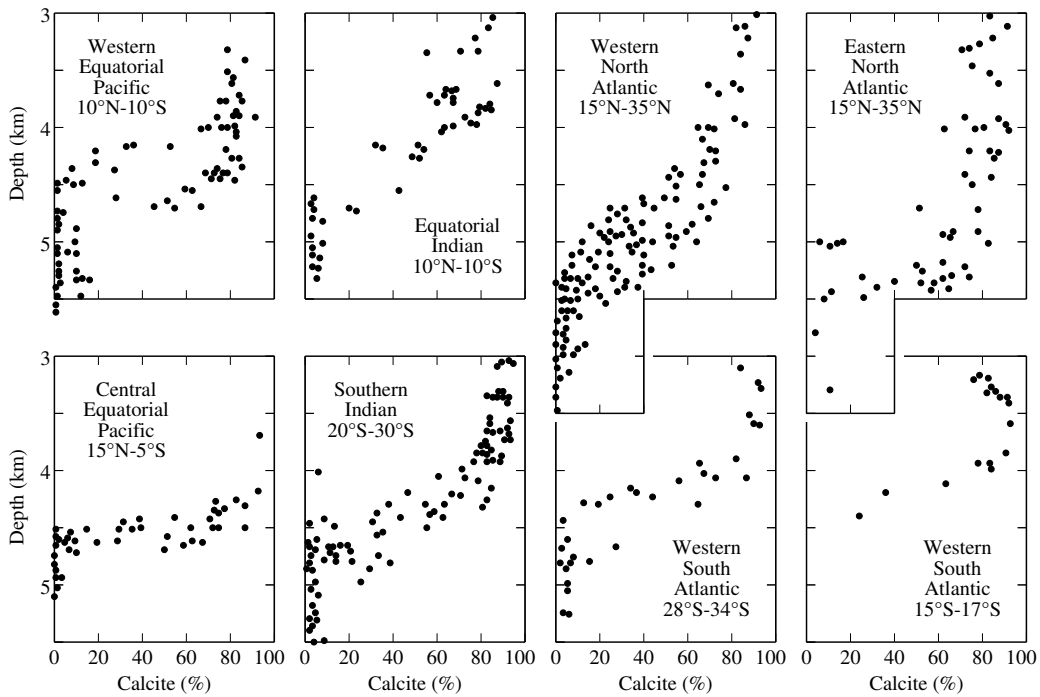
Source: Sarmiento et Gruber (2006)

Le fond marin et ses sédiments: une première exploration



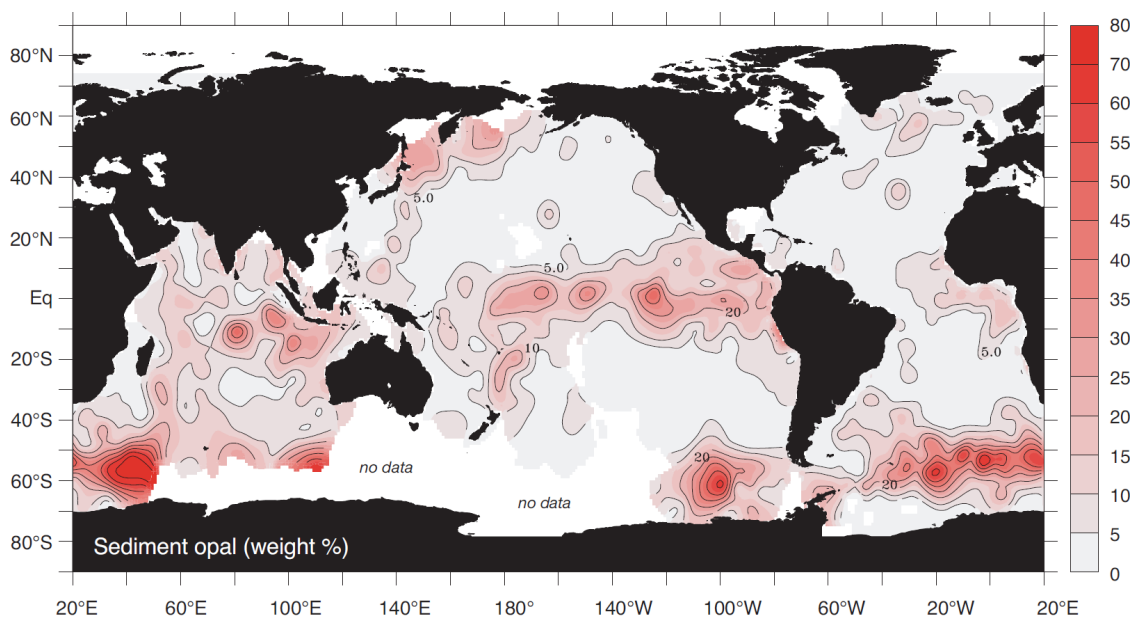
Source: Sarmiento et Gruber (2006)

Le fond marin et ses sédiments: une première exploration



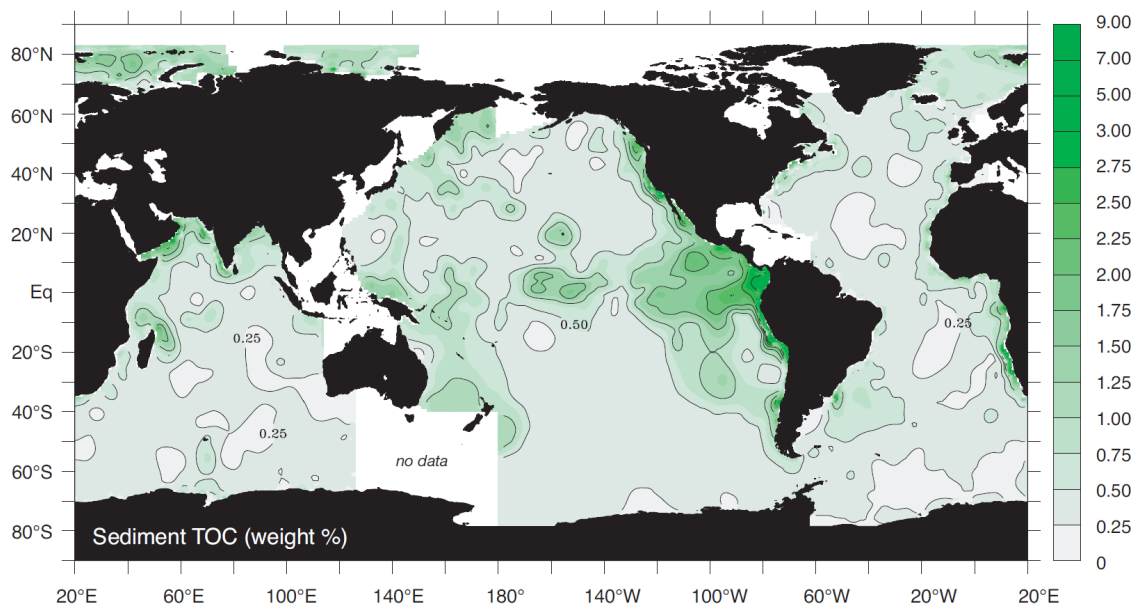
Source: Broecker et Peng (1982)

Le fond marin et ses sédiments: une première exploration



Source: Sarmiento et Gruber (2006)

Le fond marin et ses sédiments: une première exploration



Guy Munhoven

Interaction sédiment-océan et diagenèse précoce

Sédiments du fond marin: composants biogéniques

- Carbonates
 - distribution liée à la profondeur du fond marin: sédiments très profonds dépourvus de carbonate
 - jusqu'à 90% sur les rides mid-océaniques
- Opale
 - abondante en Océan Austral (*Opal Belt*)
 - abondante en Pacifique est équatorial — zone d'upwelling riche en nutriments
- Carbone organique
 - généralement 1–2%, localement jusqu'à 10%
 - oxydation du carbone organique joue rôle important pour la dissolution de carbonates (source de CO₂, acidification des eaux interstitielles)

Guy Munhoven

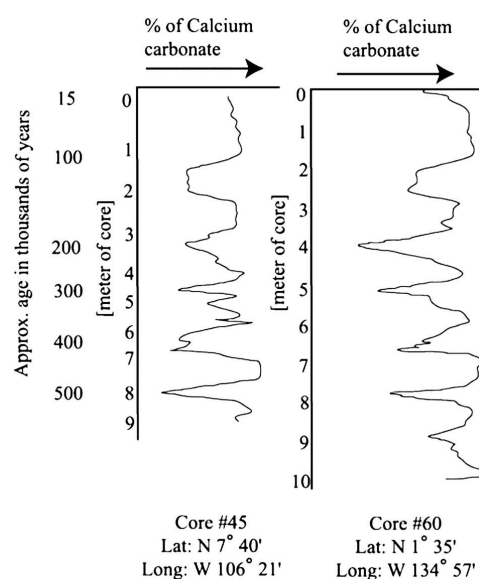
Interaction sédiment-océan et diagenèse précoce

Sédiments du fond marin: composants non-biogéniques

- Minéraux d'argile
 - *chlorite* → produit de l'altération continentale en milieu tempéré ou arctique
 - *kaolinite* et *gibbsite* → produits d'altération continentale des régions tropicales
- Quartz → matériel détritique, de provenance éolienne ou glaciaire (sédimentation en bord de continent, résultant de l'activité des glaciers et calottes)
- Minéraux *authigènes*, formés sur place, par altération de matériel volcanique (p. ex., verres basaltiques) ou précipitation résultant de la diagenèse de matériaux biogéniques (p. ex., minéraux phosphatés)

Sédiments marins: archives de l'histoire de la Terre

- Années 1920: différents assemblages planctoniques en fonction des régimes climatiques
- 1947–1948: *Swedish Deep-Sea Expedition* sur R.V. Albatross, avec 403 stations de mesures et récupération de 223 carottes non perturbées (≈ 15 m) dans différents océans équatoriaux
- Analyses chimiques pour %CaCO₃ par Gustaf Arrhenius (1952) révèle des cycles glaciaires-interglaciaires



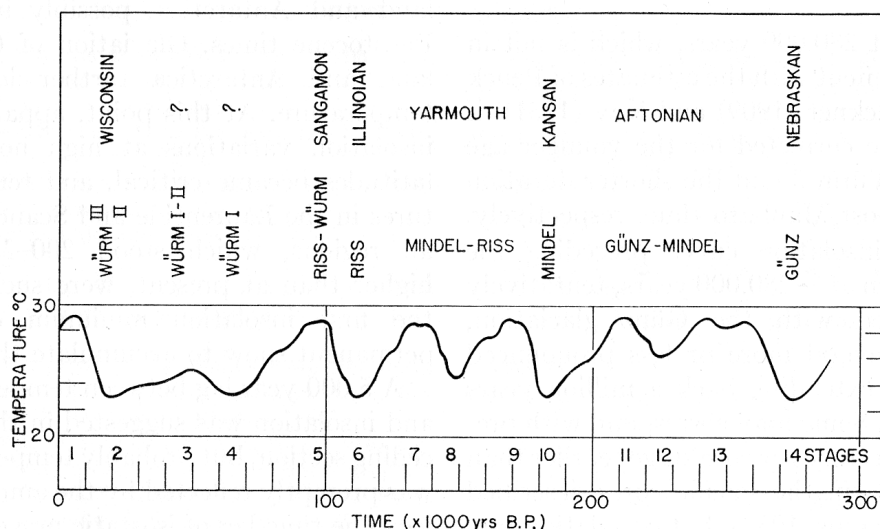
Source: http://earthguide.ucsd.edu/virtualmuseum/climatechange2/02_4.shtml

Archives sédimentaires: le $\delta^{18}\text{O}$ de C. Emiliani

- Cesare Emiliani. Pleistocene Temperatures. *Journal of Geology* 63:538-578, 1955.
- Mesures de l'évolution du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sur des microfossiles préservés dans différentes carottes, effectuées dans le laboratoire de Harold Urey (Université de Chicago)
→ cycles glaciaires-interglaciaires
- Établit la relation entre isotopes d'oxygène et variables climatiques
- Variations observées attribuées pour
 - 60% à des variations de température
 - 40% à la variation du volume de glace

Archives sédimentaires: le $\delta^{18}\text{O}$ de C. Emiliani

- Datation au-delà de 50 000 ans difficile et peu fiable
- Corrélation avec des chronologies terrestres, qui ne reconnaissaient que quatre glaciations au cours du Pléistocène
- Tentative de corrélation avec les cycles d'insolation

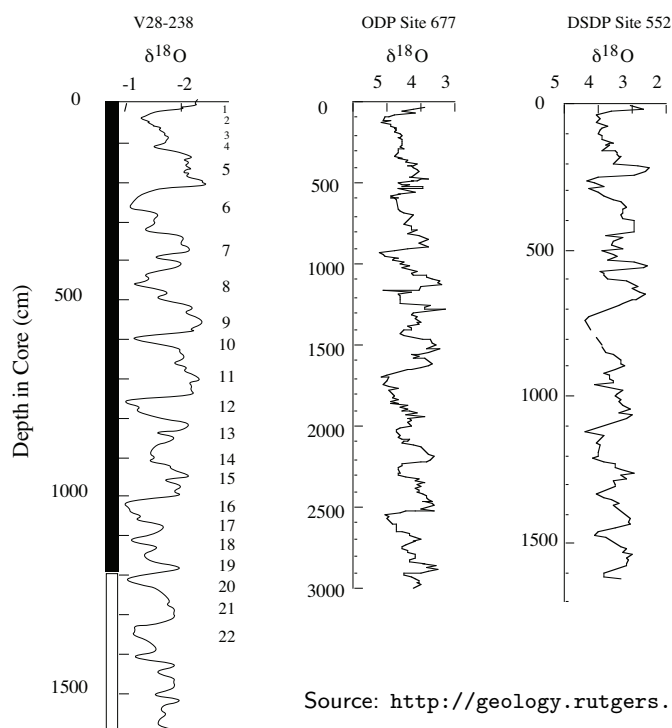


Source: Emiliani (1955)

Archives sédimentaires: les $\delta^{18}\text{O}$ de N. Shackleton

- Shackleton (1967)
 - mesures $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ conjointes sur coquilles planctoniques (ayant vécu en surface) et benthiques (au fond)
 - observe co-variation et conclut que la contribution du volume de glace domine les variations $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
- Shackleton et Opdyke (1973)
 - mesures de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et localisation de la dernière inversion du champ magnétique de la Terre (Brunhes-Matuyama) sur une même carotte (V28-238, plateau d'Ontong-Java)
 - près de huit cycles pour 700 kyr $\rightarrow \simeq 90$ kyr par cycle
 - Brunhes-Matuyama redaté à 780–790 kyr dans les années 1990
- Hays, Imbrie et Shackleton (1976)
 - Validation de la théorie de Milankovich

Archives sédimentaires: datation de Brunhes-Matuyama



- V28-238:
Pacific Ouest équatorial
(forams planctoniques)
- ODP677:
Pacifique Est équatorial
(forams benthiques)
- DSDP552:
Atlantique Nord
(forams benthiques)

Source: http://geology.rutgers.edu/~jdwright/JDWWeb/1999/JDWright_NUREG.pdf

Rôle des sédiments pour les cycles biogéochimiques

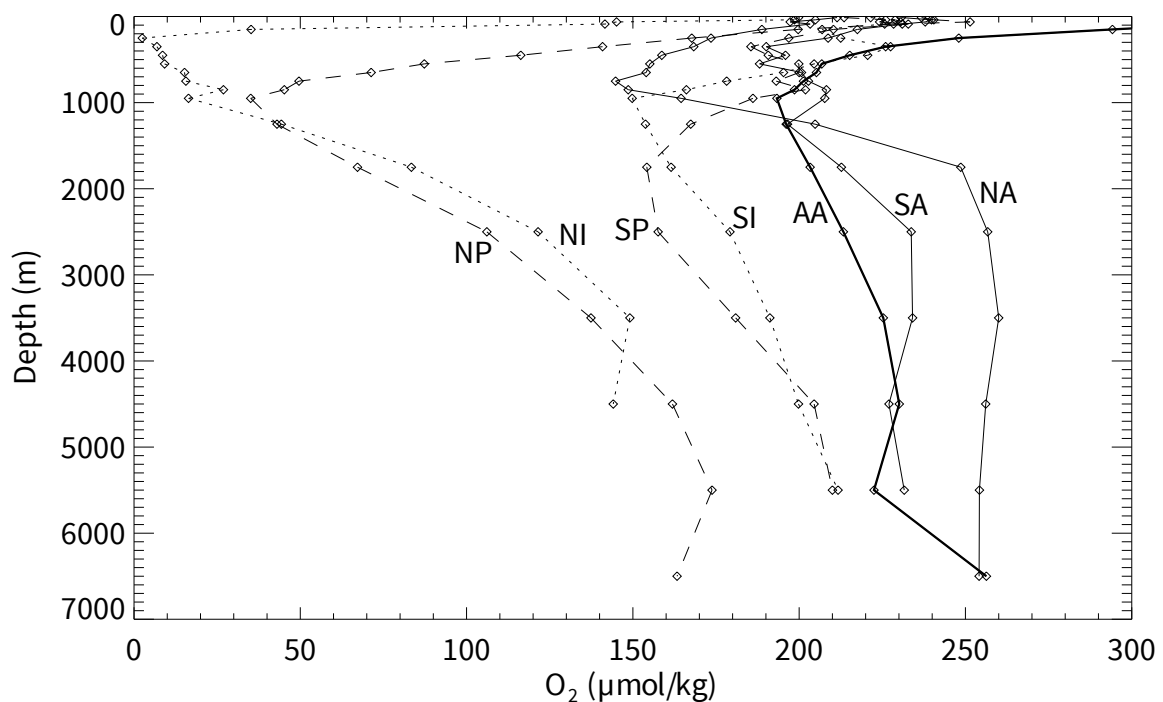
- Rôle actif dans le fonctionnement des cycles biogéochimiques dans l'océan
- Lieu de préservation et reminéralisation de matières biogéniques (carbonates, opale, matière organique, etc.)
- Variations de concentration d'amplitudes similaires dans la colonne d'eau et dans le sédiment superficiel

Guy Munhoven

Interaction sédiment-océan et diagenèse précoce

Gradients de concentration: océan vs. sédiment de surface

Oxygène dissous dans la colonne d'eau

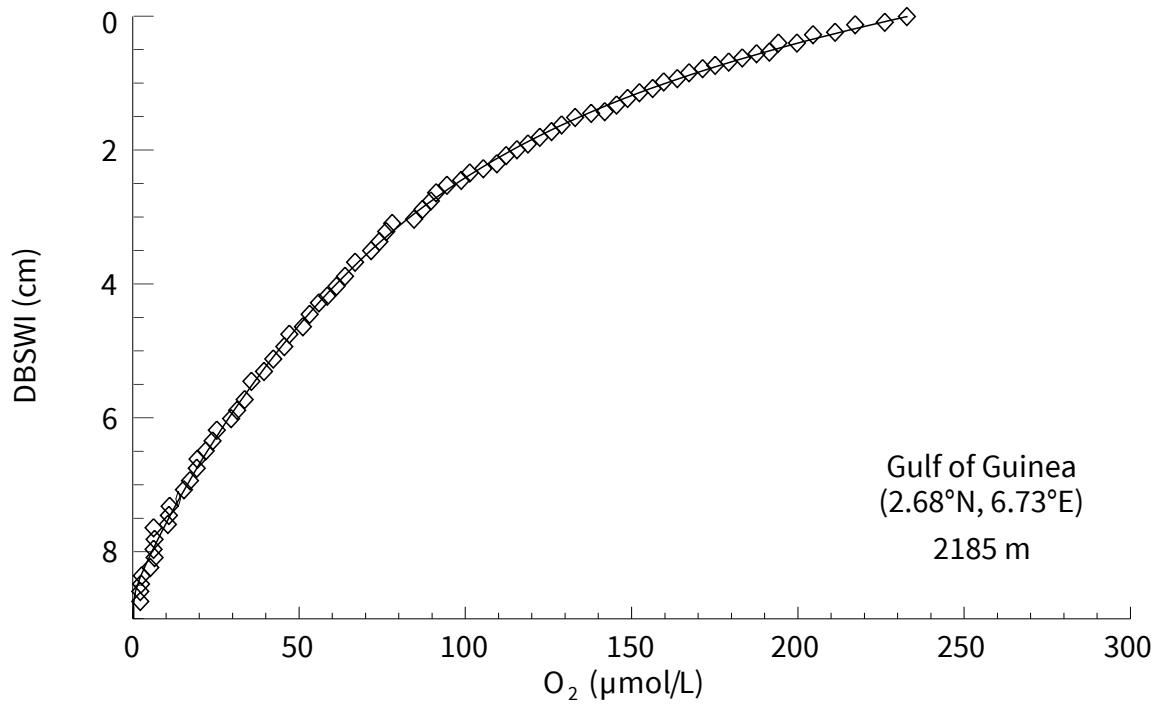


Guy Munhoven

Interaction sédiment-océan et diagenèse précoce

Gradients de concentration: océan vs. sédiment de surface

Oxygène dissous dans les eaux interstitielles du sédiment

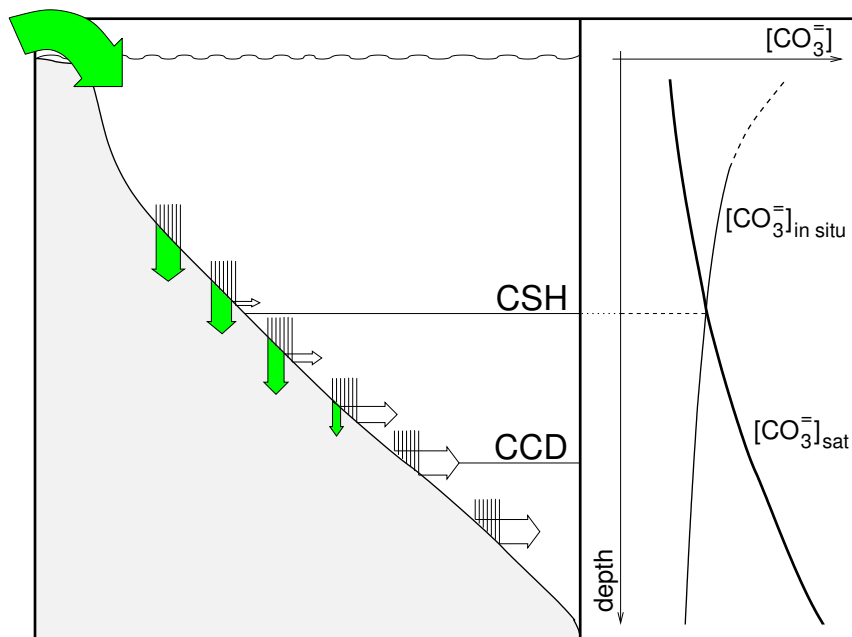


Guy Munhoven

Interaction sédiment-océan et diagenèse précoce

Acidification: perturbation de l'échange océan-sédiment

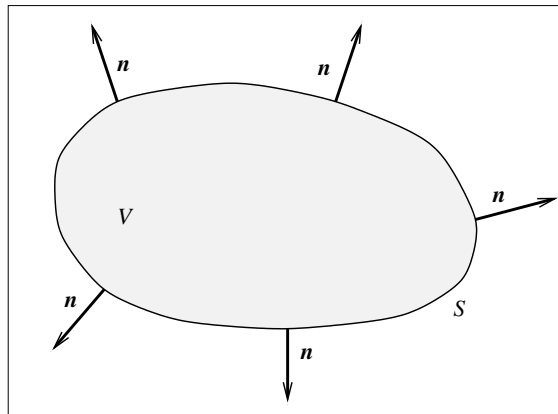
Carbonates marins: échange océan-sédiment



Guy Munhoven

Interaction sédiment-océan et diagenèse précoce

Préludes: Cadre géométrique



- V – volume arbitraire (fixe dans le système de coordonnées)
- S – surface délimitant V
- \mathbf{n} – vecteur normal unitaire en chaque point de S , pointant vers l'extérieur de V

Équation de conservation générale

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \hat{C}_i dV = - \iint_S \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n} dS + \iiint_V \hat{R}_i^V dV.$$

- \hat{C}_i est la concentration du constituant i en unités de masse par unité de volume de sédiment total (fraction solide + eau interstitielle);
- $\hat{\mathbf{J}}_i$ est le flux total de i en unités de masse par unité de surface sédiment total par unité de temps;
- $\hat{R}_i^V = \hat{P}_i^V - \hat{D}_i^V$ est le taux *net* de production de i , obtenu par différence entre les sources (taux de *production*, $\hat{P}_i^V \geq 0$) et les puits (i.e., taux de *consommation* et de *destruction*, $\hat{D}_i^V \geq 0$) à l'intérieur de V , en unités de masse par unité de volume de sédiment total par unité de temps.

Équation de conservation générale

- V étant fixe, l'intégrale et la dérivée commutent
- Par le théorème de la divergence

$$\iint_S \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n} dS = \iiint_V \nabla \hat{\mathbf{J}}_i dV$$

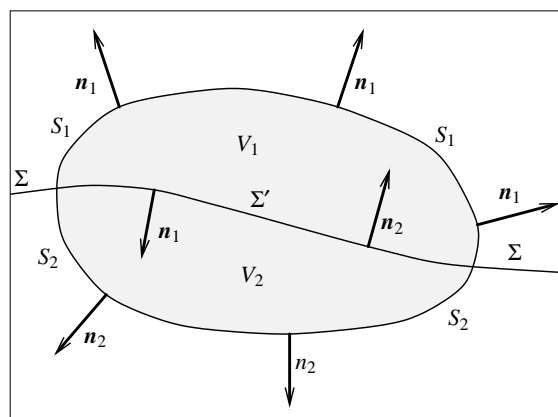
- Équation générale réécrite

$$\iiint_V \left\{ \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} + \nabla \hat{\mathbf{J}}_i - \hat{R}_i^V \right\} dV = 0$$

- V est arbitraire, et donc

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} + \nabla \hat{\mathbf{J}}_i - \hat{R}_i^V = 0.$$

Équation de continuité à une interface



- V volume quelconque, délimité par la surface S
- Σ surface quelconque divisant V en V_1 , V_2 et S en S_1 , S_2
- Σ' la partie de Σ interne à V
- \mathbf{n}_1 , \mathbf{n}_2 vecteurs normaux unitaires en chaque point de S_1 , S_2 et Σ' , pointant vers l'extérieur de V_1 et V_2 , resp.

Équation de continuité à une interface

- Équation de continuité dans V , complétée par des réactions éventuelles sur Σ'

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \hat{C}_i dV = - \iint_S \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n} dS + \iint_{\Sigma'} \hat{R}_i^\Sigma dS + \iiint_V \hat{R}_i^V dV,$$

avec $\mathbf{n} = \mathbf{n}_1$ sur S_1 , et $\mathbf{n} = \mathbf{n}_2$ sur S_2

- Équations de continuité dans V_1 et V_2

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{V_1} \hat{C}_i dV = - \iint_{S_1} \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n}_1 dS - \iint_{\Sigma'} \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n}_1 dS + \iiint_{V_1} \hat{R}_i^V dV$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{V_2} \hat{C}_i dV = - \iint_{S_2} \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n}_2 dS - \iint_{\Sigma'} \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n}_2 dS + \iiint_{V_2} \hat{R}_i^V dV.$$

Équation de continuité à une interface

Puisque

$$\iiint_V \hat{C}_i dV = \iiint_{V_1} \hat{C}_i dV + \iiint_{V_2} \hat{C}_i dV,$$

$$\iiint_V \hat{R}_i^V dV = \iiint_{V_1} \hat{R}_i^V dV + \iiint_{V_2} \hat{R}_i^V dV,$$

et

$$\iint_S \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n} dS = \iint_{S_1} \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n}_1 dS + \iint_{S_2} \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{n}_2 dS,$$

nous obtenons

$$\iint_{\Sigma'} \left\{ \hat{R}_i^\Sigma + (\hat{\mathbf{J}}_i|_1 \cdot \mathbf{n}_1 + \hat{\mathbf{J}}_i|_2 \cdot \mathbf{n}_2) \right\} dS = 0$$

Équation de continuité à une interface

Σ' étant quelconque car Σ est quelconque, nous avons, sur n'importe quelle interface, l'équation de continuité suivante:

$$\hat{R}_i^\Sigma + (\hat{J}_i|_1 \cdot \mathbf{n}_1 + \hat{J}_i|_2 \cdot \mathbf{n}_2) = 0.$$

En notant que

$$\mathbf{n}_2 = -\mathbf{n}_1 \text{ sur } \Sigma',$$

nous pouvons réécrire cette équation sous la forme

$$\hat{R}_i^\Sigma + (\hat{J}_i|_1 - \hat{J}_i|_2) \cdot \mathbf{n}_1 = 0.$$

Sédiments: deux phases et multiples constituants

- Deux phases
 - solides \rightarrow propriétés dénotées par exposant 's'
 - eaux interstitielles \rightarrow propriétés dénotées par exposant 'f'
- Sédiment superficiel: typiquement 70–90% d'eau
- Porosité $\varphi = \varphi(t, \mathbf{x})$ définie par

$$\varphi = \frac{\text{volume connecté d'eau interstitielle}}{\text{volume total de sédiment}}$$

- φ^f fraction d'eau (fluide) et φ^s fraction de solides
- En négligeant les volumes de pores non connectées

$$\varphi^f = \varphi \text{ et } \varphi^s = 1 - \varphi$$

Concentrations totales et concentrations de phase

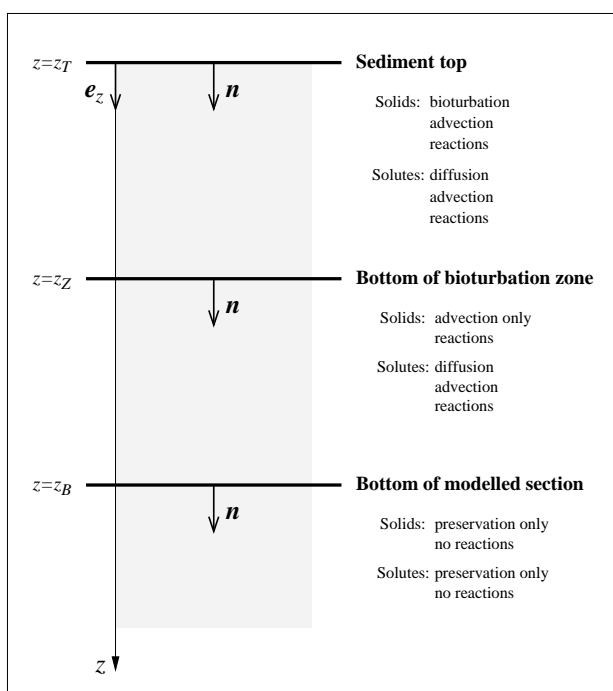
- Équations de conservation exprimées en termes de \hat{C}_i , concentration de i par unité de volume de sédiment total
- Plus directement mesurables
 - i solide: C_i^s concentration de i en unité de masse par unité de volume de sédiment solide

$$\hat{C}_i = \varphi^s C_i^s$$

- i soluté: C_i^f concentration de i en unité de masse (ou moles) par unité de volume d'eau interstitielle

$$\hat{C}_i = \varphi^f C_i^f$$

Modèle uni-dimensionnel



En notant $\hat{J}_i = \hat{J}_i e_z$, l'équation de continuité devient

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} + \frac{\partial \hat{J}_i}{\partial z} - \hat{R}_i^V = 0.$$

Sur une interface Σ , de faces supérieure '1' et inférieure '2':

- $\hat{J}_i^1 n^1 = -\hat{J}_i^2$
- $\hat{J}_i^2 n^2 = \hat{J}_i^1$

Ainsi

$$\hat{R}_i^\Sigma + (\hat{J}_i^2 - \hat{J}_i^1) = 0.$$

Types de flux

- Advection
transport par le mouvement global d'une ou de plusieurs phases
- Diffusion
processus de mélange
- Transport non-local
représentation (paramétrisation) de phénomènes de transport qui ne peuvent pas être représentés explicitement dans une approche uni-dimensionnelle
→ à représenter sous forme de réactions

Transport dans l'eau interstitielle: advection

- Soluté i , de concentration C_i^f dans l'eau interstitielle

$$\hat{J}_{adv\ i} = u\hat{C}_i = \varphi^f u C_i^f,$$

où $u = u(z, t)$, tel que $\mathbf{u} = u\mathbf{e}_z$, est la vitesse du flux d'eau interstitielle relative à l'interface eau-sédiment

- u peut éventuellement comporter une partie liée à un écoulement forcé
- transport par advection généralement négligeable par rapport à la diffusion

Transport dans l'eau interstitielle: diffusion

- Diffusion moléculaire et ionique
- Flux diffusif par unité de surface d'eau interstitielle

$$J_{\text{diff } i}^f = -D_i^{\text{sed}} \frac{\partial C_i^f}{\partial z}$$

où D_i^{sed} est le *coefficient de diffusion effectif* du sédiment et $\frac{\partial C_i^f}{\partial z}$ le gradient de concentration de i dans l'eau interstitielle suivant la verticale

- $J_{\text{diff } i}^f$, par unité de surface d'eau interstitielle, doit être relié à $\hat{J}_{\text{diff } i}$, par unité de surface de sédiment total
- Diffusion ne s'effectue pas directement selon la verticale, mais suivant des chemins tortueux: elle suit des gradients de concentration locaux plus faibles que le gradient vertical

Transport dans l'eau interstitielle: diffusion

- Relation empirique entre D_i^{sed} et D_i^{sw} , coefficient de diffusion dans l'eau de mer

$$D_i^{\text{sed}} = D_i^{\text{sw}} / \theta^2$$

où $\theta = \frac{dL}{dz}$ est la *tortuosité*, dL étant la distance totale parcourue par une molécule pour migrer d'une distance dz suivant la verticale

- Relations empiriques entre θ^2 et porosité

loi d'Archie	$\theta^2 = \varphi^{1-m}$	$m = 2.14 \pm 0.03$	$r^2 = 0.53$
équ. de Burger-Frieke	$\theta^2 = \varphi + a(1 - \varphi)$	$a = 3.79 \pm 0.11$	$r^2 = 0.64$
rel. de Weissberg	$\theta^2 = 1 - b \ln \varphi$	$b = 2.02 \pm 0.08$	$r^2 = 0.65$

Transport dans l'eau interstitielle: diffusion

- Relation entre $J_{diff i}^f$ et $\hat{J}_{diff i}$: on peut montrer que

$$\hat{J}_{diff i} = \varphi^f J_{diff i}^f$$

- D'où, finalement:

$$\hat{J}_{diff i} = -\varphi^f \frac{D_i^{sw}}{\theta^2} \frac{\partial C_i^f}{\partial z}$$

- En résumé: *transport total d'un soluté i*

$$\hat{J}_i = \varphi^f u C_i^f - \varphi^f \frac{D_i^{sw}}{\theta^2} \frac{\partial C_i^f}{\partial z}$$

Transport en phase solide: advection

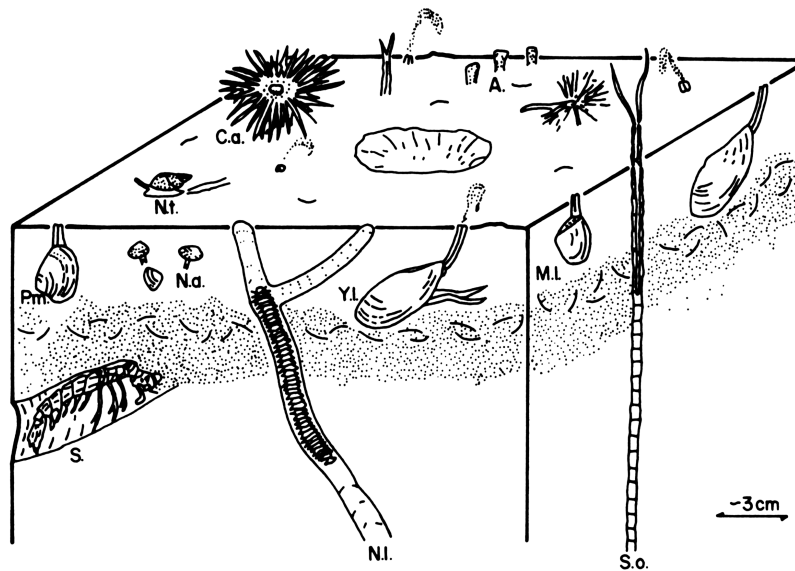
- Solide i , de concentration C_i^s dans la fraction solide de sédiment

$$\hat{J}_{adv i} = w \hat{C}_i = \varphi^s w C_i^s,$$

où $w = w(z, t)$, tel que $\mathbf{w} = w \mathbf{e}_z$, est la vitesse des solides relative à l'interface eau-sédiment

- w peut être positif (orienté vers le bas) ou négatif (orienté vers le haut), tout comme il peut changer de signe dans la colonne de sédiment
 - $w \geq 0$: accumulation nette
 - $w \leq 0$: érosion

Transport en phase solide: processus de mélange



Activité de la macrofaune (Berner, 1980)

Transport en phase solide: processus de mélange

- Bioturbation: mélange de la couche superficielle du sédiment du fond marin par des macro-organismes, à la recherche de nourriture (matière organique)
- Assimilable à un processus diffusif → *biodiffusion*
- Caractéristiques du processus de biodiffusion
 - coefficient de biodiffusion D_{bio} (valeurs typiques: $0,1-10 \text{ cm}^2/\text{yr}$)
 - profondeur de mélange L — profondeur moyenne d'activité (valeur moyenne globale observée: $9,8 \text{ cm} \pm 4,5 \text{ cm}$)
- Corrélation positive entre bioturbation et taux de dépôt de matière organique fraîche
- Absence de bioturbation dans des sédiments anoxiques

Transport en phase solide: processus de mélange

- Deux types de biodiffusion

- *interphase*: le sédiment entier (solides et eau interstitielle) est mélangé

$$\hat{J}_{\text{inter } i} = -D^{\text{inter}} \frac{\partial \varphi^s C_i^s}{\partial z}$$

- *intrapphase*: le mélange opère séparément sur les phases liquide et solide (évt. même séparément sur les différents solides)

$$\hat{J}_{\text{intra } i} = -\varphi^s D_i^{\text{intra}} \frac{\partial C_i^s}{\partial z}$$

- Biodiffusion concerne également les solutés, mais en général, $D_{\text{bio},i} \ll D_i^{\text{sw}}$

Advection, diffusion, ... réaction

- Taux de dissolution de la *calcite* $\hat{T}_{\text{Calc diss}}^V$, en unités de masse par unité de volume de sédiment total

$$\hat{T}_{\text{Calc diss}}^V = k_{\text{Calc}} \times \varphi^s \times [\text{Calcite}]^s$$

avec

$$k_{\text{Calc}} = \begin{cases} k_c \times (1 - \Omega_{\text{Calc}})^{n_c} & \text{si } \Omega_{\text{Calc}} < 1 \\ 0 & \text{si } \Omega_{\text{Calc}} \geq 1 \end{cases}$$

où

- $\Omega_{\text{Calc}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^f [\text{CO}_3^{2-}]^f}{K_{\text{Calc}}}$ est le degré de saturation de la calcite, K_{Calc} étant son produit (stoechiométrique) de solubilité
- k_c est la constante de dissolution
- n_c est l'ordre apparent de la réaction

* Conditions aux limites: interface océan-sédiment

- Application de l'équation de continuité à une interface

$$\hat{R}_i^\Sigma + (\hat{J}_i^- - \hat{J}_i^+) = 0$$

- Définissons $\hat{J}_i^- = \hat{I}_i^{\text{top}} - \hat{O}_i^{\text{top}}$ où $\hat{I}_i^{\text{top}} \geq 0$ est le flux brut entrant de i à travers l'interface eau-sédiment et $\hat{O}_i^{\text{top}} \geq 0$ le flux brut sortant.

En l'absence de réactions surfaciques (i.e., $\hat{R}_i^\Sigma = 0$)

$$\hat{I}_i^{\text{top}} - \hat{O}_i^{\text{top}} - \hat{J}_i^{z_T^+} = 0.$$

- *Solutés*: concentrations imposées (conditions de Dirichlet)
- *Solides*: continuité du flux entrant (\hat{I}_i^{top}) imposé

* Conditions aux limites: base de la couche de mélange

- Application de l'équation de continuité à une interface

$$\hat{R}_i^\Sigma + (\hat{J}_i^- - \hat{J}_i^+) = 0$$

- *Solides*:
 - pas de condition aux limites pour des solides requise si $w_B \geq 0$;
 - condition semblable à celle de l'interface eau-sédiment si $w_B \leq 0$ (érosion chimique, entrée de matériel dans la couche de mélange depuis le fond)
- *Solutés*: l'équation de continuité conduit à imposer des gradients nuls de concentration pour chaque soluté dans l'eau interstitielle (C_i^f)

Conditions aux limites

Interface océan-sédiment

- *Solutés*: concentrations imposées (conditions de Dirichlet)
- *Solides*: continuité du flux entrant ($\hat{J}_i^{z_T^+} = \hat{I}_i^{\text{top}}$) imposé

Base de la couche de mélange

- *Solutés*: l'équation de continuité requiert gradients nuls de concentration pour chaque soluté dans l'eau interstitielle (C_i^f)
- *Solides*:
 - accumulation nette ($w_B \geq 0$): pas de condition aux limites
 - érosion chimique ($w_B \leq 0$): condition semblable à celle de l'interface eau-sédiment (entrée de matériel dans la couche de mélange depuis le fond)

Un premier modèle simple de diagenèse des carbonates

- Couche de mélange de 10 cm d'épaisseur, à porosité constante
- Phase solide homogène ("bien mélangée")
- Solides: calcite, matière inerte (argile, quartz)
- Soluté: CO_3^{2-}
- Profil de $[\text{CO}_3^{2-}]$ stationnaire, advection négligée
- Équations
 - une équation globale de conservation de masse pour la calcite et la matière inerte dans la couche de mélange
 - une équation de diffusion-réaction pour $[\text{CO}_3^{2-}]$
 - terme de réaction: $\hat{R}_{\text{CO}_3}^V = \hat{T}_{\text{Calc diss}}^V$
- Solution analytique exacte pour $n_c = 1$, analytique approchée, ou numérique pour $n_c \neq 1$

Insuffisance du modèle simple

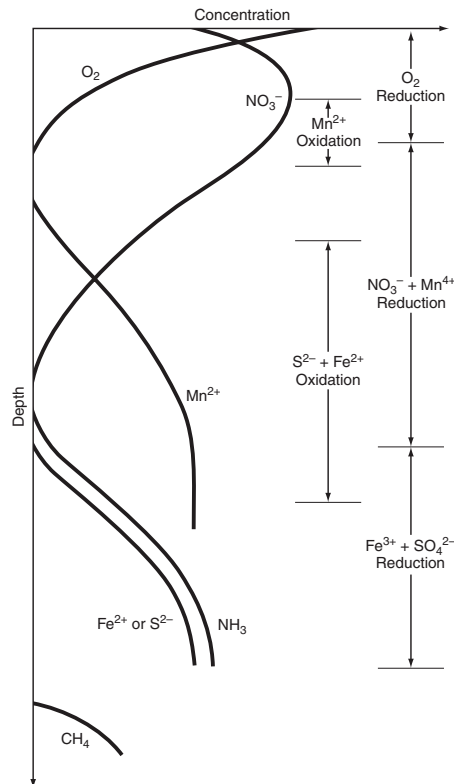
- Transport de DIC sous-estimé: les ions CO_3^{2-} libérés par la dissolution de CaCO_3 réagissent avec du CO_2 présent pour former du HCO_3^- et peuvent donc aussi être transportés sous cette forme
- Dissolution significative de CaCO_3 au-dessus de l'horizon de saturation \rightarrow dissolution rendue possible par la libération de CO_2 lors de la dégradation de matière organique au sein de la couche de mélange
- Phénomène impossible à représenter à l'aide du modèle simple: pas de dissolution si $\Omega_{\text{Calc}}(z_{\text{top}}) > 1$

Reminéralisation de la matière organique

Réactions de reminéralisation de la matière organique
($\text{MO} = (\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$, suivant Redfield)

- | | |
|-----------------------------------|---|
| (1) Respiration aérobie | $\text{MO} + 138 \text{O}_2$
$\rightarrow 106 \text{CO}_2 + 16 \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122 \text{H}_2\text{O}$ |
| (2a) Dénitrification
complète | $\text{MO} + 94,4 \text{HNO}_3$
$\rightarrow 106 \text{CO}_2 + 55,2 \text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 177,2 \text{H}_2\text{O}$ |
| (2b) Dénitrification
partielle | $\text{MO} + 84,8 \text{HNO}_3$
$\rightarrow 106 \text{CO}_2 + 42,4 \text{N}_2 + 16 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 148,4 \text{H}_2\text{O}$ |
| (3) Réduction de Mn(IV) | $\text{MO} + 236 \text{MnO}_2 + 472 \text{H}^+$
$\rightarrow 106 \text{CO}_2 + 8 \text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 236 \text{Mn}^{2+} + 366 \text{H}_2\text{O}$ |
| (4) Réduction de Fe(III) | $\text{MO} + 212 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 848 \text{H}_2\text{O}$
$\rightarrow 106 \text{CO}_2 + 16 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 472 \text{Fe}^{2+}$ |
| (5) Réduction de sulfate | $\text{MO} + 53 \text{SO}_4^{2-}$
$\rightarrow 106 \text{CO}_2 + 16 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 53 \text{S}^{2-} + 106 \text{H}_2\text{O}$ |
| (6) Méthanogenèse | $\text{MO} \rightarrow 53 \text{CO}_2 + 53 \text{CH}_4 + 16 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ |

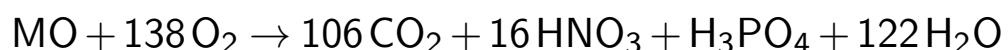
Zonation des solutés



Source: Sarmiento et Gruber (2006)

Modèle de diagenèse des carbonates amélioré

- Couche de mélange de 10 cm d'épaisseur
- Solides: calcite, matière inerte (argile, quartz) et matière organique, transportés par advection et biodiffusion
- Solutés: CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻ et O₂, transportés par diffusion moléculaire et ionique uniquement
- Reminéralisation de la matière organique par respiration aérobie:



- Équations
 - une équation de diffusion-réaction par soluté
 - une équation d'advection-diffusion-réaction par solide

Modèle de diagenèse des carbonates amélioré

Termes de réaction: matière organique et oxygène

- Taux de reminéralisation de la matière organique (MO)

$$\hat{T}_{\text{MO remin}}^V = k_{\text{MO}} \times \varphi^s \times [\text{MO}]^s \times \frac{[\text{O}_2]^f}{M_{\text{O}_2} + [\text{O}_2]^f}$$

où M_{O_2} est une constante de demi-saturation
et k_{MO} une constante de dégradation

- Ainsi

$$\begin{aligned}\hat{R}_{\text{MO}}^V &= -\hat{T}_{\text{MO remin}}^V \\ \hat{R}_{\text{O}_2}^V &= -138 \times \hat{T}_{\text{MO remin}}^V\end{aligned}$$

Modèle de diagenèse des carbonates amélioré

Termes de réaction: calcite

- Taux de dissolution de la calcite

$$\hat{T}_{\text{Calc diss}}^V = k_{\text{Calc}} \times \varphi^s \times [\text{Calcite}]^s$$

avec

$$k_{\text{Calc}} = \begin{cases} k_c \times (1 - \Omega_{\text{Calc}})^{n_c} & \text{si } \Omega_{\text{Calc}} < 1 \\ 0 & \text{si } \Omega_{\text{Calc}} \geq 1 \end{cases}$$

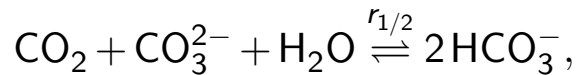
- Ainsi,

$$\hat{R}_{\text{Calc}}^V = -\hat{T}_{\text{Calc diss}}^V$$

Modèle de diagenèse des carbonates amélioré

Termes de réaction: carbone inorganique dissous

- Réaction chimique



où $r_{1/2}$ dénote le taux de réaction net, de gauche à droite

- Termes de réaction pour CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-}

$$\begin{aligned}\hat{R}_{\text{CO}_2}^V &= -r_{1/2} + 106 \times \hat{T}_{\text{MO remin}}^V \\ \hat{R}_{\text{HCO}_3}^V &= 2 \times r_{1/2} \\ \hat{R}_{\text{CO}_3}^V &= -r_{1/2} + \hat{T}_{\text{Calc diss}}^V\end{aligned}$$

Modèle de diagenèse des carbonates amélioré

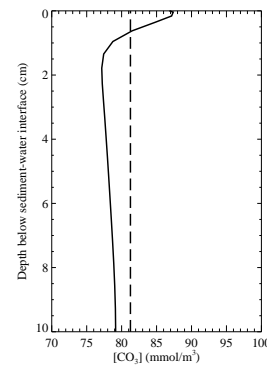
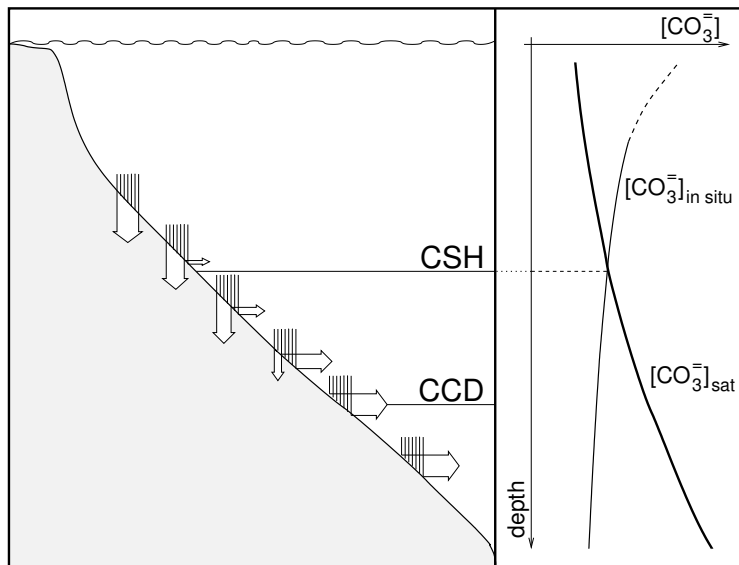
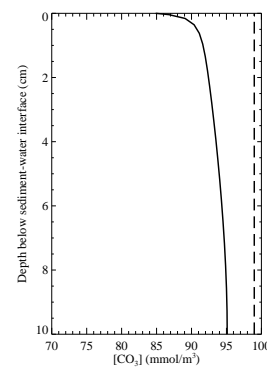
Élimination des réactions rapides

- $r_{1/2} \gg \hat{T}_{\text{Calc diss}}^V, \hat{T}_{\text{MO remin}}^V$
(temps caractéristique $\simeq 10^2 - 10^3$ s)
- Hypothèse d'équilibre de la réaction d'interconversion
- Élimination de $r_{1/2}$ des équations pour CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-}
 - remplacer l'équation pour CO_2 par la somme des équations pour CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} (\rightarrow DIC)
 - remplacer l'équation pour HCO_3^- par la somme de l'équation pour HCO_3^- et de deux fois l'équation pour CO_3^{2-} (\rightarrow ALK)
 - remplacer l'équation pour CO_3^{2-} par la condition d'équilibre

$$K_2([\text{HCO}_3^-]^f)^2 - K_1[\text{CO}_2]^f[\text{CO}_3^{2-}]^f = 0$$

- Transformation du système d'équations aux dérivées partielles en un système d'équations différentielles algébriques

Modèle de diagenèse des carbonates amélioré

au-dessus
du CSHen-dessous
du CSH

Références citées et recommandées

- Berner R. (1980) *Early Diagenesis. A Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton, NJ. 256 pp.
- Broecker W. S. et Peng T.-H. (1982) *Tracers in the Sea*, Eldigio Press, Palisades, NY. 690 pp. (https://www.ldeo.columbia.edu/~broecker/Home_files/TracersInTheSea_searchable.pdf)
- C. Emiliani (1955) Pleistocene Temperatures. *J. Geology* 63:538–578.
- G. Munhoven (1997) *Modelling Glacial-Interglacial Atmospheric CO₂ Variations: The Role of Continental Weathering*. Université de Liège. 273 pp. (<http://hdl.handle.net/2268/161314>).
- G. Munhoven (2021) Model of Early Diagenesis in the Upper Sediment with Adaptable complexity – MEDUSA (v. 2): a time-dependent biogeochemical sediment module for Earth system models, process analysis and teaching. *Geosci. Model. Dev.* 14:3603–3631. (<https://doi.org/10.5194/gmd-14-3603-2021>).
- J. Sarmiento et Gruber N. (2006) *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press, Princeton, NJ. 503 pp.
- N. J. Shackleton et N. D. Opdyke (1973) Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 year and 10^6 year scale. *Quat. Res.* 3:39–55.