

École Doctorale des Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement
Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Bastien WILD

Soutenue le : **22 février 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**
Discipline : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement
Spécialité : Géochimie

**Changements microstructuraux et diversité
microbienne associés à l'altération des silicates :
influence sur les cinétiques de dissolution du
laboratoire au terrain**

THÈSE dirigée par :

Gwenaël IMFELD

Chargé de Recherche CNRS, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

**Karim Benzerara
Stéphane Uroz**

Directeur de recherches CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Directeur de recherches INRA, Université de Lorraine

AUTRES MEMBRES DU JURY :

**Damien Daval
Alejandro Fernandez-Martinez
Stéphane Gin**

Chargé de Recherche CNRS, Université de Strasbourg
Chargé de Recherche CNRS, Université Grenoble Alpes
Directeur de recherches CEA, Commissariat à l'énergie atomique, Marcoule

Avant-propos

Cette version de mon manuscrit de thèse a été adaptée pour sa publication en ligne.

Pour une version complète, cliquable et de meilleure résolution, n'hésitez pas à me contacter à l'adresse pérenne :

Bastien. Wisa © *normalesup.org*

LE MAITRE D'ARMES :

« Tout prodige cache un fait scientifique dont le sens nous échappe.
J'ai étudié de près les chimères, soupesé, computé, spéculé. J'en ai tiré de
satisfaisants théorèmes et de savantes conclusions, mais je me heurte
toutefois à une irréductible inconnue.

De quels atomes nos rêves sont-ils faits ? »

De Cape et de Crocs

Acte VIII. Le Maître d'armes

Scénario de Alain Ayroles

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique	9
Introduction et contexte	11
1. Enjeux de l'altération des minéraux silicatés	12
1.1. La zone critique, théâtre de l'altération des roches	12
1.2. Le cycle des éléments	12
a) Le cycle du carbone.....	13
b) Le cycle des nutriments inorganiques	18
c) Le cycle biotique des nutriments inorganiques	21
1.3. La pédogénèse	23
1.4. Conclusion : quel matériau et quel(s) processus étudier ?.....	25
2. Méthodes d'estimation des flux d'altération	27
2.1. Estimation in situ directe par bilan de masse.....	27
2.2. Estimation in situ indirecte par datation	29
2.3. Estimations ex situ indirectes par modélisation.....	30
3. Le fossé laboratoire-terrain, « The field-laboratory discrepancy »	31
4. L'altération chimique des silicates : un dialogue entre thermodynamique et cinétique. 35	
4.1. Généralités	35
4.2. Définition de $h(\Delta rG)$	37
4.3. De la théorie à la réalité : l'exemple des feldspaths	39
4.4. De l'altération géochimique à l'altération biogéochimique	46
5. Altération biotique et minéralosphère.....	47
5.1. Vue d'ensemble	48
5.2. Acteurs de l'altération biotique	52
a) Bactéries :	54
b) Champignons.....	58
c) Bioaltération des minéraux : une action globale	62
5.3. Mécanismes de l'altération biotique.....	65
5.4. L'altération biotique du laboratoire au terrain : entre approche « bottom-up » et « top-down ».....	68
5.5. Conclusion.	71
6. Bibliographie	72
Chapitre II. Problématique et objectifs de l'étude	103
1. Enjeux	105
2. Synthèse des lacunes de la connaissance	106
3. Verrous scientifiques	110
4. Objectifs de la thèse	111
5. Stratégie adoptée.....	111
6. Bibliographie	114

Chapitre III. Effet de facteurs intrinsèques : passivation des surfaces minérales ... 115

1. Résumé du chapitre.....	118
2. Abstract.....	120
3. Introduction.....	121
4. Material and Methods	123
4.1. Sample preparation	123
4.2. Experimental setup	124
4.3. Experiments in aqueous Si-rich solutions.....	124
4.4. Face-specific experiments	125
4.5. Sample recovery and fluid analysis	125
4.6. Thermodynamic calculations.....	126
4.7. Sample observation and determination of surface layer thickness.....	128
4.8. Determination of surface retreat	128
4.9. Estimation of the dissolution rate	131
4.10. Propagation of uncertainties	132
5. Results.....	133
5.1. Formation of surface layers	133
5.2. pH-dependence of dissolution rates at the internal and external interfaces.....	136
5.3. Impact of the anisotropy (experiments run at pH= 2.5).....	137
6. Discussion.....	139
6.1. Origin of the reduction of dissolution rates	139
6.2. Experimental artefacts	139
6.3. Extrinsic factors	140
6.4. Intrinsic factors	142
6.5. Influence of control parameters and mechanisms involved: Internal interface.....	144
6.6. Influence of control parameters and mechanisms involved: External interface....	146
6.7. Implication of interfacial control of dissolution rates of altered surface layer.....	147
7. Conclusions.....	148
8. Bibliographie	149
7. Ce qu'il faut retenir	156
7.1. Problématique du chapitre	156
7.2. Résultats marquants	156
7.3. Conséquences	156

La passivation de surface : des preuves macroscopiques à l'interprétation mécanistique..157

Chapitre IV. Etude mécanistique des interfaces réactives 159

1. Introduction.....	161
2. Matériel et méthodes.....	164
2.1. Minéraux.....	164
2.2. Réactivité	164
2.3. Microscopies.....	165
2.4. Analyses texturales	166
a) NanoSIMS	166
b) Réflectivité des rayons X ex-situ.....	170
c) Réflectivité des rayons X in-situ	173
2.5. Analyses structurales	174
a) Spectroscopie Raman in situ	174
b) Résonance magnétique nucléaire	176

2.6. Modélisation de la réactivité.....	176
3. Résultats.....	178
3.1. Structure et composition de la labradorite avant et après réaction	178
a) Vue d'ensemble.....	178
b) Structure et composition de la labradorite.....	181
c) Dissolution à pH > 1,5.....	183
d) Dissolution à pH = 1,5.....	184
3.2. Propriétés d'interface.....	186
3.3. Epaisseur et densité de couche	187
a) Vue d'ensemble.....	187
b) Dissolution à pH > 1,5.....	188
c) Dissolution à pH = 1,5.....	191
3.4. Propriétés de transport apparentes	194
3.5. Propriétés structurelles.....	199
4. Discussion.....	203
4.1. Altération des feldspaths intermédiaires selon un mécanisme de dissolution- précipitation interfaciale.....	204
a) Mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale révélé par microscopie électronique en transmission à pH 1,5	205
b) Mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale suggéré par la modélisation par automate cellulaire à pH > 1,5	209
c) Bilan : Mécanisme d'altération de la labradorite en milieu acide.....	212
4.2. Diffusivité.....	214
a) Détermination de la diffusivité apparente des couches.....	214
b) Etalement artefactuel des profils	216
c) Traitement des données nanoSIMS.....	217
d) Lien diffusivité-réactivité	222
4.3. Lien texture-réactivité.....	223
a) Considérations générales.....	223
b) Mesures ex situ.....	224
c) Mesures in situ.....	225
d) Processus de maturation des couches à pH > 1,5	227
4.4. Structure.....	229
a) Analyses par spectroscopie Raman in situ	229
b) Apports des données RMN.....	230
5. Conclusions.....	232
6. Bibliographie	234
8. Ce qu'il faut retenir.....	243
8.1. Problématique du chapitre	243
8.2. Résultats marquants	243
8.3. Conséquences	244
Du laboratoire au terrain	245

Chapitre V. Effet des paramètres extrinsèques et interactions minéral-micro-organismes sur le terrain	247
1. Introduction.....	249
2. Méthodes.....	253
2.1. Choix des minéraux testés	253
2.2. Sondes de réactivité et sondes environnementales	254
a) Présentation	254
b) Sondes de réactivité intégratrices	255
c) Sondes environnementales	256
2.3. Site expérimental et modalités d'incubation des sondes	257
2.4. Extraction d'ADN et séquençage	263
2.5. Traitement des données génomiques et analyses statistiques.....	265
2.6. Modélisation des vitesses d'altération des minéraux.....	267
3. Résultats.....	271
3.1. Analyse des sols et des solutions de sol.....	271
3.2. Réactivité	272
3.3. Modélisation de l'altération in situ	280
3.4. Observations post-incubation	284
3.5. Diversité bactérienne	286
a) Patron général.....	286
b) Horizon A.....	290
c) Horizon C	292
d) Table d'altération météorique	294
e) Modalité à l'exutoire	295
3.6. Diversité fongique	296
4. Discussion.....	298
4.1. Contribution des facteurs extrinsèques à l'écart laboratoire-terrain.....	299
a) Isolation des facteurs extrinsèques	299
b) Gestion des paramètres extrinsèques par les modèles de réactivité classiques : le cas du profil de sol	300
c) Temps de contact fluide-minéral permanent : le cas de la modalité à l'exutoire	306
d) De la réactivité globale à la réactivité locale : le cas de la modalité météorique	307
e) Bilan de la contribution des facteurs extrinsèques à l'écart laboratoire-terrain	308
4.2. Hétérogénéité de la réactivité et identification des processus	310
a) Les puits de corrosion.....	311
b) Les figures d'altération d'origine biotique	312
c) Contribution indirecte des acteurs biotiques	313
d) Bilan de l'identification des processus	315
4.3. Diversité microbienne et réactivité : identification des acteurs.....	315
a) Existe-t-il un patron bactérien spécifique à la minéralosphère ?.....	317
b) Potentiel d'altération bactérienne	321
c) Expression du potentiel d'altération bactérienne	327
d) Cas de l'altération fongique	330
e) Bilan de l'identification des acteurs microbiens	333
4.4. Comparaison des flux biotiques et abiotiques	334
4.5. Synergie entre processus biotiques et abiotiques.....	341
4.6. Lien réactivité minérale et cycle des nutriments inorganiques.....	341
5. Conclusions.....	343
6. Bibliographie	347
7. Ce qu'il faut retenir.....	362

7.1. Problématique du chapitre	362
7.2. Résultats marquants	362
7.3. Conséquences	363
Du terrain au laboratoire : les conséquences à long terme des phénomènes	
de passivation	364
Chapitre VI. Early stages of bacterial community adaptation to silicate ageing	367
1. Abstract	369
2. Introduction.....	370
3. Material and methods.....	372
3.1. Overview.....	372
3.2. Fluid collection at the Strengbach catchment.....	373
3.3. Mineral Preparation and passivation	373
3.4. Mounting flow through setup in sterile conditions.....	374
3.5. Experimental setup	374
3.6. Monitoring of physico-chemical parameters	375
3.7. DNA extraction.....	377
3.8. Illumina's MiSeq two-step sequencing	378
3.9. Processing of Illumina's MiSeq data.....	379
3.10. Microbial diversity and structure analysis.....	379
3.11. Enumeration of total bacterial numbers.....	380
3.12. Characterization of fluid-bacterial interface by combined SEM, and FIB/TEM approaches	381
3.13. Thermodynamic Modeling	381
4. Results.....	382
5. Discussion.....	389
6. Conclusion: long-term implications for elemental cycling.....	392
7. Bibliography	393
8. Ce qu'il faut retenir.....	397
8.1. Problématiques du chapitre.....	397
8.2. Résultats marquants	397
8.3. Conséquences	398

Conclusion générale et perspectives	399
1. Dissolution des minéraux silicatés du laboratoire au terrain : qu'a-t-on appris de nouveau ?.....	401
1.1. Rappel des enjeux, de la problématique et des objectifs	401
1.2. Les lois cinétiques actuelles ne rendent pas compte des aspects dynamique et hétérogène de la réactivité minérale.....	403
1.3. La réactivité minérale est un processus intégré et multi-échelles.....	404
1.4. L'altération des minéraux en milieu naturel peut à présent être quantifiée.....	407
1.5. Les phénomènes de passivation peuvent être contournés par l'action biotique	409
2. La dissolution des minéraux silicatés du laboratoire au terrain : Questionnement transversal.....	412
2.1. Les limites de l'approche : entre quantitatif et représentatif	412
2.2. Un mécanisme ou des mécanismes de dissolution ?	414
a) Le problème du saut d'échelles	415
b) Quel mécanisme pertinent et sous quelles conditions ?	417
2.3. Approche combinée minéralogie-microbiologie pour aborder la minéralosphère	419
3. Perspectives	421
3.1. Vérification de l'extrapolation sur les temps longs	421
3.2. Mécanisme de dépassivation biotique	424
3.3. Traceurs isotopiques pour suivre les processus d'altération.....	425
4. Bibliographie	428
Annexes	439
Annexe 1 : Résultats du chapitre III : Table A.1	441
Annexe 2 : Des réactifs hétérogènes	447
Annexe 3 : Impact de la rugosité sur les profils nanoSIMS	449
Annexe 4 : Estimation complémentaire de la réactivité in situ : l'approche par pesée	452
1. Méthodes	452
2. Résultats	453
Annexe 5 : Analyses pédologiques du profil HP3	455
1. Prise en charge et préparation des échantillons < 2 mm	455
2. Granulométrie 8 fractions sans décarbonatation (SOL-0303)	455
3. Matières volatiles à 550°C, unité g/100g (SOL-0401)	456
4. pH eau (SOL-0501).....	456
5. Phosphore Duchaufour (SOL-0603)	456
6. CEC au chlorure de cobaltihexammine (SOL-0709).....	457
7. Mesure des éléments (SOL-0703 et SOL-0707).....	457
8. Mesure des protons (H ⁺) au chlorure de cobaltihexammine (SOL-0717)	457
9. Mesures d'Al, Si et Fe libre (méthode Tamm 0901- SOL-0905)	458
10. Mesures d'Al, Si et Fe par méthode Mehra-Jackson (SOL-0910 et SOL 09-06)....	458
11. Résultats de l'analyse pédologique	459
Annexe 6 : Etats de surface long-termes : mobilier archéologique	461
1. Problématique	461
2. Matériel	461
3. Estimation de la nature et de la proportion des minéraux à la surface de la meule .	462
Résumé	465

Introduction Générale

Introduction Générale

L'altération biogéochimique des roches silicatées constitue une étape fondamentale de nombreux processus géochimiques, tels que le cycle géologique du carbone (Beaulieu *et al.*, 2012) ou encore l'approvisionnement de la zone critique en nutriments inorganiques (Olsson *et al.*, 1996; White *et al.*, 2012). D'importants moyens ont été déployés pour l'étude de ces thématiques au cours des dernières décennies, principalement motivés par le contexte actuel de changement climatique, doublé d'enjeux sociétaux majeurs tels que la gestion pérenne des sols (Banwart, 2011) ou la conservation du patrimoine (Doehne et Price, 2010). La compréhension de l'altération des matériaux silicatés fait également l'objet d'un intérêt industriel croissant dans le cadre d'applications telles que le stockage géologique du CO₂ (Daval *et al.*, 2011), la durabilité des matériaux de construction (Nicoleau et Nonat, 2016) ou encore la séquestration des déchets nucléaires dans des matrices silicatées (Cailleteau *et al.*, 2008; Verney-Carron *et al.*, 2008; Gin *et al.*, 2015).

En dépit de leur importance, les mécanismes sous-jacents à l'altération des minéraux silicatés sont toujours très largement méconnus, comme l'attestent les six ordres de grandeur séparant les vitesses mesurées sur le terrain de celles prédites à partir d'expériences en laboratoire (White et Brantley, 2003). Ce constat nous invite à réviser en profondeur certains principes de base de l'approche actuelle, fondée sur l'implémentation de lois cinétiques dérivées de la dissolution abiotique de poudres minérales, dans des codes de transport réactif.

Quels sont les facteurs à l'origine de l'écart de vitesse de dissolution des minéraux silicatés entre le laboratoire et le terrain ? Comment peut-on réduire cet écart ?

Pour répondre à cette question, nous avons structuré notre approche en séparant schématiquement les facteurs explicatifs de la dichotomie terrain-laboratoire en deux catégories : les facteurs *intrinsèques* au minéral, qui relèvent des propriétés du minéral telles que sa nature cristallographique (Wild *et al.*, 2016) ou sa surface réactive (Navarre-Sitchler et Brantley, 2007) et ceux d'origine *extrinsèque*, regroupant les propriétés liées à l'environnement réactif de la phase solide, telles que les qualités physico-chimiques du fluide réactif (T, pH, état de saturation) (Aagaard et Helgeson, 1982), la présence de micro-

organismes (Montross *et al.*, 2013) ou d'autres paramètres contextuels tels que l'hydrologie (White, 2002), contrôlant en particulier la qualité et la durée du contact fluide-minéral.

Cette étude commence par un tour d'horizon de l'altération chimique des minéraux silicatés, proposé au **chapitre I**. Nous commencerons par présenter les différents enjeux de l'altération chimique des roches au sein de la zone critique. Nous rappellerons ensuite comment les flux d'altération sont déterminés dans la pratique à l'échelle du bassin versant et nous tâcherons de déterminer si les estimations dérivées des mesures actuelles sont satisfaisantes. Nous proposerons quelques rappels sur la théorie de l'altération des silicates en présentant ses réussites, mais également ses limites. Nous nous attacherons ensuite à décrire le cas particulier de l'altération biotique et les interactions mutuelles entre le minéral et le vivant, exprimées en particulier par les micro-organismes, qui se développent au sein de la minéralosphère.

Les verrous scientifiques abordés au cours de ce travail ainsi que la stratégie employée pour les lever sont présentés au **chapitre II**. Nous verrons que cette thèse s'articule autour de deux axes principaux, l'un considérant les facteurs d'origine extrinsèque (chapitre III et chapitre IV) et l'autre les facteurs d'origine intrinsèques (chapitre IV), qui seront confrontés au travers d'une étude de cas au chapitre V.

L'écart entre les vitesses de dissolution expérimentales et théoriques sera mis en évidence au **chapitre III** par l'analyse de la cinétique de dissolution de la labradorite, un feldspath plagioclase représentatif de la croûte continentale, en conditions contrôlées au laboratoire. Nous déterminerons les **causes intrinsèques au minéral** à l'origine de cet écart de vitesses macroscopiques et les facteurs de premier ordre contrôlant leur évolution.

Nous nous attacherons à identifier au **chapitre IV** les **causes mécanistiques** -structurales ou texturales- des écarts de vitesse de dissolution de la labradorite constatés au chapitre précédent. Nous verrons ce qu'une analyse fine de l'évolution des propriétés de l'interface réactive des échelles méso- à sub-nanométriques peut apporter en termes de compréhension

du processus global de dissolution à l'échelle macroscopique.

Après avoir déterminé les causes intrinsèques à l'écart laboratoire-terrain, nous tâcherons d'en identifier les **causes d'origine extrinsèque** au **chapitre V**. Nous démontrerons la possibilité de quantifier les différentes contributions, notamment biotiques, au flux d'altération *in situ* total, grâce à une expérience de terrain dédiée. Une attention particulière sera portée à l'influence réciproque du substrat minéral sur la structuration des communautés microbiennes dans la zone critique.

Le **chapitre VI** aura pour but de décrypter les couplages existant entre facteurs intrinsèques et extrinsèques à travers une expérience de laboratoire. Celle-ci vise à confronter le phénomène de passivation des surfaces minérale à l'action altérante des micro-organismes dans des conditions représentatives de l'altération de surface. La génération de minéraux présentant des états de surface contrôlés et l'emploi d'une solution de sol incluant ses assemblages microbiens indigènes nous permettra de déterminer si la baisse de réactivité intrinsèque aux minéraux est inéluctable ou si elle peut être contrée par l'action du vivant.

Nous clôturerons cette étude par un récapitulatif de sa contribution au regard de la littérature existante (qu'a-t-on appris de nouveau ?) et discuterons les limites expérimentales et conceptuelles de l'approche adoptée (dans quelle mesure ?). Nous terminerons par la présentation de quelques pistes de recherche envisagées dans la perspective des nouvelles voies ouvertes par ce travail de thèse.

Bibliographie

- Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among minerals and aqueous solutions. 1. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282(3): 237-285.
- Banwart, S., 2011. Save our soils. *Nature*, 474(7350): 151-152.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Donnadieu, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349.
- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7(12): 978-983.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- Doehne, E., Price, A.C., 2010. *Stone Conservation: An Overview of Current Research. Research in Conservation*. Getty Publications, 164 pp.
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 6: 6360.
- Montross, S.N., Skidmore, M., Tranter, M., Kivimaki, A.L., Parkes, R.J., 2013. A microbial driver of chemical weathering in glaciated systems. *Geology*, 41(2): 215-218.
- Navarre-Sitchler, A., Brantley, S., 2007. Basalt weathering across scales. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(1-2): 321-334.
- Nicoleau, L., Nonat, A., 2016. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research*, 86: 1-11.
- Olsson, B.A., Bengtsson, J., Lundkvist, H., 1996. Effects of different forest harvest intensities on the pools of exchangeable cations in coniferous forest soils. *Forest Ecology and Management*, 84(1-3): 135-147.
- Verney-Carron, A., Gin, S., Libourel, G., 2008. A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(22): 5372-5385.
- White, A.F., 2002. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites. *Chemical Geology*, 190(1-4): 69-89.

- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Bullen, T.D., Fitzpatrick, J., 2012. The impact of biotic/abiotic interfaces in mineral nutrient cycling: A study of soils of the Santa Cruz chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 62-85.
- Wild, B., Daval, D., Guyot, F., Knauss, K.G., Pollet-Villard, M., Imfeld, G., 2016. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442: 148-159.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Sommaire

Introduction et contexte	11
1. Enjeux de l'altération des minéraux silicatés	12
1.1. La zone critique, théâtre de l'altération des roches	12
1.2. Le cycle des éléments	12
a) Le cycle du carbone.....	13
b) Le cycle des nutriments inorganiques	18
c) Le cycle biotique des nutriments inorganiques	21
1.3. La pédogénèse	23
1.4. Conclusion : quel matériau et quel(s) processus étudier ?.....	25

2. Méthodes d'estimation des flux d'altération	27
2.1. Estimation in situ directe par bilan de masse.....	27
2.2. Estimation in situ indirecte par datation	29
2.3. Estimations ex situ indirectes par modélisation.....	30
3. Le fossé laboratoire-terrain, « The field-laboratory discrepancy »	31
4. L'altération chimique des silicates : un dialogue entre thermodynamique et cinétique.	35
4.1. Généralités	35
4.2. Définition de $h(\Delta rG)$	37
4.3. De la théorie à la réalité : l'exemple des feldspaths	39
4.4. De l'altération géochimique à l'altération biogéochimique	46
5. Altération biotique et minéralosphère.....	47
5.1. Vue d'ensemble	48
5.2. Acteurs de l'altération biotique	52
a) Bactéries :	54
b) Champignons.....	58
c) Bioaltération des minéraux : une action globale	62
5.3. Mécanismes de l'altération biotique.....	65
5.4. L'altération biotique du laboratoire au terrain : entre approche « bottom-up » et « top-down ».....	68
5.5. Conclusion.	71
6. Bibliographie	72

Introduction et contexte

S'il fallait dater la genèse de la thématique de l'altération chimique des roches, ce serait certainement vers le milieu du XIX^{ème} siècle, lorsque l'ingénieur français Joseph Ebelmen publiait dans les Annales des Mines une série d'articles visionnaires postulant la réaction chimique des minéraux naturels avec le CO₂ atmosphérique (Ebelmen, 1845; Ebelmen, 1847; Gaillardet et Galy, 2008; Berner, 2013). L'ensemble de l'étude décrit avec une clarté remarquable le cycle géologique du carbone selon le formalisme de la nomenclature chimique introduit quelques années auparavant par Berzelius (Berzelius, 1835), à l'origine du système toujours utilisé actuellement.

Plus de 170 ans après la publication de ces travaux pionniers, où en sommes-nous dans notre compréhension des mécanismes de l'altération des roches silicatées et de leur quantification à travers les échelles de temps et d'espace ? Quels enjeux actuels font de la question de l'altération des roches et des matériaux silicatés de façon générale une problématique plus actuelle que jamais ?

Après un bref rappel des principaux sujets de recherche impliquant l'altération biogéochimique des matériaux silicatés, nous rappellerons les méthodes actuelles de mesure des flux d'altération sur le terrain et en évaluerons la pertinence. Les principes et les limites de la théorie thermocinétique de l'altération des minéraux seront ensuite présentés. Enfin, la dernière section sera dédiée au cas particulier de l'altération biotique et aux interactions mutuelles émergeant entre le minéral et les organismes qui se développent au sein de la minéralosphère. Une emphase particulière sera apportée à l'existence d'une rétroaction de la nature cristallochimique du minéral sur la structuration des communautés microbiennes au sein de la zone critique.

1. Enjeux de l'altération des minéraux silicatés

1.1. La zone critique, théâtre de l'altération des roches

La zone critique constitue l'enveloppe externe de la croûte continentale, qui s'étend du haut de la canopée jusqu'à la limite inférieure des aquifères de surface (NRC, 2001; Villarreal-Ruiz *et al.*, 2004; Banwart, 2013). Cette zone particulière, où « le minéral rencontre le vivant » (Brantley, 2010) constitue le support de la plupart des écosystèmes de surface. La zone critique est le siège d'un couplage intime entre une multitude de processus chimiques, biologiques, physiques et géologiques (Brantley *et al.*, 2007), dont la compréhension est *critique* pour parvenir à une gestion durable et raisonnée des ressources naturelles qui doivent faire face à une pression anthropique toujours plus forte. Sa préservation est donc *critique* pour le maintien des formes de vies telles que nous les connaissons aujourd'hui et constitue *a fortiori* un élément clé pour la pérennité des sociétés actuelles (Brantley *et al.*, 2007). L'étude de la zone critique revêt donc une importance écologique et sociétale de premier ordre.

Les travaux présentés dans cette thèse gravitent autour de ce compartiment particulier du système Terre qui constitue le théâtre de l'altération chimique des roches selon des processus de surface. Ces processus sont à l'origine de la transformation progressive du socle rocheux, ou « roche mère », en saprolite puis en sol, l'ensemble de ces deux entités formant ce que l'on appelle le « régolithe ». Comme nous allons le voir, cette transformation se retrouve au centre de nombreuses problématiques telles que le cycle géologique du carbone ou l'approvisionnement de la zone critique en nutriments inorganiques.

1.2. Le cycle des éléments

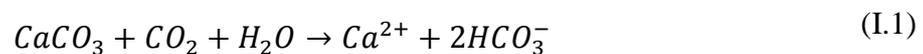
La zone critique occupe une position particulière à l'interface entre la lithosphère, l'atmosphère, la biosphère et l'hydrosphère, par laquelle transitent les flux de masse et d'énergie qui régulent les cycles géochimiques à l'échelle globale (Lotka, 1922; Jenny, 1941; Rasmussen *et al.*, 2011). Nous allons voir comment l'altération chimique des roches intervient dans de nombreux cycles élémentaires et dans quelle mesure elle constitue de ce fait l'un des piliers de plusieurs problématiques environnementales et sociétales actuelles.

1.2.1 *Le cycle du carbone*

Le carbone fait l'objet de perpétuels échanges entre les différents réservoirs du système Terre. Ceux-ci sont constitués des enveloppes fluides de la Terre, telles que l'atmosphère ou l'océan, par la biosphère et par le compartiment « géologique », constitué de la croûte et du manteau. L'ensemble des flux entre ces différents compartiments forment ce que l'on appelle le cycle du carbone.

Les flux impliquant le compartiment atmosphérique peuvent être schématiquement séparés en deux catégories. On retrouve d'une part les flux qui régissent les échanges avec l'océan ou la biosphère selon des processus que nous qualifierons de « haute fréquence » à l'échelle des temps géologiques, tels que la photosynthèse (an-)oxygénique, les phénomènes de respiration ou la mise à l'équilibre de l'océan avec l'atmosphère selon un processus d'acidification. Ces derniers présentent un temps caractéristique de l'ordre de quelques jours à quelques milliers d'années (Kheshgi, 2004; Le Quere *et al.*, 2015). Ces processus de « haute fréquence » se développent en parallèle de ceux dits de « basse fréquence », tels que l'import de carbone vers le manteau par enfouissement de matière organique fossile, ou les flux réciproques comme l'export de carbone des compartiments géologiques vers l'atmosphère par dégazage du dioxyde de carbone ou du méthane. Ces phénomènes sont essentiellement régulés par la tectonique des plaques *via* les processus d'orogénèse et de subduction sur des échelles de temps supérieures au million d'années.

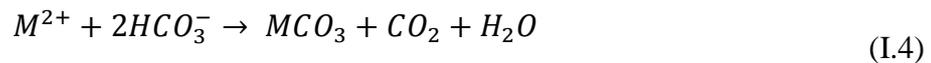
L'altération chimique des roches par des eaux acidifiées par la dissolution du CO₂ atmosphérique constitue l'un des processus clés du cycle naturel du carbone (J., 1845; J.J., 1847; Berner *et al.*, 1983; Berner, 1991). La dissolution des minéraux qui constituent ces roches peut s'écrire schématiquement



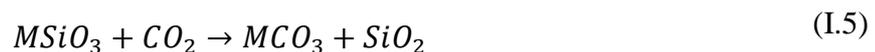
qui représente l'équation bilan de la dissolution de la calcite, le minéral principal des roches carbonatées et



qui représentent les « réactions d'Urey » (Urey *et al.*, 1952) de dissolution de la wollastonite et de l'enstatite respectivement, symbolisant de façon didactique la réaction de dissolution des silicates avec le CO_2 atmosphérique dissous. Les espèces dissoutes produites par ces réactions de dissolution, tels que les ions hydrogénocarbonate ou les cations solubles, transitent par les cours d'eau jusqu'à l'océan où elles précipitent sous forme de carbonates, entrant notamment dans la composition de squelettes biominéralisés d'espèces planctoniques telles que des coccolithophoridés ou des foraminifères, des éponges ou encore des coraux (Guyot *et al.*, 2011), selon la réaction



M^{2+} représentant un cation divalent (calcium, magnésium). Si l'on considère le bilan de la dissolution des minéraux carbonatés (équation I.1), on remarque que pour chaque mole de CO_2 consommée, une mole de CO_2 est produite au cours de l'étape de précipitation associée (équation I.3). Le processus global n'a donc en bilan aucun effet à long terme vis-à-vis du CO_2 atmosphérique. Dans le cas de la dissolution des minéraux silicatés en revanche, on remarque que l'ensemble du carbone présent parmi les produits de l'équation I.1, sous forme d'ions hydrogénocarbonates, provient de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique en solution. En considérant l'équation I.3, on a donc au bilan pour chaque mole de minéral silicaté dissout, une mole de carbone atmosphérique stockée sous forme de minéral carbonaté MCO_3 dans le compartiment géologique. Ce carbone ne reviendra vers l'atmosphère essentiellement qu'à l'issue d'épisodes métamorphiques ou volcaniques ou en cas de rencontre avec des milieux acides à l'échelle des temps géologiques. On peut donc considérer que la formation des roches sédimentaires carbonatées, par la recombinaison des éléments issus de la dissolution des minéraux silicatés, constitue une forme de stockage géologique du CO_2 atmosphérique, qui peut être résumée selon le bilan suivant :



Les activités anthropiques sont à l'origine de nouveaux flux qui se superposent au cycle naturel du carbone. Ces flux comportent notamment (i) l'export de carbone issu du compartiment géologique (kérogène) vers l'atmosphère par combustion de ressources carbonées fossiles à des fins industrielles ou pour le transport et (ii) l'export de carbone de la biosphère vers l'atmosphère induits par l'anthropisation des territoires (déforestation, etc.).

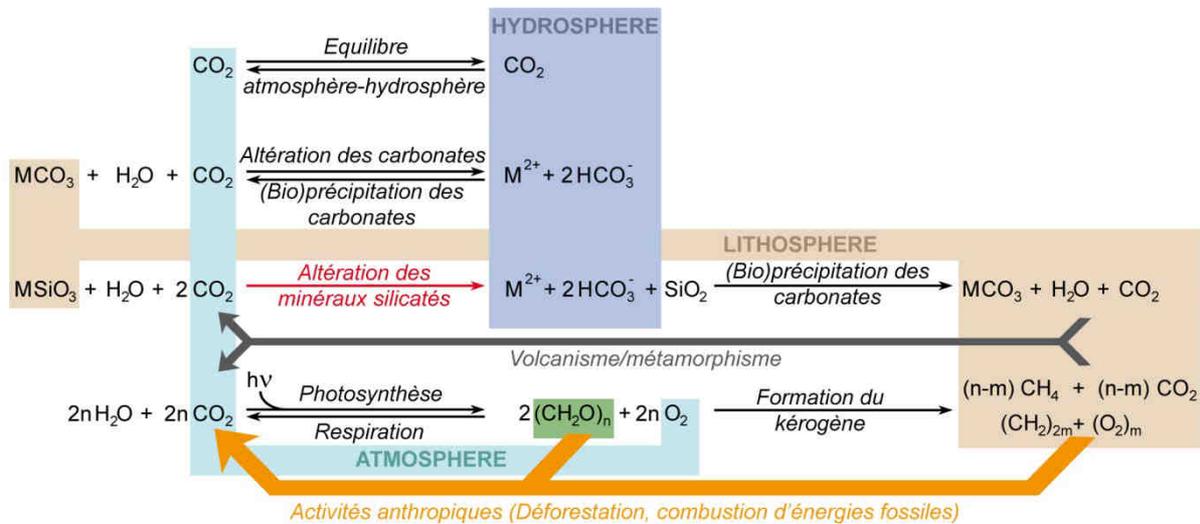


Figure I.1 : Représentation simplifiée du cycle du carbone. Les flux liés à l'altération des silicates, qui font l'objet de cette thèse sont représentés en rouge. Les flux liés directement à l'activité anthropique sont représentés en orange.

On estime à l'heure actuelle que $9,0 \pm 0,5$ PgC sont exportés chaque année du compartiment géologique vers l'atmosphère par des processus anthropiques tels que la combustion d'énergies fossiles (Le Quere *et al.*, 2015), contre $8,3 \cdot 10^{-2}$ PgC.an⁻¹ seulement selon des processus naturels tels que le volcanisme ou le métamorphisme (Gaillardet et Galy, 2008). Une partie de ce carbone atmosphérique est absorbée à court terme par la biosphère sous forme de biomasse ($9,0 \pm 0,5$ PgC.an⁻¹, (Le Quere *et al.*, 2015)) et par les océans selon un processus d'acidification ($3,0 \pm 0,8$ PgC.an⁻¹, (Le Quere *et al.*, 2015), soit une baisse de pH de l'ordre de $0,0019 \pm 0,0002$ unités pH par an (Dore *et al.*, 2009)). Il subsiste néanmoins une partie excédentaire de ce carbone qui s'accumule de façon irréversible dans l'atmosphère sous forme de CO₂ à un taux de $4,4 \pm 0,5$ PgC.an⁻¹, dans l'attente de sa réinsertion dans le cycle global selon les processus beaucoup plus lents d'altération des minéraux silicatés et de

formation de roche sédimentaires carbonatées (Archer *et al.*, 2009). Cette empreinte anthropique est loin d'être anecdotique. La teneur atmosphérique en CO_2 est en effet passée d'environ 277 parties par millions (ppm) aux débuts de l'ère industrielle vers 1750 (Joos et Spahni, 2008) à une valeur moyenne mensuelle à l'échelle globale qui a franchi pour la première fois la barre historique des 400 ppm entre mars et mai 2015 (Dlugokencky et Tans, 2015; Le Quere *et al.*, 2015).

Les conséquences environnementales et sociétales de tels changements sont nombreuses. Outre l'acidification des océans mentionnée plus haut qui menace la faune et la flore marine, l'augmentation de la teneur atmosphérique en CO_2 produit une augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre selon le phénomène d'effet de serre. En effet, les gaz à effet de serre tels que le CO_2 ont la propriété d'être opaques au rayonnement infrarouge émis par la surface de la Terre. Une partie croissante de ce rayonnement est donc absorbée puis réémise vers la surface terrestre à mesure que la teneur atmosphérique en CO_2 augmente. Cette séquestration de l'énergie normalement dissipée à travers l'atmosphère fait croître la température à la surface de la Terre. L'accord entre la valeur théorique attendue de $0,086 \pm 0,001^\circ C$ de réchauffement par décennie sur la base de l'augmentation des teneurs atmosphériques en CO_2 pour la période 1900-2012 et l'augmentation mesurée de $0,088 \pm 0,010^\circ C$ par décennie sur cette même période démontre l'impact de l'activité anthropique à l'échelle globale (Marotzke et Forster, 2015). La montée globale du niveau des eaux liée à la fonte progressive des calottes glaciaires (Archer *et al.*, 2009), l'amplification de l'effet de serre par la libération de méthane subséquente au recul du permafrost (Gavrilov *et al.*, 2003; Lawrence et Slater, 2005) ou les effets écologiques à longs termes liés à l'augmentation de la température des eaux profondes sont autant de conséquences à plus ou moins long terme de la perturbation du cycle du carbone par l'activité humaine. De façon générale, l'emprise actuelle des facteurs d'origine anthropique sur le système Terre est telle qu'elle a mené à la proposition de la définition d'une nouvelle ère géologique : l'Anthropocène (Lewis et Maslin, 2015).

Malgré l'ampleur des conséquences du réchauffement climatique, la connaissance de notre impact sur le cycle naturel du carbone et de sa réponse à long terme demeurent parcellaires. En effet, tandis que nos mesures actuelles semblent pointer vers une hausse inexorable des teneurs en CO_2 atmosphérique, les scénarios les plus optimistes ont proposé qu'une augmentation de la température terrestre serait capable d'entraîner une baisse de la teneur en CO_2 par augmentation de la cinétique de la réaction de dissolution des minéraux silicatés (équation IV.4) à l'échelle globale (Walker *et al.*, 1981). Cette hypothèse, bien que très largement contestée depuis (Raymo *et al.*, 1988), met en évidence l'urgence qu'il y a de mieux contraindre les flux de carbone à l'échelle globale et donc les cinétiques de dissolution des minéraux silicatés pour alimenter la connaissance scientifique de la dynamique des grands cycles biogéochimiques et la rendre accessible lors de la définition des politiques énergétiques publiques au regard des enjeux écologiques.

La compréhension des facteurs contrôlant les cinétiques de dissolution des minéraux silicatés dans la zone critique constitue une étape fondamentale de notre compréhension des mécanismes qui sous-tendent le cycle du carbone et *a fortiori* du changement climatique ainsi que de ses conséquences à plus ou moins long terme.

1.2.2 *Le cycle des nutriments inorganiques*

En plus du carbone et des principaux éléments composant la matière organique tels que l'azote ou le phosphore, les nutriments inorganiques dont le potassium, le magnésium ou encore le calcium constituent des macronutriments essentiels au développement des écosystèmes (McLaughlin et Wimmer, 1999; Lucas *et al.*, 2011). À l'échelle de la zone critique, ces éléments sont principalement stockés dans deux compartiments distincts : la biomasse (Johnson *et al.*, 2014) et les phases échangeuses de cations (Lucas *et al.*, 2011). Ces éléments sont en grande partie recyclés selon les processus de dégradation microbienne de la litière et de biomasse caduque en général (van der Heijden *et al.*, 2013). Pour les systèmes à l'état stationnaire, l'export de nutriments inorganiques lié notamment à l'interaction des phases échangeuses avec les solutions gravitaires est compensé par les apports atmosphériques et l'altération chimique des phases primaires (Bormann et Likens, 1967; Ranger et Turpault, 1999).

L'anthropisation progressive du système Terre est cependant à l'origine d'un appauvrissement des écosystèmes en nutriments inorganiques, tels que K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

D'une part, les rejets dans l'atmosphère de CO_2 mais surtout de SO_2 et de NO_x (Ulrich, 1983), liés à l'activité industrielle et aux transports, entraînent une baisse de pH significative des eaux météoriques et des aquifères par formation d'acides carbonique, nitrique et sulfurique. Ces « pluies acides » comme on les appelle sont à l'origine d'un déplacement des équilibres géochimiques au sein des profils de sol, induisant une intensification du lessivage du complexe argilo humique et une augmentation de l'export de cations solubles (van der Heijden *et al.*, 2013). Malgré une baisse globale des émissions en SO_2 dans les pays occidentaux (Boucher et Pham, 2002), liée notamment à la démocratisation des pots d'échappement catalytiques dans le domaine des transports et à l'instauration de diverses normes sur les rejets industriels, les rejets historiques, qui ont atteint leur apogée dans les années 1970 (Skjelkvale *et al.*, 2003), ont laissé derrière eux un appauvrissement durable en cations échangeables dans les zones les plus sensibles d'Europe (Kirchner et Lydersen, 1995; Watmough *et al.*, 2005) ou d'Amérique du Nord (Jeffries *et al.*, 2003).

D'autre part, l'utilisation de la biomasse, et en particulier l'exploitation forestière à des fins industrielles (bois de construction, pâte à papier, etc.) ou énergétiques (bois de chauffage) constitue un export local net de nutriments inorganiques ne pouvant être recyclés selon des processus naturels, menant à terme à une baisse de la fertilité des sols (Sverdrup et Rosen,

1998; Kreutzweiser *et al.*, 2008). La problématique des ressources en nutriments inorganiques des sols est un enjeu écologique émergent particulièrement préoccupant dans la perspective des projets d'exploitation de la biomasse à grande échelle comme source d'énergie alternative aux énergies fossiles (Ericsson *et al.*, 2004). En effet, la directive 2009/28/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 avril 2009 relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables requiert que chaque Etat membre couvre 20% de sa consommation énergétique d'ici 2020 par des sources renouvelables telles que la biomasse. La combustion de la biomasse émet sous forme de CO₂ atmosphérique l'équivalent de la masse de carbone qu'elle a prélevé dans l'atmosphère par photosynthèse au cours de sa croissance (d'une durée de l'ordre de 10¹ à 10² ans dans le cadre de l'exploitation forestière). Contrairement à la combustion des ressources carbonées issues du compartiment géologique (cf. paragraphe 1.2.1), l'exploitation raisonnée de la biomasse constitue donc un phénomène de haute fréquence n'affectant pas significativement le cycle du carbone sur les échelles de temps longs. Elle constitue en cela une énergie « propre » ou « durable » du point de vue des émissions en CO₂. En revanche, l'export net de nutriments inorganiques qu'elle engendre peut avoir des conséquences significatives sur les écosystèmes à long terme (Sverdrup et Rosen, 1998; Kreutzweiser *et al.*, 2008). Si l'on prend l'exemple de la sylviculture, diverses formes d'exploitation sont envisagées afin d'en réduire l'impact écologique en termes de nutriments inorganiques et de trouver le meilleur compromis entre effets « bénéfiques » pour le cycle du carbone et effets délétères pour le cycle des nutriments inorganiques. Parmi les différentes alternatives proposées à l'exploitation de l'arbre complet, on retrouve l'utilisation du tronc seul ou du tronc et des branches, laissant le reste du végétal sur la parcelle pour remise en circulation des éléments inorganiques par la dégradation microbienne (Johnson *et al.*, 2014). Cependant, la faible contrainte apportée sur le taux de réapprovisionnement de la zone critique par le biais de l'altération primaire, du fait de notre méconnaissance des cinétiques de dissolution des minéraux primaires sur le terrain, empêche pour le moment de déterminer la politique d'exploitation la plus à même de concilier maximisation des effets « bénéfiques » pour le cycle du carbone et gestion durable des ressources en éléments inorganiques (Klaminder *et al.*, 2011).

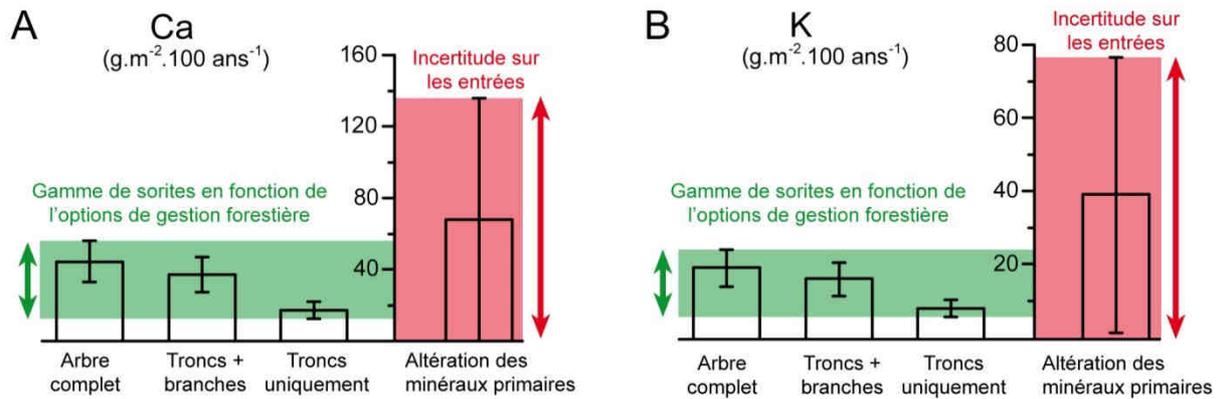


Figure I.2 : Pertes en Ca (A) et K (B) liées à différents types d'exploitation de l'épicéa pour une parcelle expérimentale de Svartberget (Suède), et apports en Ca (A) et K (B) dérivés de l'altération ces minéraux primaires pour cette même parcelle d'après Klaminder *et al.*, 2011. Cette figure montre que la faible contrainte actuelle sur les flux élémentaires entrant dans le système forestier (rouge) ne permet pas de définir un mode de gestion optimal (vert), offrant le meilleur compromis entre productivité et régénération du réservoir de nutriments inorganiques.

Au final, l'acidification des sols combinée à la déforestation ou l'exploitation forestière menacent les réservoirs séculaires en nutriments inorganiques, tels que K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (van Scholl *et al.*, 2008), tant et si bien qu'en extrapolant les conditions environnementales actuelles, des éléments tels que le magnésium ou le potassium pourraient à terme substituer l'azote en tant qu'éléments limitants émergents (Landmann *et al.*, 1997; Uebel et Heinsdorf, 1997). En complément des apports atmosphériques, **la recharge des réservoirs de la zone critique en nutriments inorganiques est contrôlée par les flux d'altération chimique des minéraux primaires qui demeurent à l'heure actuelle largement méconnus. La gestion durable des ressources forestières et l'instauration de politiques de pérennisation des écosystèmes naturels nécessitent donc une meilleure compréhension de la cinétique de dissolution des roches en milieu naturel.**

1.2.3 *Le cycle biotique des nutriments inorganiques*

L'approche abiotique « classique » du cycle des nutriments inorganiques au sein de la zone critique telle que présentée ci-dessus (e.g. Klaminder *et al.*, 2011), considère implicitement la biosphère comme tributaire de la thermocinétique abiotique des processus dictée par les propriétés physicochimiques du milieu ambiant, dit « bulk ». Un corpus croissant d'articles tend en revanche à souligner la part active du vivant, et en particulier des micro-organismes, dans le contrôle des flux de nutriments inorganiques au sein de la zone critique. Il a notamment été démontré récemment que des micro-organismes fongiques (Gadd, 2007; Courty *et al.*, 2010 2016) ou bactériens (Uroz *et al.*, 2009; Jones et Bennett, 2014; Uroz *et al.*, 2015) étaient partie-prenante des phénomènes d'altération des minéraux.

La reconnaissance de l'importance des phénomènes biotiques au processus d'altération n'en est encore qu'à ses débuts dans la communauté des géochimistes, pour des raisons essentiellement historiques. Ils influent cependant de façon significative, peut-être même de façon prédominante dans certains contextes (Brantley *et al.*, 2011), sur le cycle géochimique des éléments inorganiques au sein de la zone critique. Les micro-organismes sont notamment connus pour leur aptitude à imposer des conditions physico-chimiques locales distinctes du milieu ambiant, telles que des pH locaux par la formation de biofilms (Barker *et al.*, 1998), ou pour leur faculté à contrôler les interfaces réactives fluide-minéral selon des processus de « découplage hydraulique » (Flemming et Wingender, 2010).

Les écosystèmes forestiers sont également connus pour leur aptitude à faire circuler les nutriments inorganiques selon un réseau propre le long du continuum minéral-bactéries-champignon-plantes sans nécessairement transiter par les compartiments considérés par les méthodes traditionnelles telles que les solutions de sol. Ce continuum gravite autour de la relation mycorhizienne, éventuellement symbiotique, établie entre la plupart des plantes terrestres et un partenaire fongique mycorhizien (Smith et Read, 1997). C'est le cas des arbres des écosystèmes forestiers tempérés ou boréaux, dont les racines sont entourées d'une enveloppe formées par des champignons ectomycorhiziens (Frey-Klett *et al.*, 2007). Ces derniers explorent le sol alentour pour en extraire les nutriments et l'eau qu'ils transfèrent généralement à l'arbre par l'intermédiaire du « réseau de Hartig », constitué d'hyphes insérés entre les cellules épidermiques et corticales de la plante. En retour, la plante sécrète des molécules organiques issues de sa production primaire qui servent de source de carbone aux champignons (hétérotrophes). Ces exsudats permettent également à la plante de modeler des

communautés microbiennes qui lui sont bénéfiques selon un processus de sélection (Bais *et al.*; Cook *et al.*, 1995; Dakora et Phillips, 2002; Calvaruso *et al.*, 2007). À cette structure de base viennent s'ajouter une multitude de bactéries auxiliaires (*mycorrhiza helper bacteria*, MHB) qui participent au processus de mobilisation des nutriments inorganiques et remplissent d'autres fonctions bénéfiques pour le champignon, telles que la fixation de l'azote par les espèces diazotrophes, ou pour la plante, par la production notamment de facteurs de croissance (Frey-Klett *et al.*, 2007).

À la base du continuum minéral-bactéries-champignon-plantes, la mobilisation des nutriments inorganiques à partir des minéraux primaires peut être soit directement effectuée par le partenaire fongique de la relation mycorhizienne (van Breemen *et al.*, 2000a; Landeweert *et al.*, 2001; Wallander, 2006) soit par des souches bactériennes auxiliaires montrant des propriétés bioaltérantes particulièrement efficaces telles que certains membres du genre *Collimonas* (Uroz *et al.*, 2009; Leveau *et al.*, 2010; Uroz *et al.*, 2014). Ces nutriments transitent ensuite vers la plante par l'intermédiaire du partenaire fongique. Ce phénomène se traduit par un effet promoteur de la croissance végétale qui a pu être observé lors de la colonisation du système racinaire de pousses par certaines souches microbiennes telles que *Burkholderia glathei* (Calvaruso *et al.*, 2006) ou *Collimonas sp.*, inoculées en complément d'un acteur fongique, tel que *Scleroderma cintrum* (Koele *et al.*, 2009).

Le vivant, et en particulier les micro-organismes, participe de façon active à l'apport d'éléments inorganiques aux écosystèmes de la zone critique. La position stratégique des acteurs bactériens et fongiques à l'interface directe du minéral primaire au sein de la minéralosphère leur confère un rôle de premier ordre dans la mobilisation de nutriments inorganiques pour l'ensemble du réseau trophique qui charpente la zone critique. **L'étude des interactions minéral-micro-organismes semble donc indispensable à la compréhension des mécanismes qui sous-tendent le cycle des nutriments inorganiques au sein de la zone critique.**

1.3. La pédogénèse

Les projections actuelles pour 2030 font état d'une hausse de 50% des besoins en nourriture et probablement du double à l'horizon 2050, pour une population mondiale qui avoisinera les 9 milliards d'individus (Godfray *et al.*, 2010; Reid *et al.*, 2010). Ce constat suggère un fort accroissement de la demande en terres cultivables et de la pression anthropique sur les systèmes arables à l'échelle mondiale (Banwart, 2011).

Cependant, en plus de l'appauvrissement des sols par lessivage (section 1.2.2), les phénomènes d'érosion font peser une lourde menace sur la ressource en sol (Boardman et Poesen, 2006). En effet, le régolithe, composé du saprolite et du sol se développe à partir de l'altération chimique de la roche mère et de la transformation progressive des minéraux primaires en phases secondaires. Tandis que ces processus, regroupés sous le nom de pédogénèse, tendent à épaissir le régolithe et *a fortiori* la couche de sol, les phénomènes de dénudation, qui résultent de la somme de l'érosion (définie par le taux de dénudation *physique*) et de l'altération (définie comme le taux de dénudation *chimique*) des sols tendent à l'amincir. Dans le milieu naturel, ces deux phénomènes se compensent globalement sur les échelles de temps géologique, produisant pour les systèmes à l'état stationnaire des sols d'une épaisseur relativement constante. La pression exercée de façon directe ou indirecte par les activités anthropiques tendent cependant à déséquilibrer le système pédologique, tant et si bien que la perte de sol excède dans certains endroits du globe les 50 tonnes par hectare par an, contre 0,5 à 1 tonne par hectare par an pour un système à l'état stationnaire (Montgomery, 2007). Cette perte s'effectue à un taux environ deux ordres de grandeur plus élevé que celui de formation du sol, ce qui revient au bilan à un amincissement net du sol de près d'un demi centimètre par an dans les endroits les plus affectés (Banwart, 2011).

Les causes de l'amenuisement de la ressource en sol sont nombreuses et souvent corrélées (Boardman et Poesen, 2006). On distingue cependant clairement certains effets directs de l'activité humaine, tels que les changements d'occupation des sols liés à l'anthropisation des territoires (Nearing *et al.*, 2005), l'intensification de l'agriculture conventionnelle (Montgomery, 2007) ou la déforestation (Shakesby et Doerr, 2006) notamment, qui, en modifiant ou supprimant le couvert végétal, augmentent la charge sédimentaire exportable des parcelles concernées (Verheijen *et al.*, 2009). Ainsi, tandis que des parcelles occupées par un peuplement naturel présentent des taux d'export de sol caractéristiques de l'ordre de 1 tonne.ha⁻¹.an⁻¹ en Europe (Cerdan *et al.*, 2006), des parcelles de vignes, de sols à nu ou

d'exploitations conventionnelles de maïs présentent sous des conditions comparables des taux moyens de 20, 23 et 14 $\text{tonne}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ respectivement. Ces chiffres sont de surcroît plus d'un ordre de grandeur supérieurs à la limite supérieure des taux d'érosions pédologiques « acceptables », c'est-à-dire sans perte de fonctions écosystémiques, évaluée à environ $1,4 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ (Verheijen *et al.*, 2009). Certains effets indirects de l'activité humaine sont également à prendre en considération dans les phénomènes d'érosion. Ainsi, l'augmentation de la fréquence et intensification des évènements climatiques liés au réchauffement de la planète (Pruski et Nearing, 2002; Nearing *et al.*, 2005) ou encore les phénomènes de désertification (Riksen *et al.*, 2003) ont tendance à augmenter l'érosion éolienne ou liée au ruissellement des eaux de surfaces. Les conséquences économiques de l'érosion des sols sont estimées à un coût annuel de 205 millions de livres sterling pour l'Angleterre et le pays de Galles réunis (Verheijen *et al.*, 2009) et d'environ 44 milliards de dollars pour les Etats-Unis d'Amérique, soit de l'ordre de 100 \$ par an et par hectare exploité (Pimentel *et al.*, 1995).

Des mesures ont été prises en occident pour protéger la ressource en sol (e.g. directive européenne 2004/35/CE; *Food Security Act* de 1985 aux Etats-Unis). Ces mesures ne considèrent cependant pas de façon quantitative la problématique de l'érosion des sols (Verheijen *et al.*, 2009), ou sont montrées du doigt comme répondant plus à des critères de productivisme qu'à des notions de conservation du patrimoine pédologique (Schertz, 1983), du fait notamment du manque de données scientifiques en matière de vitesses de formation des sols (Pierce et DFrye, 1998; Montgomery, 2007). La quantification des mécanismes de la création des sols selon des processus d'altération chimique de la roche mère constitue donc l'un des verrous actuels d'une gestion pérenne de la ressource en sol. **La quantification des cinétiques d'altération des minéraux primaires au sein de la zone critique est en ce sens un prérequis indispensable pour fournir les bases scientifiques d'un compromis durable entre impératifs de production alimentaire à plus ou moins long terme et gestion raisonnée de la ressource pédologique.**

1.4. Conclusion : quel matériau et quel(s) processus étudier ?

Nous avons vu que les cinétiques d'altération des minéraux primaires au sein de la zone critique, et particulièrement des minéraux silicatés, constituaient le dénominateur commun d'une multitude de problématiques environnementales et sociétales. Nous retiendrons notamment qu'une meilleure connaissance des cinétiques de dissolution des minéraux est indispensable si l'on souhaite (i) contraindre la part géologique du cycle du carbone dans les teneurs atmosphériques en CO₂ à long terme (ii) comprendre l'évolution à long terme de l'approvisionnement de la zone critique en nutriments inorganiques et (iii) connaître la vitesse de formation des sols pour parvenir à une meilleure gestion de cette ressource limitée.

Un minéral adapté à l'étude de ces thématiques doit répondre aux critères suivants : (i) faire partie de la série des minéraux silicatés (cf. paragraphe 1.2.1), (ii) contenir des éléments nutritifs d'intérêt pour les écosystèmes de surface (cf. paragraphe 1.2.2), (iii) être représentatif de la croûte continentale.

Les feldspaths constituent les minéraux les plus abondants de la croûte continentale, occupant entre 40 % et 62 % de son volume total (Anderson, 1989). Leur composition s'organise autour des trois pôles constitués par l'orthoclase (Or) de composition $KAlSi_3O_8$, l'albite (Ab) de composition $NaAlSi_3O_8$ et l'anorthite (An) de composition $CaAl_2Si_2O_8$. Les feldspaths appartenant à la solution solide Ab-An, dits « feldspaths plagioclases », constituent à eux seuls 31 à 41 % du volume total de la croûte continentale. Les feldspaths plagioclases intermédiaires tels que la labradorite contiennent du calcium en proportion significative (environ 10 % de leur masse), ce dernier étant l'un des macronutriments les plus touchés par l'appauvrissement des sols en climat tempéré et boréal (Zaccherio et Finzi, 2007; Lucas *et al.*, 2011).

L'étude des mécanismes qui sous-tendent l'altération de la *labradorite* constitue donc un moyen adapté de répondre aux diverses problématiques soulevées dans cette partie.

En plus du calcium, d'autres éléments tels que le magnésium (Bonneau *et al.*, 1991; Dambrine *et al.*, 1992) et surtout le fer (Saha *et al.*, 2013; Ahmed et Holmstrom, 2015) jouent un rôle de premier ordre dans la nutrition des écosystèmes de surface. Le représentant le plus abondant des silicates porteurs de fer et de magnésium au sein de la croûte continentale est la

biotite, qui en constitue entre 4 et 11 % du volume total de $K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Si_3AlO_{10})$. Cependant, l'utilisation de ce minéral à des fins expérimentales est compliquée de façon opérationnelle par sa très faible vitesse de dissolution de l'ordre de 4×10^{-12} à 1×10^{-14} $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ dans des contextes d'altération de surface ($T \sim 0$ à 30 °C, $\text{pH} \sim 3$ à 7). On lui préférera donc d'autres minéraux tels que l'olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$, qui présentent des vitesses de dissolution de l'ordre de 9×10^{-9} à 6×10^{-12} $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions, malgré une abondance nettement moins prononcée de ces derniers dans la croûte terrestre ($< 3\%$ volume, Anderson 1989) et une présence effective limitée aux profils pédologiques développés sur des socles basaltiques ou ultrabasiques. **L'olivine pourra donc être considérée comme un bon proxy de phase porteuse de nutriments inorganiques présentant une forte pression de sélection pour l'étude des écosystèmes de surface.**

On note pour des raisons de clarté que les termes « altération » et « altération chimique » seront utilisés indifféremment dans la suite de cette thèse pour désigner la consommation de matière par la réaction de dissolution des minéraux purs ou des assemblages minéraux constituant les roches.

2. Méthodes d'estimation des flux d'altération

Nous avons vu ci-dessus que la quantification des flux élémentaires liés à l'altération des matériaux silicatés et en particulier des minéraux primaires au sein de la zone critique constituait un élément indispensable à la mise en place de stratégies pérennes de gestion des ressources énergétiques fossiles ou issues de la biomasse et du capital pédologique à l'échelle globale. Nous proposons ici un bref tour d'horizon des principales méthodes employées actuellement pour quantifier ces flux. Nous en présenterons les principes et les limites.

On dénombre principalement trois types d'estimateurs des flux de matières à l'œuvre sur le terrain. Ils consistent en une mesure *in situ* (sur le terrain) de paramètres reliés (i) directement ou (ii) indirectement à l'altération des minéraux ou (iii) en une estimation *ex situ* des vitesses de dissolution sur la base de lois cinétiques dérivées d'expériences en laboratoire.

2.1. Estimation *in situ* directe par bilan de masse

La première méthode consiste à mesurer le flux de matières dissoutes en sortie d'un système naturel pour en estimer le taux de dénudation chimique par bilan de masse.

La mesure des flux de matière charriés par un cours d'eau sous forme de sédiments ou de matière dissoute sont les estimateurs les plus courants des phénomènes respectivement d'érosion et de dénudation chimique de la surface drainée par ce dernier. Des méthodes de ce type ont été employées à **l'échelle globale** par analyse de la composition des 60 plus grands fleuves, drainant 54 % de la surface continentale exoréique à l'échelle mondiale (Gaillardet *et al.*, 1999). Elles ont également été appliquées à l'étude de bassins versants **régionaux** (Negrel *et al.*, 1993; Gaillardet *et al.*, 1995) ou **locaux** (Klaminder *et al.*, 2011) par mesure de la composition des eaux à l'exutoire de la surface drainée. On note que ces méthodes, bien que permettant d'obtenir à premier ordre une bonne estimation des flux d'altération instantanés, offrent une vision intégrée de l'ensemble des processus élémentaires à l'œuvre, empêchant *de facto* toute interprétation mécanistique fine (Gaillardet *et al.*, 1999; Bouchez et Gaillardet, 2014). On notera notamment que ces méthodes fournissent une vision instantanée de la résultante de processus opérant sur différentes échelles spatiales et temporelles (cycle des

éléments dans la végétation (Ranger et Turpault, 1999), remobilisation de réservoirs de tailles et de temps de résidence différents (Alley *et al.*, 2002; Oki et Kanae, 2006; Andermann *et al.*, 2012), etc.). Tout ceci a pour conséquence de limiter le pouvoir prédictif de ces estimations sur l'impact de perturbations apportées à l'un ou plusieurs compartiments du système (déforestation, réchauffement climatique, etc...). Cette méthode souffre par ailleurs de l'approximation, incontournable à cette échelle, de nombreux paramètres tels que la surface réactive ou de la lithologie (Navarre-Sitchler et Brantley, 2007).

Des méthodes similaires ont été utilisées à **l'échelle du profil de sol**, par comparaison de la composition des fluides atmosphériques en entrée du profil et des solutions de sol prélevées en bas de profils, moyennant une estimation du prélèvement de la biomasse (Lundstrom, 1990). Cette méthodologie nécessite cependant d'estimer les flux globaux liés aux échanges avec la biomasse qui peuvent être délicats à contraindre avec précision. Cette méthodologie fait par ailleurs l'hypothèse que le système est à l'état stationnaire, c'est-à-dire que le processus d'échange s'effectue à taille de réservoir constante, sans accumulation, ni amenuisement du réservoir élémentaire (Klaminder *et al.*, 2011).

La dernière méthode de cette catégorie, appliquée à **l'échelle de l'horizon de sol**, consiste en l'enfouissement de poudres minérales conditionnées dans un conteneur perméable aux fluides météoriques. La vitesse absolue d'altération est alors déterminée par mesure de la perte de masse subie par l'échantillon au cours de son incubation *in situ*. Cette approche par « minéraux tests » (Ranger *et al.*, 1986) permet théoriquement d'obtenir l'estimation la plus directe des vitesses de dissolution sur le terrain parmi toutes celles abordées dans ce paragraphe. Leur application est cependant compliquée dans la pratique par la migration de particules secondaires et de débris végétaux au sein des conteneurs (Augusto *et al.*, 2000). La procédure appliquée pour dissocier ces « contaminants » des minéraux après incubation implique une succession d'étapes de nettoyage pouvant induire un biais significatif dans les résultats obtenus. Du fait de la délicatesse des étapes qu'elle suppose, cette méthode a été reportée comme très dépendante de l'opérateur (Augusto *et al.*, 2000}, section 2 ; Turpault *et al.*, 2009, section 2.5) et produit donc des informations difficilement intercomparables ou reproductibles.

2.2. Estimation *in situ* indirecte par datation

Le second type d'estimateur des flux élémentaires liés à l'altération des minéraux sur le terrain consiste en une mesure locale d'un paramètre permettant de dater de façon absolue la progression d'un front d'altération et donc de façon indirecte la vitesse de dissolution de la roche-mère.

C'est le cas notamment des méthodes employant la mesure de concentrations en éléments radiogéniques, telles que les séries de l'uranium, qui permettent de dater le passage du front d'altération roche mère-saprolite et ainsi de remonter au taux de production de régolithe au sein d'un profil pédologique. Dans ce cas, la mesure du temps est assurée par la baisse progressive de la concentration en éléments « pères » lourds au cours de leur transformation en isotopes ou éléments « fils » plus légers, selon une chaîne de désintégration de temps caractéristiques (temps de demi-vie de chaque élément) connus. Dans la pratique, cette méthode consiste à réaliser un bilan de masse pour chaque isotope de la série et à le comparer à un modèle (Dosseto *et al.*, 2008).

Plusieurs approximations sont cependant nécessaires. En premier lieu, la datation nécessite la connaissance *a priori* du taux de lessivage de l'élément considéré hors de l'échantillon par altération chimique et du taux d'illuviation de ce même élément au sein de l'échantillon (apport). Sans cela, le bilan de masse devra être réalisé selon des méthodes inverses, ne présentant pas l'obtention d'une solution unique. Cette méthode suppose également l'équilibre séculaire des radioisotopes compris dans la roche mère, ce qui suppose le socle rocheux comme un système fermé depuis plus d'un million d'années (Bourdon *et al.*, 2003). L'hypothèse de l'état stationnaire est également invoquée pour parer aux incertitudes liées à la bioturbation du sol (Dosseto *et al.*, 2008). Enfin, la mobilité sous certaines conditions d'éléments tels que l'uranium ou le thorium avec les assemblages minéralogiques secondaires riches en Al ou en Fe (Rihs *et al.*, 2016) ou celle du titane utilisé comme élément de référence « immobile » (Cornu *et al.*, 1999; Oliva *et al.*, 1999) peuvent constituer autant de facteurs compliquant l'interprétation des données et donc l'utilisation de cette méthode de façon opérationnelle.

2.3. Estimations *ex situ* indirectes par modélisation

La troisième méthode, complémentaire aux précédentes, consiste à estimer par des simulations numériques la réactivité minérale sur le terrain grâce à des codes de « transport réactif ». Ces modèles numériques permettent de simuler les conditions physicochimiques du milieu et d'en déduire des vitesses de dissolution sur la base de lois cinétiques dérivées d'expériences en laboratoire. Il existe une multitude de codes de transport réactif tels que PROFILE (Sverdrup et Warfvinge, 1993), KIRMAT (Gerard *et al.*, 1996), WITCH (Godderis *et al.*, 2006) ou CrunchFlow (Steeffel *et al.*, 2015) présentant chacun leurs spécificités. Ces modèles sont cependant tous basés sur la modélisation de l'évolution de l'interaction eau-roche sur la base de paramètres d'entrée tels que la composition des solutions en entrée du système ou la nature et la surface réactive de chaque phase minérale présente dans le système à l'état initial. Ils recalculent ainsi pas à pas la composition des fluides ainsi que leur état de saturation vis-à-vis des phases minérales en présence. Ces modèles permettent ainsi en théorie de prédire la réactivité minérale de systèmes naturels en fonction de divers forçages anthropiques (Beaulieu *et al.*, 2012). Cependant, il a été mis en évidence que les données issues de la dissolution des minéraux en laboratoire implémentées dans ces modèles surestiment couramment de 5 ordres de grandeur les mesures de terrain (White et Brantley, 2003), forçant l'ajustement d'autres paramètres du modèle tels que les surfaces spécifiques ou la capacité d'échange cationique des phases secondaires afin de reproduire les mesures de terrain (Godderis *et al.*, 2006; Beaulieu *et al.*, 2012) sans bases physiques explicites. L'origine précise de cette différence laboratoire-terrain, ou « fossé laboratoire-terrain », demeure donc largement inconnue.

3. Le fossé laboratoire-terrain, « The field-laboratory discrepancy »

La détermination des vitesses de dissolution des minéraux silicatés au sein de la zone critique constitue un élément clé de plusieurs problématiques environnementales et sociétales majeures du XXI^{ème} siècle (paragraphe 1). Ces flux sont couramment mesurés *in situ* (i.e. sur le terrain) en recourant à des méthodes basées sur bilans de masse ou selon des méthodes datation (paragraphe 2). Le consensus actuel fait cependant état d'un fossé de 2 à 6 ordres de grandeurs qui séparent ces mesures des cinétiques prédites pour les mêmes conditions à partir de lois dérivées d'expériences de laboratoire (Schnoor, 1990; Brantley, 1992; White *et al.*, 1996; White et Brantley, 2003; Zhu *et al.*, 2014). **L'amplitude de cette incertitude démontre notre incapacité à rendre compte fidèlement des cinétiques de dissolutions des minéraux silicatés à l'heure actuelle. Cet état de fait maintient le *statu quo* autour de questions aussi fondamentales que le devenir du carbone atmosphérique excédentaire ou le temps caractéristique de régénération des sols, avec toutes les conséquences écologiques et sociétales que cela implique (paragraphe 1).** Bien que cette incohérence ait été mise en évidence très tôt dans le développement de la théorie des cinétiques de dissolution des roches (Paces, 1983), son origine demeure à l'heure actuelle largement inexplicée (Zhu *et al.*, 2014).

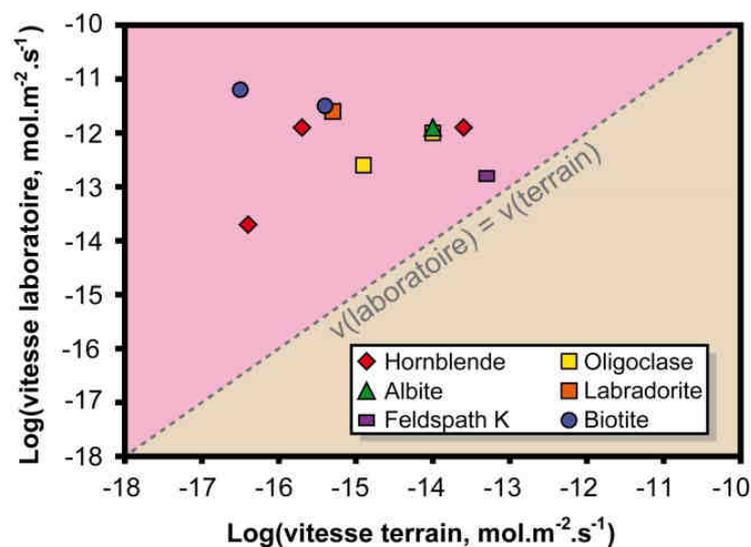


Figure I.3 : Mise en évidence de la surestimation des vitesses de dissolution sur le terrain par les vitesses de laboratoires pour différents minéraux silicatés (d'après White et Brantley, 2003).

Les méthodes d'acquisition des cinétiques de dissolution réalisées au laboratoire présentent un fort contraste avec celles effectuées sur le terrain, présentées au paragraphe 2. Elles sont en effet traditionnellement réalisées par altération de poudres minérales dans des solutions de compositions contrôlées. La haute surface spécifique des poudres minérales, mesurée selon des méthodes d'adsorption de gaz (Brunauer *et al.*, 1938), permet d'augmenter la surface réactive fluide-minéral et ainsi de pouvoir suivre l'évolution de cinétiques de dissolution lentes par analyse des éléments relargués par le minéral en solution. D'autre part, les conditions expérimentales de laboratoire permettent de contrôler et d'évaluer indépendamment l'effet des différents paramètres influant sur la réactivité minérale tels que la température, le pH du fluide réactif, ou encore l'écart à l'équilibre thermodynamique des réactions de dissolution et de précipitation des diverses phases impliquées dans le processus. Tandis que cette approche permet de déterminer les mécanismes sous-jacents à la réactivité minérale (Lasaga et Berner, 1998), du moins de dériver des lois semi-empiriques (Aagaard et Helgeson, 1982), la question de la représentativité des processus de dissolution à l'œuvre sur le terrain est remise en cause. En effet, la lenteur des phénomènes de dissolution rend l'observation directe de la réaction de dissolution de la plupart des minéraux silicatés relativement complexe pour des expériences de laboratoire reproduisant strictement les conditions du terrain, malgré la précision expérimentale disponible (Ganor *et al.*, 2007). Pour cette raison, les expériences de laboratoire sont généralement réalisées à plus haute température et dans des conditions de pH plus agressives (i.e. plus éloignées de la neutralité) que celles prévalant *in situ*. Les mesures de dissolution de laboratoire sont alors extrapolées à des conditions de terrain sur la base de lois cinétiques (Aagaard et Helgeson, 1982; Helgeson *et al.*, 1984) dont le fondement théorique n'a jamais pu être totalement validé (Gin *et al.*, 2008).

Dans le même temps, comme suggéré au paragraphe 2, les mesures de terrain sont elles aussi entachées d'imperfections qui peuvent se résumer à un faible degré de connaissance générale de la nature exacte des réactifs (pH, température, abondance et composition locale des fluides réactifs, surface, réactivité et nature exacte des phases minérales) et des processus (hydrologie, processus biotiques) à l'œuvre *in situ*.

Au vu des différences de premier ordre existant entre ces deux approches, une multitude de paramètres a été invoquée pour expliquer cette dichotomie entre le laboratoire et le terrain (White et Brantley, 2003; Reeves et Rothman, 2013). Ces facteurs peuvent schématiquement être divisés en deux catégories distinctes, comprenant d'une part les facteurs **intrinsèques** au

minéral, relatifs à sa cristallographie ou à l'évolution de ses interfaces réactives au cours de la dissolution, et d'autres part des facteurs **extrinsèques**, relatifs à son environnement réactif de façon générale (T, pH, saturation du fluide, quantité et qualité des solutions réactives, etc.).

Bien que pressenti très en amont (Luce *et al.*, 1972), l'effet des facteurs intrinsèques à la phase condensée ont longtemps été négligés au profit de la compréhension des facteurs extrinsèques, dont la compréhension est longtemps passée pour la clé du paradoxe laboratoire-terrain. Leur étude connaît cependant depuis quelques années un regain d'intérêt. Parmi les facteurs intrinsèques qui ont été avancés, l'évolution des interfaces réactives au cours de la dissolution a fait l'objet d'une attention particulière. Il a notamment été montré que l'anisotropie de la dissolution des cristaux (Godinho *et al.*, 2012; Daval *et al.*, 2013; Pollet-Villard *et al.*, 2016a), l'hétérogénéité de la surface réactive (Fischer *et al.*, 2012; Lüttge *et al.*, 2013; Fischer et Lüttge, 2017) ou l'évolution de son aire (Navarre-Sitchler et Brantley, 2007) pouvaient impacter significativement les cinétiques de dissolution. La présence de défauts cristallins tels que les dislocations en surface des minéraux au cours de leur dissolution ou la formation de puits de corrosion a également été étudiée. Il a cependant été montré que l'on pouvait généralement imputer à ces paramètres une augmentation de la vitesse d'un ordre de grandeur tout au plus (Casey *et al.*, 1988; Murphy et Helgeson, 1989; Schott *et al.*, 1989; Blum *et al.*, 1990; Macinnis et Brantley, 1992; Pollet-Villard *et al.*, 2016b).

Au-delà de considérations d'ordre géométrique, l'émergence de phases particulières à l'interface réactive capables de perturber l'interaction fluide-minéral ont été considérées comme un facteur explicatif privilégié de l'écart laboratoire-terrain (Zhu *et al.*, 2006). Cette hypothèse a tout d'abord été discutée à l'échelle macroscopique, avec l'influence du temps de résidence du fluide dans le milieu poreux formé par les phases secondaires pouvant induire des écarts significatifs en termes de saturation du fluide (Paces, 1983; Swoboda-Colberg et Drever, 1993; Drever, 1994). L'amplitude des variations cinétiques liées à ces facteurs devant celle du fossé laboratoire-terrain a cependant rapidement remis en cause leur pertinence en tant que facteurs explicatifs de l'écart laboratoire-terrain (Velbel, 1989). L'influence de couches de surfaces nanométriques formées en surface des minéraux silicatés au cours de leur dissolution, qui ont pu être observées sur le terrain (Nugent *et al.*, 1998) et dont le fort pouvoir passivant a été mis en évidence en laboratoire (Daval *et al.*, 2011), constitue aujourd'hui une piste privilégiée.

De façon générale concernant les facteurs intrinsèques, l'évolution temporelle des interfaces réactives est cohérente avec la baisse de réactivité progressive ou le « vieillissement » des surfaces minérales au cours de leur dissolution, qui a été constatée aussi bien en laboratoire (White et Brantley, 2003) que sur le terrain (Richter, 1993; Taylor et Blum, 1995; Maher *et al.*, 2004; Fantle et DePaolo, 2006).

L'effet des facteurs extrinsèques sur les vitesses de dissolution a également été regardé avec une grande attention (Kampman *et al.*, 2009) et en particulier les relations vitesses- Δ_rG , unissant la vitesse de dissolution de la phase primaire à l'état de saturation du fluide (Hellmann et Tisserand, 2006; Ganor *et al.*, 2007; Maher *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2014).

Cependant, à l'heure actuelle, aucun de des facteurs mentionnés ci-dessus n'a permis d'expliquer de façon totalement satisfaisante la dichotomie existant entre le laboratoire et le terrain (Reeves et Rothman, 2013).

4. L'altération chimique des silicates : un dialogue entre thermodynamique et cinétique

4.1. Généralités

Nous avons vu dans les parties précédentes que l'estimation de flux d'altération revenait à déterminer la *cinétique* des réactions de dissolution des minéraux en fonction des conditions réactionnelles en vigueur dans le milieu naturel. C'est le rôle des lois de cinétique chimique qui ont pour but d'associer à chaque système réactif une loi d'évolution temporelle. Pour les réactions hétérogènes de dissolution telles que celles observées au cours des interactions eau-roche, il est très vite apparu qu'un certain nombre de paramètres tels que la température, l'acidité et la composition de la solution réactive ainsi que la nature de la phase solide jouaient un rôle de premier ordre sur la cinétique du processus. La vitesse r de la réaction de dissolution d'un minéral, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, peut donc être définie selon :

$$r = k_{min} \cdot f(T) \cdot g(a_i) \cdot h(\Delta_r G) \quad (\text{I.6})$$

où k_{min} est une constante quantifiant la réactivité intrinsèque du minéral, f est une fonction croissante de la température T , g une fonction des activités chimiques a_i associées aux différentes espèces chimiques i participant à la réaction et h une fonction de la différence d'enthalpie libre $\Delta_r G$ entre les réactifs et les produits de la réaction considérée.

L'influence de la température sur le processus de dissolution est généralement traitée selon une relation de type Arrhénius (Arrhenius et Physics, 1889) :

$$f(T) \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.7})$$

qui compare l'énergie thermique disponible pour le système (jauge RT , où R représente la constante des gaz parfaits) à l'énergie d'activation E_a du processus. Cette dernière correspond au maximum d'énergie à franchir le long du chemin réactionnel qui sépare les réactifs des produits. Cette énergie d'activation a été reliée dans le cadre de la théorie de l'état de transition à l'énergie d'un intermédiaire réactionnel virtuel de haute énergie, le « complexe activé », dans le cadre de réactions simples entre des molécules mono- ou diatomiques (Eyring, 1935a) telles que la réaction du diiode avec le dihydrogène (Evans et Polanyi, 1935). Plus précisément, elle correspond à l'enthalpie de formation du complexe activé, soit la différence entre la somme des énergies de liaison à créer et celle des liaisons à défaire pour

passer du réactif au complexe activé. De façon plus schématique, la relation I.7 traduit la probabilité de produire un choc efficace entre réactifs à partir de l'agitation thermique, c'est-à-dire menant à la formation des produits de réaction correspondante. Dans le cadre de réactions complexes hétérogène telles que la dissolution des minéraux, cette relation repose cependant sur des bases essentiellement empiriques.

$g(a_i)$ correspond au produit ionique d'activité des espèces aqueuses participant à la réaction de dissolution :

$$g(a_i) = \prod_i a_i^{n_i} \quad (\text{I.8})$$

où n_i représente un exposant empirique propre à chaque espèce i considérée. Dans le cadre des réactions d'hydrolyses impliquées dans la dissolution des minéraux, les mécanismes généralement étudiés sont ceux réalisés en eau pure, à pH neutre ou accélérés par H^+ en milieu acide ou par HO^- en milieu basique.

Au final, la vitesse de dissolution des minéraux en milieu aqueux est généralement exprimée comme la résultante de trois termes qui dominent respectivement les domaines acide, basique ou neutre (Palandri et Kharaka, 2004):

$$r = \begin{cases} k_{acide} \cdot \exp\left(-\frac{E_{acide}}{RT}\right) \cdot a_{H^+}^{n_{acide}} \cdot h_{acide}(\Delta_r G) \\ + k_{neutre} \cdot \exp\left(-\frac{E_{neutre}}{RT}\right) \cdot h_{neutre}(\Delta_r G) \\ + k_{basique} \cdot \exp\left(-\frac{E_{basique}}{RT}\right) \cdot a_{HO^-}^{n_{basique}} \cdot h_{basique}(\Delta_r G) \end{cases} \quad (\text{I.9})$$

Cette équation empirique constitue la base commune de tous les modèles géochimiques utilisés actuellement. Une première critique de cette représentation peut être adressée concernant le caractère homogène et immuable alloué implicitement à la phase condensée engagée dans le processus de réaction, notamment par l'emploi de constantes cinétiques.

Bien que cette loi fasse l'objet d'un consensus au sein de la communauté géochimique, la définition de $h(\Delta_r G)$, qui représente la force motrice thermodynamique de la réaction est toujours sujette à débat.

4.2. Définition de $h(\Delta_r G)$

Comme mentionné en partie 0, la détermination en laboratoire de cinétiques de dissolution en conditions réactives strictement identiques à celles prévalent sur le terrain, généralement proches de l'équilibre thermodynamique ($\Delta_r G \rightarrow 0$) est souvent difficile, voire dans certains cas impossible (Ganor *et al.*, 2007). Les données cinétiques sont donc généralement acquises en conditions « loin de l'équilibre » au laboratoire, puis extrapolées à des conditions proches de l'équilibre représentatives du terrain par l'intermédiaire de la fonction $h(\Delta_r G)$. Sa définition revêt donc une importance capitale en termes d'interprétation des résultats expérimentaux, à la mesure du débat qu'elle suscite aujourd'hui encore. Tandis que les autres paramètres de l'équation I.9 sont empiriques, la question de définition de $h(\Delta_r G)$ revient à celle du mécanisme de la réaction observée qui ne fait pas toujours consensus, comme nous le verrons à travers l'exemple des feldspaths dans le paragraphe 4.3.

L'écart à l'équilibre $\Delta_r G$ représente la force motrice thermodynamique de la réaction de dissolution. Sa valeur constitue en effet un critère *thermodynamique* de l'évolution du système découlant du second principe de la thermodynamique. Le lien entre cette grandeur et la *cinétique* du processus considéré n'est cependant pas triviale. La relation vitesse- $\Delta_r G$ la plus communément utilisée dans les modèles géochimiques actuels dérive de la théorie de l'état de transition (TST) initialement développée dans le cas de systèmes chimiques simples (Evans et Polanyi, 1935; Eyring, 1935b; Eyring, 1935a). Son adaptation à des réactions hétérogènes complexes telles que les réactions de dissolution des minéraux propose la relation suivante (Aagaard et Helgeson, 1982) :

$$h(\Delta_r G) = \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta_r G}{\sigma RT}\right) \right) \quad (\text{I.10})$$

où σ représente le coefficient de Temkin. La démonstration permettant de déduire cette expression est reportée de façon détaillée dans Lasaga *et al.*, 1981. Un large débat entoure l'application de la TST aux questions de réactivité minérale (Gin *et al.*, 2008; Schott *et al.*, 2009). En effet, plusieurs approximations nécessaires à la démonstration de la relation I.10 sont généralement montrées du doigt dans la littérature :

- (i) Cette équation suppose implicitement l'équilibre simultané du complexe activé avec les réactifs et les produits de la réaction de dissolution. Cette relation

implique en toute rigueur un équilibre entre réactifs et produits de la réaction, soit $\Delta_r G = 0$ et donc $r = 0$ (Lasaga *et al.*, 1994)

- (ii) La relation I.10 étend la TST initialement prévue pour les processus élémentaires aux processus globaux par l'introduction arbitraire du coefficient de Temkin. Les tentatives successives de justification de cette étape sur un fondement théorique (Boudart, 1976; Aagaard et Helgeson, 1982) se sont cependant soldées par un échec (Lasaga, 1995; Gin *et al.*, 2008). Cette incohérence a notamment été mise en évidence par une application formelle de la TST à un mécanisme en deux étapes élémentaires (Nagy *et al.*, 1991).
- (iii) Cette équation, en complément de la relation I.9, présuppose un contrôle du processus global par la réaction de dissolution du minéral primaire par rapport auquel elle est définie.

Ces diverses approximations ont pour conséquences respectives :

- (i) Que la relation I.10 ne permet *a priori* que de décrire le comportement de systèmes proches de l'équilibre. Son emploi pour extrapoler des résultats obtenus loin de l'équilibre à des situations où $\Delta_r G \rightarrow 0$ semble donc prohibé.
- (ii) Que cette relation ne repose pas sur des bases théoriques formelles. Ceci peut être attribué selon certains auteurs à une incohérence entre l'échelle de la constante cinétique, basée sur des théories décrivant le processus à l'échelle moléculaire et celle du $\Delta_r G$, défini selon des lois de thermodynamique macroscopique (Gin *et al.*, 2008).
- (iii) Cette loi, initialement développée pour des systèmes simples et homogènes en phase gazeuse ignore largement la nature intégrée des réactions hétérogènes, qui résultent de la superposition de processus de transport aux processus réactifs. Les raisons historiques de ce parti-pris sont détaillées au paragraphe 4.3.

La TST continue cependant d'être utilisée dans la plupart des modèles géochimiques actuels, pour une valeur arbitraire de coefficient de Temkin $\sigma = 1$. Cette hypothèse suppose implicitement que la dernière étape est cinétiquement limitante du processus, ce qui n'est pas généralisable. On note toutefois un certain nombre de minéraux tels que la labradorite (Taylor

et al., 2000), le quartz (Berger *et al.*, 1994), l'albite (Oelkers *et al.*, 1994; Hellmann et Tisserand, 2006) ou le feldspath potassique (Pollet-Villard *et al.*, 2016a) pour lesquels des relations vitesse- $\Delta_r G$ ont pu être mesurées expérimentalement. Sans surprise, dans un bon nombre de cas, ces relations ne concordent pas avec la TST.

4.3. De la théorie à la réalité : l'exemple des feldspaths

Comme nous avons pu l'appréhender dans les paragraphes précédents, la question de l'altération des minéraux est un problème complexe de par la diversité des matériaux, processus et paramètres qu'elle englobe. Nous allons voir que **les questions de la définition du mécanisme à l'œuvre et en particulier de l'étape cinétiquement limitante du processus de dissolution constituent des problèmes récurrents dans l'étude des réactions de d'altération minérale, qui en perturbent l'extraction de paramètres et de lois cinétiques universels**. Afin de le démontrer, nous proposons d'aborder la problématique de la dissolution des minéraux sous un angle historique à travers l'exemple des feldspaths qui vont constituer l'objet d'étude principal de ce travail de thèse. [La présentation suivant un déroulement chronologique, un code couleur sera employé pour distinguer les points ayant trait à la définition **du mécanisme à l'œuvre (rouge)** de ceux plus spécifiquement reliés à celle **de l'étape cinétiquement limitante (bleu)**].

Bien que les implications de la dissolution des minéraux silicatés tels que les feldspaths soit envisagée depuis plus d'un siècle et demi (J., 1845), les premières tentatives de quantification expérimentale de la vitesse de dissolution des feldspaths remontent à la première moitié du XX^{ème} siècle, lorsque Correns et Von Engelhardt (Correns et von Engelhardt, 1938) ont analysés la réactivité de feldspaths issus d'un profil de sol. Malgré l'aspect rudimentaire de l'instrumentation disponible pour cette étude, certains passages étonnent par leur actualité. Nous invitons d'ailleurs le lecteur de cette thèse à y revenir après la lecture des chapitres III et IV du présent manuscrit.

“Die Folge davon ist dass sich an den Feldspatteilchen eine Hüllschicht aus den schwer löslichen Komponenten bildet, deren Zusammensetzung vom pH der einwirkenden Lösungen abhängt”
(Correns et von Engelhardt, 1938)

« Il en résulte [de l'altération des feldspaths] la formation de couches protectrices formées des éléments peu solubles issues des particules de feldspath, dont la composition dépend du pH des solutions appliquées».

“Zerstört man diese Restschicht, wie dies in der Kugelmühle geschieht, so fällt die Hemmung weg”
(Correns et von Engelhardt, 1938)

« Si l'on détruit cette couche, comme on peut le faire dans un broyeur à boulet, l'inhibition [de la dissolution] est supprimée ».

Ces auteurs ont ainsi mis en évidence dès 1938 l'occurrence de couches d'altération apparaissant à la surface des feldspaths au cours de leur dissolution. Ils ont démontré l'effet du pH sur leur composition et l'influence de ces revêtements sur les cinétiques de dissolution. Depuis lors, les questions (i) des mécanismes de formation de ces couches et (ii) de leur effet sur les vitesses de dissolution du minéral primaire font l'objet d'un débat perpétuel au sein de la communauté des géochimistes. Ces questions spécifiques aux feldspaths sont plus généralement révélatrices, à travers les époques, du consensus au sujet des questions de la définition des mécanismes à l'œuvre et du contrôle cinétique du processus limitant.

Les résultats de Correns et Von Engelhardt de 1938 n'ont reçu qu'un écho limité, lié en partie au développement parallèle des théories sur la cinétique chimique homogène (Evans et Polanyi, 1935; Eyring, 1935b; Eyring, 1935a) qui ont fortement influencé le domaine de la géochimie. L'effet des couches sur les vitesses de dissolution a dans un premier temps été réfuté (Nash et Marshall, 1956; Garrels et Howards, 1959) avant d'être finalement réhabilité et formalisé (Wollast, 1967; Busenberg et Clemency, 1976).

La question du mécanisme de leur formation est venu se superposer au débat concernant leur effet sur les cinétiques de dissolution avec l'introduction par Luce *et al.* en 1972 du concept de « leached layer », soutenu peu de temps après par Paces (Paces, 1972). Tandis que le consensus précédent faisait état d'une formation de couche d'altération par précipitation de phases secondaires, ces auteurs ont avancé l'hypothèse que cette dernière se formait par lessivage progressif des cations solubles de la matrice silicatée, échangés avec les espèces réactives du fluide selon un processus d'interdiffusion à l'état solide.

C'est dans cette même décennie que se sont cristallisés les principes théoriques fondateurs du consensus actuel sur les cinétiques de dissolution des minéraux (voir paragraphe 4.1) avec les travaux dirigés par Harold C. Helgeson. Ces travaux, s'appuyant principalement sur des

données expérimentales de Martine Lagache (Lagache, 1976), ont servi de base à la définition de (Aagaard et Helgeson, 1982) considérant que l'affinité chimique définie par rapport au minéral primaire constitue la force motrice thermodynamique de toute réaction de dissolution, balayant de fait l'idée d'un processus intégré exhumée moins de 10 ans auparavant. Cette théorie a également ancré l'idée d'une altération minérale résultant de l'interaction d'un fluide homogène avec une phase minérale homogène et immuable par la généralisation de l'emploi de constantes de vitesse. On peut cependant noter avec le recul que les travaux de Lagache ont vraisemblablement été conduits dans des conditions réactives menant à la formation de couches suffisamment perméables pour permettre aux phénomènes de transport d'être dominés par les processus réactifs. L'auteure précise en effet que :

“Because of the incongruency of the dissolution, such a layer may exist, but it should be discontinuous and porous enough not to affect the reaction rate at the crystal-solution interface”. (Lagache, 1976)

« au vu de l'incongruence de la réaction, une couche peut exister, mais elle doit être suffisamment poreuse et discontinue pour ne pas affecter la vitesse de dissolution à l'interface cristal-solution ».

Là encore, le lecteur du présent manuscrit pourra revenir sur ce passage à la lumière des conclusions des chapitres III et IV.

L'idée d'un mécanisme contrôlé exclusivement à l'interface fluide/minéral a été soutenue par les travaux contemporains dirigés par Robert C. Berner qui ont démontré sur la base de données XPS que la formation de couches à la surface des feldspaths au cours de leur dissolution était peu probable et que l'aspect diffusif du relargage en solution résultait d'un artefact expérimental lié à la préparation des poudres minérales, induisant la dissolution préférentielle de sites de « haute énergie » (Berner et Holdren, 1979; Holdren et Berner, 1979; Schott et Berner, 1983). Ces résultats lui ont permis de soutenir par ailleurs l'hypothèse selon laquelle l'altération chimique des feldspaths sur le terrain serait le fruit d'un contrôle exclusif par les réactions chimiques et non par les processus de diffusion (Berner et Holdren, 1977). L'ensemble des travaux qui ont suivi (Knauss et Wolery, 1986; Casey *et al.*, 1991) se sont rangés derrière ce nouveau paradigme, malgré des observations qui comptent parmi les premières mises en évidence directes de couche de silice amorphe en surface des minéraux par microscopie électronique en transmission (TEM) (Casey *et al.*, 1989; Casey *et al.*, 1993).

Cette même époque a vu l'avènement des mesures issues de sondes ioniques (Muir *et al.*, 1989a; Petit *et al.*, 1989; Muir et Nesbitt, 1991; Shotyk et Nesbitt, 1992; Shotyk et Metson, 1994; Schweda *et al.*, 1997) ou photoniques (Muir *et al.*, 1989b; Hellmann *et al.*, 1990; Inskeep *et al.*, 1991; Chen et Brantley, 2000; Nesbitt et Skinner, 2001) qui ont été largement utilisées pour caractériser la distribution élémentaire à proximité de l'interface réactive de minéraux. L'anticorrélation des profils de cations labiles avec celui des espèces réactives mis en évidence par ces mesures a permis d'ancrer durablement le concept de « leached layer » dans la littérature, recouvrant les quelques tentatives notables d'interprétation de l'effet des couche sur les vitesses de dissolution dans le cas analogue des verres nucléaires (Bourcier *et al.*, 1989; Grambow et Muller, 2000).

La décennie qui a suivi a été marquée par la mise en défaut progressive de la théorie de la cinétique d'altération des minéraux construite par Helgeson, avec l'accumulation de résultats expérimentaux contradictoires (Oelkers *et al.*, 1994; Taylor *et al.*, 2000) et la mise en évidence d'incohérences théoriques (Nagy *et al.*, 1991; Lasaga *et al.*, 1994). Tandis qu'une partie de la communauté scientifique se détournait progressivement de la théorie de l'état de transition pour étudier l'effet de phénomènes d'interface (Lasaga et Lüttge, 2001), Eric H. Oelkers et collaborateurs ont tenté de réconcilier la théorie d'Helgeson avec les écarts expérimentaux observés par l'extension de la notion de complexe activé dans le cas des aluminosilicates (Oelkers *et al.*, 1994; Oelkers et Schott, 1995) ou des silicates magnésiens notamment (Oelkers, 2001a). Cette idée visionnaire est cependant entachée d'un parti pris sur le mécanisme sous-jacent qui attribue la dépendance de la vitesse aux propriétés thermodynamiques d'un complexe de surface, dont la destruction constituerait l'étape cinétiquement limitante du processus. Le mécanisme de dissolution par interdiffusion à l'état solide (« Leaching ») a été inclus à cette théorie dans le cadre d'un modèle global (Oelkers, 2001b). Ce modèle, qui propose un ajustement général de la théorie classique de la dissolution au vu des résultats récents de l'époque a été le point de départ d'une certaine confusion associant au *processus de leaching* le *contrôle cinétique* par le complexe activé (Oelkers, 2001b), ces deux questions étant *a priori* indépendantes.

Bien que depuis longtemps contestée (Lagache, 1976), la progression de la dissolution selon un mécanisme de formation d'une « leached layer » a définitivement été mise à mal au début des années 2000 avec l'avènement des techniques de préparation des échantillons par faisceau d'ions focalisés, en complément des techniques d'ultramicrotomie. Ces techniques,

permettant l'usinage de lames minces d'épaisseur constante ont délivré les premières analyses élémentaires locales de la couche, résolues spatialement. Les mesures obtenues ont démontré l'absence de gradients compositionnels au sein des couches d'altération, invalidant plus de 15 ans d'analyses par sondes ioniques ou photoniques (Hellmann *et al.*, 2003). Les profils sigmoïdaux obtenus selon ces techniques ont été interprétés comme des artefacts de mesures liés à l'incompatibilité de leur faible résolution latérale avec l'hétérogénéité intrinsèque des matériaux d'origine naturelle (Hellmann *et al.*, 2003). Cette époque a vu la naissance d'un nouveau paradigme prônant un mécanisme alternatif d'altération par dissolution/précipitation interfaciale (Putnis *et al.*, 2005).

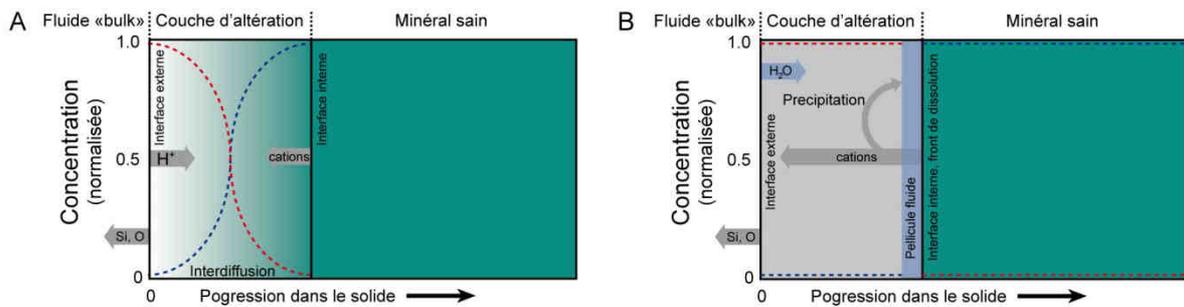


Figure I.4 : Représentation schématique de la progression de l'altération d'un minéral sain selon un processus d'interdiffusion à l'état solide (A) ou de dissolution/précipitation interfaciale (B), d'après Hellmann *et al.*, 2012.

Ce revirement brutal d'interprétation mécanistique, accompagné de la mise en évidence d'un contrôle possible de la dissolution par l'interaction directe fluide-minéral primaire en dépit de la présence de couches d'altération (Jordan *et al.*, 1999), a replacé dans l'esprit collectif le centre de gravité de l'interaction eau-roche au niveau de l'interface fluide/minéral primaire. Cette brusque volte-face a réhabilité pour la seconde fois dans l'histoire de la réactivité minérale l'emploi d'une affinité chimique de la réaction de dissolution dépendant du minéral primaire et non plus de la surface altérée (qu'il s'agisse d'un complexe activé ou d'une couche de stœchiométrie distincte de celle du minéral primaire). A l'exception notable de résultats obtenus sur la wollastonite sur une large gamme de pH (Hellmann *et al.*, 2012), on remarque cependant que ces travaux sont quasi-exclusivement le fruit de résultats de dissolution en conditions de pH agressives au vu de la réactivité du matériau considéré, dans le but de former des couches épaisses, propices à leur analyse selon différentes méthodes analytiques tels que le FIB/TEM ou les sondes ioniques. Il n'a cependant pas été vérifié que cette méthodologie ne produisait pas une catégorie de couches d'altération particulières, comme dans le cas des travaux de Lagache 25 ans auparavant.

Au même moment, une série d'articles remettant au goût du jour la vision d'un processus intégré, dont la résultante cinétique globale dépend à la fois de la dissolution du matériau sain et des propriétés de transport au sein des phases d'altération, faisaient leur apparition dans le cadre de la thématique connexe de l'altération des verres nucléaires (Devreux *et al.*, 2004; Rebiscoul *et al.*, 2004). Ces résultats seront consacrés quelques années plus tard avec l'avènement, il y a près de 10 ans, d'un formalisme intégré de transport/réaction (Cailleteau *et al.*, 2008).

Nous avons vu que les définitions **du mécanisme à l'œuvre** et de l'étape **cinétiquement limitante** du processus de dissolution des feldspaths (et plus généralement des matériaux silicatés) n'ont cessé de balancer entre plusieurs paradigmes antagonistes.

10 ans après, où en sommes-nous ?

La théorie de la réactivité minérale semble aujourd'hui dans une impasse. D'une part en termes d'interprétation *mécanistique* des processus de dissolution qui oppose les défenseurs d'un mécanisme d'interdiffusion à l'état solide (Yang *et al.*, 2009) et ceux prônant une progression de la réaction de dissolution selon un mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale (Hellmann *et al.*, 2012). La dichotomie entre ces deux théories est si forte que l'on a pu constater au cours de ces dernières années l'émergence d'interprétations antagonistes pour la dissolution d'un même minéral, comme dans le cas de la wollastonite (Ruiz-Agudo *et al.*, 2012; Schott *et al.*, 2012). L'interprétation du processus contrôlant la cinétique du processus d'altération semble également faire l'objet d'un *statu quo*. Tandis que le contrôle de dissolution par la diffusion des espèces réactives au sein des couches ait été solidement étayé (Gin *et al.*, 2015), des arguments très sérieux sont avancés en faveur d'un contrôle par la dissolution de la phase primaire à l'interface couche-minéral (Hellmann *et al.*, 2015). Or, ces deux mécanismes présentent des énergies d'activation contrastées, menant à des projections drastiquement différentes en termes de projection à long terme de la réactivité minérale.

Au final, plus de 170 ans après l'émergence de la thématique, la question de la cinétique de dissolution des minéraux et *a fortiori* de la projection à long terme des flux d'altération est toujours en suspens, malgré des implications environnementales et sociétales majeures.

4.4. De l'altération géochimique à l'altération biogéochimique

Comme nous venons de le voir, l'étude des phénomènes d'altération des minéraux gravite depuis près de 50 ans principalement autour de la question des relations unissant la cinétique de dissolution aux conditions réactives. La question de la nature exacte des conditions réactives sur le terrain n'a cependant été abordée que de façon superficielle à ce stade de notre analyse. En complément d'une loi cinétique fiable, les conditions thermodynamiques ambiantes du milieu naturelles suffisent-elles à rendre compte fidèlement de la réactivité minérale *in situ* dans son ensemble ?

Tandis que l'omniprésence de la vie dans l'ensemble des compartiments de la zone n'est plus à démontrer (Anantharaman *et al.*, 2016), un nombre croissant d'études tend à démontrer la faculté des micro-organismes à exercer un contrôle local sur des paramètres thermodynamique de premier ordre (Barker *et al.*, 1998; Fredrickson *et al.*, 1998; Newman et Kolter, 2000; Li *et al.*, 2016). A l'heure de l'avènement de la biologie moléculaire ou des méthodes « omiques » en sciences de la Terre (Dick et Lam, 2015) et d'un regain d'intérêt pour l'étude de la zone critique (Banwart, 2011), un nombre croissant de preuves quant à la part substantielle du vivant dans les processus d'altération s'accumule dans la littérature. Il ne semble désormais plus possible d'aborder la problématique de la réactivité minérale au sein de la zone critique de façon strictement abiotique.

5. Altération biotique et minéralosphère

La zone critique constitue « le lieu de rencontre entre le minéral et le vivant » (Brantley, 2010). Cette assertion suggère avec élégance les deux facettes indissociables de nombreux processus à l'œuvre au sein de la zone critique, dont l'altération des roches fait partie intégrante. Le fondamental de l'évolution de l'interface réactive fluide-minéral dans le contrôle de la cinétique de dissolution des minéraux fait partie les quelques rares points consensuels soulevés dans la partie précédente. Cette interface constitue également le « lieu de rencontre » et de synergie des interactions évoqué plus haut, entre le minéral et la biosphère. Est-il en ce sens possible d'aboutir à une représentation globale et intégrée de la réactivité minérale sur le terrain sans prendre en compte les processus d'origine biotique ?

Un corpus croissant d'études tend à démontrer la capacité du vivant, et en particulier des micro-organismes, à contrôler divers paramètres réactionnels de premier ordre à la surface des minéraux tels que le pH (Barker et al., 1998; Li et al., 2016), l'état de saturation de diverses espèces chimiques par l'établissement d'environnements locaux, notamment à l'intérieur de biofilms formés par la sécrétion d'exopolysaccharides (EPS), ou encore les processus d'oxydo-réduction (Fredrickson et al., 1998; Newman et Kolter, 2000; Liu et al., 2002). Au-delà de ce contrôle chimique de l'interface réactive du minéral, certains micro-organismes ont démontré leur habileté à réguler le contact fluide-minéral selon des phénomènes de « découplage hydraulique » (Flemming et Wingender, 2010). De plus, nous avons vu plus haut (partie 0) l'importance des flux élémentaires qui transitent par la zone critique dans le maintien des structures complexes de la biosphère. Il est donc probable que des acteurs biotiques participent activement à l'extraction des nutriments inorganiques dont ils sont tributaires, et qu'ils contribuent significativement aux flux d'altération des minéraux sur le terrain.

Nous proposons dans cette partie de dresser un bref état de l'art de la thématique émergente de l'altération biotique des minéraux. Après un premier tour d'horizon des tenants et aboutissants de la bioaltération des minéraux au sein de la zone critique, nous présenterons les acteurs connus de l'altération biotique et des mécanismes associés. Nous finirons par une analyse des principales approches employées jusqu'à ce jour dans l'étude des phénomènes de bioaltération.

5.1. Vue d'ensemble

Bien que l'implication du vivant dans les grands cycles géologiques et géochimiques de surface ait mis du temps à percoler au sein de la communauté des sciences de la Terre, leur importance n'est aujourd'hui plus à démontrer (Druschel et Kappler, 2015; Hansel *et al.*, 2015; Anantharaman *et al.*, 2016). Un saut conceptuel considérable a pu être réalisé dans ce sens au cours des 50 dernières années, notamment lié au développement des outils de biologie moléculaire dans les années 1970 et de leur import progressif dans le domaine des sciences de la Terre (Banfield *et al.*, 2005; Dick et Lam, 2015).

Sauf exceptions, aucun compartiment de la zone critique n'est dépourvu de vie. Le maintien de ces structures biologiques dépend de l'exploitation des flux de matière et d'énergie générés au sein de la zone critique (Prigogyne et Wiame, 1945; Buss *et al.*, 2005). De façon concrète, dans le cas des nutriments inorganiques, il a été démontré que la production primaire de certains écosystèmes carencés pouvait être limitée par le flux issu de l'altération des minéraux primaires (Wardle *et al.*, 2004). En corollaire, l'activité biotique et en particulier celle des micro-organismes, est capable d'influencer fortement voire de contrôler les cycles réactionnels abiotiques au sein de la zone critique par des phénomènes de respiration (Popa *et al.*, 2012) ou d'autres activités métaboliques (Anantharaman *et al.*, 2016) ou encore par l'élaboration d'outils biomoléculaires allant d'acides organiques de faibles poids moléculaire à des structures mixtes telles que des métalloprotéines dotées d'activités enzymatiques complexes (Drever et Stillings, 1997; Ganor *et al.*, 2009). Au final, tandis que la biomasse constitue la force motrice du cycle des nutriments inorganiques sur les temps courts, le relargage de ces éléments par l'altération des minéraux primaires, en complément des apports atmosphériques, assure le maintien des écosystèmes sur le long terme (Brantley *et al.*, 2011). La compréhension des relations unissant micro-organismes et minéraux paraît donc incontournable pour parvenir à une vision globale et intégrée des processus d'altération des minéraux au sein de la zone critique.

L'influence des processus biotiques dans l'altération des roches peut-être pressentie d'une part du fait de l'omniprésence de la vie aux interfaces réactionnelles eau-roche dans le milieu naturel, et de l'autre de par sa faculté à contrôler localement le potentiel chimique des espèces réactives en jeu. Il a en effet été montré que les micro-organismes étaient capables de

contrôler divers paramètres réactionnels de premier ordre à la surface des minéraux tels que le redox (Fredrickson *et al.*, 1998; Newman et Kolter, 2000; Liu *et al.*, 2002), le pH (Barker *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2016), l'état de saturation de diverses espèces chimiques par l'établissement d'environnements locaux, notamment à l'intérieur de biofilms formés par la sécrétion d'exopolysaccharides (EPS), ou encore de contrôler le contact fluide-minéral (cf. phénomènes de « découplage hydraulique », Flemming *et al.*, 2010).

L'influence des micro-organismes sur les cinétiques de dissolution a pu être mise en évidence au laboratoire par dissolution de surfaces minérales fraîches selon les méthodes classiques de mesure de la dissolution minérale *in vitro* (paragraphe 3). Les processus de dissolution biotique ont ainsi été reproduits de façon directe, en ajoutant au fluide diverses espèces microbiennes connues pour leurs propriétés altérantes telles que les bactéries *Burkholderia sp.* (Barker *et al.*, 1997; Welch *et al.*, 1999), *Paenibacillus polymyxa* (Vasan *et al.*, 2001), *Bacillus subtilis* (Song *et al.*, 2007), ou les champignons *Paxillus involutus* (Bonneville *et al.*, 2009; Bonneville *et al.*, 2016) ou encore *Talaromyces flavus* (Li *et al.*, 2016). L'action bioaltérante a également été quantifiée de façon indirecte en ajoutant au fluide des réactifs chimiques supposément employés par le vivant comme « outils » de l'altération. Parmi les nombreuses molécules testées, on retrouve entre autres des acides organiques de diverses tailles tels que l'acide citrique (Bennett *et al.*, 1988; Blake et Walter, 1999), l'acide polyaspartique (Burns *et al.*, 2003) ou l'acide ascorbique (Wogelius et Walther, 1991), ou des molécules chélatantes telles que l'EDTA (Grandstaff, 1986; Golubev et Pokrovsky, 2006) ou de DTPA (Putnis *et al.*, 1995; Dunn et Yen, 1999). Toutes ces expériences *in vitro* ont permis d'avancer un rôle, direct ou indirect, globalement catalyseur de l'action des micro-organismes sur les réactions de dissolution des minéraux, malgré une connaissance incomplète de la distribution effective de ces acteurs (Uroz *et al.*, 2009) sur le terrain ou de leur mode d'action sur le terrain (Jones *et al.*, 2003).

La participation active des micro-organismes au processus d'altération des minéraux sur le terrain n'a été mise en lumière que récemment, en particulier par les travaux pionniers de Bennett et collaborateurs (Bennett *et al.*, 1996). Ces corrélations ont pu être établies sur la base de fortes corrélations observées entre la nature de minéraux primaires incubés en laboratoire ou dans l'aquifère d'un site expérimental et leur degré de colonisation microbienne. Les auteurs ont suggéré que la colonisation des minéraux par les micro-organismes ne résultait pas de processus stochastiques, mais d'une sélection opérée par la

composition chimique « bulk » du substrat minéral (Bennett *et al.*, 1996) ou par celle de ses inclusions (Rogers *et al.*, 1998). Leurs observations ont en outre permis d'interpréter l'accélération biotique induite par cette colonisation comme résultant de l'action de biomolécules chélatantes sécrétées à proximité de cellules attachées à la surface dans le but d'extraire des éléments nutritifs tels que le phosphore ou le fer des matrices silicatées (Bennett *et al.*, 2001; Rogers et Bennett, 2004). Ces résultats, principalement basés sur des observations microscopiques, ont jeté les bases qualitatives de l'altération biotique des minéraux *in situ*.

Le lien entre acteurs de l'altération et mécanismes a nécessité l'introduction de techniques permettant une identification claire des acteurs présents. Bien que des solutions alternatives aient été proposées, telles que l'analyse des phospholipides membranaires (Certini *et al.*, 2004; Mauck et Roberts, 2007), c'est principalement l'introduction des méthodes de séquençage génomique qui ont permis d'établir le lien entre la composition chimique des minéraux (et donc leur potentiel nutritif ou leur toxicité) ou de leurs inclusions sur la structure des communautés microbiennes (Gleeson *et al.*, 2005; Benzerara *et al.*, 2006; Gleeson *et al.*, 2006; Gommeaux *et al.*, 2010). L'introduction récente de l'analyse métagénomique basée sur l'analyse statistique de fragments de séquences de régions hypervariables de l'ADN codant pour diverses portions de l'ARN ribosomique est apparue comme un complément quantitatif aux méthodes de séquençage classiques d'amplicons PCR de gènes homologues, ouvrant la voie à une analyse davantage représentative de l'identité taxonomique et de la diversité microbienne dans des échantillons environnementaux (Sogin *et al.*, 2006; Jones et Bennett, 2014; Dick et Lam, 2015). L'analyse métagénomique basée sur un séquençage direct de l'ADN total issu d'échantillons environnementaux selon ces méthodes dites de « seconde génération », a permis l'obtention d'information semi-quantitatives qui ont ouvert de nouvelles perspectives dans la compréhension de l'implication *in situ* des micro-organismes dans divers cycles géochimiques (Saghäi *et al.*, 2015; Anantharaman *et al.*, 2016) et notamment celui de l'altération des minéraux (Jones et Bennett, 2014; Uroz *et al.*, 2015; Uroz *et al.*, 2016).

Plusieurs relations unissant les substrats minéraux et la structure des communautés microbiennes s'y développant ont ainsi pu être mises en évidence.

Sur le terrain, il a été démontré que la structuration des communautés microbiennes à proximité des minéraux différait de celle des communautés peuplant le sol environnant. Il a

été montré de surcroît que cette différenciation intervenait aussi bien pour des minéraux endogènes au contexte pédologique (Certini *et al.*, 2004) que pour des minéraux préparés en laboratoire avant d'être incubés dans un profil de sol (Uroz *et al.*, 2012). Ces résultats ont constitués les premiers indices forts d'une relation bijective existant entre les minéraux et leur environnement biotique. Au-delà de l'action altérante des bactéries sur les minéraux, ces expériences ont jeté les bases de l'interaction réciproque conférant aux minéraux la capacité d'influer sur la structure des communautés microbiennes localisées dans leur environnement immédiat par le biais de leurs propriétés cristallographiques. Cette **influence réciproque entre micro-organismes et substrat minéral** a depuis pu être vérifiée dans de nombreux cas. Dans le milieu naturel tout d'abord, il a été démontré que la nature cristallographique du substrat minéral (composition, structure) constituait un agent de structuration des communautés microbiennes (Uroz *et al.*, 2012) et fongiques (Gleeson *et al.*, 2005) tant dans le cas d'assemblages minéraux complexes d'origine naturelle (Gleeson *et al.*, 2006) que dans le cas de monominéraux calibrés préparés en laboratoire (Rogers et Bennett, 2004). Le même résultat a pu être mis en évidence dans une grande diversité d'environnements, incluant des environnements sous-glaciaires (Mitchell *et al.*, 2013), des profils de sols forestiers développés (Uroz *et al.*, 2012) ou des aquifères de surface (Bennett *et al.*, 2001). Ces observations de terrain ont par ailleurs été complétées d'expériences en laboratoire, qui ont permis d'établir un lien formel entre la structuration des communautés bactériennes colonisant les substrats minéraux en fonction du potentiel nutritif (e.g. P, Fe, Phillips-Lander *et al.*, 2013) ou délétère (e.g. relargage d' Al^{3+} toxique pour certaines espèces) de ces derniers (Jones et Bennett, 2014). Le processus de sélection a par ailleurs pu être confirmé *in vitro* dans le cas d'assemblages minéraux simples (Uroz *et al.*, 2007) ou complexes (Song *et al.*, 2007). Enfin, des études récentes démontrent l'impact de la nature du minéral sur les espèces bactériennes au niveau fonctionnel (solubilisation du phosphore, mobilisation du fer, Kelly *et al.*, 2016).

Sur la base de ce faisceau d'arguments, il a été démontré qu'une certaine fraction de la zone critique était sous l'influence directe du relargage d'éléments nutritifs ou toxiques composant les minéraux primaires (Uroz *et al.*, 2015), ayant pour effet d'en structurer les communautés microbiennes selon des processus de sélection (Uroz *et al.*, 2009). Ce compartiment particulier de la zone critique, à l'interface directe des minéraux primaires, a initialement été introduit sous le terme de « *stonesphere* » (Certini *et al.*, 2004). Sa définition a ensuite été

affinée pour aboutir au concept de *minéralosphère*, par analogie à d'autres entités écotoniques, telles que la rhizosphère (Uroz *et al.*, 2009; Uroz *et al.*, 2012; Uroz *et al.*, 2015).

L'altération biotique des minéraux semble donc être un phénomène de première importance dans le milieu naturel. Il a été démontré à travers la littérature qu'**au-delà de l'action bioaltérante du vivant et en particulier des micro-organismes sur les substrats minéraux, il existait une rétroaction de la nature cristalochimique du minéral sur les communautés bactériennes et fongiques dans un compartiment spécifique de la zone critique : la minéralosphère.** Quels sont les acteurs biotiques de l'altération présents dans ces communautés ? Quels sont leurs modes d'action bioaltérants ?

5.2. Acteurs de l'altération biotique

Les macronutriments inorganiques tels que le calcium, le potassium ou le magnésium (Lucas *et al.*, 2011), constituent des éléments essentiels au maintien des écosystèmes (paragraphe 1.2.2). Des études récentes tendent à démontrer que les organismes vivants ne semblent pas simplement tributaires des cycles géochimiques abiotiques, mais également qu'ils sont partie-prenante de la mobilisation des éléments essentiels à leur survie dans le milieu naturel, en particulier à partir des minéraux primaires (Frey-Klett *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2009; Brantley *et al.*, 2011). Une participation active, directe ou indirecte, du vivant aux processus d'altération des roches a ainsi pu être mise en évidence pour les bactéries (Uroz *et al.*, 2015) ou les grands groupes d'eucaryotes comprenant les champignons (Courty *et al.*, 2010), les plantes (van Hees *et al.*, 2006b) et les animaux (Dorn, 2014). Nous proposons dans cette partie de nous intéresser plus spécifiquement aux micro-organismes du fait de leur ubiquité dans le milieu naturel et pour les relations intimes qu'ils semblent entretenir avec les substrats minéraux (paragraphe 5.1), qui en font des acteurs particulièrement pertinents dans l'étude de l'altération des minéraux primaires au sein de la zone critique. Nous proposons de nous intéresser en particulier aux bactéries et aux champignons, au sujet desquels une masse d'informations critique concernant leur rôle dans les processus d'altération a déjà été reportée dans la littérature.

Nous rassemblons dans les paragraphes suivants un tableau synthétique des acteurs de l'altération bactérienne et un autre pour ceux de l'altération fongique qui ont pu être trouvés dans la littérature, permettant d'initier une comparaison des systèmes étudiés. Nous montrerons ensuite en quoi leur action s'insère au sein du cycle des nutriments inorganiques à l'échelle des écosystèmes.

5.2.1 Bactéries :

Un nombre croissant de bactéries aux propriétés d'altération biotique des minéraux sont recensées chaque année dans la littérature. Nous proposons ici de dresser un récapitulatif des principaux genres bactériens concernés, basé sur la synthèse de travaux de revue (Uroz *et al.*, 2009; Sokolova, 2011; Uroz *et al.*, 2015), ainsi que sur une analyse de la bibliographie récente.

Agent altérant	Contexte / origine	Phase altérée/substrat	Mécanisme d'altération	Référence
α-Protéobactéries				
<i>Agrobacterium</i>	rhizosphère du hêtre	phosphate, phlogopite	-	(Leyval et Berthelin, 1989)
<i>Aminobacter</i>	épicéa– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite	-	(Uroz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Azospirillum</i>	-	calcaire, apatite, granite, quartz,basalt,marbre (calcite, dolomite), phosphates insolubles	-	(Puente <i>et al.</i> , 2009)
<i>Labrys</i>	rhizosphère de la canne à sucre	phosphate	production d'acide gluconique	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2004)
	épicéa– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite		(Uroz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Rhanelia</i>	rhizosphère du soja	hydroxyapatite	production d'acide gluconique	(Kim <i>et al.</i> , 1998)
<i>Rhizobium</i>	sol agricole	phosphate		(Kim <i>et al.</i> , 1998)
<i>Sphingomonas</i>	chêne– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite, phosphate, fer	production de sidérophores	(Calvaruso <i>et al.</i> , 2007; Uroz <i>et al.</i> , 2007)
δ-Protéobactéries				
<i>Acinetobacter</i>	rhizosphère du soja	phosphate		(Vassilev <i>et al.</i> , 2006)
<i>Acinetobacter</i>	Rhizosphère du cactus	calcaire, apatite, granite, quartz,basalt,marbre (calcite, dolomite), phosphates insolubles		(Puente <i>et al.</i> , 2009)
<i>Azotobacter</i>	Sol d'Alberta	Pyrite, glauconite, olivine, goethite, limonite, hematite	production d'acide gentisique et de sidérophores	(Page et Huyer, 1984; Page, 1987)
<i>Geobacter</i>	Sediments	fer	réduction du Fe(III)	(Childers <i>et al.</i> , 2002)

Table I.1 : Récapitulatif des principaux genres microbiens présentant une activité d'altération des minéraux reportés dans la littérature (1/4)

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Agent altérant	Contexte / origine	Phase altérée/substrat	Mécanisme d'altération	Référence
β-Protéobactéries				
<i>Achromobacter</i>	non-disponible, rhizosphère of hêtre	phosphate	-	(Leyval et Berthelin, 1989; Vassilev <i>et al.</i> , 2006)
<i>Burkholderia</i>	chêne– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite, phosphate, fer	production de sidérophores	(Calvaruso <i>et al.</i> , 2007; Uroz <i>et al.</i> , 2007)
<i>Burkholderia</i>	rhizosphère du haricot mungo, non-disponible	phosphate	production d'acide gluconique	(Kim <i>et al.</i> , 2005; Vassilev <i>et al.</i> , 2006)
<i>Burkholderia</i>		bytownite, feldspath	-	(Barker <i>et al.</i> , 1998)
<i>Burkholderia</i>	isolée de <i>Phanerochate chrysoporium</i>	granite	-	(Wu <i>et al.</i> , 2008)
<i>Burkholderia</i>		byownite	-	(Welch <i>et al.</i> , 1999)
<i>Burkholderia</i>	rhizosphères du sapin douglas et du pin corse	apatite	-	(Lepleux <i>et al.</i> , 2012)
<i>Burkholderia</i>		feldspath + quartz	catalyse acide (proton, gluconate)	(Ullman <i>et al.</i> , 1996)
<i>Collimonas</i>	chêne– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite, phosphate, fer	production de sidérophores	(Calvaruso <i>et al.</i> , 2007; Uroz <i>et al.</i> , 2007)
<i>Collimonas</i>	sédiments de granite	granite		(Lapanje <i>et al.</i> , 2012)
<i>cupriavidus metallidurans</i>	-	basalt	production de sidérophores, regulation des porines et transporteurs	(Olsson-Francis <i>et al.</i> , 2010)
<i>Janthinobacterium</i>	Agaricus bisporus	biotite	-	(Uroz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Janthinobacterium</i>	-	granite broyé	acide oxalique et production d'HCN	(Frey <i>et al.</i> , 2010)
<i>Polaromonas</i>	-	granite broyé	acide oxalique et production d'HCN	(Frey <i>et al.</i> , 2010)
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	-		acquisition de fer et oxydoreduction	(Beller <i>et al.</i> , 2006)
<i>Zoogloea ramigera</i>	-	feldspath + quart	catalyse acide (proton, gluconate)	(Ullman <i>et al.</i> , 1996)
Autres				
<i>Anabaena cylindrica</i>	-	balsalt, rhyolite	augmentation de pH	(Olsson-Francis <i>et al.</i> , 2012)
<i>natural bacterial consortium</i>	profil d'altération granitique	apatite, biotite	production d'acides organique	(Welch <i>et al.</i> , 2002)
<i>natural bacterial consortium</i>	Sédiments de glacier	sediments de granite et de gneiss	production d'acide carbonique	(Montross <i>et al.</i> , 2013)

Table I.2 : Récapitulatif des principaux genres microbiens présentant une activité d'altération des minéraux reportés dans la littérature (2/4)

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Agent altérant	Contexte / origine	Phase altérée/substrat	Mécanisme d'altération	Référence
γ-Protéobactéries				
<i>Acidithiobacillus</i>	drainage minier acide	Pyrite	-	(Mustin <i>et al.</i> , 1992)
<i>Acidithiobacillus</i>		Pyrite	-	(Vera <i>et al.</i> , 2013)
<i>Citrobacter</i>	Rhizosphère du cactus	phosphate, basalt, marbre, calcaire	-	(Puente <i>et al.</i> , 2004)
<i>Dyella</i>	épicéa– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite	-	(Uroz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Enterobacter</i>	Compost, non-disponible	phosphate	production d'acide gluconique	(Hameeda <i>et al.</i> , 2006; Vassilev <i>et al.</i> , 2006)
<i>Frateuria</i>	épicéa– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite	-	(Uroz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Klebsiella</i>	-	calcaire, apatite, granite, quartz, basalt, marbre (calcite, dolomite), phosphates insolubles	-	(Puente <i>et al.</i> , 2009)
<i>Pseudomonas</i>	Sol forestier	biotite	-	(Uroz <i>et al.</i> , 2007)
<i>Pseudomonas</i>	Sapin douglas– <i>Laccaria bicolor</i> S238N; mycorrhizosphère	phosphate, fer	production de sidérophores	(Frey-Klett <i>et al.</i> , 2005)
<i>Pseudomonas</i>	Compost	phosphate	production d'acide gluconique	(Hameeda <i>et al.</i> , 2006)
<i>Pseudomonas</i>	Rhizosphère du cactus	calcaire, apatite, granite, quartz, basalt, marbre (calcite, dolomite), phosphates insolubles	-	(Puente <i>et al.</i> , 2009)
<i>Pseudomonas</i>	Rhizosphère du cactus	phosphate, basalt, marbre, calcaire	-	(Puente <i>et al.</i> , 2004)
<i>Serratia</i>	Compost	phosphate	production d'acide gluconique	(Hameeda <i>et al.</i> , 2006)
<i>Serratia</i>	rhizosphère de <i>Dendrocalamus strictus</i>	phosphate	production d'acide gluconique	(Krishnaraj et Goldstein, 2001)
<i>Shewanella</i>	sédiments anoxiques	Smectite, fer, calcite, dolomite	réduction du Fe(III)	(Kostka <i>et al.</i> , 1996; Lower <i>et al.</i> , 2001; Dong <i>et al.</i> , 2003; Davis <i>et al.</i> , 2007)

Table I.3 : Récapitulatif des principaux genres microbiens présentant une activité d'altération des minéraux reportés dans la littérature (3/4)

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Agent altérant	Contexte / origine	Phase altérée/substrat	Mécanisme d'altération	Référence
Bactéries gram-positives				
<i>Arthrobacter</i>	Sol d'Adferdack	hornblende	production d'acides organiques et de sidérophores	(Kalinowski <i>et al.</i> , 2000)
<i>Arthrobacter</i>	-	bytownite, feldspath		(Barker <i>et al.</i> , 1998)
<i>Arthrobacter</i>	-	granite broyé	acide oxalique et production d'HCN	(Frey <i>et al.</i> , 2010)
<i>Arthrobacter</i>	-	feldspath + quart	catalyse acide (proton, gluconate)	(Ullman <i>et al.</i> , 1996)
<i>Bacillus</i>	Rhizosphère du cactus	phosphate, rock	-	(Hameeda <i>et al.</i> , 2006)
<i>Bacillus</i>	non-disponible	granite	-	(Song <i>et al.</i> , 2007)
<i>Bacillus</i>	Rhizosphère du cactus	calcaire, apatite, granite, quartz, basalt, marbre (calcite, dolomite), phosphates insolubles	-	(Puente <i>et al.</i> , 2009)
<i>Leifsonia</i>	-	granite broyé	acide oxalique et production d'HCN	(Frey <i>et al.</i> , 2010)
<i>Mycobacterium</i>	chêne– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite	-	(Uroz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Paenibacillus</i>	Sol forestier	biotite	-	(Uroz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Paenibacillus</i>	-	Bauxite	-	(Modak <i>et al.</i> , 1999)
<i>Paenibacillus</i>	-	bauxite ore	-	(Vasan <i>et al.</i> , 2001)
<i>Staphylococcus</i>	chêne– <i>Scleroderma citrinum</i> ; mycorrhizosphère	biotite	-	(Uroz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Staphylococcus</i>	Rhizosphère du cactus	calcaire, apatite, granite, quartz, basalt, marbre (calcite, dolomite), phosphates insolubles	-	(Puente <i>et al.</i> , 2009)
<i>Streptomyces</i>	Sol d'Adferdack	hornblende	production de sidérophores	(Liermann <i>et al.</i> , 2000)
<i>Streptomyces</i>	-	hornblende	-	(Brantley <i>et al.</i> , 2001)
<i>Streptomyces</i>	-	minerais et minéraux porteurs de Cu et Ni	-	(Faramarzi et Brandl, 2006)
<i>Streptomyces</i>	-	biotite	-	(Lee et Stotzky, 1999)
<i>Streptomyces</i>	-	hornblende	-	(Liermann <i>et al.</i> , 2000)

Table I.4 : Récapitulatif des principaux genres microbiens présentant une activité d'altération des minéraux reportés dans la littérature (4/4)

5.2.b. *Champignons*

Comme pour les bactéries, la colonisation du milieu naturel par les champignons est entre autres dirigée par le contenu nutritif des minéraux (Rosling *et al.*, 2004). Les tables ci-dessous rassemblent les principales espèces de champignons présentant une activité bioaltérante avérée. Ces tableaux sont le fruit d'une synthèse de travaux de revue (Courty *et al.*, 2010; Gadd, 2010; Sokolova, 2011), complétée d'une analyse de la bibliographie récente.

Agent altérant	Contexte/origine	Phase altérée/substrat	Outil	Référence
<i>Aspergillus fumigatus</i>	mine d'amiante	chrysotile	Sidérophores, acides organiques	(Daghino <i>et al.</i> , 2008)
<i>Aspergillus Niger</i>	-	olivine, dunite, serpentine, muscovite, feldspar, spodumene, kaolin and nepheline		(Gadd, 2007)
<i>Aspergillus Niger</i>	-	cuprite, galène, rhodochrosite, tartre	acide oxalique	(Sayer <i>et al.</i> , 1997)
<i>Aspergillus Niger</i>	-	leucite		(Rossi, 1978)
<i>Aspergillus tubingensis</i>	mine d'amiante	chrysotile	chélates, sidérophores	(Bhattacharya <i>et al.</i> , 2016)
<i>Candelariella vitellina</i>	serpentine des Alpes	chrysotile	acides oxalique et pulvinique	(Favero-Longo <i>et al.</i> , 2007)
<i>Cenococcum geophilum</i>	-	vermiculite, phlogopite	sidérophore, acide oxalique	(Haselwandter et Winkelmann, 2002; Yuan <i>et al.</i> , 2004)
<i>Coemansia reversa</i>	mine d'amiante	chrysotile	chélates, sidérophores	(Bhattacharya <i>et al.</i> , 2016)
<i>Coniophora</i>	-	-	acide oxalique	(Fransson <i>et al.</i> , 2004)
<i>Cortinarius glaucopus</i>	-	quartz, feldspath potassique feldspath, apatite, phosphate, marbre	acide oxalique	(Rosling <i>et al.</i> , 2004)
<i>Fusarium oxysporium</i>	rhizosphère de <i>Cucumis sativus</i>	chrysotile	Sidérophores, acides organiques	(Daghino <i>et al.</i> , 2006)
<i>Gautieria monticola</i>	rhizosphère du sapin douglas	-	acide oxalique	(Griffiths <i>et al.</i> , 1994)
<i>Hebeloma crustuliniforme</i>	isolat naturel	sol "bulk"		(van Hees <i>et al.</i> , 2006a)

Table I.5 : Récapitulatif des principales espèces fongiques présentant une activité d'altération des minéraux reportés dans la littérature (1/4)

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Agent altérant	Contexte/origine	Phase altérée/substrat	Outil	Référence
<i>Hebeloma longicaudum</i>	-	-	acides oxalique et malonique	(van Scholl <i>et al.</i> , 2006a)
<i>Hygrophoropsis</i>	-	-	acide oxalique	(Fransson <i>et al.</i> , 2004)
<i>Hysterangium setchellii</i>	rhizosphère du sapin douglas	-	acide oxalique	(Griffiths <i>et al.</i> , 1994)
<i>Laccaria laccata</i>	rhizosphère du pin	mica, phosphate	acides organiques	(Leyval et Berthelin, 1989)
<i>Mortierella alpina</i>	glacier (socle)	granite	acides oxalique et citrique	(Brunner <i>et al.</i> , 2011)
<i>Mucor hiemalis</i>	glacier (socle)	granite	acides oxalique et citrique	(Brunner <i>et al.</i> , 2011)
<i>Paecilomyces spp</i>	mine d'amiante	chrysotile	Sidérophores, acides organiques	(Daghino <i>et al.</i> , 2008)
<i>Paecilomyces spp</i>	mine d'amiante	chrysotile	Sidérophores, acides organiques	(Daghino <i>et al.</i> , 2006)
<i>Paxillus involutus</i>	sol calcaire (horizon organique)	orthophosphate	Proton, acide oxalique	(Arvieu <i>et al.</i> , 2003)
<i>Paxillus involutus</i>	rhizosphère de l'eucalyptus	phlogopite, quartz, feldspath potassique feldspath, apatite, phosphate, marbre	acide oxalique	(Paris <i>et al.</i> , 1996; Rosling <i>et al.</i> , 2004)
<i>Paxillus involutus</i>	-	biotite, microcline	acides oxalique et citrique	(Wallander et Wickman, 1999)
<i>Paxillus involutus</i>	-	muscovite	acides oxalique et malonique	(Van Scholl <i>et al.</i> , 2006b)
<i>Paxillus involutus</i>	isolat naturel	-	acide oxalique	(van Hees <i>et al.</i> , 2003)
<i>Paxillus involutus</i>	isolat naturel	-	acide malonique	(Ahonen-Jonnarth <i>et al.</i> , 2000)
<i>Penicillium expansum</i>	-	leucite		(Rossi, 1978)
<i>Penicillium oxalicum</i>	-	insoluble phosphates	acide malonique	(Shin <i>et al.</i> , 2005)
<i>Piloderma croceum</i>	racines de <i>picea glauca</i>	biotite, microcline, chlorite		(van Scholl <i>et al.</i> , 2006a)
<i>Piloderma byssinum</i>	-	quartz, feldspath potassique feldspath, apatite, phosphate, marbre	acide oxalique	(Rosling <i>et al.</i> , 2004)
<i>Piloderma croceum</i>	-	apatite	acide oxalique	(Mahmood <i>et al.</i> , 2001)
<i>Piloderma Croceum</i>	isolat naturel	-	acide oxalique	(Glowa <i>et al.</i> , 2003)

Table I.6 : Récapitulatif des principales espèces fongiques présentant une activité d'altération des minéraux reportés dans la littérature (2/4)

Agent altérant	Contexte/origine	Phase altérée/substrat	Outil	Référence
<i>Piloderma fallax</i>	-	quartz, feldspath potassique feldspath, apatite, phosphate, marbre	acide oxalique	(Rosling <i>et al.</i> , 2004)
<i>Piloderma sp</i>	-	apatite	acide oxalique	(Mahmood <i>et al.</i> , 2001)
<i>Pisolithus microcarpus</i>	-	vermiculite, phlogopite	Proton, acide oxalique	(Yuan <i>et al.</i> , 2004)
<i>Pisolithus sp.</i>	-	vermiculite, phlogopite	Proton, acide oxalique	(Yuan <i>et al.</i> , 2004)
<i>Pisolithus tinctorius</i>	-	apatite	-	(Jayakumar et Tan, 2005)
<i>Pisolithus tinctorius</i>	rhizosphère de l'eucalyptus	phlogopite	acide oxalique	(Paris <i>et al.</i> , 1996)
<i>Rhizopogon roseolus</i>	-	orthophosphate	Proton, acide oxalique	(Arvieu <i>et al.</i> , 2003)
<i>Rhizopogon roseolus</i>	isolat naturel	-	acide oxalique	(Ahonen-Jonnarth <i>et al.</i> , 2000)
<i>Scleroderma verrucosum</i>	-	-	acides organiques, sidérophores	(Machuca <i>et al.</i> , 2007)
<i>Scopulariopsis brevicaule</i>	-	leucite	-	(Rossi, 1978)
<i>Serpula</i>	-	-	acide oxalique	(Fransson <i>et al.</i> , 2004)

Table I.7 : Récapitulatif des principales espèces fongiques présentant une activité d'altération des minéraux reportés dans la littérature (3/4)

Agent altérant	Contexte/origine	Phase altérée/substrat	Outil	Référence
<i>Suillus variegatus</i>	isolat naturel	-	acide oxalique	(Ahonen-Jonnarth <i>et al.</i> , 2000)
<i>Suillus collinitus</i>	sol calcaire (horizon organique)	orthophosphate	Proton, acide oxalique	(Arvieu <i>et al.</i> , 2003)
<i>Suillus granulatus</i>	-	apatite	acide oxalique	(Wallander <i>et al.</i> , 2003)
<i>Suillus variegatus</i>	-	biotite, apatite	acides oxalique et citrique	(Wallander et Wickman, 1999; Wallander, 2000)
<i>Thelephora terrestris</i>	-	apatite	acide oxalique	(Wallander <i>et al.</i> , 2003)
<i>Tylospora fibrillosa</i>	-	apatite	acide oxalique	(Mahmood <i>et al.</i> , 2001)
<i>Umbelopsis isabellina</i>	glacier (socle)	granite	acides oxalique et citrique	(Brunner <i>et al.</i> , 2011)
<i>Verticillium leptobactrum</i>	serpentine des Alpes	chrysotile	Sidérophores, acides organiques	(Daghino <i>et al.</i> , 2008; Daghino <i>et al.</i> , 2009)
<i>Verticillium spp</i>	mine d'amiante	chrysotile	Sidérophores, acides organiques	(Daghino <i>et al.</i> , 2006)
<i>Xanthoparmelia tinctina</i>	serpentine des Alpes	chrysotile	acides oxalique et pulvinique	(Favero-Longo <i>et al.</i> , 2007)

Table I.8 : Récapitulatif des principales espèces fongiques présentant une activité d'altération des minéraux reportés dans la littérature (4/4)

5.2.3 *Bioaltération des minéraux : une action globale*

Contrairement à ce qui est supposé implicitement par les expériences d'altération biotique conduites selon des protocoles de laboratoire classique, telles que présentées au paragraphe 5.1, l'action des différents protagonistes de l'altération biotique semble s'inscrire dans le cadre d'une activité collective, à la base du réseau trophique des nutriments inorganiques à l'échelle de la communauté microbienne ou à celle de l'écosystème. En effet, bien que l'action isolée de certaines souches microbiennes puisse permettre la mobilisation d'éléments nutritifs des phases primaires, comme vu dans les tables ci-dessus, des études récentes soulignent l'importance d'une action combinée et synergique des acteurs de l'altération biotique bactériens et fongiques dans le cadre du système minéral-bactéries-champignon-plantes (Frey-Klett *et al.*, 2007; van Scholl *et al.*, 2008).

Comme vu en partie 0, les systèmes racinaires de la plupart des plantes terrestres établissent une symbiose entre leurs systèmes racinaires et des partenaires microbiens (Smith et Read, 1997), qui met en place un système d'échanges nutritifs vertueux entre ces différents partenaires. Schématiquement, le partenaire photosynthétique fournit à ses symbiotes des molécules organiques qui leur servent de sources d'énergie. En échange, le partenaire fongique explore le sol et mobilise nutriments et eau qu'il échange avec la plante (Frey-Klett *et al.*, 2007). Dans le cas des arbres, cet échange nutritif bijectif a généralement lieu au niveau du réseau de Hartig. Des bactéries dites « auxiliaires » jouent un rôle clé dans ces flux (Frey-Klett *et al.*, 2007), en favorisant notamment la mobilisation des nutriments à partir des minéraux primaires (Toro *et al.*, 1997). Ce type de système permet entre autres une translocation efficace des éléments nutritifs le long de la chaîne minéral-bactérie-champignon-plante, sans passer par le milieu « bulk » où règne une forte compétition pour les éléments nutritifs limitants. L'efficacité de ce type de coopération a notamment été démontrée dans le cas de la symbiose entre *Pinus sylvestris* et *Paxillus involutus*, où l'action synergique de la plante avec son symbiote fongique permet une meilleure adaptation à une situation de carence que dans le cas où chacun de ces deux partenaires sont soumis séparément à la même situation de stress (van Scholl *et al.*, 2006a).

Le mécanisme d'allocation des ressources carbonées des plantes à leurs symbiotes permet également aux plantes d'exercer un contrôle sur les populations microbiennes de la rhizosphère en sélectionnant les micro-organismes dont elles peuvent tirer le meilleur bénéfice, notamment en termes d'apports nutritifs (Frey-Klett *et al.*, 2005). Ainsi, il a été montré que des jeunes pousses de Pin sylvestre augmentaient leur allocation en ressources carbonées aux hyphes en contact avec des minéraux présentant un contenu nutritif d'intérêt (Heinonsalo *et al.*, 2004; Rosling *et al.*, 2004). Il a par ailleurs été montré que les champignons de l'ectomycorhizes étaient capables de sélectionner à leur tour des bactéries spécialisées dans l'extraction de nutriments inorganiques des minéraux primaires (Calvaruso *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2007), mais moins efficaces dans la dégradation de la matière organique, qui est alors principalement réalisée par les champignons (Uroz *et al.*, 2012; Uroz *et al.*, 2013). Dans le cas des plantes comme pour les champignons, le contrôle des populations microbiennes peut se faire par l'apport de différentes sources d'énergies (différents types de carbohydrates) ou d'autres éléments (différents types de composés azotés, notamment) (Nautiyal *et al.*, 2000; Hameeda *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2008). Ils stimulent également les capacités d'extraction de nutriments de leurs partenaires bactériens présents dans la mycorrhize par rapport à des souches équivalentes présentes dans le sol « bulk » (Frey-Klett *et al.*, 2005).

Cette analyse montre l'intérêt d'**étudier les processus d'altération minérale *in situ*, dans le cadre de réseaux trophiques établis**, en complément de l'étude de souches isolées en laboratoire. Il est en effet probable que les résultats soient, dans les deux cas, fort différents pour une même espèce microbienne. Par ailleurs, cette analyse souligne une plus forte probabilité de trouver des bactéries aux propriétés bioaltérantes dans la mycorrhize de plantes ou dans les horizons organiques de sols forestiers, au sein de communautés progressivement sélectionnées pour leur capacité à mobiliser les nutriments inorganiques des minéraux primaires, que dans un sol non-végétalisé.

Cette coopération dans la mobilisation de nutriments inorganiques a également été mise en évidence dans le cadre de systèmes plus simples tels que les lichens. Il a par exemple été démontré que dans le cas du lichen *Xanthoparmelia mexicana*, les bactéries *Bradyrhizobium elkanii*, spécialisées dans la fixation de l'azote, assuraient l'approvisionnement en nutriments azotés du partenaire fongique de la symbiose, augmentant ainsi sa production d'acides organiques (Seneviratne et Indrasena, 2006). Ce lichen se développant particulièrement sur

des roches acides, il a été suggéré que la production d'acides organiques favorise la mobilisation d'éléments nutritifs de la roche sous-jacente.

Les coopérations peuvent donc être cherchées à diverses échelles, depuis celle de la minéralosphère à l'écosystème.

Au-delà d'une coopération pour la mobilisation d'éléments vertueux, la structuration des communautés microbiennes par les substrats minéraux peut répondre à une situation de stress causée par le relargage par les phases minérales d'éléments présentant un caractère toxique pour les micro-organismes, tels que l'aluminium (Hamel et Appanna, 2003; Singh *et al.*, 2009). Dans ce cas la structuration de la communauté peut opérer par sélection d'espèces résistantes et/ou par des mécanismes plus complexes sous-tendant la mise en place d'une forme de coopération entre espèces pour en réduire les effets du métal toxique. C'est le cas notamment des bactéries sulfato-réductrices *Desulfococcus* (Jones et Bennett, 2014), ou de la souche *Pseudomonas fluorescens* (Appanna *et al.*, 1995; Singh *et al.*, 2005), qui présentent une capacité à neutraliser la production d' Al^{3+} . Il a été montré que cette particularité induisait la surreprésentation de ces espèces dans les communautés associées aux phases minérales porteuses d'aluminium (Jones et Bennett, 2014). L'aluminium est également connu pour son effet inhibiteur de la cinétique d'assimilation du Ca ou du Mg au niveau de la paroi des cellules racinaires (Finlay, 1995; van Scholl *et al.*, 2008). En réponse à un excès d' Al^{3+} , il a été montré que certaines essences d'arbres étaient capables de produire des petits acides organiques (citrates, oxalates) afin de complexer le surplus d'aluminium. Ce mécanisme peut être amplifié dans le cadre d'une symbiose avec des champignons ectomycorriziens, tels que *Suillus variegatus* ou *Rhizopogon roseolus* (Ahonen-Jonnarth *et al.*, 2000) ou *Paxillus involutus*, qui a montré une haute tolérance à l'aluminium dissout (Rudawska et Leski, 1998).

Ainsi, l'étude de l'altération biotique de micro-organismes sur le terrain ou au sein de communautés complexes semble présenter une meilleure représentativité des processus effectivement à l'œuvre sur le terrain par rapport à l'étude des mêmes souches isolées en laboratoire. Ces deux approches restent néanmoins complémentaires, dans la mesure où l'étude de systèmes simples en conditions contrôlées, impliquant un nombre limité d'acteurs, demeure incontournable à la détermination des mécanismes physico-chimiques associés à l'altération biotique.

5.3. Mécanismes de l'altération biotique

Les mécanismes de l'altération microbienne des roches sont multiples. Nous allons en effet voir qu'ils relèvent à la fois de processus physiques et chimiques. Parmi les processus chimiques, tous les différents modes de la réactivité minérale, à savoir les mécanismes acidobasiques, de chélation ou d'oxydoréduction, sont exploités. Enfin, nous verrons toutefois que la production de ces molécules organiques peut répondre à d'autres problématiques que la réactivité minérale et qu'il convient donc d'interpréter leur sécrétion avec prudence.

Des processus physiques peuvent être mobilisés par les micro-organismes dans l'altération des roches. C'est le cas notamment des contraintes induites par la pression de turgescence lors de la croissance des hyphes, pouvant atteindre jusqu'à 20 MPa (Howard *et al.*, 1991), mis en évidence dans le cas de l'altération de la lizardite par *Talaromyces flavus* (Li *et al.*, 2016) ou par *Paxillux involutus* (Bonneville *et al.*, 2009). Ces processus peuvent mener à la rupture du matériau, permettant la création de surface réactive par désagrégation progressive (Li *et al.*, 2016). L'augmentation de surface réactive, qui est plus fraîche donc a priori possédant une réactivité maximale (Knauss et Wolery, 1986; Fantle et DePaolo, 2006), permet une augmentation du flux d'altération. Les contraintes appliquées seraient par ailleurs suffisantes pour distordre le réseau cristallin du minéral, en facilitant son altération chimique (Bonneville *et al.*, 2009).

Les mécanismes les plus couramment étudiés dans le cas des silicates consistent en des processus d'hydrolyse acidobasiques. Ces processus peuvent être favorisés par les micro-organismes, notamment par la production d'acides organiques (Drever et Stillings, 1997; Ganor *et al.*, 2009). De telles molécules peuvent être sécrétées par un grand nombre d'espèces de bactéries et de champignons, comme suggéré par la synthèse proposée aux parties 5.2.1 et 5.2.b. Des réactions d'hydrolyse des minéraux peuvent par ailleurs être favorisées de façon indirecte par le métabolisme de certaines bactéries, tels que la production de CO₂ selon des processus de respiration ou d'acide nitreux (HNO₂) par des bactériens nitrifiantes qui ont pour effet global d'acidifier le milieu (Uroz *et al.*, 2009).

Des processus d'oxydoréduction d'origine biotique vont d'autre part pouvoir déstabiliser les phases porteuses d'éléments sensibles au redox, tels que le fer ou le manganèse.

De nombreux micro-organismes sont en effet connus pour leur faculté à utiliser ces éléments comme accepteurs terminaux d'électrons dans leurs processus métaboliques, la réduction du

fer(III) en fer(II) ou du manganèse(IV) en manganèse(II) allant dans le sens d'une solubilisation de ces métaux (Gadd, 2010). Ces micro-organismes, tels que les bactéries ferriréductrices (IRB), couplent ainsi la réduction du Fe (III) à l'oxydation de la matière organique ou du dihydrogène en milieu anaérobie (Liu *et al.*, 2002). Le fer (III) étant globalement insoluble du fait de la cinétique très rapide de la réaction de précipitation du fer ferrique en milieu naturel (Davison et Seed, 1983), le transfert d'électrons est généralement assuré par un contact direct entre le minéral et la membrane cellulaire du micro-organisme (Lower *et al.*, 2001) ou l'un de ses appendices tels qu'un pili conducteur (cf. « nanowires, Reguera *et al.*, 2005, Malvankar *et al.*, 2014}). D'autres stratégies ont été déployées par les organismes ferriréducteurs pour assurer le transfert d'électrons à distance de la surface minérale, telles que la synthèse de « navettes à électrons » (e.g. quinones, Newman 2000), ou l'utilisation de transporteurs présents dans le milieu naturel, par exemples des substances humiques (Lovley *et al.*, 1996; Roden *et al.*, 2010). On compte parmi les IRB les plus notoires *Shewanella alga*, *Shewanella putrefaciens* (Fredrickson *et al.*, 1998; Newman et Kolter, 2000; Liu *et al.*, 2002; Ona-Nguema *et al.*, 2002) ou *Deinococcus radiodurans* (Fredrickson *et al.*, 2000).

D'autres organismes sont connus pour leur capacité à altérer des minéraux selon des processus d'oxydation (Weber *et al.*, 2006). C'est le cas notamment de *Pseudomonas sp.* HerB, capable de coupler l'oxydation du fer(II) de l'olivine à la réduction du dioxygène en milieu sub-oxygène (Popa *et al.*, 2012).

La sécrétion de composés organiques chélatants tels que l'EDTA ou le DTPA peuvent également favoriser la dissolution des minéraux primaires par déplacement des équilibres chimiques (Grandstaff, 1986; Putnis *et al.*, 1995; Dunn et Yen, 1999; Golubev et Pokrovsky, 2006; Luo et Gu, 2011). Cet effet peut se produire de façon indirecte, par chélation des produits de la réaction déplaçant l'équilibre thermodynamique de la réaction de dissolution dans le sens d'une consommation des réactifs. C'est le cas notamment des sidérophores, connus pour leurs propriétés de chélation du fer (Buss *et al.*, 2007; Ahmed et Holmstrom, 2015). Ces molécules sont produites de façon relativement ubiquistes parmi les bactéries ou les champignons (Saha *et al.*, 2013) et peuvent présenter des constantes d'associations avec le fer exceptionnellement élevées ($\log(K)=12$ à 52 , Neilands 1982). Les sidérophores sont également réputés pour leur capacité à chélater d'autres éléments contenus dans les phases minérales, tels que l'aluminium, le manganèse, le cuivre ou le zinc (Johnstone et Nolan, 2015). Les molécules chélatantes peuvent également influencer de façon directe sur la réaction de

dissolution par la formation de complexes de surface qui augmentent la cinétique globale du processus (Golubev et Pokrovsky, 2006). Il a cependant été montré à travers l'exemple de la dissolution du diopside en présence d'EDTA qu'une forte concentration de ligands organiques était nécessaire pour obtenir un effet significatif sur la cinétique de la réaction de dissolution. L'effet attendu de la formation de tels complexes de surface en milieu naturel est donc relativement faible (Golubev et Pokrovsky, 2006).

L'utilisation des molécules organiques mentionnées ci-dessus par les micro-organismes ne se limite évidemment pas aux processus d'altération des minéraux. Il a notamment été démontré que certains sidérophores tels que la pyoverdine ou le ferrichrome remplissaient des fonctions de signalisation cellulaire (Nadal Jimenez *et al.*, 2012) ou présentaient des propriétés antibiotiques (Costas *et al.*, 2004). De même, les acides organiques de faible masse moléculaire produits par une vaste diversité d'espèces bactériennes et fongiques remplissent un grand nombre de fonctions, reliées ou non au cycle des nutriments inorganiques au sein de la zone critique. C'est le cas notamment de l'acide oxalique produit par des champignons tels que *Hygrophoropsis aurantiaca*, qui permet à ce dernier de mobiliser des nutriments à la fois par promotion de la cinétique de dissolution des minéraux primaires et par recyclage de l'Humus (Fransson *et al.*, 2004). L'acide oxalique est également impliqué dans l'extraction du calcium de parois cellulaires (Dutton et Evans, 1996), dans des processus de dégradation de la matière organique tels que la décomposition de l'hémicellulose et la dépolymérisation de la cellulose (Green *et al.*, 1991). Cette analyse souligne l'absence de lien clair entre la sécrétion de molécules organiques aux propriétés réactives, telle qu'observée selon les approches *in vitro*, et de possibles propriétés d'altération minérale sur le terrain. Il est également possible que, contrairement à ce qui peut être observé dans le cadre d'une expérience de laboratoire, ces acides organiques soient consommés dans le milieu naturel par d'autres processus (notamment si ils ont été sécrétés à des fins de signalisation inter-cellulaire ou de dégradation de la matière organique) avant d'atteindre quelque surface minérale (Jones *et al.*, 2003). Cette analyse souligne donc (i) l'importance d'étudier les mécanismes d'altération biotique des micro-organismes de la minéralosphère, qui sont directement associés aux surfaces minérales où à proximité immédiate et (ii) les précautions à prendre avant d'extrapoler au terrain des mécanismes d'altération biotiques déterminés sur la base d'observation de laboratoire.

5.4. L'altération biotique du laboratoire au terrain : entre approche « bottom-up » et « top-down »

En dépit de leur importance, notre connaissance des processus d'altération biotique des minéraux sur le terrain reste parcellaire. Une des raisons de ce constat se situe certainement au niveau de la dichotomie existant entre les approches ascendantes (ou « bottom-up »), qui visent à extrapoler au terrain les résultats obtenus dans le cadre d'expériences de dissolution biotiques en conditions contrôlées de laboratoire, et les approches descendantes (ou « top-down ») qui cherchent à déterminer les processus d'altération biotiques à l'œuvre *in situ* à partir d'observations de terrain.

Malgré la mise en évidence en laboratoire de propriétés bioaltérantes pour de nombreux micro-organismes et certains de leurs métabolites, la question de la transposition de ces résultats au milieu naturel selon une approche ascendante demeure épineuse à plusieurs égards.

Premièrement, du fait du manque de recul sur la représentativité des souches de références employées en laboratoire, notamment celles qui ont pu être employées dans les études pionnières sur la bioaltération des minéraux (Ullman *et al.*, 1996; Brantley *et al.*, 2001). Bien que ce problème soit progressivement résolu, grâce à l'introduction récente de méthodes de séquençage haut débit permettant une approche métagénomique semi-quantitative des communautés microbiennes des sols (Jones et Bennett, 2014; Anantharaman *et al.*, 2016), l'identification des acteurs de l'altération minérale en conditions naturelles en est encore à ses débuts (Uroz *et al.*, 2009; Uroz *et al.*, 2015).

Par ailleurs, la question de la représentativité du comportement bioaltérant d'une population, tel que décrit en laboratoire, reste ouverte. Rien n'indique en effet que ce comportement s'exprime au sein d'une communauté microbienne complexe (Hibbing *et al.*, 2010; Ghoul et Mitri, 2016; Nadell *et al.*, 2016), ni même que les fonctions bioaltérantes identifiées en cultures pures ne soient en fait dédiées à un usage alternatif sur le terrain. C'est le cas notamment de certains sidérophores tels que la vibrioferrine ou la pyoverdine, qui, en dépit du rôle de simple chélate du fer qui leur est souvent assigné d'emblée, peuvent être utilisés par certains micro-organismes à des fins d'inhibition des mécanismes de quorum sensing (Dembitsky *et al.*, 2011) ou d'autres fonctions de signalement inter-cellulaires chez *Pseudomonas spp.* (Williams et Cámara, 2009; Nadal Jimenez *et al.*, 2012). De la même

façon, notre méconnaissance de la fonction et du devenir de molécules organiques telles que les acides organiques de faible masse moléculaire dans le milieu naturel (Jones *et al.*, 2003) reste une barrière de taille à notre compréhension des mécanismes de bioaltération à l'œuvre *in situ*.

Le lien entre acteurs potentiels et bioaltération effective sur le terrain reste d'autant plus ténu que les observations directes de ces phénomènes restent rares et controversées. Cet état de fait laisse planer le doute quant à la pertinence d'une approche descendante de l'altération biotique.

Parmi les observations directes reportées à ce jour en termes d'altération biotique, on notera celles de textures tubulaires, d'un diamètre compris entre 3 et 10 μm , retrouvées dans divers minéraux tels que des feldspaths ou de la hornblende. Ces textures ont été interprétées par certains auteurs comme résultant de leur altération par des hyphes fongiques, telles que celles retrouvées dans certaines microtubules de ces échantillons (Jongmans *et al.*, 1997). Cette interprétation a été confortée par l'observation de textures similaires dans d'autres contextes pédologiques (van Scholl *et al.*, 2008), en particulier dans les horizons dépourvus de minéraux facilement altérables contenant des éléments nutritifs stratégiques (K, Mg et P en particulier), tels que la biotite ou la hornblende (Hoffland *et al.*, 2002). Une corrélation entre la distribution de ces textures et le gradient de productivité a également pu être mis en évidence pour deux sites suédois distincts (Hoffland *et al.*, 2003). Ces observations suggèrent un lien entre la disponibilité des nutriments inorganiques et les textures tubulaires interprétées par certains auteurs comme une preuve de leur origine biotique (van Scholl *et al.*, 2008).

Des textures tubulaires ont également été retrouvées dans le cadre de l'altération de verres basaltiques en contexte océanique (Alt et Mata, 2000). Elles ont là aussi été attribuées à des traces d'altération d'origine biotique, principalement sur la base d'arguments morphologiques, mais également chimiques, avec la mise en évidence dans ces microtubules de teneurs anormalement élevées en carbone et azote, présentant par endroit un rapport $\frac{C}{N}$ typique du milieu cellulaire de bactéries carencées en azote (Torsvik *et al.*, 1998). D'autres observations, telles que des valeurs de fractionnements isotopiques du carbone $\delta^{13}C$ caractéristiques de processus microbiens mesurées sur des carbonates formés dans les fractures du verre (Furnes *et al.*, 2001) ou la découverte de fragments d'ADN dans les zones altérées ont été proposés comme des arguments supplémentaires en faveur de l'hypothèse

biotique (Torsvik *et al.*, 1998). Cependant, du moins dans le cas des sols, l'hypothèse d'une altération biotique repose principalement sur des arguments relativement faibles d'ordres morphologiques, et les origines biotiques des textures tubulaires sont encore sujettes à débat (Benzerara *et al.*, 2007). Les estimations de flux d'altération possiblement biotiques associés à ces textures d'altération minérale totale (estimés entre 0.5 % (Smits *et al.*, 2005) et 50% (van Breemen *et al.*, 2000b)) sont variables et également sujettes à débat (Sverdrup *et al.*, 2002).

Au final, la frontière laboratoire-terrain ne semble donc pas cantonnée au problème de l'approche « classique » abiotique de la dissolution des minéraux, tel que soulevé au paragraphe 3. Ce problème semble généralisable à l'ensemble de l'étude de la réactivité minérale entre le laboratoire et le terrain. Partant de ce constat, quelle approche adopter ?

L'étude des processus d'altération biotiques sur le terrain selon une approche descendante semble limitée d'une part par l'utilisation de minéraux naturels ne permettant pas une quantification précise de l'action biotique et de l'autre par l'absence de lien clair acteurs-mécanismes. Une stratégie alternative consisterait à recourir à l'incubation de minéraux de laboratoire afin de disposer d'une référence pré-altération. Des éléments de réponse pourraient par ailleurs être apportés à la question de l'origine du flux d'altération biotique par une analyse métagénomique des communautés microbiennes développées sur ces mêmes échantillons de laboratoire, moyennant leur stérilisation pré-incubation.

L'étude de l'altération biotique à partir d'expériences de laboratoire pourrait quant à elle bénéficier de l'utilisation en conditions contrôlées de fluides réactifs d'origine naturelle, possédant un contenu microbien représentatif du contexte d'altération.

5.5. Conclusion.

Comme nous avons pu le voir, l'altération biotique des minéraux fait partie intégrante des processus d'altération à l'œuvre sur le terrain. Nous avons vu par ailleurs que malgré leur importance, ces phénomènes de bioaltération des minéraux demeurent largement méconnus. Parmi les enjeux actuels de la thématique de l'altération biotique, nous pouvons souligner :

- (i) la mise en lumière des relations acteurs-mécanismes de l'altération biotique et la recherche de gènes fonctionnels associés à l'altération des minéraux (**Comment ?**) (Uroz *et al.*, 2009)
- (ii) la quantification de l'action biotique sur le terrain vis-à-vis de l'altération minérale (**Combien ?**) (van Breemen *et al.*, 2000a)
- (iii) la détermination d'éventuels facteurs de contrôle de l'altération biotique, ou la mise en évidence *a contrario* qu'elle résulte de processus aléatoires (**Pourquoi ?**) (Uroz *et al.*, 2015)
- (iv) La détermination de signatures physiques ou chimiques de l'altération biotique sur le terrain (Jongmans *et al.*, 1997) (**Pertinence**)
- (v) La mise en évidence de l'effet de la nature du substrat minéral et de l'évolution de la dissolution minérale sur la structure des communautés microbiennes (Bennett *et al.*, 1996) (**Rétroaction**)

Nous allons aborder certaines de ces questions selon une stratégie qui sera détaillée dans le chapitre suivant.

6. Bibliographie

- Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among minerals and aqueous solutions. 1. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282(3): 237-285.
- Ahmed, E., Holmstrom, S.J.M., 2015. Microbe-mineral interactions: The impact of surface attachment on mineral weathering and element selectivity by microorganisms. *Chemical Geology*, 403: 13-23.
- Ahonen-Jonnarth, U., Van Hees, P.A.W., Lundstrom, U.S., Finlay, R.D., 2000. Organic acids produced by mycorrhizal *Pinus sylvestris* exposed to elevated aluminium and heavy metal concentrations. *New Phytologist*, 146(3): 557-567.
- Alley, W.M., Healy, R.W., LaBaugh, J.W., Reilly, T.E., 2002. *Flow and Storage in Groundwater Systems*. Science, 296(5575): 1985-1990.
- Alt, J.C., Mata, P., 2000. On the role of microbes in the alteration of submarine basaltic glass: a TEM study. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(3): 301-313.
- Anantharaman, K., Brown, C.T., Hug, L.A., Sharon, I., Castelle, C.J., Probst, A.J., Thomas, B.C., Singh, A., Wilkins, M.J., Karaoz, U., Brodie, E.L., Williams, K.H., Hubbard, S.S., Banfield, J.F., 2016. Thousands of microbial genomes shed light on interconnected biogeochemical processes in an aquifer system. *Nature Communications*, 7.
- Andermann, C., Longuevergne, L., Bonnet, S., Crave, A., Davy, P., Gloaguen, R., 2012. Impact of transient groundwater storage on the discharge of Himalayan rivers. *Nature Geosci*, 5(2): 127-132.
- Anderson, D.L., 1989. *Theory of the Earth*. Blackwell Scientific Publications, Boston, MA.
- Appanna, V.D., Finn, H., Pierre, M.S., 1995. Exocellular phosphatidylethanolamine production and multiple-metal tolerance in *Pseudomonas fluorescens*. *FEMS Microbiology Letters*, 131(1): 53-56.
- Archer, D., Eby, M., Brovkin, V., Ridgwell, A., Cao, L., Mikolajewicz, U., Caldeira, K., Matsumoto, K., Munhoven, G., Montenegro, A., Tokos, K., 2009. Atmospheric Lifetime of Fossil Fuel Carbon Dioxide. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 37(1): 117-134.
- Arrhenius, S., *Physics*, p., 1889. *Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte*. Wilhelm Engelmann, Leipzig.

- Arvieu, J.C., Leprince, F., Plassard, C., 2003. Release of oxalate and protons by ectomycorrhizal fungi in response to P-deficiency and calcium carbonate in nutrient solution. *Annals of Forest Science*, 60(8): 815-821.
- Augusto, L., Turpault, M.P., Ranger, J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma*, 96(3): 215-237.
- Bais, H.P., Park, S.-W., Weir, T.L., Callaway, R.M., Vivanco, J.M., How plants communicate using the underground information superhighway. *Trends in Plant Science*, 9(1): 26-32.
- Banfield, J.F., Cervini-Silva, J., Nealson, K.H., 2005. *Molecular Geomicrobiology*. Geochemical Society, Washington, DC.
- Banwart, S., 2011. Save our soils. *Nature*, 474(7350): 151-152.
- Banwart, S.A., 2013. *Sustaining Earth's Critical Zone - Basic Science and Interdisciplinary Solutions for Global Challenges*. The University of Sheffield, United Kingdom.
- Barker, W.W., Welch, S.A., Banfield, J.F., 1997. Biogeochemical weathering of silicate minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 35(1): 391-428.
- Barker, W.W., Welch, S.A., Chu, S., Banfield, J.F., 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *American Mineralogist*, 83(11-12 Part 2): 1551-1563.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Donnadieu, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349.
- Beller, H.R., Letain, T.E., Chakicherla, A., Kane, S.R., Legler, T.C., Coleman, M.A., 2006. Whole-genome transcriptional analysis of chemolithoautotrophic thiosulfate oxidation by *Thiobacillus denitrificans* under aerobic versus denitrifying conditions. *Journal of Bacteriology*, 188(19): 7005-7015.
- Bennett, P.C., Hiebert, F.K., Choi, W.J., 1996. Microbial colonization and weathering of silicates in a petroleum-contaminated groundwater. *Chemical Geology*, 132(1-4): 45-53.
- Bennett, P.C., Melcer, M.E., Siegel, D.I., Hassett, J.P., 1988. The dissolution of quartz in dilute aqueous solution of organic acids at 25 degrees C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 52(6): 1521-1530.
- Bennett, P.C., Rogers, J.R., Choi, W.J., 2001. Silicates, silicate weathering, and microbial ecology. *Geomicrobiology Journal*, 18(1): 3-19.

- Benzerara, K., Chapon, V., Moreira, D., Lopez-Garcia, P., Guyot, F., Heulin, T., 2006. Microbial diversity on the Tatahouine meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(8): 1249-1265.
- Benzerara, K., Menguy, N., Banerjee, N.R., Tyliszczak, T., Brown, G.E., Guyot, F., 2007. Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: A STXM and TEM study. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2): 187-200.
- Berger, G., Cadore, E., Schott, J., Dove, P.M., 1994. Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C: Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2): 541-551.
- Berner, R.A., 1991. A model for atmospheric CO₂ over phanerozoic time. *American Journal of Science*, 291(4): 339-376.
- Berner, R.A., 2013. From black mud to earth system science: a scientific autobiography. *American Journal of Science*, 313(1): 1-60.
- Berner, R.A., Holdren, G.R., 1977. Mechanism of feldspar weathering - some observational evidence. *Geology*, 5(6): 369-372.
- Berner, R.A., Holdren, G.R., 1979. Mechanism of feldspar weathering .2. Observations of feldspars from soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(8): 1173-1186.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *American Journal of Science*, 284: 641-683.
- Bhattacharya, S., John, P.J., Ledwani, L., 2016. Fungal weathering of asbestos in semi arid regions of India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 124: 186-192.
- Blake, R.E., Walter, L.M., 1999. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70-80 degrees C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(13-14): 2043-2059.
- Blum, A.E., Yund, R.A., Lasaga, A.C., 1990. The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(2): 283-297.
- Boardman, J., Poesen, J., 2006. Soil Erosion in Europe: Major Processes, Causes and Consequences, *Soil Erosion in Europe*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 477-487.
- Bonneau, M., Dambrine, E., Nys, C., Range, r.J., 1991. Apports acides et cycles des cations et de l'azote : quelques reflexions à partir des dispositifs de Monthermé (Ardennes) et d'Aubure (Vosges). *Sci. du Sol*, 29(2): 125-145.
- Bonneville, S., Bray, A.W., Benning, L.G., 2016. Structural Fe(II) Oxidation in Biotite by an Ectomycorrhizal Fungi Drives Mechanical Forcing. *Environmental Science & Technology*, 50(11): 5589-5596.

- Bonneville, S., Smits, M.M., Brown, A., Harrington, J., Leake, J.R., Brydson, R., Benning, L.G., 2009. Plant-driven fungal weathering: Early stages of mineral alteration at the nanometer scale. *Geology*, 37(7): 615-618.
- Bormann, F.H., Likens, G.E., 1967. Nutrient Cycling. *Science*, 155(3761): 424-429.
- Boucher, O., Pham, M., 2002. History of sulfate aerosol radiative forcings. *Geophysical Research Letters*, 29(9).
- Bouchez, J., Gaillardet, J., 2014. How accurate are rivers as gauges of chemical denudation of the Earth surface? *Geology*, 42(2): 171-174.
- Boudart, M., 1976. Consistency between kinetics and thermodynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 80(26): 2869-2870.
- Bourcier, W.L., Peiffer, D.W., Knauss, K.G., McKeegan, K.D., Smith, D.K., 1989. A Kinetic Model for Borosilicate Glass Dissolution Based on the Dissolution Affinity of a Surface Alteration Layer. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 176: null-null.
- Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P., 2003. Uranium-series Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Geochemical Society - Mineralogical Society of America, Washington, 656 pp.
- Brantley, S.L., 1992. Kinetics of dissolution and precipitation - Experimental and field results. In: Maest, K.a. (Editor), *Water-Rock Interaction*. Balkema, Rotterdam, pp. 3-6.
- Brantley, S.L., 2010. Bedrock to soil: Where rocks meet life in the Critical Zone. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(12): A118-A118.
- Brantley, S.L., Goldhaber, M.B., Ragnarsdottir, K.V., 2007. Crossing disciplines and scales to understand the Critical Zone. *Elements*, 3(5): 307-314.
- Brantley, S.L., Liermann, L., Bau, M., Wu, S., 2001. Uptake of trace metals and rare earth elements from hornblende by a soil bacterium. *Geomicrobiology Journal*, 18(1): 37-61.
- Brantley, S.L., Megonigal, J.P., Scatena, F.N., Balogh-Brunstad, Z., Barnes, R.T., Bruns, M.A., Van Cappellen, P., Dontsova, K., Hartnett, H.E., Hartshorn, A.S., Heimsath, A., Herndon, E., Jin, L., Keller, C.K., Leake, J.R., McDowell, W.H., Meinzer, F.C., Mozdzer, T.J., Petsch, S., Pett-Ridge, J., Pregitzer, K.S., Raymond, P.A., Riebe, C.S., Shumaker, K., Sutton-Grier, A., Walter, R., Yoo, K., 2011. Twelve testable hypotheses on the geobiology of weathering. *Geobiology*, 9(2): 140-165.
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-319.

- Brunner, I., Plotze, M., Rieder, S., Zumsteg, A., Furrer, G., Frey, B., 2011. Pioneering fungi from the Damma glacier forefield in the Swiss Alps can promote granite weathering. *Geobiology*, 9(3): 266-279.
- Burns, K., Wu, Y.T., Grant, C.S., 2003. Mechanisms of calcite dissolution using environmentally benign polyaspartic acid: A rotating disk study. *Langmuir*, 19(14): 5669-5679.
- Busenberg, E., Clemency, C.V., 1976. Dissolutions kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(1): 41-49.
- Buss, H.L., Bruns, M.A., Schultz, M.J., Moore, J., Mathur, C.F., Brantley, S.L., 2005. The coupling of biological iron cycling and mineral weathering during saprolite formation, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Geobiology*, 3(4): 247-260.
- Buss, H.L., Lüttge, A., Brantley, S.L., 2007. Etch pit formation on iron silicate surfaces during siderophore-promoted dissolution. *Chemical Geology*, 240(3-4): 326-342.
- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7(12): 978-983.
- Calvaruso, C., Turpault, M.-P., Leclerc, E., Frey-Klett, P., 2007. Impact of Ectomycorrhizosphere on the Functional Diversity of Soil Bacterial and Fungal Communities from a Forest Stand in Relation to Nutrient Mobilization Processes. *Microbial Ecology*, 54(3): 567-577.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2): 1258-1266.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Arnold, G.W., 1988. Surface-chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous-solutions at pH = 2, 3, and 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2795-2807.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Banfield, J.F., Ferruzzi, G., Arnold, G.W., 1993. Leaching and reconstruction at the surface of dissolving chain-silicate minerals. *Nature*, 366(6452): 253-256.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Holdren, G.R., 1991. Dissolution rates of plagioclase at pH = 2 and 3. *American Mineralogist*, 76(1-2): 211-217.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Massis, T., Banfield, J.F., Arnold, G.W., 1989. The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis. *Chemical Geology*, 78(3-4): 205-218.
- Cerdan, O., Poesen, J., Govers, G., Saby, N., Le Bissonnais, Y., Gobin, A., Vacca, A., Quinton, J., Auerswald, K., Klik, A., Kwaad, F.F.P.M., Roxo, M.J., 2006. Sheet and Rill Erosion, Soil Erosion in Europe. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 501-513.

- Certini, G., Campbell, C.D., Edwards, A.C., 2004. Rock fragments in soil support a different microbial community from the fine earth. *Soil Biology & Biochemistry*, 36(7): 1119-1128.
- Chen, Y., Brantley, S.L., 2000. Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2<pH<5. *Chemical Geology*, 165: 267-281.
- Childers, S.E., Ciuffo, S., Lovley, D.R., 2002. *Geobacter metallireducens* accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. *Nature*, 416(6882): 767-769.
- Cook, R.J., Thomashow, L.S., Weller, D.M., Fujimoto, D., Mazzola, M., Banger, G., Kim, D.S., 1995. Molecular mechanisms of defense by rhizobacteria against root disease. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 92(10): 4197-4201.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M., Neal, C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma*, 91(3-4): 281-295.
- Correns, C.W., von Engelhardt, W., 1938. Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Naturwissenschaften*, 26(9): 137-138.
- Costas, M., Mehn, M.P., Jensen, M.P., Que, L., 2004. Dioxygen Activation at Mononuclear Nonheme Iron Active Sites: Enzymes, Models, and Intermediates. *Chemical Reviews*, 104(2): 939-986.
- Courty, P.E., Buee, M., Diedhiou, A.G., Frey-Klett, P., Le Tacon, F., Rineau, F., Turpault, M.P., Uroz, S., Garbaye, J., 2010. The role of ectomycorrhizal communities in forest ecosystem processes: New perspectives and emerging concepts. *Soil Biology & Biochemistry*, 42(5): 679-698.
- Daghino, S., Martino, E., Vurro, E., Tomatis, M., Girlanda, M., Fubini, B., Perotto, S., 2008. Bioweathering of chrysotile by fungi isolated in ophiolitic sites. *FEMS Microbiology Letters*, 285(2): 242-249.
- Daghino, S., Turci, F., Tomatis, M., Favier, A., Perotto, S., Douki, T., Fubini, B., 2006. Soil fungi reduce the iron content and the DNA damaging effects of asbestos fibers. *Environmental Science & Technology*, 40(18): 5793-5798.
- Daghino, S., Turci, F., Tomatis, M., Girlanda, M., Fubini, B., Perotto, S., 2009. Weathering of chrysotile asbestos by the serpentine rock-inhabiting fungus *Verticillium leptobactrum*. *Fems Microbiology Ecology*, 69(1): 132-141.
- Dakora, F.D., Phillips, D.A., 2002. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. *Plant and Soil*, 245(1): 35-47.
- Dambrine, E., Carisey, N., Pollier, B., Granier, A., 1992. Effects of drought on the yellowing status and the dynamic of mineral elements in the xylem sap of a declining spruce stand (*Picea abies* Karst.). *Plant Soil*, 150: 303-306.

- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- Davis, K.J., Neelson, K.H., Luetge, A., 2007. Calcite and dolomite dissolution rates in the context of microbe-mineral surface interactions. *Geobiology*, 5(2): 191-205.
- Davison, W., Seed, G., 1983. The Kinetics of the Oxidation of Ferrous Iron in Synthetic and Natural-Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1): 67-79.
- Dembitsky, V.M., Al Quntar, A.A.A., Srebnik, M., 2011. Natural and Synthetic Small Boron-Containing Molecules as Potential Inhibitors of Bacterial and Fungal Quorum Sensing. *Chemical Reviews*, 111(1): 209-237.
- Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P., Minet, Y., 2004. Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3): 13-25.
- Dick, G.J., Lam, P., 2015. Omic Approaches to Microbial Geochemistry. *Elements*, 11(6): 403-408.
- Dlugokencky, E., Tans, P., 2015. Trends in atmospheric carbon dioxide. In: National Oceanic & Atmospheric Administration, E.S.R.L.N.E. (Editor).
- Doehne, E., Price, A.C., 2010. Stone Conservation: An Overview of Current Research. *Research in Conservation*. Getty Publications, 164 pp.
- Dong, H.L., Kukkadapu, R.K., Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Kostandarithes, H.M., 2003. Microbial reduction of structural Fe(III) in illite and goethite. *Environmental Science & Technology*, 37(7): 1268-1276.
- Dore, J.E., Lukas, R., Sadler, D.W., Church, M.J., Karl, D.M., 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(30): 12235-12240.
- Dorn, R.I., 2014. Ants as a powerful biotic agent of olivine and plagioclase dissolution. *Geology*, 42(9): 771-774.
- Dosseto, A., Turner, S.P., Chappell, J., 2008. The evolution of weathering profiles through time: New insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4): 359-371.

- Drever, J.I., 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(10): 2325-2332.
- Drever, J.I., Stillings, L.L., 1997. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1-3): 167-181.
- Druschel, G.K., Kappler, A., 2015. *Geomicrobiology and Microbial Geochemistry*. *Elements*, 11(6): 389-394.
- Dunn, K., Yen, T.F., 1999. Dissolution of barium sulfate scale deposits by chelating agents. *Environmental Science & Technology*, 33(16): 2821-2824.
- Dutton, M.V., Evans, C.S., 1996. Oxalate production by fungi: Its role in pathogenicity and ecology in the soil environment. *Canadian Journal of Microbiology*, 42(9): 881-895.
- Ericsson, K., Huttunen, S., Nilsson, L.J., Svenningsson, P., 2004. Bioenergy policy and market development in Finland and Sweden. *Energy Policy*, 32(15): 1707-1721.
- Evans, M.G., Polanyi, M., 1935. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities. *T. Faraday. Soc.*, 31: 875-894.
- Eyring, H., 1935a. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, 17: 65-82.
- Eyring, H., 1935b. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 3: 107-120.
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2006. Sr isotopes and pore fluid chemistry in carbonate sediment of the Ontong Java Plateau: Calcite recrystallization rates and evidence for a rapid rise in seawater Mg over the last 10 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15): 3883-3904.
- Faramarzi, M.A., Brandl, H., 2006. Formation of water-soluble metal cyanide complexes from solid minerals by *Pseudomonas plecoglossicida*. *FEMS Microbiology Letters*, 259(1): 47-52.
- Favero-Longo, S.E., Girlanda, M., Honegger, R., Fubini, B., Piervittori, R., 2007. Interactions of sterile-cultured lichen-forming ascomycetes with asbestos fibres. *Mycological Research*, 111(4): 473-481.
- Finlay, R.D., 1995. Effects of Acid Deposition and Tropospheric Ozone on Forest Ecosystems in Sweden. *Ecological Bulletins*, 44: 197-214.
- Fischer, C., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2012. How predictable are dissolution rates of crystalline material? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98(0): 177-185.
- Fischer, C., Lüttge, A., 2017. Beyond the conventional understanding of water-rock reactivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 457: 100-105.

- Flemming, H.-C., Wingender, J., 2010. The biofilm matrix. *Nat Rev Micro*, 8(9): 623-633.
- Fransson, A.M., Valeur, I., Wallander, H., 2004. The wood-decaying fungus *Hygrophoropsis aurantiaca* increases P availability in acid forest humus soil, while N addition hampers this effect. *Soil Biology & Biochemistry*, 36(11): 1699-1705.
- Fredrickson, J.K., Kostandarithes, H.M., Li, S.W., Plymale, A.E., Daly, M.J., 2000. Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by *Deinococcus radiodurans* R1. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(5): 2006-2011.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Dong, H., Onstott, T.C., Hinman, N.W., Li, S.-m., 1998. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62(19-20): 3239-3257.
- Frey-Klett, P., Chavatte, M., Clause, M.L., Courier, S., Le Roux, C., Raaijmakers, J., Martinotti, M.G., Pierrat, J.C., Garbaye, J., 2005. Ectomycorrhizal symbiosis affects functional diversity of rhizosphere fluorescent pseudomonads. *New Phytologist*, 165(1): 317-328.
- Frey-Klett, P., Garbaye, J., Tarkka, M., 2007. The mycorrhiza helper bacteria revisited. *New Phytologist*, 176(1): 22-36.
- Frey, B., Rieder, S.R., Brunner, I., Ploetze, M., Koetzsch, S., Lapanje, A., Brandl, H., Furrer, G., 2010. Weathering-Associated Bacteria from the Damma Glacier Forefield: Physiological Capabilities and Impact on Granite Dissolution. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(14): 4788-4796.
- Furnes, H., Muehlenbachs, K., Torsvik, T., Thorseth, I.H., Tumyr, O., 2001. Microbial fractionation of carbon isotopes in altered basaltic glass from the Atlantic Ocean, Lau Basin and Costa Rica Rift. *Chemical Geology*, 173(4): 313-330.
- Gadd, G.M., 2007. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Research*, 111: 3-49.
- Gadd, G.M., 2010. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156(3): 609-643.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C.J., 1995. A global mass budget applied to the Congo basin rivers - Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3469-3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1): 3-30.

- Gaillardet, J., Galy, A., 2008. Atmospheric science - Himalaya-carbon sink or source? *Science*, 320(5884): 1727-1728.
- Ganor, J., Lu, P., Zheng, Z., Zhu, C., 2007. Bridging the gap between laboratory measurements and field estimations of silicate weathering using simple calculations. *Environmental Geology*, 53(3): 599-610.
- Ganor, J., Renznik, I.J., Rosenberg, Y.O., 2009. Organics in Water-Rock Interactions, Thermodynamics and kinetics of water-rock interaction. Mineralogical Society of America, pp. 259-369.
- Garrels, R.M., Howards, P., 1959. Reactions of Feldspar and Mica with Water at Low Temperature and Pressure. *Clays and Clay Minerals*, 6: 68-88.
- Gavrilov, A.V., Romanovskii, X.N., Romanovsky, V.E., Hubberten, H.W., Tumskey, V.E., 2003. Reconstruction of ice complex remnants on the eastern Siberian Arctic Shelf. *Permafrost and Periglacial Processes*, 14(2): 187-198.
- Gerard, F., Clement, A., Fritz, B., Crovisier, J.L., 1996. Introduction of transport phenomena into the thermo-kinetic code KINDIS: The code KIRMAT. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 322(5): 377-384.
- Ghoul, M., Mitri, S., 2016. The Ecology and Evolution of Microbial Competition. *Trends in Microbiology*, 24(10): 833-845.
- Gin, S., Jegou, C., Frugier, P., Minet, Y., 2008. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology*, 255(1-2): 14-24.
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 6: 6360.
- Gleeson, D.B., Clipson, N., Melville, K., Gadd, G.M., McDermott, F.P., 2005. Characterization of fungal community structure on a weathered pegmatitic granite. *Microbial Ecology*, 50(3): 360-368.
- Gleeson, D.B., Kennedy, N.M., Clipson, N., Melville, K., Gadd, G.M., McDermott, F.P., 2006. Characterization of bacterial community structure on a weathered pegmatitic granite. *Microbial Ecology*, 51(4): 526-534.
- Glowa, K.R., Arocena, J.M., Massicotte, H.B., 2003. Extraction of potassium and/or magnesium from selected soil minerals by *Piloderma*. *Geomicrobiology Journal*, 20(2): 99-111.

- Godderis, Y., Francois, L.M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(5): 1128-1147.
- Godfray, H.C.J., Beddington, J.R., Crute, I.R., Haddad, L., Lawrence, D., Muir, J.F., Pretty, J., Robinson, S., Thomas, S.M., Toulmin, C., 2010. Food Security: The Challenge of Feeding 9 Billion People. *Science*, 327(5967): 812-818.
- Godinho, J.R.A., Piazzolo, S., Evins, L.Z., 2012. Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86: 392-403.
- Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S., 2006. Experimental study of the effect of organic ligands on diopside dissolution kinetics. *Chemical Geology*, 235: 377-389.
- Gommeaux, M., Barakat, M., Montagnac, G., Christen, R., Guyot, F., Heulin, T., 2010. Mineral and Bacterial Diversities of Desert Sand Grains from South-East Morocco. *Geomicrobiology Journal*, 27(1): 76-92.
- Grambow, B., Muller, R., 2000. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, International Topical Workshop on Glass in its Disposal Environment. Elsevier Science Bv, Brugge, Belgium, pp. 112-124.
- Grandstaff, D.E., 1986. The dissolution rate of forsteritic olivine from Hawaiian beach sand. In: Colman, S.M., Dethier, D.P. (Eds.), *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals*. Academic Press, Orlando, FL, pp. 41-57.
- Green, F., Larsen, M.J., Winandy, J.E., Highley, T.L., 1991. Rolle of oxalic acid in incipient brown rot decay. *Material Und Organismen*, 26(3): 191-213.
- Griffiths, R.P., Baham, J.E., Caldwell, B.A., 1994. Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 26(3): 331-337.
- Guyot, F., Daval, D., Dupraz, S., Martinez, I., Menez, B., Sissmann, O., 2011. CO₂ geological storage: The environmental mineralogy perspective. *Comptes Rendus Geoscience*, 343(2-3): 246-259.
- Hameeda, B., Reddy, Y.H.K., Rupela, O.P., Kumar, G.N., Reddy, G., 2006. Effect of carbon substrates on rock phosphate solubilization by bacteria from composts and macrofauna. *Current Microbiology*, 53(4): 298-302.
- Hamel, R., Appanna, V.D., 2003. Aluminum detoxification in *Pseudomonas fluorescens* is mediated by oxalate and phosphatidylethanolamine. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1619(1): 70-76.
- Hansel, C.M., Ferdeman, T.G., Tebo, B.M., 2015. Cryptic Cross-Linkages Among Biogeochemical Cycles: Novel Insights from Reactive Intermediates. *Elements*, 11(6): 409-414.

- Haselwandter, K., Winkelmann, G., 2002. Ferricrocin - an ectomycorrhizal siderophore of *Cenococcum geophilum*. *Biometals*, 15(1): 73-77.
- Heinonsalo, J., Hurme, K.R., Sen, R., 2004. Recent C-14-labelled assimilate allocation to Scots pine seedling root and mycorrhizosphere compartments developed on reconstructed podzol humus, E- and B-mineral horizons. *Plant and Soil*, 259(1-2): 111-121.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M., Aagaard, P., 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions - 2. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48(12): 2405-2432.
- Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabié, M., Seyeux, A., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nat Mater*, 14(3): 307-311.
- Hellmann, R., Eggleston, C.M., Hochella, M.F.J., Crerar, D.A., 1990. The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1267-1281.
- Hellmann, R., Penisson, J.M., Hervig, R.L., Thomassin, J.H., Abrioux, M.F., 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 192-197.
- Hellmann, R., Tisserand, D., 2006. Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 364-383.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., Hervig, R.L., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294–295(0): 203-216.
- Hibbing, M.E., Fuqua, C., Parsek, M.R., Peterson, S.B., 2010. Bacterial competition: surviving and thriving in the microbial jungle. *Nat Rev Micro*, 8(1): 15-25.
- Hoffland, E., Giesler, R., Jongmans, A.G., van Breemen, N., 2003. Feldspar tunneling by fungi along natural productivity gradients. *Ecosystems*, 6(8): 739-746.
- Hoffland, E., Giesler, R., Jongmans, T., van Breemen, N., 2002. Increasing feldspar tunneling by fungi across a north Sweden podzol chronosequence. *Ecosystems*, 5(1): 11-22.
- Holdren, G.R., Berner, R.A., 1979. Mechanism of feldspar weathering. 1. Experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(8): 1161-1171.

- Howard, R.J., Ferrari, M.A., Roach, D.H., Money, N.P., 1991. Penetration of hard substrates by a fungus employing enormous turgor pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 88(24): 11281-11284.
- Inskeep, W.P., Nater, E.A., Bloom, P.R., Vandervoort, D.S., Erich, M.S., 1991. Characterization of laboratory weathered labradorite surfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55(3): 787-800.
- Berzelius, J.J., 1835. *Théorie des proportions chimiques, et table analytique des poids atomiques, des corps simples et de leurs combinaisons les plus importantes*, Paris, 477 pp.
- Ebelmen, J.J., 1845. Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. *Annales des Mines*, 7: 3-66.
- Ebelmen, J.J., 1847. Sur la décomposition des roches. *Annales des Mines*, 12: 627-654.
- Jayakumar, P., Tan, T.K., 2005. Phosphorus solubilization by ectomycorrhizal *Pisolithus tinctorius* in pure culture and in association with *Acacia mangium*. *Symbiosis*, 39(3): 125-130.
- Jeffries, D.S., Clair, T.A., Couture, S., Dillon, P.J., Dupont, J., Keller, W., McNicol, D.K., Turner, M.A., Vet, R., Weeber, R., 2003. Assessing the Recovery of Lakes in Southeastern Canada from the Effects of Acidic Deposition. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 32(3): 176-182.
- Jenny, H., 1941. *Factors of soil formation: a system of quantitative pedology*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, London.
- Johnson, N.C., Thomas, B., Maher, K., Rosenbauer, R.J., Bird, D., Brown Jr, G.E., 2014. Olivine dissolution and carbonation under conditions relevant for in situ carbon storage. *Chemical Geology*, 373(0): 93-105.
- Johnstone, T.C., Nolan, E.M., 2015. Beyond iron: non-classical biological functions of bacterial siderophores. *Dalton Transactions*, 44(14): 6320-6339.
- Jones, A.A., Bennett, P.C., 2014. Mineral Microniches Control the Diversity of Subsurface Microbial Populations. *Geomicrobiology Journal*, 31(3): 246-261.
- Jones, D.L., Dennis, P.G., Owen, A.G., van Hees, P.A.W., 2003. Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil*, 248(1-2): 31-41.
- Jongmans, A.G., vanBreemen, N., Lundstrom, U., vanHees, P.A.W., Finlay, R.D., Srinivasan, M., Unestam, T., Giesler, R., Melkerud, P.A., Olsson, M., 1997. Rock-eating fungi. *Nature*, 389(6652): 682-683.

- Joos, F., Spahni, R., 2008. Rates of change in natural and anthropogenic radiative forcing over the past 20,000 years. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(5): 1425-1430.
- Jordan, G., Higgins, S.R., Eggleston, C.M., Swapp, S.M., Janney, D.E., Knauss, K.G., 1999. Acidic dissolution of plagioclase: In-situ observations by hydrothermal atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20): 3183-3191.
- Kalinowski, B.E., Liermann, L.J., Brantley, S.L., Barnes, A., Pantano, C.G., 2000. X-ray photoelectron evidence for bacteria-enhanced dissolution of hornblende. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64(8): 1331-1343.
- Kampman, N., Bickle, M., Becker, J., Assayag, N., Chapman, H., 2009. Feldspar dissolution kinetics and Gibbs free energy dependence in a CO₂-enriched groundwater system, Green River, Utah. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(3-4): 473-488.
- Kelly, L.C., Colin, Y., Turpault, M.P., Uroz, S., 2016. Mineral Type and Solution Chemistry Affect the Structure and Composition of Actively Growing Bacterial Communities as Revealed by Bromodeoxyuridine Immunocapture and 16S rRNA Pyrosequencing. *Microbial Ecology*, 72(2): 428-442.
- Kheshgi, H.S., 2004. Ocean carbon sink duration under stabilization of atmospheric CO₂: A 1,000-year timescale. *Geophysical Research Letters*, 31(20).
- Kim, K.Y., Jordan, D., Krishnan, H.B., 1998. Expression of genes from *Rahnella aquatilis* that are necessary for mineral phosphate solubilization in *Escherichia coli*. *FEMS Microbiology Letters*, 159(1): 121-127.
- Kim, Y.H., Bae, B., Choung, Y.K., 2005. Optimization of biological phosphorus removal from contaminated sediments with phosphate-solubilizing microorganisms. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 99(1): 23-29.
- Kirchner, J.W., Lydersen, E., 1995. Base cation depletion and potential long-term acidification of norwegian catchments. *Environmental Science & Technology*, 29(8): 1953-1960.
- Klaminder, J., Lucas, R.W., Futter, M.N., Bishop, K.H., Kohler, S.J., Egnell, G., Laudon, H., 2011. Silicate mineral weathering rate estimates: Are they precise enough to be useful when predicting the recovery of nutrient pools after harvesting? *Forest Ecology and Management*, 261(1): 1-9.
- Knauss, K.G., Wolery, T.J., 1986. Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(11): 2481-2497.
- Koele, N., Turpault, M.-P., Hildebrand, E.E., Uroz, S., Frey-Klett, P., 2009. Interactions between mycorrhizal fungi and mycorrhizosphere bacteria during mineral weathering: Budget analysis and bacterial quantification. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(9): 1935-1942.

- Kostka, J.E., Stucki, J.W., Nealson, K.H., Wu, J., 1996. Reduction of structural Fe(III) in smectite by a pure culture of *Shewanella putrefaciens* strain MR-1. *Clays and Clay Minerals*, 44(4): 522-529.
- Kreutzweiser, D.P.K.P., Hazlett, P.W.H.W., Gunn, J.M.G.M., 2008. Logging impacts on the biogeochemistry of boreal forest soils and nutrient export to aquatic systems: A review. *Environmental Reviews*, 16(NA): 157-179.
- Krishnaraj, P.U., Goldstein, A.H., 2001. Cloning of a *Serratia marcescens* DNA fragment that induces quinoprotein glucose dehydrogenase-mediated gluconic acid production in *Escherichia coli* in the presence of stationary phase *Serratia marcescens*. *FEMS Microbiology Letters*, 205(2): 215-220.
- Lagache, M., 1976. New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO₂ charged water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(2): 157-161.
- Landeweert, R., Hoffland, E., Finlay, R.D., Kuyper, T.W., van Breemen, N., 2001. Linking plants to rocks: ectomycorrhizal fungi mobilize nutrients from minerals. *Trends in Ecology & Evolution*, 16(5): 248-254.
- Landmann, G., Hunter, I.R., Hendershot, W., 1997. Temporal and spatial development of magnesium deficiency in forest stands in Europe, North America and New Zealand. In: Hüttil, R.F., Schaaf, W. (Eds.), *Magnesium Deficiency in Forest Ecosystems*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 23-64.
- Lapanje, A., Wimmersberger, C., Furrer, G., Brunner, I., Frey, B., 2012. Pattern of Elemental Release During the Granite Dissolution Can Be Changed by Aerobic Heterotrophic Bacterial Strains Isolated from Damma Glacier (Central Alps) Deglaciated Granite Sand. *Microbial Ecology*, 63(4): 865-882.
- Lasaga, A.C., 1981. Transition State Theory. In: Lasaga, A.C., and Kirkpatrick, R.J (Ed.), *Kinetics of Geochemical Process*. Mineralogical Society of America, pp. 135-169.
- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, pp. 23-86.
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., 1998. Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles. *Chemical Geology*, 145(3-4): 161-175.
- Lasaga, A.C., Lüttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E., Nagy, K.L., 1994. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10): 2361-2386.

- Lawrence, D.M., Slater, A.G., 2005. A projection of severe near-surface permafrost degradation during the 21st century. *Geophysical Research Letters*, 32(24).
- Le Quere, C., Moriarty, R., Andrew, R.M., Canadell, J.G., Sitch, S., Korsbakken, J.I., Friedlingstein, P., Peters, G.P., Andres, R.J., Boden, T.A., Houghton, R.A., House, J.I., Keeling, R.F., Tans, P., Arneeth, A., Bakker, D.C.E., Barbero, L., Bopp, L., Chang, J., Chevallier, F., Chini, L.P., Ciais, P., Fader, M., Feely, R.A., Gkritzalis, T., Harris, I., Hauck, J., Ilyina, T., Jain, A.K., Kato, E., Kitidis, V., Goldewijk, K.K., Koven, C., Landschutzer, P., Lauvset, S.K., Lefevre, N., Lenton, A., Lima, I.D., Metzl, N., Millero, F., Munro, D.R., Murata, A., Nabel, J., Nakaoka, S., Nojiri, Y., O'Brien, K., Olsen, A., Ono, T., Perez, F.F., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Rodenbeck, C., Saito, S., Schuster, U., Schwinger, J., Seferian, R., Steinhoff, T., Stocker, B.D., Sutton, A.J., Takahashi, T., Tilbrook, B., van der Laan-Luijkx, I.T., van der Werf, G.R., van Heuven, S., Vandemark, D., Viovy, N., Wiltshire, A., Zaehle, S., Zeng, N., 2015. Global Carbon Budget 2015. *Earth System Science Data*, 7(2): 349-396.
- Lee, G.H., Stotzky, G., 1999. Transformation and survival of donor, recipient, and transformants of *Bacillus subtilis* in vitro and in soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 31(11): 1499-1508.
- Lepleux, C., Turpault, M.P., Oger, P., Frey-Klett, P., Uroz, S., 2012. Correlation of the Abundance of Betaproteobacteria on Mineral Surfaces with Mineral Weathering in Forest Soils. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(19): 7114-7119.
- Leveau, J.H.J., Uroz, S., de Boer, W., 2010. The bacterial genus *Collimonas*: mycophagy, weathering and other adaptive solutions to life in oligotrophic soil environments. *Environmental Microbiology*, 12(2): 281-292.
- Lewis, S.L., Maslin, M.A., 2015. Defining the Anthropocene. *Nature*, 519(7542): 171-180.
- Leyval, C., Berthelin, J., 1989. Interactions between *Laccaria Laccata*, *Agrobacterium Rariobacter* and beech roots - Influence on P, K, Mg and Fe mobilization from minerals and plant growth. *Plant and Soil*, 117(1): 103-110.
- Li, Z.B., Liu, L.W., Chen, J., Teng, H.H., 2016. Cellular dissolution at hypha- and spore-mineral interfaces revealing unrecognized mechanisms and scales of fungal weathering. *Geology*, 44(4): 319-322.
- Liermann, L.J., Kalinowski, B.E., Brantley, S.L., Ferry, J.G., 2000. Role of bacterial siderophores in dissolution of hornblende. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64(4): 587-602.
- Liu, C., Gorby, Y.A., Zachara, J.M., Fredrickson, J.K., Brown, C.F., 2002. Reduction kinetics of Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(VI), and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 80(6): 637-649.

- Lotka, A.J., 1922. Contribution to the Energetics of Evolution. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 8(6): 147-51.
- Lovley, D.R., Coates, J.D., BluntHarris, E.L., Phillips, E.J.P., Woodward, J.C., 1996. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. Nature, 382(6590): 445-448.
- Lower, S.K., Hochella, M.F., Beveridge, T.J., 2001. Bacterial Recognition of Mineral Surfaces: Nanoscale Interactions Between *Shewanella* and α -FeOOH. Science, 292(5520): 1360-1363.
- Lucas, R.W., Klaminder, J., Futter, M.N., Bishop, K.H., Egnell, G., Laudon, H., Hogberg, P., 2011. A meta-analysis of the effects of nitrogen additions on base cations: Implications for plants, soils, and streams. Forest Ecology and Management, 262(2): 95-104.
- Luce, R.W., Bartlett, R.W., Parks, G.A., 1972. Dissolution kinetics of magnesium silicates. Geochimica et Cosmochimica Acta, 36(1): 33-50.
- Lundstrom, U., 1990. Laboratory and lysimeter studies of weathering. Cambridge University Press, Cambridge.
- Luo, W., Gu, B., 2011. Dissolution of Uranium-Bearing Minerals and Mobilization of Uranium by Organic Ligands in a Biologically Reduced Sediment. Environmental Science & Technology, 45(7): 2994-2999.
- Lüttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., 2013. A Stochastic Treatment of Crystal Dissolution Kinetics. Elements, 9(3): 183-188.
- Machuca, A., Pereira, G., Aguiar, A., Milagres, A.M.F., 2007. Metal-chelating compounds produced by ectomycorrhizal fungi collected from pine plantations. Letters in Applied Microbiology, 44(1): 7-12.
- Macinnis, I.N., Brantley, S.L., 1992. The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(3): 1113-1126.
- Maher, K., DePaolo, D.J., Lin, J.C.F., 2004. Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using U-234/U-238 of pore fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(22): 4629-4648.
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A.F., Stonestrom, D.A., 2009. The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(10): 2804-2831.
- Mahmood, S., Finlay, R.D., Erland, S., Wallander, H., 2001. Solubilisation and colonisation of wood ash by ectomycorrhizal fungi isolated from a wood ash fertilised spruce forest. Fems Microbiology Ecology, 35(2): 151-161.

- Malvankar, N.S., Lovley, D.R., 2014. Microbial nanowires for bioenergy applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 27: 88-95.
- Marotzke, J., Forster, P.M., 2015. Forcing, feedback and internal variability in global temperature trends. *Nature*, 517(7536): 565-570.
- Mauck, B.S., Roberts, J.A., 2007. Mineralogic control on abundance and diversity of surface-adherent microbial communities. *Geomicrobiology Journal*, 24(3-4): 167-177.
- McLaughlin, S.B., Wimmer, R., 1999. Tansley Review No. 104 - Calcium physiology and terrestrial ecosystem processes. *New Phytologist*, 142(3): 373-417.
- Mitchell, A.C., Lafreniere, M.J., Skidmore, M.L., Boyd, E.S., 2013. Influence of bedrock mineral composition on microbial diversity in a subglacial environment. *Geology*, 41(8): 855-858.
- Modak, J.M., Vasan, S.S., Natarajan, K.A., 1999. Calcium removal from bauxite using *Paenibacillus polymyxa*. *Minerals & Metallurgical Processing*, 16(4): 6-12.
- Montgomery, D.R., 2007. Soil erosion and agricultural sustainability. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(33): 13268-13272.
- Montross, S.N., Skidmore, M., Tranter, M., Kivimaki, A.L., Parkes, R.J., 2013. A microbial driver of chemical weathering in glaciated systems. *Geology*, 41(2): 215-218.
- Muir, I.J., Bancroft, G.M., Nesbitt, H.W., 1989a. Characteristics of altered labradorite surfaces by SIMS and XPS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1235-1241.
- Muir, I.J., Michael Bancroft, G., Wayne Nesbitt, H., 1989b. Characteristics of altered labradorite surfaces by SIMS and XPS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1235-1241.
- Muir, I.J., Nesbitt, H.W., 1991. Effects of aqueous cations on the dissolution of labradorite feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3181-3189.
- Murphy, W.M., Helgeson, H.C., 1989. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; IV, Retrieval of rate constants and activation parameters for the hydrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalusite, quartz, and nepheline. *American Journal Of Science*, 289: 17-101.
- Mustin, C., Berthelin, J., Marion, P., Dedonato, P., 1992. Corrosion and electrochemical oxidation of a pyrite by thiobacillus-ferrooxidans. *Applied and Environmental Microbiology*, 58(4): 1175-1182.

- Nadal Jimenez, P., Koch, G., Thompson, J.A., Xavier, K.B., Cool, R.H., Quax, W.J., 2012. The Multiple Signaling Systems Regulating Virulence in *Pseudomonas aeruginosa*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 76(1): 46-65.
- Nadell, C.D., Drescher, K., Foster, K.R., 2016. Spatial structure, cooperation and competition in biofilms. *Nat Rev Micro*, 14(9): 589-600.
- Nagy, K.L., Blum, A.E., Lasaga, A.C., 1991. Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80 degrees C and pH 3; the dependence on solution saturation state. *American Journal of Science*, 291: 649-686.
- Nash, V.E., Marshall, C.E., 1956. The surface reactions of silicate minerals, II. Reactions of feldspar surfaces with salt solutions. *Missouri Univ. Agr. Expt. Sta. Research Bull.*, 614: 36.
- Nautiyal, C.S., Bhadauria, S., Kumar, P., Lal, H., Mondal, R., Verma, D., 2000. Stress induced phosphate solubilization in bacteria isolated from alkaline soils. *FEMS Microbiology Letters*, 182(2): 291-296.
- Navarre-Sitchler, A., Brantley, S., 2007. Basalt weathering across scales. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(1-2): 321-334.
- Nearing, M.A., Jetten, V., Baffaut, C., Cerdan, O., Couturier, A., Hernandez, M., Le Bissonnais, Y., Nichols, M.H., Nunes, J.P., Renschler, C.S., Souchere, V., van Oost, K., 2005. Modeling response of soil erosion and runoff to changes in precipitation and cover. *Catena*, 61(2-3): 131-154.
- Negrel, P., Allegre, C.J., Dupre, B., Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water - The congo basin case. *Earth and Planetary Science Letters*, 120(1-2): 59-76.
- Neilands, J.B., 1982. Microbial envelope proteins related to iron. *Annual Review of Microbiology*, 36: 285-309.
- Nesbitt, H.W., Skinner, W.M., 2001. Early development of Al, Ca, and Na compositional gradients in labradorite leached in pH 2 HCl solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(5): 715-727.
- Newman, D.K., Kolter, R., 2000. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. *Nature*, 405(6782): 94-97.
- Nicoleau, L., Nonat, A., 2016. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research*, 86: 1-11.
- NRC, 2001. Basic research opportunities in earth sciences. National Research Council, Washington, DC.

- Nugent, M.A., Brantley, S.L., Pantano, C.G., Maurice, P.A., 1998. The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature*, 395(6702): 588-591.
- Oelkers, E.H., 2001a. An experimental study of forsterite dissolution as a function of temperature, and aqueous Mg and Si concentration. *Chemical Geology*, 175: 485-494.
- Oelkers, E.H., 2001b. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3703-3719.
- Oelkers, E.H., Schott, J., 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24): 5039-5053.
- Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2011-2024.
- Oki, T., Kanae, S., 2006. Global Hydrological Cycles and World Water Resources. *Science*, 313(5790): 1068-1072.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., Fortuné, J.P., Martin, F., Braun, J.J., Nahon, D., Robain, H., 1999. The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoétéélé site, cameroon. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(23-24): 4013-4035.
- Olsson-Francis, K., Simpson, A.E., Wolff-Boenisch, D., Cockell, C.S., 2012. The effect of rock composition on cyanobacterial weathering of crystalline basalt and rhyolite. *Geobiology*, 10(5): 434-444.
- Olsson-Francis, K., Van Houdt, R., Mergeay, M., Leys, N., Cockell, C.S., 2010. Microarray analysis of a microbe-mineral interaction. *Geobiology*, 8(5): 446-456.
- Olsson, B.A., Bengtsson, J., Lundkvist, H., 1996. Effects of different forest harvest intensities on the pools of exchangeable cations in coniferous forest soils. *Forest Ecology and Management*, 84(1-3): 135-147.
- Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Block, J.-C., Génin, J.-M.R., 2002. Iron(II,III) Hydroxycarbonate Green Rust Formation and Stabilization from Lepidocrocite Bioreduction. *Environmental Science & Technology*, 36(1): 16-20.
- Paces, T., 1972. Chemical characteristics and equilibration in natural water-felsic rock-CO₂ system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(2): 217-&.
- Paces, T., 1983. Rate Constants of Dissolution Derived from the Measurements of Mass Balance in Hydrological Catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(11): 1855-1863.

- Page, W.J., 1987. Iron-dependent production of hydroxamate by sodium-dependent azotobacter chroococcum. *Applied and Environmental Microbiology*, 53(7): 1418-1424.
- Page, W.J., Huyer, M., 1984. Derepression of the *Azotobacter-vinelandii* siderophore system, using iron-containing minerals to limit iron repletion. *Journal of Bacteriology*, 158(2): 496-502.
- 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.
- Paris, F., Botton, B., Lapeyrie, F., 1996. In vitro weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi .2. Effect of K⁺ and Mg²⁺ deficiency and N sources on accumulation of oxalate and H⁺. *Plant and Soil*, 179(1): 141-150.
- Petit, J.-C., Dran, J.-C., Schott, J., Mea, G.D., 1989. New evidence on the dissolution mechanism of crystalline silicates by MeV ion beam techniques. *Chemical Geology*, 76(3): 365-369.
- Phillips-Lander, C.M., Fowle, D.A., Taunton, A., Hernandez, W., Mora, M., Moore, D., Shinogle, H., Roberts, J.A., 2014. Silicate Dissolution in Las Pailas Thermal Field: Implications for Microbial Weathering in Acidic Volcanic Hydrothermal Spring Systems. *Geomicrobiology Journal*, 31(1): 23-41.
- Pierce, F.J., DFrye, W.W., 1998. *Advances in Soil and Water Conservation*. CRC Press Chelsea, MI.
- Pimentel, D., Harvey, C., Resosudarmo, P., Sinclair, K., Kurz, D., McNair, M., Crist, S., Shpritz, L., Fitton, L., Saffouri, R., Blair, R., 1995. Environmental and Economic Costs of Soil Erosion and Conservation Benefits. *Science*, 267(5201): 1117-1123.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Ackerer, P., Saldi, G.D., Wild, B., Knauss, K.G., Fritz, B., 2016a. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Fritz, B., Knauss, K.G., Schäfer, G., Ackerer, P., 2016b. Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface. *Chemical Geology*, 447: 79-92.
- Popa, R., Smith, A.R., Boone, J., Fisk, M., 2012. Olivine-Respiring Bacteria Isolated from the Rock-Ice Interface in a Lava-Tube Cave, a Mars Analog Environment. *Astrobiology*, 12(1): 9-18.
- Prigogyne, I., Wiame, J.M., 1945. Biologie et thermodynamique des phénomènes irréversibles. *Experientia*, 11: 451-453.

- Pruski, F.F., Nearing, M.A., 2002. Climate-induced changes in erosion during the 21st century for eight U.S. locations. *Water Resources Research*, 38(12): 34-1.
- Puente, M.E., Bashan, Y., Li, C.Y., Lebsky, V.K., 2004. Microbial populations and activities in the rhizoplane of rock-weathering desert plants. I. Root colonization and weathering of igneous rocks. *Plant Biology*, 6(5): 629-642.
- Puente, M.E., Li, C.Y., Bashan, Y., 2009. Rock-degrading endophytic bacteria in cacti. *Environmental and Experimental Botany*, 66(3): 389-401.
- Putnis, A., Juntarosso, J.L., Hochella, M.F., 1995. Dissolution of barite by a chelating ligand - an atomic force microscopy study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(22): 4623-4632.
- Putnis, C.V., Tsukamoto, K., Nishimura, Y., 2005. Direct observations of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid-solid interface. *American Mineralogist*, 90(11-12): 1909-1912.
- Ranger, J., Robert, M., Berthelin, J., Nys, C., 1986. Utilisation de la méthode des minéraux tests pour la connaissance du fonctionnement actuel des sols forestiers. *Science du sol*, 2: 183-199.
- Ranger, J., Turpault, M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. *Forest Ecology and Management*, 122(1-2): 139-154.
- Rasmussen, C., Troch, P.A., Chorover, J., Brooks, P., Pelletier, J., Huxman, T.E., 2011. An open system framework for integrating critical zone structure and function. *Biogeochemistry*, 102(1-3): 15-29.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., Froelich, P.N., 1988. Influence of late cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 16(7): 649-653.
- Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Rieutord, F., Ne, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Ayral, A., Gin, S., 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *Journal of Nuclear Materials*, 326(1): 9-18.
- Reeves, D., Rothman, D.H., 2013. Age dependence of mineral dissolution and precipitation rates. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(3): 906-919.
- Reguera, G., McCarthy, K.D., Mehta, T., Nicoll, J.S., Tuominen, M.T., Lovley, D.R., 2005. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature*, 435(7045): 1098-1101.
- Reid, W.V., Chen, D., Goldfarb, L., Hackmann, H., Lee, Y.T., Mokhele, K., Ostrom, E., Raivio, K., Rockström, J., Schellnhuber, H.J., Whyte, A., 2010. Earth System Science for Global Sustainability: Grand Challenges. *Science*, 330(6006): 916-917.

- Richter, F.M., 1993. Fluid flow in deep-sea carbonates: estimates based on porewater Sr. *Earth and Planetary Science Letters*, 119(1): 133-141.
- Rihs, S., Gontier, A., Pelt, E., Fries, D., Turpault, M.P., Chabaux, F., 2016. Behavior of U, Th and Ra isotopes in soils during a land cover change. *Chemical Geology*, 441: 106-123.
- Riksen, M., Brouwer, F., de Graaff, J., 2003. Soil conservation policy measures to control wind erosion in northwestern Europe. *Catena*, 52(3-4): 309-326.
- Roden, E.E., Kappler, A., Bauer, I., Jiang, J., Paul, A., Stoesser, R., Konishi, H., Xu, H.F., 2010. Extracellular electron transfer through microbial reduction of solid-phase humic substances. *Nature Geoscience*, 3(6): 417-421.
- Rodriguez, H., Gonzalez, T., Goire, I., Bashan, Y., 2004. Gluconic acid production and phosphate solubilization by the plant growth-promoting bacterium *Azospirillum* spp. *Naturwissenschaften*, 91(11): 552-555.
- Rogers, J.R., Bennett, P.C., 2004. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chemical Geology*, 203(1-2): 91-108.
- Rogers, J.R., Bennett, P.C., Choi, W.J., 1998. Feldspars as a source of nutrients for microorganisms. *American Mineralogist*, 83(11-12): 1532-1540.
- Rosling, A., Lindahl, B.D., Taylor, A.F.S., Finlay, R.D., 2004. Mycelial growth and substrate acidification of ectomycorrhizal fungi in response to different minerals. *Fems Microbiology Ecology*, 47(1): 31-37.
- Rossi, G., 1978. Potassium recovery through leucite bioleaching: possibilities and limitations. In: Murr, L.E., Torma, A.E. (Eds.), *Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena*. Academic Press Inc., New York, pp. 520.
- Rudawska, M., Leski, T., 1998. Aluminium tolerance of different *Paxillus involutus* Fr. strains originating from polluted and nonpolluted sites. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, 67(1): 115-122.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2012. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology*, 40(10): 947-950.
- Saghäi, A., Zivanovic, Y., Zeyen, N., Moreira, D., Benzerara, K., Deschamps, P., Bertolino, P., Ragon, M., Tavera, R., López-Archilla, A.I., López-García, P., 2015. Metagenome-based diversity analyses suggest a significant contribution of non-cyanobacterial lineages to carbonate precipitation in modern microbialites. *Frontiers in Microbiology*, 6(797).
- Saha, R., Saha, N., Donofrio, R.S., Bestervelt, L.L., 2013. Microbial siderophores: a mini review. *Journal of Basic Microbiology*, 53(4): 303-317.

- Sayer, J.A., Kierans, M., Gadd, G.M., 1997. Solubilisation of some naturally occurring metal-bearing minerals, limescale and lead phosphate by *Aspergillus niger*. *FEMS Microbiology Letters*, 154(1): 29-35.
- Schertz, D.L., 1983. The basis for soil loss tolerances. *Journal of Soil and Water Conservation*, 38(1): 10-14.
- Schnoor, J.L., 1990. Kinetics of chemical weathering: a comparison of laboratory and field rates. In: Stumm, W. (Editor), *Aquatic Chemical Kinetics*. Wiley, New York, pp. 475–504.
- Schott, J., Berner, R.A., 1983. X-Ray Photoelectron Studies of the Mechanism of Iron Silicate Dissolution during Weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(12): 2233-2240.
- Schott, J., Brantley, S., Crerar, D., Guy, C., Borcsik, M., Willaime, C., 1989. Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 373-382.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2009. The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. *Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction*, 70: 207-258.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A., Mielczarski, J.A., 2012. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98: 259-281.
- Schweda, P., Sjöberg, L., Sodervall, U., 1997. Near-surface composition of acid-leached labradorite investigated by SIMS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(10): 1985-1994.
- Seneviratne, G., Indrasena, I.K., 2006. Nitrogen fixation in lichens is important for improved rock weathering. *Journal of Biosciences*, 31(5): 639-643.
- Shakesby, R.A., Doerr, S.H., 2006. Wildfire as a hydrological and geomorphological agent. *Earth-Science Reviews*, 74(3–4): 269-307.
- Shin, W., Ryu, J., Choi, S., Kim, C., Gadagi, R., Madhaiyan, M., Seshadri, S., Chung, J., Sa, T., 2005. Solubilization of hardly soluble phosphates and growth promotion of maize (*Zea mays* L.) by *Penicillium oxalicum* isolated from rhizosphere. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 15(6): 1273-1279.
- Shotyk, W., Metson, J.B., 1994. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) and its application to chemical weathering. *Reviews of Geophysics*, 32(2): 197-220.
- Shotyk, W., Nesbitt, H.W., 1992. Incongruent and congruent dissolution of plagioclase feldspar - effect of feldspar composition and ligand complexation. *Geoderma*, 55(1-2): 55-78.

- Singh, R., Beriault, R., Middaugh, J., Hamel, R., Chenier, D., Appanna, V.D., Kalyuzhnyi, S., 2005. Aluminum-tolerant *Pseudomonas fluorescens*: ROS toxicity and enhanced NADPH production. *Extremophiles*, 9(5): 367-373.
- Singh, R., Lemire, J., Mailloux, R.J., Chénier, D., Hamel, R., Appanna, V.D., 2009. An ATP and Oxalate Generating Variant Tricarboxylic Acid Cycle Counters Aluminum Toxicity in *Pseudomonas fluorescens*. *PLOS ONE*, 4(10): e7344.
- Skjelkvale, B.L., Evans, C., Larssen, T., Hindar, A., Raddum, G.G., 2003. Recovery from acidification in European surface waters: A view to the future. *Ambio*, 32(3): 170-175.
- Smith, S.E., Read, D., 1997. *Mycorrhizal symbiosis*. Academic Press, London, UK.
- Smits, M.M., Hoffland, E., Jongmans, A.G., van Breemen, N., 2005. Contribution of mineral tunneling to total feldspar weathering. *Geoderma*, 125(1-2): 59-69.
- Sogin, M.L., Morrison, H.G., Huber, J.A., Welch, D.M., Huse, S.M., Neal, P.R., Arrieta, J.M., Herndl, G.J., 2006. Microbial diversity in the deep sea and the underexplored "rare biosphere". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(32): 12115-12120.
- Sokolova, T.A., 2011. The role of soil biota in the weathering of minerals: A review of literature. *Eurasian Soil Science*, 44(1): 56-72.
- Song, W., Ogawa, N., Oguchi, C.T., Hatta, T., Matsukura, Y., 2007. Effect of *Bacillus subtilis* on granite weathering: A laboratory experiment. *Catena*, 70(3): 275-281.
- Steeffel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 19(3): 445-478.
- Sverdrup, H., Hagen-Thorn, A., Holmqvist, J., Wallman, P., Warfvinge, P., Walse, C., Alveteg, M., 2002. Biogeochemical processes and mechanisms. In: Sverdrup, H., Stjernquist, I. (Eds.), *Developing Principles and Models for Sustainable Forestry in Sweden*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 91-196.
- Sverdrup, H., Rosen, K., 1998. Long-term base cation mass balances for Swedish forests and the concept of sustainability. *Forest Ecology and Management*, 110(1-3): 221-236.
- Sverdrup, H., Warfvinge, P., 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Geochemistry*, 8(3): 273-283.
- Swoboda-Colberg, N.G., Drever, J.I., 1993. Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments. *Chemical Geology*, 150: 51-69.

- Taylor, A., Blum, J.D., 1995. Relation between Soil Age and Silicate Weathering Rates Determined from the Chemical Evolution of a Glacial Chronosequence. *Geology*, 23(11): 979-982.
- Taylor, A.S., Blum, J.D., Lasaga, A.C., 2000. The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2389-2400.
- Toro, M., Azcon, R., Barea, J.M., 1997. Improvement of arbuscular mycorrhiza development by inoculation of soil with phosphate-solubilizing rhizobacteria to improve rock phosphate bioavailability (P-32) and nutrient cycling. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(11): 4408-4412.
- Torsvik, T., Furnes, H., Muehlenbachs, K., Thorseth, I.H., Tumyr, O., 1998. Evidence for microbial activity at the glass-alteration interface in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 162(1-4): 165-176.
- Turpault, M.-P., Nys, C., Calvaruso, C., 2009. Rhizosphere impact on the dissolution of test minerals in a forest ecosystem. *Geoderma*, 153(1-2): 147-154.
- Uebel, E., Heinsdorf, D., 1997. Results of long-term K and Mg fertilizer experiments in afforestation. *Forest Ecology and Management*, 91(1): 47-52.
- Ullman, W.J., Kirchman, D.L., Welch, S.A., Vandevivere, P., 1996. Laboratory evidence for microbially mediated silicate mineral dissolution in nature. *Chemical Geology*, 132(1-4): 11-17.
- Ulrich, B., 1983. Effects of acid deposition. Publication of the Commission of the European Communities, Brussels and Luxembourg.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2009. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*, 17(8): 378-387.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Pierrat, J.C., Mustin, C., Frey-Klett, P., 2007. Effect of the mycorrhizosphere on the genotypic and metabolic diversity of the bacterial communities involved in mineral weathering in a forest soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(9): 3019-3027.
- Uroz, S., Ioannidis, P., Lengelle, J., Cébron, A., Morin, E., Buée, M., Martin, F., 2013. Functional Assays and Metagenomic Analyses Reveals Differences between the Microbial Communities Inhabiting the Soil Horizons of a Norway Spruce Plantation. *PLOS ONE*, 8(2): e55929.
- Uroz, S., Kelly, L.C., Turpault, M.P., Lepleux, C., Frey-Klett, P., 2015. The Mineralosphere Concept: Mineralogical Control of the Distribution and Function of Mineral-associated Bacterial Communities. *Trends in Microbiology*, 23(12): 751-762.

- Uroz, S., Oger, P., Tisserand, E., Cebron, A., Turpault, M.P., Buee, M., De Boer, W., Leveau, J.H.J., Frey-Klett, P., 2016. Specific impacts of beech and Norway spruce on the structure and diversity of the rhizosphere and soil microbial communities. *Scientific Reports*, 6.
- Uroz, S., Tech, J.J., Sawaya, N.A., Frey-Klett, P., Leveau, J.H.J., 2014. Structure and function of bacterial communities in ageing soils: Insights from the Mendocino ecological staircase. *Soil Biology & Biochemistry*, 69: 265-274.
- Uroz, S., Turpault, M.P., Delaruelle, C., Mareschal, L., Pierrat, J.C., Frey-Klett, P., 2012. Minerals Affect the Specific Diversity of Forest Soil Bacterial Communities. *Geomicrobiology Journal*, 29(1): 88-98.
- Van Breemen, N., Finlay, R., Lundstrom, U., Jongmans, A.G., Giesler, R., Olsson, M., 2000a. Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition ? *Biogeochemistry*, 49(1): 53-67.
- Van Breemen, N., Lundstrom, U.S., Jongmans, A.G., 2000b. Do plants drive podzolization via rock-eating mycorrhizal fungi? *Geoderma*, 94(2-4): 163-171.
- Van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Mareschal, L., Turpault, M.P., Ranger, J., Dambrine, E., 2013. Assessing Mg and Ca depletion from broadleaf forest soils and potential causes - A case study in the Morvan Mountains. *Forest Ecology and Management*, 293: 65-78.
- Van Hees, P.A.W., Godbold, D.L., Jentschke, G., Jones, D.L., 2003. Impact of ectomycorrhizas on the concentration and biodegradation of simple organic acids in a forest soil. *European Journal of Soil Science*, 54(4): 697-706.
- Van Hees, P.A.W., Rosling, A., Essen, S., Godbold, D.L., Jones, D.L., Finlay, R.D., 2006a. Oxalate and ferricrocin exudation by the extramatrical mycelium of an ectomycorrhizal fungus in symbiosis with *Pinus sylvestris*. *New Phytologist*, 169(2): 367-377.
- Van Hees, P.A.W., Rosling, A., Finlay, R.D., 2006b. The impact of trees, ectomycorrhiza and potassium availability on simple organic compounds and dissolved organic carbon in soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 38(7): 1912-1923.
- Van Scholl, L., Hoffland, E., van Breemen, N., 2006a. Organic anion exudation by ectomycorrhizal fungi and *Pinus sylvestris* in response to nutrient deficiencies. *New Phytologist*, 170(1): 153-163.
- Van Scholl, L., Kuyper, T.W., Smits, M.M., Landeweert, R., Hoffland, E., van Breemen, N., 2008. Rock-eating mycorrhizas: their role in plant nutrition and biogeochemical cycles. *Plant and Soil*, 303(1-2): 35-47.
- Van Scholl, L., Smits, M.M., Hoffland, E., 2006b. Ectomycorrhizal weathering of the soil minerals muscovite and hornblende. *New Phytologist*, 171(4): 805-814.

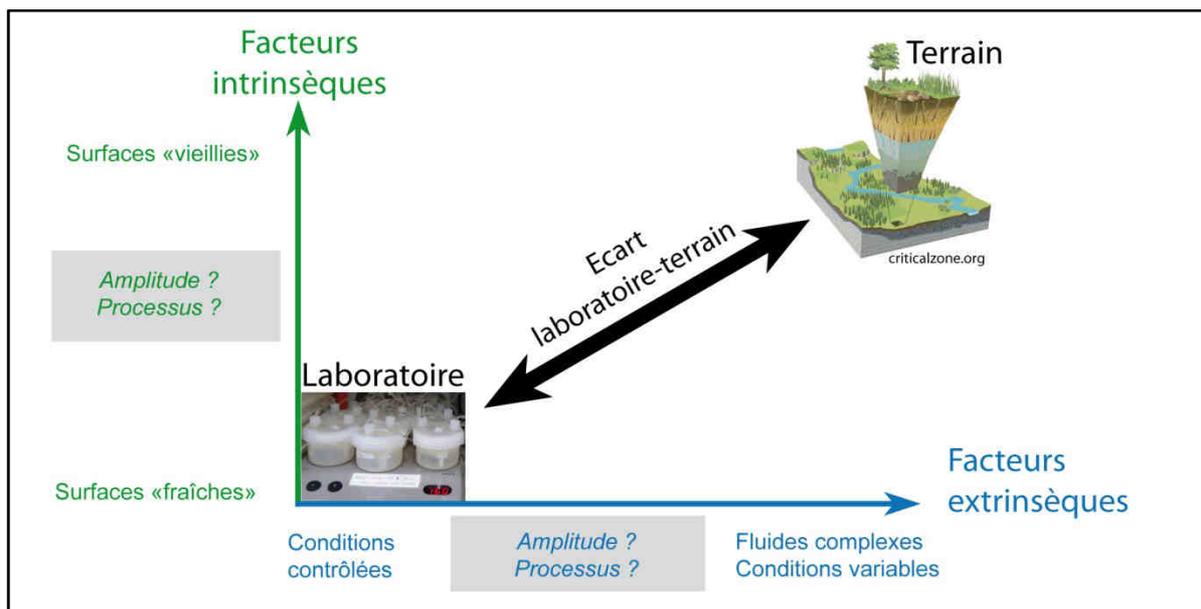
- Vasan, S.S., Modak, J.M., Natarajan, K.A., 2001. Some recent advances in the bioprocessing of bauxite. *International Journal of Mineral Processing*, 62(1-4): 173-186.
- Vassilev, N., Vassileva, M., Nikolaeva, I., 2006. Simultaneous P-solubilizing and biocontrol activity of microorganisms: potentials and future trends. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 71(2): 137-144.
- Velbel, M.A., 1989. Effect of chemical affinity on feldspar hydrolysis rates in two natural weathering systems. *Chemical Geology*, 78(3-4): 245-253.
- Vera, M., Krok, B., Bellenberg, S., Sand, W., Poetsch, A., 2013. Shotgun proteomics study of early biofilm formation process of *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 23270 on pyrite. *Proteomics*, 13(7): 1133-1144.
- Verheijen, F.G.A., Jones, R.J.A., Rickson, R.J., Smith, C.J., 2009. Tolerable versus actual soil erosion rates in Europe. *Earth-Science Reviews*, 94(1-4): 23-38.
- Verney-Carron, A., Gin, S., Libourel, G., 2008. A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(22): 5372-5385.
- Villarreal-Ruiz, L., Anderson, I.C., Alexander, I.J., 2004. Interaction between an isolate from the *Hymenoscyphus ericae* aggregate and roots of *Pinus* and *Vaccinium*. *New Phytologist*, 164(1): 183-192.
- Walker, J.C.G., Hays, P.B., Kasting, J.F., 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research*, 86: 9776-9782.
- Wallander, H., 2000. Use of strontium isotopes and foliar K content to estimate weathering of biotite induced by pine seedlings colonised by ectomycorrhizal fungi from two different soils. *Plant and Soil*, 222(1-2): 215-229.
- Wallander, H., 2006. External mycorrhizal mycelia - the importance of quantification in natural ecosystems. *New Phytologist*, 171(2): 240-242.
- Wallander, H., Mahmood, S., Hagerberg, D., Johansson, L., Pallon, J., 2003. Elemental composition of ectomycorrhizal mycelia identified by PCR-RFLP analysis and grown in contact with apatite or wood ash in forest soil. *Fems Microbiology Ecology*, 44(1): 57-65.
- Wallander, H., Wickman, T., 1999. Biotite and microcline as potassium sources in ectomycorrhizal and non-mycorrhizal *Pinus sylvestris* seedlings. *Mycorrhiza*, 9(1): 25-32.
- Wardle, D.A., Walker, L.R., Bardgett, R.D., 2004. Ecosystem properties and forest decline in contrasting long-term chronosequences. *Science*, 305(5683): 509-513.

- Watmough, S.A., Aherne, J., Alewell, C., Arp, P., Bailey, S., Clair, T., Dillon, P., Duchesne, L., Eimers, C., Fernandez, I., Foster, N., Larssen, T., Miller, E., Mitchell, M., Page, S., 2005. Sulphate, Nitrogen and Base Cation Budgets at 21 Forested Catchments in Canada, the United States and Europe. *Environmental Monitoring and Assessment*, 109(1): 1-36.
- Weber, K.A., Achenbach, L.A., Coates, J.D., 2006. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology*, 4(10): 752-764.
- Welch, S.A., Barker, W.W., Banfield, J.F., 1999. Microbial extracellular polysaccharides and plagioclase dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1405-1419.
- Welch, S.A., Taunton, A.E., Banfield, J.F., 2002. Effect of microorganisms and microbial metabolites on apatite dissolution. *Geomicrobiology Journal*, 19(3): 343-367.
- White, A.F., 2002. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites. *Chemical Geology*, 190(1-4): 69-89.
- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., Bullen, T.D., Harden, J.W., Peterson, M.L., 1996. Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium .1. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(14): 2533-2550.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Bullen, T.D., Fitzpatrick, J., 2012. The impact of biotic/abiotic interfaces in mineral nutrient cycling: A study of soils of the Santa Cruz chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 62-85.
- Wild, B., Daval, D., Guyot, F., Knauss, K.G., Pollet-Villard, M., Imfeld, G., 2016. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442: 148-159.
- Williams, P., Cámara, M., 2009. Quorum sensing and environmental adaptation in *Pseudomonas aeruginosa*: a tale of regulatory networks and multifunctional signal molecules. *Current Opinion in Microbiology*, 12(2): 182-191.
- Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1991. Olivine dissolution at 25°C: Effects of pH, CO₂, and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 943-954.
- Wollast, R., 1967. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(4): 635-648.

- Wu, L., Jacobson, A.D., Hausner, M., 2008. Characterization of elemental release during microbe-granite interactions at T=28 degrees C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(4): 1076-1095.
- Yang, C.B., Samper, J., Zhu, C., Jones, S.B., 2009. Numerical modeling of the development of a preferentially leached layer on feldspar surfaces. *Environmental Geology*, 57(7): 1639-1647.
- Yuan, L., Huang, J.G., Li, X.L., Christie, P., 2004. Biological mobilization of potassium from clay minerals by ectomycorrhizal fungi and eucalypt seedling roots. *Plant and Soil*, 262(1-2): 351-361.
- Zaccherio, M.T., Finzi, A.C., 2007. Atmospheric deposition may affect northern hardwood forest composition by altering soil nutrient supply. *Ecological Applications*, 17(7): 1929-1941.
- Zhu, C., Liu, Z., Schaefer, A., Wang, C., Zhang, G., Gruber, C., Ganor, J., Georg, R.B., 2014. Silicon Isotopes as a New Method of Measuring Silicate Mineral Reaction Rates at Ambient Temperature. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10(0): 189-193.
- Zhu, C., Veblen, D.R., Blum, A.E., Chipera, S.J., 2006. Naturally weathered feldspar surfaces in the Navajo Sandstone aquifer, Black Mesa, Arizona: Electron microscopic characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): 4600-4616.

Chapitre II

Problématique et objectifs de l'étude



Sommaire

1. Enjeux	105
2. Synthèse des lacunes de la connaissance	106
3. Verrous scientifiques	110
4. Objectifs de la thèse	111
5. Stratégie adoptée	111
6. Bibliographie	114

1. Enjeux

Comme nous avons pu le voir au chapitre I, l'altération chimique des roches silicatées constitue la clé de voûte de plusieurs processus fondamentaux à l'échelle du système Terre, tels que la **régulation du CO₂ atmosphérique**, la **pédogenèse** ou le **cycle des nutriments inorganiques** au sein de la zone critique. Schématiquement, nous avons vu que la vitesse de production de macronutriments dérivés de la roche-mère ainsi que son taux de transformation en saprolite puis en sol sont gouvernés par la cinétique de dissolution des minéraux qui composent le substrat rocheux. De la même façon, la quantité de CO₂ atmosphérique consommé par l'altération des minéraux silicatés est déterminée par la cinétique globale de ce processus. La connaissance mécaniste et quantitative des cinétiques de dissolution des minéraux sur le terrain constitue donc un élément essentiel de problématiques actuelles telles que le devenir du carbone atmosphérique excédentaire d'origine anthropique ou le temps caractéristique de régénération des sols, avec toutes les conséquences écologiques et sociétales que cela implique.

Cependant, de deux à six ordres de grandeur séparent toujours les mesures de terrain des estimations dérivées de lois cinétiques basées sur les études de laboratoire. L'amplitude de cet écart, ou « fossé laboratoire-terrain », met en évidence l'état encore très parcellaire de nos connaissances des processus de dissolution des minéraux sur le terrain et met en exergue notre incapacité à prévoir de façon fidèle les flux de matière associés. Au-delà d'un problème de science fondamentale, cet état de fait maintient le *statu quo* autour des questions du **réchauffement climatique** ou du **déclin de la ressource en sol**. Il y a donc urgence à réviser en profondeur notre approche de la réactivité minérale sur le terrain pour alimenter la connaissance scientifique de la dynamique des grands cycles biogéochimiques et la rendre accessible lors de la définition des politiques énergétiques publiques.

Que manque-t-il à notre connaissance des phénomènes de dissolution des minéraux pour sortir de l'impasse actuelle dans laquelle se trouve la thématique de l'altération des minéraux silicatés ? Quels points doivent être traités en priorité ?

2. Synthèse des lacunes de la connaissance

Comment peut-on expliquer la persistance du « fossé laboratoire-terrain », après plus de 70 années d'intenses efforts de recherche en la matière ? Nous avons vu au chapitre I que les processus de dissolution sur le terrain résultaient de l'interaction complexe entre une multitude de facteurs, dont l'effet pouvait être encore mal compris, sous-estimés, ou même négligés. Nous avons vu que ces facteurs pouvaient, à des fins didactiques, être schématiquement séparés en deux catégories, entre les facteurs *intrinsèques* au minéral et les facteurs *extrinsèques*.

Nous avons vu au chapitre I qu'un corpus de littérature conséquent couvrait à présent la quasi-totalité des phénomènes *intrinsèques* émergeant au cours de la dissolution des minéraux, allant de la mise en place de couches de surfaces à l'émergence de phénomènes d'anisotropie de dissolution, en passant par la formation de puits de corrosion ou de phases secondaires. Cependant, à ce stade, **les questions de leur effet sur la vitesse globale du processus de dissolution et de leur concordance ou non avec les lois cinétiques actuelles semblent toujours ouvertes**. Par ailleurs, peu d'études ont pu quantifier l'effet des paramètres intrinsèques sur un matériau **représentatif de la croûte continentale**, qui soit en même temps pertinent pour l'étude enjeux cités au paragraphe 1 (**silicate, contenant des éléments nutritifs**). Ceci s'explique notamment par les difficultés analytiques liées à l'étude des feldspaths, du fait de leur cristallographie complexe et de leur faible réactivité. Les minéraux les plus étudiés pour leurs paramètres intrinsèques sont en effet soit très faiblement représentés, voire quasiment absents de la croûte terrestre (e.g. wollastonite), soit peu pertinents pour l'étude des cycles globaux mentionnés en section I.1.2 (e.g. calcite).

Forts de cette analyse, nous nous efforcerons d'apporter un regard critique sur l'impact des paramètres intrinsèques sur les cinétiques de dissolution et de centrer notre étude autour d'un minéral pertinent au regard des problématiques ayant trait à la régulation du CO₂ atmosphérique, la pédogenèse ou le cycle des nutriments au sein de la zone critique.

La multiplicité des composantes contribuant au processus global de dissolution, semble avoir mené à une segmentation toujours plus fine des processus abordés au sein d'une même étude. De la même façon, la forte variabilité de comportement observée en fonction des conditions expérimentales semble avoir resserré d'autant l'étendue des domaines physicochimiques

explorés au sein d'une même étude. Il en résulte un grand nombre d'études ou de groupes de travail se concentrant sur un phénomène précis (transport, réactivité, propriétés d'interface, altération biotique, etc.) dans des conditions particulières (hydrothermal, basse température, pH, etc.). Cette représentation un peu extrême du domaine de la réactivité minérale traduit cependant une réalité qui se matérialise par **un grand nombre de résultats très contextuels**, pouvant mener à des malentendus conceptuels historiques (cf. paragraphe 4.3, Chapitre I). Il semble cependant incontournable, en complément de ces études de fond, de déterminer les phénomènes contrôlant de façon opérationnelle la cinétique de dissolution et sous quelles conditions.

Plutôt que de partir d'un mécanisme d'intérêt à étudier, nous proposons ici d'adopter une démarche qui s'attachera à identifier préalablement les processus de contrôle intrinsèque de la réactivité minérale et à déterminer sous quelles conditions ils s'imposent, de façon à guider l'étude des mécanismes sous-jacents dans une seconde partie.

Nous avons vu au chapitre I que la question du mécanisme était un élément fondamental de la projection à long terme de la réactivité minérale et de ses conséquences. Nous avons cependant souligné l'impasse conceptuelle dans laquelle se trouvait actuellement l'étude de la réactivité minérale, du fait de l'absence de consensus quant au processus physique contrôlant la cinétique. **Qui, du transport ou de la dissolution de la phase primaire contrôle de façon intrinsèque le processus d'altération global ?**

Nous tâcherons d'apporter des éléments de réponse à cette question en confrontant les cinétiques macroscopiques à une étude fine des processus gouvernant l'évolution des interfaces réactives aux échelles mésoscopique et sub-nanométrique.

Concernant les paramètres extrinsèques, l'analyse de la littérature fait transparaître une relative **méconnaissance des conditions réactives à l'œuvre sur le terrain**. En réponse, la stratégie actuelle vise à une étude toujours plus exhaustive et systématique de l'ensemble des observables sur le terrain (Brantley *et al.*, 2016). Il semble cependant se dégager de la littérature une **absence de quantification préalable de la part de l'écart laboratoire-terrain pouvant être imputée à chacun de ces paramètres extrinsèques** (Bui, 2016). Ceci s'explique notamment par l'impossibilité d'isoler l'influence des paramètres extrinsèques de la réactivité intrinsèque des minéraux naturels selon les méthodes actuelles.

Forts de cette analyse, nous allons nous attacher à mettre au point une nouvelle méthode de mesure de la réactivité minérale absolue en milieu naturel, indépendamment des variations

liées à la réactivité intrinsèque des surfaces minérales. Nous tâcherons également de déterminer la part de chacun de ces processus extrinsèques, au flux d'altération global. Nous tenterons enfin de déterminer les paramètres intrinsèques devant faire l'objet d'une attention prioritaire dans le but de réduire efficacement le fossé laboratoire-terrain.

L'étude de la littérature met en évidence une relativement large méconnaissance des processus d'altération biotique sur le terrain. Elle met par ailleurs en exergue leur capacité particulière à pouvoir échapper aux conditions thermodynamiques du milieu ambiant et à imposer localement des contraintes physicochimiques propres. La combinaison de ces différents arguments conforte l'idée d'une **contribution substantielle des paramètres biotiques à l'écart laboratoire-terrain**. Ce point de vue semble d'ailleurs faire consensus, comme en atteste le regain d'intérêt récent de la communauté des géochimistes pour ces questions. De plus, les micro-organismes semblent entretenir une relation particulièrement étroite avec les substrats minéraux, menant à l'établissement de relations réciproques entre ces deux entités, tel que suggéré par le **concept émergent de minéralosphère**. Cependant, nous avons vu que l'étude des processus d'altération biotique sur le terrain selon une approche descendante semble limitée par l'absence d'un état de référence permettant une interprétation quantitative des figures d'altération observées et de leur attribuer une origine biotique claire. *Nous tâcherons donc de mettre au point une méthode permettant de quantifier le flux d'altération attribuable aux activités biotiques sur le terrain et de proposer un lien acteur-mécanisme-flux d'altération. Nous tenterons par ailleurs d'élucider de possibles rétroactions du substrat minéral sur le contrôle des communautés microbiennes de la minéralosphère.*

Comme nous avons pu le voir, la réactivité minérale est un phénomène aux multiples facettes ayant motivé un grand nombre d'études de laboratoire et de terrain. A quelques exceptions notables, l'étude de l'altération des minéraux silicatés sur le terrain est restée une thématique globalement plus pluridisciplinaire qu'interdisciplinaire. On est en effet surpris, en parcourant la littérature, du **nombre relativement modeste d'études croisant les approches de laboratoire et de terrain**, ou encore l'effet conjoint des facteurs *extrinsèques* et *intrinsèques*. L'absence de vérification à ce jour de la pertinence des processus intrinsèques de passivation des minéraux en conditions réactives (*extrinsèques*) représentatives de l'altération de surface dans la zone critique constitue un exemple notoire de cette lacune au sein de la littérature.

En réponse à cet état de fait, nous tenterons de mettre en place une expérience permettant de confronter l'effet de paramètres extrinsèques et intrinsèques antagonistes. Nous tâcherons de surcroît de vérifier la pertinence des processus de passivation des minéraux pour des conditions réactives représentatives de l'altération de surface.

3. Verrous scientifiques

Quatre verrous scientifiques entravant notre connaissance actuelle des processus d'altération biogéochimique des minéraux sur le terrain ont pu être identifiés à partir de la synthèse bibliographique présentée au chapitre I et de l'analyse qui en a été faite ci-dessus. Ces verrous sont traduits ici sous la forme de questions de recherche spécifiques à la présente thèse :

- Les lois cinétiques actuelles sont-elles adaptées à la description de la réactivité *intrinsèque* des phases minérales représentatives de la croûte continentale ? Si oui, dans quelle mesure ? Si non, pourquoi et quelles en sont les alternatives ?
- Quels facteurs *intrinsèques* dominent l'altération des minéraux silicatés et sous quelles conditions ? S'agit-il de processus d'ordre diffusifs ou réactifs ? Peut-on expliquer l'évolution macroscopique de la réactivité par un changement structural ou textural de l'interface fluide-minéral ? Si oui à quelle échelle ?
- Peut-on quantifier de façon directe et absolue les flux d'altération sur le terrain ? L'enchevêtrement des paramètres extrinsèques et intrinsèques sur le terrain les rend-il pour autant inéluctablement indissociables ? Dans le cas contraire, peut-on évaluer la contribution spécifique des facteurs *extrinsèques* à l'écart laboratoire-terrain ? Sur quels paramètres extrinsèques devons-nous porter nos efforts pour réduire de façon significative l'écart laboratoire-terrain ?
Peut-on de surcroît évaluer la contribution de l'altération biotique au flux d'altération total ? Peut-on mettre en évidence l'existence d'une rétroaction des substrats minéraux sur la structuration des communautés microbiennes de la minéralosphère ?
- Les phénomènes de passivation des surfaces minérales sont-ils pertinents pour des conditions réactives représentatives de l'altération de surface ? Dans ce cas, la perte de réactivité intrinsèque des surfaces sur le terrain est-elle inéluctable, ou peut-elle être contrecarrée par l'action de facteurs extrinsèques tels que les processus biotiques ?

4. Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse vise à déterminer les changements microstructuraux et la diversité microbienne associés à l'altération des silicates. Il cherche à déterminer l'influence qu'ont en retour ces différents paramètres sur les cinétiques de dissolution des silicates du laboratoire au terrain.

5. Stratégie adoptée

Afin de répondre aux objectifs de la thèse énoncés ci-dessus, nous proposons de décomposer notre étude en trois mouvements successifs. Le premier, composé des chapitres III et IV, sera consacré à l'influence des paramètres *intrinsèques* sur la cinétique de dissolution de minéraux silicatés. Le second (chapitre V) gravitera autour de l'influence des paramètres *extrinsèques*. Nous proposons dans un troisième temps de *confronter* l'effet des facteurs extrinsèques et intrinsèques antagonistes à travers une expérience de laboratoire au chapitre VI.

Cette étude s'efforcera à apporter des éléments de réponse à chacun des quatre verrous scientifiques énoncés au paragraphe 3 par l'intermédiaire d'un chapitre dédié.

La question de la validité des lois cinétiques actuelles sera abordée au **chapitre III**, par l'intermédiaire de la dissolution de la labradorite, un silicate représentatif de la croûte continentale. Les expériences seront menées en conditions contrôlées au laboratoire afin de permettre une étude directe de l'effet des paramètres intrinsèques. Nous utiliserons des minéraux frais, sous forme de poudres ou de monocristaux afin de nous placer dans le cadre classique des expériences de laboratoire. Nous emploierons un fluide réactif acide, afin d'étudier un mécanisme réactionnel représentatif de l'altération des minéraux au sein de la zone critique (cf. équation I.9, chapitre I). Nous serons cependant contraints de nous éloigner quelques peu des conditions réactionnelles typiques de la zone critique ($T \sim 0$ à 30 °C, $pH \sim 3$ à 7) dans le but d'accélérer les processus de dissolution et les rendre accessibles expérimentalement en nous plaçant à une température $T = 80$ °C et un pH compris entre 1,5 et 3,0. Nous présenterons dans ce chapitre une méthodologie innovante permettant de sonder

indépendamment la réactivité aux interfaces interne (couche/minéral) et externe (fluide/couche).

Des conditions expérimentales similaires seront mobilisées au **chapitre IV** afin d'élucider les mécanismes sous-jacents aux variations d'origine intrinsèque attendues pour les cinétiques macroscopiques. Nous proposons de déterminer le mécanisme de dissolution de la labradorite et son étape cinétiquement limitante grâce à une étude fine de l'évolution des propriétés structurales et texturales de l'interface réactive au cours de la réaction de l'échelle mésoscopique à sub-nanométrique. Concernant l'évolution des propriétés texturales, nous proposons notamment d'utiliser la percolation d'un traceur suivi par nanoSIMS dans le but de déterminer la diffusivité apparente des espèces réactives à l'interface et de suivre l'évolution de la porosité de l'interface par réflectivité des rayons X *in situ*. L'évolution structurale de l'interface réactive sera quant à elle élucidée grâce à une approche couplée impliquant microscopies électroniques, spectroscopie Raman *in situ* et RMN.

Nous nous intéresserons ensuite plus spécifiquement à l'influence des facteurs extrinsèques sur la réactivité minérale par la mise en place d'une expérience de terrain sur un bassin versant instrumenté (bassin versant du Strengbach), présentée au **chapitre V**. Nous tâcherons d'identifier et de quantifier les différents contributeurs extrinsèques au flux d'altération sur le terrain par l'élaboration de « sondes de réactivité ». Les acteurs microbiens associés aux surfaces minérales seront quant à eux déterminés par l'incubation *in situ* de « sondes environnementales » dédiées. L'analyse métagénomique des populations bactériennes et fongiques issues de ces sondes nous permettra de déterminer l'existence d'une éventuelle rétroaction des substrats minéraux sur la structuration des communautés microbiennes de la minéralosphère. Ces expériences seront menées sur deux silicates : la labradorite ($\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.52}\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{2.49}\text{O}_8$) et l'olivine (olivine forstéritique, $\text{SiMg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$). En plus de leur nature (silicates), leur conférant une pertinence intrinsèque pour les questions relatives au cycle du carbone, ces minéraux contiennent des nutriments inorganiques tels que le calcium, le magnésium ou le fer qui les rendent propices à l'étude du cycle des nutriments inorganiques au sein de la zone critique. Tandis que la labradorite, comme nous l'avons rappelé plus haut, est représentative de la croûte continentale, l'olivine constitue un minéral exogène au milieu d'incubation que nous avons retenu (parcelle de hêtraie développée sur un socle rocheux granitique). Son utilisation n'en reste pas moins pertinente et surtout incontournable du fait des faibles vitesses de dissolution des phases porteuses de fer et/ou de magnésium associées

aux contextes granitiques (e.g. biotite, $K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Si_3AlO_{10})$, vitesse : $k \sim 10^{-12}$ mol.m⁻².s⁻¹ prévue dans le contexte d'altération retenu à T~6°C ; pH~4,5 contre $k \sim 10^{-10}$ mol.m⁻².s⁻¹ pour l'olivine).

Au **chapitre VI**, nous proposons de valoriser l'expertise acquise dans le design d'états de surface contrôlés pour produire des minéraux calibrés constituant des proxy de minéraux « vieillis » en contexte saprolitique sur des échelles de temps géologiques. Nous proposons de confronter au laboratoire ces échantillons de réactivité intrinsèque contrôlée à un fluide réactif complexe. Ce fluide consiste en une solution de sol issue du bassin versant expérimental du Strengbach étudié au chapitre V. Tandis que la comparaison des cinétiques de dissolution des minéraux frais et « vieillis » nous permettra d'évaluer la pertinence de la passivation en conditions représentatives du terrain, l'effet de l'altération biotique sera quantifié par l'utilisation de solutions de sol dénuées ou non de leur contenu microbien. Enfin, l'analyse métagénomique des populations bactériennes développées dans la minéralosphère des différents échantillons nous permettra de mieux comprendre le rôle des surfaces minérales dans la sélection des micro-organismes au sein de la zone critique, et l'effet réciproque de celle-ci sur l'altération minérale.

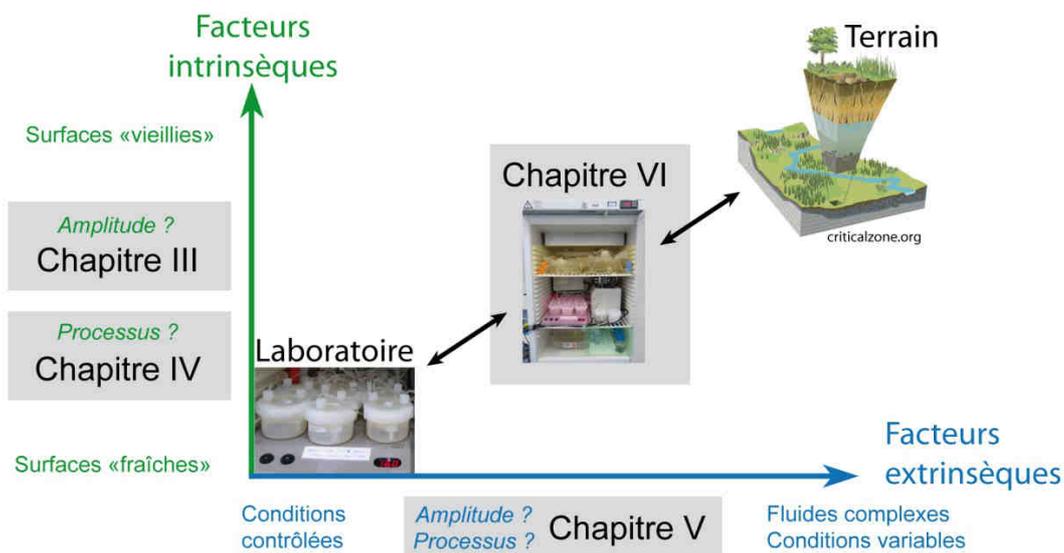


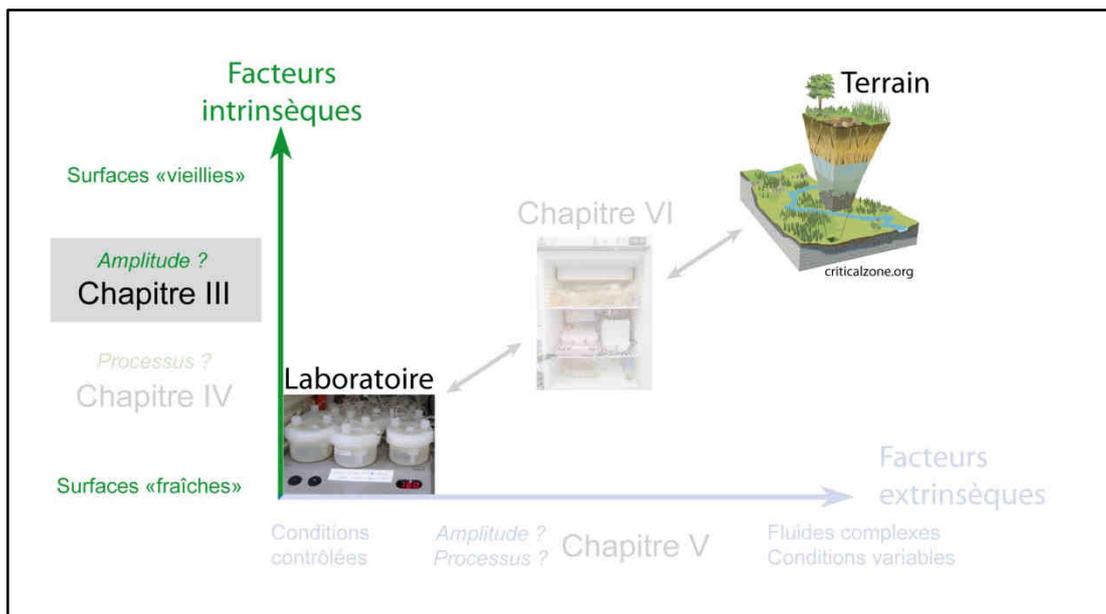
Figure II.1 : Stratégie adoptée au cours de cette étude

6. Bibliographie

- Brantley, S.L., DiBiase, R.A., Russo, T.A., Shi, Y., Lin, H., Davis, K.J., Kaye, M., Hill, L., Kaye, J., Eissenstat, D.M., Hoagland, B., Dere, A.L., Neal, A.L., Brubaker, K.M., Arthur, D.K., 2016. Designing a suite of measurements to understand the critical zone. *Earth Surf. Dynam.*, 4(1): 211-235.
- Bui, E.N., 2016. Data-driven Critical Zone science: A new paradigm. *Science of the Total Environment*, 568: 587-593.

Chapitre III

Passivation intrinsèque des surfaces minérales



« pH-dependent control of feldspar dissolution rate
by altered surface layer »

Publié dans *Chemical Geology*, 2016, 442, pp. 148-159

(doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.08.035)

Sommaire

1. Résumé du chapitre.....	118
2. Abstract.....	120
3. Introduction.....	121
4. Material and Methods	1233
4.1. Sample preparation	1233
4.2. Experimental setup	124
4.3. Experiments in aqueous Si-rich solutions.....	124
4.4. Face-specific experiments	1255
4.5. Sample recovery and fluid analysis	125
4.6. Thermodynamic calculations.....	1266
4.7. Sample observation and determination of surface layer thickness	128
4.8. Determination of surface retreat	128
4.9. Estimation of the dissolution rate	131
4.10. Propagation of uncertainties	132
5. Results.....	133
5.1. Formation of surface layers	133
5.2. pH-dependence of dissolution rates at the internal and external interfaces.....	136
5.3. Impact of the anisotropy (experiments run at pH= 2.5).....	137
6. Discussion.....	139
6.1. Origin of the reduction of dissolution rates	139
6.2. Experimental artefacts	139
6.3. Extrinsic factors	140
6.4. Intrinsic factors	142
6.5. Influence of control parameters and mechanisms involved: Internal interface	144
6.6. Influence of control parameters and mechanisms involved: External interface....	146
6.7. Implication of interfacial control of dissolution rates of altered surface layer.....	147
7. Conclusions.....	1488
8. Bibliographie	149
7. Ce qu'il faut retenir.....	156
7.1. Problématique du chapitre	156
7.2. Résultats marquants	156
7.3. Conséquences.	156

La passivation de surface : des preuves macroscopiques à l'interprétation mécanistique..157

1. Résumé du chapitre

Le premier volet de cette thèse porte sur les changements microstructuraux induits par la dissolution des minéraux silicatés à l'interface réactive fluide-minéral et à leur influence sur les cinétiques de dissolution mesurées à l'échelle macroscopique. Ces expériences ont été conduites sur un feldspath plagioclase de type labradorite ($\text{Na}_{0,45} \text{K}_{0,02} \text{Ca}_{0,52} \text{Al}_{1,49} \text{Si}_{2,49} \text{O}_8$) représentatif des minéraux de la croûte continentale. Les expériences ont été conduites à 80°C dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique (HCl) équilibrées à des valeurs de pH comprises entre 1,5 et 3,0. Ces conditions réactives, bien que substantiellement différentes des conditions moyennes d'altération de surface, ont été choisies comme un bon compromis entre représentativité du mécanisme d'altération (hydrolyse acide) et durée maximale de l'expérience (10 jours à deux mois de réaction environ en fonction des conditions de réaction). Cette approche suppose de façon implicite une simple augmentation de la cinétique de la réaction de dissolution avec la température à mécanisme constant.

Dans une première partie, nous mettons en évidence **un écart allant jusqu'à plus d'un ordre de grandeur sur deux mois entre les cinétiques de dissolution mesurées à partir du relargage élémentaire en solution et celles prédites par les lois cinétiques classiques sur la base des conditions de réaction utilisées**. L'observation des interfaces réactives nous indique l'ubiquité de la formation de couches d'altération en surface de la labradorite lors de son altération en milieu acide. Tandis que les couches formées à pH=1,5 sont relativement épaisses et constituées à près de 100 % de silice amorphe, les couches d'altération formées à des valeurs de pH plus élevées sont significativement plus fines et comportent vraisemblablement une teneur en aluminium plus élevée. Nous démontrons un ralentissement des vitesses de progression des interfaces réactives internes (couche-minéral) et externes (couche-fluide) avec l'augmentation du pH au-delà du cadre prévu par les théories cinétiques actuellement utilisées pour décrire la dissolution des feldspaths.

Nous proposons d'explorer dans un second temps les causes possibles de cet écart aux cinétiques de dissolution. Parmi les pistes envisagées, nous démontrons que la baisse de réactivité observée ne peut résulter ni d'un artefact expérimental (variation de température ou de pH, formation de phases secondaires ou de gradients compositionnels au sein du réacteur), ni d'un changement significatif de l'écart du fluide à l'équilibre thermodynamique vis-à-vis

de la réaction de dissolution de la labradorite, ni à un autre effet lié à la concentration des éléments en solution, en particulier l'aluminium. Sur la base de cette analyse, nous concluons que **l'écart entre la cinétique de dissolution observée et la cinétique prédite découle nécessairement d'un changement d'origine intrinsèque au minéral**. Parmi les paramètres intrinsèques connus, seule la formation de couches d'altération passivantes et la dissolution préférentielle de sites de « haute énergie » semblent pouvoir expliquer la perte de réactivité observée. La seconde hypothèse pouvant être écartée avec confiance grâce au protocole expérimental utilisé, nous en concluons que **la perte de la réactivité observée à $\text{pH} > 1,5$ résulte de l'évolution des propriétés d'une couche d'altération formée à l'interface réactive fluide-minéral au cours du processus de dissolution**.

Fort de cette analyse, nous démontrons que **la réactivité de l'interface interne couche/minéral est gouvernée par l'évolution des propriétés texturales de la couche d'altération**. Nous affirmons que l'évolution du relargage en solution est cohérente avec une densification ou « maturation » progressive de la couche pour des valeurs de $\text{pH} > 1,5$. La baisse de la réactivité observée pour des valeurs de pH croissantes est expliquée par un couplage entre les vitesses de progression de l'interface interne et celle d'oligomérisation de la silice présente dans la couche. L'étude de la dissolution en fonction de l'orientation cristallographique révèle que le comportement cinétique de la dissolution de la poudre suit celui de la face (001), qui constitue le clivage principal de la labradorite.

Nous mettons en évidence que **la perte de réactivité de l'interface externe résulte certainement d'une restructuration de la couche au cours du temps**. L'indépendance de la vitesse de dissolution de l'interface externe combinée à sa forte sensibilité à la concentration en silice amorphe du fluide réactif nous indique que la couche d'altération riche en silice se développe de façon homogène sur l'ensemble du cristal.

Dans une dernière partie, nous soulignons l'importance des phénomènes de passivation pour l'altération des feldspaths, et plus généralement des minéraux silicatés sur le terrain.

2. Abstract

Relevant modeling of mass and energy fluxes involved in pedogenesis, sequestration of atmospheric CO₂ or geochemical cycling of elements partly relies on kinetic rate laws of mineral dissolution obtained in the laboratory. Deriving an accurate and unified description of mineral dissolution has therefore become a prerequisite of crucial importance. However, the impact of amorphous silica-rich surface layers on the dissolution kinetics of silicate minerals remains poorly understood, and ignored in most reactive transport codes. In the present study, the dissolution of oriented cleavage surfaces and powders of labradorite feldspar was investigated as a function of pH and time at 80°C in batch reactors. Electron microscopy observations confirmed the formation of silica-rich surface layers on all samples. At pH = 1.5, the dissolution rate of labradorite remained constant over time. In contrast, at pH = 3, both the dissolution rates at the external layer/solution interface and the internal layer/mineral interface dramatically decreased over time. The dissolution rate at the external interface was hardly measurable after 4 weeks of reaction, and decreased by an order of magnitude at the internal interface. In another set of experiments conducted in aqueous silica-rich solutions, the stabilization of silica-rich surface layers controlled the dissolution rate of labradorite at pH = 3. The reduction of labradorite dissolution rate may result from a gradual modification of the textural properties of the amorphous surface layer at the fluid/mineral interface. The passivation of the main cleavage of labradorite feldspar was consistent with that observed on powders. Overall, our results demonstrate that the nature of the fluid/mineral interface to be considered in the rate limiting step of the process, as well as the properties of the interfacial layer (i.e. its chemical composition, structure and texture) to be taken into account for an accurate determination of the dissolution kinetics may depend on several parameters, such as pH or time. The dramatic impact of the stabilization of surface layers with increasing pH implies that the formation and the role of surface layers on dissolving feldspar minerals should be accounted for in the future.

3. Introduction

The critical zone in the Earth's near surface sustains several processes and ecosystem services such as soil formation (Godderis *et al.*, 2010), CO₂ uptake due to silicate weathering (Beaulieu *et al.*, 2012) and the biogeochemical cycling of elements (Olsson *et al.*, 1996; White *et al.*, 2012). Understanding these processes requires the quantification of elemental fluxes through the critical zone and the contribution of chemical weathering of minerals. Current approaches to estimate dissolution rates under field conditions often rely on kinetic rate laws determined under laboratory conditions. Despite extensive investigations over the last decades, rates measured in laboratory setups can still differ by up to 6 orders of magnitude compared to those observed in the field (e.g. Zhu, 2005). The origin of this “laboratory-field discrepancy” still remains unclear (White and Brantley, 2003).

Several factors may explain this discrepancy, which can be sorted into extrinsic and intrinsic factors. Extrinsic factors involve the surrounding of the mineral, encompassing the reacting fluid composition and environmental parameters in general. Intrinsic factors are related to the mineral itself, its chemical composition and structure, and to the presence of surface layers or other interfacial properties. An increasing number of laboratory studies and field observations regarding the role of intrinsic factors challenge the classical concepts relying on the homogeneity and immutability of the reacting solid phase. For instance, mineral reactivity may exhibit spatial heterogeneities when interacting with a reactive fluid (Fischer *et al.*, 2012; Fischer *et al.*, 2014), and the nature of the rate-controlling phase itself may evolve or even change during the reaction (Daval *et al.*, 2011). This latter result strengthens the conclusions drawn from field studies which suggest that mineral reactivity may evolve with time (Maher *et al.*, 2004; Fantle and DePaolo, 2006; Porder *et al.*, 2007). In particular, fluid-mineral interactions may be controlled by interfacial features, such as amorphous Si-rich surface layers (ASSL) (Wang and Giammar, 2013). ASSLS have been identified in a wide variety of natural environments and mineral substrates (Kawano and Tomita, 2001; Zhu *et al.*, 2006; Hellmann *et al.*, 2012), indicating their ubiquity. ASSLS were brought to the forefront of mineral reactivity by Hellmann *et al.* (2003), and identified as a first-order rate-controlling parameter in laboratory experiments where silicate dissolution rates dramatically drop in solutions close to amorphous silica saturation (Daux *et al.*, 1997; Daval *et al.*, 2011; Daval *et al.*, 2013; Johnson *et al.*, 2014; Maher *et al.*, 2016).

Despite recent efforts to decipher the impact of interfacial features on dissolution rates, the dissolution mechanisms of feldspar minerals still lack consensual agreement. Indeed, early studies suggested that a diffusive control of the dissolution rate by a Si-rich surface layer located at the fluid-mineral boundary caused the parabolic cation release observed during feldspar dissolution (Correns and von Engelhardt, 1938; Wollast, 1967; Helgeson, 1971). However, the scattering of data obtained on analogous experimental setups that could not be explained solely by diffusive process (Lagache, 1976), or experimental artefacts arising from ultrafine particles within the starting material (Holdren and Berner, 1979) contradicted the surface layer hypothesis. The parabolic cation release was then explained by the preferential dissolution of higher reactivity sites, despite subsequent improvements designed to overcome the weaknesses of original protocols (Knauss and Wolery, 1986; Carroll and Knauss, 2005). Recent studies have led to the consensus that surface layers are formed at the interface between the reacted feldspar and the reacting fluid (Hellmann *et al.*, 1990; Gout *et al.*, 1997; Hellmann *et al.*, 2003; Hellmann, 2004; Hellmann *et al.*, 2012). Although several studies have focused on the mechanism of surface layer formation, knowledge of their impact on dissolution rates remains incomplete.

This study aims to evaluate how surface layers formed on labradorite affect the dissolution rates at 80°C. Reacting materials consisted either of labradorite powder or of oriented surfaces of labradorite single crystals, the latter being used to evaluate whether the crystallographic orientation influences the dissolution rate and the rate-controlling mechanisms of labradorite dissolution. Aqueous fluids of HCl solutions of pH=1.5, 2, 2.5 and 3, which corresponds to the highest pH value for which experiments are not impacted by secondary phases, were used to collect pH-resolved data. For some modalities, reacting fluids were saturated with respect to amorphous silica to constrain the impact of surface layers on the dissolution rates. Overall, our results emphasize that the formation of surface layers can affect the dissolution kinetics of labradorite. The pH of the reacting fluid controls the textural properties of the layers, with increasing passivation effect at higher pH.

4. Material and Methods

4.1. Sample preparation

Centimeter-sized labradorite single crystals from Madagascar were purchased from Mawingu Gems. They consist of translucent greyish cm-sized euhedral to anhedral crystals containing Fe-rich inclusions. The chemical composition of the samples ($\text{Na}_{0.45} \text{K}_{0.02} \text{Ca}_{0.52} \text{Al}_{1.49} \text{Si}_{2.49} \text{O}_8$) was determined by electron microprobe.

A first part of the samples was used to prepare oriented surfaces. Labradorite samples were oriented along (001) and (010) preferential cleavages, and cut following selected crystallographic orientations. Oriented samples were then embedded in epoxy resin and polished through a multi-step abrasive sequence with an ultimate polishing step in a colloidal silica suspension. The crystallographic orientations were verified over the whole surface using electron backscatter diffraction (EBSD) on a Tescan Vega 2 scanning electron microscope (SEM). The initial roughness of labradorite surfaces was estimated using a Digital Instruments atomic force microscope (AFM), and a Zygo New View 7300 vertical scanning interferometer (VSI). Roughness parameters given in the present work refer to the root mean squared roughness, calculated over each entire measured area:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i - \bar{Z}| \quad (\text{III.1})$$

and to the average roughness:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}, \quad (\text{III.2})$$

where i stands for the index referring to each of the n data points of the considered array, Z_i to its height and \bar{Z} to the mean height calculated over the considered array. Measurements yield typical values of $1 \text{ nm} \leq R_a \leq 18 \text{ nm}$, $1 \text{ nm} \leq R_q \leq 20 \text{ nm}$, on 5×5 to $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ AFM images and $3 \text{ nm} \leq R_a \leq 21 \text{ nm}$, $4 \text{ nm} \leq R_q \leq 36 \text{ nm}$, on $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ VSI images. The geometric surface area of labradorite surfaces was determined by image analysis with the ImageJ software (Abramoff, 2004; Schneider *et al.*, 2012) using binocular photographs of each sample. The sample surfaces were subsequently cleaned with ethanol and air dried. Several portions of the surface were protected with $\sim 1 \text{ mm}^2$ RTV glue spots, referred to as “glue masks” hereafter (see section 4.8). The chemical inertness of the masks with respect to

the mineral surface as well as their stability were checked prior to the start of the experiments. Si release generated by a typical amount of 20 glue masks on an epoxy stud immersed for several days in 120 mL of HCl at 80°C (in situ pH=1.5) was negligible.

Labradorite samples were also prepared as powders. Labradorite single crystals were washed with water, dried, crushed with a hydraulic press, sieved to recover the 160-315 µm fraction and sonicated in ethanol to get rid of fine particles. The powder was then dried overnight at 35°C. The specific surface area measured with 7-points Kr BET was 0.051 m²g⁻¹.

4.2. Experimental setup

Labradorite samples, either consisting of weighed amounts of powder or polished monoliths, were introduced into 120 mL PTFE Savillex® reactors continuously stirred with magnetic bars placed over PTFE tripods. The reactors were filled with 100 mL of reacting solutions and incubated at 80°C.

4.3. Experiments in aqueous Si-rich solutions

Fluid saturation with respect to any solid material is defined as:

$$SI = \log_{10} \left(\frac{Q(a_{products})}{K(T)} \right) \quad (\text{III.3})$$

where $Q(a_{products})$ stands for the reaction quotient and $K(T)$ for the temperature (T)-dependent equilibrium constant of the dissolution reaction. The experiments were conducted in both SiO₂(aq)-rich and SiO₂(aq)-low solutions. Reacting solutions were prepared from ultrapure water (18.2 MΩcm⁻¹) and high-grade 37% HCl to adjust the pH. For SiO₂(aq)-rich solutions, the fluid was saturated with respect to amorphous silica at 80°C ($SI = 0$) by dissolving 1.48 g of sodium metasilicate, nonahydrate (Sigma Aldrich®, >98%) in 1 kg of solution. Total dissolution of sodium metasilicate was ensured by vigorous stirring, followed by a sonication step. pH was subsequently adjusted with hydrochloric acid (37%, ACS reagent) and verified two days after the preparation of the solution.

4.4. Face-specific experiments

A series of experiments at a mid-range pH (pH=2.5) was designed to tackle the influence of anisotropy on dissolution rates. It consisted of face-specific experiments, where (i) only the desired face was exposed to the reactive fluid, and (ii) each crystal orientation was reacted separately. This procedure enabled us to retrieve face-resolved fluid data and to determine the face specific dissolution rate at the boundary between the surface layer and the pristine mineral, defined hereafter as the “internal interface”. The opposite boundary of the surface layer, located at the interface with the bulk solution is referred to as the “external interface”. The dissolution rate at the external interface was determined on each orientation with the standard VSI protocol described in sections 2.5 and 2.6. Two faces identified as the main cleavages on euhedral monoliths were selected, corresponding to (001) and (010) planes. In addition, two other orientations that were not expressed at the macro scale, namely $(10\bar{1})$ and (110) orientations were further studied. Additionally, batch powder experiments at pH=2 and 2.5 were conducted to evaluate the representativeness of the selected faces.

4.5. Sample recovery and fluid analysis

The reactors were regularly sampled for pH measurements and chemical analyses. The fluid mass loss due to sampling and fluid evaporation was estimated by regularly weighing the reactors. The Ca/Si ratios were calculated from inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) data acquired with a Thermo ICAP 6000 Series apparatus as follows:

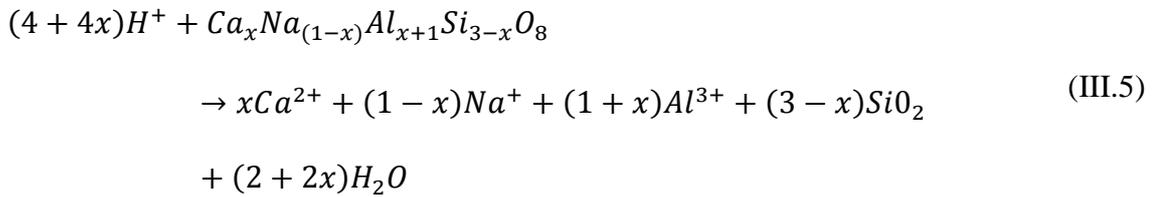
$$Ca/Si = \frac{\Delta Ca}{\Delta Si} \quad (\text{III.4})$$

where ΔCa and ΔSi stand for the amount of Ca and Si released between two sample collections.

At the end of each experiment, the fluid was recovered and the solid samples were briefly rinsed with deionized MilliQ® H₂O and absolute ethanol (Sigma Aldrich®, ACS reagent). The samples were then dried overnight at 35°C. Glue masks were eventually pulled off with PTFE tweezers, and potential glue left-over was removed with a single-tip swab (Puritan®) impregnated with ethanol.

4.6. Thermodynamic calculations

The in situ pH and saturation indices for labradorite, amorphous silica and potential secondary phases at 80°C were calculated using the Chess® software (Van der Lee and De Windt, 2002) and the Chess® tdb database (Lawrence Livermore National Laboratories EQ3/6 database, 8th version). Thermodynamic constants for labradorite dissolution were calculated from those for albite (Ab) and anorthite (An), following Testemale *et al.* (2009), based on the strategy proposed by Thorstenson and Plummer (1977), prior to their implementation into EQ3/6 database. Briefly, assuming pseudo-equilibrium state between initial solid solution and reacting fluid as « stoichiometric saturation », labradorite dissolution is considered as follows:



conditions for stoichiometric saturation state are thus:

$$K_{SS}(L) = (aCa^{2+})^x (aNa^+)^{1-x} (aAl^{3+})^{1+x} (aSiO_2(aq))^{3-x} (aH^+)^{-4-4x} \tag{III.6}$$

$$\begin{aligned}
 K_{SS}(L) = \left[(aCa^{2+})^x (aAl^{3+})^{2x} (aSiO_2(aq))^{2x} (aH^+)^{-8x} \right] \\
 * \left[(aNa^+)^{1-x} (aAl^{3+})^{1-x} (aSiO_2(aq))^{3-3x} (aH^+)^{-4+4x} \right]
 \end{aligned} \tag{III.7}$$

$$K_{SS}(L) = [K_{An(S)} a_{An(S)}]^x * [K_{Ab(S)} a_{Ab(S)}]^{1-x} \tag{III.8}$$

$$K_{SS}(L) = [K_{An(S)} x \gamma_{An(S)}]^x * [K_{Ab(S)} (1 - x) \gamma_{Ab(S)}]^{1-x} \tag{III.9}$$

where $K_{SS}(L)$ stands for the solubility product of the solid solution, K_i , a_i , and γ_i are the solubility product, the activity and the activity coefficient respectively of the i^{th} species of the solid solution. The x subscript stands for the mole fraction of anorthite in the solid solution. In

the scope of this study, we consider $x = 1/2$ (equal proportions of Ab and An), and $\gamma_{An(s)} = \gamma_{Ab(s)} = 1$ (ideal solution).

Activity coefficients for aqueous species were calculated with Chess® using the truncated Davies equation. Initial pH was calculated based on the initial weighed amount of HCl introduced into solution. From this starting point onwards, pH was used as an adjustable parameter to achieve charge balance.

For experiments saturated with respect to amorphous silica, the high background level for Si and Na resulting from the added sodium metasilicate powder precluded the accurate determination of Si and Na released from the mineral, which complicates the calculation of the saturation indices. For these experiments, the aqueous concentrations of Si and Na were estimated from the weighed amount of ultrapure MilliQ® water and chemical reagents in the initial solutions to which were added the estimated quantity of Si and Na released by the mineral dissolution based on Ca (when sufficiently accurate) or on Al concentrations, assuming a stoichiometric dissolution of labradorite:

$$n_{X_{estimated}}(t) = n_{X_{initial}} + \left(\frac{\eta_X}{\eta_Y}\right) * n_Y(t) \quad (\text{III.10})$$

where n_X stands for the estimated released amount of Si or Na due to mineral dissolution at t , $n_Y(t)$ is the total amount of calcium or aluminum released into solution at t and η_i is the stoichiometric coefficient of element i in the bulk labradorite. Gibbs free energy corresponding to labradorite dissolution at 80°C was estimated from the output saturation indices provided by the Chess® simulations. The Chess code was also used to estimate saturation indices of potential secondary phases, ionic strength and pH values.

4.7. Sample observation and determination of surface layer thickness

Samples were either gold- or carbon-coated, and investigated with SEM and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. For samples exhibiting layer thickness exceeding 1 μm , transects of reacted samples were cut perpendicularly to the reacted surface with a diamond saw across the masked area when possible and embedded in epoxy resin. This cross section was then polished, carbon-coated and the layer thickness was measured with SEM. Layer thickness was subsequently determined by image analysis of the obtained SEM micrographs using ImageJ software. For samples with layers thinner than 1 μm , ultrathin electron transparent cross sections were milled by focused ion beam (FIB) through the reacted surface, which was previously re-coated with a thick carbon layer to prevent Pt and Ga ion beam damages to the sample (Lee *et al.*, 2007). FIB thin sections were prepared following conventional procedures (Saldi *et al.*, 2015), and analyzed by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 2100F microscope operating at 200 kV, equipped with a field emission gun and an energy dispersive X-ray analysis system from JEOL.

4.8. Determination of surface retreat

Sample topography was measured by VSI on each polished mineral sample prior to reaction. A portion of the surface was then masked with a RTV glue spot to avoid fluid-mineral contact at this particular location. The masks were removed at the end of the experiments, and the sample topography was measured with VSI. The height difference between the reacted and the masked areas created by labradorite dissolution is referred to as surface retreat.

For samples which exhibited large surface retreats, the dissolution profiles were corrected from the starting topography using a three-step routine developed in Matlab® environment. Briefly, linear profiles were recorded across the masked area at the exact same location of the sample surface prior to and after reaction (Figure III.1A). Profiles were then superimposed on a common x scale by linear interpolation:

$$z(x) = z(x_1) + \frac{(z(x_2) - z(x_1))}{(x_2 - x_1)} * (x - x_1) \quad (\text{III.11})$$

where z is the height at a given abscissa, x is the projected distance from the common origin of both profiles to any recorded pixel in the post-reaction profile, and x_1 and x_2 correspond to the projected distances along the pre-reaction profile of the closest recorded pixels preceding and following x respectively. The trend due to global tilt of the sample was then subtracted for

both profiles by subtracting a linear fit performed on a common portion of surface area, *i.e.* belonging to the masked zone (see Figure III.1B), unaffected by the reaction. The obtained corrected profiles (Figure III.1C) were eventually subtracted one from another to obtain surface retreat along the x coordinate (Figure III.1D). Final retreat value corresponds to the difference between the mean height of the masked area and the mean height of the unmasked area, while uncertainty integrates height variation on both portions.

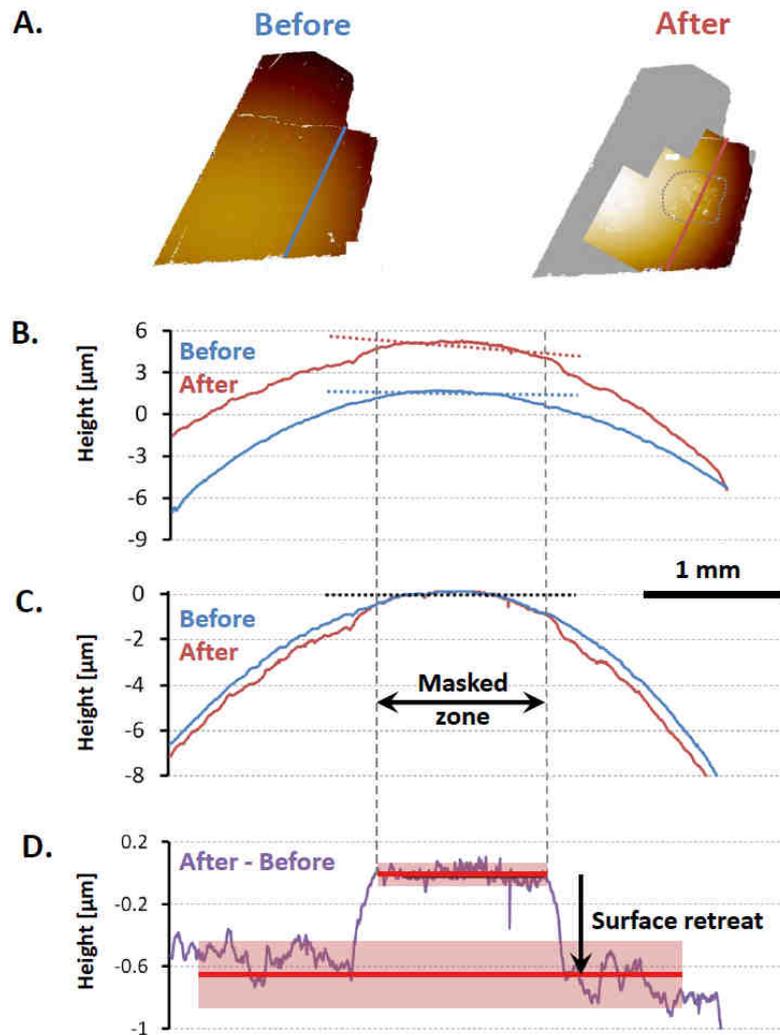


Figure III.1 : Determination of large surface retreats ($> 0.1 \mu\text{m}$). Surface topography is acquired by VSI for each sample prior to and after dissolution. Linear height profiles are measured across the masked area indicated by a grey dashed contour at the exact same location on both maps (A). Linear regression (dashed lines) for each profile was retrieved from a portion of the masked zone that remained preserved from dissolution (B). The parameters of these regressions were used for correcting their respective tilts (C), and corrected profiles were subtracted to estimate the surface retreat (D). The red rectangles indicate the ranges of topography variations due to surface roughness.

As shown on Figure III.2A and B, small surface retreats ($< 100 \text{ nm}$) were locally measured in the direct vicinity of the boundary between the masked and the unmasked portions (typically

50 μm each side). The mean surface retreat was estimated from the peak-to-peak distance measured between the reference and the retreated portions of the surface on the altitude distribution histogram (Figure III.2C). The uncertainty on surface retreat was estimated from their full width at half maximum. As shown on Figure III.2D, relevance of the selected altitudes on the histogram were checked for being consistent with retreats from linear profiles on the same zones to avoid artefacts resulting from residual scratches (Figure III.2D).

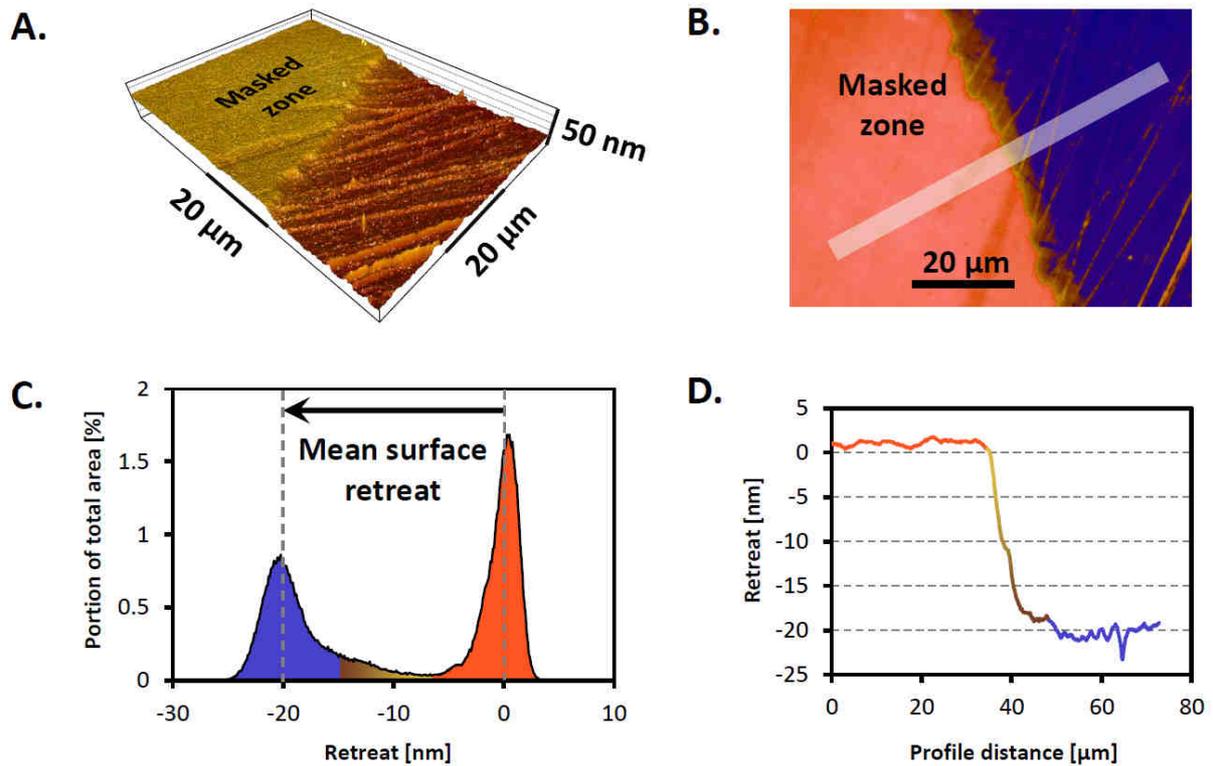


Figure III.2 : Determination of small surface retreats (< 100 nm). VSI images were acquired in the direct vicinity of the boundary between the masked and the unmasked portions of the surface (A). The mean surface retreats were measured based on the most representative heights of each portion (B) from the histogram plots (C). The profile (D) corresponds to the mean heights across the grey rectangle shown in B.

4.9. Estimation of the dissolution rate

Absolute dissolution rate at the external interface was estimated from the surface retreat following Arvidson *et al.* (2004):

$$r = \frac{\Delta h}{\Delta t * V_m} \quad (\text{III.12})$$

where r stands for the absolute dissolution rate in $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, Δh is the surface retreat, Δt is the alteration duration and V_m is the molar volume of labradorite, in $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$.

Rate at the internal interface was estimated on the basis of the release of elements from the mineral into the solution, and calculated as follows:

$$R(X) = \frac{\Delta X}{\Delta t * S * \eta_X} \quad (\text{III.13})$$

where ΔX and Δt stand for the amount of element X released to the solution by the dissolution process and the elapsed time between two consecutive aqueous samples respectively, S is the surface area of the mineral, and η_X is the stoichiometric coefficient of element X in the bulk labradorite. To avoid distortion due to the incorporation of element X into secondary products, Al or Ca were preferentially and independently used as elemental tracers in most experiments to estimate the dissolution rates.

The surface term S in equation III.8 can either refer to the initial geometric surface area for macroscopic crystal samples or to the initial BET surface area for powders. This difference in the surface estimation precludes a direct comparison of the absolute rates between experiments run on powders or cleaved surfaces.

4.10. Propagation of uncertainties

Error bars for data based on measurements of cation release into solution were propagated from ICP-AES measurements. Elemental ratio uncertainties were estimated as:

$$\sigma_{X/Y} = \frac{\Delta X}{\Delta Y} * \sqrt{\frac{\sigma_{X(t)}^2 + \sigma_{X(t-1)}^2}{\Delta X^2} + \frac{\sigma_{Y(t)}^2 + \sigma_{Y(t-1)}^2}{\Delta Y^2}} \quad (\text{III.14})$$

where ΔX and ΔY stand for the amount of calcium and silicon released between two sample collections, while $\sigma_{X(t)}$ and $\sigma_{Y(t)}$ account for analytical errors on X concentration (X) and Y concentration (Y) at t respectively. Uncertainties on batch dissolution rates were estimated as:

$$\sigma_{R(t)} = \frac{1}{S * \Delta t * \nu_X} * \sqrt{\sigma_{X(t)}^2 + \sigma_{X(t-1)}^2} \quad (\text{III.15})$$

where $\sigma_{X(t)}$ stands for the error on element X concentrations and ν_{Ca} for the stoichiometric coefficient of calcium within labradorite.

Uncertainties on rate (R) ratios were estimated as:

$$\sigma_{R_1/R_2} = \frac{R_1}{R_2} * \sqrt{\frac{\sigma_{R_1}^2}{R_1^2} + \frac{\sigma_{R_2}^2}{R_2^2}} \quad (\text{III.16})$$

where σ_R stands for the error estimated on batch rates (see above).

5. Results

A summary of the different modalities tested in the present work can be found in Table 1. Information retrieved from fluid analyses can be found in Table A.1 in Annexe I, while data from solid sample observations (VSI, SEM or TEM) are gathered in Table 2.

	pH=1.5 ; SiO ₂ (am)	pH=1.5	pH=2.5 ; SiO ₂ (am)	pH=2.5	pH=3 ; SiO ₂ (am)	pH=3
(001)	80-1.5-SiO ₂ -1 80-1.5-SiO ₂ -2	80-1.5-0-1 80-1.5-0-2 80-1.5-0-3 80-1.5-0-4	80-2.5-SiO ₂ -001 ^a	80-2.5-0-00 ^a 80-2.5-0-001-2 ^a		80-3-0-1 80-3-0-2
(010)		80-1.5-0-1 80-1.5-0-2 80-1.5-0-4	80-2.5-SiO ₂ -010 ^a	80-2.5-0-010 ^a	80-3-SiO ₂ -1	80-3-0-1 80-3-0-2
(10 $\bar{1}$)			80-2.5-SiO ₂ -10 $\bar{1}$ ^a	80-2.5-0-10 $\bar{1}$ ^a		
(110)			80-2.5-SiO ₂ -110 ^a	80-2.5-0-110 ^a		

Table III.1 : Summary of experiments conducted with oriented single crystal surfaces. For some experiments, the reacting fluid was saturated with respect to amorphous silica (SiO₂ (am), see text). Numbers within brackets correspond to the Miller indices of the polished face. Two additional experiments were conducted on labradorite powders in silica-low fluids at pH = 2.5 (80-2.5-0-P) and 2 (80-2-0-P). ^a Face-specific experiments, see text in section 2.2.3. for further details.

5.1. Formation of surface layers

Surface layers at the fluid-feldspar interface were formed in all samples. At pH = 1.5, labradorite dissolution is characterized by an incongruent release of cations into the solution (Figure III.3 A). The relative lack of Si released in the fluid phase depicted by Ca/Si values above stoichiometric ratio (Figure III.3 A) are due to the formation of a distinct Si-rich layer (Figure III.3 B), whose thickness ranges from 7.1 to 26.3 μm (Table 2). SEM-EDX and electron diffraction by TEM analyses indicated that the surface layer mainly consists of pure amorphous silica (Figure III.3 B). The formation of about 50 μm -thick ASSLS was also observed with SEM on labradorite crystals reacted at pH 1.5 in silica-rich solutions (Figure III.3 C).

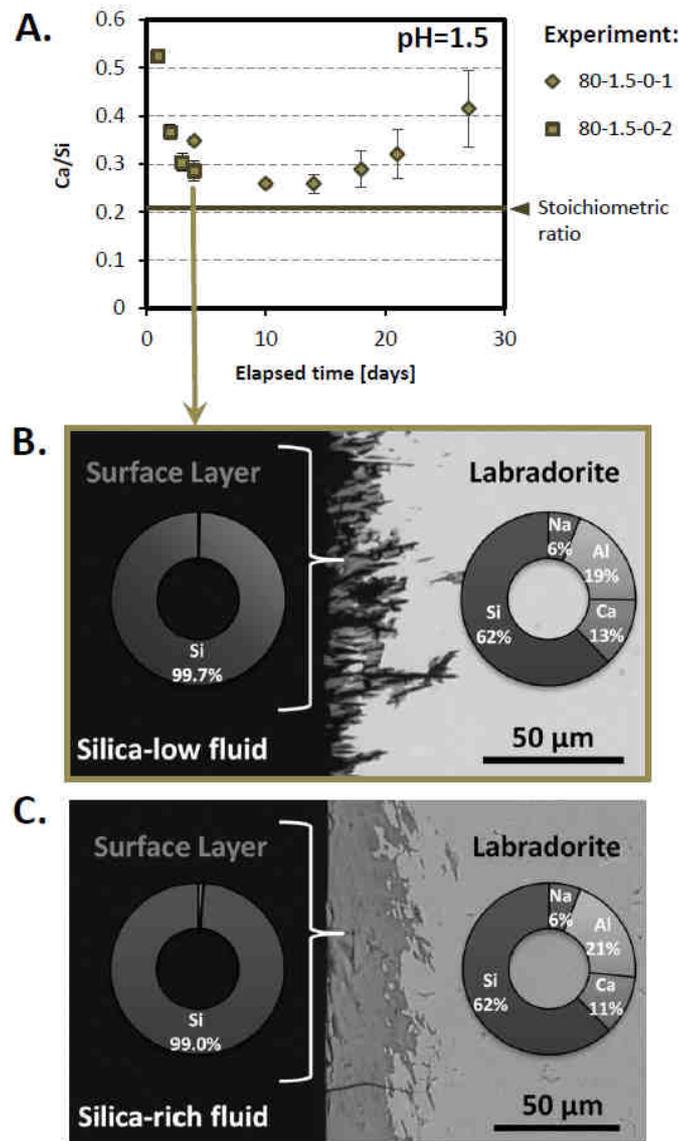


Figure III.3 : Formation of ASSLs in experiments conducted in pH=1.5 HCl solutions at 80°C. The error bars indicate the analytical uncertainty of the $\Delta Ca/\Delta Si$ ratio (A) as calculated via error propagation. Bold horizontal line indicates Ca/Si stoichiometric ratio in Labradorite. SEM micrograph acquired on sample cross sections of labradorite samples reacted in aqueous silica-low solutions at pH=1.5 for 4 days (B), or reacted in solutions saturated with respect to amorphous silica for 60 days (C).

As shown in Figure III.4, TEM investigations of FIB thin sections revealed thin layers (thickness < 100 nm, see Table 2) at the surface of labradorite crystals reacted at pH = 2.5 and 3. In these experiments, no incongruent cation release was detected as the layers presumably got thinner. At these higher pH values, the composition of surface layers could hardly be distinguished from the bulk mineral, aside from a modest depletion in alkali and alkaline earth cations.

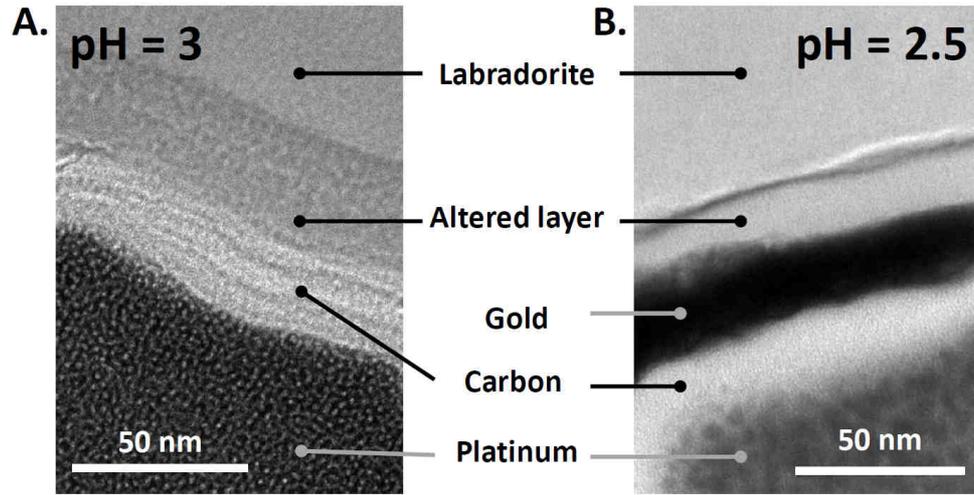


Figure III.4 : TEM micrographs at the outer boundary of labradorite samples reacted at 80°C in aqueous silica-low solutions at pH=3 for 28 days and pH=2.5 for 12 days.

[SiO ₂](t=0) = 0 M									
Sample	Orientation [Miller Indices]	pH	time [days]	Retreat [μm]	σ _{Retreat} [μm]	Layer thickness [μm]	σ _{layer thickness} [μm]	Rate (ext) [mol/m ² /s]	σ _{Rate} [mol/m ² /s]
80-1.5-0-1-001	001	1.5	28.0	47.9	10.0	26.3	6.1	2.0E-07	4.2E-08
80-1.5-0-1-010	010	1.5	28.0	31.1	6.0	18.5	13.8	1.3E-07	2.5E-08
80-1.5-0-2-001	001	1.5	4.0	9.5	3.0	7.1	3.8	2.8E-07	8.9E-08
80-1.5-0-2-010	010	1.5	4.0	5.0	2.5	14.3	2.5	1.5E-07	7.4E-08
80-1.5-0-3-001	001	1.5	1.0	3.4	0.3	ND	ND	4.0E-07	3.6E-08
80-1.5-0-4-001	001	1.5	14.0	20.0	5.0	ND	ND	1.7E-07	4.2E-08
80-1.5-0-4-010	010	1.5	14.0	11.9	4.5	ND	ND	1.0E-07	3.8E-08
80-2.5-0-001	001	2.5	5.0	0.583	0.091	ND	ND	1.4E-08	2.1E-09
80-2.5-0-001-2	001	2.5	12.0	ND	ND	0.014	0.002	ND	ND
80-2.5-0-010	010	2.5	6.0	0.572	0.058	ND	ND	1.1E-08	1.1E-09
80-2.5-0-110	110	2.5	6.0	1.026	0.212	ND	ND	2.0E-08	4.2E-09
80-2.5-0-10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	2.5	5.0	0.820	0.181	ND	ND	1.9E-08	4.3E-09
80-3-0-1-001	001	3	28.0	0.594	0.078	0.027	0.001	2.5E-09	3.3E-10
80-3-0-1-010	010	3	28.0	0.466	0.100	ND	ND	2.0E-09	4.2E-10
80-3-0-2-001	001	3	64.0	0.366	0.100	0.026	0.005	6.8E-10	1.9E-10
80-3-0-2-010	010	3	64.0	0.213	0.040	ND	ND	4.0E-10	7.4E-11
[SiO ₂](t=0) = 5.2E-3 M									
Sample	Orientation [Miller Indices]	pH	time [days]	Retreat [μm]	σ(Retreat) [μm]	Layer thickness [μm]	σ(layer thickness) [μm]	Rate (ext) [mol/m ² /s]	σ(Rate) [mol/m ² /s]
80-1.5-SiO ₂ -2-001	001	1.5	60.0	0.638	0.150	47.740	11.290	1.3E-09	3.0E-10
80-2.5-SiO ₂ -001	001	2.5	20.7	0.022	0.008	ND	ND	1.3E-10	4.3E-11
80-2.5-SiO ₂ -001-2	001	2.5	20.0	ND	ND	0.010	0.003	ND	ND
80-2.5-SiO ₂ -010	010	2.5	18.0	0.021	0.012	ND	ND	1.4E-10	7.9E-11
80-2.5-SiO ₂ -110	110	2.5	18.0	0.014	0.005	ND	ND	9.4E-11	3.6E-11
80-2.5-SiO ₂ -10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	2.5	18.0	0.005	0.005	ND	ND	3.3E-11	3.3E-11
80-3-SiO ₂ -1-010	010	3	28.0	0.010	0.004	0.057	0.006	4.2E-11	1.7E-11

Table III.2 : VSI, SEM and TEM measurements on dissolved labradorite samples. Global surface retreats and associated uncertainties (σ) are reported in the table. Values for layer thickness and associated uncertainties (σ) were estimated from SEM and TEM measurements.

5.2. pH-dependence of dissolution rates at the internal and external interfaces

Our results show that the temporal evolution of labradorite dissolution rate is pH-dependent. At pH=1.5, Ca concentration follows a linear trend with time, which reflects constant mineral dissolution rate (Figure III.5). In contrast, cation release at pH=3 was best fitted with a power law, underscoring that reaction rate decreases over time at the internal interface.

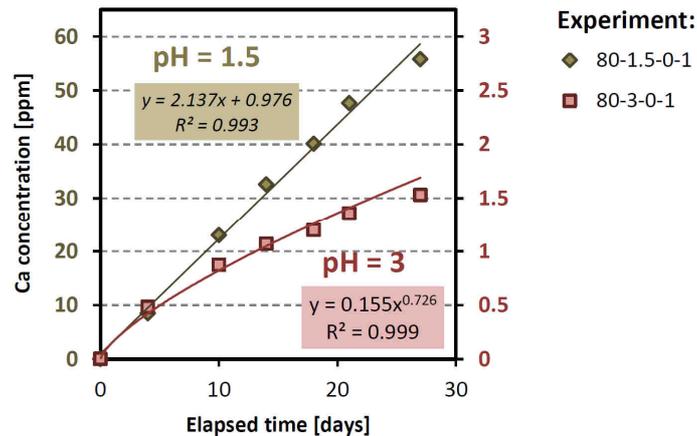


Figure III.5 : Cation release from labradorite dissolution at 80°C in aqueous silica-low solutions at pH=1.5 (green diamonds) and pH=3 (red squares). Coefficients of determination for each fit are displayed. ICP-AES errors of concentrations are about the size of symbols used.

Like the internal interface, the reaction rate of the external interface was also pH-dependent. The surface retreats measured by VSI at the external interface evolved linearly at pH=1.5, indicating a constant reaction rate (Figure III.6). In comparison, retreat values measured by VSI at pH=3 were very low (about 500 nm after 28 days of reaction, *i.e.* two orders of magnitude smaller than at pH 1.5 for the same duration) and suggested a reduction in the reaction rate.

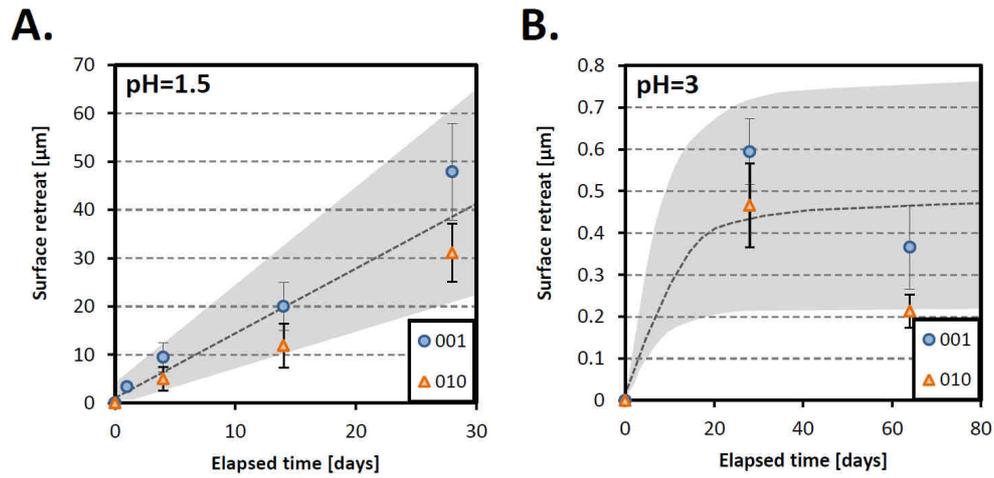


Figure III.6 : Surface retreat as a function of reaction time for (001) and (010) orientations for pH=1.5 (A) and pH=3 (B) experiments conducted in silica-low solutions, indicative of the reactivity of the external interface. The large error bars are due to the significant increase of surface roughness.

5.3. Impact of the anisotropy (experiments run at pH= 2.5)

Overall, the crystallographic orientation did not measurably affect the reaction rates at the external interface when the reaction was run in aqueous silica-low solutions (Figure III.7). The dissolution rate was reduced only in the (001) crystallographic orientation, similar to the powder experiment (Figure III.8A). In contrast, we found $R(t)/R_i > 1$ in experiments with the orientations (110), $(10\bar{1})$ and (010), which underscores an apparent modest increase of the reaction rate. In the experiments conducted in silica-rich solutions, the (001), (010) and (110) orientations exhibited a decrease of dissolution rates similar to that observed for the powdered labradorite experiment in silica-low fluid (Figure III.8B). However, the dissolution rate of the $(10\bar{1})$ orientation remained approximately constant.

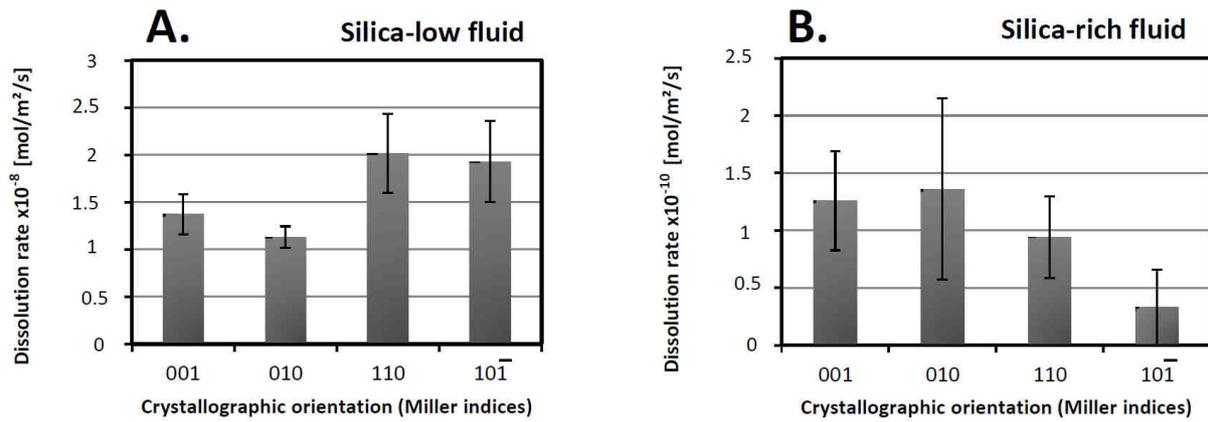


Figure III.7 : Dissolution rate at the external interface in mol/m²/s for various orientations tested at pH=2.5 in both silica-low (A) and silica-rich (B) solutions. The dissolution rates were calculated based on VSI measurement, and the error bars are derived from uncertainty on retreat measurements.

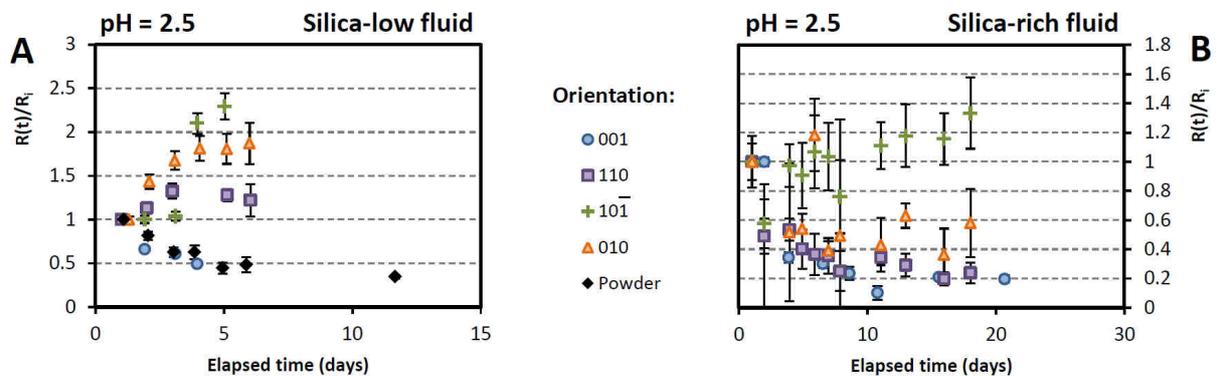


Figure III.8 : Temporal variation of the ratios of instantaneous rates ($R(t)$) at the internal interface to the initial rate (R_i) for experiments at pH=2.5. Cation release was recorded independently for each specific orientation. A ratio value $R(t)/R_i < 1$ accounts for a reduction of the reaction rate with time, while $R(t)/R_i > 1$, stands for an acceleration of the reaction rate. Error bars indicate error on ratios due to uncertainties on ICP-AES measurements and were calculated following the methodology presented in section 2.7

6. Discussion

6.1. Origin of the reduction of dissolution rates

The possible mechanism explaining the significant pH-dependent reduction of labradorite dissolution rates observed at the *internal* and *external* interfaces are discussed below. We considered potential experimental artefacts, as well as the contribution of extrinsic (relative to the reaction conditions) and intrinsic factors (relative to the mineral itself). The dataset suggests that the temporal reduction of labradorite dissolution rate is caused by the formation of an amorphous layer with pH-dependent transport properties.

6.2. Experimental artefacts

Parabolic release of cations such as those obtained at pH 3 (Figure III.5) may stem from the precipitation of secondary phases or the development of diffusion gradients within the reactor due to insufficient stirring (Verney-Carron *et al.*, 2010).

The formation of secondary phases can lead to a gradual uptake of released cations with concomitant change of cation concentrations similar to those displayed in Figure III.5. As reported in Table A.1 (Annexe I), however, all experiments initiated in pH < 3 solutions were undersaturated ($SI < 0$) with respect to the mineral phases implemented in the EQ36 database, except for high pressure and/or temperature polymorphs of silica that were unlikely to precipitate under our experimental conditions. Experiments conducted at pH=3 reached saturation with respect to a series of secondary Al-bearing phases. However, no significant deviation from the theoretical Ca/Al and Ca/Si ratios for labradorite was detected (experiments 80-3-0-1, 80-3-0-2 and 80-3-SiO₂-1, Figure III.9). In addition, SEM observations confirmed the absence of secondary phases in all experiments. Despite being thermodynamically favored, precipitation of gibbsite, boehmite, kaolinite, pyrophyllite and beidellite would probably require higher temperature or pressure to overcome the activation barrier of nucleation over the reaction time of this study (see e.g. Eberl and Hower, 1976; Adschiri *et al.*, 1992; Grauby *et al.*, 1993; Bird *et al.*, 1994).

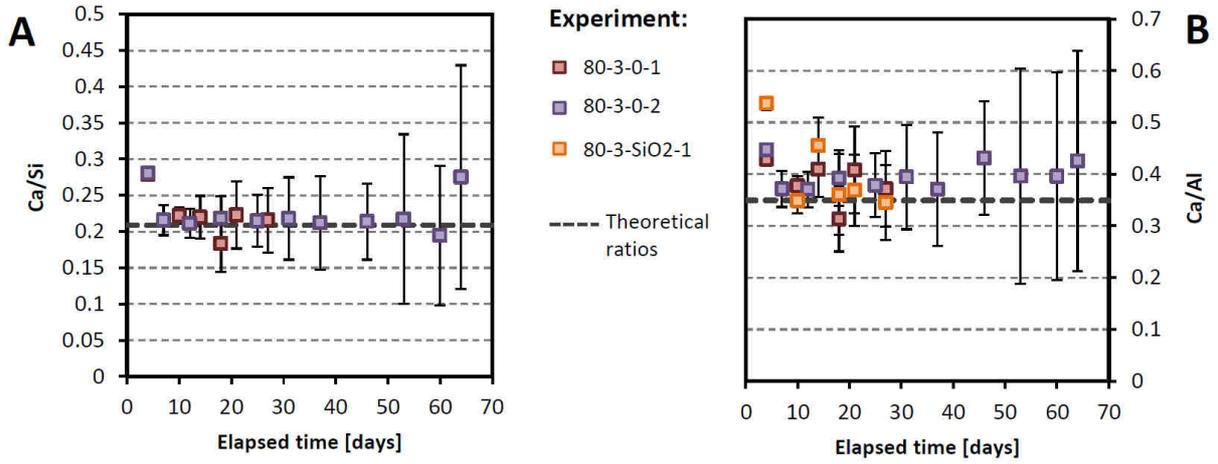


Figure III.9 : Ca/Si (A) and Ca/Al (B) elemental ratios for pH=3 experiments conducted in aqueous silica-low (red and purple squares) or in silica-rich solutions (orange squares). Error bars indicate error on elemental ratios derived from uncertainties on ICP-AES measurements.

The development of compositional gradients within the reactor can also result in parabolic profiles when the reaction is transport-limited. In the present study, the most rapid dissolution rates among the tested modalities were observed for the experiments at pH = 1.5. These experiments yielded linear cation concentration profiles, indicating that the solution was sufficiently stirred. Hence, other experiments conducted at higher pH (*i.e.* with slower dissolution rates) were not affected by transport-limitation.

Overall, experimental artifacts, such as the formation of secondary minerals or the development of compositional gradients in the reactor, were very unlikely to explain the reduction of the labradorite dissolution rates.

6.3. Extrinsic factors

The influence of temperature, fluid saturation and pH on mineral reaction rates is underscored in the following equation (Lasaga, 1984; Lasaga, 1995; Lasaga and Berner, 1998):

$$r(T, pH) = A * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) * 10^{-n * pH} * f(\Delta G_r) \quad (\text{III.17})$$

where A is the Arrhenius pre-exponential factor, E_a is the apparent activation energy of the reaction, T is the absolute temperature, R is the gas constant, n is the reaction order with respect to proton and $f(\Delta G_r)$ accounts for the effect on the rate of the Gibbs free energy of the

reaction. As temperature was kept at 80°C for all experiments, it can be discarded as potential explanatory extrinsic factor. The effect of ΔG_r variations and pH drift during the dissolution were estimated for modalities presenting significant changes of their reaction conditions. The theoretical expected rate, accounting for ΔG_r and pH changes, was calculated based on (i) the initial experimental rate, (ii) E_a and n sourced from Palandri and Kharaka (2004) and (iii) the $f(\Delta G_r)$ function, which was taken from the relation determined on labradorite dissolution by Taylor *et al.* (2000). This relation showed that labradorite dissolution rate measured at 25 °C is ΔG_r -independent as long as $\Delta G_r < -42$ kJ/mol. As ΔG_r remained systematically below -42 kJ/mol for all experiments (Table A.1, Annexe I), it did not significantly contribute to the temporal decline of the dissolution rate. Detailed simulations of the evolution of cation concentration (equation 12) and of the corresponding reaction rate for experiments with the highest pH variations confirmed that the impact of pH and ΔG_r on the reaction rate can be considered as negligible (e.g. Figure III.10).

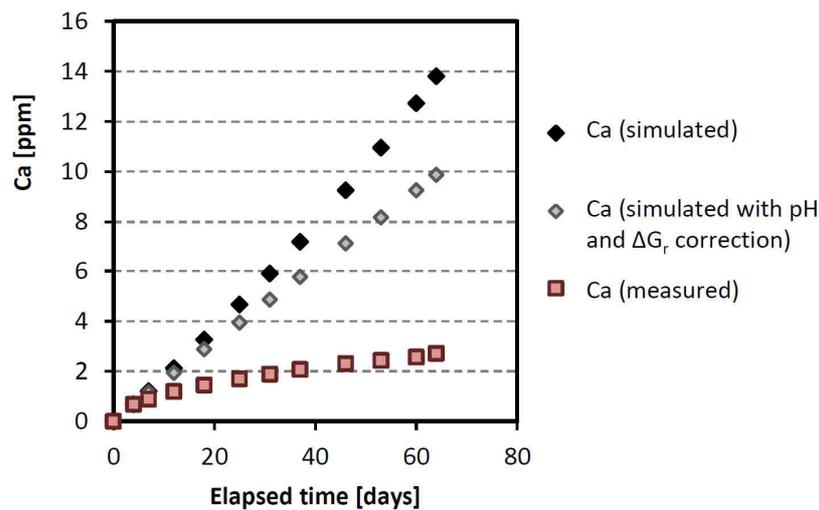


Figure III.10 : Elemental release for 3-80-0-2 experiment conducted at pH 3 in a silica-low solution (red squares) compared with the theoretical values (black diamonds) and taking into account measured pH and ΔG_r drifts (grey diamonds).

Finally, the Al concentration may also control the dissolution rate of feldspar minerals (Oelkers *et al.*, 1994), although this “Al-effect” has been questioned in several studies (e.g. Burch *et al.*, 1993; Lasaga, 1995; Lüttge, 2006; Hellmann *et al.*, 2010). In our case, Al was likely not a primary parameter explaining the reduction of labradorite dissolution rates, as dissolution rates remained constant in experiments with the greatest Al concentrations (pH=1.5). In addition, we investigated the correlation between the reaction rate and the

parameter $\frac{a_{H^+}^{3n}}{a_{Al^{3+}}^n}$ (Figure III.11), where n refers to a stoichiometric coefficient equal to the number of Al ions in the potential precursor sites involved in the rate limiting step of the dissolution reaction (Oelkers *et al.*, 1994; Schott and Oelkers, 1995). The lack of correlation between $\frac{a_{H^+}^{3n}}{a_{Al^{3+}}^n}$ and the labradorite dissolution rate ($R^2=0.23$, Figure III.11), confirmed that the Al-effect was not a primary rate-controlling factor. To sum up, extrinsic parameters evaluated in this study did not appear to contribute significantly to the reduction of reaction rates observed at $pH>1.5$.

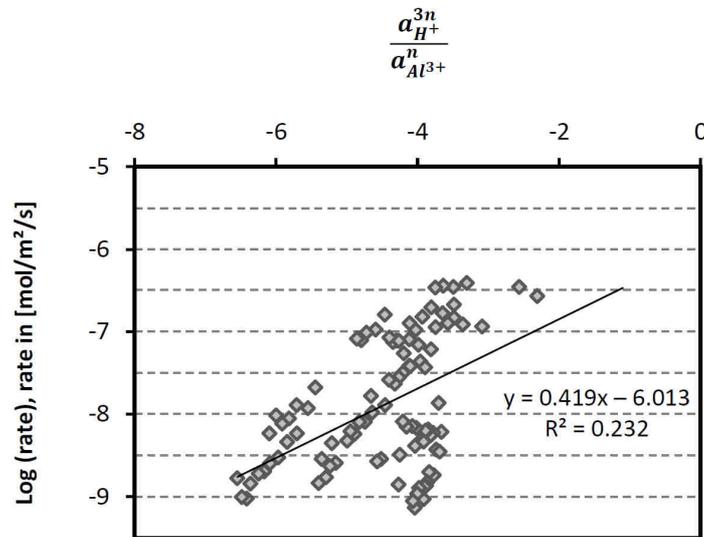


Figure III.11 : log(rate) versus Al effect parameter (Oelkers *et al.*, 1994).

6.4. Intrinsic factors

The origin of parabolic cation release has been previously debated and attributed (i) to the formation of *surface layers*, supposed to affect the transport properties of aqueous species at the fluid-mineral interface (Correns and von Engelhardt, 1938; Wollast, 1967; Helgeson, 1971; Luce *et al.*, 1972; Busenberg and Clemency, 1976), and (ii) to the preferential dissolution of *high energy sites or ultrafine particles* during the early stages of the dissolution as a result of intrinsic structural defects or sample preparation (Lagache, 1961; Lagache, 1965; Holdren and Berner, 1979; Schott *et al.*, 1981).

A transitional effect due to the dissolution of ultrafine particles is unlikely in our case as we used a well-standardized elimination protocol that was previously proven efficient (Schott *et*

al., 1981). In addition, reduction of labradorite dissolution rate was also observed on the polished surfaces, which are unlikely to be covered with ultrafine particles.

The contribution of high surface energy sites was evaluated based on the extent of reaction from which significant reduction of dissolution rate started. In our case, this value depended on the reaction conditions (Figure III.12). In contrast, reaction rates controlled by the consumption of high surface energy sites are expected to be lower after comparable extents of reaction, whatever the pH conditions.

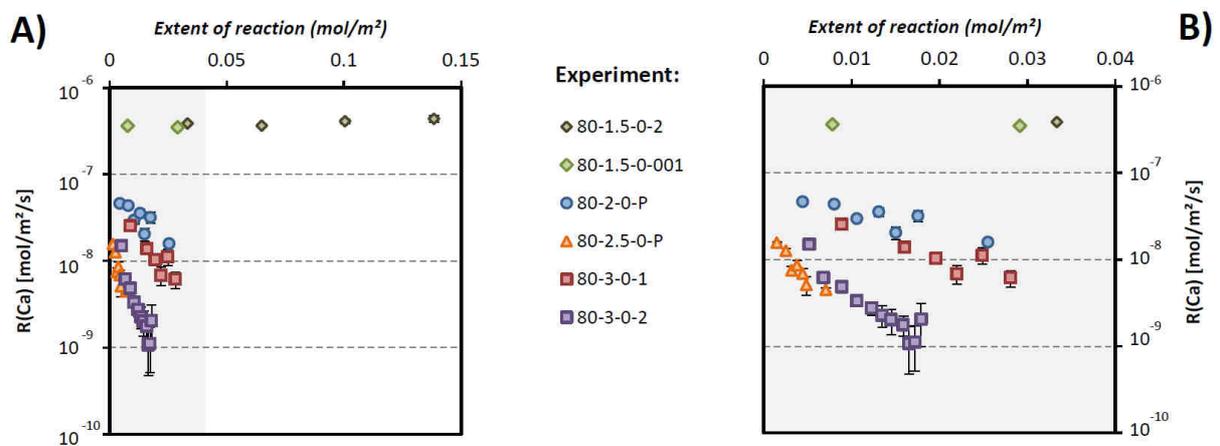


Figure III.12 : Reaction rate (mol/m²/s) based on Ca release into solution as a function of the extent of reaction (mol/m²) at various pH conditions. Diamonds correspond to experiments conducted at pH 1.5 on polished surfaces, circles to powder experiments at pH=2, triangles to powder experiments at pH=2.5 and squares to experiments on polished surfaces at pH=3. (B) is a close-up view of (A). Reported errorbars exclusively account for ICP-AES uncertainties as calculated via error propagation.

As none of the aforementioned processes could reasonably explain the reduction of labradorite dissolution rate, surface layers likely represent the only explanatory factor. Supporting this argument are the observations that (i) thin surface layers are formed at pH > 1.5, with a characteristic thickness of surface passivation (Daval *et al.*, 2011; Daval *et al.*, 2013; Sissmann *et al.*, 2013; Saldi *et al.*, 2015; Maher *et al.*, 2016); (ii) the aqueous silica level exerts a first order control on the labradorite dissolution rate (Figure III.13), as expected when mineral surfaces are covered with passivating ASSL (e.g. Daux *et al.*, 1997; Grambow and Muller, 2001; Daval *et al.*, 2011; Daval *et al.*, 2013; Johnson *et al.*, 2014).

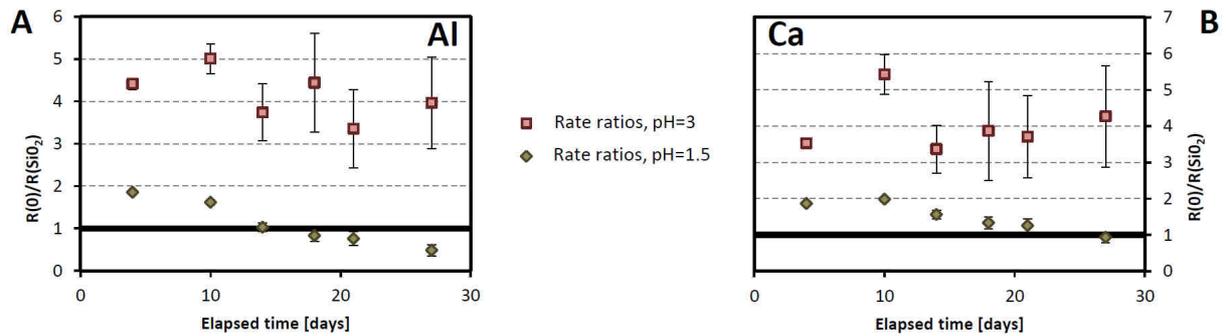


Figure III.13: Rate ratios for experiments conducted at 80°C in HCl solutions at pH=1.5 (green diamonds) and pH=3 (red squares). A value >1 accounts for a higher rate recorded in experiments conducted in silica-low solutions. Results are based on Al (A) and Ca (B) data. Error bars indicate error on ratios due to uncertainties on ICP-AES measurements.

6.5. Influence of control parameters and mechanisms involved: Internal interface

As illustrated on Figure III.5 and Figure III.12, higher pH values resulted in larger relative decrease of labradorite reaction rate during the reaction. This may be explained by the pH-sensitivity of the constituent phase of the surface layer. The phase consisted here in amorphous silica at pH=1.5, and an Al/Si-rich or Si-rich phase at higher pH, in agreement with studies of thin surface layers developed on altered feldspars (e.g. Nugent *et al.*, 1998; Kawano and Tomita, 2001; Zhu *et al.*, 2006; Hellmann *et al.*, 2012).

As reported for ASSLS formed on silicate glasses (e.g. Verney-Carron *et al.*, 2010), we propose that the properties of the surface layers formed on minerals are pH-dependent, resulting in different transport properties. The degraded transport properties may then influence the mineral dissolution, with non-passivating characteristics at pH=1.5 and gradual transport control with increasing pH. The progressive increase of passivating properties through time is reflected by a release profile of cations that did not strictly follow a parabolic law (proportional to $t^{\frac{1}{2}}$). This could be explained by the progressive evolution of the layer's properties through time due to continuous fluid-layer contact (Putnis *et al.*, 2005; Putnis, 2009) similar to ageing of silica sols (Melero-Garcia *et al.*, 2009), or the ageing of amorphous precursor to secondary phases, such as pseudoboehmite or pregibbsite gels (McHardy and Thomson, 1971; Bottero *et al.*, 1980; Bird *et al.*, 1994; Tsuchida, 2000).

The pH-dependent transport properties of surface layers may be explained by the competition between the intrinsic kinetics of labradorite dissolution and surface layer densification (see

Daval *et al.*, 2009b) Schematically, if labradorite dissolution is faster than layer densification, then the dissolution may proceed unhindered. On the other hand, if layer densification is faster than labradorite dissolution, it will ultimately result in passivation of the mineral surface. Arguably, the initial dissolution rate of labradorite dissolution is pH-dependent, and increases with decreasing pH (compare, for instance, initial rate reported for pH=1.5 and pH=3 on Figure III.12). Alternatively, oligomerization of aqueous silica, which represents the first steps towards SiO₂ (am) formation, is also pH-dependent (*e.g.* Icopini *et al.*, 2005). The oligomerization rate increases with increasing pH. If the oligomerization of SiO₂(aq) is considered as a relevant proxy for silica layer densification, then it is obvious that the densification rate is faster when pH is less acidic. As a consequence, both labradorite dissolution rate and layer densification rate evolve in such a way that passivation is expected in less acidic environments, in fairly good agreement with our results. This reasoning would explain why ASSLs do not passivate the labradorite surface at pH 1.5, in spite of their thickness.

To further understand the mechanisms affecting the bulk labradorite dissolution, we tested the effect of anisotropy on the passivating ability of the surface layers in dissolution experiments with specific crystal orientations (Figure III.8). The most striking feature is that of the relative decrease of dissolution rate over time of the main labradorite cleavage (001), corresponds to that observed in the powder experiments at pH=2.5 in unsaturated conditions (Figure III.8 A). This shows that the passivation behavior of the statistically most abundant orientation within a mineral powder, reasonably assumed here to be the preferential cleavage of labradorite (001), is representative of passivation behavior of the powder. Moreover, the effect of surface layers is face-specific. The behavior of (110) orientation, which was not passivated in pure HCl solution (pH 2.5), was close to that of powder and (001) experiments when saturated with respect to amorphous silica. Orientation (010) displays the same evolution, while (10 $\bar{1}$) was not passivated under either condition. On the whole, (001) orientation seems to be the only passivated orientation in an undersaturated fluid, while (10 $\bar{1}$) was the only non-passivated orientation amongst those tested in a saturated fluid. Consistent with the mechanism leading to passivation proposed above, the fact that the (001) face is among the slowest dissolving faces of feldspars (Zhang and Lüttge, 2009; Pollet-Villard *et al.*, 2016) may explain why it was the sole face that was systematically passivated at pH 2.5.

To sum up, the temporal evolution of the dissolution rate of the internal interface is likely controlled by the spontaneous evolution of the textural properties of the surface layer, such as its densification, which is pH-dependent. The evolution of the external interface dissolution rate further suggests an intrinsic change of the structural properties of the surface layer itself.

6.6. Influence of control parameters and mechanisms involved: External interface

The dissolution rate of the external interface is globally isotropic (Figure III.7), which indirectly supports that the structure and chemical composition of the surface layers are similar regardless of the considered face. Moreover, rates reported at pH=2.5 are about two orders of magnitude slower in saturated fluids (ranging from $3.3 \cdot 10^{-11}$ to $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) than those for non-saturated fluids under the same conditions (from $1.1 \cdot 10^{-8}$ to $2.0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, Table 2). Such a dramatic sensitivity of the dissolution rate of the external interface on the aqueous concentration of silica indicates that the surface layer is primarily made of silica. An additional striking observation is that the reactivity of the external interface gradually decreased as a function of time at pH 3, whereas it remained constant at pH 1.5 (Figure III.6). Since the dissolution of the external interface is chemically-controlled (as opposed to the dissolution of the internal interface which has been shown to be controlled by the transport properties of the layer), the most likely explanation for the intrinsic decrease of the surface layer reactivity is that it either chemically or structurally evolved with time. In particular, a similar chemically-controlled dependence of the surface layer dissolution rate on its structure was previously shown by the decline of the release of Si from wollastonite during the progressive polymerization of the ASSL (Schott *et al.*, 2012).

Altogether, our results point out that the dissolution of labradorite at pH > 1.5 is characterized by an evolution of the reactivity of the external and internal interfaces. This evolution may be attributed to the concomitant evolution of the structural and textural properties of the surface layers, which is pH-dependent.

6.7. Implication of interfacial control of dissolution rates of altered surface layer

To the best of our knowledge, the interpretations proposed above are not at odds with previously published data. In particular, several studies (Knauss and Wolery, 1986; Carroll and Knauss, 2005) reported cation release profiles that were not strictly linear, despite tremendous efforts involved in the solid phase preparation.

Under field conditions, surface layers have been observed to form under various weathering conditions, either on laboratory-grade (Nugent *et al.*, 1998) or in environmental feldspar samples (Kawano and Tomita, 2001; Zhu *et al.*, 2006; Hellmann *et al.*, 2012). The passivating mechanism revealed in the present study may therefore be relevant to field conditions. A systematic characterization of the textural and compositional properties of feldspar mineral surface layers (*e.g.* the diffusivity (Gin *et al.*, 2015), density (Rebiscoul *et al.*, 2003; Rebiscoul *et al.*, 2004) and texture (Schott *et al.*, 2012)) could therefore be considered at the field scale. However, results from such studies may be complicated by the thickness of the layers, which in most cases prevent obtaining quantitative data (Zhu *et al.*, 2006).

Because passivation is an increasing function of pH, we anticipate that the process associated with the reduction of the dissolution rates, such as evolution of textural or structural properties of interfacial layers, will be particularly relevant at pH typically found in continental soils. The effect of lowering temperature from 80°C to ambient temperature, however, remains unclear. The respective contribution of labradorite dissolution and layer densification to the dissolution reduction at lower temperature is a function of the activation energy of these processes, which is currently unknown. However, previous studies suggest that for minerals such as olivine or wollastonite, passivation is enhanced at lower temperature (Daval *et al.*, 2009a). Consequently, a much slower maturation of the surface layer is expected at field-relevant temperatures.

7. Conclusions

The present study shows that the reactivity of labradorite feldspar at $\text{pH} > 1.5$, rather than being constant, is controlled by the ageing of the properties of the outermost part of the mineral, at the interface with the reacting fluid. The dissolution patterns of labradorite feldspar in acidic fluid at 80°C enabled us to relate the evolution of the reaction rate to the formation of a surface layer. The solution pH appeared to control the textural and structural properties at this interface, ultimately governing the rate of matter and energy exchanges. At $\text{pH}=1.5$, surface layers are permissive enough to enable direct fluid-mineral interaction. In contrast, layers formed at higher pH values exhibited increasing passivating properties over time due to putative changes in their textural and structural properties. The decrease of the reaction rate also depends on crystallographic orientation, as revealed by a series of face-specific experiments. In this way, the behavior of the principal cleavage of labradorite, namely the (001) crystallographic orientation, was shown to be representative of the bulk behavior of associated mineral powder.

Principal outcomes of this study are: (i) the current quasi univocal understanding of dissolution rate constant should be revised in favor of more specific scenarii that would account for interfacial properties, (ii) further efforts should be directed towards a better understanding of the functioning of this interface on different crystal faces, including the most exposed one (001), and (iii) the early to transitional stages of mineral dissolution should be considered, as they may contain critical information to understand mineral reactivity in field-relevant conditions.

8. Bibliographie

- Adschiri, T., Kanazawa, K., Arai, K., 1992. Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in subcritical and supercritical water. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(9): 2615-2618.
- Arvidson, R.S., Beig, M.S., Lüttge, A., 2004. Single-crystal plagioclase feldspar dissolution rates measured by vertical scanning interferometry. *American Mineralogist*, 89(1): 51-56.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Donnadiou, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349.
- Bird, M.I., Longstaffe, F.J., Fyfe, W.S., Tazaki, K., Chivas, A.R., 1994. Oxygen-isotope fractionation in gibbsite synthesis experiments versus natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5267-5277.
- Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F., Poirier, J.E., 1980. Studies of hydrolyzed aluminium-chloride solutions. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 84(22): 2933-2939.
- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C., 1993. Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology*, 105: 137-162.
- Busenberg, E., Clemency, C.V., 1976. Dissolutions kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(1): 41-49.
- Carroll, S.A., Knauss, K.G., 2005. Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO₂(aq), Al(aq), and temperature. *Chemical Geology*, 217: 213-225.
- Correns, C.W., von Engelhardt, W., 1938. Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Naturwissenschaften*, 26(9): 137-138.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., Stille, P., 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*, 142(1-2): 109-126.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffe, B., Guyot, F., 2009a. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology*, 265(1-2): 63-78.

- Daval, D., Martinez, I., Guigner, J.M., Hellmann, R., Corvisier, J., Findling, N., Dominici, C., Goffe, B., Guyot, F., 2009b. Mechanism of wollastonite carbonation deduced from micro- to nanometer length scale observations. *American Mineralogist*, 94(11-12): 1707-1726.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- Eberl, D., Hower, J., 1976. Kinetics of illite formation. *Geological Society of America Bulletin*, 87(9): 1326-1330.
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2006. Sr isotopes and pore fluid chemistry in carbonate sediment of the Ontong Java Plateau: Calcite recrystallization rates and evidence for a rapid rise in seawater Mg over the last 10 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15): 3883-3904.
- Fischer, C., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2012. How predictable are dissolution rates of crystalline material? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98(0): 177-185.
- Fischer, C., Kurganskaya, I., Schäfer, T., Lüttge, A., 2014. Variability of crystal surface reactivity: What do we know? *Applied Geochemistry*, 43(0): 132-157.
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 6: 6360.
- Godderis, Y., Williams, J.Z., Schott, J., Pollard, D., Brantley, S.L., 2010. Time evolution of the mineralogical composition of Mississippi Valley loess over the last 10 kyr: Climate and geochemical modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(22): 6357-6374.
- Gout, R., Oelkers, E.H., Schott, J., Zwick, A., 1997. The surface chemistry and structure of acid-leached albite: New insights on the dissolution mechanism of the alkali feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14): 3013-3018.
- Grambow, B., Muller, R., 2001. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*, 298(1-2): 112-124.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., Baronnet, A., 1993. The beidellite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, 5(4): 623-635.
- Helgeson, H.C., 1971. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35: 421-469.

- Hellmann, R., Daval, D., Tisserand, D., 2010. The dependence of albite feldspar dissolution kinetics on fluid saturation state at acid and basic pH: Progress towards a universal relation. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(7-8): 676-684.
- Hellmann, R., Eggleston, C.M., Hochella, M.F.J., Crerar, D.A., 1990. The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1267-1281.
- Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R.L., Thomassin, J.-H., Abrioux, M.-F., 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 192-197.
- Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R.L., Thomassin, J.-H., and Abrioux, M.F., 2004. Chemical alteration of feldspar: a comparative study using SIMS and HRTEM/EFTEM. In: R.B. Wanty, R.R.S.I. (Editor), *Water Rock Interaction*. A.A. Balkema, pp. 753-756.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., Hervig, R.L., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294–295(0): 203-216.
- Holdren, G.R., Berner, R.A., 1979. Mechanism of feldspar weathering. 1. Experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(8): 1161-1171.
- Icopini, G.A., Brantley, S.L., Heaney, P.J., 2005. Kinetics of silica oligomerization and nanocolloid formation as a function of pH and ionic strength at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2): 293-303.
- Johnson, N.C., Thomas, B., Maher, K., Rosenbauer, R.J., Bird, D., Brown Jr, G.E., 2014. Olivine dissolution and carbonation under conditions relevant for in situ carbon storage. *Chemical Geology*, 373(0): 93-105.
- Kawano, M., Tomita, K., 2001. TEM-EDX study of weathered layers on the surface of volcanic glass, bytownite, and hypersthene in volcanic ash from Sakurajima volcano, Japan. *American Mineralogist*, 86(3): 284-292.
- Knauss, K.G., Wolery, T.J., 1986. Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(11): 2481-2497.
- Lagache, M., 1965. Contribution a l'étude de l'altération des feldspaths, dans l'eau, entre 100 et 200°C sous divers pressions de CO₂, et application à la synthèse des minéraux. *Bulletin de la Société française de minéralogie et de cristallographie*, 88: 223-253.
- Lagache, M., 1976. New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO₂ charged water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(2): 157-161.

- Lagache, M.W., J.; Sabatier, G., 1961. Etude de la dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou chargée de CO₂ à 200 °C. Acad. Sci. Paris, Comptes Rendus, 253: 2019-2022.
- Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rocks interactions. Journal of Geophysical Research, 89(NB6): 4009-4025.
- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Mineralogical Society of America, pp. 23-86.
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., 1998. Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles. Chemical Geology, 145(3-4): 161-175.
- Lee, M.R., Brown, D.J., Smith, C.L., Hodson, M.E., Mackenzie, M., Hellmann, R., 2007. Characterization of mineral surfaces using FIB and TEM: A case study of naturally weathered alkali feldspars. American Mineralogist, 92(8-9): 1383-1394.
- Luce, R.W., Bartlett, R.W., Parks, G.A., 1972. Dissolution kinetics of magnesium silicates. Geochimica et Cosmochimica Acta, 36(1): 33-50.
- Lüttge, A., 2006. Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 150(2-3): 248-259.
- Maher, K., DePaolo, D.J., Lin, J.C.F., 2004. Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using U-234/U-238 of pore fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(22): 4629-4648.
- Maher, K., Johnson, N.C., Jackson, A., Lammers, L.N., Torchinsky, A.B., Weaver, K.L., Bird, D.K., Brown Jr, G.E., 2016. A spatially resolved surface kinetic model for forsterite dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 174: 313-334.
- McHardy, W.J., Thomson, A.P., 1971. Conditions for the formation of bayerite and gibbsite. Mineralogical magazine, 38: 358-368.
- Melero-Garcia, E., Santisteban-Bailon, R., Garcia-Ruiz, J.M., 2009. Role of Bulk pH during Witherite Biomorph Growth in Silica Gels. Crystal Growth & Design, 9(11): 4730-4734.
- Nugent, M.A., Brantley, S.L., Pantano, C.G., Maurice, P.A., 1998. The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. Nature, 395(6702): 588-591.
- Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58: 2011-2024.

- Olsson, B.A., Bengtsson, J., Lundkvist, H., 1996. Effects of different forest harvest intensities on the pools of exchangeable cations in coniferous forest soils. *Forest Ecology and Management*, 84(1-3): 135-147.
- 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.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Ackerer, P., Saldi, G.D., Wild, B., Knauss, K.G., Fritz, B., 2016. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Porder, S., Hilley, G.E., Chadwick, O.A., 2007. Chemical weathering, mass loss, and dust inputs across a climate by time matrix in the Hawaiian Islands. *Earth and Planetary Science Letters*, 258(3-4): 414-427.
- Putnis, A., 2009. Mineral Replacement Reactions. *Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction*, 70: 87-124.
- Putnis, C.V., Tsukamoto, K., Nishimura, Y., 2005. Direct observations of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid-solid interface. *American Mineralogist*, 90(11-12): 1909-1912.
- Rebiscoul, D., van der Lee, A., Frugier, P., Ayrat, A., Gin, S., 2003. X-ray reflectometry characterization of SON 68 glass alteration films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325(1-3): 113-123.
- Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Rieutord, F., Ne, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Ayrat, A., Gin, S., 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *Journal of Nuclear Materials*, 326(1): 9-18.
- Saldi, G.D., Daval, D., Guo, H., Guyot, F., Bernard, S., Le Guillou, C., Davis, J.A., Knauss, K.G., 2015. Mineralogical evolution of Fe-Si-rich layers at the olivine-water interface during carbonation reactions. *American Mineralogist*, 100(11-12): 2655-2669.
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7): 671-675.
- Schott, J., Berner, R.A., Lennart Sjöberg, E., 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering--I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(11): 2123-2135.
- Schott, J., Oelkers, E.H., 1995. Dissolution and crystallization rates of silicate minerals as a function of chemical affinity. *Pure and Applied Chemistry*, 67(6): 903-910.

- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A., Mielczarski, J.A., 2012. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98: 259-281.
- Sissmann, O., Daval, D., Brunet, F., Guyot, F., Verlaguet, A., Pinquier, Y., Findling, N., Martinez, I., 2013. The deleterious effect of secondary phases on olivine carbonation yield: Insight from time-resolved aqueous-fluid sampling and FIB-TEM characterization. *Chemical Geology*, 357(0): 186-202.
- Taylor, A.S., Blum, J.D., Lasaga, A.C., 2000. The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2389-2400.
- Testemale, D., Dufaud, F., Martinez, I., Benezeth, P., Hazemann, J.L., Schott, J., Guyot, F., 2009. An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50°C and 100°C. *Chemical Geology*, 259(1-2): 8-16.
- Tsuchida, T., 2000. Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(11): 1759-1764.
- Van der Lee, J., De Windt, L., 2002. CHESST Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0., Manual Nr. LHM/RD/02/13, Paris, 116 pp.
- Verney-Carron, A., Gin, S., Frugier, P., Libourel, G., 2010. Long-term modeling of alteration-transport coupling: Application to a fractured Roman glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2291-2315.
- Wang, F., Giammar, D.E., 2013. Forsterite Dissolution in Saline Water at Elevated Temperature and High CO₂ Pressure. *Environmental Science & Technology*, 47(1): 168-173.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Bullen, T.D., Fitzpatrick, J., 2012. The impact of biotic/abiotic interfaces in mineral nutrient cycling: A study of soils of the Santa Cruz chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 62-85.
- Wollast, R., 1967. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(4): 635-648.
- Zhang, L., Lüttge, A., 2009. Theoretical approach to evaluating plagioclase dissolution mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10): 2832-2849.
- Zhu, C., 2005. In situ feldspar dissolution rates in an aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(6): 1435-1453.

Zhu, C., Veblen, D.R., Blum, A.E., Chipera, S.J., 2006. Naturally weathered feldspar surfaces in the Navajo Sandstone aquifer, Black Mesa, Arizona: Electron microscopic characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): 4600-4616.

7. Ce qu'il faut retenir

7.1. Problématique du chapitre

Les théories actuelles de la cinétique de l'interaction fluide-minéral permettent-elles de prévoir les vitesses l'altération des minéraux les plus abondants de la croûte terrestre, les feldspaths, pour des systèmes simples, sous des conditions de réaction contrôlées ?

7.2. Résultats marquants

- La cinétique de la réaction de dissolution des feldspaths en milieu acide décroît en fonction du temps pour des valeurs de $\text{pH} > 1,5$. Cette décroissance n'est pas prévue par les lois cinétiques actuelles.
- Cette perte de réactivité est liée à l'évolution de l'interface réactive fluide-minéral, dont les propriétés dépendent du pH.
- La dissolution des feldspaths en milieu acide s'accompagne de la formation d'une couche d'altération amorphe à l'interface fluide-minéral, dont la composition varie en fonction du pH. Les $\text{pH} \leq 1,5$ produisent des couches de silice amorphe pure, tandis que leur composition s'enrichit en aluminium à mesure que le pH tend vers la neutralité.
- Le processus de vieillissement des surfaces dépend de l'orientation cristallographique considérée.

7.3. Conséquences

- Nos résultats mettent en évidence une forte **incohérence entre les cinétiques prédites par les lois cinétiques actuelles et celles mesurées dans la pratique** pour des systèmes réactifs simplifiés, sous des conditions réactive contrôlées. Il n'est donc pas raisonnable en l'état d'attendre de ces lois qu'elles prédisent de façon précise la réactivité de systèmes complexes
- Nos résultats démontrent que des **facteurs intrinsèques au minéral** suffisent à faire émerger des différences significatives avec les vitesses de réaction prédites. Nous suggérons la prise en compte de l'effet de facteurs intrinsèques tels que les **propriétés d'interface** ou l'**anisotropie** du matériau pour une description plus fidèle de l'interaction eau-roche
- La tendance générale qui se dégage de notre jeu de données prévoit un effet de la passivation exacerbé pour des pH acides s'approchant de la neutralité et des temps longs d'interaction eau-roche. Si cette tendance se confirme à basse température, **l'influence des facteurs intrinsèques constitue une source d'écart privilégiée entre le laboratoire et le terrain.**

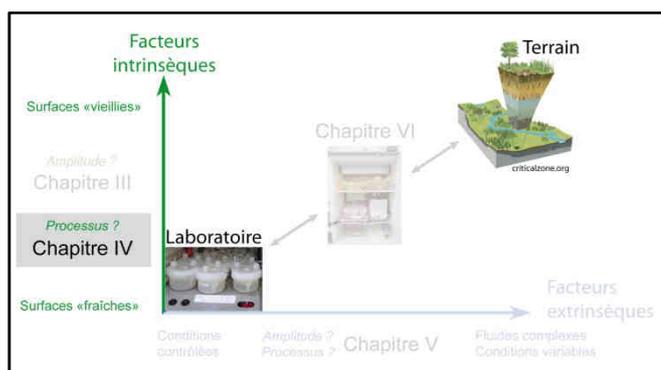
La passivation de surface : des preuves macroscopiques à l'interprétation mécanistique

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence l'influence de premier ordre jouée par les facteurs intrinsèques sur la dissolution des silicates à travers l'exemple de la labradorite. Nous avons démontré que la non-stœchiométrie de la dissolution de ce minéral par un fluide réactif acide résultait de la formation de couches d'altération amorphes, présentant sous certaines conditions des propriétés passivantes. Tandis que les couches d'altération formées à $\text{pH} \leq 1,5$ permettent à la réactivité de s'exprimer de façon constante tout au long du processus de dissolution et ce malgré des couches de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur, les couches formées à $\text{pH} > 1,5$ présentent un caractère passivant accru. Ce changement de comportement réactif en fonction du pH a été attribué à un changement textural se produisant au niveau de la couche induisant une baisse de sa diffusivité apparente. A ce stade toutefois, ni cette baisse de diffusivité ni les mécanismes sous-jacents n'ont pu être mis en évidence directement et cette interprétation reste à démontrer. Nous avons par ailleurs mis en évidence par VSI une baisse progressive de la réactivité de la couche pour des valeurs de $\text{pH} > 1,5$. Nous avons émis l'hypothèse que cette baisse de réactivité correspondait à un changement structural s'opérant au sein de la couche au cours du temps, sans toutefois pouvoir le vérifier faute d'un suivi adapté de la nature cristallographique de la couche par spectroscopie par exemple.

De façon générale, la partie précédente qui s'est attachée à un suivi des cinétiques de dissolution à l'échelle macroscopique a mis en évidence la nécessité d'une caractérisation fine de l'interface fluide-solide à l'échelle des processus pour pouvoir aboutir à une description pertinente de la réactivité minérale. Nous avons donc cherché à mettre en place une série de caractérisations et de montages expérimentaux permettant le suivi de l'évolution des propriétés texturales et structurales des couches d'altération en surface de la labradorite au cours de leur formation. Dans la mesure du possible, nous avons privilégié la mise en place de dispositifs expérimentaux permettant un suivi *in situ* des propriétés du système, afin de minimiser les biais liés notamment au séchage des couches. La partie qui va suivre présente les résultats issus de ces expériences et discute de leurs implications en termes de contrôle de la réactivité minérale

Chapitre IV

Etude mécanistique des interfaces réactives



Sommaire

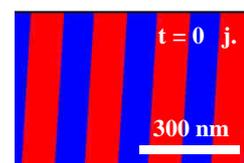
1. Introduction.....	161
2. Matériel et méthodes.....	164
2.1. Minéraux.....	164
2.2. Réactivité.....	164
2.3. Microscopies.....	165
2.4. Analyses texturales.....	166
a) NanoSIMS.....	166
b) Réflectivité des rayons X ex-situ.....	170
c) Réflectivité des rayons X in-situ.....	173
2.5. Analyses structurales.....	174
a) Spectroscopie Raman in situ.....	174
b) Résonance magnétique nucléaire.....	176
2.6. Modélisation de la réactivité.....	176

3. Résultats.....	178
3.1. Structure et composition de la labradorite avant et après réaction	178
a) Vue d'ensemble	178
b) Structure et composition de la labradorite.....	181
c) Dissolution à pH > 1,5.....	183
d) Dissolution à pH = 1,5.....	184
3.2. Propriétés d'interface.....	186
3.3. Epaisseur et densité de couche	187
a) Vue d'ensemble	187
b) Dissolution à pH > 1,5.....	188
c) Dissolution à pH = 1,5.....	191
3.4. Propriétés de transport apparentes	194
3.5. Propriétés structurelles.....	199
4. Discussion.....	203
4.1. Altération des feldspaths intermédiaires selon un mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale.....	204
a) Mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale révélé par microscopie électronique en transmission à pH 1,5	205
b) Mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale suggéré par la modélisation par automate cellulaire à pH > 1,5	209
c) Bilan : Mécanisme d'altération de la labradorite en milieu acide.....	212
4.2. Diffusivité	214
a) Détermination de la diffusivité apparente des couches	214
b) Etalement artefactuel des profils	216
c) Traitement des données nanoSIMS	217
d) Lien diffusivité-réactivité	222
4.3. Lien texture-réactivité.....	223
a) Considérations générales	223
b) Mesures ex situ.....	224
c) Mesures in situ.....	225
d) Processus de maturation des couches à pH > 1,5	227
4.4. Structure.....	229
a) Analyses par spectroscopie Raman in situ	229
b) Apports des données RMN.....	230
5. Conclusions.....	232
6. Bibliographie	234
8. Ce qu'il faut retenir	243
8.1. Problématique du chapitre	243
8.2. Résultats marquants	243
8.3. Conséquences	244
Du laboratoire au terrain	245

1. Introduction

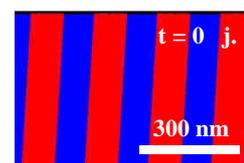
Dans notre recherche des causes intrinsèques à l'écart de vitesses de dissolution des silicates constaté entre le laboratoire et le terrain, la passivation des surfaces minérales par des couches de surface constitue une piste privilégiée. En effet, les phénomènes de passivation tels que ceux identifiés pour la labradorite au chapitre précédent ne sont pas marginaux. Des phénomènes similaires ont été reportés précédemment pour de nombreux matériaux silicatés tels que l'olivine (Bearat *et al.*, 2006; Daval *et al.*, 2009; Daval *et al.*, 2011; Johnson *et al.*, 2014; Maher *et al.*, 2016), la wollastonite (Weissbart et Rimstidt, 2000; Ruiz-Agudo *et al.*, 2012; Schott *et al.*, 2012) ou les verres (Cailleateau *et al.*, 2008; Verney-Carron *et al.*, 2010; Geisler *et al.*, 2015; Gin *et al.*, 2015). Malgré un effet de premier ordre sur les cinétiques de dissolution à l'échelle macroscopique, qui peuvent chuter de plusieurs ordres de grandeur, les causes microstructurales de ces phénomènes demeurent incertaines. Une attention particulière portée à l'évolution des interfaces réactives a permis de démontrer la mise en place de couches de silice amorphe en périphérie du matériau qui accompagne généralement la baisse de réactivité. Quelques études pionnières ont démontré l'évolution texturale et/ou structurale des couches sur des matériaux favorables à la mise en place de couches de surface offrant des caractéristiques propices à leur caractérisation tels que les verres nucléaires (Rebiscoul *et al.*, 2003; Rebiscoul *et al.*, 2004; Cailleateau *et al.*, 2008; Gin *et al.*, 2011) ou la wollastonite (Schott *et al.*, 2012; Daval *et al.*, Soumis, 2017), posant ainsi les premiers jalons d'une description mécanistique des phénomènes de passivation. Dans la plupart des cas, en revanche, les tailles caractéristiques des couches mises en jeu constituent toujours un défi pour la caractérisation fine de leurs propriétés de transport, de leur structure chimique ou de leur composition (Daval *et al.*, 2011; Sissmann *et al.*, 2013 2013; Saldi *et al.*, 2015; Maher *et al.*, 2016). Ces paramètres jouent cependant un rôle d'une importance cruciale dans la réactivité apparente du matériau à l'échelle macroscopique.

De nombreuses tentatives ont été menées historiquement dans le but de caractériser la distribution élémentaire à proximité de l'interface réactive de minéraux, par l'emploi notamment de sondes ioniques (Muir *et al.*, 1989; Petit *et al.*, 1989; Muir et Nesbitt, 1991; Shotyk et Nesbitt, 1992; Shotyk et Metson, 1994; Schweda *et al.*, 1997) ou photoniques (Muir *et al.*, 1989; Hellmann *et al.*, 1990; Inskip *et al.*, 1991; Chen et Brantley, 2000; Nesbitt et Skinner, 2001), offrant des résolutions verticales théoriques de l'ordre de la dizaine de nm à l'Angström. Ces techniques se sont cependant heurtées à l'incompatibilité de leur faible

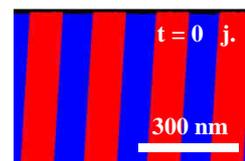


résolution latérale avec l'hétérogénéité intrinsèque des matériaux d'origine naturelle, et les résultats de ces études ont été remis en cause par des analyses de microscopie électronique de haute résolution spatiale (Hellmann *et al.*, 2003), rendues possible par l'avènement au début des années 2000 des techniques de préparation des échantillons par faisceau d'ions focalisé permettant l'usinage de lames minces d'épaisseur constante. L'interprétation de ces résultats fait aujourd'hui encore l'objet d'une vive controverse (Yang *et al.*, 2009; Hellmann *et al.*, 2012; Gin *et al.*, 2015; Hellmann *et al.*, 2015). En effet, les mécanismes que suscitent ces observations antagonistes prédisent des cinétiques de dissolution extrêmement contrastées (cf. Hellmann *et al.*, 2012, Figure 1). Tandis que les profils élémentaires nets obtenus en microscopie électronique ou en sonde atomique plaident en faveur d'une libre circulation des réactifs jusqu'à l'interface interne fluide-minéral (Hellmann *et al.*, 2015), les profils élémentaires sigmoïdaux obtenus par sonde ionique ou photonique, étayés d'arguments tels que la non-incorporation de traceurs isotopique comme le ^{29}Si sans la couche d'interface (voir Gin *et al.*, 2015 pour de plus amples détails), suggèrent un caractère passivant de ces couches. Schématiquement, la cinétique du processus est contrôlée dans le premier cas par l'hydrolyse du réseau silicaté du matériau, et par le transport des espèces réactives par diffusion au sein du matériau dans le second. Ces processus étant caractérisés par des énergies d'activation apparentes très contrastées (jusqu'à plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en ce qui concerne les phénomènes de diffusion à l'état solide, cf. Brady *et al.* 1995), l'utilisation de l'un ou l'autre de ces scénarii peut mener à des prédictions singulièrement différentes sur le long terme. Nous avons mis en évidence dans le chapitre III la coexistence de ces deux processus pour un même matériau. Nous avons en effet montré que pour des valeurs de $\text{pH} \leq 1,5$, la dissolution de la labradorite se produisait à l'interface interne malgré le développement de couches épaisses de plusieurs dizaines de micromètres tandis qu'un comportement cinétique contrasté impliquant des phénomènes de transport émanant des couches d'interface a été observé à des valeurs de pH moins acides. Ce système offre donc une opportunité sans précédent de confronter les deux approches mentionnées plus haut par une évaluation des paramètres contrôlant les propriétés texturales et structurales des couches.

Peut-on identifier les causes mécanistiques, structurales ou texturales, à l'origine de l'écart à la réactivité prédite pour la dissolution de la labradorite à l'échelle macroscopique ?



Partant du constat établi à l'échelle macroscopique au chapitre III, nous proposons ici une descente progressive dans les échelles d'espace afin de sonder les propriétés texturales et structurales de couches formées sous des régimes d'altération contrastés. Dans un premier temps, nous dresserons un constat des propriétés de l'interface réactive à l'échelle microscopique, en lien avec les spécificités du matériau considéré. Nous proposerons ensuite de revisiter l'emploi des profils élémentaires par sonde ionique à la lumière des nouvelles contraintes apportées par les observations de microscopie électronique. Ces analyses nous permettront d'évaluer les propriétés de diffusion apparentes à l'échelle macroscopique des couches passivantes et non-passivantes par l'intermédiaire de la percolation d'un traceur. Ensuite, nous descendrons d'un cran dans l'échelle d'observation pour nous intéresser aux causes texturales des différences observées à l'échelle méso- et nanoscopique, par l'étude de la densité des couches et donc indirectement de leur porosité par réflectivité des rayons X. Enfin, nous tenterons de décrypter les éventuels mécanismes structurels à l'échelle moléculaire responsables des différences de réactivité et de propriété de transport observées entre les différents types de couches par l'emploi d'une série de méthodes spectroscopiques complémentaires, sensibles à l'évolution de la structure chimique de la couche.



2. Matériel et méthodes

2.1. Minéraux

Deux types de labradorite ont été utilisés dans cette partie. Le premier type consiste en un ensemble de cristaux centimétriques de labradorite de Madagascar de couleur grisâtre. Ces cristaux automorphes, de composition moyenne $\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.52}\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{2.49}\text{O}_8$, arborent des clivages distincts à l'échelle macroscopique dont l'orientation cristallographique a pu être confirmée par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Ces cristaux présentent sous certaines incidences particulières des irisations caractéristiques variant du bleu à l'orange, dites de « labradorescence » (Figure IV.1 A). Le second type de labradorite utilisé consiste en un ensemble de fragments de cristaux translucides de qualité gemme provenant du site de Nuevo Casas Grande (Mexique). Ils ont une composition moyenne de $\text{Na}_{0.39}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.60}\text{Al}_{1.60}\text{Si}_{2.40}\text{O}_8$ et présentent localement des clivages apparents qui ont servi de base à l'orientation de leurs faces cristallographiques par EBSD. Ce second type de cristaux très homogènes, dont nous n'avons pu nous procurer que quelques spécimens, a été exploité prioritairement pour les expériences de réflectivité des rayons X afin de minimiser l'émergence de rugosité au cours de la dissolution (cf. paragraphe 3.3)

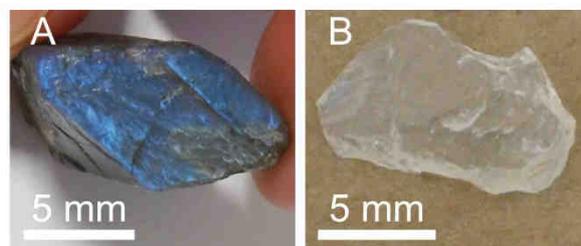
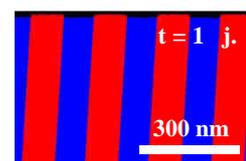


Figure IV.1 : Spécimens de Labradorite utilisés dans cette étude. Cristal labradorescent de Madagascar (A) et cristal translucide du Mexique (B).

2.2. Réactivité

Des surfaces de labradorite orientées par EBSD et polies ont été mises à réagir en réacteurs fermés selon la méthodologie présentée en section 4.2 du chapitre précédent. Brièvement, chaque surface ou lot de surfaces minérales a été introduit dans un réacteur en téflon rempli d'une solution à base d'eau ultra-pure, dont le pH et l'état de saturation vis-à-vis de la silice amorphe ont été ajustés par ajout de quantités définies d'acide chlorhydrique à 38% de qualité



analytique et de poudre de métasilicate de sodium nonahydrate. L'ensemble des expériences ont été réalisées sous agitation dans une enceinte à 80°C. Des prélèvements de fluides réguliers ont été effectués afin de vérifier le maintien de conditions physico-chimiques constantes. Chaque réacteur a également été régulièrement pesé afin d'estimer les pertes de fluide liées à l'évaporation et à l'échantillonnage du réacteur.

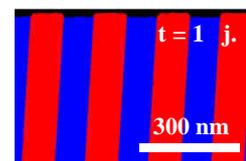
2.3. Microscopies

Les échantillons ont pu être observés en coupe grâce à des tranchées ou des lames minces réalisées par faisceau d'ions focalisé sur un appareil FEI Helios 600 Nanolab dual beam (FEI Inc., Hillsboro, OR) au CP2M (Marseille, France). La découpe des tranchées et des lames minces a été exécutée grâce à un faisceau incident d'ions Ga⁺ soumis à une tension d'accélération de 30 kV pour un courant variant de 3 nA pour les étapes d'abrasion à 10 pA pour les étapes finales de nettoyage.

Dans le cas des tranchées, l'observation a été réalisée sur ce même appareil grâce au système de microscopie électronique à balayage pourvu d'un canon à électrons à émission de champ (SEM-FEG) en inclinant l'échantillon de 52° par rapport au détecteur d'électrons utilisé (détecteur d'électrons secondaires ou rétrodiffusés). Les images acquises par ce biais ont ensuite été corrigées d'un facteur correctif $Corr = \frac{1}{\sin(\theta)}$, $\theta = 52^\circ$ appliqué à leur axe vertical grâce à la fonction « Size » du logiciel ImageJ (Abramoff, 2004; Schneider *et al.*, 2012), utilisée sans interpolation.

Les lames minces affinées à l'échelle du micromètre ont quant à elles été transférées *in-situ* sur un support en cuivre grâce à un micromanipulateur Omniprobe 200 (Oxford instruments, Abingdon, UK). Une fois soudées au support par une couche de platine ionique, leur épaisseur a été ramenée à une centaine de nanomètres grâce au faisceau d'ions gallium afin de les rendre transparentes aux électrons.

Ces lames ont été conservées dans des boîtes à membranes jusqu'à leur observation en microscopie électronique à transmission (TEM) sur un microscope JEOL 2100F (Jeol, Ltd., Akishima, Japon) à l'IMPMC (Paris, France) en collaboration avec François Guyot (IMPMC). Des images ont été acquises en utilisant le canon à émission de champ à une valeur de tension d'accélération de 200 kV. Du fait de la forte sensibilité du matériau aux dégâts d'irradiation, les analyses élémentaires ont été réalisées par microscopie électronique en mode



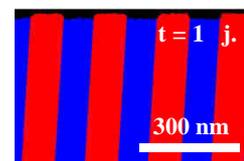
balayage (STEM) en conditions relativement douces (faible temps de comptage par point, nombreux passages, taille de sonde nominale 0.5 nm à 0.7 nm à 200 kV), par spectrométrie dispersive en énergie de rayons X avec une limite de détection pour chaque élément chimique de l'ordre de 0.1 % en masse.

2.4. Analyses texturales

a) NanoSIMS

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (ou « secondary ion mass spectrometry », nanoSIMS) a été employée pour étudier les propriétés de diffusivité apparentes des couches d'altération, en utilisant le soufre introduit par la percolation d'une solution aqueuse de bleu de méthylène (chlorure de méthylthioninium, $C_{16}H_{18}ClN_3S$) comme traceur conservatif de la progression du fluide. Ce traceur a été sélectionné pour ses dimensions (4,00 Å x 7,93 Å x 16,34 Å, Zhao *et al.*, 2013) qui, bien que relativement grandes devant la taille théorique d'un molécule d'eau (< 3,00 Å x 3,00 Å x 3,00 Å, Zhang *et al.*, 1995), sont supposées accentuer les différences de diffusivité entre les couches formées sous différentes conditions expérimentales. Une approche similaire a été employée dans le cadre de l'altération des verres nucléaires (Cailleateau *et al.*, 2008; Dillmann *et al.*, 2016) et plus récemment sur un silicate modèle, la wollastonite (Daval *et al.*, Soumis, 2017). Les échantillons destinés aux mesures de nanoSIMS ont été immergés dès leur sortie du réacteur dans une solution de bleu de méthylène à 10 % (v/v) à température ambiante. Cette opération a été effectuée immédiatement à la récolte des échantillons afin d'éviter leur séchage et la déshydratation partielle de la couche. L'étape de percolation du bleu de méthylène a été menée de façon identique pour l'ensemble des échantillons, sur une durée de 300 secondes et sous une agitation modérée. A l'issue de cette étape, chaque échantillon a été immédiatement placé sur un papier absorbant de type Kimwipes® (Kimberly-Clark Professional, Irving, TX) afin d'éliminer les résidus de solutions et de stopper le processus d'imbibition. Les échantillons une fois séchés ont été placés dans une enceinte sous vide ($\sim 10^{-8}$ bar) durant 40 minutes, puis conservés au sec à température ambiante jusqu'à analyse.

Les profils élémentaires ont été mesurés sur un instrument Cameca NanoSIMS 50 (Cameca, Gennevilliers, France) au muséum national d'histoire naturelle de Paris, avec une source d'ions primaires Cs^+ à 20 pA, en collaboration avec Laurent Rémusat (IMPMP). Les ions secondaires de $^{12}C^-$, $^{28}Si^-$, $^{32}S^-$, $^{27}Al^{16}O^-$ et $^{40}Ca^{16}O^-$ ont été comptés en mode multi-collection.



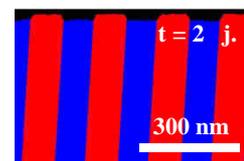
Le pouvoir de séparation de l'appareil a été réglé à 8000, selon l'échelle standardisée proposée par Cameca. Le faisceau primaire d'ions Cs^+ a été focalisé sur une surface d'échantillon d'environ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, dont $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ont été échantillonnés par écrêtage électronique du signal (mode « beam-blanking ») afin d'éviter les effets de bord. Chaque analyse est constituée d'un ensemble de cycles, correspondant chacun à l'acquisition d'un champ de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ répartis sur 64×64 pixels. Le temps de comptage a été réglé à 0,5 ms/pixel, correspondant à un temps total de 2,046 s par cycle. Pour les analyses conduites dans le cadre de cette étude, entre 200 et 2000 cycles ont été acquis par point en fonction de la profondeur d'analyse désirée. Avant chaque analyse, une étape d'implantation des ions Cs^+ a été réalisée à une valeur de courant de 200 pA sur une surface de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ centrée autour de la zone d'intérêt. Cette étape a pour but d'enlever les contaminations de surface et d'atteindre un état stationnaire d'analyse (Thomen *et al.*, 2014).

Une référence de Silex (SiO_2) a été mesurée afin d'estimer la contribution des ions $[\text{}^{28}\text{Si}^{28}\text{Si}]^-$ au signal total mesuré par le collecteur correspondant au rapport $\frac{m}{z} = 56$ (m étant la masse en unités de masse atomique et z le nombre de charges de l'ion), qui sert à mesurer le signal des ions secondaires $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^-$.

La relation cycles/profondeur a été déterminée indépendamment par mesure de la profondeur des cratères de nanoSIMS par interférométrie à balayage vertical, sur un appareil Zygo New View 7300 (Zygo, Berwyn, PA). Une observation des surfaces ainsi que de leurs profils en coupe après analyse NanoSIMS a également été réalisée par une approche MEB-FIB - MET/FIB, décrite au paragraphe 2.3.

Un coefficient de diffusion effectif a été déduit des données isotopiques brutes de la nanoSIMS par l'intermédiaire d'un traitement en deux étapes décrit dans (Daval *et al.*, Soumis, 2017). Ce traitement a pour but de séparer la composante artefactuelle du signal, liée à la rugosité de l'échantillon intégrée par la méthode de mesure du fait de sa faible résolution latérale (de l'ordre du μm^2), de la composante liée à la diffusion du traceur.

Brièvement, les profils de concentration ^{40}Ca et ^{27}Al , notées X , ont été définis au regard des données de microscopies électroniques (cf. paragraphes 2.3), qui permettent généralement d'estimer un étalement maximum de l'interface réelle couche-minéral dans les feldspaths à quelques dizaines de nanomètres au plus (Hellmann *et al.*, 2012). Par conséquent, leur



concentration $X(k)_{vrai}$ en chaque cycle k parcouru par la sonde nanoSIMS a été modélisée par une fonction de type Heaviside

$$X(k)_{vrai} = \begin{cases} 0, \forall k \in [0, k_{marche}] \\ 1, \forall k > k_{marche} \end{cases} \quad (IV.1)$$

où k_{marche} correspond au cycle auquel la position moyenne de l'interface est traversée par le centre de la sonde nanoSIMS. La concentration en silicium est quant à elle considérée constante de part et d'autre de l'interface interne :

$$Si(k)_{vrai} = 1, \forall k \quad (IV.2)$$

L'étalement du signal a été reproduit par une fonction gaussienne $G(i)$, reproduisant l'effet combiné de la rugosité de l'interface couche-minéral et du volume de sonde, définie pour l'ensemble des cycles i compris entre $\mu - k$ et $2\mu - k$ comme

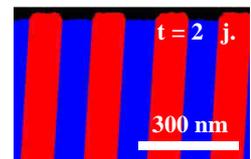
$$G(i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(i - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (IV.3)$$

Les paramètres décrivant l'étalement total du signal (σ) et la position moyenne de l'interface interne (μ) ont été optimisés pour chaque échantillon en considérant les concentrations apparentes théoriques pour le silicium ($Si(k)_{app}$) et le traceur du minéral sain ($X(k)_{app}$), définis comme

$$Si(k)_{app} = \sum_{i=\mu-k}^{2\mu-k} Si(i - (\mu - k))_{true} \times G(i) \quad (IV.4)$$

$$X(k)_{app} = \sum_{i=\mu-k}^{2\mu-k} X(i - (\mu - k))_{true} \times G(i) \quad (IV.5)$$

et en minimisant l'écart RMS_X entre signal théorique et signal mesuré $\left(\frac{X}{Si}\right)_{mes}$ (corrigé de la contribution des ions $[^{28}Si^{28}Si]^-$ dans le cas du Ca) défini comme la moyenne quadratique des écarts entre signal mesuré et signal théorique sur l'ensemble des N points de mesure :



$$RMS_X = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\left(\frac{X}{Si} \right)_{mes} - \frac{X(k)_{app}}{Si(k)_{app}} \right)^2} \quad (IV.6)$$

Les paramètres d'interface issus de ce premier modèle pour chaque échantillon ont été utilisés dans un second temps pour déconvoluer le signal lié à la diffusion du traceur de la pénétration du bleu de méthylène dans la couche ($^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$) des autres contributions (rugosité de l'interface interne, fonction instrumentale). Pour ce faire, le profil apparent de concentration en soufre dans la couche $S(k)_{app}$ à l'instant de la mesure de nanoSIMS, correspondant au temps d'imprégnation de 300 s dans le bleu de méthylène, a été défini par résolution de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} \quad (IV.7)$$

où D_{app} représente le coefficient de diffusion apparent du bleu de méthylène dans la couche. Cette équation a été résolue par différences finies, en considérant les conditions limites suivantes :

$$C(k, t = 0) = 0, \forall k \in [0; L[\quad (IV.8)$$

$$C(k = 0, t) = 1, \forall t \quad (IV.9)$$

où L représente la taille de la couche en cycles. Le profil de soufre ainsi obtenu et le profil constant de silicium (cf. équation IV.2) ont été convolués avec la gaussienne $G(i)$ définie dans l'étape précédente :

$$S(k)_{app} = \sum_{i=\mu-k}^{2\mu-k} S(i - (\mu - k))_{mod} \times G(i) \quad (IV.10)$$

$$Si(k)_{app} = \sum_{i=\mu-k}^{2\mu-k} Si(i - (\mu - k))_{mod} \times G(i) \quad (IV.11)$$

où l'indice *mod* représente les valeur de *S* et *Si* modélisées. Le coefficient de diffusion apparent D_{app} correspondant aux données mesurées $\left(\frac{S}{Si}\right)_{mes}$ a été optimisé par itération successives du modèle de diffusion, de façon à minimiser l'écart défini par :

$$RMS_S = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\left(\frac{S}{Si}\right)_{mes} - \frac{S(k)_{app}}{Si(k)_{app}} \right)^2} \quad (IV.12)$$

b) Réflectivité des rayons X ex-situ

La densité et l'épaisseur de couche ont été estimées par mesures de réflectométrie X. Pour chaque point de mesure, les échantillons destinés à cette technique ont été rincés à l'eau puis à l'éthanol en sortie de réacteur et séchés à température ambiante.

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Diane Rebiscoul (CEA Marcoule) sur un diffractomètres Bruker D8 (Bruker, Madison, WI) en configuration standard θ - 2θ , avec un rayonnement X à $k = 0.154$ nm correspondant à la raie d'émission $K_{\alpha 1}$ de la cathode en cuivre employée. L'espacement entre les différents angles de mesure, ainsi que le temps d'acquisition ont été adaptés sur la base de mesures préliminaires réalisées à pas d'angle et temps d'acquisition réduits.

Les données brutes ainsi collectées, décrivant l'intensité collectée sur le détecteur en fonction de l'angle d'incidence ont été débarrassées de l'éventuelle composante résiduelle du faisceau direct et à bas angle ($\theta < 2 \cdot 10^{-2}$ °), et normalisées par l'intensité du faisceau incident. L'atténuation du signal lié à l'empreinte du faisceau a été corrigée le cas échéant pour les valeurs d'angles inférieures à

$$\theta_{max} = \arcsin\left(\frac{L_F}{L_E}\right) \quad (IV.13)$$

où L_F représente l'épaisseur du faisceau et L_E la taille de l'échantillon, selon la formule

$$I_{corr} = \frac{I}{I_0} \cdot \frac{\theta_{max}}{\theta} \quad (IV.14)$$

I , I_0 et I_{corr} représentant respectivement l'intensité mesurée, l'intensité incidente et l'intensité normalisée (cf. Figure IV.2).

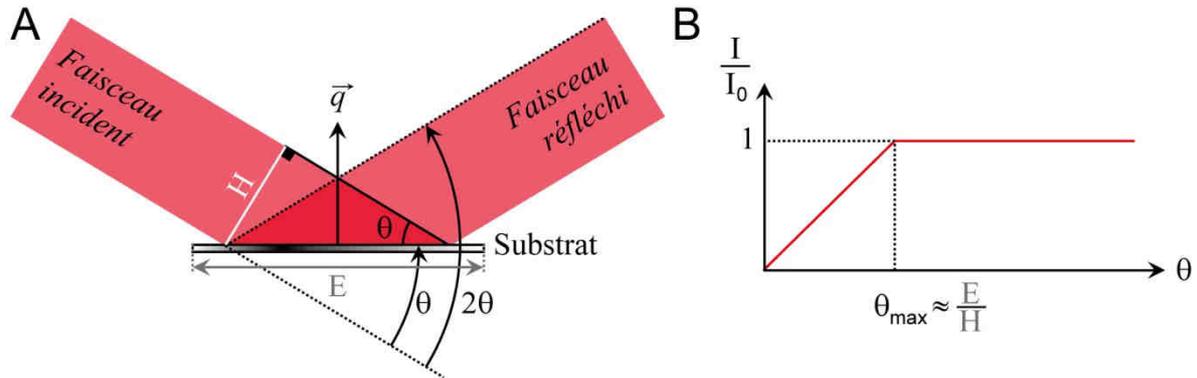


Figure IV.2 : Schéma d'un dispositif de réflectivité des rayons X en conditions θ - 2θ (A). Le substrat de longueur E est balayé en angles en conditions spéculaires (orthogonalement à la surface) par un faisceau de rayons X d'épaisseur H .

Les signaux de réflectivité acquis en conditions de réflexion spéculaires ont été représentés en fonction la norme Q du vecteur de diffusion \vec{q} , définie par

$$Q = \|\vec{q}\| = \frac{4\pi \cdot \sin(\theta)}{\lambda_{D8}} \quad (\text{IV.15})$$

où λ_{D8} correspond à la longueur d'onde de travail de l'appareil utilisé ($\lambda_{D8} = 1.5418 \text{ \AA}$)

L'épaisseur d'une monocouche idéale peut être déduite de la période des oscillations du signal de réflectivité liées à la différence de marche créée lors du passage de la partie réfractée du faisceau incident dans la couche selon la formule

$$e = \frac{\lambda_{D8}}{2\Delta\theta} \quad (\text{IV.16})$$

Les densités électronique ρ_e et massique ρ_m du matériau, reliées par la relation

$$\rho_m = \frac{\rho_e \sum_i (C_i A_i)}{Na \sum_i (C_i Z_i)} \quad (\text{IV.17})$$

peuvent être obtenues de façon équivalente à partir de l'angle critique θ_c observé lors du balayage en angle de la surface avec le faisceau incident :

$$\rho_e = \frac{\pi \theta_c}{\lambda_{D8}^2 r_0} \quad (\text{IV.18})$$

Z_i , A_i et C_i correspondent respectivement au numéro atomique, au nombre de masse et au coefficient stœchiométrique (ou la concentration dans le cas d'un mélange) pour chaque élément i entrant dans la composition du matériau considéré. Na est le nombre d'Avogadro et r_0 le rayon classique de l'électron, défini par :

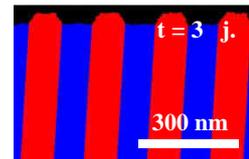
$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \quad (\text{IV.19})$$

où e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide et c la célérité de la lumière.

Du fait de la complexité des signaux obtenus, liée à l'apparition de rugosité aux interfaces fluide-couche et fluide-minéral, et de l'absence de contraintes fortes sur la densité de la couche *a priori*, nous avons cherché à modéliser les signaux expérimentaux grâce au package Motofit (Nelson, 2006) du logiciel IgorPro® (WaveMetrics Inc., Portland, OR). Notre démarche a consisté à proposer un modèle considérant le nombre de couches minimal permettant de reproduire les données de façon satisfaisante, selon les instructions du développeur (Nelson, 2006). L'ajustement des paramètres d'entrée du modèle, essentiellement la densité et l'épaisseur de la/des couche(s) ainsi que la rugosité des différentes interfaces, a été réalisé de façon à minimiser l'écart χ^2 entre le signal mesuré et celui obtenu en sortie du modèle, défini par :

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^N \frac{1}{(N-p)} \left(\frac{I_{n,mes} - I_{n,mod}}{I_{n,err}} \right)^2 \quad (\text{IV.20})$$

où N indique le nombre de points mesurés pour chaque balayage en angle, p le nombre de variables ajustées dans le modèle, $I_{n,mes}$ l'intensité mesurée au point de mesure n entachée de



l'incertitude $I_{n,err}$ et $I_{n,mod}$ l'intensité mesurée en ce point. Un modèle à une couche a permis de reproduire les données expérimentales de façon satisfaisante pour l'ensemble du jeu de données et a donc été utilisé comme modèle de référence tout au long de cette étude. Nous avons minimisé l'écart entre le modèle et les données en ajustant les paramètres de rugosité interne et externe, la densité et l'épaisseur des couches. L'ajustement a été considéré comme satisfaisant pour une valeur de χ^2 minimale et stable.

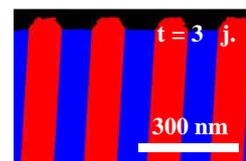
Les profils de densité apparente des interfaces sondées sont représentés par la longueur de diffusion (scattering length density, SLD), représentatives du profil de densité électronique :

$$SLD = \frac{Na \rho_m}{\sum_i (C_i A_i)} \sum_i (r_0 f_{1,i}) \quad (IV.21)$$

où $f_{1,i}$ est le facteur de diffusion de l'élément i .

c) Réflectivité des rayons X in-situ

En complément des expériences de réflectivité *ex-situ* présentées dans le paragraphe précédent, 2.4.b l'épaisseur et la densité des couches formées à la surface de la labradorite ont été sondées au cours des premiers stades de leur formation. La haute brillance offerte par le rayonnement synchrotron, supérieure à 10^{20} photons.s⁻¹.mm⁻².m⁻².0,1%LB contre moins de 10^9 ph.s⁻¹.mm⁻².m⁻².0,1%LB pour une source de laboratoire classique (source : ESRF, <http://www.esrf.eu/about/synchrotron-science/synchrotron-light>), nous a en effet permis de sonder l'interface fluide-minéral à travers la solution réactive circulant dans une cellule en kapton, représentée en Figure IV.3. La température des solutions réactives a été réglée grâce à un bain thermostaté hors de la cellule afin de limiter les effets de convection du fluide à proximité de l'échantillon. Nous avons cherché tant que faire se peut à travailler en *in situ* afin de perturber le système le moins possible, en particulier éviter le séchage des couches, dont l'effet sur leur propriétés structurales et texturales est inconnu.



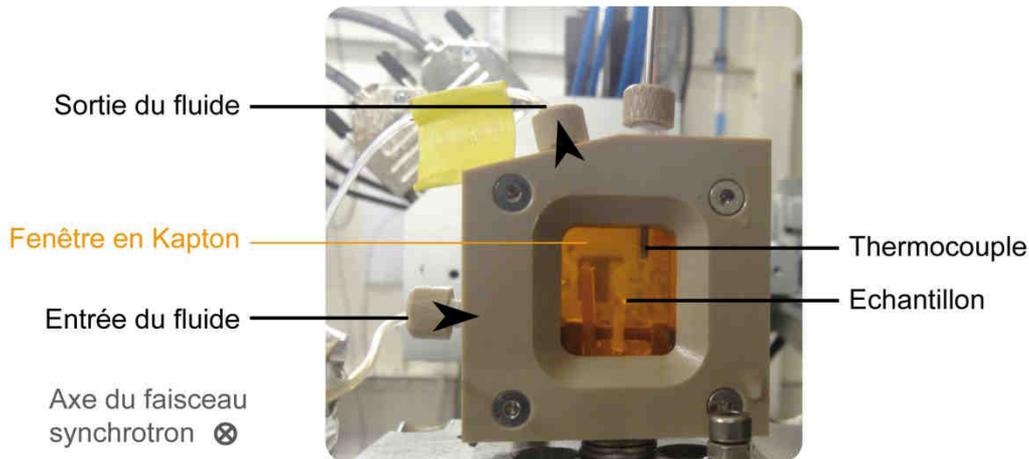


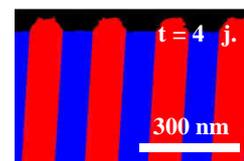
Figure IV.3 : Montage expérimental de réflectivité des rayons X *in-situ*

Ces expériences ont été réalisées sur la ligne de lumière française BM32 (CRG-IF) à l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) en collaboration avec Jean-Sébastien Micha (ESRF) et Alejandro Fernandez-Martinez (ISTerre). Les signaux de réflectivité ont été acquis pour des valeurs d'angle incident θ comprises entre 0° et $0,5^\circ$, à une longueur d'onde $\lambda_S = 0,0459$ nm (27,0 keV). Le traitement des données brutes a été réalisé selon la méthodologie présentée dans le paragraphe précédent.

2.5. Analyses structurales

a) Spectroscopie Raman *in situ*

La structure de la labradorite avant et après réaction a été caractérisée par spectroscopie Raman *in-situ* conduite sur des monocristaux massifs au cours de leur dissolution. Les mesures ont été réalisées dans une cellule fluide à travers une fine pellicule de solution (< 100 μm) et une vitre en verre de 130 μm d'épaisseur (Figure IV.4) présentant un effet négligeable sur le signal. Les échantillons ont été cartographiés par focalisation du laser dans un plan horizontal moyen localisé environ 20 μm sous l'interface externe couche-fluide. L'image hyperspectrale a été collectée point par point dans le plan de mesure par déplacement horizontal d'une platine motorisée solidaire de la cellule. Pour ces mesures, le dispositif a été placé en conditions confocales en réduisant l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre à 20 μm ainsi que le nombre de pixels utilisés à deux dans la dimension perpendiculaire à la fente (trou 'pseudo-confocal'). Cette précaution a permis de limiter la contribution de la



matière située sur le chemin optique hors point de focalisation au signal total, ainsi que de mieux contraindre la taille de sonde laser en z .

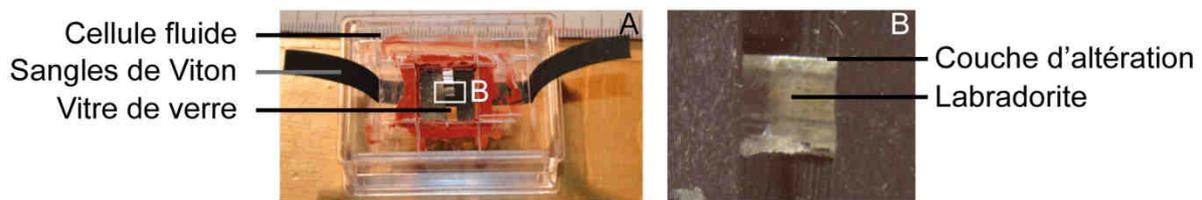
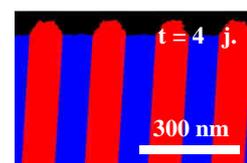


Figure IV.4 : Cellule fluide utilisée pour les mesures de Raman *in situ* (A). Agrandissement d'un échantillon de labradorite altéré mis en place contre la vitre supérieure de la cellule (B).

Les mesures ont été conduites à température ambiante, afin de limiter la distorsion du signal liée aux populations d'origine thermique (Born et Huang, 1954). La réaction a été figée le temps de la mesure en plaçant l'échantillon à température ambiante dans une solution aqueuse de métasilicate de sodium nonhydraté à saturation vis-à-vis de la silice amorphe. L'emploi de la cellule fluide a permis d'éviter une éventuelle restructuration des couches lors de leur séchage ainsi que l'émergence de la fluorescence qui accompagne généralement leur déshydratation. Les mesures ont été réalisées sur un microspectromètre Raman Renishaw INVIA ® (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK) localisé à l'IMPMC, en collaboration avec Olivier Beyssac (IMPMC). La longueur d'onde du laser incident est dans le visible (vert) à 532 nm (laser Cobolt Fandango). La sonde laser a été focalisée sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un microscope Leica DMLM (Leica, Wetzlar, Allemagne) en utilisant un objectif X50 à longue distance de travail (ouverture numérique = 0,55). Cette configuration nous a permis d'obtenir une résolution planaire d'environ $2\text{-}3\ \mu\text{m}^2$. Le signal diffusé a été dispersé par un réseau à $1800\ \text{lines}\cdot\text{mm}^{-1}$ et enregistré par un détecteur CCD Rencam pour obtenir des spectres dans la fenêtre $50\ \text{à}\ 1500\ \text{cm}^{-1}$. Afin de limiter les effets de polarisation, les mesures ont été réalisées en polarisation circulaire par l'emploi d'une lame à retard d'un quart d'onde placée sur le chemin optique en amont du microscope. Des mesures complémentaires ont été réalisées à 785 nm en utilisant un laser diode Renishaw dans le proche infra-rouge avec une résolution planaire d'environ $4\text{-}5\ \mu\text{m}^2$. Cette configuration n'ayant amélioré ni le rapport signal/bruit ni le rapport signal/fluorescence, seules les données collectées à 532 nm ont été finalement retenues. Les différentes contributions au signal Raman total ont été modélisées par une convolution de fonctions gaussienne et lorentzienne (fonction de Voigt), permettant de rendre compte de façon optimale du concours simultané de



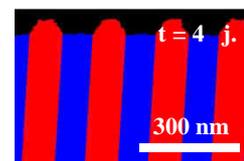
la forme des modes vibrationnels purs convoluée par celle de la fonction d'appareil au signal résultant (Meier, 2005). L'ajustement a été réalisé selon une procédure de moindres-carrés standard en utilisant la fonction *Curve fit* du logiciel WiRE 4.2 ®.

b) Résonance magnétique nucléaire

Des mesures complémentaires de résonance magnétique nucléaire (RMN) en phase solide ont été réalisées en collaboration avec Christel Gervais (LCMCP) sur des poudres de labradorite altérées. Les spectres de ^{29}Si ont été acquis avec un spectromètre Bruker AV300 (fréquence $^{29}\text{Si} = 59.66$ MHz) à l'aide de rotors de 7mm et d'une vitesse de rotation à l'angle magique de 5 kHz. Un temps de recyclage de 150 secondes a été choisi dans le but de permettre un retour total du système à l'équilibre entre deux impulsions radiofréquence et ainsi d'obtenir des données quantitatives.

2.6. Modélisation de la réactivité

Nous avons reproduit numériquement la progression du front de dissolution généré par l'altération différentielle des lamelles de type A et B de la labradorite grâce à l'automate cellulaire CLAST (Wild, 2013). Le but de ce modèle est de vérifier si l'on peut reproduire à premier ordre les propriétés géométriques de l'interface réactive fluide-minéral avec un modèle simple de dissolution-précipitation interfaciale supposant (i) une cinétique de dissolution pour chacune des lamelles égale à celle attendue pour un feldspath de la même composition moyenne, (ii) une dissolution stœchiométrique du minéral, (iii) une dissolution isotrope et (iv) un effet homogène de la passivation de l'interface réactive, indépendamment de la composition de la lamelle considérée. Le modèle proposé a été directement basé sur les vitesses de dissolution brutes issues de la littérature (Palandri et Kharaka, 2004) sans aucun paramètre de calage. Ce modèle numérique stochastique a été développé à partir de l'environnement numérique ReSCAL développé à l'institut de physique du globe de Paris (Rozier et Narteau, 2014). La stratégie employée a consisté à générer des interactions de plus proches voisins sur un espace cellulaire à deux dimensions selon la procédure décrite en Table IV.1. Un état est assigné à chaque cellule de l'espace parmi un jeu de variables discrètes comprenant dans notre cas trois états « lamelle A », « lamelle B » et « altéré ». La transition



d'un état à un autre est déterminée pour chaque paire d'états (ou « doublet actif ») par une probabilité de transition définie sur la base des rapports des vitesses de dissolution théoriques pour chacune des lamelles (cf. Table IV.2). L'espace cellulaire initial a été généré de façon à reproduire l'altération bidimensionnelle d'une lame mince de labradorite correspondant à un plan (100) d'une épaisseur virtuelle d'une maille cristallographique, altérée à partir d'une interface initiale fluide-minéral orientée selon le plan (001) (Figure IV.12). Pour des raisons de commodité, les lamelles ont été orientées selon les plans (010) et dotées d'une épaisseur constante correspondant à l'épaisseur moyenne déterminée pour chaque échantillon par microscopie électronique. Les caractéristiques géométriques des cellules ont été ajustées *a posteriori* pour correspondre aux paramètres de maille moyens de la labradorite ($\|\vec{b}\| = 12,9 \text{ \AA}$; $\|\vec{c}\| = 7,1 \text{ \AA}$; $\alpha = 93,46^\circ$) déterminés par (Wenk *et al.*, 1980). Un seul état a été associé à chaque type de lamelle, d'une réactivité correspondant à la réactivité théorique moyenne attendue pour le feldspath de la composition correspondant à celle de la lamelle considérée. Ce modèle de premier ordre ne considère donc pas l'hétérogénéité des mailles au sein d'une même lamelle liée à la sur-structure des feldspaths.

Création de l'espace cellulaire initial

Initialisation des transitions

Initialisation de la matrice des doublets

While nombre de doublets actifs > 0 **do**

 Choix aléatoire d'une transition pondéré par les probabilités de transition

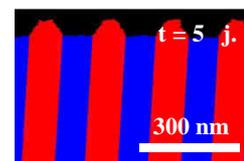
 Choix aléatoire d'un doublet parmi l'ensemble des doublets actifs correspondant à la transition choisie

 Application de la transition

 Mise à jour de l'espace cellulaire

End

Table IV.1 : Schema itératif principal de ReSCAL, d'après (Rozier et Narreau, 2014)



3. Résultats

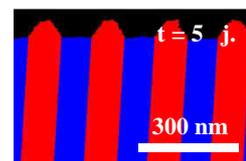
3.1. Structure et composition de la labradorite avant et après réaction

a) Vue d'ensemble

Nous avons vu au chapitre III que la non-stœchiométrie inhérente à la dissolution de la labradorite dans un fluide acide produisait en surface des minéraux des couches d'altération amorphes enrichies en silice (Figure IV.6). Nous avons vu que ces couches présentaient des propriétés contrastées en fonction du pH auquel elles avaient été formées. Tandis que l'utilisation de fluides réactifs de $\text{pH} \leq 1,5$ favorise l'émergence de couches épaisses de silice amorphe pure présentant de bonnes propriétés de transport (Figure IV.6 A), des valeurs de $\text{pH} > 1,5$ favorisent la formation de couches d'altération fines (Figure IV.6 C), probablement enrichies en aluminium présentant un caractère passivant marqué.

Nous avons montré qu'il était possible de stabiliser la couche d'altération (afin d'éviter qu'elle ne se dissolve) tout en conservant ses propriétés en saturant le fluide réactif vis-à-vis de la silice amorphe (comparer e.g. Figure IV.6 I et Figure IV.6 J). Nous allons donc étudier dans la suite de ce chapitre les propriétés des couches en fonction de leur pH de formation, indépendamment de la saturation ou non du fluide réactif vis-à-vis de la silice amorphe, qui n'est utilisée que comme un moyen d'empêcher la dissolution des couches à propriétés équivalentes par ailleurs.

La caractérisation des couches d'altération amorphes est rendue délicate par la sensibilité de la labradorite aux dégâts d'irradiation. En effet, l'irradiation de la labradorite par le faisceau d'électrons du MET génère une migration des cations alcalins tels que le sodium et une amorphisation progressive du matériau. La vitesse de décalage de l'interface interne induite par l'observation de la couche dans des conditions standard d'observation (Mode TEM, faisceau parallèle, 200 kV) est estimée à $3 \pm 1.5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ (Figure IV.5). Cette fragilité a été prise en compte dans nos travaux en minimisant le temps d'observation des zones reportées et en intégrant des analyses élémentaires en conditions « douces » (faible temps de comptage par point, nombreux passages, voir plus haut).



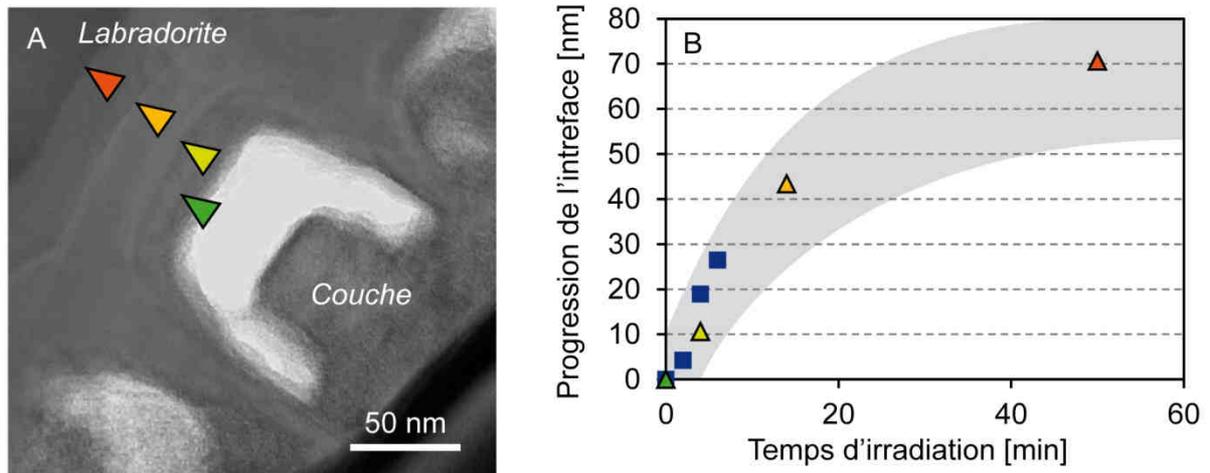
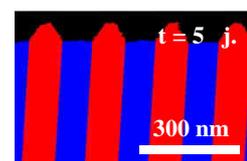


Figure IV.5 : Superposition d'images de microscopie électronique en transmission acquises successivement sur un même échantillon de labradorite mis à réagir pendant 21 jours dans une solution d'HCl à pH = 2.5 à 80°C dans un fluide saturé vis-à-vis de la silice amorphe. L'image montre un créneau de couche de silice amorphe (bas, droit), certainement rétracté au séchage comme attesté par les résidus de couche encore présents contre la labradorite (haut, gauche). La progression de l'interface couche-minéral en fonction du temps, indiquée par les flèches colorées. Cette même progression est représentée en (B) (triangles, même échelle de couleur) ainsi qu'une analyse similaire réalisée dus un autre échantillon (carrés bleus). L'analyse des couches a été réalisée en tenant compte de cette difficulté analytique.

Au-delà des couches d'altération, nos observations ont mis en évidence une série d'autres hétérogénéités de l'interface réactive pouvant influencer sur la vitesse de dissolution. La progression du front de réaction vers l'intérieur du cristal peut notamment être favorisée par l'existence dans les minéraux d'origine naturelle d'un réseau de fractures préférentiellement distribuées selon les plans de clivage du minéral, résultant de l'historique mécanique du spécimen (Figure IV.6 I- K). Les chapelets d'inclusions de feldspath potassique favorisent également la propagation du front de dissolution, probablement par la présence de défauts dans le réseau cristallin de la labradorite à l'interface de ces domaines (Figure IV.6 E-H). Les puits de corrosion qui se forment à l'interface interne constituent des « points chauds » de dissolution participant au flux global de dissolution (Figure IV.6 A-D). Nous avons donc vérifié que la contribution de ces hétérogénéités au flux d'altération global de la surface pouvait être négligée (Annexe 2).



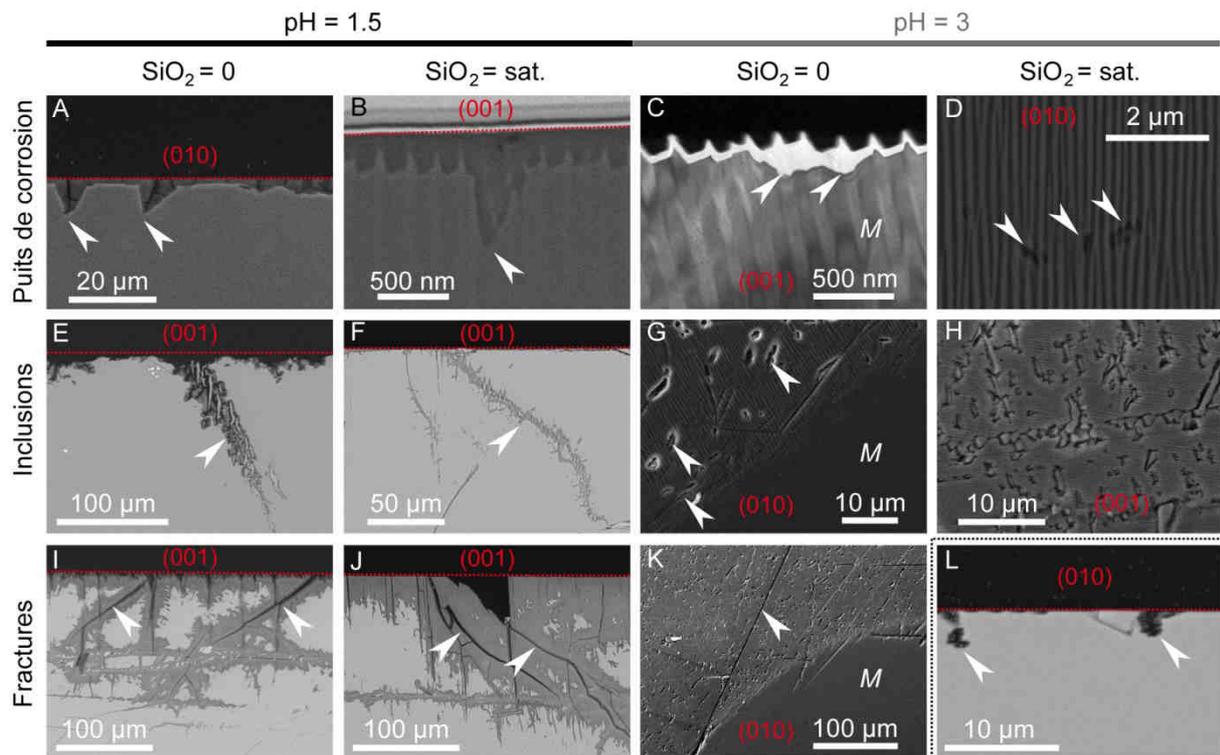
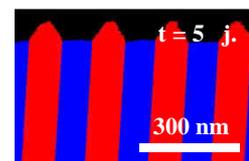


Figure IV.6 : Observation MEB d'interfaces fluide-labradorite labradorescente après réaction dans des solutions d'HCl à 80°C sous diverses conditions. On note l'effet des puits de corrosion (A-D, L), des inclusions (E-H) et des fractures (I-J). pH = 1,5 pendant 36h, orientation (010), vue en coupe (A), fluide à pH = 1,5 saturé vis-à-vis de la silice amorphe pendant 40h, orientation (001), vue en coupe (B), pH = 3 pendant 63 jours, orientation (001), observation MET d'une lame FIB à travers l'interface (C), fluide à pH = 3 saturé vis-à-vis de la silice amorphe pendant 29 jours, orientation (001), vue de dessus (D), pH = 1,5 pendant 4 jours, orientation (001), vue en coupe (E), fluide à pH = 1,5 saturé vis-à-vis de la silice amorphe pendant 29 jours, orientation (001), vue en coupe d'une incursion fluide sous la zone de masque (F), pH = 3 pendant 63 jours, orientation (010), vue de dessus, les flèches indiquent des points chauds de dissolutions centrés sur des inclusions d'orthose (G), fluide à pH = 3 saturé vis-à-vis de la silice amorphe pendant 29 jours, orientation (001), vue de dessus, points chauds de dissolutions centrés sur des inclusions d'orthose (H), pH = 1,5 pendant 29 jours, orientation (001), vue en coupe (I), fluide à pH = 1,5 saturé vis-à-vis de la silice amorphe pendant 29 jours, orientation (001), vue en coupe (J), pH = 3 pendant 63 jours, orientation (001), vue de dessus, la flèche indique une fissure le long d'un plan de clivage (K), fluide à pH = 2.5 pendant 12 jours, orientation (010), vue en coupe (L).

L'analyse des échantillons de labradorite labradorescente avant et après réaction révèle l'existence d'une périodicité spatiale dans le matériau de départ qui se traduit dans la morphologie de l'interface réactive (Figure IV.6 B-D). Cette observation nous invite à étudier avec plus de finesse les propriétés de la labradorite avant réaction et leur effet sur le phénomène de dissolution.



b) Structure et composition de la labradorite

Les analyses de microscopie électronique réalisées sur la labradorite par l'approche FIB-MET ont permis de mettre en lumière les détails de la structure et de la composition de la labradorite.

Ces analyses ont tout d'abord mis en évidence l'existence de lamelles d'exsolation dans les minéraux présentant un phénomène de labradorescence à l'échelle macroscopique (Figure IV.1 A). Ces lamelles ont été identifiées comme des exsolutions de type « Bøggild », l'un des trois grands types de démixtions existant dans la série des feldspaths plagioclases et caractéristiques des minéraux de compositions Albite (Ab) – Anorthite (An) intermédiaires, comprises entre An 40 % et An 60 % (An₄₀-An₆₀) (Smith, 1984). Ces exsolutions ont été identifiées comme une alternance de deux types de couches (A et B) relativement planes qui peuvent être aisément distinguées sur la base de leurs contrastes électroniques. Une analyse combinée de la périodicité du signal de contraste électronique et de la topographie de surface des échantillons après altération a permis de leur attribuer une épaisseur moyenne de $76,5 \pm 15,3$ nm pour les lamelles de type « A » et de $119,5 \pm 17,6$ nm pour les lamelles de type « B », pour une périodicité de 196 ± 40 nm (Figure IV.7).

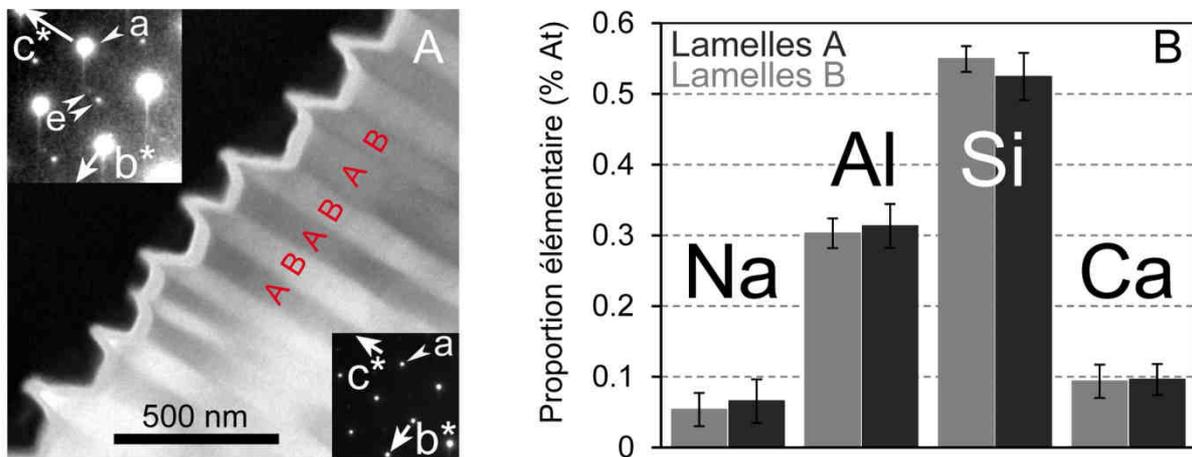
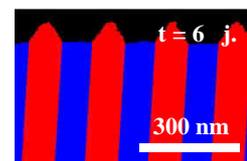


Figure IV.7 : Image en microscopie électronique en transmission d'une lame FIB de labradorite orthogonale au plan des lamelles de Bøggild, qui présentent un contraste de Bragg (contraste de diffraction) marqué (A). La rugosité de l'interface est liée à l'altération de la face (001) de la labradorite pendant 63 jours dans une solution d'HCl à pH = 3 et 80°C. L'alternance des lamelles de types A et B est indiquée en rouge. Le cadran en bas à droite représente le cliché de diffraction électronique correspondant à la zone du cristal bulk, qui indique une orientation des lamelles selon un ensemble de plans globalement parallèles au plan (010). Il présente des réflexions *a* ($h + k = \text{pair}, l = \text{pair}$) franches. Le cadran en haut à gauche de l'image représente ce même cliché seuillé de façon à faire ressortir les réflexions satellites de type *e*, caractéristiques de la sur-structure des feldspaths, centrées autour d'une position *b* ($h + k = \text{impair}, l = \text{impair}$). Composition moyenne des lamelles de Bøggild tel que déterminé par une série d'analyses ponctuelles (B).



La composition de ces lamelles de Bøggild n'a pas pu être quantifiée sur la base d'analyses ponctuelles, du fait de la proximité de leur composition et de la sensibilité de la labradorite à l'irradiation électronique. En effet, du fait de leur faible taille, l'analyse des lamelles nécessite de recourir à un faisceau relativement focalisé en mode TEM (surface sondée ≤ 50 nm), augmentant ainsi le flux d'électron traversant ponctuellement l'échantillon. Cette approche n'a permis d'aboutir qu'à une différence qualitative, mais non-significative attribuant aux lamelles de type A une composition plus proche de celle du pôle anorthitique que la composition moyenne du minéral et pour celles de type B une composition plus albitique. Des analyses élémentaires réalisées en mode STEM en conditions douces (faible temps de comptage par point, nombreux passages), ont néanmoins permis de quantifier la différence de composition existant entre les lamelles de type A, de composition moyenne $An_{58} \pm 4$, et celle de type B de composition moyenne estimée à $An_{44} \pm 5$ (Figure IV.8).

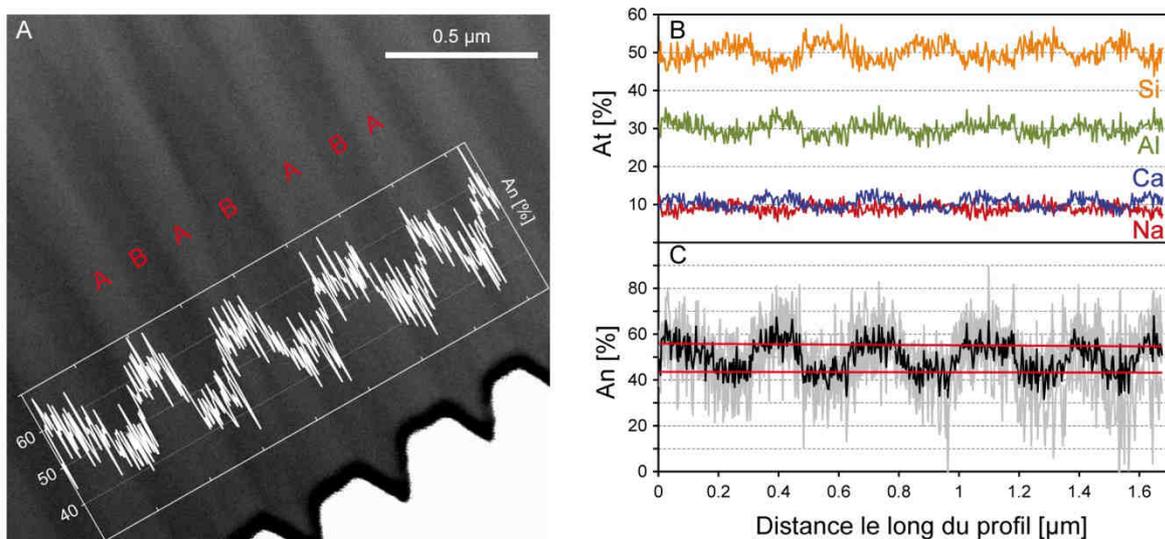
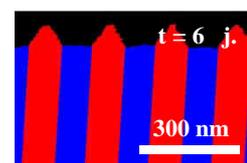


Figure IV.8 : Image STEM d'une lame FIB de labradorite orthogonale au plan des lamelles de Bøggild que l'on distingue par contraste chimique (A). L'échantillon a été mis à réagir 29 jours dans une solution d'HCl à pH = 3 et 80°C. L'alternance des lamelles de type A et de type B est indiquée en rouge. La proportion en anorthite des lamelles, telle que calculée en (C) y est représenté. Le cadre blanc correspond à la zone d'acquisition des proportions atomiques par STEM-EDX telles que présentées en (B). Les données élémentaires en (B) sont utilisées pour estimer la proportion d'anorthite en (C) (tracé gris). Le tracé noir correspond à la moyenne des estimations et ceux en rouge correspondent à la moyenne par pôle de chacun des domaines respectifs (lamelles A et B).

La diffraction électronique de la labradorite saine indique une orientation des lamelles de Bøggild selon un plan proche du plan cristallographique (010) (Figure IV.7). Elle présente par ailleurs des réflexions de type *a* ($h + k = \text{pair}, l = \text{pair}$), ainsi qu'un doublet de réflexions de



type e distribué autour de la position où sont attendues les réflexions de type b ($h + k = \text{impair}$, $l = \text{impair}$) (Horst *et al.*, 1981). Le vecteur satellite associé à ces réflexions de sur-structure a pour coordonnées (0.00, -0.05, 0.17) dans l'espace réciproque. Les analyses en HRTEM ont montré un maintien de la cohérence des réseaux des lamelles A et B. Les deux domaines se rejoignent sans distorsions de réseau ni dislocations apparentes (Figure IV.9).

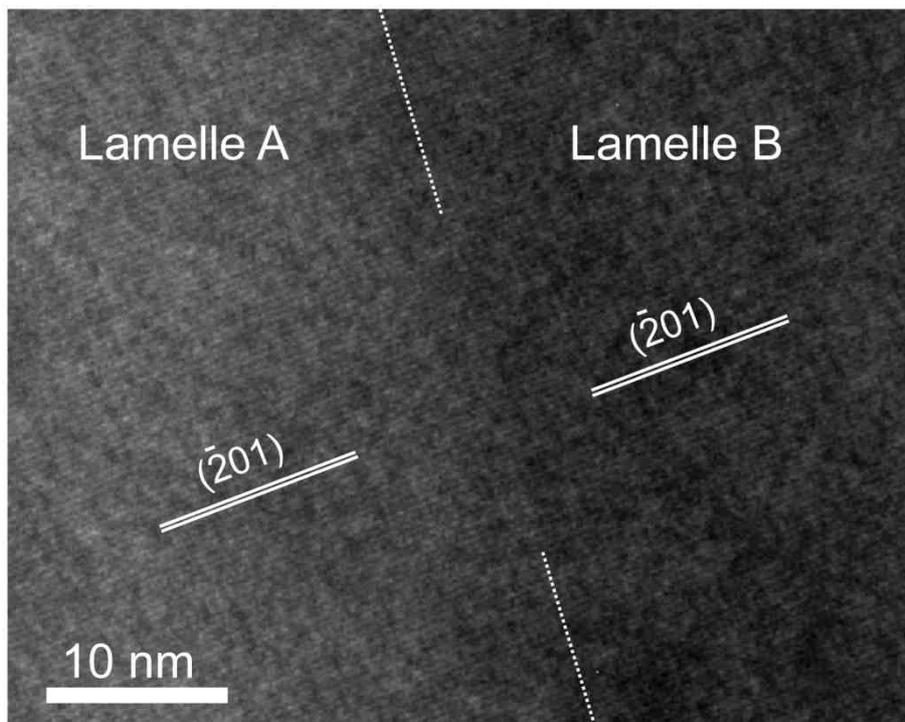
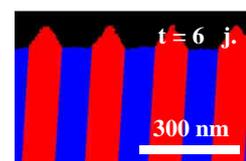


Figure IV.9 : Image de microscopie électronique en transmission en haute résolution (HRTEM) montrant la frontière entre une lamelle de type A (gauche) et une lamelle de type B (droite). Le tracé en pointillés indique la direction approximative de l'interface séparant les lamelles.

c) Dissolution à $\text{pH} > 1,5$

Pour des valeurs de $\text{pH} > 1,5$ ($\text{pH} = 2,5$ et 3), la dissolution forme des couches de tailles relativement faibles et dont l'épaisseur est inférieure à l'amplitude du crénelage lié à la dissolution des lamelles de type A dans le cas où le fluide réactif n'est pas saturé vis-à-vis de la silice amorphe. La taille et la fragilité des couches formées sous ces conditions ne permettent qu'une appréciation qualitative de leur composition, plus riche en aluminium que celle de leurs homologues formées à $\text{pH} \leq 1.5$ (Figure IV.10) .



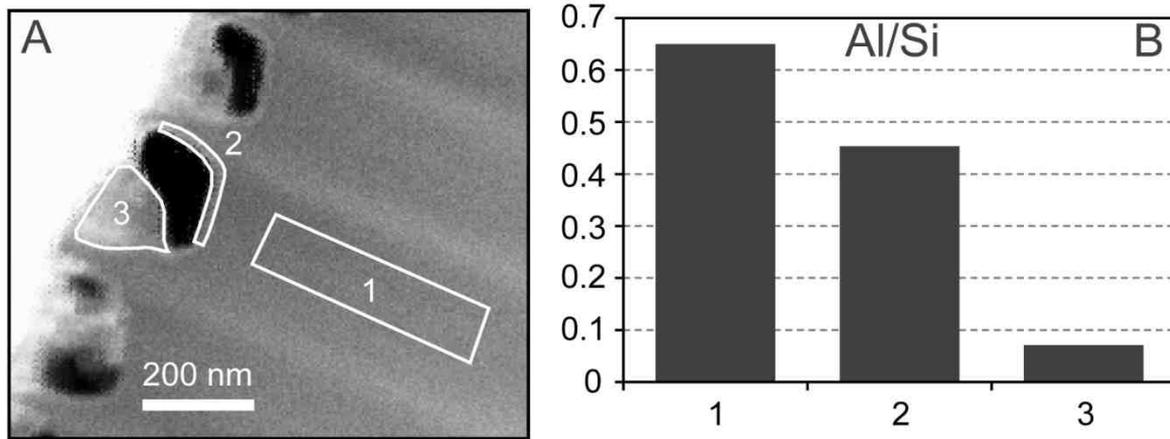
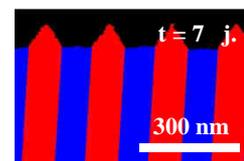


Figure IV.10 : Image STEM d'un échantillon de labradorite ayant réagi à $\text{pH} = 2,5$ dans une solution d' HCl à 80°C à saturation vis-à-vis de la silice amorphe pendant 20 jours. Les rapports Al/Si basés sur les valeurs de pourcentages atomiques déterminés sur la labradorite saine (1), la portion de couche au contact de la labradorite saine (2) et la portion de couche rétractée au séchage (3) sont présentés en (B).

d) *Dissolution à $\text{pH} = 1,5$*

Les couches formées à $\text{pH} = 1,5$ sont épaisses et composées à plus de 95 % de silice amorphe (cf. chapitre III, Figure III.3). Elles sont translucides en solution, et s'opacifient au séchage, sous la forme d'un revêtement blanc présentant un aspect iridescent selon des directions parallèles à celles de la labradorescence du matériau sous-jacent (Figure IV.11 A). L'analyse de ces couches en microscopie électronique en transmission a révélé la conservation de l'organisation spatiale des lamelles de Bøggild, après disparition de leurs propriétés cristallographiques au cours du processus de dissolution. La correspondance entre ces deux entités est confirmée par la périodicité de 194 ± 23 nm déterminée pour les motifs de la couche, qui concordent à 1% près avec celles des motifs du cristal (196 ± 40 nm). Les couches ainsi formées sont constituées d'une alternance de lamelles de silice amorphe offrant des contrastes électroniques distincts et une sensibilité contrastée aux dégâts d'irradiation (Figure IV.11 G). Le motif des lamelles de Bøggild ressort des cartographies STEM correspondant à l'analyse du silicium, même si la proportion du contraste héritée de la sensibilité différentielle des lamelles à l'irradiation électronique est difficilement évaluable ici. Le contraste électronique entre les « fantômes » de lamelles dans cette couche ou dans ce « pseudomorphe » de labradorite comme nous le verrons en partie 0, est maintenu en l'absence de diaphragme de contraste, ce qui indique une différence de densité entre ces



entités. Le front de réaction suit le contour défini par les interfaces séparant les deux types de lamelles. L'interface interne couche-minéral qui en résulte s'organise autour de strates d'altération préférentielles, séparées entre elles par un empilement successif de lamelles de minéral sain non-réactif. Les figures semblables à des digitations de silice amorphe qui en résultent sont visibles dans les plans de coupe à différentes échelles Figure IV.11 E et F.

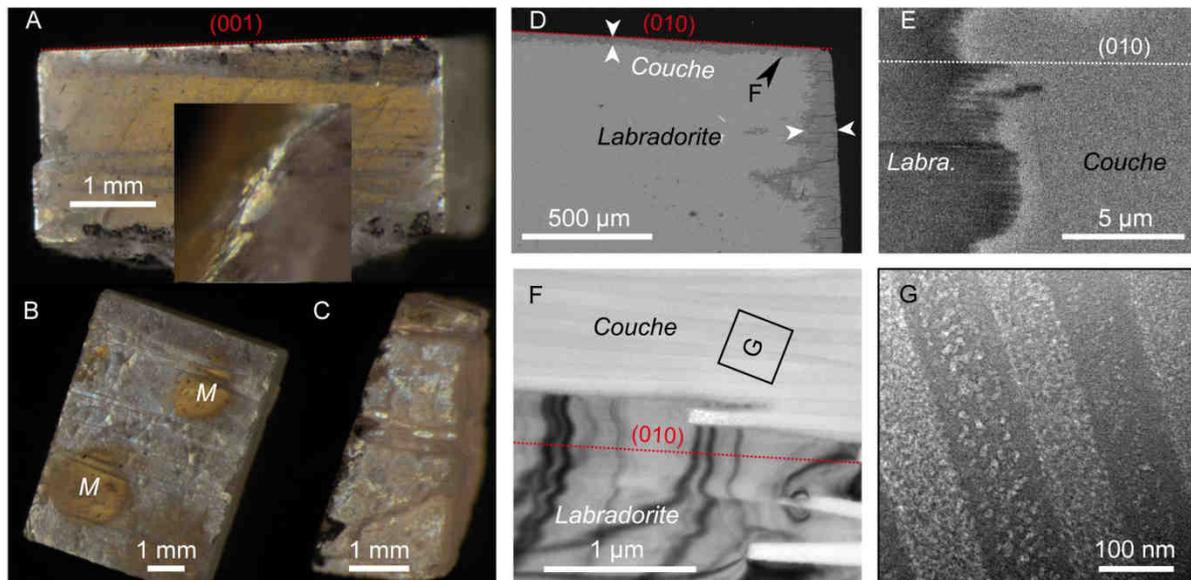
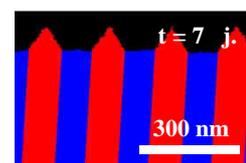


Figure IV.11 : Image acquises à la loupe binoculaire d'échantillons de labradorite mis à réagir dans une solution d'HCl à pH = 1.5, 80°C pendant 29 jours dans un fluide saturé vis-à-vis de la silice amorphe (A) ou sous-saturé (B, C). Le minéral sain est visible sur la partie centrale de la coupe (A) ou aux endroits protégés par les masques au cours de la réaction (M). La couche forme un revêtement blanc iridescent après séchage. Image de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de labradorite vu en coupe, après 59 jours de réaction dans un fluide à pH = 1.5, 80°C, et à saturation vis-à-vis de la silice amorphe (D). L'image en électrons rétrodiffusés offre un contraste chimique qui permet de distinguer aisément la couche (gris foncé, densité électronique plus faible). On note la différence d'épaisseur de la couche en fonction de l'orientation de la face considérée. L'image en électron secondaires présentée de l'interface entre la couche et le minéral de l'échantillon en (A) permet d'observer l'effet des lamelles sur la géométrie de l'interface interne couche-minéral, qui progresse préférentiellement selon certaines lamelles (E). (F) présente une image de microscopie électronique en transmission de l'interface interne d'un cristal de labradorite mis à réagir dans les mêmes conditions que celui présenté en (D). On remarque l'altération préférentielle d'une lamelle sur deux et la conservation dans la couche du motif des lamelles de Bøggild hérité du cristal. (G) présente une vue agrandie de la couche présentée en (F).

A des avancements de réaction moins importants, sous les mêmes conditions de réaction, l'ensemble de ces digitations forme une interface interne cannelée, tandis que l'interface externe reste globalement isomorphe à la surface initiale du minéral (Figure IV.11 B).



3.2. Propriétés d'interface

Nous avons cherché à reproduire les caractéristiques morphologiques de l'interface réactive fluide-minéral sur la base d'un modèle d'automate cellulaire supposant (i) une cinétique de dissolution pour chacune des lamelles égale à celle attendue pour un feldspath de la même composition moyenne, (ii) une dissolution stœchiométrique du minéral, (iii) une dissolution isotrope et (iv) un effet homogène de la passivation de l'interface réactive, indépendamment de la composition de la lamelle considérée.

Comme montré en Figure IV.12, la modélisation de la réactivité réalisée grâce au modèle d'automate cellulaire nous a permis de reproduire avec une bonne fidélité les propriétés géométriques de l'interface réactive. La métrique utilisée est l'espacement Δf entre les valeurs minimum et maximum du front de réaction définis respectivement comme la position des dernière et première mailles de labradorite altérées selon le profil t'altération après un avancement de réaction caractérisé par le retrait global maximum Δz_{tot} de la surface initiale.

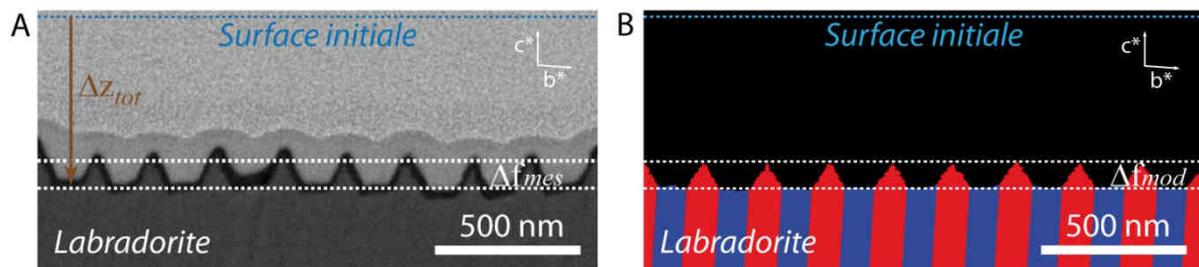
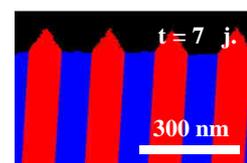


Figure IV.12 : Interface d'un échantillon de labradorite labradorescente altéré pendant 29 jours à 80°C dans une solution d'acide chlorhydrique à pH = 3 (A). Interface correspondante simulée avec le modèle CLAST pour un rapport (vitesse lamelle B / vitesse lamelle A) = 0,36 (B). La rugosité observée résulte de la réactivité préférentielle des lamelles de type A (bleu) devant les lamelles de type B (rouge). La direction des vecteurs de base du réseau réciproque c^* et b^* est rappelée à titre indicatif. La video correspondante issue du modèle CLAST peut être visionnée en Video IV.1.

Les résultats présentés en Table IV.2 indiquent un bon accord entre les étalements de front modélisés (Δf_{mod}) et mesurés (Δf_{mes}), malgré une sous-estimation moyenne de l'ordre de 30 % par le modèle de la valeur mesurée et des variations géométriques de second ordre que nous n'avons pas cherché à optimiser.



pH	durée [jours]	SiO ₂	$r_{An_{46}}/r_{An_{58}}$	λ_A [U.A.]	λ_B [U.A.]	Δz_{tot} [nm]	Δf_{mes} [nm]	Δf_{mod} [nm]
1.5	0.79	non-sat	0.27	1	0.27	547	168	113
1.5	0.79	sat	0.27	1	0.27	301	187	105
2.5	12.00	non-sat	0.33	1	0.33	1388	107	112
2.5	20.00	sat	0.33	1	0.33	188	103	85
3	29.00	non-sat	0.36	1	0.36	594	99	91
3	29.00	sat	0.36	1	0.36	52	52	19

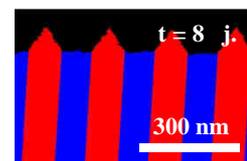
Table IV.2 : Etalement Δf_{mes} du front de réaction fluide-minéral mesuré par FIB/TEM ou FIB/SEM après un retrait global maximum de la surface Δz_{tot} mesuré par VSI sur des échantillons de labradorite mis à réagir à 80°C dans une solution d'HCl saturée (sat.) ou non (non-sat.) vis-à-vis de la silice amorphe. L'étalement correspondant Δf_{mod} a été déterminé avec un modèle d'automate cellulaire associant respectivement les probabilités de transitions λ_A et λ_B aux transitions [état « lamelle A » → état « altéré »] et [état « lamelle B » → état « altéré »]. Ces probabilités de transition ont été choisies sur la base du rapport $r_{An_{46}}/r_{An_{58}}$ décrivant le rapport de vitesse théorique entre les lamelles A et B selon (Palandri et Kharaka, 2004) sur la base de leurs compositions respectives (An_{46} et An_{58}).

3.3. Epaisseur et densité de couche

a) Vue d'ensemble

Un suivi temporel de l'épaisseur et de la densité des couches d'altération formées en surface de la labradorite au cours de sa dissolution a été réalisé par réflectivité des rayons X. Les expériences ont été menées par analyses *ex-situ*, nécessitant le séchage des échantillons à chaque point de mesure, ou en *in-situ* permettant un suivi de ces paramètres en solution grâce à l'emploi d'un rayonnement de type synchrotron.

Les signaux de réflectivité acquis au cours de ces expériences ont confirmé la formation de couches d'altération sur l'ensemble des conditions réactives testées, comportant des fluides à 80°C, à saturation ou non vis-à-vis de la silice amorphe, et une gamme de pH s'étendant de 1,5 à 4 (Table IV.4). L'emploi d'un modèle à une couche a permis de reproduire avec fidélité les courbes de réflectivité par l'intermédiaire du code Motofit du logiciel IgorPro® (Figure IV.14 A, B). L'évolution temporelle de l'épaisseur et de la densité des couches a pu être extraite avec succès pour ce traitement (Figure IV.14 C, D).



b) *Dissolution à pH > 1,5*

Les expériences de réflectivité des rayons X, conduites *ex-situ* à pH = 3 sur les échantillons labradorescents ont mis en évidence une possible densification de la couche d'altération au cours du temps (Figure IV.13). Cependant, le traitement de la modalité à 100h de réaction ne nous a permis que d'apporter une contrainte qualitative à la densité de la couche formée du fait de la faible sensibilité de l'écart χ^2 entre les signaux mesurés et modélisés à ce paramètre. La qualité des données collectées lors de ces mesures a été affectée par la rugosité de la surface héritée de la combinaison de la surstructure de la labradorite avec des temps de réaction longs.

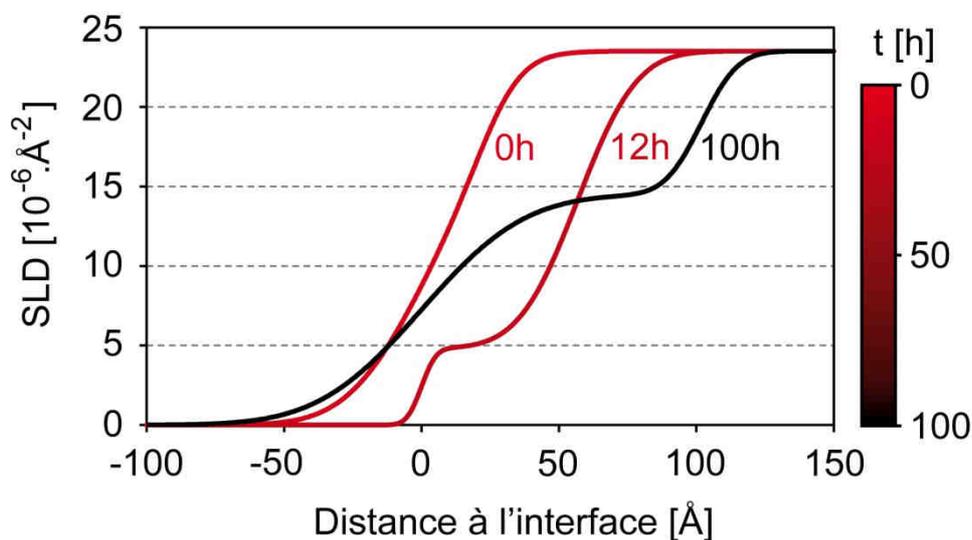
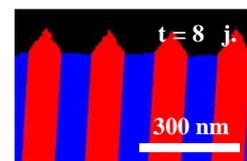


Figure IV.13 : Profils de densité électronique à l'interface fluide-minéral lors de la dissolution du plan cristallographique (001) d'un échantillon de labradorite par un fluide réactif à base d'acide chlorhydrique à 80°C, pH = 3 et saturé vis-à-vis de la silice amorphe. Données déduites de mesures de réflectivité des rayons X *ex-situ*.



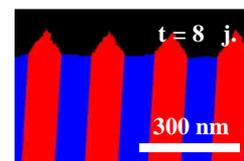
"Ex1-3-80-SiO2-001" : T = 80°C, pH = 3, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
S7Bref	0	11	22	17.32	23	0.022
S7Bbt1	12	17	4	4.81	57	0.017
S7Bbt2	100	11	30	14.51	102	0.023
"Ex2-3-80-0-001" : T = 80°C, pH = 3, [SiO2](t=0) = 0 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
S7Bat1	12	48	1.1	17	120	0.103
S7Bat2	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Table IV.3 : Paramètres de rugosité de l'interface interne couche-minéral (r_{int.}), de l'interface externe couche fluide (r_{ext.}), de densité électronique (SLD_{couche}) et d'épaisseur de la couche d'altération, déterminés par modélisation des signaux de réflectivité *ex-situ* obtenus à différents temps de réaction. L'accord entre les données et le modèle proposé est quantifié par le paramètre χ² (equation IV.20).

Des mesures de réflectivité des rayons X ont par ailleurs pu être menées *in-situ* au cours d'expériences de dissolution d'échantillons de labradorite sans lamelles de Bøggild afin de minimiser l'émergence de rugosité en cours de dissolution liée à l'altération différentielle des lamelles de type A et B. Aucune densification notable de la couche n'a été constatée au cours des expériences menées à pH > 1,5 sur des durées de 13 heures en moyenne.

Nos résultats indiquent un effet de l'état de saturation du fluide par rapport à la silice amorphe sur les vitesses de formation de la couche en surface de la labradorite, le fluide étant par ailleurs constamment sous-saturé vis-à-vis de la labradorite.

De surcroît, les taux de dissolution estimés à partir des vitesses de croissance de la couche pour les orientations cristallographiques (001) et (010) à pH = 2,5 sont proches (109,1 et 131,8 Å.h⁻¹ respectivement, équivalent à des vitesses de dissolution de 3,1.10⁻⁸ et 3,8.10⁻⁸ mol.m⁻².s⁻¹) et plaident en faveur d'une absence d'anisotropie de dissolution marquée pour ce minéral.



La mesure des échantillons en fin d'expérience et après séchage a permis une comparaison directe des données *in-situ* et *ex-situ*. Elles indiquent une baisse sensible de la densité apparente de la couche, ainsi que des changements mineurs d'épaisseur et de rugosité (données en vert, Figure IV.14 B-D, Figure IV.15 A), probablement liée à sa déshydratation.

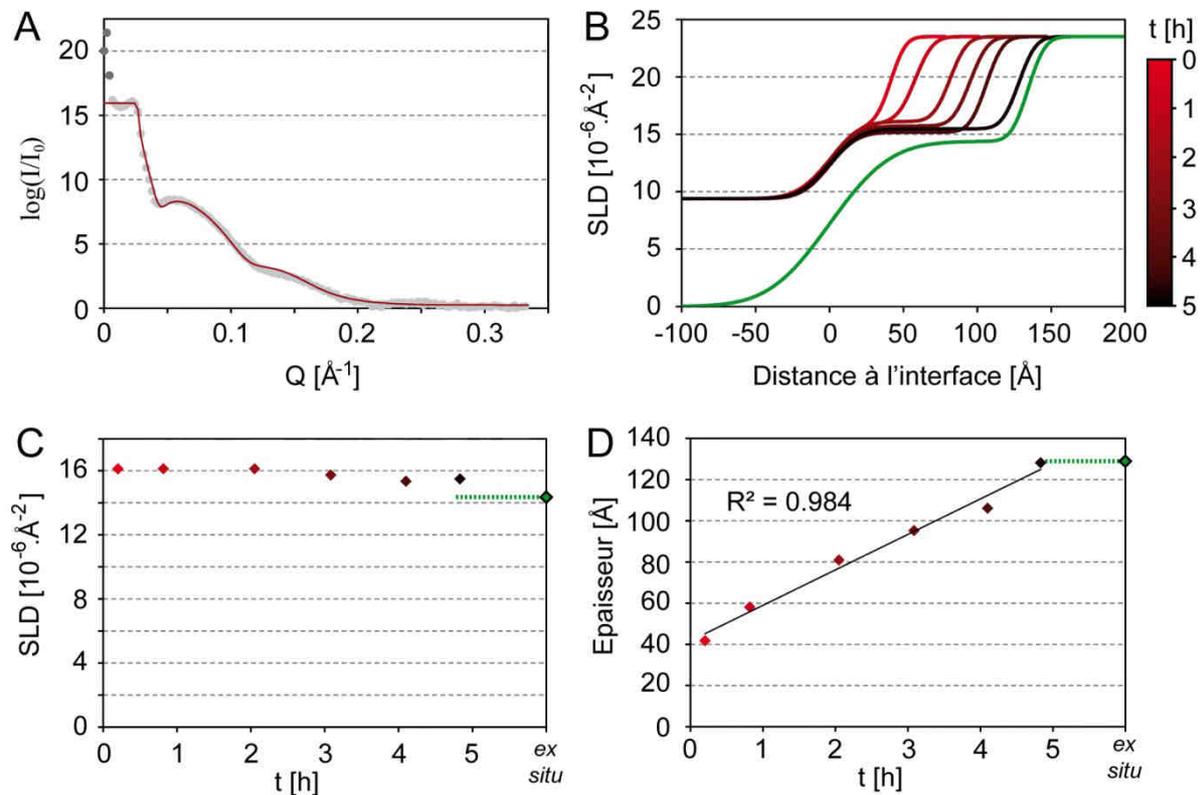
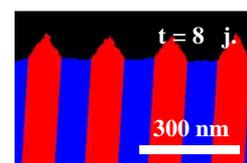


Figure IV.14 : Signal typique de réflectivité des rayons X *in-situ*, obtenu pour la dissolution de la face (001) d'un échantillon de labradorite non-labradorescent après 2h d'interaction avec un fluide à pH = 2,5, 80°C et à saturation vis-à-vis de la silice amorphe (cercles gris, A). Les trois premiers points de mesure (gris foncé) correspondent à de l'intensité résiduelle du faisceau direct et n'ont pas été pris en compte dans la définition du plateau de réflexion totale. Le signal de réflectivité modélisé est surimposé aux données (courbe rouge, A). Les profils de densité électronique de la série temporelle suivante sont représentés en (B). Le profil vert correspond à la mesure de l'échantillon à 5h en fin de réaction, hors solution après séchage (*ex-situ*). Les valeurs de densité électronique (SLD, C) et d'épaisseur de couche (D) déduites de ces mesures sont reportées selon le même code-couleur.



c) *Dissolution à pH = 1,5*

La dissolution de la labradorite à pH = 1,5 n'a été conduite qu'en expérience *in situ*. Comme attendu, les couches formées sous ces conditions (i) ne présentent aucune variation substantielle de densité au cours de leur formation et (ii) croissent de façon constante lorsque le fluide est à saturation vis-à-vis de la silice amorphe. Le séchage n'a qu'un effet limité sur l'épaisseur et la densité des couches formées dans ces conditions et la saturation du fluide vis-à-vis de la silice amorphe a un impact amoindri sur la vitesse de formation de la couche de surface par rapport à la dissolution à des valeurs de pH supérieures.

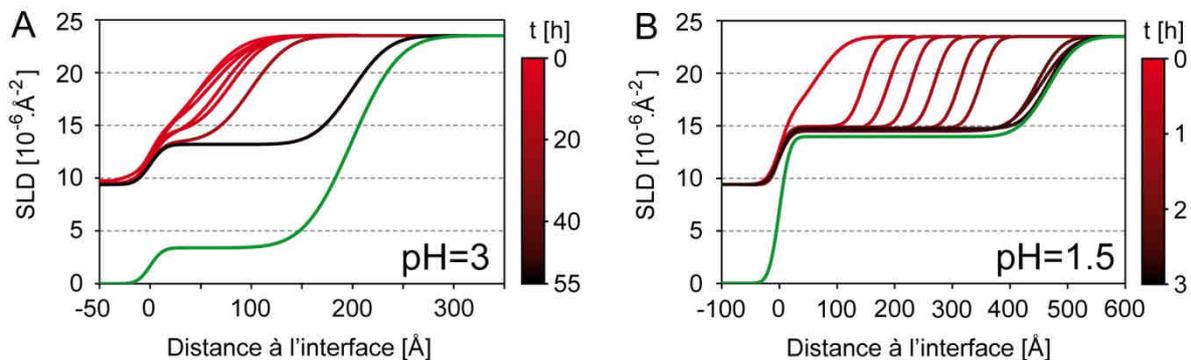
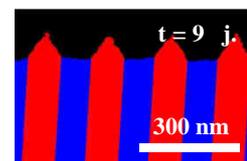


Figure IV.15 : Profils de densité électronique obtenus à l'interface fluide-minéral lors de la dissolution du plan cristallographique (001) d'échantillons de labradorite non-labradorescents par des fluides réactifs à saturation vis-à-vis de la silice amorphe à 80°C, pH = 1,5 (A) et pH = 3,0 (B). Données déduites de mesures de réflectivité des rayons X *in-situ*.

"In1-1.5-80-0-001" : T = 80°C, pH = 1.5, [SiO2](t=0) = 0 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
105	0.17	9	14	15.54	143	0.010
106	0.18	8	18	15.55	160	0.006
107	0.22	7	17	14.75	178	0.010
133	0.75	7	15	14.80	492	0.006
136	0.80	8	15	14.80	527	0.008
139	0.87	8	18	14.58	563	0.008
141	0.92	8	20	15.32	580	0.011
144	0.97	11	7	15.33	630	0.016
148	1.07	7	14	15.33	680	0.010
152	1.15	7	14	15.33	740	0.010



"In3-3-80-0-001" : T = 80°C, pH = 3, [SiO2](t=0) = 0 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
223	0.33	21	9	14.92	47	0.007
244	0.80	18	17	15.05	66	0.007
257	1.23	18	9	14.78	80	0.059
267	1.60	21	9	14.40	93	0.002
287	2.33	28	9	14.70	126	0.005
302	2.87	28	8	15.85	151	0.135
327	3.78	29	8	12.79	191	0.064
347	4.50	26	9	14.20	218	0.015
361	5.05	38	8	12.46	239	0.081
372	5.45	41	8	12.74	269	0.068
"In4-1.5-80-SiO2-001" : T = 80°C, pH = 1.5, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
404	0.27	36	17	16.08	71	0.035
416	0.43	22	16	15.02	102	0.033
428	0.60	21	15	14.93	147	0.041
440	0.77	21	14	15.01	190	0.050
452	0.93	22	14	14.87	231	0.057
464	1.10	21	13	14.76	269	0.055
476	1.27	21	13	14.77	312	0.062
488	1.43	21	12	14.77	348	0.066
507	2.32	35	15	14.57	446	0.032
520	2.53	43	16	14.19	454	0.031
531	2.77	36	16	14.73	467	0.057
547	<i>couche séchée</i>	39	14	13.96	482	0.056
"In5-3-80-SiO2-001" : T = 80°C, pH = 3, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
571	0.20	42	8	11.53	42	0.010
583	0.42	34	10	12.54	46	0.005
648	2.78	35	12	14.00	60	0.005
695	3.75	36	12	14.42	63	-
751	5.38	28	12	14.30	80	0.008
1008	19.42	26	12	13.89	97	0.012
1713	53.83	29	11	13.16	199	0.011
1706	<i>couche séchée</i>	37	10	3.39	199	0.012

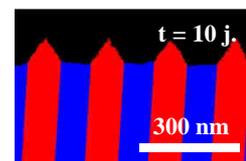
"In6-4-80-0-001" : T = 80°C, pH = 4, [SiO2](t=0) = 0 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
774	0.42	8	8	15.82	25	0.090
785	0.78	10	10	15.75	29	0.004
808	1.68	11	11	15.75	37	0.010
824	2.50	9	11	15.75	45	0.016
954	8.90	10	18	15.61	135	0.018
976	9.92	9	18	16.00	150	0.031
"In7-2.5-80-0-001" : T = 80°C, pH = 2.5, [SiO2](t=0) = 0 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
1050	0.17	15	42	15.19	76 (77)	0.011
1057	0.53	11	22	21.46	49 (115)	0.028
1064	2.35	13	59	20.99	229 (355)	0.009
1072	2.90	12	62	21.29	310 (422)	0.008
1081	3.43	13	64	21.11	377 (508)	0.011
1087	3.92	13	63	20.85	472 (567)	0.009
1091	4.25	12	63	20.85	520 (613)	0.008
1099	4.73	12	84	20.85	597 (677)	0.009
"In8-2.5-80-0-010" : T = 80°C, pH = 2.5, [SiO2](t=0) = 0 M, face (010)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
1133	0.30	12	31	17.93	94	0.060
1137	0.43	9	29	20.87	107	0.043
1143	0.60	10	31	20.67	131	0.050
1155	0.97	9	26	21.00	167	0.043
1169	1.25	11	28	18.74	201	0.055
1187	1.58	10	30	20.29	234	0.046
1203	1.85	10	31	20.41	262	0.045
1219	2.10	9	36	20.89	298	0.043
1233	2.43	9	29	20.77	323	0.037
1248	2.67	9	33	20.89	362	0.041
1288	3.33	8	36	20.89	421	0.049
"In10-2.5-80-SiO2-001" : T = 80°C, pH = 2.5, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
1390	0.20	8	17	16.11	42	0.006
1429	0.82	9	18	16.11	58	0.001
1492	2.05	9	16	16.11	81	0.009
1514	3.08	10	16	15.72	95	0.005
1543	4.10	9	15	15.34	106	0.004
1558	4.83	9	16	15.47	128	0.003
1602	<i>couche séchée</i>	8	35	14.28	131	0.022

"In11-1.5-80-0-001" : T = 80°C, pH = 1.5, [SiO2](t=0) = 0 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
1626	0.25	12	20	16.80	200	0.038
1630	0.35	13	22	16.80	275	0.028
1634	0.43	10	25	20.07	345	0.011
1640	0.55	23	10	14.23	431	0.016
1647	0.68	27	11	13.01	624	0.015
1652	0.78	27	11	13.01	553	0.024
1659	0.92	26	10	12.99	705	0.019
1665	1.07	27	10	13.01	778	0.017
1670	1.20	28	10	13.04	874	0.016
1674	1.30	28	10	13.04	934	0.015
"In12-2.5-80-SiO2-001" : T = 80°C, pH = 2.5, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, face (001)						
scan	temps de réaction [h]	r _{int.} [Å]	r _{ext.} [Å]	SLD _{couche} [10 ⁻⁶ .Å ⁻²]	Epaisseur [Å]	χ ²
1753	0.40	15	37	18.16	64	0.076
1787	2.18	15	36	16.38	100	0.021
1845	2.97	15	26	16.00	113	0.032
1901	3.93	15	25	15.57	128	0.036
1988	5.32	17	28	16.79	143	0.024
2094	7.17	16	31	17.60	167	0.021
2149	7.73	14	34	18.33	184	0.021
2220	9.47	15	43	19.14	218	0.015

Table IV.4 : Paramètres de rugosité de l'interface interne couche-minéral (r_{int.}), de l'interface externe couche fluide (r_{ext.}), de densité électronique (SLD_{couche}) et d'épaisseur de la couche d'altération, déterminés par modélisation des signaux de réflectivité *in-situ* obtenus à différents temps de réaction. L'accord entre les données et le modèle proposé est quantifié par le paramètre χ² (equation IV.20).

3.4. Propriétés de transport apparentes

Les échantillons destinés aux analyses de nanoSIMS ont été mis à réagir à 80°C dans des solutions d'HCl à pH = 2,5 et 1,5. Afin de tester l'effet de l'anisotropie, des surfaces correspondant à deux plans de clivages distincts, (001) et (010) ont été mis à réagir simultanément. Pour chaque condition de pH, les expériences ont été répétées avec un fluide saturé vis-à-vis de la silice amorphe dans le but de stabiliser les couches d'altération. Chaque modalité a été menée sur deux durées distinctes t₁ et t₂, variables en fonction des conditions, dans le but d'identifier une éventuelle évolution temporelle des propriétés de transport des couches. Le détail des conditions de réaction est rassemblé en Table IV.5. Après réaction, les



échantillons ont été imprégnés de bleu de méthylène suivant le protocole décrit en section 2.4.a (Figure IV.16).

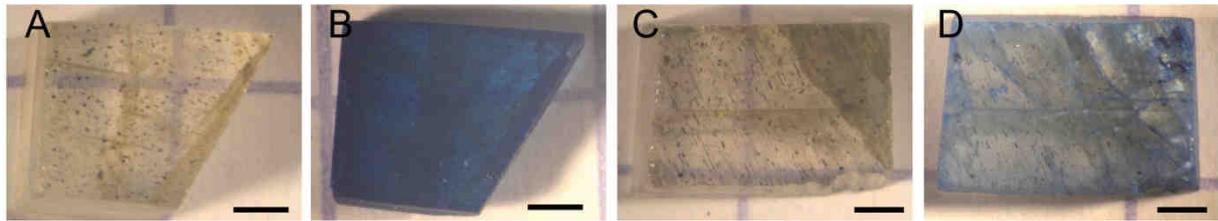
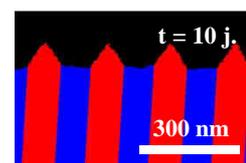


Figure IV.16 : Echantillons de labradorite avant réaction (A, C). Echantillons de labradorite correspondant après réaction à pH = 1,5 pendant 19h (B) et à pH = 2,5 pendant 13h (D). L'intensité de la coloration laisse présupposer de la diffusivité et de l'épaisseur des couches. Barre d'échelle : 1 mm.

L'analyse de la surface de la labradorite altérée et le suivi de la percolation du traceur au sein des couches par nanoSIMS semble indiquer à premier ordre deux zones distinctes. La première, qui s'étend sur les 128 premiers cycles de l'analyse, affiche un comportement similaire pour l'ensemble des échantillons analysés, caractérisé par une décroissance globale des rapports $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$, $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$ et $^{40}\text{Ca}/^{28}\text{Si}$, comportant un éventuel ressaut d'intensité variable pour les rapports $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$ et $^{40}\text{Ca}/^{28}\text{Si}$. A partir de 128 cycles environ, les tendances observées dans les rapports élémentaires sont caractéristiques des conditions réactionnelles auxquelles les échantillons ont été exposés (Figure IV.17). En ce qui concerne les rapports $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$, qui tracent la percolation du bleu de méthylène dans la couche, les échantillons ayant réagi à pH = 1,5 (vert) se distinguent à partir de 128 cycles par une valeur de plateau quasiment constante avant de décroître après 500 cycles. Les échantillons ayant réagi à pH = 2,5 dans un fluide saturé vis-à-vis de la silice amorphe (rouge) affichent une décroissance monotone, marquée par des variations de pente locale avant d'atteindre une valeur minimale entre 500 et 1000 cycles. Les échantillons ayant réagi dans un fluide à pH = 2,5 non-saturé (gris) se caractérisent par une décroissance plus marquée et atteignent une valeur minimale avant 500 cycles. En termes de rapports $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$, dont le ratio est supposé changer entre la zone altérée et le minéral frais, les échantillons ayant réagi à pH = 1,5 sont caractérisés par une croissance progressive sur plus de 500 cycles, puis une valeur de pente plus importante avant de se stabiliser en fin de parcours autour d'une valeur de plateau. Les échantillons ayant réagi à pH = 2,5 affichent quant à eux une croissance plus rapide jusqu'à une valeur de plateau, qui s'étend sur moins de 500 cycles pour les échantillons altérés dans un fluide à saturation vis-à-vis de la silice amorphe et jusqu'à moins de 200 cycles pour ceux ayant réagi



dans un fluide non-saturé. Les rapports $^{40}\text{Ca}/^{28}\text{Si}$, qui constituent un traceur de la labradorite saine sont plus bruités que pour les autres éléments. Les variations constatées pour ce rapport bien que globalement cohérentes avec les valeurs obtenues pour les rapports $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$ en fonction des différentes modalités révèlent des variations inattendues (e.g. ressaut aux alentours de 500 cycles pour l'échantillon à pH = 1,5 à $t_2= 19,3$ h). On observe par ailleurs que les valeurs pour ce rapport ne descendent pas à 0, malgré une teneur en Ca dans les couches formées à pH = 1,5 quasiment nulle, tel qu'attesté par microscopie électronique, et malgré la correction des contributions parasites appliquée au rapport $\frac{m}{Z} = 56$ (cf. section 2.4.a). Pour ces raisons, l'emploi du rapport $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$ comme traceur de la labradorite saine a été privilégié.

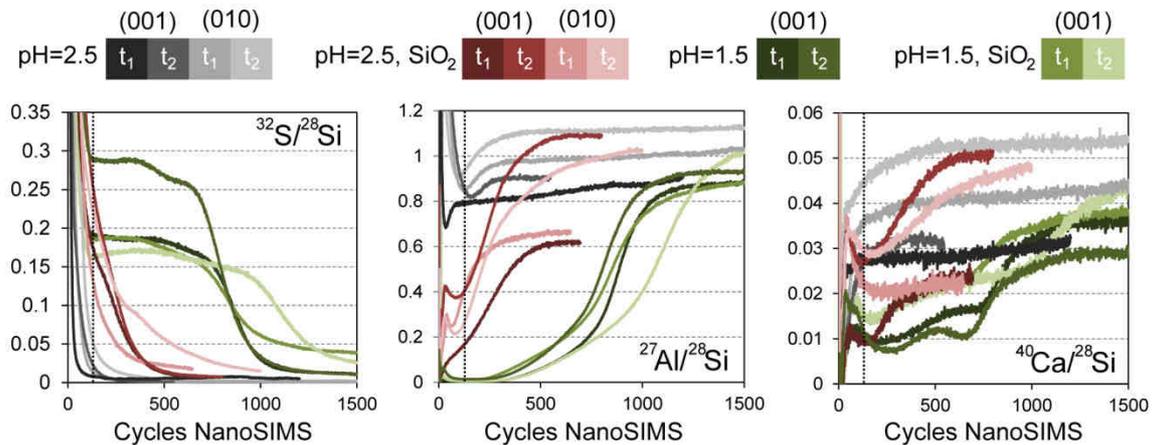
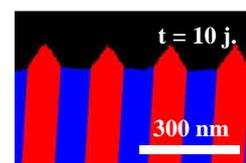


Figure IV.17 : Rapports isotopiques obtenus par analyse nanoSIMS des plans (001) ou (010) d'échantillons labradorecents imprégnés dans une solution de bleu de méthylène après réaction dans diverses conditions. Les profils représentés correspondent à des échantillons ayant réagi à pH = 2,5 dans une solution saturée vis-à-vis de la silice amorphe (rouge) pendant 13 jours (t_1) et 21 jours (t_2) ou non-saturée (gris) pendant 5 jours (t_1) et 13 jours (t_2). Les profils verts correspondent à des échantillons ayant réagi à pH = 1,5 dans une solution saturée vis-à-vis de la silice amorphe (vert clair) pendant 19h (t_1) et 40h (t_2) ou non-saturée (vert foncé) pendant 6h (t_1) et 19h (t_2).

L'estimation des coefficients de diffusion nécessite de convertir les cycles nanoSIMS en termes de distance. Afin de mieux contraindre cette conversion, en complément de l'observation locale des interfaces réactives par approche FIB/MEB, la profondeur des cratères formés en chaque point d'analyse nanoSIMS a été mesurée en VSI.



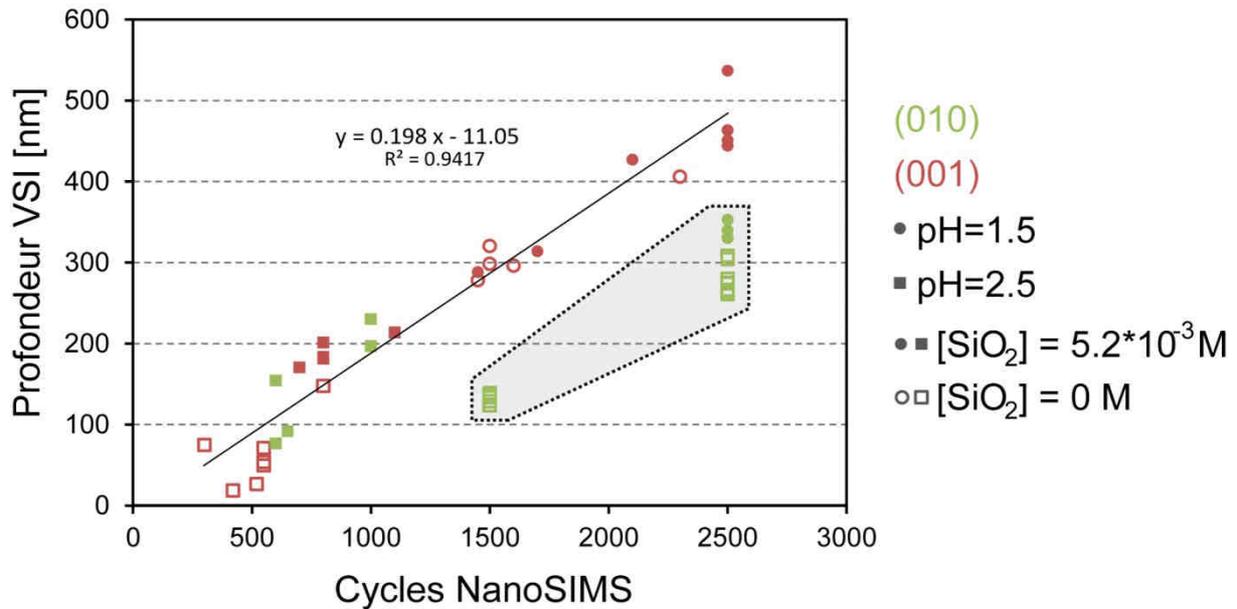
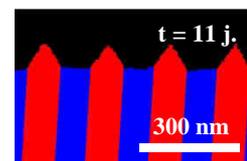


Figure IV.18 : Profondeur des cratères créés à la surface des échantillons de labradorite en chaque point d'analyse nanoSIMS (mesures VSI).

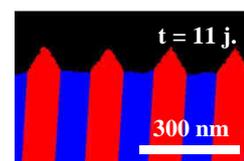
Comme reporté sur la Figure IV.18, l'ensemble des points d'analyses de plus de 600 cycles nanoSIMS se rassemblent autour d'une droite de conversion cycles/profondeur, à l'exception des points correspondant aux expériences réalisés sur la face (010) de la labradorite à pH = 1,5 à saturation vis-à-vis de la silice amorphe et à celles réalisées à pH = 2,5 dans un fluide non saturé (encadrées en pointillés). En première approximation, ces points de mesure, qui appellent à une calibration particulière, n'ont pas été inclus à la régression de calibration cycle/profondeur présentée. On observe pour les points de mesure correspondant à des analyses inférieures à 600 cycles une profondeur globalement plus faible par rapport à celle attendue sur la base de la tendance générale. Le signe négatif de l'ordonnée à l'origine est cohérent avec l'existence d'un éventuel redépôt de matière au fond du cratère en fin d'analyse. Son amplitude, très faible devant la valeur absolue de la profondeur moyenne sondée, est par ailleurs cohérente avec l'étude des cratères par microscopie et interférométrie qui n'ont révélé aucune structure de ce type. Des analyses complémentaires réalisées sur un échantillon de référence (verre basaltique, échantillon DR20 de Clog *et al.*, 2013) semblent indiquer un délai de 200 cycles environ avant d'obtenir un signal totalement cohérent dans les conditions de mesure testées.



Sur la base des profils $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$, en complément des analyses FIB/MEB, nos résultats indiquent que les échantillons à pH = 1,5 présentent des couches avec des propriétés de transport élevées. En effet, les rapports $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$ suggèrent la diffusion du bleu de méthylène jusqu'à l'interface interne au cours des 300 secondes de contact de l'échantillon avec la solution de traceur, et ce malgré des tailles de couches relativement importantes ($L_{\text{SEM/TEM}} \geq 200$ nm, Table IV.5).

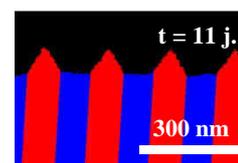
Echantillon	pH	SiO ₂ [mol/l]	t [heures]	orientation (hkl)	L _{SEM/TEM} [nm]
Nano 1-t1	1.5	0	6.1	(001)	n.d.
Nano 1-t1	1.5	0	6.1	(001)	n.d.
Nano 2-t2	1.5	0	19.3	(001)	233.6
Nano 2-t2	1.5	0	19.3	(001)	233.6
Nano 3-t1	1.5	5.2E-03	19.3	(001)	n.d.
Nano 3-t1	1.5	5.2E-03	19.3	(001)	n.d.
Nano 4-t2	1.5	5.2E-03	40.0	(001)	274.4
Nano 4-t2	1.5	5.2E-03	40.0	(001)	274.4
Nano 11-t1	2.5	5.2E-03	307.7	(001)	146.4
Nano 12-t2	2.5	5.2E-03	496.5	(001)	164.5
Nano 13-t1	2.5	5.2E-03	307.7	(010)	n.d.
Nano 14-t2	2.5	5.2E-03	496.5	(010)	100.5

Table IV.5 : Bilan des conditions expérimentales pour les échantillons de labradorite labradorescente utilisés dans les expériences de nanoSIMS et tailles de couches correspondantes mesurées par approche FIB/TEM ou FIB/SEM.



3.5. Propriétés structurelles

Des différences de premier ordre peuvent être mises en évidence entre les spectres Raman acquis sur les portions de labradorite altérée par rapport à ceux acquis sur la labradorite saine de référence, présentés en Figure IV.19. Un démantèlement progressif de la structure par le processus de dissolution est en effet attesté par l'élargissement des pics et une diminution progressive de leurs intensités par rapport au bruit de fond dans les zones correspondant aux modes de cisaillement des cages de tétraèdres, pour des déplacements Raman $< 250 \text{ cm}^{-1}$ (groupe III, McKeown, 2005, Freeman *et al.*, 2008) et aux modes de rotation-translation des anneaux de tétraèdres entre 150 cm^{-1} et 350 cm^{-1} (groupe II, McKeown, 2005, Freeman *et al.*, 2008). Une partie de l'intensité des pics résiduels provient probablement de la contribution de portions de labradorite non-altérée, intégrées par la sonde du fait de la rugosité de l'interface réactive et de la transparence de l'échantillon. La dissolution produit également une coalescence des deux pics principaux du groupe I centrés autour de 484 cm^{-1} et 511 cm^{-1} , correspondant aux modes de respiration-déformation des anneaux de tétraèdres. Tous ces changements suggèrent une désorganisation globale de la structure du solide initial vers une structure amorphe (Figure IV.19). La dissolution affecte également fortement les rapports des pics du groupe V, situé entre 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations d'étirement des liaisons Si-O et Al-O (« stretching modes »). On observe notamment une baisse significative des contributions vers des déplacements Raman de $\nu_2 = 1027 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 1081 \text{ cm}^{-1}$, accompagnée d'une exaltation de la contribution à $\nu_1 = 982 \text{ cm}^{-1}$.



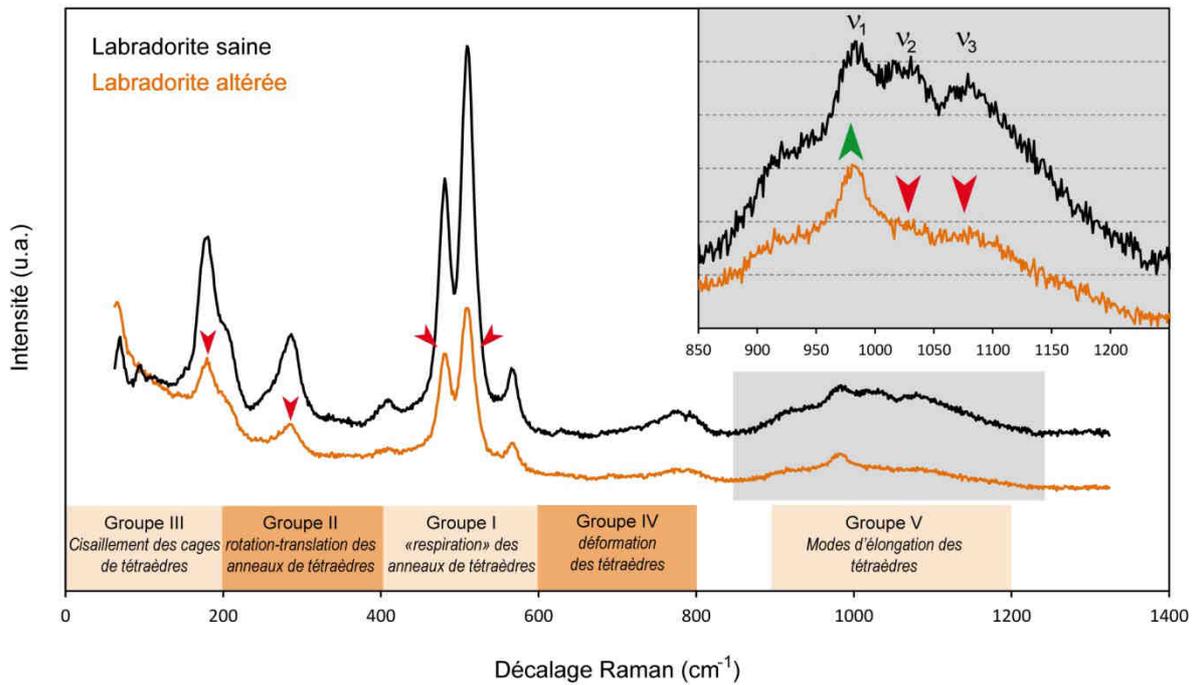
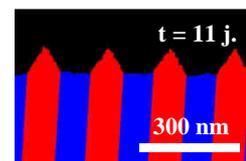


Figure IV.19 : Spectres Raman caractéristiques de la labradorite saine (noir) et de la couche d'altération formée par interaction de la labradorite avec une solution d'HCl à pH = 1,5 à 80°C (orange). Les flèches rouges indiquent une diminution/coalescence notable de certaines contributions tandis que les flèches vertes traduisent une exaltation relative des pics correspondants.

Les cartographies réalisées sur la labradorite ayant réagi à 80°C dans un fluide réactif à pH = 1,5 à saturation vis-à-vis de la silice amorphe indiquent une épaisseur de couche cohérente avec celle prédite par la réflectivité des rayons X extrapolés à ces temps de réaction si l'on considère le rapport des aires des pics v₁/ v₂ ou v₁/ v₃ (Figure IV.20). Aucun spectre n'a pu être acquis pour les couches formées à des valeurs de pH supérieures à 1,5 du fait de leurs tailles caractéristiques (< 1 µm) inférieures à la dimension de la sonde laser.



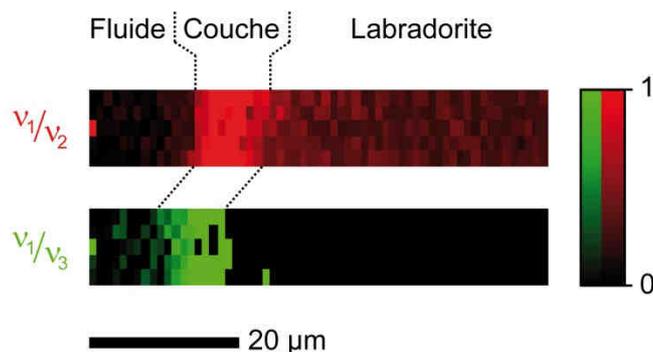
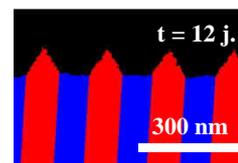


Figure IV.20 : Cartographie Raman d'un échantillon de labradorite altéré 16 jours à 80°C dans une solution d'HCl à pH = 1,5 saturée vis-à-vis de la silice amorphe. L'intensité a été recalculée en chaque point sur la base du rapport normalisé des aires des pics correspondant à 982 cm⁻¹ (v₁), 1027 cm⁻¹ (v₂) et 1081 cm⁻¹ (v₃) (cf. Figure IV.19). La taille de cette couche, telle que déterminée sur la base de données structurales (~ 9,7 µm), est cohérente avec celle attendue sur la base des vitesses de formation de couche déterminées par réflectivité des rayons X (6,1 µm).

En complément des mesures de spectroscopie Raman, la RMN a été utilisée dans le but de sonder de façon quantitative l'environnement local des atomes de silicium de poudres de labradorite ayant réagi sous différentes conditions. Une attention particulière a été portée à leur degré de polymérisation Q^n , n étant le nombre d'atomes d'oxygènes pontants liés à un atome de silicium donné. Les mesures de RMN réalisées sur la poudre initiale indiquent un environnement de base de type Q^4 attendu pour les tectosilicates tels que la labradorite, caractérisés par un degré de polymérisation maximal des atomes de silicium (ou d'aluminium) engagés dans leurs structures.

Après dissolution partielle de la poudre, on observe la superposition du signal de la labradorite de départ avec celui de la couronne d'altération périphérique.

Pour les poudres altérées à pH = 1,5, un accroissement des contributions pour des valeurs de déblindage centrées autour de -105 ppm et -110 ppm, relatives respectivement aux environnements $\text{Si}(\text{OSiOSi})_3(\text{OSiOAl})$ et $\text{Si}(\text{OSi})_4$, suggèrent le remplacement de l'Al dans la seconde sphère de coordination du silicium au profit d'atomes de Si (Figure IV.21). Les résultats suggèrent par ailleurs une augmentation générale de l'environnement Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{O}^-$ et $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$) relié aux contributions entre -98 ppm et -102 ppm, bien que la superposition de ces contributions avec celles de la seconde sphère de coordination rendent ici l'interprétation délicate. On observe également pour les échantillons de labradorite altérés à pH = 1,5 une baisse de la proportion d'atomes de Si pourvus d'un environnement Q^2 , comme



l'indique la baisse de la contribution centrée autour de $-88,2$ ppm par rapport à l'échantillon de labradorite de référence.

Pour l'échantillon altéré à $\text{pH}=3$, on observe le comportement inverse de celui observé à $\text{pH}=1,5$, c'est-à-dire une diminution relative de la proportion d'atomes de Si ne possédant qu'un ou aucun Al en second voisin ($-110, -105$ ppm) et augmentation de la contribution des sites de type Q^2 ($-88,2$ ppm).

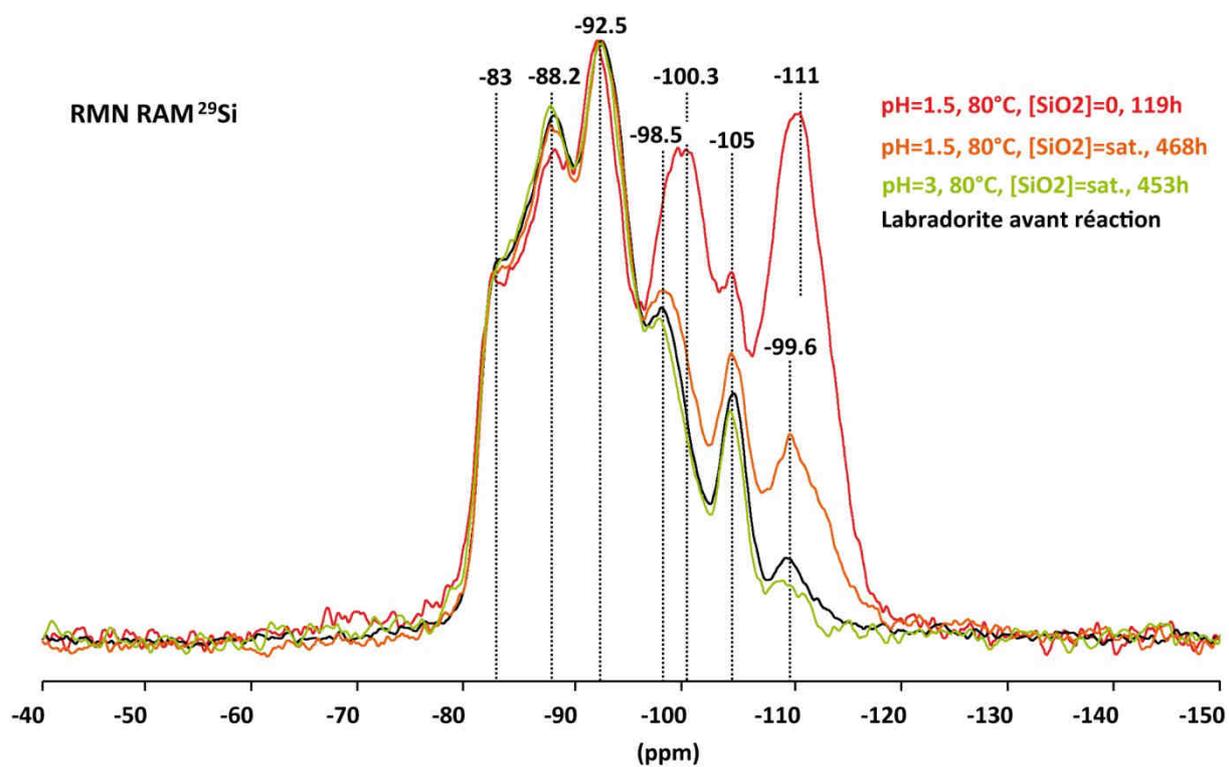
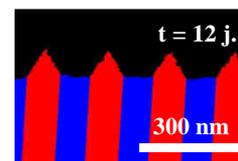


Figure IV.21 : Spectres RMN de poudres de labradorite ayant réagi dans des solutions réactives d'HCl à différents pH, éventuellement saturées vis-à-vis de la silice amorphe (sat.).

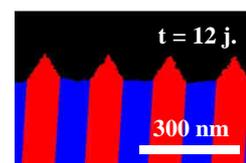


4. Discussion

Nous avons démontré dans le chapitre précédent l'existence d'un écart significatif de l'effet du pH sur les cinétiques de dissolution de la labradorite ($\text{Ab}_{46}\text{An}_{52}\text{Or}_2$) par rapport aux lois thermocinétiques usuelles. Cet écart semble émerger des propriétés sub-micrométriques de l'interface réactive fluide-minéral. Une attention particulière a donc été apportée à l'étude de la structure initiale des minéraux employés ainsi qu'à l'observation des interfaces après réaction dans le but de déchiffrer les mécanismes engendrant un décalage cinétique entre la théorie et l'expérience réalisée.

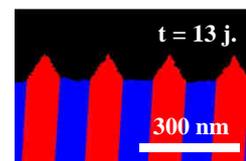
L'objectif de cette partie est d'identifier les causes mécanistiques, structurales ou texturales, à l'origine des écarts constatés entre les cinétiques de dissolution mesurées pour la labradorite et les lois cinétiques classiquement utilisées pour rendre compte de sa réactivité à l'échelle macroscopique.

Nous proposons tout d'abord une étude approfondie du matériau de départ et de sa transformation au cours de la réaction de dissolution sous différentes conditions. Nous démontrerons que nos observations suggèrent un mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale, expliquant la baisse de la réactivité observée à $\text{pH} > 1,5$ par une perturbation de l'échange de matière entre le minéral et le fluide réactif par l'intermédiaire de la couche d'altération. Nous utiliserons ensuite l'analyse par nanoSIMS de la percolation d'un traceur pour déterminer la qualité de l'échange de matière entre le fluide et le minéral par le biais des diffusivités apparentes relatives des couches d'altération passivantes et non-passivantes. Nous nous attacherons ensuite à déterminer les causes texturales aux échelles mésoscopiques des changements de propriétés apparentes des différentes couches grâce à des mesures de réflectivité des rayons X *in situ* et *ex situ*. Enfin, nous évaluerons l'impact des changements structuraux opérés à l'échelle moléculaire sur les propriétés des couches grâce à des données de RMN et de spectroscopie Raman *in situ*.



4.1. Altération des feldspaths intermédiaires selon un mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale

L'interaction d'un minéral primaire avec un fluide réactif résulte en un processus de dissolution qui tend à minimiser l'enthalpie libre de l'ensemble du système (Ruiz-Agudo *et al.*, 2014). Cette réaction se poursuit jusqu'à dissolution complète du minéral ou atteinte par le fluide d'un état de saturation vis-à-vis de la phase minérale considérée, correspondant à l'égalité entre le quotient de réaction (ou produit des activités) et la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction de dissolution. Le mécanisme selon lequel la réaction de dissolution progresse est cependant toujours sujet à débat. En particulier, plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer la non-stœchiométrie (ou la « non-congruence ») du relargage élémentaire en solution observé lors de la réaction de dissolution de nombreux minéraux, dont celle des feldspaths en milieu acide. En effet, comme présenté au Chapitre III, la dissolution de la labradorite à 80°C entre pH = 1,5 et 3 produit un relargage préférentiel des cations alcalins et alcalino-terreux en solution. Deux mécanismes ont été avancés dans la littérature pour expliquer ce phénomène. Il a tout d'abord été proposé que cette non-congruence résulte de la solubilisation préférentielle des cations modificateurs de réseau de la matrice silicatée selon un mécanisme d'interdiffusion à l'état solide, impliquant la diffusion de protons dans la matrice silicatée et la diffusion réciproque des cations vers l'interface réactive fluide-minéral. Ce processus mène à la formation de « couches lessivées » en surface des minéraux (Pokrovsky et Schott, 2001; Schott *et al.*, 2012). Un mécanisme alternatif a été proposé, suggérant une dissolution congruente à l'interface en contact avec le minéral sain, suivi de la précipitation d'une phase secondaire dans une fine couche de fluide présentant une sursaturation locale vis-à-vis de cette phase (Hellmann *et al.*, 2003; Putnis *et al.*, 2005; Ruiz-Agudo *et al.*, 2012). Selon cette seconde hypothèse, la stœchiométrie de la phase néoformée gouverne la non-congruence de la réaction observée à l'échelle macroscopique du fluide « bulk ». Les résultats exposés dans ce premier paragraphe indiquent que la dissolution de la labradorite à pH = 1,5 opère selon un mécanisme en deux étapes de dissolution-précipitation interfaciale. Nous démontrons ensuite la cohérence des résultats obtenus à pH = 3 avec ce même mécanisme.



a) Mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale révélé par microscopie électronique en transmission à pH 1,5

Les couches d'altération épaisses formées à pH = 1,5 constituent un cas favorable à l'étude des mécanismes sous-jacents à leur formation. Comme montré par Hellmann et collaborateurs (Hellmann *et al.*, 2003), les gradients compositionnels (Figure IV.22 et Figure IV.23) et structuraux (Figure IV.24) très abrupts devant la taille de la couche mis en évidence pour ces valeurs de pH, sont incompatibles avec un mécanisme d'interdiffusion à l'état solide et plaident en faveur d'une formation par dissolution-précipitation interfaciale.

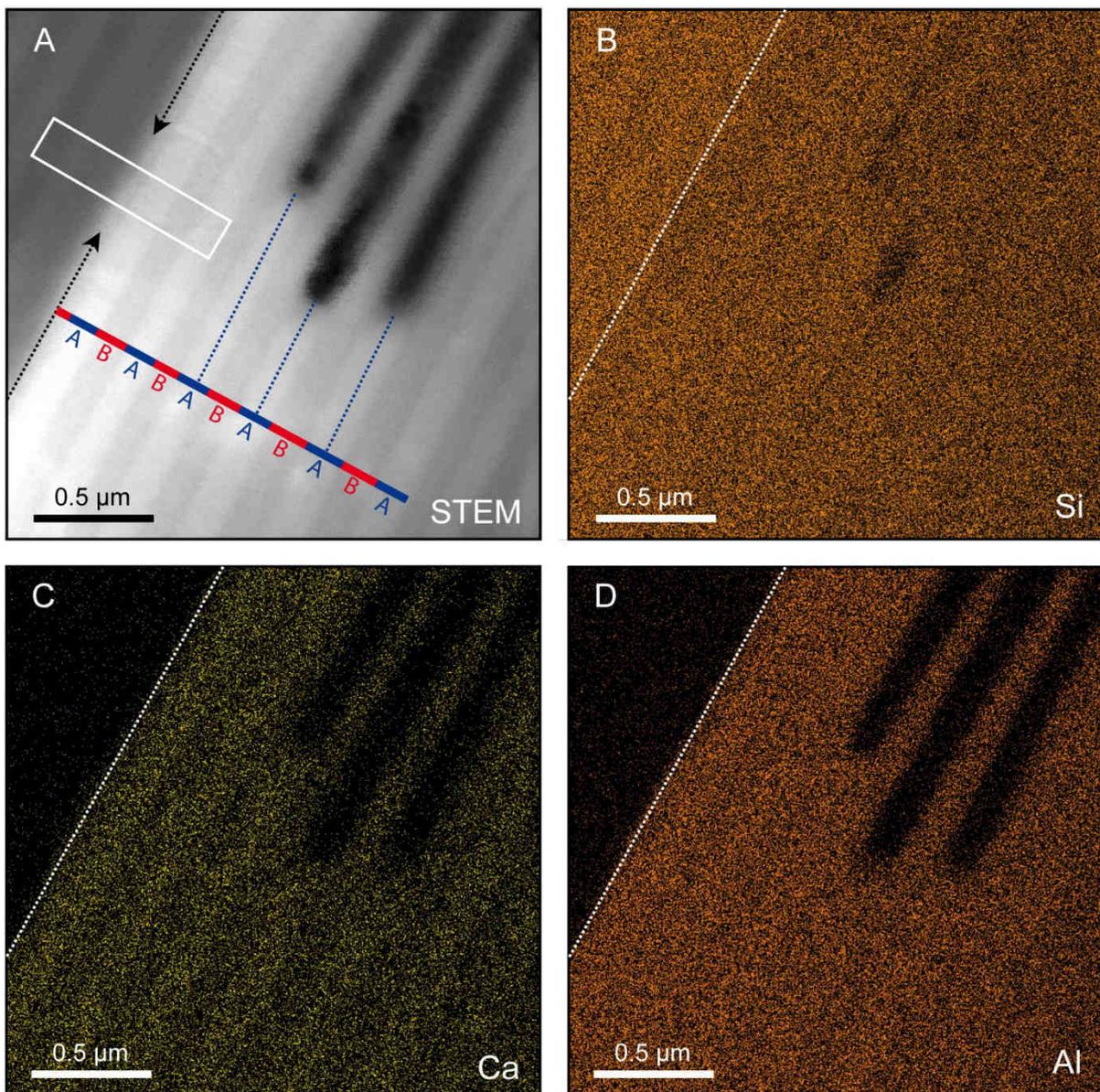
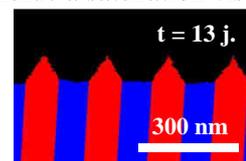


Figure IV.22 : Analyse STEM d'une lame FIB réalisée à l'interface interne couche-minéral d'un échantillon de labradorite ayant réagi pendant 59 jours à 80°C, pH = 1,5 dans un fluide à saturation vis-



à-vis de la silice amorphe. Les portions de labradorite saine (en bas à droite dans chacune des vignettes de A à D) et de couche de silice amorphe formée au cours de la réaction (en haut à gauche de chaque vignette) sont délimitées par une interface nette, (pointillés blancs). On remarque une répartition relativement homogène du Si sur l'ensemble de l'échantillon (B), tandis que la zone correspondant à la couche et aux digitations résultant de la réactivité préférentielle des lamelles de type A (bleu, (A)) devant les lamelles de type B (rouge, (A)) sont caractérisée par un appauvrissement radical en Ca (C) et Al(D). L'analyse élémentaire de la zone d'interface (cadre blanc, (A)) est présentée en Figure IV.23.

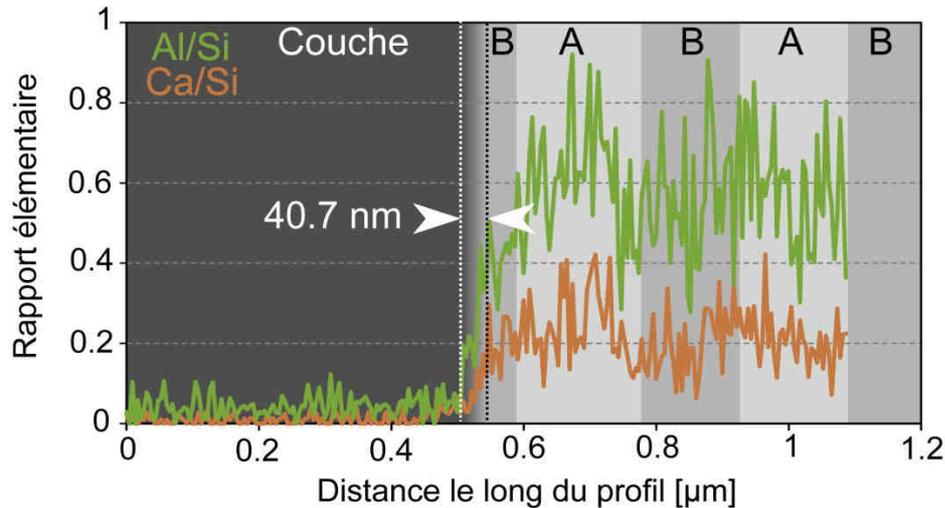


Figure IV.23 : Evolution des rapports élémentaires Al/Si et Ca/Si à travers l'interface interne couche-minéral tels que déterminés par STEM pour un échantillon de labradorite ayant réagi pendant 59 jours dans une solution d'HCl à 80°C, pH = 1,5, dans un fluide à saturation vis-à-vis de la silice amorphe. L'analyse, résultant de l'intégration du signal sur une fenêtre de 182 nm (cadre blanc, Figure IV.22 A), indique une interface réactive de moins de 40,7 nm d'épaisseur pour une épaisseur de couche moyenne de 47,7 μm. La position des lamelles de types A et B est reportée sur la figure.

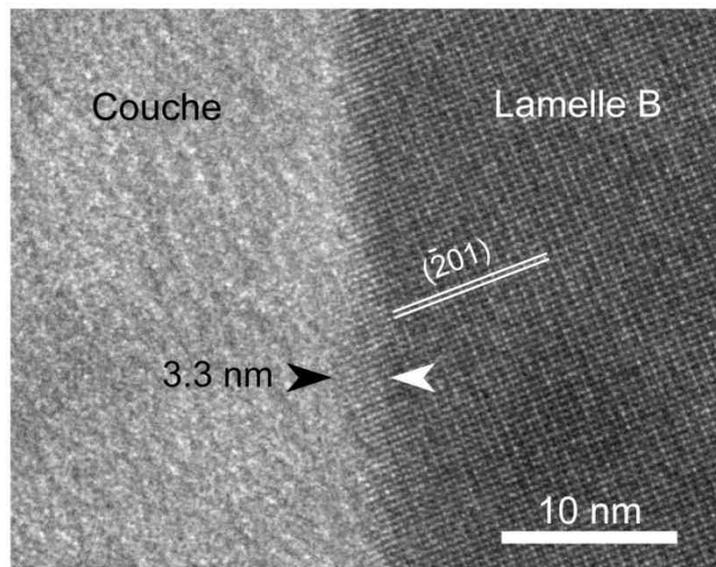
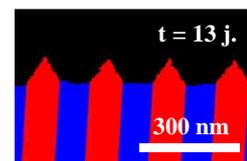


Figure IV.24 : Image HRTEM de l'interface interne couche-minéral d'un échantillon de labradorite ayant réagi pendant 59 jours dans une solution d'HCl à 80°C, pH = 1,5 dans un fluide à saturation vis-à-vis de la silice amorphe. L'analyse révèle la continuité du réseau cristallin jusqu'à l'interface avec la couche et une zone de transition de moins de 3,3 nm.

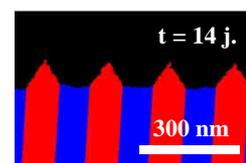


Comme montré par TEM et suggéré par RMN et Raman, les couches d'altération formées à des valeurs de $\text{pH} \leq 1,5$ sont constituées à près de 100 % de silice amorphe, même dans le cas où la réaction se déroule dans un fluide « bulk » sous-saturé vis-à-vis de la silice amorphe (cf. Chapitre III). Cette seconde observation suggère l'occurrence d'un état de saturation local vis-à-vis de la silice amorphe dans la fine pellicule de fluide au contact du minéral sain (interface interne), localement saturée (O'Neil et Taylor, 1967; Putnis *et al.*, 2005).

Pour que la réaction de dissolution puisse se poursuivre selon un mécanisme de dissolution-précipitation, il faut que la phase néoformée présente des propriétés de transport propices à un apport efficace d'espèces réactives en provenance du fluide vers l'interface interne couche-minéral et à un export des produits de la réaction de dissolution vers le fluide « bulk » (Putnis, 2002; Pollok *et al.*, 2011). Dans notre cas, un échange de matière efficace à travers la couche d'altération entre la labradorite saine et le fluide réactif « bulk » à $\text{pH} = 1,5$ peut être suggéré sur la base d'arguments indirects tels que la constance de la réaction de dissolution à $\text{pH} = 1,5$ malgré la formation de couches de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur ou l'absence de gradients compositionnels au sein de la couche après séchage.

La nature pseudomorphique de la couche d'altération contribue également à ce faisceau de preuves. Des motifs analogues aux intercroissances spinodales, ou « fantômes » de lamelle, par analogie à la nomenclature utilisée en altération supergène (Sak *et al.*, 2004; Sak *et al.*, 2010), structurent en effet les couches épaisses formées à $\text{pH} \leq 1,5$ (Figure IV.11 G). Du fait de l'absence de distorsion significative de la variation d'épaisseur (moins de 1%, comme vu plus haut), les couches formées dans ces conditions peuvent être qualifiées de « pseudomorphes » de la labradorite initiale (Putnis *et al.*, 2005). La nature pseudomorphique de la couche est par ailleurs suggérée par la préservation de l'interface externe au cours de la réaction (Figure IV.6 A), mise en évidence aux temps longs par saturation du fluide vis-à-vis de la silice amorphe (Figure IV.6 J). Les transformations pseudomorphiques analogues à la transformation de la labradorite en silice amorphe sont typiques de mécanismes de dissolution-précipitation (Putnis *et al.*, 2005).

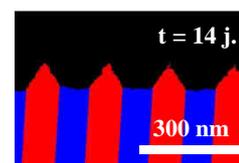
La porosité du milieu, permettant le transfert de masses entre le fluide et le minéral, a pu être mise en évidence par la différence de densité existant entre les fantômes de lamelles A et B, toutes deux composées de la même phase de silice amorphe. En effet, on peut observer entre les deux pseudomorphes une différence de contraste marquée en microscopie électronique en



transmission (Figure IV.11 F) malgré (i) l'absence de différence mesurable de composition chimique, les deux types de fantômes étant tous deux composés à près de 100 % de silice (ii) l'absence avérée de contraste de diffraction du fait de la nature amorphe du matériel (iii) de l'absence de différences d'épaisseur artéfactuelle entre les deux types d'exsolutions par l'emploi d'un faisceau d'ions quasiment orthogonal à leur direction principale au moment de l'affinement de la lame. Cette hypothèse est confortée par le maintien d'un contraste marqué entre ces deux entités en l'absence de diaphragme de contraste (Figure IV.11 G). Sous ces conditions, les lamelles marquées d'un contraste clair, issues de la dissolution des lamelles de Bøggild de type A plus réactives, correspondent à des lames de densité plus faible (Hornbogen et Skrotzki, 1993). La dissolution des lamelles de type B moins réactives conduit quant à elle à la formation de lamelles plus denses à phase équivalente, donc vraisemblablement moins poreuses (Muller *et al.*, 1998). L'origine de ce différentiel de porosité peut être expliquée dans le cadre de la théorie des processus de dissolution-précipitation interfaciale caractéristiques du pseudomorphisme (Putnis *et al.*, 2005). La différence existant au niveau de la cinétique de dissolution de chacune des deux lamelles offre en effet à la phase néoformée des temps caractéristiques de rééquilibration texturale plus longs dans le cas des lamelles de types B (lentes). On note qu'il est également possible que le différentiel de densité observé résulte de la proportion relative d'éléments insolubles, ici le silicium, qui est plus abondant dans les lamelles de type B (donnant les résidus pseudomorphiques les plus denses) que dans les lamelles de type A.

Au-delà de la porosité de la couche, on note que d'autres agents de création de porosité favorisant le transport du fluide au sein du pseudomorphe tels que les fractures (Putnis et Putnis, 2007; Jamtveit *et al.*, 2009) ou les joints de grain (Jonas *et al.*, 2013; Jonas *et al.*, 2014) ont été reportés dans la littérature comme des facteurs propice au maintien de conditions réactives favorables dans le cas d'un mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale. En ce sens, l'observation d'une progression préférentielle de la réaction de dissolution de la labradorite à proximité de fractures (cf. Figure IV.6 I-J) ou de chapelets d'inclusion (cf. Figure IV.6 E-F) constitue autant d'arguments en faveur de l'occurrence d'un mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale.

Il semble donc que la non-stœchiométrie observée à l'échelle macroscopique lors de la dissolution de la labradorite à pH = 1,5 soit le fruit de la formation d'une couche d'altération poreuse de silice amorphe résultant vraisemblablement d'un processus de dissolution-

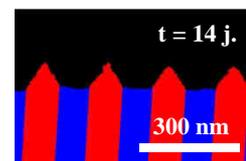


précipitation interfacial. L'émergence d'un tel processus est toutefois conditionnée par une étape de dissolution congruente du minéral précédent la précipitation de la phase secondaire que nous allons tenter de mettre en évidence en 4.1.b.

b) Mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale suggéré par la modélisation par automate cellulaire à $pH > 1,5$

En l'absence de données résolues en espace pour la composition chimique de la couche, contrairement à ce que nous avons pu exploiter ci-dessus, nous avons tenté de tirer profit des figures géométriques générées par la dissolution différentielle des lamelles de Bøggild afin de vérifier le mécanisme de dissolution de la labradorite. Pour ce faire, nous avons dû tout d'abord (1) extraire des paramètres quantitatifs des observations de ces lamelles et (2) confronter ces paramètres aux résultats de simulations issues de la modélisation par automate cellulaire.

Une étude approfondie des interfaces réactives de la labradorite labradorescente nous a permis de mettre en évidence une hétérogénéité de réactivité entre différents domaines, organisés en une alternance de plans de $76,5 \pm 15,3$ nm et $119,5 \pm 17,6$ nm d'épaisseur. Ces domaines correspondent à des exsolutions dites de « Bøggild », caractéristiques des feldspaths plagioclases intermédiaires de la gamme An_{40} - An_{60} (Smith, 1984). Ces structures, formées par décomposition spinodale à température modérée ($\leq 800^\circ\text{C}$) (Smith, 1984; McConnell, 2008), sont à l'origine des irisations de labradorescence observée sur les échantillons concernés (Laves *et al.*, 1965). Nos expériences ont mis en évidence une différence de réactivité significative entre les intercroissances spinodales (ou « lamelles ») de Bøggild de type A, plus riches en anorthite et plus réactives, comme indiqué par leur progression préférentielle relativement au front d'altération moyen (Figure IV.22 A, Figure IV.7 A, Figure IV.8 A) et les lamelles de type B, plus albitiques et plus stables. Ces conclusions sont en accord avec celles déduites d'autres échantillons labradorescents (Muller *et al.*, 1998). En conséquence de l'écart de réactivité entre ces deux domaines, la progression de l'interface interne couche-minéral sain ne s'opère pas de façon homogène selon un front de réaction rectiligne et induit une structuration des interfaces réactives interne et externe, observée pour l'ensemble des



conditions réactives à pH acide (voir e.g. Figure IV.7 A, Figure IV.8 A, Figure IV.11 E, Figure IV.6 B et C). Les propriétés de l'interface réactive engendrées par les lamelles de Bøggild constituent donc une formidable opportunité de tester plusieurs hypothèses relatives aux mécanismes contrôlant la dissolution de la labradorite. Nous avons tenté pour ce faire de reproduire les propriétés de l'interface interne couche-minéral grâce à un modèle d'automate cellulaire supposant une dissolution de la labradorite (i) stœchiométrique (ii) isotrope (iii) contrôlée par les paramètres compositionnels de chaque domaine et (iv) impliquant une passivation homogène de l'ensemble de l'interface réactive fluide-minéral (identique pour les lamelles de type A et B).

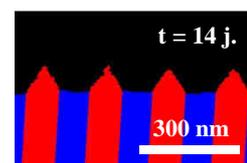
Afin de pouvoir paramétrer le modèle, nous avons préalablement dû caractériser les différences compositionnelles et structurelles existant entre les deux types d'intercroissances spinodales.

D'un point de vue compositionnel nos analyses montrent que les lamelles de type A ($An_{58 \pm 4} Or_{02}$) sont significativement plus riches en anorthite que les lamelles de type B ($An_{44 \pm 5} Or_{02}$, Figure IV.8). Ces valeurs sont cohérentes avec la composition globale $An_{52}Or_{02}$ du spécimen considéré, dans la limite des incertitudes de mesure. Elles concordent par ailleurs avec celles déterminées par (Muir et Tomisaka, 1978), prévoyant une composition de $An_{58 \pm 8} Or_{03 \pm 1}$ pour les lamelles de type A et $An_{43 \pm 6} Or_{04}$ pour celles de type B à partir d'une labradorite de composition bulk de $An_{53}Or_{03}$. Elles coïncident également avec les mesures de Hoshi *et al.*, 1996 qui ont déterminé une composition de $An_{60 \pm 2} Or_{01}$ pour les lamelles de type A et $An_{47 \pm 1} Or_{02}$ pour celles de type B à partir d'une labradorite de composition bulk de $An_{57}Or_{04}$. Comme prouvé par Gay et collaborateurs (Gay, 1956), la position des réflexions de type *e* peut servir d'indicateur de la composition moyenne des feldspaths. Ces auteurs ont en effet démontré l'existence d'une relation linéaire entre la composition des feldspaths de la gamme An_{30} - An_{70} et les coordonnées du vecteur satellite \vec{s} , défini par :

$$\vec{s} = \delta h. \vec{a}^* + \delta k. \vec{b}^* + \delta l. \vec{c}^* \quad (IV.22)$$

reliant la position théorique (h, k, l) de la réflexion de type *b* et la position de la réflexion e_1 , observée en ($h + \delta h, k + \delta k, l - \delta l$). Cette méthode ne nous a cependant permis d'approcher la composition globale qu'avec une faible précision $An_{55 \pm 7}$ du fait de la résolution limitée des franges de type *e* (Figure IV.7). Elle n'a donc pas été exploitée plus avant.

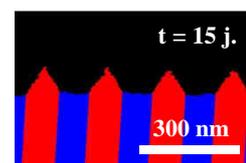
D'un point de vue structurel, la labradorite étudiée présente des caractéristiques typiques des



feldspaths plagioclases de composition intermédiaire $An_{42}-An_{58}$, avec l'occurrence simultanée de réflexion de type *a* et *e* (Smith, 1984). La labradorite est constituée d'un ensemble d'unités de type albitiques et anortitiques en relation d'antiphase (Horst *et al.*, 1981; Kitamura et Morimoto, 1984; Muller *et al.*, 1998). C'est au niveau de la sur-structure formée par l'agencement de ces unités et non au niveau du réseau au sens classique du terme que se situe la différence de structure existant entre les lamelles de type A et celles de type B. Nos résultats indiquent en effet une cohérence totale du réseau à l'interface des lamelles (Figure IV.9), en accord avec des observations précédentes (Horst *et al.*, 1981). Les lamelles de type A sont caractérisées par une plus grande concentration en aluminium qui est à nouveau sur-concentré au sein de domaines albitiques présentant un fort degré d'organisation des liaisons Al-O-Si (Kitamura et Morimoto, 1984; Muller *et al.*, 1998). Dans les exsolutions de type B, en revanche, l'aluminium est distribué de façon plus homogène parmi les liaisons Si-O-Si. Cette répartition de l'aluminium au sein du réseau silicaté est supposé être à l'origine d'une grande partie de la différence de réactivité observée au sein de la série des feldspaths plagioclases (Zhang et Lüttge, 2009; Yang *et al.*, 2013).

Nous avons intégré ces différences compositionnelles et structurales existant entre les lamelles pour paramétrer le modèle, en assignant à chaque lamelle la réactivité mesurée pour le feldspath de composition moyenne correspondant à celle des lamelles de type A et B respectivement telles que déterminées par la méta-analyse de Palandri et Kharaka, 2004.

Sur la base de ces informations compositionnelles, nous avons réussi à reproduire l'évolution de la morphologie de l'interface interne par l'intermédiaire du modèle d'automate cellulaire (Figure IV.12). L'accord entre les observations et ce modèle de premier ordre s'appuyant sur les données cinétiques de la littérature (Palandri et Kharaka, 2004) confirme tout d'abord l'écart de composition mis en évidence plus haut. Les écarts mineurs qui ont pu être constatés entre les sorties du modèle et les observations de microscopie en termes de géométrie de l'interface peuvent s'expliquer par des effets d'anisotropie ou d'écart compositionnels de second ordre influant sur la vitesse de dissolution locale des lamelles. L'accord entre les sorties du modèle et les observations MET suggère que la dissolution de la labradorite à pH = 1,5 opère selon un processus stœchiométrique contrôlé à l'interface interne par la dissolution différentielle des exsolutions constitutives de la labradorite saine. Par ailleurs, la reproduction des paramètres géométriques des interfaces observées en microscopie électronique grâce à l'automate cellulaire avec un rapport de vitesse représentatif du rapport de vitesse non-passivé



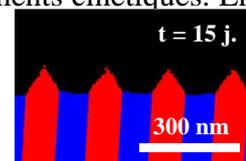
plaide en première approximation en faveur d'un ralentissement homogène de la dissolution de l'ensemble du cristal, indépendamment de la nature cristallographique des lamelles. Ceci illustre donc qu'un modèle de dissolution-précipitation génère des figures d'altération compatibles avec celles observées en MET.

c) Bilan : Mécanisme d'altération de la labradorite en milieu acide

Nous avons montré que la dissolution de la labradorite à pH = 1,5 opérait vraisemblablement selon un mécanisme de dissolution-précipitation interfacial impliquant une première étape de dissolution congruente à l'interface avec le minéral sain, suivi de la précipitation d'une couche de silice amorphe poreuse dans une fine lame de fluide localisée à l'interface réactive. Il a été montré expérimentalement (Fenter et Sturchio, 2004) et théoriquement (Kerisit et Liu, 2009) que cette lame de fluide présente des propriétés thermodynamiques et physiques, telles qu'un pH, une diffusivité, une viscosité ou une constante diélectrique, distinctes du fluide bulk. Ces propriétés particulières permettent entre autres l'émergence de la sursaturation locale du fluide nécessaire à la nucléation et précipitation de la phase néoformée (Ruiz-Agudo *et al.*, 2014) et assurent le maintien de la relation pseudomorphique mise en évidence entre le cristal primaire et la phase secondaire (Putnis *et al.*, 2005).

A pH > 1,5, les dimensions caractéristiques des couches formées et leur fragilité à l'irradiation électronique n'ont pas permis une analyse aussi exhaustive qu'à pH = 1,5. Leurs caractéristiques principales peuvent toutefois être expliquées dans le cadre d'un mécanisme de dissolution-précipitation analogue à celui mis en évidence à pH = 1,5.

L'enrichissement en aluminium des phases néoformées à pH > 1,5 peut être qualitativement expliqué sur la base de diagrammes de solubilité (Helgeson, 1968; Helgeson, 1969). Comme mentionné plus haut, la première étape de dissolution stœchiométrique produit un écart de concentration entre le fluide « bulk » (carré bleu, Figure IV.25) et la fine lame de fluide localisée à proximité immédiate de l'interface réactive (carré rouge, Figure IV.25). Tandis qu'à pH = 1,5, les conditions de saturation locales à proximité de l'interface interne favorisent la précipitation d'une couche d'altération de silice amorphe, l'augmentation du pH tend en faveur d'une inversion de la prévalence de la saturation en faveur de phases amorphes d'aluminosilicate (Tsuzuki et Suzuki, 1980), telle que reportée en Figure IV.25. L'observation d'une telle phase amorphe métastable enrichie en aluminium sans occurrence d'hydroxydes ou d'oxyhydroxyde d'aluminium cristallins en surface des minéraux altérés à pH > 1,5 suggère que le critère thermodynamique est outrepassé sur la base d'arguments cinétiques. En



effet, la cinétique de précipitation de phases stables alumineuses étant vraisemblablement très lente devant celle associée à la dissolution de la labradorite, on observe la formation d'un précurseur amorphe métastable d'aluminosilicate (e.g. gel de pré-gibbsite) malgré une solubilité généralement plus importante que celle des phases stables correspondantes (Figure IV.25 B, (Tsuzuki et Suzuki, 1980)), qui peuvent potentiellement évoluer vers la phase cristalline correspondante moyennant le maintien du système dans des conditions thermodynamiquement favorables pendant une durée de maturation minimum (McHardy et Thomson, 1971; Bottero *et al.*, 1980; Bird *et al.*, 1994; Tsuchida, 2000).

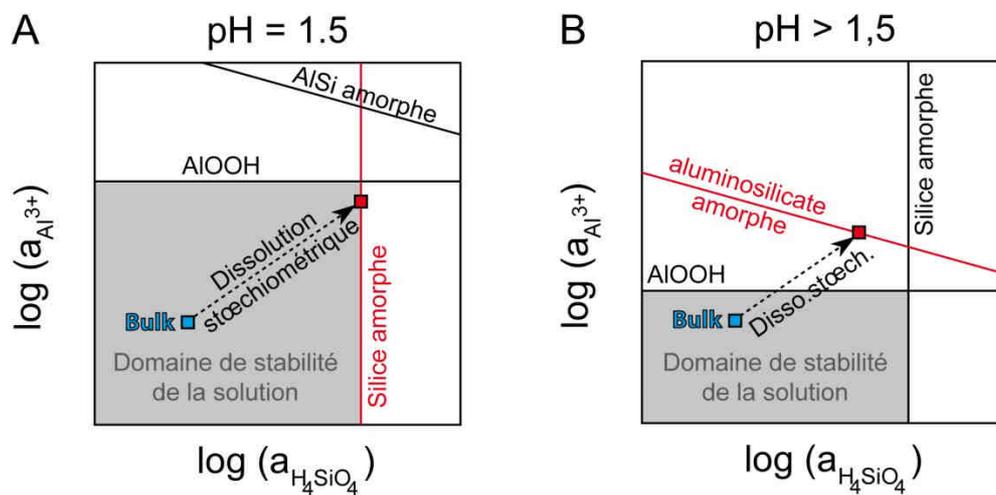
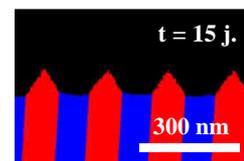


Figure IV.25 : Représentation schématisée des diagrammes de solubilité attendus pour des valeurs de pH $\leq 1,5$ (A) et $> 1,5$ (B) pour la dissolution de la labradorite en fonction des coefficients d'activité des espèces Al^{3+} et H_4SiO_4 (Tsuzuki et Suzuki, 1980). Les diagrammes sont tracés en supposant le pH, la température constants et les activités des autres espèces en solution égales à 1 (Helgeson, 1968; Helgeson, 1969; Barin et Knacke, 1973). Les polymorphes cristallins de la silice (quartz, tridymite, cristobalite, coésite), qui n'ont pas été observés dans nos expériences, n'ont pas été considérés. AIOOH représente la phase d'hydroxydes ou d'oxyhydroxyde d'aluminium (diaspore, boehmite, gibbsite, etc.) la plus stable dans les conditions considérées.

La finesse des couches observées à pH $> 1,5$ peut par ailleurs s'expliquer par la plus faible vitesse de progression de l'interface interne, liée à la dissolution du minéral primaire qui est plus lente qu'à pH = 1,5 (d'autant plus si l'on considère le ralentissement lié aux phénomènes de passivation) par rapport à la vitesse de progression de l'interface externe, qui correspond à la cinétique de dissolution de la couche au contact du fluide « bulk », sous-saturé vis-à-vis de la couche. Il a en effet été montré que la dissolution de phases amorphes riches en silice dépendait quant à elle peu du pH (Dove, 1995).

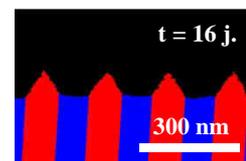


L'écart de la vitesse de dissolution de la labradorite saine par rapport à la vitesse attendue à $\text{pH} > 1,5$ ne peut pas être expliqué par l'atteinte locale (dans la lame de fluide au contact de la labradorite saine) de la saturation vis-à-vis de la labradorite saine. En effet, un tel cas de figure entraînerait l'arrêt total de la dissolution et donc du relargage en solution. La concentration dans la lame de fluide chuterait et la dissolution reprendrait, entraînant l'émergence d'un phénomène de dissolution oscillant (Ruiz-Agudo *et al.*, 2012) qui n'a pas été observé ici. L'hypothèse de l'existence d'un différentiel de diffusivité existant entre les couches de silice amorphe formées à $\text{pH} \leq 1,5$ et celles riches en aluminium formées à $\text{pH} > 1,5$ semble donc la plus probable pour expliquer les différences de réactivité observées. De tels mécanismes de fermeture de la porosité, essentielle à la poursuite de la réaction selon un mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale, et l'arrêt de la réactivité qui en découle ont pu être observés dans des cas communs de dissolution-précipitation interfaciale (Putnis *et al.*, 2005; Ruiz-Agudo *et al.*, 2014). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons donc cherché à mesurer expérimentalement les propriétés de diffusion apparentes des couches passivantes et non-passivantes.

4.2. Diffusivité

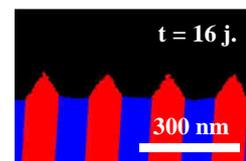
a) Détermination de la diffusivité apparente des couches

Les phénomènes de dissolution consistent en un transfert de masse et d'énergie entre un minéral et un fluide réactif en déséquilibre thermodynamique avec celui-ci. Dans un système expérimental réel, le maintien de la force thermodynamique motrice de cet échange est conditionné par la qualité de l'échange entre les deux phases en interaction. En ce sens, les propriétés de transport des couches à l'interface fluide-minéral, et notamment de leur diffusivité apparente, constituent un paramètre de contrôle de la réactivité de premier ordre. Dans le cas d'une couche présentant des propriétés de transport suffisamment élevées devant la cinétique de la réaction de dissolution, c'est-à-dire permettant un flux d'espèces réactives vers l'interface suffisamment grand devant leur consommation par la réaction de dissolution et un export efficace des produits de cette réaction, la cinétique de dissolution apparente observée à l'échelle macroscopique correspond à la cinétique théoriquement attendue pour la dissolution du minéral frais (*i.e.* sans couche) avec un fluide possédant les caractéristiques thermodynamiques mesurées dans le bulk. Dans ce cas, le phénomène de dissolution est dit



« contrôlé par la cinétique ». Si l'on considère le cas de couches possédant des propriétés de transport faibles devant celles requises par la réaction de dissolution pour pouvoir exprimer pleinement son potentiel cinétique, on observe à l'échelle macroscopique une vitesse de dissolution modérée, pouvant dans les cas extrêmes conduire à l'arrêt quasi total de la dissolution du minéral primaire si la couche de surface est par ailleurs stabilisée. On parle alors de « passivation » (voir Daval *et al.*, 2011 et Daval *et al.*, 2013 pour plus de détails). Pour ce type de systèmes « contrôlés par le transport », la contribution au relargage total d'éléments en solution de la dissolution de la phase passivante s'accroît avec la passivation (Schott *et al.*, 2012). On assiste donc à une transition progressive de la réaction de dissolution du minéral primaire vers la réaction de dissolution de la phase passivante formée (Weissbart et Rimstidt, 2000; Ruiz-Agudo *et al.*, 2012). Nous avons observé dès le chapitre III une constance dans les cinétiques de dissolution mesurées à des valeurs de $\text{pH} \leq 1,5$, malgré la formation de couches interfaciales de silice amorphe de plusieurs dizaines de μm , laissant supposer des propriétés de transport extrêmement élevées pour les couches formées sous ces conditions. Pour des valeurs de pH plus élevées, nous avons en revanche constaté une diminution progressive des cinétiques de dissolution malgré un maintien du fluide « bulk » dans des conditions thermodynamiquement favorables à la poursuite de la réaction. Ces observations concordent avec l'hypothèse d'un pouvoir passivant partiel des couches de surfaces formées dans ces conditions, d'une dimension caractéristique de quelques dizaines de nanomètres (Daval *et al.*, 2011; Sissmann *et al.*, 2013; Saldi *et al.*, 2015; Maher *et al.*, 2016).

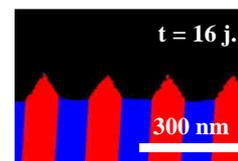
Nous avons cherché à vérifier ces hypothèses par l'étude de la percolation dans les couches d'altération d'un traceur, le bleu de méthylène, introduit dans la phase fluide en fin de réaction pendant une durée contrôlée. Le profil de concentration ainsi obtenu nous renseigne sur la diffusivité apparente des couches. On rappelle que ce traceur, bien que possédant des dimensions grandes devant la taille théorique d'une molécule d'eau (cf. paragraphe 2.4.a), nous permet d'évaluer qualitativement la diffusivité, en accentuant les différences de diffusivité apparentes entre les couches formées sous différentes conditions expérimentales. Le soufre, constituant majeur du bleu de méthylène, mais présent à l'état de traces dans la labradorite, a été utilisé comme traceur de la percolation de la molécule dans la couche. Sa distribution au sein des couches n'a pas pu être analysée directement par STEM du fait de sa faible concentration en pourcentage massique dans la couche après imprégnation et séchage. Nous avons donc eu recours à une méthode de sonde ionique, la nanoSIMS, pour évaluer *ex-situ* la distribution des différents éléments à l'interface fluide-minéral.



b) *Étalement artefactuel des profils*

Historiquement, les mesures issues de sondes ioniques (Muir *et al.*, 1989; Petit *et al.*, 1989; Muir et Nesbitt, 1991; Shotyk et Nesbitt, 1992; Shotyk et Metson, 1994; Schweda *et al.*, 1997) ou photoniques (Muir *et al.*, 1989; Hellmann *et al.*, 1990; Inskip *et al.*, 1991; Chen et Brantley, 2000; Nesbitt et Skinner, 2001) ont été utilisées pour caractériser la distribution élémentaire à proximité de l'interface réactive de minéraux tels que les feldspaths. Les coefficients de diffusion ainsi déterminés (Hellmann, 1997; Lasaga et Berner, 1998; Nesbitt et Skinner, 2001; Yang *et al.*, 2009) ont été directement employés pour déduire des coefficients de diffusion des espèces au cours de la dissolution de ces minéraux, supposant un mécanisme d'interdiffusion à l'état solide (cf. paragraphe 4.1). Cependant, malgré une résolution verticale théorique de l'ordre de quelques nm à dizaines de nm, ces techniques sont caractérisées par une large empreinte latérale de faisceau. Ainsi, leur résolution verticale effective est entachée d'une erreur liée aux variations de la topographie de l'échantillon sur la surface sondée, dont l'aire s'échelonne du μm^2 au cm^2 . Bien que cette erreur soit négligeable dans le cadre de l'analyse des matériaux issus de l'industrie de l'électronique tels que des « wafers » de silicium ou d'or auxquelles ces techniques ont été principalement dédiées (van der Heide, 2011), l'imperfection intrinsèque des surfaces naturelles, même après un polissage rigoureux et *a fortiori* après dissolution, résulte en un étalement artefactuel des profils élémentaires moyens collectés. Ce possible biais a été mis en évidence par comparaison de profils mesurés sur un même échantillon par des méthodes différentes (Hellmann *et al.*, 2003). Nous avons donc cherché à interpréter nos données à la lumière des enseignements tirés de ces études antérieures.

Les profils élémentaires reportés en Figure IV.17 présentent un étalement des rapports $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$, $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$ et $^{40}\text{Ca}/^{28}\text{Si}$ allant jusqu'à plus de 1000 cycles, soit plus de 187 nm d'après la calibration VSI présentée en Figure IV.18. L'interprétation de ces données selon les schémas classiques présentés ci-dessus sont cependant incompatibles avec les analyses de microscopies électroniques qui fixent les bornes supérieures de l'épaisseur de l'interface réactive et de l'éventuel gradient associé à 3,3 et 40,7 nm respectivement sur la base d'arguments compositionnels (Figure IV.23) et structuraux (Figure IV.24). Nous avons vu par ailleurs que la dissolution différentielle des lamelles de Bøggild dans nos échantillons produit d'importantes rugosités aux interfaces interne et externe (cf. partie précédente), qui génèrent à leur tour un étalement des profils élémentaires mesurés par nanoSIMS. Comme montré dans



l'étude de cas présentée en Annexe 3, il est possible de reproduire un étalement des profils élémentaires qui soit commensurable à celui observé par nanoSIMS sur la seule base de la rugosité locale des interfaces externes et internes telles qu'observées en FIB/MET (Figure IV.22) et FIB/MEB (Annexe 3, Figure A.2). Cette étude de cas démontre (i) l'effet de premier ordre de la rugosité des interfaces internes et externes sur les profils observés en nanoSIMS et (ii) l'impossibilité de reconstruire de façon fidèle une fonction qui rende compte de la rugosité apparente des interfaces interne et externe à l'échelle de l'échantillon sur la base d'observations locales de FIB/MEB ou FIB/TEM (champ latéral ~15 μm).

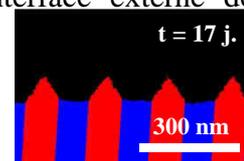
c) *Traitement des données nanoSIMS*

La rugosité apparente à l'échelle de la nanoSIMS étant inconnue *a priori*, nous avons décidé de la prendre en compte par l'implémentation dans notre traitement d'une fonction *ad hoc* intégrant l'étalement du profil lié aux rugosités d'interfaces et aux autres sources d'incertitudes verticales telles que la taille de sonde réelle de l'appareil (fonction G , équation IV.3). Cette fonction a été déterminée pour chaque échantillon sur la base du profil $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$, sous l'hypothèse d'un gradient compositionnel en Al à l'interface interne négligeable devant la rugosité de l'interface. Cette hypothèse est justifiée par les observations de microscopies électroniques (e.g. Figure IV.22 D ou Figure IV.23).

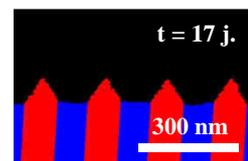
Les profils isotopiques reportés en Figure IV.17 présentent une phase transitoire qui occupe les 128 premiers cycles de mesure. Cette dernière, du fait de son origine incertaine, a été traitée selon deux approches contrastées.

La première approche habituellement adoptée consiste à supprimer les premiers cycles, en considérant qu'ils correspondent à une étape d'implantation d'ions Cs^+ , sans départ de matière cohérent (Benninghoven, 1973). Sous cette hypothèse, la progression de la sonde au cours des premiers cycles est considérée comme quasi-nulle du fait de l'absence d'une quantité critique d'atomes de césium implantés au sein de la matrice analysée. Cette première hypothèse est soutenue par l'observation de profondeurs de cratères inférieures à celles prévues par la régression conduite sur l'ensemble du jeu de données pour la plupart des analyses de moins de 600 cycles (Figure IV.18). Cependant, les 128 cycles reportés ici constituent une phase transitoire relativement élevée au vu des résultats obtenus sur d'autres échantillons dans les conditions d'analyse standard employées ici.

Une hypothèse alternative a donc été proposée, considérant que le signal enregistré au cours des 128 premiers cycles résulte d'un effet lié à la rugosité de l'interface externe de



l'échantillon. Cette hypothèse, plus probable au vu du nombre de cycles considérés, n'est cependant pas non plus satisfaisante dans la mesure où elle n'explique pas la similarité du signal observé pour des échantillons issus de conditions de réaction contrastées, pour lesquels d'importantes différences de rugosité de l'interface externe sont attendues (Figure IV.17). Dans le premier cas, les 128 premiers cycles, considérés comme résultant d'un artefact lié à la phase d'implantation ont été supprimés. Ce traitement, référencé « implantation » en Table IV.6, sous-estime probablement d'autant la taille de couche. Dans le second cas, qui considère une progression constante de la sonde tout au long de l'analyse, la partie artéfactuelle du signal a été remplacée sur les 128 premiers cycles par la moyenne de la valeur de plateau signal dans la couche. Ce traitement, référencé « rugosité » en Table IV.6, surestime probablement la taille de couche. On peut raisonnablement penser que les estimations issues de ces deux traitements constituent de bons estimateurs des bornes respectivement inférieure et supérieure des coefficients de diffusion recherchés.



Echantillon	pH	SiO ₂ [mol/l]	t [heures]	orientation (hkl)	Modèle	RMS (S) [%]	L _{SEM/TEM} [nm]	D _{SEM/TEM} [cm ² /s]	D _{VSI} [cm ² /s]
Nano 1-t1	1.5	0	6.1	(001)	Rugosité	2.7	n.d.	n.d.	≥ 1.2E-12
Nano 1-t1	1.5	0	6.1	(001)	Implantation	2.9	n.d.	n.d.	≥ 9.7E-13
Nano 2-t2	1.5	0	19.3	(001)	Rugosité	3.1	233.6	≥ 3.1E-12	≥ 1.3E-12
Nano 2-t2	1.5	0	19.3	(001)	Implantation	3.3	233.6	≥ 3.0E-12	≥ 8.6E-13
Nano 3-t1	1.5	5.2E-03	19.3	(001)	Rugosité	4.6	n.d.	n.d.	≥ 1.4E-12
Nano 3-t1	1.5	5.2E-03	19.3	(001)	Implantation	4.7	n.d.	n.d.	≥ 9.0E-13
Nano 4-t2	1.5	5.2E-03	40.0	(001)	Rugosité	7.0	274.4	≥ 4.6E-12	≥ 2.4E-12
Nano 4-t2	1.5	5.2E-03	40.0	(001)	Implantation	7.3	274.4	≥ 4.2E-12	≥ 1.7E-12
Nano 11-t1	2.5	5.2E-03	307.7	(001)	Implantation	1.1	146.4	1.3E-13	1.4E-15
Nano 12-t2	2.5	5.2E-03	496.5	(001)	Implantation	1.2	164.5	5.1E-14	2.2E-16
Nano 13-t1	2.5	5.2E-03	307.7	(010)	Implantation	7.8	n.d.	n.d.	n.d.
Nano 14-t2	2.5	5.2E-03	496.5	(010)	Implantation	4.8	100.5	3.0E-15	1.5E-16

Table IV.6 : Bilan des paramètres extraits des profils isotopiques mesurés sur des échantillons de labradorite labradorescente ayant réagi dans différentes conditions. Deux modèles ont été utilisés pour corriger les profils bruts (voir texte). La rugosité de l'interface interne couche/labradorite a été paramétrée pour chaque échantillon sur la base du rapport ²⁷Al/²⁸Si de façon à pouvoir déterminer un coefficient de diffusion apparent sur la base des valeurs ³²S/²⁸Si. Ce coefficient a pu être déterminé moyennant une conversion cycle/nm, établie à partir de la mesure de l'épaisseur de couche L_{FIB/SEM}, menant à l'estimation D_{SEM/TEM} du coefficient de diffusion apparent ou à partir de la calibration VSI présentée en Figure IV.18, menant à l'estimation D_{VSI} du coefficient de diffusion. La valeur RMS (S) quantifie l'adéquation finale modèle/données pour le rapport ³²S/²⁸Si, tel que défini en équation IV.12.

Les deux modèles ont été testés dans le cas des couches épaisses formées à pH = 1,5. Comme prévu, le modèle optimal correspondant aux données traitées selon l'hypothèse « abrasion » (Figure IV.26 A) sous-estime de 127 cycles l'épaisseur de couche estimée selon l'hypothèse « rugosité » (Figure IV.26 B). Les coefficients de diffusion estimés selon ces deux méthodes restent proches au vu des ordres de grandeur mis en jeu (Table IV.6). Pour les couches fines, seul le traitement « abrasion » a été utilisé dans la mesure où il n'a pas été possible de déterminer avec précision la composition des couches.

Deux conversions des cycles en distance ont été utilisées afin de ramener ces coefficients à une échelle SI. Nous avons d'une part utilisé la calibration réalisée grâce à la mesure de la profondeur des cratères nanoSIMS en VSI, présentée en (Figure IV.18). Cette première estimation nous a permis de déterminer les coefficients D_{VSI} exposés en Table IV.6. Pour les échantillons pour lesquels une observation de l'interface par approche FIB/TEM avait été réalisée, une estimation complémentaire du coefficient de diffusion $D_{SEM/TEM}$ a pu être établie, considérant l'équivalence de l'épaisseur de couche moyenne en nombre de cycles déterminé par la modélisation des profils nanoSIMS avec l'épaisseur de couche mesurée localement par microscopie.

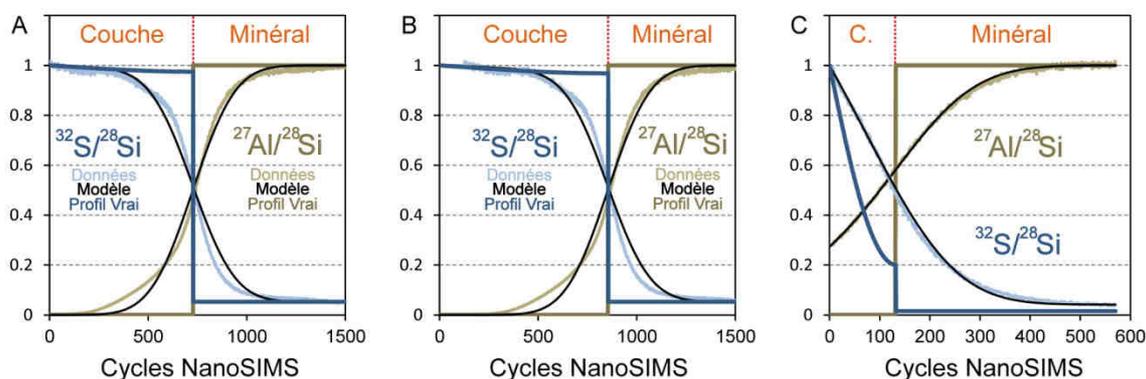
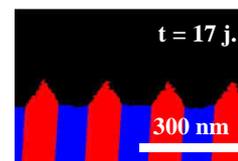


Figure IV.26 : Profils des rapports $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$, $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$ obtenus par nanoSIMS à l'interface interne couche-minéral (bleu clair et vert clair respectivement). Dans le cas d'un échantillon de labradorite altéré pendant 6,1 heures à 80°C dans une solution d'HCl saturée vis-à-vis de la silice amorphe à pH = 1,5 (A, B) et d'un échantillon ayant réagi pendant 307,7 heures à 80°C dans une solution d'HCl à pH = 3 (C). Les courbes noires représentent les données modélisées et les courbes bleu foncé et vert foncé représentent respectivement les profils « vrais » en $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$, c'est-à-dire déduites du modèle après déconvolution de la rugosité. (A) et (B) représentent respectivement les résultats obtenus selon les traitements « implantation » et « rugosité » (voir texte).

Comme indiqué en Table IV.6, les coefficients de diffusion obtenus pour les modèles « rugosité » et « implantation » dans le cas des échantillons obtenus à pH = 1,5 sont du même ordre de grandeur. Cette observation relativise l'effet de l'incertitude sur la nature de la

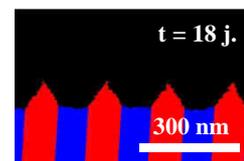


période transitoire marquant le début des profils nanoSIMS sur la valeur des coefficients de diffusion apparents au vu de la précision attendue pour ces derniers. Les résultats issus du modèle « rugosité » surestimant légèrement la valeur des coefficients de diffusion apparents obtenus, nous avons privilégié l'emploi des valeurs déterminées à partir du modèle alternatif « implantation ».

Concernant les méthodes de mise à l'échelle, les coefficients de diffusion apparents $D_{SEM/TEM}$, déterminés sur la base de mesures d'épaisseurs de couche $L_{SEM/TEM}$ mesurées par approche SEM/TEM, donnent dans le cas des échantillons ayant réagi à pH = 1,5 des résultats séparés par moins d'un facteur 10 des coefficients D_{VSI} , du fait de la faible erreur relative réalisée sur la taille de couche totale, relativement épaisse dans ces conditions. Pour les couches formées à des valeurs de pH = 2,5, la sensibilité au type de mise à l'échelle augmente, du fait de l'inadéquation des tailles de couches déterminées par microscopie et par sonde ionique. Bien que la tendance qualitative des données reste cohérente à traitement égal, l'interprétation quantitative de faibles écarts entre ces données devra faire l'objet de précautions particulières.

Comme mentionné plus haut, nos résultats indiquent que les échantillons à pH = 1,5 présentent des couches avec des propriétés de transport élevées. En effet, pour ces expériences, les meilleurs accords modèle-mesures pour les profils de $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$ (*i.e.* valeur de RMS (S) les plus basses) ont été trouvés pour des valeurs de coefficients de diffusion supérieures à celles attendues dans l'eau, indiquant la diffusion du bleu de méthylène jusqu'à l'interface interne au cours des 300 secondes de contact de l'échantillon avec la solution de traceur, et ce malgré des tailles de couches relativement importantes ($L_{SEM/TEM} \geq 200$ nm, Table IV.5)

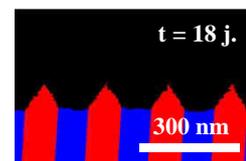
De telles valeurs n'étant pas envisageables, nous avons cherché à déterminer la borne limite inférieure des coefficients de diffusion, définie comme la valeur minimale de coefficient dégradant au plus de 10 % la valeur minimale de RMS (S) trouvée sur l'ensemble du jeu de données. Il a en effet été déterminé qu'au-delà de ce seuil, l'amélioration du RMS ne résulte plus d'une amélioration physiquement significative de l'ajustement, du fait d'un écart entre mesures et modèle inférieur au bruit du signal mesuré. Dans le cas des couches formées à pH = 2,5, les profils de $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$ ont permis de déterminer des valeurs de coefficient de diffusion globalement plus basses que celles déterminées pour les expériences à pH = 1,5.



d) Lien diffusivité-réactivité

Malgré une certaine disparité observée entre les différents traitements appliqués aux données, un écart minimum de près d'un ordre de grandeur sépare les coefficients de diffusion apparents déterminés pour les couches formées à pH = 1,5 de ceux pour les couches d'altération formées à pH = 2,5, dans l'ordre $D_{app}^{pH=1,5} > D_{app}^{pH=2,5}$. Cette différence de comportement peut être observée par comparaison des profils vrais caractéristiques obtenus à pH = 1,5 et 2,5 pour les rapports $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$ (Figure IV.26 A et C respectivement), représentatifs de la diffusion du bleu de méthylène dans la couche. Elle corrobore de façon qualitative la diminution de la réactivité observée pour la labradorite à pH $\geq 1,5$. En ce sens, **la baisse de réactivité constatée peut être attribuée, du moins en partie, à la baisse de la diffusivité des couches formées à l'interface fluide-minéral au cours de la dissolution.**

La valeur des coefficients de diffusion déterminés pour les couches formées en surface de la labradorite se situe plusieurs dizaines d'ordres de grandeur au-dessus des coefficients de diffusion typiques attendus dans le cas de phénomènes de diffusion à l'état solide dans les silicates aux températures considérées (Brady, 1995). Cette observation, en complément de l'absence de gradients significatifs constatés à l'échelle de la couche à pH 1,5 invalide définitivement l'hypothèse d'une altération de la couche selon un mécanisme de type « leached layers » pour ces conditions. À titre indicatif, on peut mentionner que les valeurs des coefficients de diffusion déterminés ici dans le cas de couches passivantes formées à pH $\leq 2,5$ sont, en fonction du traitement, de l'ordre de 100 fois inférieures à celles reportées dans le cas de couches passivantes formées à la surface d'échantillons de wollastonite, arborant des coefficients de diffusion de l'ordre de $D_{app} \sim 10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C (Schott *et al.*, 2012). On rappelle cependant que la comparaison quantitative des valeurs de coefficients de diffusion ne peut rigoureusement être réalisée qu'à méthode et traitement des données équivalents. On rappelle également que la diffusion du bleu de méthylène, du fait de ses dimensions rappelées plus haut, constitue probablement en valeur absolue une borne inférieure aux valeurs de diffusion du proton, d'autodiffusion de l'eau ou d'autres espèces monoatomiques telles que Ca^{2+} accompagnées de leur sphère de solvatation. On peut néanmoins raisonnablement situer l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion déterminés pour les couches non-passivantes formées à pH = 1,5 dans l'intervalle défini par les valeurs caractéristiques de couches non-passivantes et celles caractérisant la diffusion d'espèces aqueuses dans l'eau, situées aux alentours de $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante.



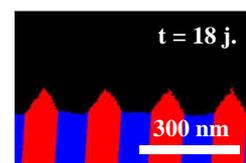
Une tendance à la baisse au cours du temps de la diffusivité des couches formées à $\text{pH} = 2,5$ peut être observée à traitement équivalent. Cette évolution temporelle des propriétés de diffusivité des couches concorde avec l'observation au chapitre III d'un écart entre le relargage des cations en solution et un comportement purement diffusif pour les expériences à $\text{pH} > 1,5$. Elle corrobore également le potentiel de « maturation » de la couche amorphe riche en aluminium en tant que précurseur de phases secondaires stables, suggéré en partie 4.1.c. A $\text{pH} = 1,5$ en revanche, aucune baisse significative de la diffusivité ne peut être constatée en fonction du temps, pas même lors de la stabilisation des couches par saturation du fluide vis-à-vis de la silice amorphe.

L'effet de l'anisotropie sur la diffusivité des couches formées a été testé à $\text{pH} = 2,5$. Les résultats semblent aller dans le sens d'une diminution de la diffusivité pour la face (010) par rapport à la face (001). En d'autres termes, la diffusivité serait moindre dans la direction orthogonale aux plans des « fantômes » de lamelles de Bøggild dans la couche, potentiellement de densités différentes, que selon ces mêmes plans. Cependant, au vu de la sensibilité des valeurs de coefficients de diffusion apparents obtenus à la mise à l'échelle appliquée (D_{VSI} contre $D_{SEM/TEM}$), il paraît plus sage de laisser la question ouverte à ce stade.

4.3. Lien texture-réactivité

a) *Considérations générales*

Dans le paragraphe précédent, nous avons démontré que le contrôle exercé par le pH sur la réactivité des feldspaths à l'échelle macroscopique au-delà du cadre prévu par les lois thermocinétiques classiques trouve son origine dans les propriétés de diffusivité apparente des couches nano- à micrométriques formées à l'interface fluide-minéral. Les mécanismes qui régissent ce processus demeurent cependant incertaines à ce stade. On notera tout d'abord que les diffusivités reportées dans le paragraphe précédent sont dites « apparentes », dans la mesure où elles ont été déterminées sur la base de profil de distribution d'un traceur au sein de la couche résultant de la diffusion de ce dernier dans le milieu poreux hétérogène constitué par la couche. La détermination de coefficient de diffusion apparent apparaît donc comme une métrique permettant de caractériser le transport moyen des espèces chimiques des couches formées sous diverses conditions et de rendre ces estimations comparables entre elles selon



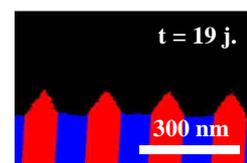
une échelle commune sans forcément y assigner un sens physique univoque. En ce sens, les phénomènes micro- ou mésoscopiques à l'origine de la baisse de diffusivité observée en partie précédente peuvent donc être multiples et trouver leur origine dans des phénomènes physiques distincts (différences de tailles de pores, de porosité, de tortuosité du réseau poreux, etc.). Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} peut s'exprimer comme :

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau^2} \sum D_r f(r) \quad (IV.23)$$

où ε est la porosité du milieu, τ sa tortuosité, D_r le coefficient de diffusion dans un pore de taille r et $f(r)$ la fraction volumique des pores de taille r (Steefel et Maher, 2009). Nous avons tenté une observation directe des caractéristiques du réseau poreux selon l'approche FIB/TEM. Cette première approche s'est cependant avérée vaine du fait de la très faible taille des pores de la couche, vraisemblablement située au maximum dans la partie basse du domaine de la mésoporosité (~ 25 - 2 nm), par rapport à l'épaisseur de la lame FIB (~100 nm). Nous avons donc cherché à approcher la porosité moyenne de la couche par l'intermédiaire de sa densité. Pour ce faire nous avons eu recours à la réflectivité des rayons X afin de collecter le profil de densité électronique de couches aussi fines que quelques ångströms. Cette technique, appliquée avec succès aux matériaux silicatés (Rebiscoul *et al.*, 2003; Morris et Wogelius, 2008), a notamment permis de mettre en évidence une densification progressive des couches de surface dans le cas de l'altération des verres silicatés (Rebiscoul *et al.*, 2004).

b) Mesures ex situ

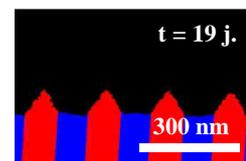
Les expériences conduites à 80°C et pH = 3 dans un fluide à saturation vis-à-vis de la silice amorphe suggèrent un accroissement en fonction du temps de la densité de la couche de surface formée dans ces conditions sur des échantillons de labradorite labradorescente (Figure IV.13). Ce résultat corrobore l'hypothèse d'un contrôle croissant de la réactivité par la phase amorphe à l'interface réactive, en lien avec l'évolution des propriétés texturales de cette dernière. En effet, une telle densification, si elle se confirme, traduit probablement une baisse de la porosité de la couche (définie comme le rapport du volume poreux sur le volume total) à l'origine de la baisse de diffusivité caractérisée de la couche (cf. section 4.2). En ce sens, **la densification des couches apparaît comme un mécanisme probable de la diminution de leur diffusivité, leur conférant en retour leurs propriétés passivantes à pH = 3 (cf. chapitre précédent).**



Cependant, ces expériences, réalisées *ex-situ*, imposent néanmoins un séchage de la couche pour chaque point de mesure entre deux étapes de réaction. Or, nous avons vu que le séchage de la couche pouvait mener à une perturbation de premier ordre de sa texture, par la fissuration de la couche notamment (voir e.g. Figure IV.6 A ou Figure IV.11 D), très probablement héritée des contraintes capillaires à l'œuvre lors de sa dessiccation (Routh, 2013). Une autre conséquence de cette approche, en partie liée à la première, consiste en la forte augmentation des rugosités aux interfaces interne et externe, qui ont limité le nombre d'analyses et la durée de réaction envisageable. Au final, du fait (i) de l'effet indéterminé à ce stade du séchage sur les propriétés texturales et structurales de la couche, (ii) de la rugosité engendrée par la combinaison des étapes de séchage avec la surstructure de la labradorite et (iii) de la robustesse limitée du traitement appliqué sous ces conditions, nous avons mis en place une série d'expériences sur grands instruments dans le but de suivre *in-situ* l'évolution des propriétés des couches d'altération.

c) Mesures *in situ*

Les expériences utilisées pour les mesures *in situ* ont été réalisées sur des temps courts (< 55h, temps moyen 9,7 h) et sur des échantillons de labradorite non-labradorescents afin de limiter l'effet de la rugosité sur le signal. Dans cette série d'expériences, aucune augmentation significative de la densité des couches formées n'a pu être observée, quel que soit le pH auquel les expériences ont été menées. Les résultats semblent plutôt indiquer une augmentation de la taille de couche à densité constante. Les quelques écarts de vitesse de croissance de la couche constatés par rapport à une vitesse de croissance constante (évolution linéaire de l'épaisseur de la couche dans le temps) ne permettent pas par ailleurs d'affirmer une baisse significative de la réactivité sur les échelles de temps explorées (Figure VI.27 C). Le contraste de comportement mis en évidence entre ces expériences et celles réalisées sur des durées plus longues pourrait s'expliquer par l'existence d'un temps de maturation minimal nécessaire à la couche pour se densifier. De tels phénomènes ont en effet été reportés dans la littérature pour d'autres phases tels que des sols de silice (Melero-Garcia *et al.*, 2009) ou des gels de pré-gibbsite (McHardy et Thomson, 1971; Bottero *et al.*, 1980; Bird *et al.*, 1994; Tsuchida, 2000) notamment. Cette hypothèse est par ailleurs étayée par les résultats sur l'évolution temporelle de la diffusivité des couches formées à $\text{pH} > 1,5$, qui semblent indiquer une baisse progressive des coefficients de diffusion apparents, cohérente avec une densification graduelle des couches sous ces conditions.



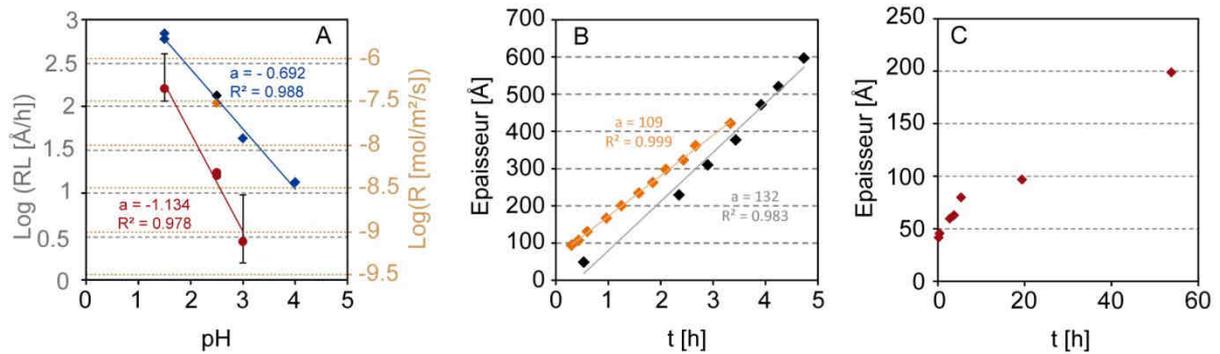
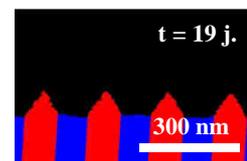


Figure VI.27 : Cinétiques de formation des couches mesurées en réflectivité des rayons X *in-situ* à 80°C dans des solutions d'HCl à différents pH saturées (ronds) ou non (diamants) vis-à-vis de la silice amorphe (A). L'ensemble de ces données ont été acquises sur le plan de clivage (001) de la labradorite à l'exception des diamants oranges qui correspondent à une face (010) de ce minéral. Les diamants noirs et oranges correspondent aux cinétiques présentées en (B). Exemple d'écart à la linéarité de l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction du temps dans le cas d'un échantillon ayant réagi à 80°C à pH = 3 dans une solution d'HCl à saturation vis-à-vis de la silice amorphe.

De façon surprenante, la réactivité de la labradorite semble cependant bien affectée par la stabilisation de la couche. La vitesse de croissance de cette dernière semble en effet limitée si l'on sature le fluide vis-à-vis de la silice amorphe (Figure VI.27 A), malgré un écart à l'équilibre vis-à-vis de la labradorite équivalent aux expériences en fluide non-saturé ($\Delta_r G < -37.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cet écart semble par ailleurs se creuser à mesure que l'on tend vers des valeurs de pH proches de la neutralité. Un tel comportement est caractéristique d'une prise de contrôle progressive de la réactivité par la couche de surface (Daux *et al.*, 1997; Weissbart et Rimstidt, 2000; Grambow et Muller, 2001; Daval *et al.*, 2011; Ruiz-Agudo *et al.*, 2012; Daval *et al.*, 2013; Johnson *et al.*, 2014). Il est donc possible que la réactivité soit affectée aux temps courts par un phénomène plus complexe qu'un simple changement de densité, impliquant les premiers stades de formation de la phase constitutive de la couche de surface.

A l'issue de certaines de ces expériences, un point de mesure a été réalisé sur l'échantillon sec en condition *ex-situ*. Ces mesures ont permis de confirmer le faible impact du séchage sur les propriétés de densité et d'épaisseur des couches formées à pH = 1,5 (Figure IV.15 A) et 2,5 (Figure IV.14). La faible baisse de densité ainsi que la légère hausse de la rugosité observées semblent résulter de la déshydratation de la couche, comme indiqué plus haut. Dans le cas des expériences réalisées à pH = 3, en revanche, on observe une baisse significative de la densité de la couche (Figure IV.15 B), néanmoins cohérente avec la valeur obtenue pour le point de mesure intermédiaire réalisé dans l'expérience *ex-situ* (Figure IV.13 B). Ces dernières



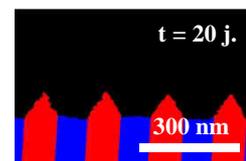
observations semblent indiquer un lien densité-porosité complexe qui n'a pas pu être élucidé sur la base de nos données.

Nos résultats indiquent par ailleurs une très faible anisotropie de comportement entre les différentes faces étudiées ((001) et (010)), qui correspondent par ailleurs à des orientations cristallines présentant un comportement passivant à l'échelle macroscopique et une densification des couches de surface reportée dans le cas de la face (001) en réflectométrie *ex-situ*. Nos observations à ce stade de maturation des couches d'altération ne nous permettent donc pas d'avancer un argument basé sur l'anisotropie des couches formées d'une face à l'autre pour expliquer les différences de cinétiques macroscopiques de second ordre observées entre les différentes faces.

d) Processus de maturation des couches à $pH > 1,5$

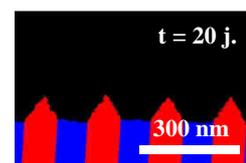
Les observations MET apportent un éclairage complémentaire aux résultats de réflectivité sur l'origine de la différence de densité. Nous avons en effet montré au paragraphe 4.1 que l'altération de la labradorite à $pH = 1,5$ laissait dans la couche d'altération des « pseudomorphes » de lamelles de Bøggild caractérisées par des densités différentes. La tendance à la hausse de la densité avec la baisse de la réactivité est cohérente avec (i) des couches plus passivantes à mesure que l'on tend vers la neutralité et (ii) l'idée d'un temps de maturation minimum requis pour obtenir des propriétés de passivation significatives. Ce temps de maturation est soutenu (i) par l'écart entre le relargage des cations en solution et un comportement purement diffusif pour les expériences à $pH > 1,5$, (ii) la nature cristallographique des phases amorphes métastables riches en aluminium des couches passivantes formées à $pH > 1,5$ qui en font des phases précurseur enclines à une maturation progressive vers les aluminosilicates cristallins correspondant (McHardy et Thomson, 1971; Bottero *et al.*, 1980; Bird *et al.*, 1994; Tsuchida, 2000), (iii) la tendance à la baisse au cours du temps de la diffusivité de ces couches mise en évidence par l'interprétation des données de nanoSIMS (paragraphe 4.2.d) et (iv) l'absence de densification des couches sur les temps de réaction courts mesurés en réflectométrie X *in situ* tandis que les temps longs de réaction favorisent l'émergence d'un phénomène de densification, mesuré par réflectométrie X *ex situ*.

Cette hypothèse n'est cependant pas unique au vu de la différence de composition observée entre les couches formées à $pH \leq 1,5$, composées exclusivement de silice amorphe, et celles



formées à des valeurs de pH supérieures, plus riches en Al. Il est en effet probable que dans ce second cas, la saturation locale du fluide dans les pores soit plus importante du fait de la nature alumineuse de la matrice poreuse (Kerisit et Liu, 2009). Le modèle numérique utilisé pour reproduire l'altération différentielle de la labradorite a permis de mettre en évidence que l'architecture géométrique de l'interface interne était liée à la combinaison de la distribution spatiale des lamelles avec leur réactivité intrinsèque. Comme montré en partie 0, le modèle prévoit une passivation homogène de l'ensemble de l'interface interne indépendamment de la lamelle considérée. Ce résultat démontre que les différences de réactivité entre les deux types de lamelles ne sont pas dues à un différentiel de densité entre les deux types de silice amorphe formées, possédant vraisemblablement toutes deux des propriétés de diffusivité suffisantes au maintien d'un régime de dissolution contrôlé par l'interface réactive. Ce modèle permet également de montrer la compatibilité de la géométrie du front observé avec l'existence de vitesses de dissolution indépendantes entre les deux types de lamelles, qui mènent à des silices de densités différentes. Cette relation entre vitesse de passage du front de réaction et densité de la silice formée soutient l'hypothèse d'un contrôle partiel de la densité de la silice formée par le temps de maturation disponible, conditionnant la qualité de la recondensation des unités de base de la phase néoformée (Putnis *et al.*, 2005).

Au vu de l'importance des changements structuraux associés au passage du front de dissolution de la labradorite et à la possible « maturation » des couches passivantes sur les cinétiques de dissolutions macroscopiques, nous avons cherché à caractériser les couches d'altération à l'échelle moléculaire. Ces analyses sont présentées en partie 0.

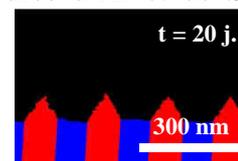


4.4. Structure

Les changements structuraux accompagnant la formation des couches à différentes conditions de pH ont été étudiés par spectroscopie Raman *in situ* et par RMN. Ces analyses ont permis de mettre en évidence quelques éléments clés des changements structuraux accompagnant le développement des couches.

a) Analyses par spectroscopie Raman *in situ*

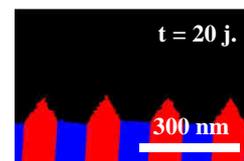
Les analyses des couches par spectroscopie Raman suggèrent une désorganisation globale de la structure de la labradorite au cours de sa dissolution qui se traduit par l'effondrement des pics correspondant à des déplacements Raman $< 550 \text{ cm}^{-1}$, relatifs à l'organisation des tétraèdres au sein de la structure. Ces observations sont cohérentes avec celles réalisées par (Gout *et al.*, 1997) dans le cadre d'expériences de dissolution de l'albite, tandis que des changements similaires (coalescence des pics correspondant à la « respiration » des anneaux de tétraèdres vers 500 cm^{-1} et effondrement des massifs correspondant aux groupes II et III) ont été observés lors de la désagrégation de la structure de l'albite à l'approche de son point de fusion (Taylor et Brown Jr, 1979; McKeown, 2005). Les changements constatés dans le massif du groupe V, qui regroupe les modes de « respiration » des tétraèdres (vibration Si-O et Al-O dans l'axe) suggèrent quant à eux de fortes variations dans le rapport Si/Al (Freeman *et al.*, 2008). On observe notamment une baisse significative des contributions vers des déplacements Raman de $\nu_2 = 1027 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 1081 \text{ cm}^{-1}$ accompagné d'une exaltation du signal vers $\nu_1 = 982 \text{ cm}^{-1}$. Ces changements sont caractéristiques du passage du front de dissolution puisqu'ils permettent aisément de distinguer la couche de la labradorite saine (Figure IV.20). L'interprétation de ces contributions et des changements associés est cependant ambiguë. En effet, bien que dans le cas des verres le signal Raman du massif entre 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} ait pu être interprété en termes d'environnement Q^n de l'atome de silicium (n étant le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome de silicium considéré) (Li *et al.*, 2001; Gin *et al.*, 2011; Geisler *et al.*, 2015), les données spectroscopiques disponibles pour la labradorite ne permettent pas une interprétation simple des contributions des différents types de vibrateurs au groupe V. Les modes de vibration du massif correspondent ici à la superposition de différents modes de déformation impliquant des tétraèdres d'Al et de Si



(élongations Al-O et Si-O, torsion O-Al-O, respiration des tétraèdres, etc.) dans le cas de ν_1 , et ν_2 , ou uniquement de Si (élongation Si-O) dans le cas de ν_3 . Cette superposition ne permet pas d'associer clairement les différentes contributions observées à un type d'environnement Q^n donné dans les feldspaths plagioclases (McKeown, 2005). Si l'on considère le produit de la réaction (silice amorphe), l'augmentation de la bande ν_1 peut être assignée à l'augmentation de la contribution des modes correspondant à l'élongation asymétrique des liaisons Si-OH, caractéristiques d'un environnement de type Q^2 (Aguiar *et al.*, 2009; Chemtob *et al.*, 2012). On peut donc supposer que le passage de labradorite à silice amorphe au passage du front de réaction mobilise la rupture de des liaisons Si-O et Al-O des tétraèdres, et recondense le silicium insoluble sous forme de silice amorphe poreuse, principalement dans un environnement de type Q^2 . La cartographie montrée en Figure IV.20 présente les variations chimiques caractéristiques du passage de la labradorite saine à la couche par l'intermédiaire du rapport des aires des pics ν_1/ν_2 ou ν_1/ν_3 . Les hétérogénéités au sein de la couche sur la base de ces proxys proviennent probablement d'une hétérogénéité de polymérisation, bien que les faibles contraintes disponibles quant à la rugosité *in-situ* des interfaces sur cet échantillon ne nous permettent pas de confirmer cette interprétation. Aucune conclusion ne peut par ailleurs être dressée quant à la rupture préférentielle des liaisons Al-O ou Si-O. Enfin, le changement de composition chimique opéré au cours de la réaction de dissolution entre la référence non-altérée et la silice amorphe formée nous appelle à une grande prudence quant à l'interprétation des données de spectroscopie Raman. On notera notamment qu'un changement de seconds voisins des atomes de silicium peut exalter ou faire s'effondrer certaines bandes sans que le sens de cet effet ne puisse être déterminé a priori (Domine et Piriou, 1986; Neuville *et al.*, 2006).

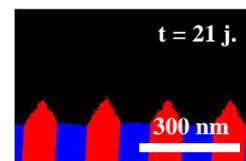
b) Apports des données RMN

Les données RMN permettent d'apporter un éclairage complémentaire aux analyses Raman. En effet, l'augmentation des contributions à des valeurs de déblindage centrées autour de -105 ppm et -110 ppm de poudres altérées à pH = 1,5 met en évidence l'élimination de l'aluminium de la structure et la recondensation de la silice sous forme Q^3 et Q^4 (Trofymuk *et al.*, 2005). A pH = 3 en revanche, la dissolution semble former une couche enrichie en aluminium et comportant une plus grande proportion de sites de type Q^2 . Cette tendance semble indiquer à pH = 1,5 la formation d'une couche de silice amorphe dans une forme structurale dense (Q^3 à Q^4) mais texturalement permissive, comme montré par les mesures de



diffusivité apparentes conduites par nanoSIMS. À pH = 3, ces mesures suggèrent à l'inverse la formation d'une couche de surface moins polymérisée (Q^2) mais plus dense. Ces résultats remettent en cause le lien entre structure et réactivité des couches d'altération établi précédemment dans la littérature (Schott *et al.*, 2012). Il a en effet été montré que l'altération de la wollastonite, initialement polymérisée sous la forme préférentielle Q^2 , caractéristique des pyroxenoïdes, produisait à pH = 4 des couches d'altération de type Q^3 à Q^4 . Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés ici pour l'altération de la labradorite à pH = 1,5. Ils ont cependant été interprétés comme menant à une baisse de la réactivité globale de l'ensemble (wollastonite + couche) sans mesure indépendante de la réactivité de la couche. Nos résultats basés sur les mesures de VSI (Chapitre III, Figure III.6) semblent indiquer au contraire dans le cas de l'altération de la labradorite une baisse de la réactivité des couches formées à pH = 3 (Q^2) et une réactivité constante de celles formées à pH = 1,5 (Q^3 et Q^4), suggérant une relation non-triviale entre le degré de polymérisation de la couche et sa réactivité, dépendant de la quantité d'aluminium incorporé et des conditions de réaction.

D'un point de vue textural, nos observations contrastent également avec la bonne diffusivité apparente de la structure Q^2 de la couche d'altération formée après élimination du calcium de la structure de la wollastonite (Schott *et al.*, 2012). Dans le cas de la labradorite, en effet, les mesures indépendantes des propriétés de transport des couches formées réalisées par nanoSIMS indiquent une diffusivité apparente amoindrie pour les couches formées à pH = 2,5 (tendant vraisemblablement vers une structure Q^2) relativement à celle estimée pour les couches formées à pH = 1,5 (Q^3 et Q^4). Cette analyse rappelle que le taux de polymérisation de la silice au niveau moléculaire ne présuppose en rien de son architecture texturale aux échelles nano- et mésoscopiques (Sanchez *et al.*, 2014).

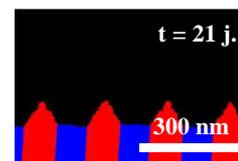


5. Conclusions

Ce chapitre explore les causes possibles des écarts constatés entre les cinétiques de dissolution mesurées pour la labradorite et les lois cinétiques classiquement utilisées pour rendre compte de sa réactivité. Nous avons mis en évidence le fait que la dissolution de la labradorite à pH acide opérait selon un mécanisme de dissolution-précipitation interfaciale, impliquant une première étape de dissolution congruente à l'interface avec le minéral sain, suivie de la précipitation d'une couche de silice amorphe poreuse dans une fine lame de fluide localisée à l'interface réactive. Ce mécanisme étant tributaire du transport des espèces réactives et des produits de la dissolution au sein du pseudomorphe formé entre le minéral primaire et le fluide réactif, la diminution de la réactivité observée lors de la dissolution de la labradorite à $\text{pH} > 1,5$ est cohérente avec une baisse des propriétés de transport de la couche d'altération (pseudomorphe).

Nos analyses mettent en évidence un effet de seuil du pH sur la plupart des paramètres caractéristiques des couches de surface. En effet, tandis que les couches formées à des valeurs de pH inférieures à 1,5 présentent une composition chimique proche de celle de la silice amorphe pure, celles formées à des valeurs de pH supérieures sont relativement enrichies en aluminium. Nous avons montré que cette dichotomie compositionnelle s'accompagnait d'une différence significative au niveau de leurs propriétés texturales. Les couches formées à des valeurs de pH = 1,5 présentent en effet une diffusivité apparente supérieure de plus d'un ordre de grandeur en moyenne à celles formées à pH = 2,5. Cette baisse de la valeur des paramètres associés aux propriétés de transport des couches d'altération de la labradorite constitue un mécanisme privilégié de la diminution de réactivité mesurée pour ce minéral à $\text{pH} > 1,5$.

Nous avons cherché à déterminer l'origine texturale de cette baisse de diffusivité pour des valeurs de pH croissantes. Aux temps longs, nos caractérisations par réflectométrie de rayons X suggèrent une densification des couches de surface à $\text{pH} > 1,5$ qui plaide en faveur d'un comblement ou d'un effondrement de la porosité. En revanche, l'absence de densification constatée dans les mêmes conditions de pH sur des temps de réaction plus courts, mise en relation avec la tendance à la baisse de la diffusivité apparente au cours du temps déterminée par nanoSIMS, et l'écart entre le relargage des cations en solution et un comportement purement diffusif pour les expériences à $\text{pH} > 1,5$, démontrent un effet du facteur temporel qui n'avait pas pu être mis en évidence à l'échelle macroscopique du fait de l'intrication des

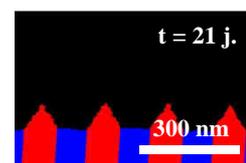


différents paramètres. Les couches d'altération amorphes riches en aluminium formées à $\text{pH} > 1,5$ à la surface des échantillons de labradorite semblent ainsi requérir un temps de « maturation » minimum avant d'exprimer leur caractère passivant. Ce processus peut être mis en relation avec la nature cristallographique de ces couches constituées de phases amorphes métastables riches en aluminium, qui en font des phases précurseur enclines à une maturation progressive vers les aluminosilicates cristallins correspondant.

Enfin, nous avons cherché à déterminer si l'évolution de densité et de la réactivité des couches pouvait être reliée à celle de leur structure à l'échelle moléculaire, en particulier la connectivité des tétraèdres d'aluminium-silicium. L'analyse conduite par spectroscopie Raman *in situ* et RMN a souligné la complexité du lien existant entre structure, texture et réactivité de la phase amorphe, nous invitant à une grande prudence dans l'établissement d'un lien de cause à effet entre ces différents paramètres.

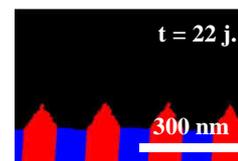
Au final, le pH et la durée de la réaction de dissolution semblent constituer des facteurs de premier ordre dans la détermination du processus contrôlant la cinétique de la réaction observé à l'échelle microscopique. Nous avons dans l'exemple de la labradorite mis en évidence un basculement d'un processus limité par l'hydrolyse du minéral sain à $\text{pH} \leq 1,5$ à un contrôle de la réactivité par les propriétés de diffusivité apparentes de la couche interfaciale pour des valeurs de pH plus élevées. Le pH pourrait donc constituer une variable permettant de réconcilier les différences de comportement observées dans le contrôle de l'altération de matériaux similaires (Gin *et al.*, 2015; Hellmann *et al.*, 2015). Cette étude souligne en ce sens l'importance de comparer les mécanismes et cinétiques à conditions réactives comparables.

Toutes ces observations pointent donc en direction d'un contrôle de la réactivité minérale par les phénomènes de passivation intrinsèques, exacerbés par des valeurs de pH acides tendant vers la neutralité et des cinétiques de dissolution lentes, au moins concernant les feldspaths. Ces paramètres constituent donc des pistes privilégiées des causes de la différence observée entre les cinétiques de dissolution de laboratoire et celles mesurées sur le terrain.

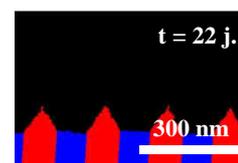


6. Bibliographie

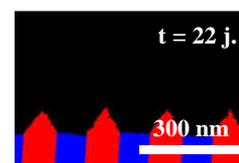
- Abramoff, M.D.M., P.J.; Ram, S.J., 2004. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International*, 7: 36-42.
- Aguiar, H., Serra, J., Gonzalez, P., Leon, B., 2009. Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(8): 475-480.
- Barin, I., Knacke, 1973. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 861 pp.
- Bearat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Gormley, D., Nunez, R., Carpenter, R.W., Squires, K., Wolf, G.H., 2006. Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation. *Environmental Science & Technology*, 40(15): 4802-4808.
- Benninghoven, A., 1973. Surface investigation of solids by the statical method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS). *Surface Science*, 35: 427-457.
- Bird, M.I., Longstaffe, F.J., Fyfe, W.S., Tazaki, K., Chivas, A.R., 1994. Oxygen-isotope fractionation in gibbsite synthesis experiments versus natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5267-5277.
- Born, M., Huang, K., 1954. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford, UK.
- Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F., Poirier, J.E., 1980. Studies of hydrolyzed aluminium-chloride solutions. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 84(22): 2933-2939.
- Brady, J.B., 1995. Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids. In: Ahrens, T.J. (Ed.), *Mineral Physics & Crystallography*. AGU, pp. 269-290.
- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7(12): 978-983.
- Chemtob, S.M., Rossman, G.R., Stebbins, J.F., 2012. Natural hydrous amorphous silica: Quantitation of network speciation and hydroxyl content by Si-29 MAS NMR and vibrational spectroscopy. *American Mineralogist*, 97(1): 203-211.
- Chen, Y., Brantley, S.L., 2000. Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2<pH<5. *Chemical Geology*, 165: 267-281.
- Clog, M., Aubaud, C., Cartigny, P., Dosso, L., 2013. The hydrogen isotopic composition and water content of southern Pacific MORB: A reassessment of the D/H ratio of the depleted mantle reservoir. *Earth and Planetary Science Letters*, 381: 156-165.



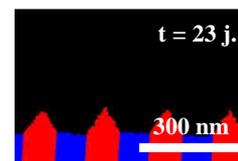
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., Stille, P., 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*, 142(1-2): 109-126.
- Daval, B., Bernard, S., Rémusat, L., Wild, B., Guyot, F., Micha, J.S., Rieutord, F., Magnin, V., Fernandez-Martinez, A., Soumis, 2017. Dynamics of altered surface layer formation on dissolving silicates. *Geochimica et Cosmochimica acta*.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffe, B., Guyot, F., 2009. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology*, 265(1-2): 63-78.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO(2). *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- Dillmann, P., Gin, S., Neff, D., Gentaz, L., Rebiscoul, D., 2016. Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 172: 287-305.
- Domine, F., Piriou, B., 1986. Raman spectroscopic study of the SiO₂-Al₂O₃-K₂O vitreous system: distribution of silicon and second neighbors. *American Mineralogist*, 71: 38-50.
- Dove, P.M., 1995. Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments. *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, 31: 235-290.
- Fenter, P., Sturchio, N.C., 2004. Mineral-water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scattering. *Progress in Surface Science*, 77(5-8): 171-258.
- Freeman, J.J., Wang, A., Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Haskin, L.A., 2008. Characterization of natural feldspar by Raman spectroscopy for future planetary exploration. *Canadian Mineralogist*, 46: 1477-1500.
- Gay, P., 1956. The structures of plagioclase feldspars: VI. Natural intermediate feldspars. *Mineralogical Magazine*, 31: 21-40.
- Geisler, T., Nagel, T., Kilburn, M.R., Janssen, A., Icenhower, J.P., Fonseca, R.O.C., Grange, M., Nemchin, A.A., 2015. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 158: 112-129.



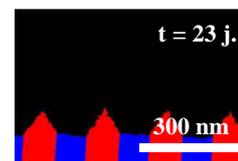
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 6: 6360.
- Gin, S.p., Guittonneau, C., Godon, N., Neff, D., Rebiscoul, D., Cabié, M., Mostefaoui, S., 2011. Nuclear Glass Durability: New Insight into Alteration Layer Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(38): 18696-18706.
- Gout, R., Oelkers, E.H., Schott, J., Zwick, A., 1997. The surface chemistry and structure of acid-leached albite: New insights on the dissolution mechanism of the alkali feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14): 3013-3018.
- Grambow, B., Muller, R., 2001. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*, 298(1-2): 112-124.
- Helgeson, H.C., 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 32(8): 853-877.
- Helgeson, H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 267(7): 729-804.
- Hellmann, R., 1997. The albite-water system .4. Diffusion modeling of leached and hydrogen-enriched layers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8): 1595-1611.
- Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabié, M., Seyeux, A., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nat Mater*, 14(3): 307-311.
- Hellmann, R., Eggleston, C.M., Hochella, M.F.J., Crerar, D.A., 1990. The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1267-1281.
- Hellmann, R., Penisson, J.M., Hervig, R.L., Thomassin, J.H., Abrioux, M.F., 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 192-197.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., Hervig, R.L., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294–295(0): 203-216.
- Hornbogen, E., Skrotzki, B., 1993. Durchstrahlung von amorphen Stoffen und perfekten Kristallen, Werkstoff-Mikroskopie: Direkte Durchstrahlung mit Elektronen zur Analyse der Mikrostruktur. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 65-89.



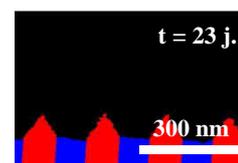
- Horst, W., Tagai, T., Korekawa, M., Jagodzinski, H., 1981. Modulated structure of a plagioclase An₅₂ - Theory and structure determination. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 157(3-4): 233-250.
- Hoshi, T., Tagai, T., Suzuki, M., 1996. Investigations on Boggild intergrowth of intermediate plagioclase by high resolution transmission electron microscopy. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 211(12): 879-883.
- Inskip, W.P., Nater, E.A., Bloom, P.R., Vandervoort, D.S., Erich, M.S., 1991. Characterization of laboratory weathered labradorite surfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55(3): 787-800.
- Jamtveit, B., Putnis, C., Malthe-Sorensen, A., 2009. Reaction induced fracturing during replacement processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(1): 127-133.
- Johnson, N.C., Thomas, B., Maher, K., Rosenbauer, R.J., Bird, D., Brown Jr, G.E., 2014. Olivine dissolution and carbonation under conditions relevant for in situ carbon storage. *Chemical Geology*, 373(0): 93-105.
- Jonas, L., John, T., King, H.E., Geisler, T., Putnis, A., 2014. The role of grain boundaries and transient porosity in rocks as fluid pathways for reaction front propagation. *Earth and Planetary Science Letters*, 386: 64-74.
- Jonas, L., John, T., Putnis, A., 2013. Influence of temperature and Cl on the hydrothermal replacement of calcite by apatite and the development of porous microstructures. *American Mineralogist*, 98(8-9): 1516-1525.
- Kerisit, S., Liu, C., 2009. Molecular Simulations of Water and Ion Diffusion in Nanosized Mineral Fractures. *Environmental Science & Technology*, 43(3): 777-782.
- Kitamura, M., Morimoto, N., 1984. The Modulated Structure of the Intermediate Plagioclases and Its Change with Composition. In: Brown, W.L. (Ed.), *Feldspars and Feldspathoids: Structures, Properties and Occurrences*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 95-119.
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., 1998. Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles. *Chemical Geology*, 145(3-4): 161-175.
- Laves, F., Nissen, H.-U., Bollmann, W., 1965. On schiller and submicroscopical lamellae of labradorite, (Na, Ca) (Si, Al)₃O₈. *Naturwissenschaften*, 52(14): 427-428.
- Li, H., Su, Y.L., Li, L.Y., Strachan, D.M., 2001. Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 292(1-3): 167-176.
- Maher, K., Johnson, N.C., Jackson, A., Lammers, L.N., Torchinsky, A.B., Weaver, K.L., Bird, D.K., Brown Jr, G.E., 2016. A spatially resolved surface kinetic model for forsterite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 313-334.



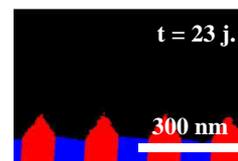
- McConnell, J.D.C., 2008. The origin and characteristics of incommensurate structures in the plagioclase feldspars. *Canadian Mineralogist*, 46: 1389-1400.
- McHardy, W.J., Thomson, A.P., 1971. Conditions for the formation of bayerite and gibbsite. *Mineralogical magazine*, 38: 358-368.
- McKeown, D.A., 2005. Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25 degrees C through the melting temperature. *American Mineralogist*, 90(10): 1506-1517.
- Meier, R.J., 2005. On art and science in curve-fitting vibrational spectra. *Vibrational Spectroscopy*, 39(2): 266-269.
- Melero-Garcia, E., Santisteban-Bailon, R., Garcia-Ruiz, J.M., 2009. Role of Bulk pH during Witherite Biomorph Growth in Silica Gels. *Crystal Growth & Design*, 9(11): 4730-4734.
- Morris, P.M., Wogelius, R.A., 2008. Phthalic acid complexation and the dissolution of forsteritic glass studied via in situ FTIR and X-ray scattering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(8): 1970-1985.
- Muir, I.J., Michael Bancroft, G., Wayne Nesbitt, H., 1989. Characteristics of altered labradorite surfaces by SIMS and XPS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1235-1241.
- Muir, I.J., Nesbitt, H.W., 1991. Effects of aqueous cations on the dissolution of labradorite feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3181-3189.
- Muira, Y., Tomisaka, T., 1978. Ion microprobe mass analysis of exsolution lamellae in labradorite feldspar. *American mineralogist*, 63(584-590).
- Muller, W.F., Pentinghaus, H., Kronimus, B., 1998. Lamellar microstructure of amorphous silica from leached labradorite feldspar. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 172(2-3): 145-159.
- Nelson, A., 2006. Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *Journal of Applied Crystallography*, 39: 273-276.
- Nesbitt, H.W., Skinner, W.M., 2001. Early development of Al, Ca, and Na compositional gradients in labradorite leached in pH 2 HCl solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(5): 715-727.
- Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ²⁷Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, 229(1-3): 173-185.
- O'Neil, J.R., Taylor, H.P., 1967. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *American Mineralogist*, 52: 1414-1437.



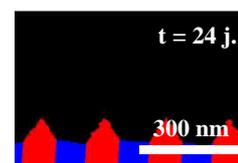
- Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, U.S. Geological Survey, Open File Report.
- Petit, J.-C., Dran, J.-C., Schott, J., Mea, G.D., 1989. New evidence on the dissolution mechanism of crystalline silicates by MeV ion beam techniques. *Chemical Geology*, 76(3): 365-369.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2001. Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited. *American Journal of Science*, 301(7): 597-626.
- Pollok, K., Putnis, C.V., Putnis, A., 2011. Mineral replacement reactions in solid solution-aqueous solution systems: volume changes, reaction paths and end-points using the example of model salt systems. *American Journal of Science*, 311(3): 211-236.
- Putnis, A., 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms, 18th General Meeting of the International-Mineralogical-Association. Mineralogical Society, Edinburgh, Scotland, pp. 689-708.
- Putnis, A., Putnis, C.V., 2007. The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(5): 1783-1786.
- Putnis, C.V., Tsukamoto, K., Nishimura, Y., 2005. Direct observations of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid-solid interface. *American Mineralogist*, 90(11-12): 1909-1912.
- Rebiscoul, D., van der Lee, A., Frugier, P., Ayrat, A., Gin, S., 2003. X-ray reflectometry characterization of SON 68 glass alteration films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325(1-3): 113-123.
- Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Rieutord, F., Ne, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Ayrat, A., Gin, S., 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *Journal of Nuclear Materials*, 326(1): 9-18.
- Routh, A.F., 2013. Drying of thin colloidal films. *Reports on Progress in Physics*, 76(4).
- Rozier, O., Narteau, C., 2014. A real-space cellular automaton laboratory. *Earth Surface Processes and Landforms*, 39(1): 98-109.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Putnis, A., 2014. Coupled dissolution and precipitation at mineral-fluid interfaces. *Chemical Geology*, 383(0): 132-146.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2012. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology*, 40(10): 947-950.



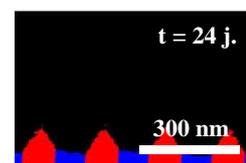
- Sak, P.B., Fisher, D.M., Gardner, T.W., Murphy, K., Brantley, S.L., 2004. Rates of weathering rind formation on Costa Rican basalt. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(7): 1453-1472.
- Sak, P.B., Navarre-Sitchler, A.K., Miller, C.E., Daniel, C.C., Gaillardet, J., Buss, H.L., Lebedeva, M.I., Brantley, S.L., 2010. Controls on rind thickness on basaltic andesite clasts weathering in Guadeloupe. *Chemical Geology*, 276(3-4): 129-143.
- Saldi, G.D., Daval, D., Guo, H., Guyot, F., Bernard, S., Le Guillou, C., Davis, J.A., Knauss, K.G., 2015. Mineralogical evolution of Fe–Si-rich layers at the olivine-water interface during carbonation reactions. *American Mineralogist*, 100(11-12): 2655-2669.
- Sanchez, C., Boissiere, C., Cassaignon, S., Chaneac, C., Durupthy, O., Faustini, M., Grosso, D., Laberty-Robert, C., Nicole, L., Portehault, D., Ribot, F., Rozes, L., Sassoie, C., 2014. Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials. *Chemistry of Materials*, 26(1): 221-238.
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7): 671-675.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A., Mielczarski, J.A., 2012. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98: 259-281.
- Schweda, P., Sjoberg, L., Sodervall, U., 1997. Near-surface composition of acid-leached labradorite investigated by SIMS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(10): 1985-1994.
- Shotyk, W., Metson, J.B., 1994. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) and its application to chemical weathering. *Reviews of Geophysics*, 32(2): 197-220.
- Shotyk, W., Nesbitt, H.W., 1992. Incongruent and congruent dissolution of plagioclase feldspar - effect of feldspar composition and ligand complexation. *Geoderma*, 55(1-2): 55-78.
- Sissmann, O., Daval, D., Brunet, F., Guyot, F., Verlaquet, A., Pinquier, Y., Findling, N., Martinez, I., 2013. The deleterious effect of secondary phases on olivine carbonation yield: Insight from time-resolved aqueous-fluid sampling and FIB-TEM characterization. *Chemical Geology*, 357(0): 186-202.
- Smith, J.V., 1984. Phase Relations of Plagioclase Feldspars. In: Brown, W.L. (Ed.), *Feldspars and Feldspathoids: Structures, Properties and Occurrences*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 55-94.
- Steeffel, C., Maher, K., 2009. Fluid-rock interaction: A reactive transport approach.



- Taylor, M., Brown Jr, G.E., 1979. Structure of mineral glasses—I. The feldspar glasses NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 43(1): 61-75.
- Thomen, A., Robert, F., Remusat, L., 2014. Determination of the nitrogen abundance in organic materials by NanoSIMS quantitative imaging. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(3): 512-519.
- Trofymluk, O., Levchenko, A.A., Tolbert, S.H., Navrotsky, A., 2005. Energetics of Mesoporous Silica: Investigation into Pore Size and Symmetry. *Chemistry of Materials*, 17(14): 3772-3783.
- Tsuchida, T., 2000. Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(11): 1759-1764.
- Tsuzuki, Y., Suzuki, K., 1980. Experimental study of the alteration process of labradorite in acid hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(5): 673-683.
- Van der Heide, P., 2011. Introduction, X-Ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-12.
- Verney-Carron, A., Gin, S., Frugier, P., Libourel, G., 2010. Long-term modeling of alteration-transport coupling: Application to a fractured Roman glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2291-2315.
- Weissbart, E.J., Rimstidt, D.J., 2000. Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(23): 4007-4016.
- Wenk, H.-R., Joswig, W., Tagai, T., Korekawa, M., Smith, B.K., 1980. The average structure of An 62-66 labradorite. *American Mineralogist*, 65: 81-95.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- Wild, B., 2013. Clasts as a Proxy for Silicate Weathering. Master thesis Thesis, Université Paris 7, Paris.
- Yang, C.B., Samper, J., Zhu, C., Jones, S.B., 2009. Numerical modeling of the development of a preferentially leached layer on feldspar surfaces. *Environmental Geology*, 57(7): 1639-1647.
- Yang, Y., Min, Y.J., Jun, Y.S., 2013. A mechanistic understanding of plagioclase dissolution based on Al occupancy and T-O bond length: from geologic carbon sequestration to ambient conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(42): 18491-18501.
- Zhang, L., Lüttge, A., 2009. Theoretical approach to evaluating plagioclase dissolution mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10): 2832-2849.



- Zhang, Y.X., Xu, Z.J., 1995. Atomic radii of noble-gas elements in condensed phases. *American Mineralogist*, 80(7-8): 670-675.
- Zhao, X., Bu, X., Wu, T., Zheng, S.-T., Wang, L., Feng, P., 2013. Selective anion exchange with nanogated isoreticular positive metal-organic frameworks. *Nature Communications*, 4: 2344.



8. Ce qu'il faut retenir

8.1. Problématique du chapitre

Peut-on identifier les causes mécanistiques, structurales ou texturales, à l'origine des écarts constatés entre les cinétiques de dissolution mesurées pour la labradorite et les lois cinétiques classiquement utilisées pour rendre compte de sa réactivité à l'échelle macroscopique ?

8.2. Résultats marquants

- la dissolution de la labradorite à $\text{pH} \leq 1,5$ opère selon un mécanisme de dissolution-précipitation interfacial impliquant une première étape dissolution congruente à l'interface avec le minéral sain, suivie de la précipitation d'une couche de silice amorphe poreuse dans une fine lame de fluide localisée à l'interface réactive.
- L'enrichissement en aluminium et la finesse des couches formées à $\text{pH} > 1,5$ sont cohérents avec ce mécanisme en considérant l'enrichissement en Al et SiO_2 de la lame de fluide au contact de la labradorite saine et la stabilité relative de la silice amorphe et des phases amorphes riches en aluminium en fonction du pH. L'arrêt du processus de dissolution-précipitation interfacial peut donc être interprété par une dégradation des propriétés de transport des espèces réactives et des produits de la réaction de dissolution au sein du pseudomorphe.
- La baisse de réactivité constatée à l'échelle macroscopique pour des $\text{pH} > 1,5$ par rapport aux cinétiques de dissolution théoriques peut être en partie attribuée à la baisse de la diffusivité apparente des couches formées à l'interface fluide-minéral au cours de la dissolution.
- Cette baisse de la diffusivité est vraisemblablement liée à une modification du réseau poreux des couches à l'échelle méso- ou nanoscopique qui se traduit par la densification des couches au cours du temps.
- Cette évolution ou « maturation » des couches met en évidence l'importance du paramètre temporel, au-delà des conditions de pH, dans l'expression d'un caractère passivant
- L'analyse de la structure chimique des couches à l'échelle moléculaire, et en particulier la connectivité des tétraèdres d'aluminium-silicium ne permet pas d'expliquer de façon simple leur réactivité ni leurs propriétés de transport à des échelles supérieures.

8.3. Conséquences

- La dissolution des minéraux silicatés constitue un processus intégré faisant intervenir simultanément des phénomènes physiques disjoints tels que des processus de transport et des réactions hétérogènes.
- Une description fidèle de la réactivité minérale nécessite la prise en compte de ces différents processus et de leur importance relative en fonction du système fluide-minéral considéré et des conditions de réaction.
- Dans le cas de la dissolution de la labradorite à pH acide, l'effet de seuil du pH sur les propriétés texturales et structurales des couches d'altération induit le basculement d'un mécanisme contrôlé par l'interface fluide-minéral à $\text{pH} \leq 1,5$ à un mécanisme contrôlé par le transport dans la couche des espèces réactives et des produits de la dissolution à $\text{pH} > 1,5$.

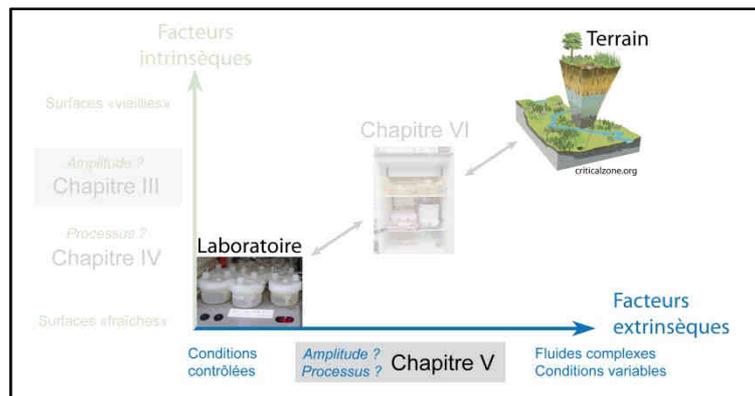
Du laboratoire au terrain ...

Nous avons exploré aux chapitres III et IV l'effet des paramètres intrinsèques sur les cinétiques de réaction. Nous avons pour ce faire étudié le comportement de surfaces altérées, ayant réagi dans des conditions simples (eau ultrapure et pH fixé par un acide inorganique) et contraintes en termes de température et de surface réactive notamment, afin d'extraire la composante de la vitesse liée à l'état de la surface. La perte de réactivité observée a ainsi pu être associée à l'évolution des surfaces minérales au cours de leur altération. Afin d'accélérer le processus de dissolution et de pouvoir le rendre mesurable avec une précision suffisante sur des échelles de temps caractéristiques d'expériences de laboratoire, nous avons dû employer des températures plus élevées (80°C) et des valeurs de pH plus basses (pH = 1,5 à pH = 4) que des valeurs représentatives de conditions de terrain. Bien que l'hypothèse d'une accélération de la vitesse de dissolution à mécanisme constant n'ait pas pu être mise en évidence de façon claire concernant la température, nos résultats prévoient un accroissement du caractère passivant des couches à l'approche de la neutralité. Les résultats présentés dans ce chapitre indiquent que l'effet des paramètres intrinsèques au minéral sur les cinétiques de dissolution constituent un premier levier explicatif des différences observées entre la réactivité des surfaces minérales fraîches utilisées en laboratoire, et celle des surfaces « vieilles » que l'on trouve dans le milieu naturel.

Comme exposé dans de précédentes études (e.g. White et Brantley, 2003), un faisceau de preuves suggère que le « field-lab discrepancy » ne peut être réduit à une cause d'origine unique. Il est donc possible qu'une partie de la différence entre les valeurs obtenues au laboratoire et sur le terrain puisse être imputée aux conditions d'interaction eau-roche homogènes, contrôlées et abiotiques auxquelles se cantonnent souvent les expériences de laboratoire, sans rendre compte de la complexité de l'environnement réactif des surfaces minérales en milieu naturel. Nous proposons donc, dans le chapitre qui va suivre, d'adopter une démarche expérimentale complémentaire visant à déterminer l'effet des paramètres extrinsèques, c'est-à-dire liés à l'environnement réactif du minéral, sur les vitesses de dissolution *in situ* et à en évaluer l'impact sur les différences laboratoire-terrain. Nous allons pour ce faire tenter de quantifier la part de l'écart laboratoire-terrain liée à l'effet intégré de l'ensemble de paramètres extrinsèques, puis nous évaluerons séparément le cas des micro-organismes, connus pour leur rôle de catalyseur de la réactivité minérale, allant donc dans le sens d'une diminution de l'écart laboratoire-terrain.

Chapitre V

Effet des paramètres extrinsèques et interactions minéral-micro-organismes sur le terrain



Sommaire

1. Introduction.....	249
2. Méthodes.....	253
2.1. Choix des minéraux testés	253
2.2. Sondes de réactivité et sondes environnementales	254
a) Présentation	254
b) Sondes de réactivité intégratrices	255
c) Sondes environnementales	256
2.3. Site expérimental et modalités d'incubation des sondes	257
2.4. Extraction d'ADN et séquençage	263
2.5. Traitement des données génomiques et analyses statistiques.....	265
2.6. Modélisation des vitesses d'altération des minéraux.....	267

3. Résultats.....	271
3.1. Analyse des sols et des solutions de sol.....	271
3.2. Réactivité	272
3.3. Modélisation de l'altération in situ	280
3.4. Observations post-incubation	284
3.5. Diversité bactérienne	286
a) Patron général.....	286
b) Horizon A	290
c) Horizon C	292
d) Table d'altération météorique.....	294
e) Modalité à l'exutoire	295
3.6. Diversité fongique	296
4. Discussion.....	298
4.1. Contribution des facteurs extrinsèques à l'écart laboratoire-terrain.....	299
a) Isolation des facteurs extrinsèques	299
b) Gestion des paramètres extrinsèques par les modèles de réactivité classiques : le cas du profil de sol	300
c) Temps de contact fluide-minéral permanent : le cas de la modalité à l'exutoire	306
d) De la réactivité globale à la réactivité locale : le cas de la modalité météorique	307
e) Bilan de la contribution des facteurs extrinsèques à l'écart laboratoire-terrain	308
4.2. Hétérogénéité de la réactivité et identification des processus	310
a) Les puits de corrosion.....	311
b) Les figures d'altération d'origine biotique	312
c) Contribution indirecte des acteurs biotiques	313
d) Bilan de l'identification des processus	315
4.3. Diversité microbienne et réactivité : identification des acteurs.....	315
a) Existe-t-il un patron bactérien spécifique à la minéralosphère ?.....	317
b) Potentiel d'altération bactérienne	321
c) Expression du potentiel d'altération bactérienne	327
d) Cas de l'altération fongique.....	330
e) Bilan de l'identification des acteurs microbiens	333
4.4. Comparaison des flux biotiques et abiotiques	334
4.5. Synergie entre processus biotiques et abiotiques.....	341
4.6. Lien réactivité minérale et cycle des nutriments inorganiques.....	341
5. Conclusions.....	343
6. Bibliographie	347
7. Ce qu'il faut retenir	362
7.1. Problématique du chapitre	362
7.2. Résultats marquants	362
7.3. Conséquences	363
 Du terrain au laboratoire : les conséquences à long terme des phénomènes de passivation	 364

1. Introduction

Les flux de matière associés aux différents processus impliqués dans le cycle des éléments demeurent en grande partie inconnus, que ce soit à l'échelle globale (Gaillardet *et al.*, 1999), régionale (Negrel *et al.*, 1993; Gaillardet *et al.*, 1995), locale (Feger *et al.*, 1990; Klaminder *et al.*, 2011) ou microscopique (Fischer *et al.*, 2012) (cf. chapitre I, partie 3). Comme rappelé en partie 2 du chapitre I, ces flux sont classiquement estimés sur le terrain en mesurant la quantité de sédiments, de matières en suspensions et d'éléments dissous qui transitent par l'exutoire d'un bassin versant. La quantité de matière exportée ainsi déterminée offre une vision intégrée du taux de dénudation, permettant difficilement de distinguer les processus d'altération en cours dans les différents compartiments de la surface drainée. D'autre part, les flux dérivés d'estimateurs indirects de l'altération, tels que ceux basés sur la mesure de séries d'éléments radiogéniques ou cosmogéniques, sont modèle-dépendants et ne permettent pas d'aboutir à un scénario d'altération unique. Le consensus actuel fait état d'une forte inadéquation entre les résultats obtenus par le biais de ces estimateurs et les mesures de laboratoire (White et Brantley, 2003). En attestent les résultats obtenus en sortie des codes de transport réactifs, basés sur des lois cinétiques obtenues à partir d'expériences en laboratoire, pour lesquels différents paramètres tels que les surfaces spécifiques ou la capacité d'échange cationique des phases secondaires doivent être ajustés afin de reproduire les mesures de terrain.

Parmi les facteurs extrinsèques, ceux qui sont associés à des phénomènes biotiques présentent un intérêt particulier. En effet, ils sont connus pour jouer le rôle de « catalyseurs » de la dissolution des minéraux qui va donc dans le sens d'une accélération du processus d'altération (Li *et al.*, 2016). Les organismes vivants tels que les micro-organismes sont par ailleurs connus pour leur capacité à échapper aux conditions moyennes ou « bulk » du milieu, imposant des conditions réactives locales par l'établissement de biofilms aux interfaces fluide-minéral (Barker *et al.*, 1998) et/ou par la production de molécules organiques impactant la physicochimie du milieu, tels que des sidérophores (Johnstone et Nolan, 2015) ou des acides organiques plus généralement (Ganor *et al.*, 2009). La contribution des processus biotiques à l'altération des minéraux, ou « bioaltération », permet d'assurer l'approvisionnement de la biomasse en nutriments inorganiques en complément des apports atmosphériques (Ranger et Turpault, 1999). Elle constitue en cela un élément clé de la

structuration du vivant au sein de la zone critique. En effet, bien que des capacités bioaltérantes aient pu être mises en évidence individuellement pour la plupart des grandes composantes de la biomasse peuplant la zone critique, telles que les bactéries (Uroz *et al.*, 2015) ou les grands groupes d'eucaryotes comprenant les champignons (Courty *et al.*, 2010), les plantes (van Hees *et al.*, 2006b) et les animaux (Dorn, 2014), des espèces spécialisées dans la mobilisation des nutriments inorganiques à partir des minéraux primaires occupent une position stratégique à une extrémité du réseau trophique qui charpente ces écosystèmes. Le continuum minéral-bactéries-champignons-plantes constitué autour du complexe ectomycorhizien de la rhizosphère en incarne l'un des exemples les mieux connus (chapitre I, partie 1.2.3 et 5.2.3). La contribution des processus d'origine biotique à l'altération des minéraux a été mise en évidence par de nombreuses expériences de laboratoire (Vasan *et al.*, 2001; Calvaruso *et al.*, 2006; Van Scholl *et al.*, 2006b; Frey *et al.*, 2010) et confortée par des observations de terrain, telles que l'altération minérale soutenue mise en évidence au niveau de la rhizosphère (Calvaruso *et al.*, 2007). Une part croissante des phénomènes de bioaltération dans le cycle des éléments au sein de la zone critique est d'ailleurs pressentie par certains auteurs comme une conséquence possible de l'acidification des sols sur le long terme et de l'appauvrissement en nutriments qui l'accompagne (*e.g.* le potassium, Van Schöll *et al.*, 2008).

En dépit de leur importance, notre connaissance des processus d'altération biotique à l'œuvre sur le terrain demeure rudimentaire. Nous avons en ce sens identifié en partie 5.4 du chapitre I plusieurs limites de l'approche classique, divisée entre une approche *bottom-up*, permettant l'identification univoque d'acteurs potentiels de la bioaltération et des mécanismes biomoléculaires associés par l'intermédiaire d'expériences de laboratoire en conditions contrôlées, mais dont la pertinence pour le terrain demeure incertaine, et une approche *top-down* qui se heurte à la complexité intrinsèque du milieu naturel, empêchant de fait l'identification univoque des acteurs de l'altération biotique sur le terrain et la quantification de leur action *in situ*. Concernant l'approche *bottom-up*, nous retenons notamment (i) des incertitudes quant à la représentativité des souches employées au laboratoire, en particulier dans les études pionnières sur la bioaltération des minéraux (Ullman *et al.*, 1996; Brantley *et al.*, 2001), (ii) un écart possible entre les processus observés en conditions contrôlées *in vitro* et les processus effectivement à l'œuvre sur le terrain, au sein de communautés microbiennes complexes (Hibbing *et al.*, 2010; Ghoul et Mitri, 2016; Nadell *et al.*, 2016) et (iii) de leur pertinence pour le milieu naturel, du fait de l'imbrication des processus sur le terrain et de la

versatilité des outils biomoléculaires impliqués (Williams et Cámara, 2009; Dembitsky *et al.*, 2011; Nadal Jimenez *et al.*, 2012; Johnstone et Nolan, 2015). Schématiquement, en ce qui concerne la démarche *top-down* visant à déterminer *in situ* les processus de bioaltération, l'absence d'une surface initiale stérile ou non-altérée confèrent respectivement à la détermination des acteurs et des mécanismes un caractère ambigu. En attestent notamment les controverses existant autour des « rock-eating fungi » (Jongmans *et al.*, 1997; Hoffland *et al.*, 2003; van Scholl *et al.*, 2008), ou de l'altération biotique des verres basaltiques en contexte océanique (Torsvik *et al.*, 1998; Furnes *et al.*, 2001; Benzerara *et al.*, 2007). **Fort de ces observations, notre démarche s'est appliquée à concilier l'aspect quantitatif des expériences de laboratoire avec la représentativité des mesures de terrain en important sur le terrain des méthodes et des échantillons habituellement cantonnés aux études de l'altération en laboratoire.**

Comme vu plus haut, les estimateurs de taux d'altération utilisés sur le terrain délivrent une vision intégrée des processus d'altération mais ne permettent pas de distinguer les différents processus d'altération à l'œuvre (Sverdrup *et al.*, 2002). Dans cette perspective, la compréhension détaillée des mécanismes d'altération et *a fortiori* des paramètres extrinsèques explicatifs de la différence laboratoire-terrain, tels que la nature du fluide, son écart à l'équilibre thermodynamique vis-à-vis du minéral, ou encore les processus de bioaltération de façon général, paraît illusoire. En particulier, la part représentée par les processus d'altération d'origine biotique, bien que potentiellement prédominants dans les parties les plus superficielles de la croûte terrestre, reste encore largement méconnue. **Nous nous sommes donc attachés ici à mettre au point une méthode de mesure des vitesses d'altération *in situ* permettant (i) de quantifier l'écart laboratoire-terrain et (ii) de distinguer les différents processus à l'origine du flux d'altération mesuré.**

Le schéma expérimental présenté dans ce chapitre a été élaboré de façon à apporter de nouvelles contraintes à l'influence des paramètres extrinsèques sur les cinétiques de dissolution. En réponse à la complexité du milieu naturel, notre démarche s'est attachée à transposer sur le terrain des méthodes de mesures de l'altération locale et sensibles aux mécanismes qui ont été jusqu'à présent dédiées à des expériences de laboratoire. Notre approche répond également aux problèmes de représentativité que posent les expériences de laboratoire, tels que ceux posés par la non-cultivabilité des nombreuses espèces microbiennes (van Scholl *et al.*, 2008; Hedlund *et al.*, 2014; Solden *et al.*, 2016), en s'inspirant de la

démarche adoptée par les récents travaux sur les méthodes de culture *in situ* (Nichols *et al.*, 2010; Ling *et al.*, 2015). Nous avons pour ce faire mis au point une série de « sondes de réactivité » permettant d'isoler et d'évaluer *in situ* la contribution des facteurs extrinsèques à la réactivité de deux minéraux modèles, l'olivine et la labradorite. Parmi les facteurs extrinsèques, l'influence des micro-organismes qui est suspectée jouer le rôle de « catalyseur » de la réactivité minérale (van Breemen *et al.*, 2000; Lapanje *et al.*, 2012; Uroz *et al.*, 2015) a fait l'objet d'une attention particulière. Il s'agit en effet du seul facteur extrinsèque allant dans le sens d'une diminution de l'écart laboratoire-terrain et nous avons de ce fait cherché à en quantifier l'effet. Nous avons pour cela mis au point une série de sondes environnementales, destinées à déterminer, si elle existe, une empreinte microbienne au niveau communautaire associée à l'altération de chacun de ces deux minéraux, s'inspirant de la méthodologie employée par (Uroz *et al.*, 2012). Ces sondes ont également été conçues de façon à pouvoir appréhender en retour d'éventuelles pressions de sélection exercées par les propriétés minéralogiques et compositionnelles des surfaces minérales sur les populations microbiennes qui les colonisent dans le milieu naturel.

Ces deux types de sondes ont été incubés en contexte pédologique, sur le site de l'observatoire hydro-géochimique de l'environnement (OHGE), sur le bassin versant du Strengbach. En complément des sondes incubées dans les horizons A et C du profil de sol de la parcelle expérimentale de la hêtraie, des sondes ont été placées dans des contextes d'altération contrastés, une série a été exposée hors sol sur une table d'altération placée au niveau du site instrumenté de la station météorologique, et une série de sondes directement maintenue dans l'eau du Strengbach au niveau de l'exutoire grâce à un dispositif dédié. Ce dispositif a été mis au point afin de répondre aux questions de recherche suivantes :

Peut-on distinguer les différents processus d'altération d'origine extrinsèque à l'œuvre à l'échelle du terrain ? Peut-on quantifier leurs effets sur les cinétiques de dissolution et leur contribution à l'écart de vitesse de dissolution constaté entre le laboratoire et le terrain ?

2. Méthodes

2.1. Choix des minéraux testés

Les expériences présentées dans cette partie ont été conduites sur trois minéraux modèles : l'olivine, la labradorite et le quartz.

La labradorite est un tectosilicate appartenant à la série des feldspaths plagioclases, donc représentatif de l'altération de la croûte continentale. Il est situé à mi-chemin entre les pôles albitique et anorthitique, ce qui en fait un feldspath relativement réactif. Il contient du sodium, du calcium et des traces de potassium, qui sont des cations échangeables dont les réserves sont aujourd'hui en déclin dans les écosystèmes forestiers (Lucas *et al.*, 2011; van der Heijden *et al.*, 2013; Johnson *et al.*, 2015).

L'olivine que nous proposons d'utiliser dans ce chapitre est un néosilicate proche du pôle forstéritique. Il s'agit d'un minéral caractéristique des contextes mafiques à ultramafiques. L'olivine utilisée contient du fer et du magnésium, ce qui lui confère un fort potentiel de pression de sélection auprès de l'écosystème étudié. Le fer est en effet connu, de par sa cinétique d'oxydation rapide (Davison et Seed, 1983) et sa faible biodisponibilité (Saha *et al.*, 2013), pour être un nutriment limitant dans la plupart des milieux naturels aérobies (Johnstone et Nolan, 2015). Il a par ailleurs été montré que le bassin versant du Strengbach présentait des symptômes d'une carence en magnésium biodisponible (Bonneau *et al.*, 1991; Dambrine *et al.*, 1992).

Le quartz a quant à lui été utilisé comme référence inaltérable dans les conditions et sur les échelles de temps considérées (Knauss et Wolery, 1988; Tester *et al.*, 1994). Il est constitué exclusivement d'oxyde de silicium, et ne présente *a priori* aucun élément nutritif particulier. Cette référence permet potentiellement de distinguer l'effet de la colonisation microbienne d'un support inaltérable par rapport à une colonisation incluant la mobilisation de nutriments inorganiques à partir de la phase minérale.

2.2. Sondes de réactivité et sondes environnementales

a) *Présentation*

Notre étude a consisté à déterminer la réactivité et les populations microbiennes associées à l'incubation *in situ* de chacun des minéraux présentés en section 2.1. Afin de nous affranchir des paramètres intrinsèques au minéral affectant sa réactivité (chapitres III et IV) et de rendre nos expériences de terrain directement comparables avec les études de laboratoire existantes, nous avons créé des surfaces de minéral fraîches, soit par broyage soit par polissage de monominéraux d'origine naturelle. Les surfaces polies nous ont permis une estimation directe de la vitesse d'altération intégrée *in situ* par comparaison de la topographie avant et après incubation, selon une version adaptée de la méthodologie présentée au chapitre III, qui sera rappelée dans le paragraphe suivant. La faible biomasse accumulée sur ce type de sondes (du fait de la faible surface spécifique impliquée), ainsi que l'incompatibilité des méthodes de microscopie et des méthodes génomiques (du fait de la contamination engendré par la première et de l'effet inconnu de la procédure d'extraction d'ADN de la seconde sur les détails microtopographiques de la surface minérale), nous a conduit à élaborer un second lot de sondes constituées de poudres minérales, spécifiquement dédiées à l'identification des populations microbiennes associées à chaque minéral. Une quantification de l'altération par pesée (détermination de la perte de masse liée à l'altération) a été tentée sur ce second type de sonde afin de valider l'approche par retrait. Les méthodes et résultats relatifs à cette approche sont présentés en Annexe 4.

Chaque échantillon de minéral frais a été conditionné dans un sac perméable à l'eau (Figure V.1 B). Chaque sac a été cousu dans une toile en nylon de 300 mm x 300 mm constituée d'un maillage calibré à 100 µm (Fisher Scientific, Pittsburgh, PA). La taille de maille de la toile, a été sélectionnée afin d'en maximiser sa perméabilité aux fluides naturels. Cette toile est référencée comme : « excellente compatibilité avec les alcools – température d'utilisation = -40°C à + 115°C – Pour tamisage ou filtration de précision de solutions biologiques ou chimique ». Les coutures ont été réalisées à la machine (Singer Plume 117 ®, Singer, La Vergne, TN) en point droit serré grâce à un fil de nylon de 0.12 mm de diamètre (Caperlan, France). Les rebords ont été rassemblés et rabattus avant couture, pour assurer une meilleure étanchéité aux poudres minérales. Le maillage et l'étanchéité du sac ont été vérifiés au microscope électronique à balayage (Figure V.1 A).

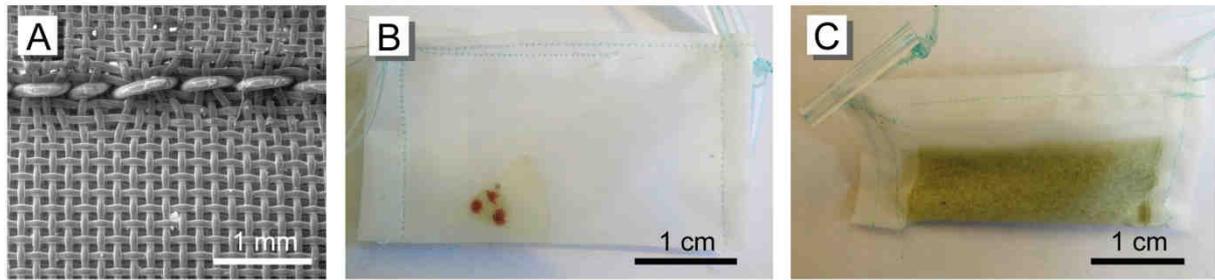


Figure V.1 : Détail de la toile de nylon et des coutures (A) employées pour la confection des sondes de réactivité (B) et des sondes environnementales (C).

Les échantillons de minéral frais (surfaces ou poudres) ont été nettoyés à l'éthanol, puis placés dans des sacs scellés d'une ultime couture et étiquetés. Chaque sonde a alors été stérilisée aux UV, soigneusement lavée à l'éthanol absolu filtré à 0.2 μm , séchée sous hotte à flux laminaire, puis conditionnée et conservée de façon stérile jusqu'à sa mise en place sur le terrain dans différents contextes d'altération (cf. paragraphe 2.3).

b) Sondes de réactivité intégratrices

Les réactivités *in situ* de la labradorite et de l'olivine ont été estimées suivant le même principe que la méthode décrite au chapitre III, paragraphes 4.8 et 4.9. Brièvement, des surfaces minérales ont été découpées et orientées par diffraction d'électrons rétrodiffusées sur un microscope électronique à balayage (Tescan® VEGA II). Elles ont ensuite été incluses dans de la résine époxy et polies séquentiellement grâce à une série de suspensions diamantées de granulométries décroissantes. Elles ont ensuite été nettoyées à l'éthanol et la surface initiale a été caractérisée au moyen d'un interféromètre à balayage vertical (Zygo New View 7300). Des points de glue RTV ont été déposés afin de masquer une partie de la surface.

Après incubation, les surfaces ont dans un premier temps été observées et imagées à la loupe binoculaire et au microscope optique en mode réflexion. Les masques ont ensuite été ôtés et les points d'intérêt observés au moyen d'un microscope électronique à balayage (Tescan® VEGA II) en mode environnemental, sans métallisation préalable. Les surfaces ont ensuite été nettoyées grâce à un coton-tige (Puritan®) imbibé d'éthanol absolu. La topographie de la

surface post-incubation a ensuite été mesurée à plusieurs échelles par interférométrie. Pour les retraits mesurés sur le terrain, nous avons ajusté la stratégie d'acquisition d'images (haute fréquence, fort taux de recouvrement), leur résolution (augmentée) ainsi que leur traitement (ajustement dynamique de l'échelle d'observation grâce à la fonction « inspection box » du logiciel SPIP©, Image Metrology, Hørsholm, DK) afin de pouvoir caractériser des retraits très faibles, à l'échelle du nanomètre. Les variations de la topographie de la surface minérale liées à l'incubation ont servi à sonder la réactivité de ce milieu en intégrant l'ensemble des paramètres environnementaux influençant la réactivité. Le retrait global de la surface réactive notamment, obtenu par la différence de hauteur entre la partie masquée (non-altérée) et le reste de la surface (altérée), a été utilisé comme proxy direct de la cinétique d'altération *in situ*, comme décrit au chapitre III, paragraphe 4.9.

c) *Sondes environnementales*

Les sondes environnementales consistent en des sacs de poudre de minéral stérile (Figure V.1 C), prêts à être colonisés par le vivant lors de leur incubation en milieu naturel.

La préparation des poudres minérales est identique à celle décrite au chapitre III, paragraphe 4.1. Brièvement, des minéraux massifs de labradorite ou d'olivine ont été broyés à l'aide d'une presse hydraulique. La poudre ainsi obtenue a été tamisée à sec afin d'en isoler la fraction comprise entre 160 μm et 315 μm . Les particules fines résiduelles ont ensuite été éliminées aux ultrasons par bains d'éthanol successifs. L'efficacité du procédé a été vérifiée grâce à des observations MEB (Figure V.2). La surface spécifique des poudres a été estimée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET, Brunauer *et al.*, 1938). Une quantité connue de poudre a ensuite été scellée dans un sac de toile de nylon perméable (cf. section 2.2.a). Après incubation, les sacs ont été collectés selon une méthode permettant d'en limiter la contamination (cf. paragraphe 2.3). Chaque sac a été traité en conditions stériles. Environ 50 % du contenu du sac (soit ~ 1.5 g) a été collecté en vue de l'extraction d'ADN et immédiatement congelé. 25 % de la poudre a été séchée par contournement de point critique (CPD) puis métallisée et observée au MEB. 25% de chaque sac a été isolé en vue d'une détermination par perte de masse, comme décrit en section Annexe 4.

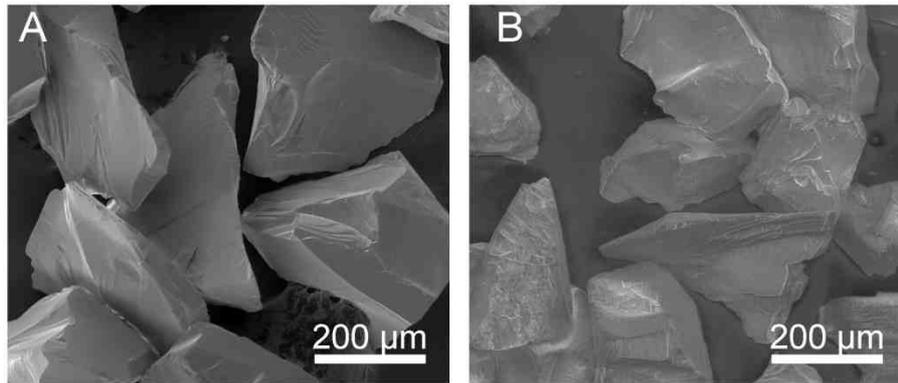


Figure V.2 : Images MEB des poudres d'olivine (A) et de labradorite (B) avant incubation

2.3. Site expérimental et modalités d'incubation des sondes

Les sondes décrites en 2.2 ont été incubées dans différents contextes d'altération de bassin versant du Strengbach, situé dans le parc naturel régional des Ballons des Vosges sur le banc de la commune d'Aubure dans le Haut-Rhin (48°12'48.33"N; 7°12'2.23"E). Le cours d'eau qui lui donne son nom draine une surface de 80 ha selon une orientation principale ouest-est (Figure V.3). Ce bassin versant possède une altitude comprise entre un sommet à 1146 m et un exutoire situé à 883 m d'altitude. Il s'agit d'un écosystème forestier planté à 80 % de résineux, principalement d'épicéas (*Picea abies*, (L.) H. Karst) et à 20 % de feuillus, majoritairement des hêtres (*Fagus sylvatica*, L. 1753). L'ensemble du site est enclin au dépérissement forestier, avec un taux de dépérissement variant entre 25 % et 60 % et un symptôme de pertes d'aiguilles de classe III selon l'ONF (source : OHGE). Le bassin versant repose sur un socle granitique majoritairement constitué de granite à cordiérite (El Gh'Mari, 1995). Sa partie la plus septentrionale présente en revanche une géologie dominée par un gneiss à silimanite. D'un point de vue pédologique, le bassin versant se caractérise par une typologie qui s'étend des sols ocres podzoliques aux sols bruns acides (Lefèvre, 1988).

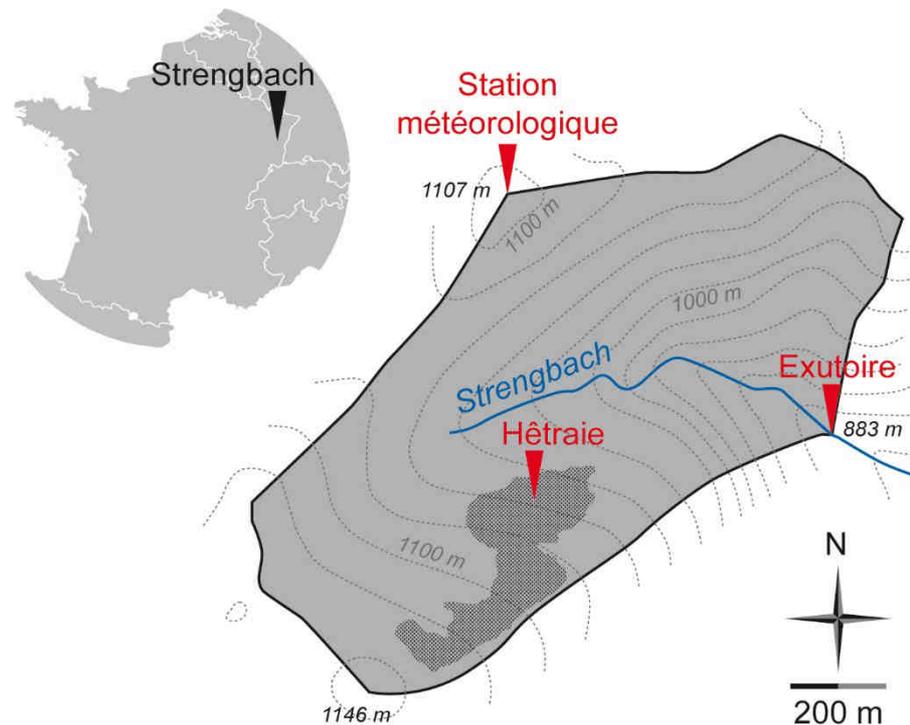


Figure V.3 : Le bassin versant du Strengbach. Situation et localisation des différents sites d'incubation des sondes utilisés dans cette thèse.

Un réseau d'instruments répartis sur l'ensemble du site depuis 1985 permet un suivi continu des paramètres climatologiques et hydrogéochimiques, assuré par l'observatoire hydrogéochimique de l'environnement (OHGE). Les données climatiques sont collectées grâce à deux stations météorologiques situées au sommet du versant sud (adret) et à l'exutoire. Les flux entrants sont estimés grâce à un ensemble de pluviomètres et de tubes totalisateurs, ainsi que deux parcelles expérimentales dédiées à la collecte des pluviolessivats et des solutions de sols sous deux couverts forestiers différents, l'une sous épicéas (versant sud) et l'autre sous hêtres (versant nord). Un suivi du débit, de la température et de la composition des 9 sources et des 4 cours d'eau secondaires qui jalonnent le bassin est réalisé toutes les 6 semaines. Le flux sortant du bassin est quantifié par une station expérimentale située à l'exutoire qui enregistre en continu le débit au moyen d'un canal jaugeur équipé d'un limnigraphe, et réalise des prélèvements automatiques à intervalles réguliers, qui sont ensuite analysés en laboratoire pour déterminer leurs teneurs en éléments majeurs et traces. Le flux sortant de matière non-dissoute (matières en suspension, sédiments) est également estimé au moyen de prélèvements

dédiés et d'un piège à sédiments. Un réseau de piézomètres déployés au niveau de la zone saturée en fond de vallée permet d'estimer la hauteur et la composition hydrochimique de la nappe phréatique.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons inséré en des points clés de l'observatoire une série de sondes de réactivité (*cf.* paragraphe 2.2.b), permettant une estimation *in situ* des cinétiques d'altération de minéraux frais dans des contextes d'altération variés. La comparaison des cinétiques obtenues avec celles déterminées par les lois cinétiques classiques sur la base des paramètres environnementaux collectés dans le cadre de l'observatoire permet une estimation directe de la contribution des facteurs extrinsèques à l'écart laboratoire-terrain. Nous avons associé à chacune de ces sondes minérales un dispositif permettant d'évaluer la diversité biotique associée à chaque contexte d'altération (sondes environnementales, paragraphe 2.2.c).

Quatre contextes ont été retenus pour cette expérience :

- L'horizon A (superficiel, localisé à 10 cm sous la litière) d'un profil de sol situé au cœur de la parcelle instrumentée sous couvert de hêtres (« Hêtraie », Figure V.3) (48°12'41.04"N; 7°11'45.66"E). Cette parcelle a été sélectionnée pour la pérennité de sa végétation, contrairement aux parcelles sous épicéas, présentant des symptômes de dépérissement forestier à long terme (Dambrine *et al.*, 1992), la pluviométrie importante qui s'y manifeste du fait de sa localisation sur le versant nord ainsi que pour sa topographie qui produit un écoulement simple des solutions de sol, minimisant les apports latéraux ou la stagnation des fluides réactifs. La profondeur d'enfouissement des minéraux (Figure V.4 B) dans cette première modalité correspond à celle des plaques lysimétriques qui collectent les solutions gravitaires dans un profil de sol attenant. Le pH moyen de ces solutions est de $4,27 \pm 0,12$ (période 2004-2012, $n = 68$ mesures).
- L'horizon C (profond) de ce même profil de sol (48°12'41.04"N; 7°11'45.66"E). Les sondes ont été enterrées à une profondeur de 70 cm, qui correspond à celle d'un autre jeu de plaques lysimétriques permettant la collecte des solutions de sol correspondantes. Le pH moyen de ces solutions est de $4,96 \pm 0,33$ pour la période 2004-2012 ($n = 68$ mesures). Cette modalité, localisée au sommet de la zone de contact avec la roche mère, hors du périmètre d'accumulation organique, offre *a priori* un

environnement biogéochimique contrasté avec celui de l'horizon A. On y attend en effet une réactivité abiotique amoindrie du fait de valeurs de pH globalement plus hautes (Rosso et Rimstidt, 2000; Palandri et Kharaka, 2004) et une écologie microbienne distincte (Uroz *et al.*, 2013).

- Une zone hors sol, exposée aux dépôts éoliens et météoriques, hors couvert végétal, située au sommet du versant nord du bassin (48°13'0.56"N; 7°11'47.82"E). Les échantillons sont placés sur une table d'altération en téflon percée afin de permettre l'écoulement des fluides (Figure V.4 E et F) et placée au niveau de la station météorique. Cette modalité, bien que peu représentative de l'altération des roches sur le bassin, permet, par rapport aux modalités précédentes, de s'affranchir de la complexité des écoulements et des apports biotiques associés au pédon.
- L'immersion dans l'eau du Strengbach, au niveau de l'exutoire (48°12'42.39"N; 7°12'20.95"E). Les échantillons ont été placés dans des tubes en téflon orientés de façon à favoriser l'écoulement du fluide (Figure V.4 D). Cette modalité, qui est également peu représentative de l'altération des roches dans la zone critique, permet d'assurer un contact fluide-minéral constant, ce qui n'est pas le cas dans les autres modalités.

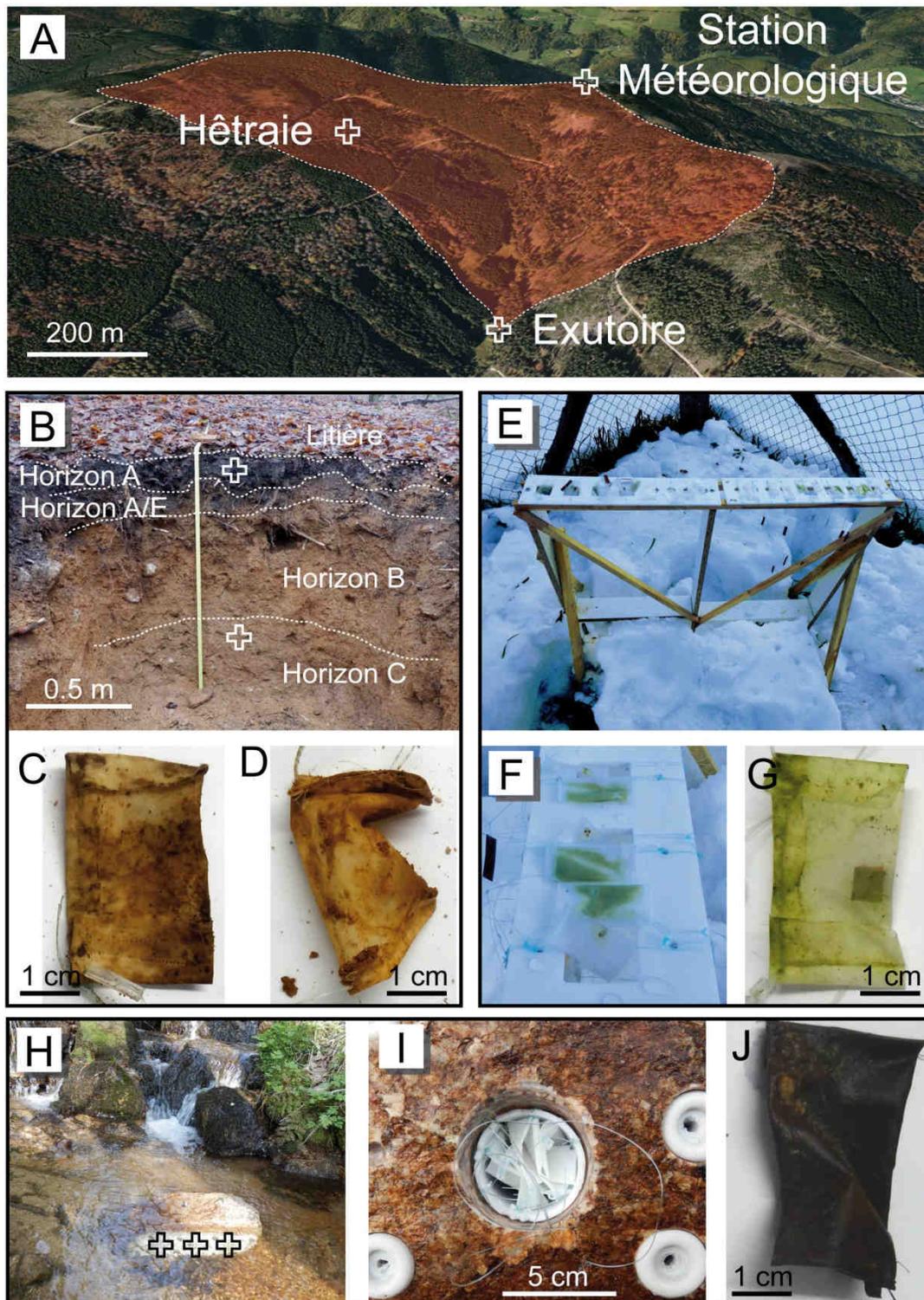


Figure V.4 : Sondes minérales installées en différents points du bassin versant du Strengbach (France) (A). Profil de sol réalisé sur la parcelle de hêtraie (B) et état des sondes de réactivité après 20 mois d'incubation dans l'horizon A (C) et l'horizon C (D). Table d'altération météorique (E) avec support en téflon (F). Etat d'une sonde après 20 mois d'incubation dans la modalité météorique (G). Support d'altération en place dans le Strengbach au niveau de l'exutoire du bassin versant (H), pourvu de tubes en téflon contenant les échantillons (I). Etat d'une sonde typique après 20 mois d'incubation à l'exutoire (J). Les croix indiquent l'emplacement des échantillons.

Un profil de 1.20 m de profondeur, dédié à cette expérience, a été creusé le 18 novembre 2013 dans la parcelle expérimentale de la hêtraie. Cette parcelle est localisée dans la zone du bassin versant pourvue d'un sol ocre podzolique développé sur un substrat de granite à cordérite (El Gh'Mari, 1995). Le couvert végétal est dominé par le hêtre commun (*Fagus sylvatica*), dont l'âge moyen du peuplement est estimé à 170 ans en 2013. La fosse a été protégée par une clôture et un panneau imperméable recouvrant la fosse.

Les horizons constituant ce profil sont reportés en Figure V.4 B et ont été identifiés :

- Horizon O : couche de 2 à 5 cm d'épaisseur au total, composée d'une litière majoritairement de hêtre accumulée sur une période estimée à 2 ans et d'une couche d'humus, résultant de la décomposition de débris organiques. Une forte variabilité spatiale a pu être constatée, certainement liée à la pente et à la localisation des arbres.
- Horizon A : de 3 à 10 cm de profondeur, horizon brun noir foncé, riche en argiles et en débris végétaux, fortement colonisé par des racines fines. Il se caractérise par une structure en grumeaux et la présence d'agrégats. Il comporte des grains de quartz lessivés anguleux (3-5 mm de diamètre) et peu de blocs.
- Horizon A/E : de 10 à 25 cm de profondeur, horizon de couleur brun à gris foncé, fortement colonisé par des racines. Il se caractérise par une structure granulaire et grumeleuse et comporte quelques blocs décimétriques anguleux. Il s'agit probablement d'un horizon de lessivage, en cours de podzolisation.
- Horizon B : de 25 à 70 cm de profondeur. Horizon de couleur orangée/brun orangé, riche en oxydes de fer, peu colonisé par des racines. Il se caractérise par une structure grumeleuse et comporte quelques blocs décimétriques anguleux.
- Horizon C : de 70 à 120 cm de profondeur. Horizon de couleur orange/gris/rose ne comportant pas de racines en quantité significative. Il se caractérise par une structure anguleuse (subanguleuse), d'apparence sableuse et poreuse. Il comporte beaucoup de petits blocs altérés anguleux.

Des échantillons d'environ 1 kg ont été prélevés à 0, 3, 7, 9, 17,5, 45, 65, 83, et 112,5 cm de profondeur en moyenne les 18 novembre 2013 et 12 février 2014. Ils ont été séchés, séparés en lots par quartage, puis tamisés à 2 mm selon les méthodes classiquement employées au LHyGeS (Lucas *et al.*, 2011; Duplay *et al.*, 2014). L'analyse des caractéristiques physico-chimiques des fractions < 2 mm a été réalisée par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras, selon les méthodes décrites en Annexe 5.

Les échantillons ont été mis en place dans leurs contextes d'altération respectifs le 3 mars 2014. L'ensemble du matériel et des échantillons a été transporté jusqu'au site en conditions stériles dans des sacs en polyéthylène hermétiques. Les manipulations ont été réalisées de façon à limiter les contaminations par le port de gants et l'utilisation de matériel (pinces, ciseaux, spatules) préalablement stérilisé par autoclavage à 125°C et 1,5 bar pendant 15 minutes.

Des échantillons ont été collectés après 9 mois et 20 mois d'incubation (2 décembre 2014 et 9 novembre 2015). Les échantillons ont été manipulés au moyen d'instruments stériles et transportés jusqu'au laboratoire dans des tubes stériles individuels maintenus à 5°C puis stockés au réfrigérateur. Les échantillons ont été traités dans les heures suivantes afin d'en extraire les sous-échantillons destinés aux différentes analyses selon un mode opératoire détaillé en section 2.2. Ces sous-échantillons ont été stockés au réfrigérateur jusqu'à analyse, à l'exception de ceux destinés aux extractions d'ADN qui ont été immédiatement congelés.

2.4. Extraction d'ADN et séquençage

Les échantillons congelés ont été progressivement ramenés à température ambiante sous flux laminaire et l'ADN en a été extrait à l'aide d'un kit d'extraction d'ADN PowerSoil® (MO BIO, Carlsbad, CA) selon les instructions du fabricant.

La région hypervariable V4 du gène codant pour l'ARN ribosomal 16S bactériens ainsi que la portion d'ADN fongique ITS2, située entre des sous-unités des gènes codant pour l'ARN ribosomal ont été séquencées au laboratoire Research & Testing (Lubbock, TX) par Illumina MiSeq. L'amorce « sens » a été conçues à partir de l'amorce de séquençage illumina i5 (5'-TCGTCGGCAGCGTCAGATGTGTATAAGAGACAG-3') et l'amorce bactérienne universelle 515F (5'-GTGCCAGCMGCCGCGGTAA-3') ou fongique ITS3 (5'-

GCATCGATGAAGAACGCAGC-3') (Walters *et al.*, 2011; De Beeck *et al.*, 2014). Les amorces « anti-sens » correspondantes ont été synthétisées sur la base de l'amorce de séquençage illumina i7 (5'-GTCTCGTGGGCTCGGAGATGTGTATAAGAGACAG-3'), complétées par l'amorce bactérienne universelle 806R (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3') ou l'amorce fongique ITS4 (5'-CCTCCGCTTATTGATATGC-3'). Les séquences ont été générées par réaction en chaîne par polymérase (PCR) dans des réacteurs de 25 µL contenant 1 µL de solution d'amorces à 5 µM et 1 µL d'ADN matrice, dilués dans une solution de desoxyribonucléotides, utilisés comme briques élémentaires lors de la synthèse de l'ADN complémentaire par la Taq polymérase également présents dans le mélange ainsi que du MgCl₂ utilisé comme cofacteur et de tampons chimiques (Qiagen HotStar Taq master mix, Qiagen Inc, Valencia, CA). La réaction a été réalisée en incubateur ABI Veriti (Applied Biosystems, Carlsbad, CA) selon le profil thermique suivant : 95°C pendant 5 minutes, suivi par 25 cycles à 94°C pendant les 30 premières secondes du cycle, 54°C pendant les 40 secondes suivantes, puis 1 minute à 72°C et 10 minutes à 72°C et un maintien final à 4°C.

Les produits de cette première étape ont été réamplifiés par une seconde étape de PCR. Les amorces utilisées dans cette seconde PCR ont été élaborées sur la base d'amorces PCR Illumina Nextera selon les séquences suivantes : amorce « sens »-AATGATACGGCGACCACCGAGATCTACAC[i5index]TCGTTCGGCAGCGT et amorce « anti-sens » -CAAGCAGAAGACGGCATAACGAGAT[i7index]GTCTCGTGGGCTCGG. Les conditions expérimentales appliquées à cette seconde vague d'amplification ont été calquées sur celles utilisées pour la première, à l'exception du nombre de cycles qui a été ramené à 10. Les amplicons ainsi générés ont été visualisés grâce à des eGels (Life Technologies, Grand Island, NY). Les produits ont été séparés en lots équimolaires sélectionnés en deux étapes selon leurs tailles par Agencourt AMPure XP (Beckman Coulter, Indianapolis, IN) sur la base d'un rapport de 0.7 à chaque étape. La concentration en ADN présente dans chacun des lots ainsi sélectionnés a été déterminée grâce à un spectrofluoromètre Qubit 2.0 (Life Technologies, Grand Island, NY), puis un aliquot (10 pM) de chaque lot a été chargé dans un appareil de séquençage Illumina MiSeq (Illumina, Inc. San Diego, California) à deux cellules fluides.

2.5. Traitement des données génomiques et analyses statistiques

Le débruitage des données, la détection des chimères ainsi que la génération des unités taxonomiques opérationnelles ont été réalisées grâce à un code bioinformatique développé au laboratoire Research & Testing (Lubbock, TX). Brièvement, le débruitage et la génération des unités taxonomiques opérationnelles ont été réalisés par conversion des séquences brutes en données FASTA, associées à un test de qualité réalisé par la fonction USEARCH (Edgar, 2010). Les unités taxonomiques opérationnelles ont été sélectionnées sur la base de leur qualité suivant la méthode UPARSE OTU (Edgar, 2013). La détection de chimères a été réalisée grâce aux algorithmes UCHIME (mode de novo) (Edgar *et al.*, 2011). Les séquences ont été regroupées en unités taxonomiques opérationnelles à différents niveaux d'identité grâce à l'algorithme UPARSE. La séquence barycentre de chaque groupe a ensuite été comparée à une base de données compilée à partir des données disponibles sur NCBI (<http://ncbi.nlm.nih.gov>). Cette comparaison a été réalisée grâce à l'algorithme d'alignement USEARCH. Les séquences mesurées ont ensuite été triées sur la base de leur degré de similitude déduit des données BLASTn avec des séquences de référence connues ou bien caractérisées. Les seuils de sélection employés sont les suivants : > 97 % de similitude (< 3 % de différence) au niveau de l'espèce, de > 95 % à > 97 % de similitude au niveau du genre, de > 90 % à > 95 % au niveau de la famille, de > 80 % à > 90 % au niveau de l'ordre, de > 80 % à > 85 % au niveau de la famille, et entre 77 % et 80 % au niveau du phylum. Toute séquence sous ce seuil de similitude n'a pas été exploitée.

Les matrices de données ainsi obtenues ont été utilisées pour les tests statistiques destinés à visualiser les gradients écologiques sous-jacents à la structure des communautés microbiennes de nos échantillons. Pour ce faire, des analyses de positionnement multidimensionnel classique (ou analyse en coordonnées principales, PCoA) basées sur leurs distances de Bray-Curtis (Odum, 1950; Bray et Curtis, 1957) ont été réalisées sous le logiciel R avec la fonction « *vegdist* » du package « *vegan* ». Les relations entre le profil de communautés microbiennes des échantillons et les espèces individuelles les composants ont été analysées par projection *a posteriori* de la moyenne pondérée de la contribution des variables (espèces) à chaque échantillon selon les axes de la PCoA. Les discontinuités du jeu de données ont été mises en évidence grâce à l'agrégation des échantillons selon la distance de Bray-Curtis par la méthode de Ward (Ward, 1963) en utilisant la fonction « *hclust* » du package « *stats* ». La significativité de la différence entre les clusters d'échantillons a été testée par la méthode

d'analyse de la variance (ANOVA) par application de la fonction « anosim » du package « vegan » au jeu de distances de Bray-Curtis lorsque les données le permettaient. Les groupes ont été sélectionnés sur la base de leur score « silhouette » moyen, tandis que la pertinence de chaque axe a été évaluée selon le critère de Kaiser-Guttman.

Pour le calcul des indices de diversité, nous sommes repartis des séquences brutes débruitées et purgées de leurs éventuelles chimères. Les séquences ont été réalignées et de nouvelles unités taxonomiques opérationnelles définies à 97 % de similarité grâce au logiciel MOTHUR (version 1.36.1, <http://www.mothur.org>). Des sous-échantillons équivalents ont ensuite été générés par tirage aléatoire de séquences du jeu de données total selon la procédure développée par (Schloss *et al.*, 2009). Ces jeux de données ont été utilisés pour le calcul des indices de diversité et les analyses de raréfaction. L'indice de diversité de Shannon (H') a été calculé selon

$$H' = -\sum p_i \ln p_i \quad (\text{V.1})$$

Et l'indice de diversité de Simpson inverse (I) comme

$$I = \frac{1}{\sum p_i^2} \quad (\text{V.2})$$

où p_i est l'abondance relative de l'espèce i . L'indice de richesse Chao 1 (S_{chao1}) a été estimé par

$$S_{chao1} = S_{obs} + \frac{f_1^2}{2*f_2} \quad (\text{V.3})$$

Où S_{obs} est le nombre total d'unités taxonomiques opérationnelles de l'échantillon considéré, f_1 le nombre d'unités taxonomiques opérationnelles ne comportant qu'une seule séquence (*i.e.* les « singletons ») et f_2 le nombre d'unités taxonomiques opérationnelles ne comportant que deux séquences (*i.e.* les « doubletons »).

2.6. Modélisation des vitesses d'altération des minéraux

Le modèle WITCH (Godderis *et al.*, 2006) a été utilisé en collaboration avec Emilie Beaulieu (LHyGeS) pour estimer *a posteriori* la réactivité des minéraux incubés sur le terrain et confronter ces estimations avec les observations obtenues sur la base des sondes de réactivité. Il s'agit d'un modèle numérique, conçu pour déterminer l'évolution de la composition chimique de solutions de sol le long d'un profil pédologique (modèle 1D). Une description exhaustive du modèle peut être trouvée dans (Godderis *et al.*, 2006; Godderis *et al.*, 2010). Les horizons de sol sont discrétisés en 36 « boîtes » de 5 cm d'épaisseur surplombant une couche virtuelle de roche mère de 5 cm d'épaisseur. Pour ce faire, le code résout pour chacune de ces boîtes et à chaque pas de temps le bilan de masse suivant :

$$\frac{dC}{dt} = F_{haut} - F_{bas} + F_{alt} - F_{prec} + F_{ech} + F_{veg} \quad (V.4)$$

où C est la concentration d'une espèce chimique dissoute donnée dans la boîte considérée. F_{haut} et F_{bas} représentent respectivement les flux de drainage entrant et sortant de cette espèce. F_{alt} et F_{prec} représentent les termes de relargage et de consommation de l'espèce considérée, liés respectivement à la dissolution de phases minérales et à la précipitation de phases secondaires. F_{ech} et F_{veg} sont quant à eux des termes algébriques représentant l'échange de cette espèce avec le complexe argilo-humique ou la végétation (prélèvement de nutriments ou dégradation de matière organique) respectivement.

Les flux liés au drainage, F_{haut} et F_{bas} , sont calculés à partir des transferts hydriques dans la colonne de sol estimés par le modèle BILJOU, basé sur le modèle BILHYD (Granier *et al.*, 1999). Il s'agit d'un modèle de bilan de masse (van der Heijden *et al.*, 2013) en entrée duquel ont été implémentés le potentiel d'évapo-transpiration, le profil de distribution racinaire ainsi que les données de pluviosité mesurées sur la parcelle expérimentale aux dates correspondant à l'incubation.

La dynamique des espèces chimiques dissoutes vis-à-vis des processus de dissolution et de précipitation de phases minérales a été définie dans le cadre de la théorie de l'état de transition (Eyring, 1935; Lasaga, 1995). Les flux F_{alt} et F_{prec} associés à chacune de ces

espèces sont contrôlés par le taux de dissolution absolu R_S des minéraux référencés dans la base de données pour lesquelles ces espèces sont impliquées ($S \neq 0$):

$$R_S = A_s \cdot \left[\sum_i k_{i,S} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,S}^i}{RT}\right) \cdot a_i^{n_{i,S}} \cdot f_{inh} \right] (1 - \Omega^S) \quad (\text{V.5})$$

où A_s est la surface minérale réactive ($m^2 \cdot m_{sol}^{-3}$), $k_{i,S}$, $E_{a,S}^i$, n_i et f_{inh} sont respectivement la constante de vitesse de dissolution du minéral ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), l'énergie d'activation de dissolution du minéral ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), l'ordre de réaction de la dissolution et une fonction empirique d'inhibition de la réaction de dissolution du minéral considéré selon le mécanisme réactionnel promu par l'agent altérant i (H^+ , HO^- , H_2O ou un ligand organique). a_i représente l'activité de l'agent altérant i . Enfin, le terme $(1 - \Omega^S)$, où Ω représente l'indice de saturation vis-à-vis du minéral considéré et S le coefficient stœchiométrique de l'espèce considérée dans ce minéral, quantifie l'effet de l'écart à l'équilibre vis-à-vis des phénomènes de dissolution/précipitation pour ce minéral. Pour la modélisation des phases minérales exogènes, nous avons utilisé des paramètres thermocinétiques issues de la méta-analyse de (Palandri et Kharaka, 2004), soit $\log(k_{25,0}) = -7,87 \log(mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1})$, $E_a = 42,1 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$, et $n = 0,63$ pour la labradorite et $\log(k_{25,0}) = -6,85 \log(mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1})$, $E_a = 67,2 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$, et $n = 0,47$ pour l'olivine. Les paramètres cinétiques associés à la dissolution des phases endogènes sont quant à elles issues de la base de données de WITCH (cf. Goddérès *et al.*, 2006) pour plus de détails).

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

$$A_s = \rho * (8.0 * X_{argile} + 2.2 * X_{limon} + 0.3 * X_{sable}) \quad (\text{V.6})$$

où ρ est la densité de la couche de sol considérée, X_{sable} , X_{limon} et X_{argile} correspondent respectivement à la fraction sableuse, la fraction limoneuse et la fraction argileuse avec

$$X_{argile} + X_{limon} + X_{sable} = 1 \quad (\text{V.7})$$

Les propriétés du sol telles que la texture (fraction argileuse, limoneuse, sableuse), la densité et la porosité ont été mesurées sur le site pour la couche superficielle et la couche profonde. La composition moyenne de la couche superficielle est de 15% d'argiles, 19% de limons et

66% de sables, et celle de la couche profonde de 9% d'argiles, 19% de limons et 72% de sables (Beaulieu *et al.*, 2016). Une valeur a été déterminée pour chaque compartiment du modèle (tous les 5 cm de profondeur) par interpolation linéaire des données mesurées. Les teneurs en labradorite et olivine ont été ramenées à 0.01 % afin de ne pas impacter significativement le pH ni l'état de saturation des fluides vis-à-vis des phases en présence, le principe étant de pouvoir suivre numériquement la cinétique de dissolution de ces minéraux sans pour autant perturber la composition chimique des solutions de sols simulée via la dissolution des phases endogènes au profil. Le flux de cations échangeable (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Al^{3+} et Na^+), pour lesquels les échanges entre la solution, de concentration calculée CE_{sol} à un instant t , et le complexe argilo-humique, comprenant une concentration en cations échangeables au niveau de sa surface CE_{surf} basées sur des données de la littérature (Alveteg, 1998), sont définis selon une loi de diffusion (Fick) :

$$\frac{dE_{CE}}{dt} = -k_x(CE_{surf} - CE_{sol}) \quad (V.8)$$

où E_{CE} est la fraction de sites occupés par un cation échangeable CE et k_x est un coefficient de transfert de masse déterminé selon les données de la littérature (Warfvinge et Sverdrup, 1988). Les échanges d'éléments chimiques entre la végétation et le sol (F_{veg}) sont calculés à partir de la productivité primaire nette en carbone déterminée par le modèle biosphérique LPJ (Sitch *et al.*, 2003) et à partir de rapports élément/carbone établis par Redfield (*cf.* Drever *et al.*, 1997). L'incorporation des éléments chimiques par les plantes (assimilation de nutriments) peut se produire jusqu'à 1,5 m de profondeur (zone racinaire), mais le relargage d'éléments par décomposition de la litière ne s'effectue que dans l'horizon superficiel du sol (inférieur à 0,5 m de profondeur) (Beaulieu *et al.*, 2010; Roelandt *et al.*, 2010; Beaulieu *et al.*, 2012). Le modèle prédit également l'acidification du sol dérivée de la pression partielle en dioxyde de carbone (p_{CO_2}) induite par les processus de respiration autotrophe et hétérotrophe. Cette estimation est réalisée à partir de données climatiques (précipitations, température, couvert nuageux, concentration en CO_2 atmosphérique, nombre de jours de pluie) issues de la base de données de l'OHGE et de la base de données mondiale du CRU-TS (Harris *et al.*, 2014), implémentées en entrée du modèle. Nous avons utilisé la version dynamique du code afin de pouvoir imposer à chaque pas de temps les compositions chimiques réelles des solutions entrantes (pluies) comme conditions limites en haut de colonne de sol ($F_{haut}(n = 0)$). Le modèle a été calibré et validé sur plusieurs décennies (1987-2015) en comparant a

posteriori la composition des solutions de sol mesurées sur la parcelle (base de données OHGE) avec celles obtenues en sortie du modèle pour les boîtes correspondantes. En particulier, la reproduction des compositions en SO_4^{2-} qui ne sont que tributaire de l'hydrologie du fait de l'absence de sources (absence de phases porteuses altérables) sur le bassin versant du Strengbach ont été reproduites. Le profil de températures est défini en tout point de la colonne de sol par interpolation linéaire entre la température de surface et la température à 1,5 m de profondeur, estimée en tout instant comme la moyenne glissante annuelle des températures de surface.

3. Résultats

3.1. Analyse des sols et des solutions de sol

Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols prélevés les 18/11/2013 et 12/02/2014 ont été analysées à l'INRA d'Arras selon les méthodes présentées en Annexe 5. L'ensemble des résultats est présenté dans les tables A.3 à A.6 de cette même section. Les teneurs en K, Ca, Mg et Na, sont caractéristiques de contextes pédologiques pauvres en nutriments. En particulier, les profils de Mg et Ca échangeables, qui correspondent aux nutriments inorganiques auxquels nous nous sommes intéressés au cours de cette étude, sont reportés en Figure V.5. Le magnésium présente des teneurs comparables à celles de parcelles 30 ans après un épisode de déforestation, présentant des symptômes de carences en Mg (van der Heijden *et al.*, 2013). Les valeurs de pH déterminées à partir de différentes méthodes donnent des résultats attendus pour les sols forestiers tempérés (Figure V.6)

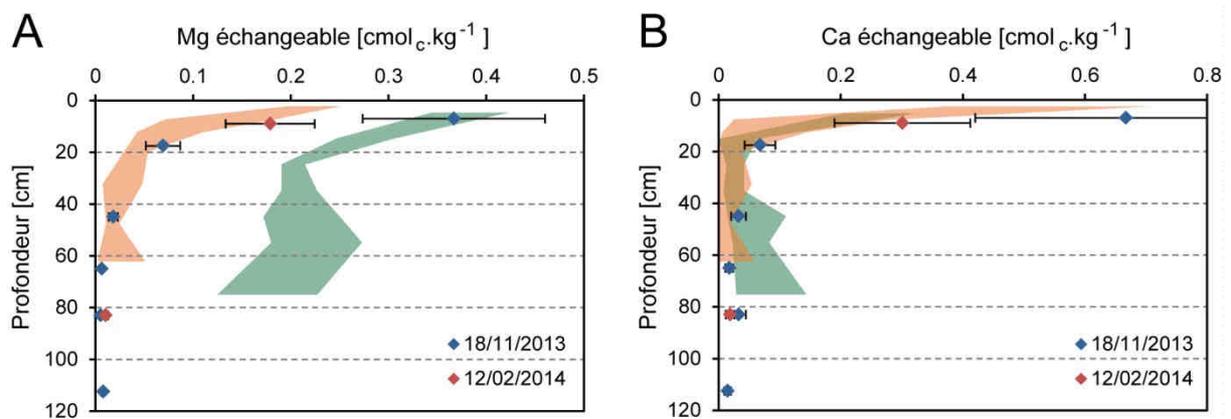


Figure V.5 : Concentrations en magnésium (A) et calcium (B) échangeables, déterminés par extractions à l'acétate d'ammonium. Ces mesures ont été réalisées sur les échantillons collectés le long du profil de sol HP3 du site de la hêtraie du bassin versant du Strengbach les 18/11/2013 et 12/02/2014. L'enveloppe des mesures réalisées sur le site expérimental forestier de Breuil-Chenue (massif du Morvan, France) avant (vert) et 30 ans après épisode de déforestation (orange), extraites de (van der Heijden *et al.*, 2013), sont indiquées à titre de comparaison.

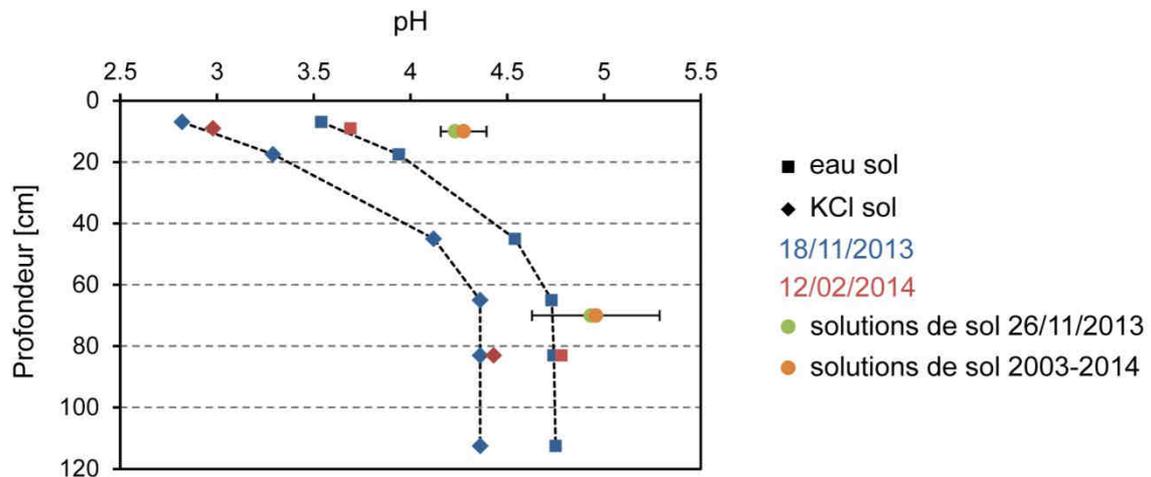


Figure V.6 : valeurs de pH mesurées en différents points du profil HP3 du site de la hêtraie du bassin versant du Strengbach. Le pH a été estimé à partir des échantillons de sol prélevés les 18/11/2013 (bleu) ou 12/02/2014 (rouge) par suspension dans une solution de KCl à 0.1 mol/L selon la norme NF ISO 10390 (diamants) ou par suspension dans de l'eau pure selon la même norme (carrés). Les mesures de pH réalisées directement sur les solutions de sol sont indiquées par des cercles. Les moyennes et écarts-types des solutions gravitaires pour la période 2003-2014 sont indiquées par les cercles oranges (données OHGE).

3.2. Réactivité

La méthode des masques décrite en section 2.2.b a été adaptée avec succès à la mesure de cinétiques de dissolution *in situ*. Cette méthode a permis de quantifier un retrait global de la surface minérale pour la plupart des échantillons d'olivine et pour l'échantillon de labradorite incubé 9 mois dans l'horizon A du profil de sol de la hêtraie. Pour l'ensemble des autres échantillons, nous avons pu déterminer un retrait maximal sur la base de la rugosité de la surface, permettant d'accéder à la borne supérieure de la vitesse d'altération (Table V.1 et Table V.2). Ces mesures constituent à notre connaissance **les premières mesures directes de vitesses d'altération de phases minérales sur le terrain.**

Les retraits mesurés sur l'olivine s'échelonnent sur deux ordres de grandeur de 1,5 nm pour l'échantillon incubé 9 mois dans l'horizon C à plus de 170 nm pour l'échantillon incubé 20 mois sur la table d'altération météorique (Figure V.7). Ils sont également marqués d'une forte hétérogénéité à l'échelle du pèdon, qui dénote avec les résultats théoriques attendus. En effet, les retraits observés après 20 mois d'incubation sont inférieurs à ceux mesurés au bout de 9 mois dans le cas du profil de sol et de la modalité à l'exutoire. On notera toutefois l'emploi de

surfaces de moins bonne qualité de polissage pour la modalité à 20 mois, pour laquelle les retraits attendus étaient nettement supérieurs aux retraits constatés. Pour la labradorite, un retrait maximum de 4,5 nm a été mesuré pour l'échantillon incubé 9 mois dans l'horizon A du profil de sol HP3. L'ensemble des autres échantillons affichent des valeurs de retrait exceptionnellement faibles, inférieures à l'amplitude de la rugosité de l'échantillon, de l'ordre de 1 à 2,5 nm. Seul deux échantillons de labradorite incubés à l'exutoire, présentant des rugosités supérieures à 4 nm du fait d'une mauvaise qualité de polissage n'ont pas pu être exploités.

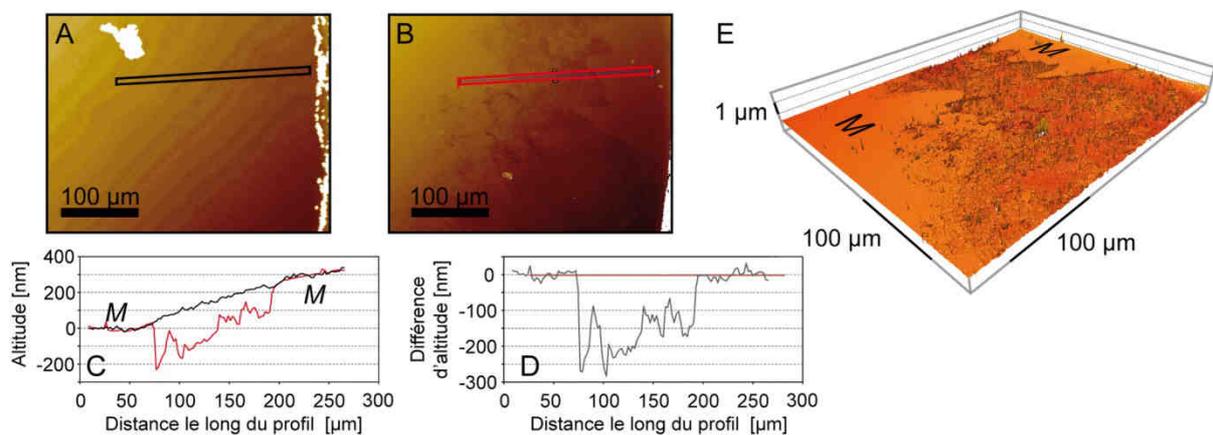


Figure V.7 : Topographie d'un échantillon d'olivine avant (A) et après (B) 20 mois d'incubation sur la table d'altération météorique. Superposition des profils avant (noir) et après (rouge) incubation (C) et résultat de leur soustraction (D). (E) correspond à la représentation tridimensionnelle de la zone encadrée en (B). Les portions de zone masquées sont indiquées par un « M ».

En complément de ces mesures de retrait global, une comparaison détaillée des états de surface pré- et post- altération a permis d'identifier des figures d'altération locales, ou « points chauds » de réactivité. La Figure V.8 représente un cas typique de ces figures d'altération telles qu'observées après incubation. On y observe un retrait global de la surface, mis en évidence grâce à la portion de surface de référence non-altérée, écrantée par la glue RTV au cours de l'incubation (flèche rouge, Figure V.8 B et Figure V.8 C). On observe également une figure d'altération plus localisée et plus profonde (flèche verte, Figure V.8 B et Figure V.8 C), qui s'étend le long d'un profil sinueux qui parcourt la surface (Figure V.8 B) et qui présente des embranchements par endroits. Cette juxtaposition entre retrait global (Figure V.9 F, Figure V.10 zone 1) et figures d'altération locales (Figure V.9 D, Figure V.10 zones 4-6) est également mise en évidence sur d'autres analyses de la surface de ce même échantillon.

Les défauts de polissage visibles sur la surface avant incubation ont été conservés dans la zone masquée et légèrement amplifiés par l'altération dans la zone non-masquée. Ils ont permis un repérage précis de cette même zone avant et après incubation. De telles hétérogénéités locales ont été retrouvées en surface de l'olivine (flèches vertes et noires Figure V.11 et Figure V.12, zones 4, 5 et 6 Figure V.10 B), et dans une moindre mesure en surface de la labradorite (Figure V.13 et Figure V.14). Du fait de cette hétérogénéité de réactivité constatée à l'échelle des surfaces minérales, nous avons pris le parti de présenter en Table V.1 et Table V.2 que des vitesses de dissolution dérivées exclusivement de valeurs de retraits global de la surface, représentant la majeure partie du flux d'altération.

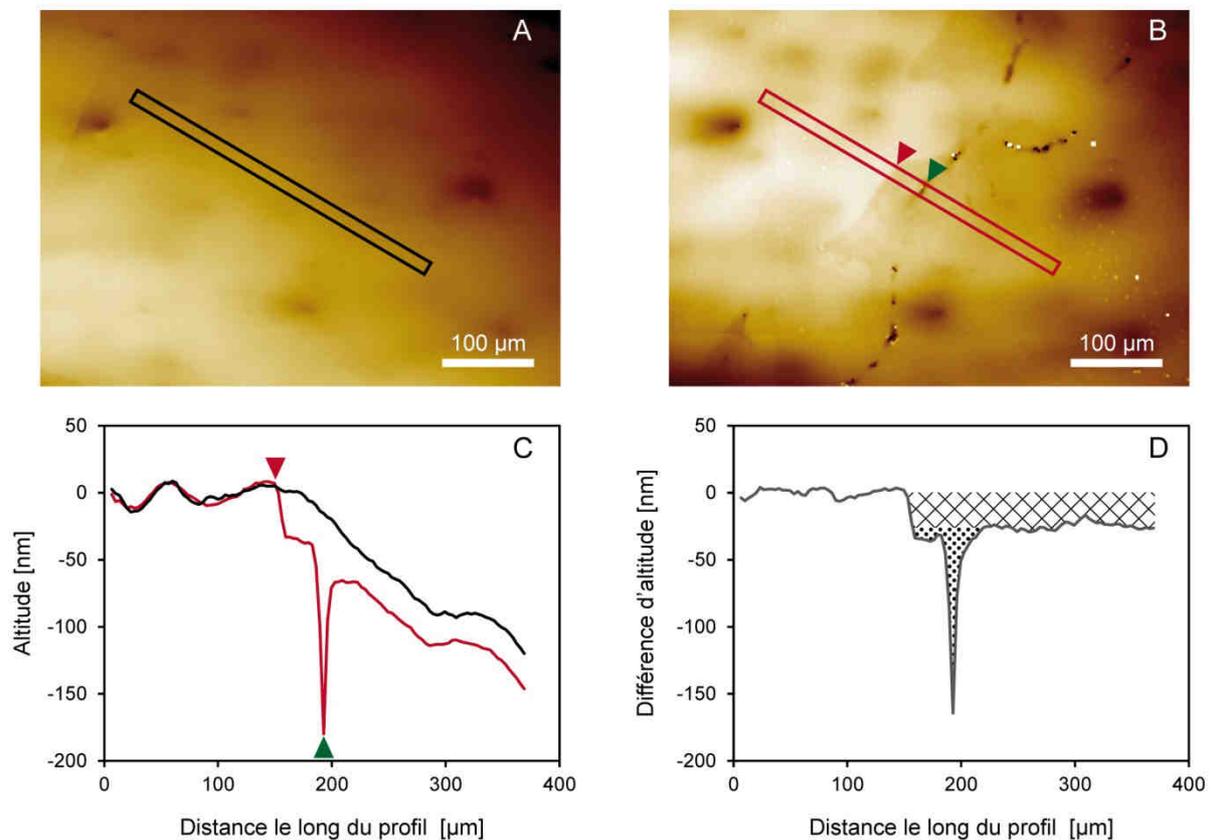


Figure V.8 : Analyse topographique d'une portion de surface d'olivine avant (A) et après (B) 9 mois d'incubation dans l'horizon A du profil de sol HP3 de la hêtraie, sur le bassin versant du Strengbach. Les profils avant (noir) et après incubation (rouge) sont superposés (C), puis soustraits (D). Ils révèlent un retrait global de la surface (flèche rouge, C; volume hachuré, D) et des figures locales d'altération (flèche verte, C; volume piqueté, D).

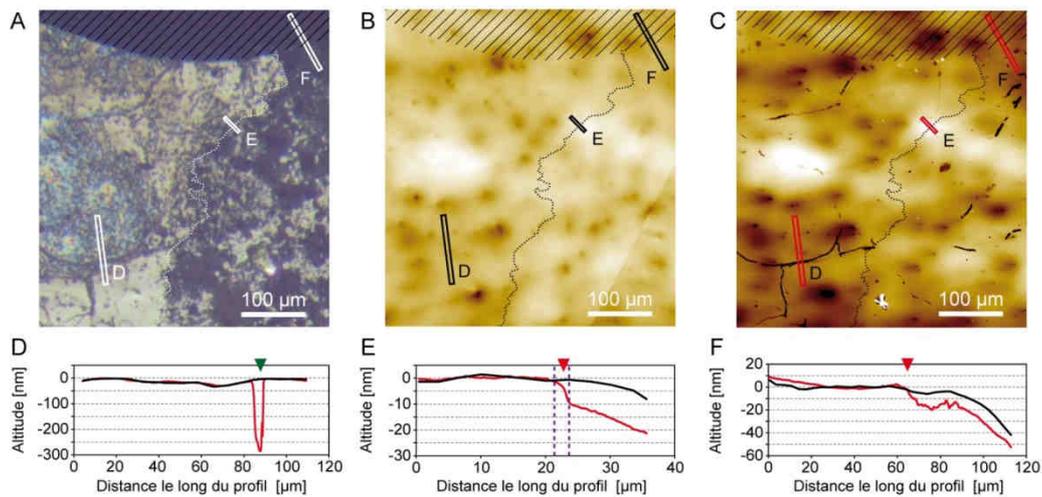


Figure V.9 : Image de microscopie optique en réflexion d'une surface d'olivine incubée 9 mois dans l'horizon A du profil de sol de la hêtraie, avant nettoyage (A). On remarque la présence de filaments sur la partie gauche, et celle de sédiments sur la partie droite. Topographie de la portion de surface correspondante avant incubation (B) et après incubation et nettoyage (C). Les profils topographique avant incubation (noir) et après nettoyage (rouge) ont été alignés et superposés selon la méthode décrite au chapitre III, partie 4.8 (D-F). La partie hachurée correspond à la zone masquée.

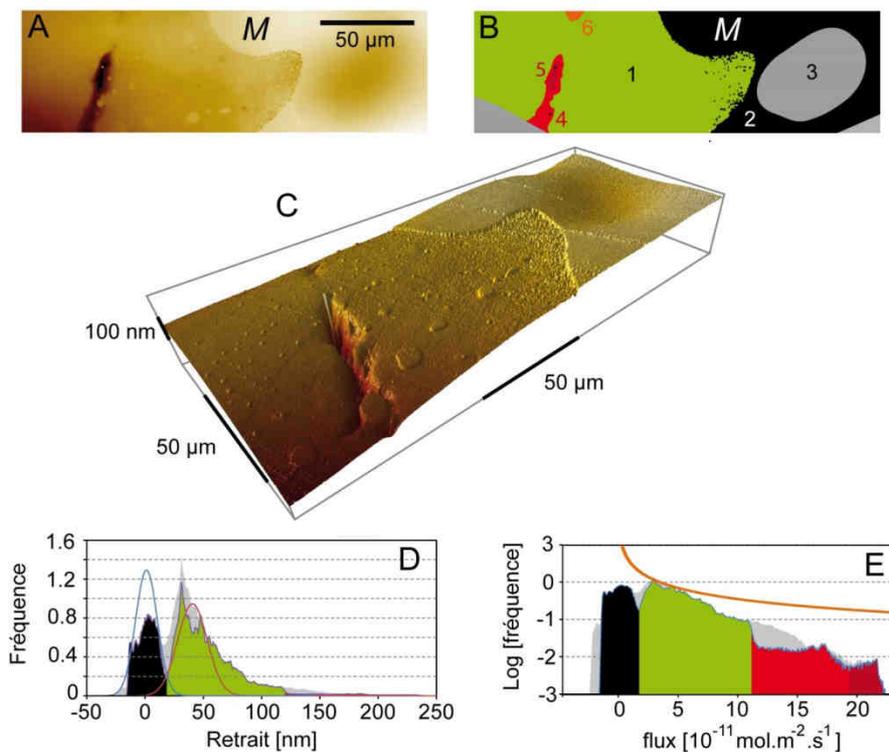


Figure V.10 : Topographie VSI d'un échantillon d'olivine incubé pendant 9 mois dans l'horizon A du profil de sol de la hêtraie (A, C) et interprétation en termes de flux d'altération (B, D, E). La zone masquée est indiquée par un « M ». Les zones en vert correspondent à celles impactées par le retrait global de la surface, celles en nuances de rouge correspondent à des figures locales d'altération.

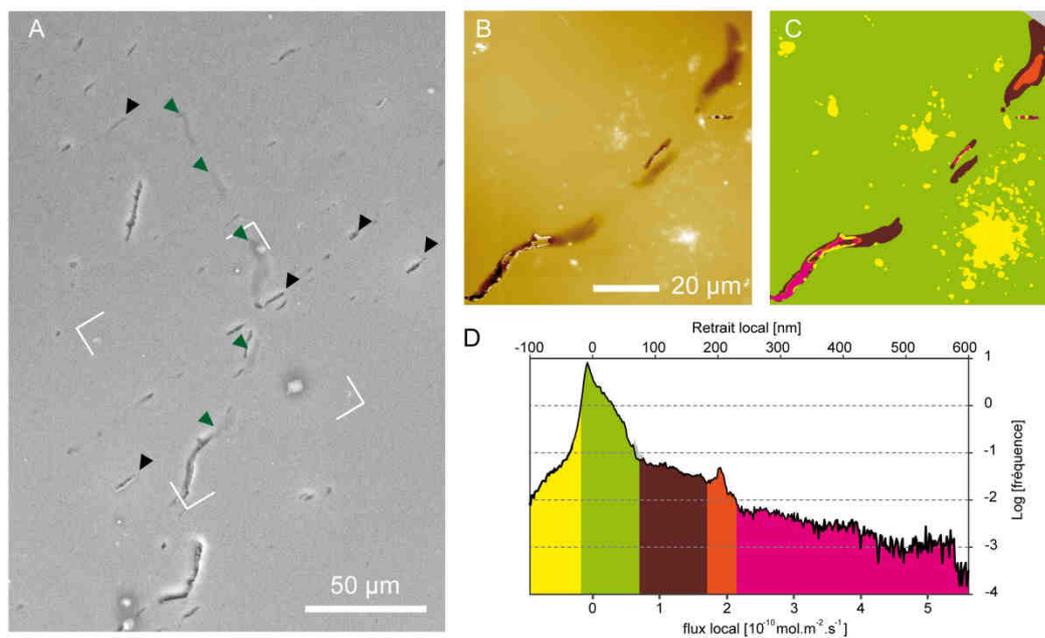


Figure V.11 : Surface d'olivine incubée 9 mois dans l'horizon A du profil de sol de la hêtraie. Image MEB présentant deux types de figures d'altération locales, indiquées par les flèches vertes et noires (A). La topographie de la zone encadrée est présentée en (B) et interprétée en termes de flux d'altération local (en plus du retrait global, dû aux figures d'altération locales) en (C) et (D).

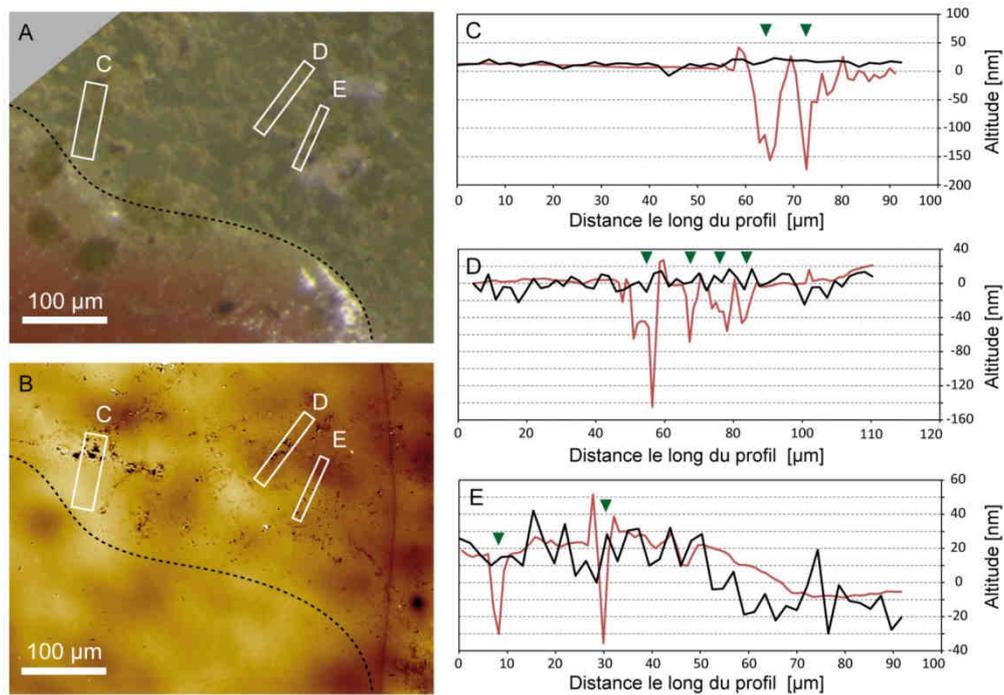


Figure V.12 : Image à la loupe binoculaire d'une portion de surface d'olivine incubée 9 mois sur la table d'altération météorique (A) et topographie VSI correspondante (B). Les pointillés délimitent la zone masquée. Trois profils (C-E) ont été réalisés avant (bleu) et après incubation (rouge).

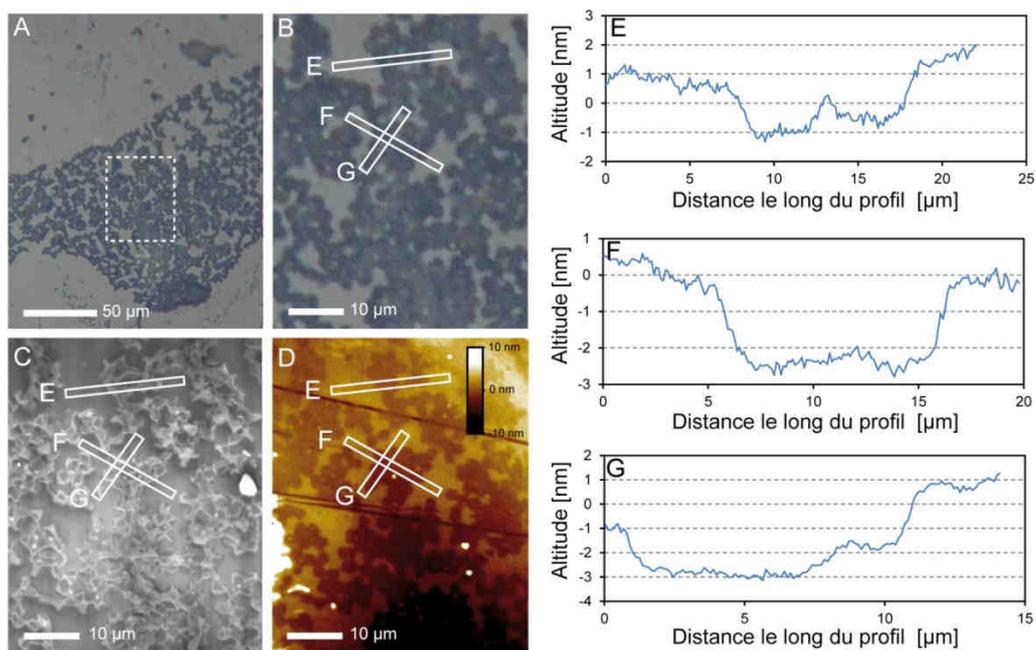


Figure V.13 : Images de microscopie optique en réflexion avant nettoyage d'une portion de surface de labradorite incubée 20 mois dans l'horizon A du profil HP3 (A, B) et image MEB correspondante (C). La topographie VSI de cette même zone après nettoyage est présentée en (D). Profils topographiques réalisés après nettoyage (E-G).

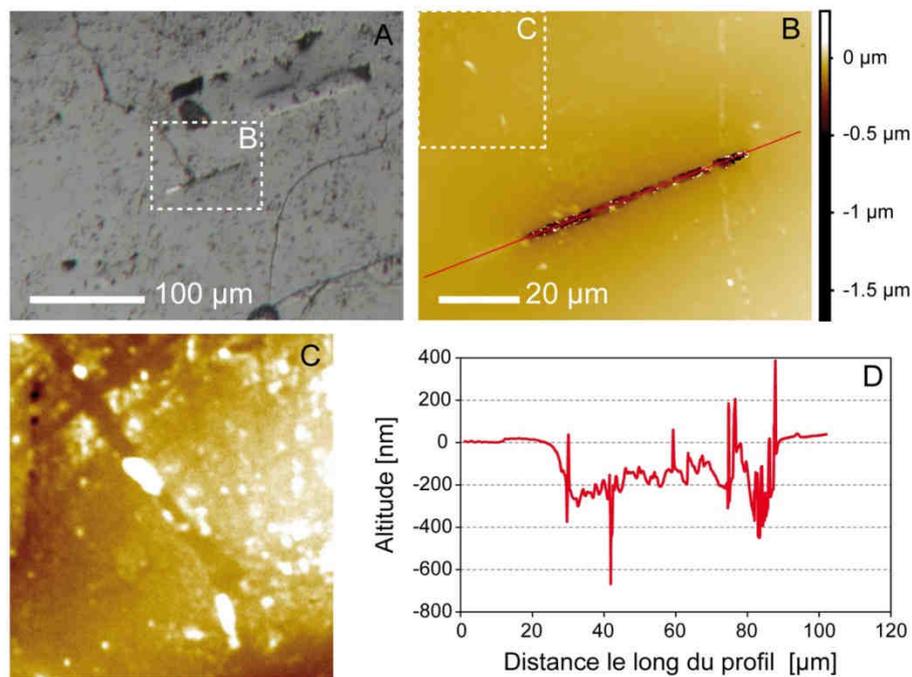


Figure V.14 : Image de microscopie optique en réflexion avant nettoyage d'une portion de surface de labradorite incubée 20 mois dans l'horizon A du profil HP3, centré sur une inclusion d'ilménite (A). La topographie après nettoyage des zones indiquées en pointillés est reporté en (B) et (C). Le profil après incubation indiqué en rouge en (B) est présenté en (D).

En plus de cette première source d'hétérogénéité, des retraits globaux variables ont pu être observés sur certains échantillons à l'échelle d'une même surface, voire à l'échelle d'un même masque, comme présenté en Figure V.15. La zone sur laquelle un retrait a pu être mis en évidence (flèches noires, Figure V.15.B) correspond à la zone sur laquelle des traces de circulation de fluides (apport de particules minérales, phases secondaires, sédiments) ont pu être détectées. De même, un retrait global de la surface n'a pu être mesuré dans le cas de l'échantillon d'olivine incubé 9 mois dans l'horizon A qu'au niveau des portions de masque à l'interface de la zone présentant des traces de circulation de fluide (zone 2, Figure V.16.C). Ces observations illustrent la très forte hétérogénéité de la distribution des fluides en contexte de terrain, qui s'exprime jusqu'à l'échelle du minéral. Ces conditions réactionnelles offrent un fort contraste avec le contact fluide-minéral homogène et permanent mis en œuvre dans les expériences de laboratoire et dont les vitesses de dissolution qui en découlent sont utilisées couramment dans les modèles d'altération. Elles mettent également en évidence le découplage existant entre temps d'incubation d'une surface dans le milieu naturel et temps de réaction, en particulier en contexte pédologique. Dans le but de pouvoir quantifier ici un écart-laboratoire-

terrain minimal, les retraits présentés en Table V.1 et Table V.2 correspondent à des mesures de retrait maximales effectuées, sauf mention contraire, dans des zones qui présentaient des traces évidentes de circulation de fluides, soit donc en s'affranchissant autant que faire se peut de l'impact de l'hétérogénéité de l'écoulement sur la vitesse de dissolution.

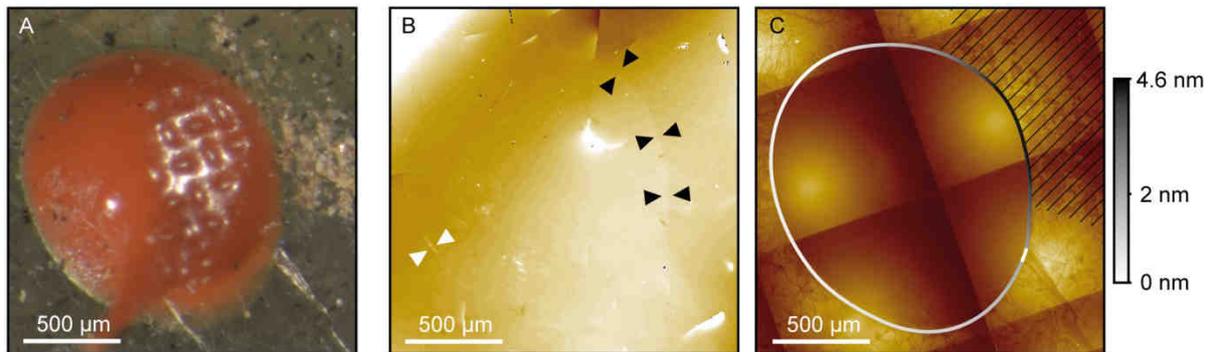


Figure V.15 : Echantillon de labradorite après 9 mois d'incubation dans l'horizon C du profil de sol HP3 de la hêtraie, sur le bassin versant du Strengbach. Image de la surface prise à la loupe binoculaire avant retrait du masque (A), topographie de la surface après nettoyage (B) et interprétation en termes de retraits (C). Les flèches noires en (B) indiquent la zone où le retrait global de la surface est visible, les flèches blanches indiquent la limite du masque, marquée par un relief positif dû à un résidu de glue RTV. La zone hachurée en (C) correspond à la zone supposée d'écoulement des fluides naturels (voir corps du texte).

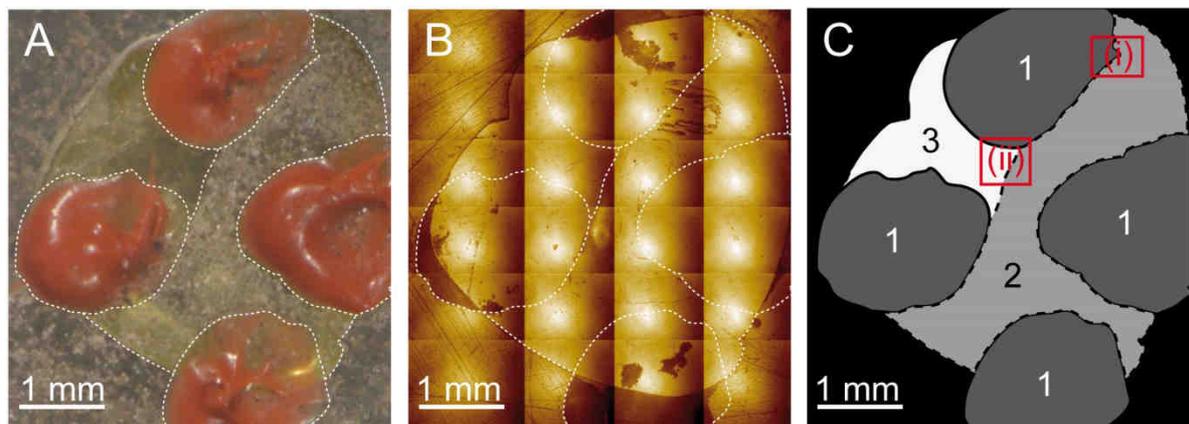


Figure V.16 : Echantillon d'olivine après 9 mois d'incubation dans l'horizon A du profil de sol. Image de la surface prise à la loupe binoculaire avant retrait du masque (A), image de contraste de phase acquise en VSI de la surface après nettoyage (B), les contours en pointillés indiquent la limite des différentes zones interprétées en (C) : zones masquées (1), zone supposée d'écoulement des fluides naturels (2) et reste de la surface d'olivine exposée (3). Les encadrés rouges indiquent les zones plus spécifiquement étudiées en Figure V.8 (i) et Figure V.9 (ii).

L'estimation de la réactivité par perte de masse telle que proposée en partie 2.2.a. n'a pas été concluante ici. En effet, comme montré en Annexe 4, il n'a pas été possible de concilier les pertes de matières engendrées par le traitement avec la précision requise pour évaluer la perte de masse liée à l'altération chimique sur le terrain. Ces données, reportées en Table A.2, n'ont donc pas été exploitées pour la quantification de l'altération dans l'analyse ci-dessous.

3.3. Modélisation de l'altération *in situ*

Le modèle WITCH a permis de reproduire l'évolution des paramètres physico-chimiques dans les différents compartiments du profil de sol à partir des données collectées sur la parcelle de la hêtraie au cours de la période correspondant à l'incubation des sondes de réactivité. La période couverte par chaque simulation s'étend de 1987 à 2016. Les données implémentées en entrée du modèle correspondent à 30 ans d'archives compilées dans la base de données de l'observatoire hydro-géochimique de l'environnement (OHGE). La pertinence du modèle a été vérifiée sur les 29 ans de simulation grâce à une série de tests de sensibilité réalisés en amont des simulations, ainsi que par une optimisation de l'adéquation des sorties du modèle, telles que les caractéristiques des solutions de sol, avec celles mesurées par l'OHGE sur la même période.

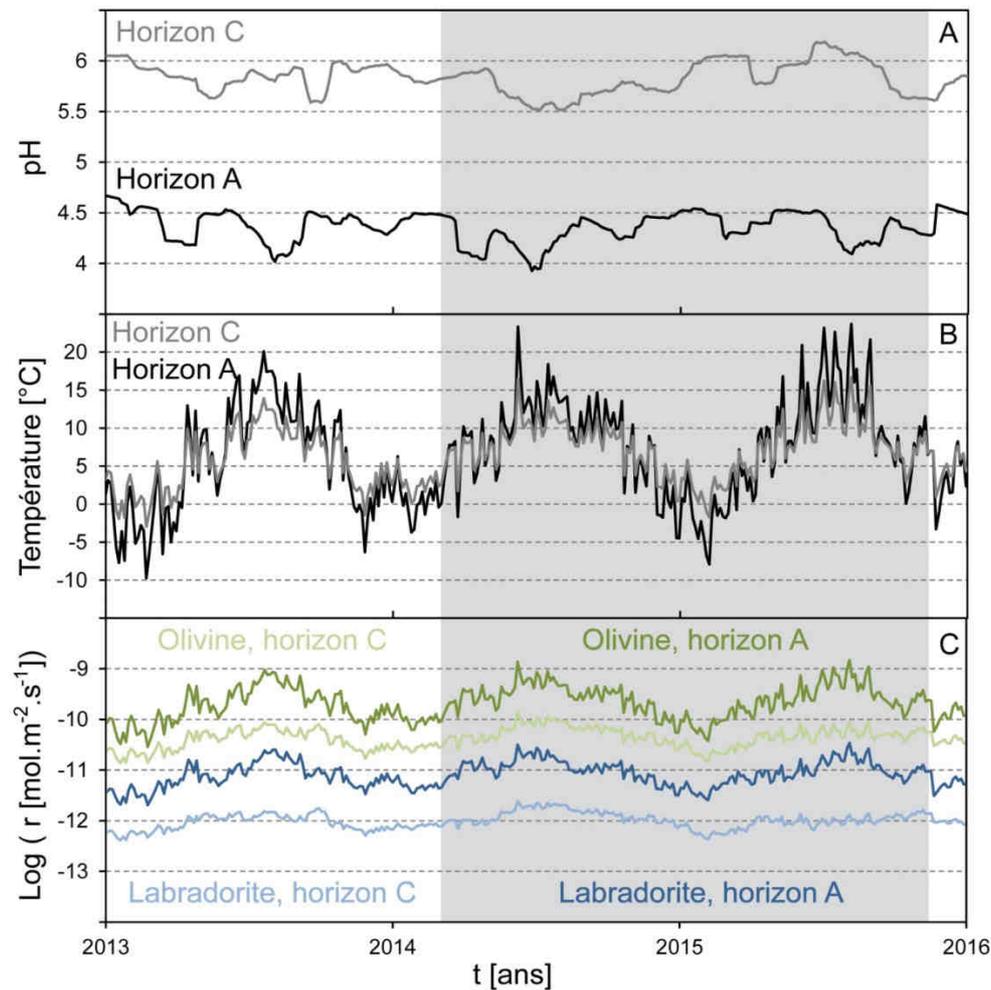


Figure V.17 : Variations du pH, de la température et de la vitesse de dissolution de l'olivine et de la labradorite déterminées par le modèle WITCH pour les deux horizons du profil de sol HP3 du site de la hêtraie sur la période 2013-2015. La période grisée correspond à la période d'incubation des échantillons.

On observe sur la Figure V.17 que les variations de température constituent un paramètre de contrôle de premier ordre des vitesses de dissolution de l'olivine et de la labradorite. La corrélation de la vitesse avec les variations de pH est moins directe. L'amplitude de ces variations ne semble pas suffisante pour affecter significativement les variations de vitesses de dissolution observées. Nous avons en effet vérifié que les variations de pH reportées en Figure V.17 A ne pouvaient conduire qu'à des écarts de vitesse d'un facteur 2,4 et 3,2 maximum pour la labradorite et l'olivine respectivement, bien inférieurs aux variations d'amplitude de près d'un ordre de grandeur liées aux fluctuations de température. Les valeurs de pH simulées pour l'horizon A ($4,4 \pm 0,2$) reproduisent relativement fidèlement les valeurs mesurées ($4,3 \pm 0,1$). Les valeurs de pH pour l'horizon C, qui impliquent des quantités

absolues de protons plus faibles, sont sensiblement plus hautes que les valeurs réelles ($5,8 \pm 0,2$ contre $5,0 \pm 0,3$). Ces valeurs sous-estimant néanmoins les vitesses simulées, elles ont pu être utilisées dans le but d'estimer un écart cinétique laboratoire-terrain minimum. Dans le cadre de la théorie de l'état de transition qui est utilisée dans le modèle WITCH (équation V.5), la gamme sur laquelle varie l'enthalpie libre de réaction de la dissolution de l'olivine et de la labradorite reste sur le plateau de vitesses en conditions « loin de l'équilibre », ce qui correspond à une valeur de $f(\Delta_r G)$ proche de 100 %, soit en d'autres termes une valeur de Ω proche de 0 (équation V.5).

Les vitesses de réaction pour la labradorite et l'olivine ont été converties en valeurs de retrait global de la surface et comparées aux mesures obtenues sur le terrain. Comme indiqué en Table V.1 et Table V.2, les vitesses de dissolution estimées par le modèle numérique sont d'un à deux ordres de grandeur plus élevées que les valeurs mesurées in situ pour l'olivine. L'écart de vitesse laboratoire-terrain ainsi estimé varie pour l'horizon A d'un facteur 15 à plus de 250 pour l'olivine et de 6 à plus de 50 pour la labradorite. Dans l'horizon C, l'écart cinétique laboratoire-terrain minimum déterminé est plus modeste, avec des valeurs de 44 à plus de 61 pour l'olivine et de 4 jusqu'à à peine plus de 1 pour la labradorite.

Labradorite										
Echantillon	Contexte d'altération	durée d'incubation [jours]	Δ_Z^T	r_T	T	pH	Δ_Z^L	r_L	ξ	$\Delta_{L/T}$
			[nm]	[mol/m ² /s]	[°C]		[nm]	[mol/m ² /s]	[mol/m ²]	
ML9	Météorique	276	≤ 2	8.59E-13	7.1	5.4	4.4	1.88E-12	4.49E-05	2.2
ML20	Météorique	618	≤ 2	3.84E-13	7.1	5.4	9.8	1.88E-12	1.01E-04	4.9
AL9a	Horizon A	276	≤ 2	8.59E-13	6.3	4.4	28.6	1.23E-11	2.93E-04	14.3
AL9b	Horizon A	268	4.5	1.99E-12	6.3	4.4	28.0	1.24E-11	2.87E-04	6.2
AL20	Horizon A	618	≤ 1.1	2.11E-13	6.3	4.4	55.5	1.06E-11	5.68E-04	50.4
CL9a	Horizon C	276	≤ 1.5	6.44E-13	6.3	5.8	3.2 (0.7)	1.37E-12 (3.13E-13)	3.26E-05	2.1 (0.5)
CL9b	Horizon C	268	≤ 1	4.42E-13	6.3	5.8	3.1 (7.05)	1.37E-12 (3.12E-13)	3.16E-05	3.1 (0.7)
CL9c	Horizon C	268	≤ 2.5	1.11E-12	6.3	5.8	3.1 (7.05)	1.37E-12 (3.12E-13)	3.16E-05	1.2 (0.3)
CL20	Horizon C	618	≤ 1.5	2.88E-13	6.3	5.8	5.8 (1.4)	1.11E-12 (2.64E-13)	5.95E-05	3.9 (0.9)
EL9a	Exutoire	276	≤ 5	2.15E-12	5.8	6.5	0.8	3.54E-13	8.45E-06	n.d.
EL9b	Exutoire	268	≤ 4	1.77E-12	5.8	6.5	0.8	3.54E-13	8.21E-06	n.d.
EL20	Exutoire	618	≤ 1	1.92E-13	5.8	6.5	1.8	3.54E-13	1.89E-05	1.8

Table V.1 : Retraits globaux de la surface Δ_Z et vitesse de dissolution r mesurés sur le terrain (τ) ou issues des simulations réalisées avec WITCH à partir de lois cinétiques déterminées en laboratoire (L), sur la base de la théorie de l'état de transition. Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux estimations sur la base d'une saturation prédite selon (Taylor *et al.*, 2000). Avancement de la réaction prédit ξ et écart laboratoire/terrain $\Delta_{L/\tau}$ associés. n.d. n'ont pas pu être estimés sur la base de la méthodologie employée, les retraits attendus étant plus faibles que ceux mesurables du fait de la qualité de polissage des échantillons employés dans les modalités concernées.

Olivine										
Echantillon	Contexte d'altération	durée d'incubation [jours]	Δ_Z^T	r_T	T	pH	Δ_Z^L	r_L	ξ	$\Delta_{L/T}$
			[nm]	[mol/m ² /s]	[°C]		[nm]	[mol/m ² /s]	[mol/m ²]	
MO9	Météorique	276	≤ 1	9.38E-13	7.1	5.4	76.2	7.15E-11	1.70E-03	76
MO20	Météorique	618	171**	7.17E-11	7.1	5.4	170.5	7.15E-11	3.82E-03	1
AO9	Horizon A	276	24.19	2.27E-11	6.3	4.4	381.1	3.58E-10	8.53E-03	15
AO20	Horizon A	618	3*	1.26E-12	6.3	4.4	763.6	3.20E-10	1.71E-02	254
CO9	Horizon C	276	1.5	1.41E-12	6.3	5.8	66.2	6.21E-11	1.48E-03	44
CO20	Horizon C	618	≤ 2	8.38E-13	6.3	5.8	123.1	5.16E-11	2.75E-03	61
EO9	Exutoire	276	2.5	2.35E-12	5.8	6.5	20.2	1.90E-11	4.53E-04	8
EO20	Exutoire	618	≤ 2.5	1.05E-12	5.8	6.5	45.3	1.90E-11	1.01E-03	18

Table V.2 : Retraits globaux de la surface Δ_Z et vitesse de dissolution r mesurés sur le terrain (τ) ou issues des simulations réalisées avec WITCH à partir de lois cinétiques déterminées en laboratoire (L), sur la base de la théorie de l'état de transition. Avancement de la réaction prédit ξ et écart laboratoire/terrain $\Delta_{L/\tau}$ associés. * retrait déterminé sur une zone sans traces d'écoulement. ** d'origine possiblement biotique.

Pour les modalités à l'exutoire et à la table d'altération météorique, un retrait prévisionnel a été calculé sur la base d'un contact permanent du minéral considéré avec une solution d'un pH correspondant au pH moyen annuel du Strengbach ou des eaux de pluie. L'interaction a été supposée constante sur l'ensemble de la période d'incubation à une température correspondant à la moyenne annuelle de la température de l'air à la station météorologique et calculée pour l'exutoire sur la base d'un gradient thermique altitudinal de - 0,6 °C pour + 100 m. Les valeurs ainsi obtenues surestiment les retraits maxima mesurés d'un facteur 2 pour la labradorite jusqu'à un facteur de plus de 76 pour l'olivine sur la table d'altération météorique. Sur cette même modalité cependant, un échantillon d'olivine a localement présenté des retraits de 171 nm, ce qui correspond à un facteur ~1 (pas de différence laboratoire-terrain). Pour la modalité à l'exutoire, les simulations numériques surestiment les valeurs mesurées d'un facteur 8 à plus de 18 pour l'olivine, et d'un facteur > 1,8 seulement pour la labradorite.

3.4. Observations post-incubation

L'observation microscopique des échantillons a permis de mettre en évidence la colonisation des échantillons par des macro- et micro-organismes. En particulier, bactéries et champignons ont pu être observés sur tous les échantillons. Leur identification s'est avérée relativement aisée pour la modalité « Météorique », tandis que pour les autres échantillons, la présence de débris organiques, d'encroûtements ou de particules de phases secondaires a rendu l'identification sur la base de critères morphologiques, plus incertaine (Figure V.18). Des organismes n'appartenant pas à ces classes taxonomiques, tels que des germes de plantes ou des diatomées, ont pu être observés sur les échantillons des modalités « météorique » et « exutoire », mais ils se situent en dehors du cadre de cette étude.

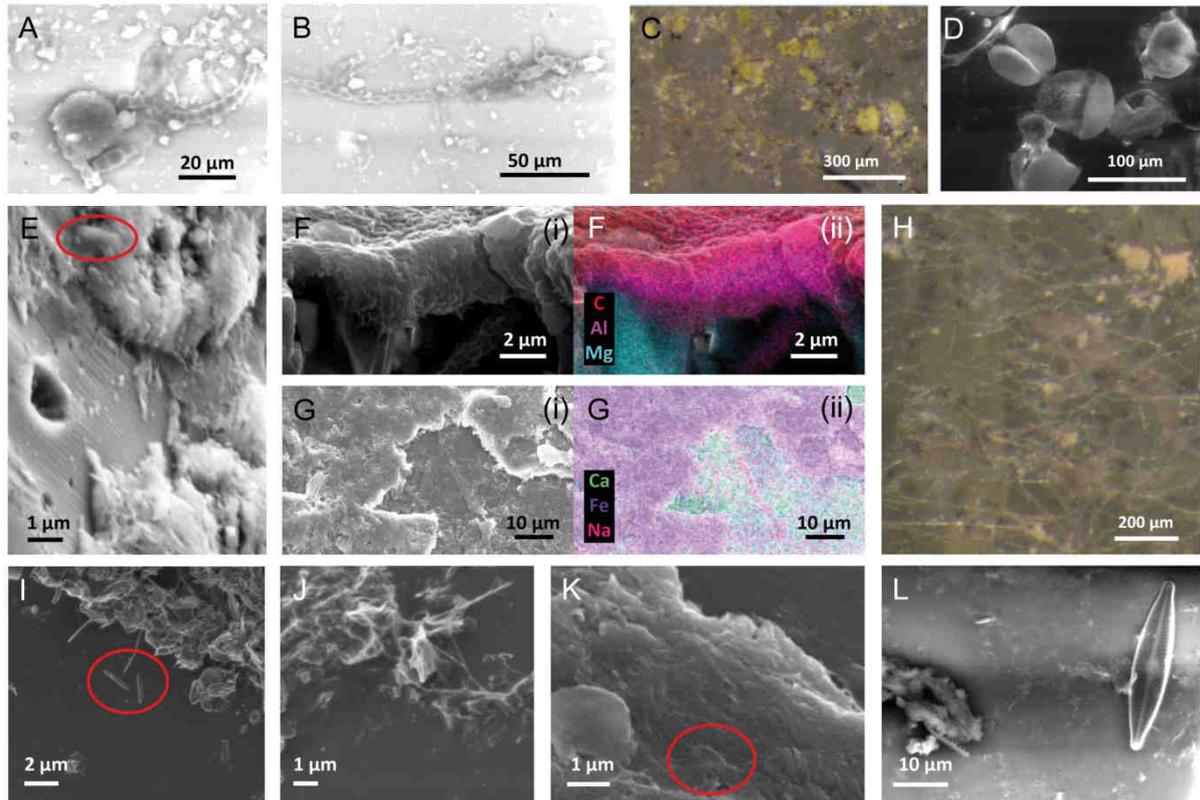


Figure V.18 : Chapelets de cyanobactéries à la surface d'un grain de labradorite après 9 mois d'incubation sur la table d'altération météorique (A, B); Cellules photosynthétiques à la surface d'un échantillon de labradorite après 20 mois d'incubation sur la table d'altération météorique (C); Graines de plantes (non-identifiées) en phase de germination à la surface d'un échantillon d'olivine après 9 mois d'incubation sur la table d'altération météorique (D); hypothétique bactérie (ellipse rouge) prise dans un encroûtement à la surface d'un échantillon d'olivine après 20 mois d'incubation dans l'horizon A du profil de sol (E). Encroûtement riche en aluminium recouvrant partiellement la surface d'un grain d'olivine incubé 20 mois dans l'horizon A du profil de sol (F), image (i) et analyse élémentaire SEM-EDX correspondante (ii). Encroûtements riches en fer à la surface d'un échantillon de labradorite incubé pendant 20 mois dans l'horizon A du profil de sol (G), image (i) et analyse élémentaire SEM-EDX correspondante (ii). Réseau d'hyphes fongiques (filaments blancs) développés à la surface d'un échantillon de labradorite après 9 mois d'incubation dans l'horizon C du profil de sol (H). Bactéries (ellipse rouge) et filaments microbiens à la surface d'un grain d'olivine après 20 mois d'incubation dans la modalité « exutoire » (I, J). Micro-organisme, potentiellement une bactérie (ellipse rouge), engagée dans un encroûtement de phases secondaires à la surface d'un échantillon de labradorite après 20 mois d'incubation à l'exutoire. Diatomées à la surface d'un échantillon d'olivine après 20 mois d'incubation dans la modalité « exutoire » (L).

3.5. Diversité bactérienne

Parmi les acteurs supposés de l'altération microbienne, nous nous sommes concentrés sur les bactéries et les champignons, pour lesquels une base bibliographique sur leur rôle supposé dans l'altération supergène commence à se constituer dans la littérature (Courty *et al.*, 2010; Uroz *et al.*, 2015).

a) Patron général

Une moyenne de 33719 séquences par échantillon a été collectée sur l'ensemble du jeu de données. Les courbes de raréfactions indiquent un comportement contrasté entre les différentes modalités testées. Tandis que les courbes de raréfaction pour la modalité météorique (vert, Figure V.19) tendent rapidement vers une valeur de saturation, le nombre important d'espèces bactériennes présentes dans les échantillons de la modalité à l'exutoire (bleu, Figure V.19) ne nous a pas permis d'épuiser toute la diversité de cette modalité. Les échantillons des horizons A et C du profil de sol (brun et brun clair respectivement, Figure V.19) se situent quant à eux entre ces deux extrêmes.

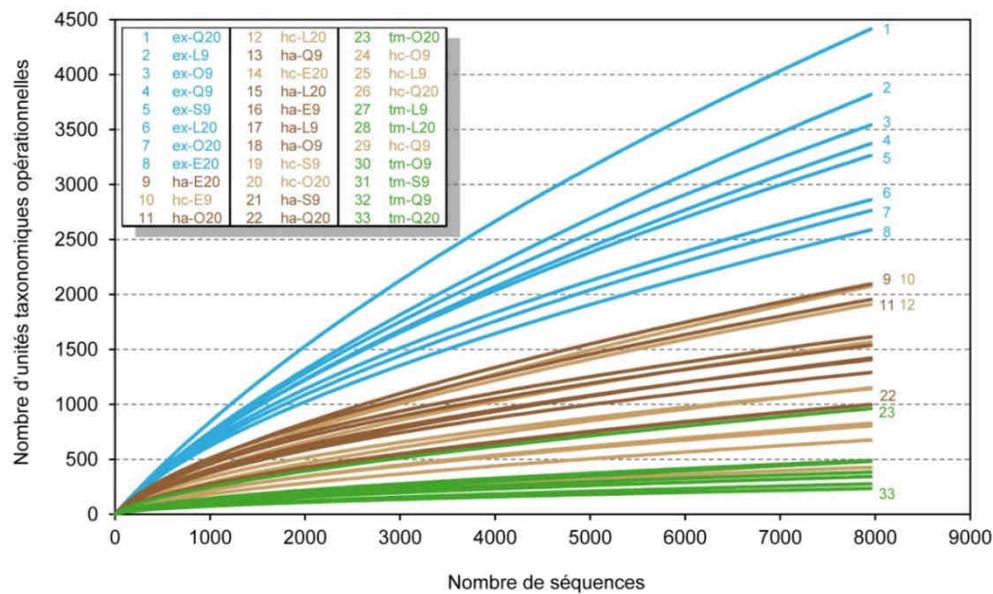


Figure V.19 : Courbes de raréfaction des séquences d'ADN ribosomal 16S pour l'analyse de la diversité bactérienne dans les échantillons de la modalité à l'exutoire (« ex », bleu), les horizons A (« ha », brun) et C (« hc, brun pâle ») du profil de sol HP3, et de la modalité météorique (« tm », vert). Les échantillons testés correspondent aux minéralosphères du quartz (Q), de labradorite (L), et de l'olivine (O), ainsi qu'au sac vide témoin (S) et à des échantillons de matrice environnementale (E) prélevés à proximité des sondes. Ces derniers correspondent à des prélèvements de sol des horizons A et C ou à des sédiments collectés dans le support à échantillons à l'exutoire.

L'analyse statistique de la répartition des unités taxonomiques opérationnelles au sein de chaque échantillon conduite sur l'ensemble du jeu de données montre une différence significative ($P < 0.01$, ANOVA) entre les patrons de communautés bactériennes du sol, de l'exutoire et de la table d'altération météorique. En moyenne, les échantillons de la table d'altération météorique sont plus riches en cyanobactéries ($> 18\%$) et en bacteroidetes ($> 22\%$, Figure V.20). Les échantillons du profil de sol possèdent une plus grande abondance relative moyenne d'individus de l'embranchement des *Acidobacteria* ($> 20\%$ horizon A, $> 16\%$, horizon B). Les échantillons immergés à l'exutoire présentent une abondance moyenne en bactéries appartenant à l'embranchement des *Verrumicrobia* plus élevée.

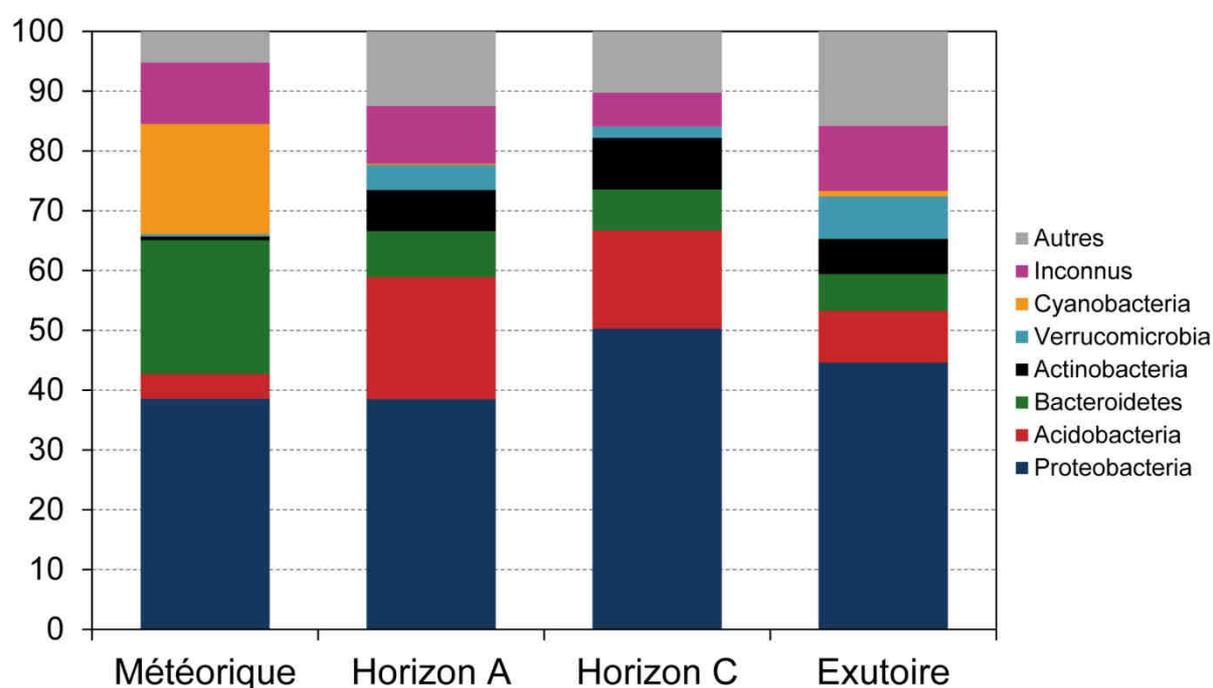


Figure V.20 : Proportions relatives moyennes des phyla bactériens présents dans les échantillons incubés sur la table météorique, les horizons de sol A et C et l'exutoire du bassin versant du Strengbach (Aubure, France).

Cette différence est également marquée au niveau des espèces, parmi des bactéries potentiellement impliquées dans des processus d'altération. Les unités taxonomiques correspondant aux genres *Geobacter sp.*, caractéristiques de milieux sédimentaires impliquées dans la réduction du Fe(III) par des processus de respiration anaérobies (Esther *et al.*, 2015), *Aquabacterium sp.* ou *Rhodobacter sp.*, dont plusieurs espèces de ce genre sont connues pour leurs capacités ferroxydantes (Weber *et al.*, 2006; Hedrich *et*

al., 2011), ne sont représentées en proportions significatives que dans les échantillons de l'exutoire. Ces observations concordent avec la dynamique sédimentaire qui caractérise cette modalité, potentiellement marquée par de fortes variations de concentrations en oxygène dissout au niveau des sondes environnementales correspondantes. Des espèces, telles que *Sphingomonas sp.*, connues pour leurs propriétés altérantes de phases riches en fer telles que la biotite, par la production de sidérophores (Calvaruso *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2009) ou *Acidiphilium sp.*, identifiée comme bactérie ferri-réductrice de type *dissimilatory iron-reducing bacteria* (DIRB) (Esther *et al.*, 2015) ne sont quant à elles retrouvées que dans la modalité météorique, plus précisément sur les échantillons d'olivine.

Une forte disparité entre les populations microbiennes caractérisées au sein des différents contextes d'altération est également mise en exergue par l'analyse des valeurs des indices de diversité substantiellement plus élevées pour les communautés extraites des échantillons de l'exutoires que pour celles issues du profil de sol et en moyenne plus faibles pour la modalité météorique (Figure V.21).

Ces divergences entre les communautés microbiennes peuvent être mises en relation avec les différences existantes entre les différents contextes d'altération étudiés (possibilité de photosynthèse dans la modalité météorique, conditions suboxiques voire anoxiques suspectées pour la modalité de l'exutoire, etc.). Nous avons donc opté pour une analyse individuelle de chaque modalité dans la suite de ce travail.

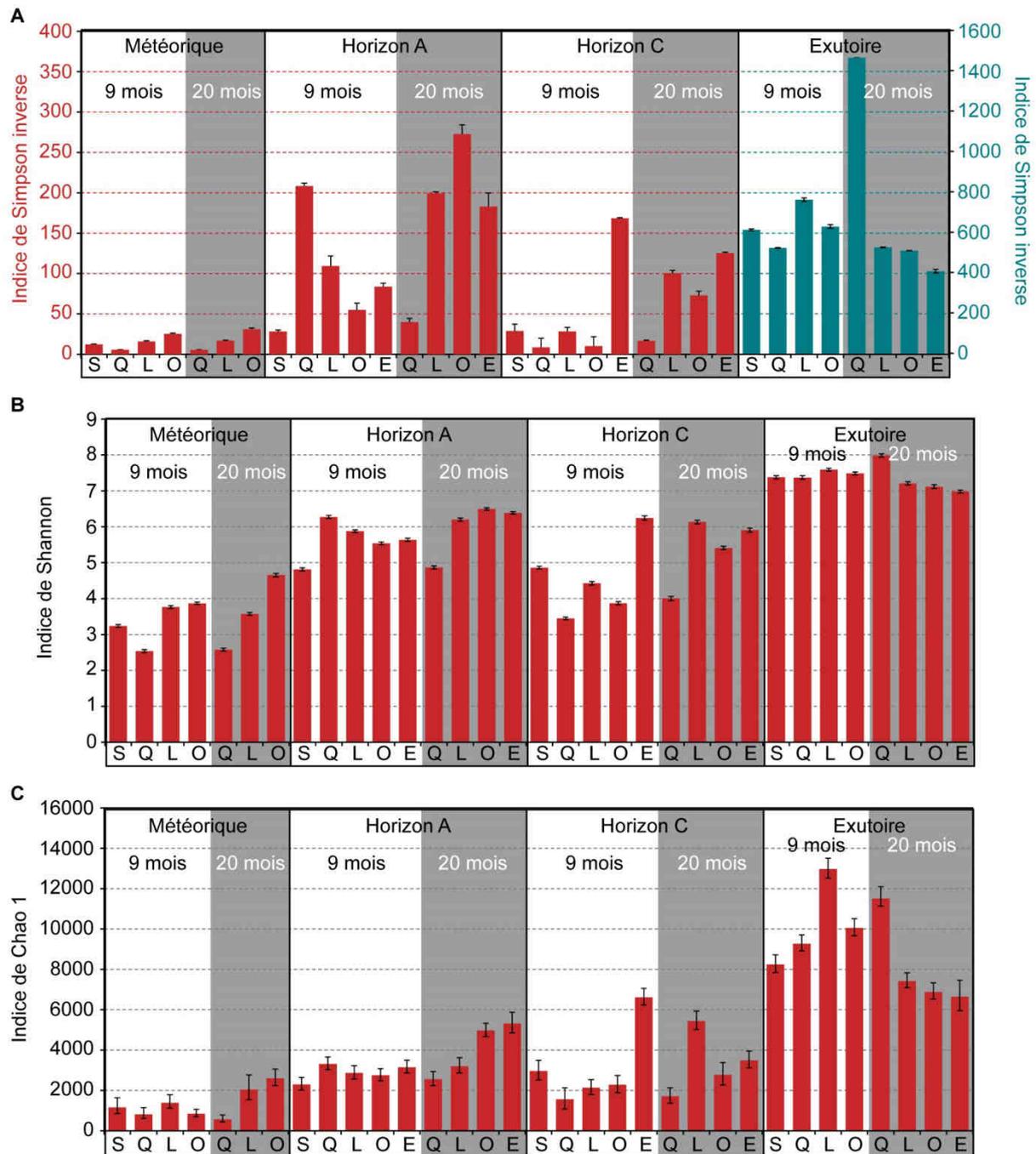


Figure V.21 : Indices de diversité de Simpson inverse (A), de Shannon (B) et de richesse Chao 1 (C) associés aux échantillons prélevés sur le bassin versant du Strengbach. Les échantillons testés correspondent aux minéralosphères du quartz (Q), de labradorite (L), et de l'olivine (O), ainsi qu'au sac vide témoin (S) et à des échantillons de matrice environnementale (E) prélevés à proximité des sondes. Ces derniers correspondent à des prélèvements de sol des horizons A et C ou à des sédiments collectés dans le support à échantillons à l'exutoire.

b) Horizon A

Au sein du profil de sol, les échantillons de l'horizon A se démarquent significativement de ceux de l'horizon C ($p < 0.01$, ANOVA). Les espèces impliquées dans l'altération des minéraux semblent distribuées de façon inégale entre les deux horizons de sol. *Mycobacterium Kyorinense* par exemple, apparentée à d'autres espèces du genre *Mycobacterium* impliquées dans l'altération de la biotite au sein de la mycorrhizosphère du chêne n'ont été retrouvées en proportions significatives que dans la litière.

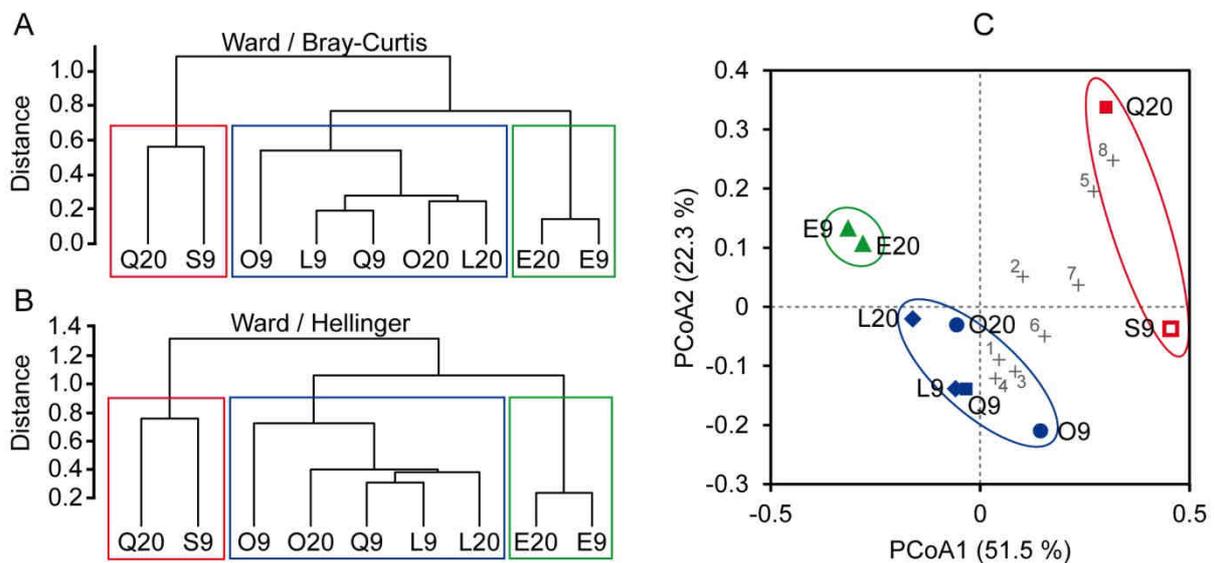


Figure V.22 : Ordination des profils de communautés microbiennes issues de l'horizon A du profil de sol de la hêtraie. Les échantillons testés correspondent aux minéralosphères de labradorite (L), de l'olivine (O) et du quartz (Q), ainsi qu'au sac vide témoin (S) et à l'échantillon de matrice environnementale (sol, E), échantillonnés après 9 mois (9) et 20 mois (20) d'incubation. Les analyses correspondent à l'agrégation des unités taxonomiques opérationnelles résolue à l'échelle de l'espèce selon la méthode de Ward sur la base de leurs distances de Bray-Curtis (A) et de Hellinger (B). L'analyse en coordonnées principales (PCoA) des données métagénomique (C) représente 73.8 % de la variance totale. Elle inclue la projection *a posteriori* de la moyenne pondérée de la contribution à chaque échantillon des variables espèces : *Collimonas Sp.* (1), *Burkholderia Sp.* (2), *Pseudomonas Sp.* (3), *Janthinobacterium Sp.* (4), *Leifsonia Sp.* (5), *Polaromonas Sp.* (6), *Sphingomonas Sp.* (7), *Arthrobacter Sp.* (8).

L'agrégation des échantillons de l'horizon A selon la méthode de Ward (Ward, 1963) sur la base de leurs distances de Bray-Curtis (Odum, 1950; Bray et Curtis, 1957), indique une claire séparation entre les communautés microbiennes des échantillons de minéraux et celles des sols (Figure V.22). Leur projection dans un espace réduit, selon une méthode de positionnement multidimensionnel classique (ou analyse en coordonnées principales, PCoA) confirme cette séparation (Figure V.22 C). La projection met de plus en évidence la séparation des communautés bactériennes recueillies sur le sac vide après 9 mois d'incubation et les échantillons de quartz incubés durant 20 mois du reste des échantillons. Ces échantillons présentent également une diversité bactérienne particulièrement faible, comme en attestent leurs indices de diversité de Shannon (H') et de Simpson inverse (I), significativement plus faibles que ceux des autres échantillons de cette même modalité (Figure V.21 A, B). L'échantillon d'olivine après 20 mois (O20) d'incubation dans l'horizon A présente une richesse d'espèces significativement plus importante que l'ensemble des autres échantillons de cette modalité et comparable à celle de l'échantillon de sol prélevé simultanément, avec une valeur d'indice de richesse Chao 1 (S_{chao1}) > 4000 (Figure V.21 C). Ce même échantillon d'olivine à 20 mois présente par ailleurs une diversité bactérienne significativement plus élevée que l'ensemble des autres poudres minérales incubées dans l'horizon A (Figure V.21 A, B).

c) *Horizon C*

Une franche séparation est également observée entre les poudres minérales incubées dans l'horizon C et les échantillons de sol correspondants (Figure V.23). De surcroît, la classification hiérarchique selon la méthode de Ward indique une séparation de second ordre en fonction du temps d'incubation (échantillons 9 mois contre échantillons 20 mois, Figure V.23 A et B) suivie d'une séparation au troisième ordre en fonction du type de réactivité (minéraux réactifs, labradorite et olivine contre quartz et sac vide respectivement Figure V.23 A et B).

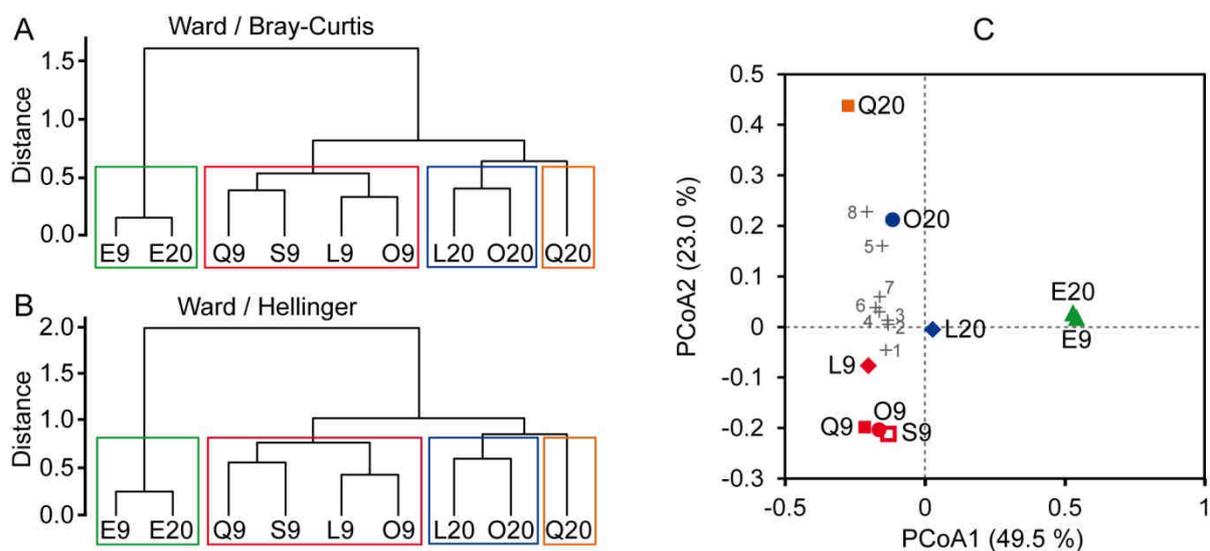


Figure V.23 : Analyse statistique de la composition de communautés microbiennes issues de l'horizon C du profil de sol de la hêtraie. Les échantillons testés correspondent aux minéralosphères de labradorite (L), de l'olivine (O) et du quartz (Q), ainsi qu'au sac vide témoin (S) et à l'échantillon de matrice environnementale (sol, E), après 9 mois (9) et 20 mois (20) d'incubation. La PCoA représente 72,4 % de la variance totale. Espèces représentées : *Collimonas Sp.* (1), *Burkholderia Sp.* (2), *Pseudomonas Sp.* (3), *Janthinobacterium Sp.* (4), *Leifsonia Sp.* (5), *Polaromonas Sp.* (6), *Sphingomonas Sp.* (7), *Arthrobacter Sp.* (8).

En termes de diversité, la composition bactérienne associée aux minéraux réactifs après 20 mois d'incubation se démarque du reste des échantillons avec des indices de diversité significativement supérieurs ($H' > 5$ et $I > 50$), comparables à ceux des prélèvements de sol correspondants. De façon intéressante, bien que la diversité soit en moyenne plus faible dans la modalité à 9 mois, on retrouve la dichotomie entre échantillons réactifs (labradorite et olivine) qui présentent une diversité bactérienne significativement plus importante que celles observées dans les essais non-réactifs (quartz). La diversité bactérienne reportée pour la labradorite est significativement plus élevée que celle des autres minéraux incubés dans les mêmes conditions, tandis que la richesse des communautés bactériennes associées à ce minéral se distingue du reste du jeu de données de l'horizon C (Figure V.21 C). On note par ailleurs une diversité particulièrement élevée pour l'échantillon de toile de nylon (sac vide) pour cet horizon.

d) Table d'altération météorique

L'application des mêmes méthodes statistiques aux échantillons de la table d'altération regroupe très distinctement les échantillons par type de minéral (Figure V.24): quartz, olivine et labradorite. Le sac vide témoin est regroupé avec les échantillons de labradorite dans le troisième agrégat. La diversité bactérienne pour cette modalité est en moyenne nettement inférieure à celle des autres contextes d'altération de l'étude. La nature du minéral considéré est le facteur déterminant de diversité bactérienne, avec des valeurs d'indices de Shannon et de Simpson inverse systématiquement plus élevées pour l'olivine, le minéral le plus réactif et riche en Fe et Mg, suivi par la labradorite, minéral de réactivité intermédiaire porteur de Ca. Les valeurs de diversité pour le quartz sont significativement inférieures (Figure V.24 A et B). La diversité bactérienne s'accroît significativement pour l'olivine entre les prélèvements à 9 mois et 20 mois. Ce dernier échantillon (olivine, 20 mois) présente un nombre d'espèces qui domine significativement le reste du jeu de données pour cette modalité, avec une valeur $S_{chaol} > 2000$.

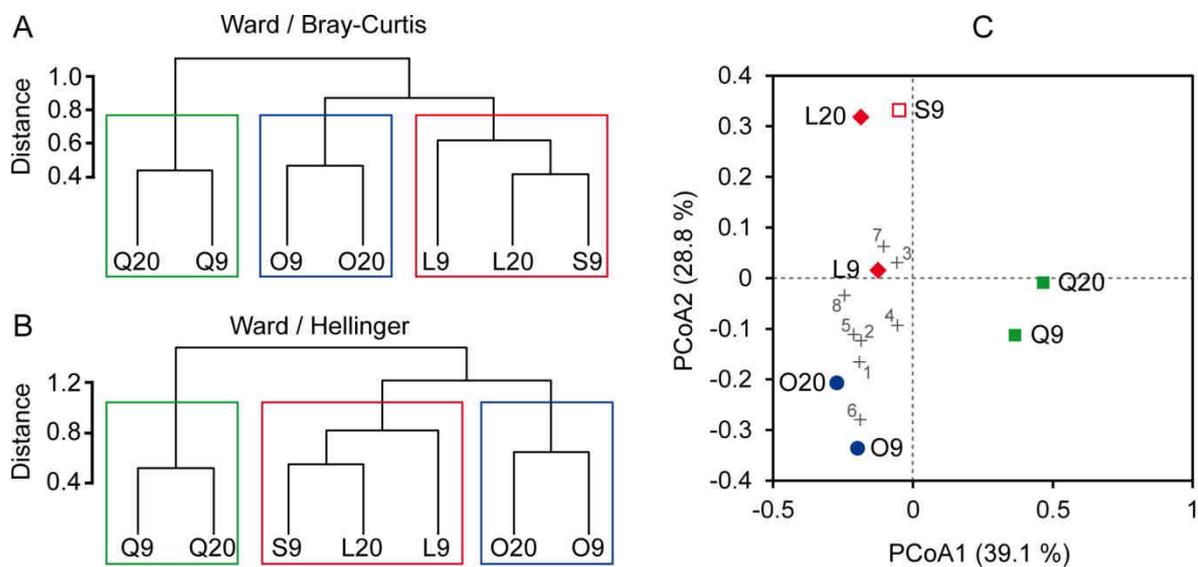


Figure V.24 : Analyse statistique de la composition de communautés microbiennes issues de la table d'altération météorique. Echantillons testés : minéralosphères de labradorite (L), de l'olivine (O) et du quartz (Q), sac vide témoin (S) et échantillon de matrice environnementale (sol, E), après 9 mois (9) et 20 mois (20) d'incubation. La PCoA représente 67,8 % de la variance totale. Espèces représentées : *Collimonas Sp.* (1), *Burkholderia Sp.* (2), *Pseudomonas Sp.* (3), *Janthinobacterium Sp.* (4), *Leifsonia Sp.* (5), *Polaromonas Sp.* (6), *Sphingomonas Sp.* (7), *Arthrobacter Sp.* (8).

e) Modalité à l'exutoire

Les communautés bactériennes récoltées sur les échantillons incubés dans l'eau du Strengbach se distinguent statistiquement de celles retrouvées dans les sédiments correspondant (Figure V.25). Les différences entre échantillons apparaissent cependant très faibles par rapport aux différences échantillons-sédiments. La classification hiérarchique montrée en Figure V.25 A et B fait apparaître une séparation temporelle de second ordre (9 mois contre 20 mois d'incubation), suivie d'une discrimination entre échantillons réactifs (labradorite et olivine) et non-réactifs (quartz) pour les échantillons incubés durant 20 mois. Pour les échantillons incubés pendant 9 mois, le regroupement des échantillons est sensible à la définition des distances, comme mis en évidence par la comparaison de l'agrégat concerné dans les Figure V.25 A et B respectivement. Les échantillons de cette modalité présentent des diversités bactériennes significativement supérieures à celles reportées dans les autres modalités ($H' > 6.9$ et $I > 400$). Aucune tendance claire ne semble se dégager du jeu de données, avec des échantillons très proches comme attesté par le recouvrement de nombreuses barres d'erreur. Seuls la minéralosphère de l'échantillon de quartz et le prélèvement de sédiments de la modalité à 20 mois semblent se démarquer avec des valeurs d'indices de diversité significativement plus élevée et basse respectivement (Figure V.25 A, B).

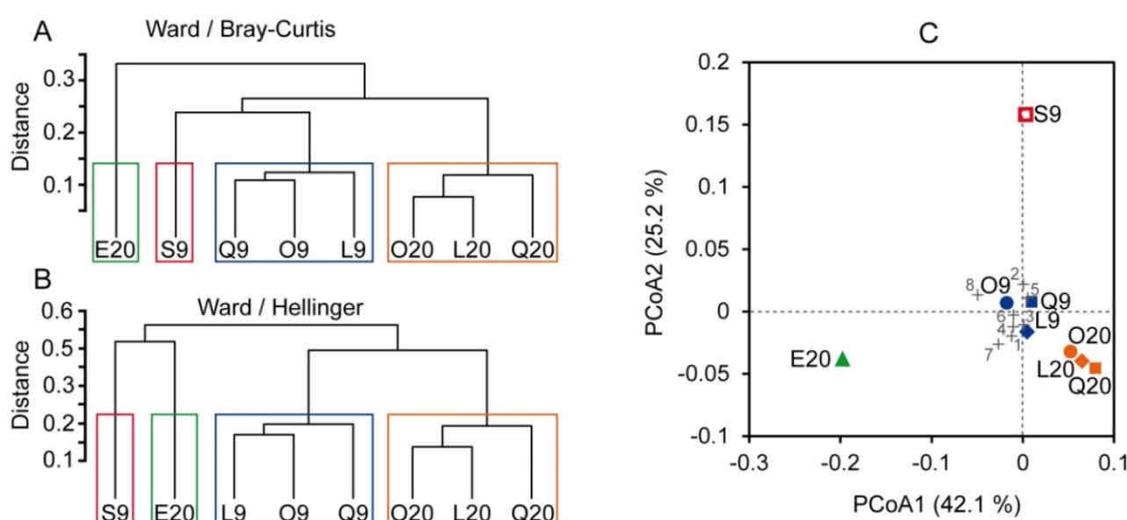


Figure V.25 : Analyse statistique de la composition de communautés microbiennes issues de la modalité à l'exutoire du bassin versant. Echantillons testés : minéralosphères de la labradorite (L), de l'olivine (O) du quartz (Q), du sac vide témoin (S) et d'un échantillon de matrice environnementale (sédiments, E), après 9 mois (9) et 20 mois (20) d'incubation. La PCoA représente 67,3% de la variance totale. Espèces représentées : *Collimonas Sp.* (1), *Burkholderia Sp.* (2), *Pseudomonas Sp.* (3), *Janthinobacterium Sp.* (4), *Leifsonia Sp.* (5), *Polaromonas Sp.* (6), *Sphingomonas Sp.* (7), *Arthrobacter Sp.* (8).

3.6. Diversité fongique

Les champignons présents dans les échantillons extraits de la litière après 20 mois d'incubation, ainsi que dans les échantillons de quartz incubés 20 mois dans chacune des autres modalités ont été identifiés grâce au séquençage de l'ADN du marqueur ITS fongique.

La minéralosphère de l'olivine s'est avérée enrichie en *Verticillium leptobactrum* connu pour sa faculté à extraire le fer du chrysotile, de composition $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$, grâce à la production de sidérophores (Daghino *et al.*, 2008; Daghino *et al.*, 2009). Elle est également enrichie par rapport aux autres échantillons en espèces appartenant au genre *Laccaria*, auquel appartient *Laccaria laccata*, isolé de la rhizosphère du pin, et connu pour son implication dans la mobilisation du fer, du magnésium et de l'aluminium du mica (phlogopite) grâce à sa production d'acides organiques (Leyval et Berthelin, 1989), ou encore *Laccaria bicolor*, qui a été identifié, lors de son implication dans une relation symbiotique avec *Pinus sylvestris L.*, comme un catalyseur de l'assimilation du magnésium et du potassium par ce dernier (Christophe *et al.*, 2010). La minéralosphère de l'olivine est enfin enrichie en *Xerocomus pruinatus*, qui constitue l'UTO fongique la plus représentée sur l'ensemble du jeu de données. Cette espèce est connue pour favoriser l'implantation symbiotique de bactéries du genre *Burkholderia* (Uroz *et al.*, 2012; Stopnisek *et al.*, 2016), connues quant à elles pour leurs propriétés bioaltérantes (Ullman *et al.*, 1996; Barker *et al.*, 1998; Welch *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2005; Vassilev *et al.*, 2006; Calvaruso *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2008; Lepleux *et al.*, 2012).

Parmi les échantillons de l'horizon A, la minéralosphère de l'olivine et celle de la labradorite sont enrichies en *Cenococcum geophilum*, dont l'altération de la vermiculite, du phlogopite et de la muscovite par la sécrétion d'acide oxalique ou de sidérophores tels que la ferricrocin a été reportée (Haselwandter et Winkelmann, 2002; Yuan *et al.*, 2004). Elles sont également enrichies en individus de la famille des *Thelephoraceae*, dont certains membres, tels que *Thelephora terrestris* sont connus pour leur faculté à altérer des minéraux d'apatite par la production d'acide oxalique (Wallander et Hagerberg, 2004). Ces deux espèces sont également particulièrement enrichies dans l'échantillon de quartz incubé à l'exutoire, mais sont totalement absentes des autres échantillons.

La proportion de champignons du genre *Cortinarius*, dont certains membres tels que *Cortinarius glaucopus* sont des agents altérants connus du quartz ou des feldspaths

potassiques de par leur propension à produire des oxalates en présence de ces phases (Rosling *et al.*, 2004) est accrue au niveau des échantillons de la minéralosphère du quartz incubés au niveau de l'exutoire et de l'horizon C. Au niveau de la litière, cette espèce de champignon ne s'est développée de façon significative qu'à proximité de la labradorite. Cet échantillon, ainsi que celui de labradorite de la litière ont de plus été particulièrement colonisés par des champignons inconnus du genre *Penicilium*, dont certains membres tels que *Penicillium simplicissimum* ou *Penicillium oxalicum* ont démontré une propension accrue à l'altération des aluminosilicates ou à la dissolution des phosphates respectivement (Shin *et al.*, 2005; Gadd, 2007).

Nous noterons également que le quartz, incubé au niveau de l'horizon A présente une proportion accrue en *Penicillium expansum*, dont les propriétés d'altération de la leucite (KAlSi_2O_6) ont pu être mis en évidence (Rossi, 1978).

Enfin, certains des partenaires fongiques classiques de l'ectomycorhize du hêtre, *Cenococcum geophilum* et *Russula ochroleuca*, connues pour leur production d'oxalate (Courty *et al.*, 2010) ont été trouvés dans les sondes, en particulier dans celle de labradorite. En revanche, d'autres espèce typiques telles que *Lactarius blennius var viridis* ou *Lactarius subdulcis* n'ont pas pu être détectées (Prevost et Pargney, 1995).

4. Discussion

Les méthodes classiquement employées pour estimer les taux de dissolution des roches sur le terrain intègrent l'ensemble des paramètres influant sur la réactivité minérale, qu'ils soient intrinsèques ou extrinsèques. Nous avons vu par ailleurs que la méthodologie consistant à comparer des flux d'altération issus de ces études avec les sorties de codes de transport réactif basés sur des données de laboratoire, aboutit inexorablement à un écart de vitesse substantiel, le « fossé laboratoire-terrain ».

Cette approche sous sa forme actuelle ne permet pas de déterminer dans quelle mesure la surestimation des taux de dissolution par les modèles numériques provient d'une mauvaise reproduction des conditions réactives à l'œuvre sur le terrain (facteurs extrinsèques) ou de l'écart de réactivité pouvant exister entre les surfaces minérales fraîches utilisées en laboratoire et les surfaces naturelles présentant une réactivité héritée de l'historique des interactions fluide-minéral qu'elles ont connu sur des échelles de temps géologiques (facteurs intrinsèques), analogue à celle mise en évidence aux chapitres III et IV. Nous évaluons dans ce chapitre **comment et dans quelle mesure les facteurs extrinsèques contribuent à l'écart de vitesse de dissolution constaté entre le laboratoire et le terrain.**

Nous proposons de discuter l'effet des facteurs extrinsèques selon quatre axes. Nous commencerons par confronter les mesures directes de vitesses de dissolution obtenues par l'intermédiaire des sondes de réactivité avec celles prédites par le code de transport réactif WITCH afin d'évaluer les causes possibles de l'écart laboratoire-terrain observé. Dans un second temps, nous analyserons plus finement les stigmates locaux laissés par les différents processus d'altération en surface des minéraux et nous chercherons à déterminer ce qu'ils peuvent nous apprendre des mécanismes de dissolution à l'œuvre *in situ*. Dans une troisième partie, nous porterons une attention plus particulière aux facteurs extrinsèques d'origine biotique. Nous nous attacherons à déterminer les acteurs microbiens potentiellement impliqués dans les phénomènes d'altération observés. Nous concluons ce chapitre par l'estimation quantitative des phénomènes d'altération biotiques et abiotiques à travers l'étude du cas particulier d'une surface d'olivine incubée dans l'horizon A d'un profil de sol.

4.1. Contribution des facteurs extrinsèques à l'écart laboratoire-terrain

Ce premier volet s'attache à quantifier l'écart laboratoire terrain et à en déterminer les causes extrinsèques à travers l'exemple des trois contextes d'altération retenus dans le cadre de cette étude. L'écart laboratoire-terrain observé, résultant en plus des effets liés à la définition de la relation vitesse- $\Delta_r G$ dans le code de transport réactif d'une surestimation du temps de contact fluide-minéral, nous proposons d'étudier également la réactivité de ces mêmes minéraux dans la modalité à l'exutoire qui présente la particularité d'offrir un contact fluide minéral permanent. La persistance de l'écart laboratoire-terrain dans le cas cette modalité nous invitera à reconsidérer l'évaluation actuelle des paramètres extrinsèques comme l'une des causes possible de l'écart laboratoire-terrain. Enfin, l'étude de la modalité météorique nous permettra d'aborder le cas particulier des phénomènes biotiques dans l'altération des minéraux.

a) Isolation des facteurs extrinsèques

Nous cherchons dans ce chapitre à isoler l'influence des facteurs extrinsèques sur les cinétiques de réactions. Nous employons pour cela des dispositifs permettant de sonder la réactivité sur le terrain au moyen de surfaces minérales fraîches (section 2.2), donc *a priori* non-affectées par les facteurs d'origine intrinsèques. Ces sondes ont été placées dans les différents contextes d'altération reportés en partie 2.3. Comme indiqué en Table V.1, l'avancement de réaction maximum attendu sur le terrain pour la labradorite est de $5,68 \cdot 10^{-4}$ mol.m⁻², ce qui reste inférieur au plus faible avancement de réaction pour lequel une perte de réactivité liée à l'état de surface a pu être constaté au chapitre III pour ce minéral ($2,54 \cdot 10^{-3}$ mol.m⁻², cf. Figure III.12). Concernant l'olivine, l'avancement de réaction attendu en considérant un contact fluide-minéral permanent ($1,71 \cdot 10^{-2}$ mol.m⁻²) est également plus faible que celui pour lequel un effet de passivation a pu être mis en évidence en conditions de laboratoire ($6,92 \cdot 10^{-2}$ mol/m², Daval *et al.*, 2011). Nous pouvons donc affirmer que la réactivité des surfaces minérales utilisées dans cette partie n'est pas significativement influencée par les facteurs intrinsèques.

Les sondes de réactivité reproduisent un état de surface (et donc une réactivité intrinsèque) identique à celui des échantillons classiquement utilisés au laboratoire. Elles nous permettent à ce titre d'isoler et d'intégrer la contribution des facteurs extrinsèques, tels que l'hydrologie,

les cycles de température, ou l'altération biotique, aux vitesses globales estimées. En d'autres termes, nous nous plaçons dans des conditions où tout écart entre la vitesse mesurée et la vitesse prédite peut-être attribué aux facteurs extrinsèques. Nous rappelons par ailleurs à titre de remarque préliminaire que seuls les retraits globaux de la surfaces, pouvant être attribués à l'interaction de la surface minérale avec un fluide altérant (solution de sol, eau de rivière ou fluide d'origine météorique en fonction des modalités), ont été utilisés dans ce chapitre, comme indiqué au paragraphe 3.2.

b) Gestion des paramètres extrinsèques par les modèles de réactivité classiques : le cas du profil de sol

L'adaptation à des conditions environnementales de la méthode des masques, habituellement utilisée en laboratoire, nous a permis de réaliser, à notre connaissance, les premières mesures directes de taux de dissolution de minéraux silicatés en conditions environnementales. Ces données, obtenues sur des surfaces de minéraux frais analogues à celles utilisées en laboratoire, permettent en plus de s'affranchir de façon inédite des facteurs intrinsèques au minéral influençant les cinétiques de dissolution. Malgré cela, il subsiste entre les vitesses déduites de l'observation de ces échantillons et celles obtenues en sortie du code de transport réactif un écart qui s'échelonne sur deux ordres de grandeur (Table V.1 et Table V.2), cohérent avec les écarts reportés dans la littérature par ailleurs (White et Brantley, 2003). De par la méthodologie employée, ces écarts constatés entre les vitesses mesurées et celles estimées par le code de transport réactif WITCH, basé sur des lois cinétiques dérivées d'expériences de laboratoire, ne peuvent résulter dans le cas présent que de paramètres extrinsèques au minéral. Ces paramètres peuvent être résumés par l'équation suivante :

$$r = f(\Delta_r G) \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot a_{H^+}^n \quad (\text{V.9})$$

décrivant la vitesse de dissolution r d'un minéral silicaté engagé dans l'interaction avec un fluide réactif acide et homogène comme le produit de fonctions croissantes de la température T , de l'écart à l'équilibre thermodynamique quantifié par l'enthalpie libre de la réaction de dissolution $\Delta_r G$, et de l'acidité, quantifiée par l'activité chimique du proton a_{H^+} . Ces trois variables constituent les principaux facteurs extrinsèques classiquement considérés en

réactivité minérale. Mis à part la constante de gaz parfaits, les autres paramètres de l'équation, tels que le facteur pré-exponentiel et l'exposant sont des constantes propres à chaque réaction de dissolution considérée.

Comme mentionné ci-dessus, le paramètre de température constitue une donnée d'entrée du modèle numérique, ce qui nous permet de nous affranchir *a priori* de l'influence de cette variable. Bien que sa définition comme produit de l'interpolation linéaire de la température de surface et de celle estimée à 1,50 m de profondeur soit discutable, en particulier au vu de l'effet prédominant de cette variable observé en sortie du modèle (Figure V.3), nous pouvons néanmoins supposer que l'écart entre ce modèle d'ordre 1 et la température réelle ne permette pas d'expliquer les fortes différences observées, qui s'échelonnent jusqu'à deux ordres de grandeur pour l'olivine.

De même, le pH et l'état de saturation du fluide vis-à-vis des phases minérales présentes sont calculés par le modèle en chaque pas de temps. Les valeurs de pH en sortie du modèle surestiment sensiblement les valeurs mesurées sur le terrain, en particulier pour l'horizon C. Ce paramètre ne permet cependant pas d'expliquer la différence observée, dans la mesure où une surestimation du pH dans le modèle conduit à une sous-estimation de la vitesse de réaction, ce qui va dans le sens d'une diminution de l'écart laboratoire-terrain. L'effet cinétique de l'écart à l'équilibre thermodynamique du fluide vis-à-vis de la réaction de dissolution est décrit dans le code WITCH par la théorie de l'état de transition (équation V.5). Cette théorie, bien que largement employée est fondamentalement inadaptée à la description de schémas réactionnels complexes (Gin *et al.*, 2008). En particulier pour la labradorite, l'existence d'un basculement cinétique depuis un plateau caractérisant une vitesse loin de l'équilibre vers une vitesse 4,5 fois plus lente pour $\Delta G > -7,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a été démontré (Taylor *et al.*, 2000). Les variations de la fonction $f(\Delta_r G)$ ont été reportées pour les horizons A et C du profil de sol (Figure V.26). Tandis que l'écart à l'équilibre semble ne pas impacter l'olivine et que son effet sur la cinétique de dissolution de la labradorite soit négligeable dans le cadre de la théorie de l'état de transition, l'emploi de la dépendance à l'équilibre tel que décrit par (Taylor *et al.*, 2000) affecte drastiquement la vitesse de dissolution apparente de la labradorite dans l'horizon C, avec des valeurs de $f(\Delta_r G)$ proches de 0,2 (Figure V.26). La redéfinition de l'effet de l'écart à l'équilibre permet pour cette modalité de combler la totalité de l'écart laboratoire-terrain mis en évidence, avec des valeurs d'écarts maximal laboratoire-

terrain < 1 (parenthèses, Table V.1). S'agissant toutefois pour cette modalité exclusivement d'estimations de retrait maximal détectable, déterminées sur la base de la rugosité à l'interface des zones masquée et non-masquée, il n'est pas possible de conclure quant à la pertinence de cette correction. En d'autres termes, s'il est possible qu'une partie de l'écart laboratoire-terrain déterminé sur cette modalité soit lié à la définition de $f(\Delta_r, G)$, il n'est pas possible d'exclure d'autres sources possibles d'écart. Son effet est cependant négligeable pour la labradorite incubée dans l'horizon A. Concernant l'olivine, en l'absence de fonction décrivant de façon exhaustive la dépendance à l'équilibre de la cinétique de dissolution de ce minéral, nous employons de façon opérationnelle la théorie de l'état de transition sans pouvoir pour autant conclure quant à sa pertinence.

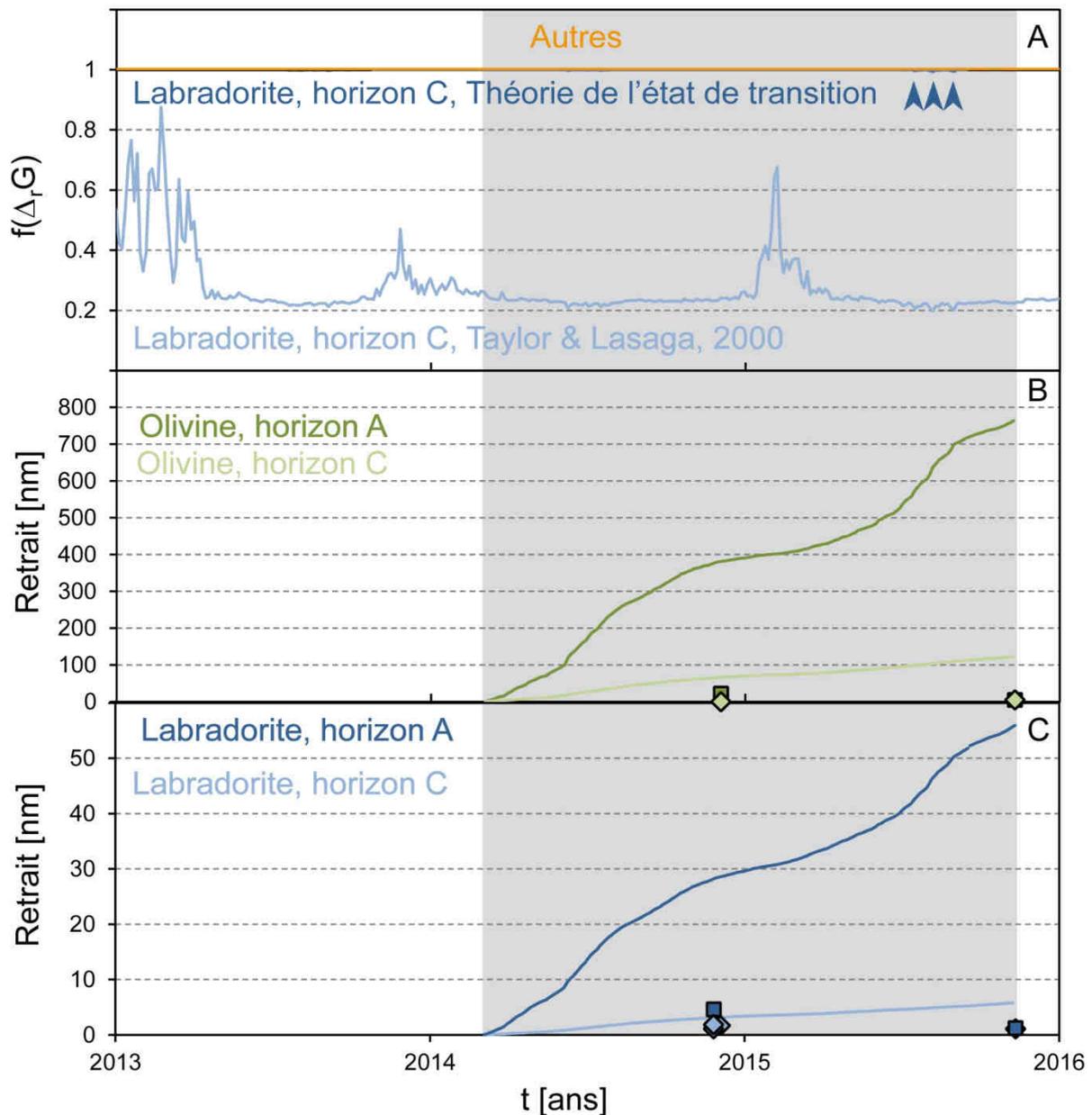


Figure V.26 : Variations de la fonction d'écart à l'équilibre $f(\Delta_r G)$ et des retraits pour l'olivine et la labradorite déterminées par le modèle WITCH pour les deux horizons du profil de sol HP3 du site de la hêtraie sur la période 2013-2015. La période grisée correspond à la période d'incubation des échantillons. La fonction $f(\Delta_r G)$ vaut 1 en tout instant pour toutes les conditions, sauf pour la labradorite dans l'horizon C, modélisée selon (Taylor *et al.*, 2000) et ponctuellement pour cette même modalité, modélisée par la théorie de l'état de transition (cf. flèches). Les carrés et les diamants représentent les données mesurées respectivement pour l'horizon A et l'horizon C. Cette figure donne l'ampleur de l'écart laboratoire terrain. Les barres d'erreur sont de l'ordre de la taille des symboles.

Une condition implicite à l'équation V.10 est le contact permanent du fluide réactif avec la phase solide. En cas de rupture de ce contact, la concentration en espèces réactives n'est plus définie et la réaction s'arrête. L'hétérogénéité des écoulements dans le profil de sol, tels que décrits plus haut (Figure V.15 et Figure V.16) peut être incriminée. Il a en effet été montré que de nombreux organismes végétaux et animaux étaient capables d'influencer la texture des sols en modifiant leur porosité ou formant des chemins d'écoulement préférentiels par l'intermédiaire de phénomènes de bioturbation notamment (Douglas *et al.*, 1992; Lavelle *et al.*, 1997; Lavelle, 2002; Gutiérrez et Jones, 2006). Ces changements peuvent être à l'origine d'une perturbation significative du contact fluide-minéral dans la zone non-saturée. Les mesures présentées dans les Table V.1 et Table V.2 ont été réalisées de façon systématique à l'interface d'une zone présentant des traces évidentes d'écoulements de fluides (e.g. « zone 2 », Figure V.16.C), à l'exception de l'échantillon d'olivine incubé 20 mois dans l'horizon A. Bien que cette précaution nous permette d'affirmer l'occurrence d'un contact fluide-minéral dans la zone mesurée, le temps effectif de ce contact n'en demeure pas moins incertain.

En effet, les quantités de fluide mises en jeu dans le modèle sont représentatives de celles ayant transité *effectivement* par le profil de sol, grâce à l'implémentation des données de pluviosité mesurées sur la parcelle expérimentale aux dates correspondant à l'incubation en entrée du modèle hydrologique BILJOU, en amont du modèle WITCH. La fidélité de l'écoulement modélisé à l'échelle de la colonne de sol et à la fréquence des mesures de solution de sol par l'OHGE (6 semaines) a par ailleurs pu être vérifiée par comparaison des concentrations en SO_4^{2-} modélisées et mesurées. En particulier, la reproduction des compositions en SO_4^{2-} considéré comme un traceur conservatif de l'hydrologie du fait de l'absence de sources (absence de phases porteuses altérables sur le bassin) et de sa réactivité modérée a pu être vérifiée. Cependant, le modèle WITCH tel qu'utilisé dans cette étude considère un contact fluide-minéral permanent.

La discontinuité des apports hydriques n'est traduite qu'implicitement par un ralentissement apparent de la vitesse d'écoulement de la masse d'eau gravitaire le long du profil de sol (diminution du flux entre les différents compartiments modélisés), qui se traduit par l'augmentation de la concentration en éléments chimiques relargués au sein de chaque couche de sol et l'accroissement du degré de saturation du fluide vis-à-vis des phases minérales présentes. En d'autres termes, tant que le fluide n'atteint pas un état d'équilibre avec les phases minérales en dissolution, ramenant la vitesse de dissolution r à zéro (équation V.9), la

réaction de dissolution continue malgré des conditions d'écoulement pouvant se traduire dans la réalité par une désaturation partielle du milieu. Or, comme vu précédemment, l'emploi de la théorie de l'état de transition dans la gestion de la relation vitesse- $\Delta_r G$ prévient ici toute approche de l'équilibre significative pour la vitesse. Nous nous retrouvons donc dans un cas où le temps de contact fluide-minéral n'est virtuellement pas pris en compte par le modèle.

Comme nous venons de le voir, une partie de l'écart reporté ici entre les cinétiques d'altérations mesurées et celles prédites par le modèle de transport réactif WITCH peut être expliquée par la gestion de certains facteurs extrinsèques par le modèle. Notre analyse démontre en effet que l'emploi de la théorie de l'état de transition dans la définition des relations vitesse- $\Delta_r G$ induit une surestimation des vitesses de dissolution *in situ*. Nous avons également mis en évidence l'existence d'un possible décalage entre le temps de contact fluide-minéral effectif et celui considéré par le modèle. Tandis que dans le cas de l'horizon C une simple redéfinition de la fonction $f(\Delta_r G)$ sur la base d'une relation établie expérimentalement (Taylor *et al.*, 2000) permet de combler l'écart laboratoire-terrain pour la labradorite, une meilleure évaluation du temps de contact fluide-minéral par l'implémentation d'une fonction rendant compte de l'état de saturation en eau du milieu pourrait permettre de réduire l'écart pour l'ensemble des modalités.

Au-delà des facteurs extrinsèques à proprement parler, les simulations réalisées dans le cadre de cette étude ont révélé l'importance cruciale de la paramétrisation du modèle sur les données obtenues en sortie. Concernant les paramètres tabulés présentés en équation V.5 notamment, si l'on prend l'exemple des minéraux étudiés dans ce chapitre, les valeurs tabulées pour la forstérite pour le facteur pré-exponentiel varient de $A = 0,54 \pm 0,14$ (Rosso et Rimstidt, 2000) à $A = 0,0854$ (Hanchen *et al.*, 2006) et les termes d'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de E_a et d'exposant n de $E_a = 42,6 \pm 0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $n = 0,50 \pm 0,004$ selon (Rosso et Rimstidt, 2000) à $E_a = 52,9 \pm 6,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $n = 0,46 \pm 0,03$ selon (Hanchen *et al.*, 2006). Ces écarts, déjà décrits par ailleurs (Rimstidt *et al.*, 2012), peuvent mener à une grande disparité des prévisions des cinétiques de dissolution de laboratoire à haute température, pourtant proches des conditions d'acquisition des données ayant servi à calibrer ces paramètres (Daval *et al.*, 2011). De même, des tests préliminaires ont montré une différence de vitesse d'altération de près d'un ordre de grandeur pour la

labradorite entre les données classiquement utilisées dans WITCH pour la labradorite ($\log(k_{25,0}) = -8,28 \log(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$, $E_a = 65 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et $n = 0,7$) et celles finalement retenues dans le cadre de cette thèse ($\log(k_{25,0}) = -7,87 \log(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$, $E_a = 42,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et $n = 0,63$). Il convient donc d'utiliser ces paramètres avec prudence, en particulier avant d'envisager leur extrapolation à basse température et hautes valeurs de pH, pour lesquels les erreurs portées respectivement par les termes d'énergie d'activation et l'exposant n peuvent devenir prépondérantes. Cette remarque s'étend à l'ensemble des paramètres d'entrée des modèles numériques d'altération tels que les capacités d'échange cationiques ou les surfaces spécifiques. La grande flexibilité offerte par le choix des paramètres d'entrée des modèles de transport réactifs constitue leur plus grande force en terme d'ajustement des sorties aux observables. Elle constitue cependant une faiblesse majeure en termes de pouvoir prédictif.

c) Temps de contact fluide-minéral permanent : le cas de la modalité à l'exutoire

Nous avons mis en évidence dans le paragraphe précédent le rôle essentiel du temps de contact fluide-minéral sur l'écart laboratoire-terrain et l'importance de son estimation fiable. Plusieurs indices issus de l'observation des surfaces suggèrent en effet un écoulement complexe des fluides naturels et une intermittence du contact fluide-minéral en contexte pédologique. Pour nous affranchir de ces paramètres, nous avons mis en place une série d'échantillons directement dans le cours d'eau du Strengbach, au niveau de l'exutoire du bassin versant. Bien que peu représentative des phénomènes d'altération chimique de la croûte continentale à l'échelle globale, cette modalité assure un contact fluide minéral permanent. Comme indiqué en Table V.1 et Table V.2 cependant, aucun retrait n'a pu être mesuré pour les échantillons de labradorite et d'olivine après 20 mois d'incubation dans l'eau du Strengbach malgré des conditions de réaction apparemment favorables en termes de pH, de température et de saturation du fluide vis-à-vis de ces phases. De même, la vitesse de dissolution basée sur le retrait observé sur l'échantillon à 9 mois dans cette même modalité semble indiquer un écart de près d'un ordre de grandeur avec les vitesses prédites. Au vu de la grande concentration en sédiments retrouvée dans les sacs des sondes de réactivités (Figure V.4 J), il est probable que cette absence de réactivité soit dans ce cas liée aux conditions

locales de saturation des fluides au contact des sondes de réactivité, qui n'ont pas pu être mesurées *in situ*.

Cette observation souligne l'écart pouvant exister entre les paramètres physicochimiques du milieu évalués à l'échelle du « bulk », souvent utilisés comme paramètres d'entrée des modèles et les conditions de réactivité locales effectives. Cette évaluation discutable des paramètres extrinsèques de la réactivité constitue une source d'écart privilégiée entre le laboratoire et le terrain. Avec la forte hétérogénéité locale des écoulements mise en évidence dans le paragraphe précédent, cette analyse rappelle l'écart existant entre la réalité des conditions d'altération locales en contexte naturel et la description qui en est faite par l'intermédiaire des lois phénoménologiques et des données pédologiques, climatiques ou hydrologiques implémentées dans les modèles numériques.

d) De la réactivité globale à la réactivité locale : le cas de la modalité météorique

Comme présenté en Table V.1 et Table V.2, les échantillons de la modalité météorique présentent une hétérogénéité marquée au niveau des retraits mesurés, qui contrastent avec les conditions d'incubation globalement homogènes imposées par la géométrie de l'installation (Figure V.4 E). En particulier, la surface d'olivine incubée pendant 20 mois sur la table d'altération météorique, présente des valeurs de retrait particulièrement élevées jusqu'à 172 nm en moyenne (Figure V.7), ramenant la valeur de son rapport entre vitesse mesurée et vitesse estimée à 1. Un tel retrait équivaut donc virtuellement à la résultante d'une interaction ininterrompue du minéral avec un fluide de la composition moyenne des eaux de pluies auxquelles ces surfaces ont été exposées, qui n'est pas envisageable ici. Par ailleurs, contrairement à ce qui a pu être avancé pour les échantillons du profil de sol, l'hétérogénéité du retrait observée sur l'ensemble de la surface n'est pas compatible avec l'homogénéité de l'exposition aux fluides réactifs sur cette modalité. De plus, l'inadéquation de cette mesure avec les résultats obtenus sur les autres échantillons de cette modalité, pour lesquels aucun retrait n'a pu être mis en évidence, nous invite à envisager l'occurrence d'un phénomène d'altération plus local. La forte colonisation de cet échantillon par des organismes photosynthétiques (algues, lichens et cyanobactéries notamment) favorise la piste d'une action

d'origine biotique, directe ou indirecte. Cette thèse est étayée par la faculté de certains micro-organismes à favoriser l'altération des minéraux par l'excrétion de molécules organiques aux propriétés acido-basiques (Ganor *et al.*, 2009), et a créer des environnements locaux favorables à la dissolution minérale, notamment par la mise en place de biofilms, permettant entre autres une régulation locale du pH indépendamment des conditions « bulk » (Barker *et al.*, 1998).

Cet exemple permet d'aborder l'effet des facteurs extrinsèques d'origine biotique sur la dissolution minérale. Il suggère cependant une propension des facteurs biotiques à aller plutôt dans le sens d'un accroissement de la vitesse et donc d'une réduction de l'écart laboratoire-terrain. En ce sens, les processus biotiques ne constituent pas *a priori* une piste explicative privilégiée de l'écart laboratoire-terrain. Leur effet sur les processus de dissolution *in situ* sera cependant discuté plus loin dans ce chapitre.

e) Bilan de la contribution des facteurs extrinsèques à l'écart laboratoire-terrain

Les premières mesures directes de vitesses d'altération sur le terrain réalisées dans cette partie démontrent une forte inadéquation avec les vitesses prédites par les codes de transport réactif. Sur la base de ces observations, nous affirmons qu'il subsiste une part de la variation laboratoire-terrain issue des paramètres extrinsèques au minéral, qui résulte d'une description imparfaite des conditions de réaction *in situ*. Nous avons vu que la définition du contact fluide-minéral et de l'état de saturation du fluide constituent des pistes d'amélioration privilégiées. L'échelle d'observation locale associée à nos mesures de cinétique de dissolution par l'intermédiaire des sondes de réactivité utilisées dans ce chapitre ne nous permet pas de remettre en cause les flux d'altération globaux déterminés par les modèles numériques, dont l'adéquation avec les bilans élémentaires réalisés à plus grandes échelles (bassin versant, échelle régionale) n'est plus à démontrer. Dans la majorité des cas, cependant, cet accord modèle-observation résulte d'un ajustement de paramètres du modèle tels que les capacités d'échange cationique (CEC) des phases présentes, des surfaces réactives ou des flux liés à la végétation. Une bonne concordance accord modèle-observations sur la base d'un tel ajustement ne présuppose pas nécessairement de la validité des lois cinétiques sous-jacentes

au modèle et en fait possiblement tomber la dimension prédictive. On note qu'un tel calage du modèle, par l'intermédiaire des CEC par exemple, peut s'avérer pertinent si l'on considère que la contribution de l'altération (au sens de l'hydrolyse des minéraux) à la signature chimique des eaux est marginale dans les sols où le recyclage des éléments joue un rôle de premier ordre. Dans ce cas cependant, un bon accord modèle-observable peut se produire non pas du fait de la fidélité des lois cinétiques, mais parce que les cations ne proviennent pas majoritairement des compartiments de l'altération des minéraux.

Nous montrons dans la discussion précédente que l'extrapolation de lois cinétiques déterminées en laboratoire pour évaluer la réactivité *in situ* semble sujet à caution au vu (i) de l'état actuel des connaissances sur les conditions de réactivité à l'œuvre *in situ* (*i.e.* l'état effectif des facteurs extrinsèques), (ii) de la difficulté d'implémenter de façon pertinente l'effet de ces paramètres extrinsèques sur les vitesses de dissolution dans les modèles numériques et (iii) devant les faibles contraintes disponibles sur les coefficients thermocinétiques déterminés en laboratoire. En ce sens, invoquer un rôle prédictif sur une base physique claire des codes de transport réactif reposant sur des lois cinétiques déterminées en laboratoire semble pour l'heure prématuré.

Au-delà de l'écart laboratoire-terrain mis en évidence dans cette partie sur la base des retraits globaux mesurés des surfaces minérales incubées sur le bassin versant du Strengbach, l'étude des sondes de réactivité a révélé l'occurrence d'une série de figures d'altération locales dont certaines, comme nous venons de le voir, pourraient résulter de l'action directe ou indirecte d'acteurs biotiques. Bien que la contribution au flux de dissolution total de ces figures sur le terrain peut sembler *a priori* limitée, du moins dans les étapes initiales de colonisation de phases minérales fraîches, nous proposons d'en étudier les caractéristiques afin de déterminer ce qu'elles peuvent nous apprendre en termes de processus à l'œuvre sur le terrain.

4.2. Hétérogénéité de la réactivité et identification des processus

La réactivité minérale est classiquement appréhendée comme l'interaction d'un fluide réactif avec une phase solide homogène et immuable. Ce cadre conceptuel, hérité de l'approche macroscopique historique, a pu être dépassé grâce à l'emploi de techniques d'analyses microscopiques et *in situ*. En plus de la variabilité temporelle dont nous nous sommes affranchis comme vu dans le paragraphe précédent, la réactivité des surface minérales présente une hétérogénéité spatiale à l'échelle sub-millimétrique (Fischer *et al.*, 2014; Pollet-Villard *et al.*, 2016a) qui a pu être mise en évidence sur nos échantillons de terrain. Les surfaces minérales observées après incubation présentent en effet, en plus du retrait global présenté en Table V.1 et Table V.2 qui a servi de base à la discussion menée en partie 4.1, un certain nombre de figures d'altération locales telles que présentées en Figure V.8 (flèche verte) ou Figure V.10 (zone rouge). La réactivité en milieu naturel semble donc plus complexe qu'un retrait global homogène de la surface tel que ceux discutés plus haut.

En plus du retrait global de la surface, deux types de figures d'altération locales ont pu être observées sur les échantillons incubés sur le bassin versant du Strengbach. Tandis que le premier type de figures d'altération consiste en une série de puits de corrosion résultant communément de l'interaction fluide-minéral, le second semble plus spécifiquement lié à des processus d'altération propres au terrain, possiblement d'origine biotique. Bien que la contribution de ces phénomènes au flux d'altération total puisse être limitée à l'instant donné de l'observation de l'échantillon (cf. partie 0), ces « stigmates » de l'altération constituent potentiellement la signature de processus d'altération particuliers à l'œuvre dans le milieu naturel. Nous proposons d'étudier séparément les propriétés de ces deux types de figures d'altération ci-dessous et de ce qu'ils impliquent en termes de processus. Nous évoquerons dans un troisième temps l'hypothèse d'une participation indirecte des micro-organismes aux processus d'altération.

a) *Les puits de corrosion*

Concernant l'olivine, le premier type de figure d'altération a notamment pu être observé sur l'échantillon incubé 9 mois dans l'horizon A du profil de sol et a pu être identifié comme des puits de corrosion. Ces puits, documentés pour un grand nombre de minéraux (Higgins *et al.*, 1998; Velbel, 2014; Pollet-Villard *et al.*, 2016b) découlent des propriétés cristallographiques intrinsèques de la phase minérale. Il a été mis en évidence dans le cas des feldspaths que leur formation correspondait à un régime particulier d'altération (Burch *et al.*, 1993; Taylor *et al.*, 2000; Arvidson et Luttge, 2010) à grande distance de l'équilibre thermodynamique, soit donc à une vitesse de dissolution maximale. Réciproquement, leurs caractéristiques peuvent potentiellement nous servir de sonde des conditions de réactions effectivement à l'œuvre *in situ*. Le premier ensemble de puits observés consistent en un ensemble d'excroissances formant une rugosité de surface très prononcée (Figure V.27). Cette texture particulière, qualifiée de « mammillated », est reportée dans la littérature comme le produit caractéristique d'une interaction entre olivine et fluide réactif, en laboratoire ou sur le terrain (Gravenor et Leavitt, 1981; Velbel et Ranck, 2008; Peuble *et al.*, 2015).

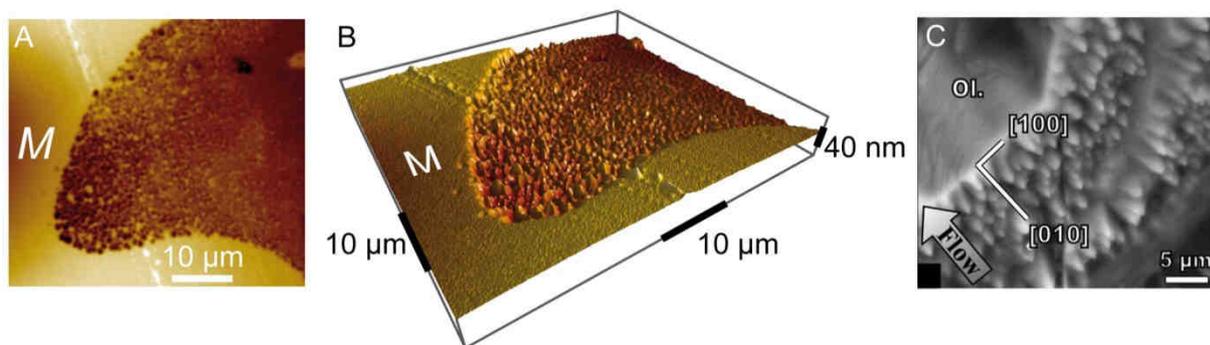


Figure V.27 : Topographie d'une surface d'olivine acquise en VSI après 9 mois d'incubation dans l'horizon A du profil de sol de la hêtraie (A et B). La topographie de la surface exposée aux fluides réactifs par rapport à la surface masquée (M) rappelle les puits de corrosions de type « mammillated » qui ont été reportés dans la littérature sur la face (001) (C : reproduit de Peuble *et al.*, 2015).

Un autre ensemble de puits de corrosion, correspondant à des cavités alignées selon des axes particuliers, a pu être identifié. Ces figures correspondent probablement à des puits de corrosion en cours d'ouverture, tels que ceux décrits dans (Velbel, 2009) (flèches noires, Figure V.11).

Les échantillons de labradorite n'ont quant à eux livré aucune trace d'altération de ce type. Cette absence de puits de corrosion à la surface des échantillons de labradorite nous renseigne sur la faible force motrice thermodynamique disponible pour surmonter la barrière d'activation du processus de dissolution du minéral.

b) Les figures d'altération d'origine biotique

Le second type de figure locale d'altération consiste en un ensemble de dépressions de profondeurs variables réparties selon un réseau de profils sinueux et ramifiés (flèches vertes Figure V.8 B et C, Figure V.11 A, Figure V.9 D, Figure V.12 C-E). Dans le cas de la Figure V.9, la position de ces figures d'altération coïncide précisément avec la localisation d'hyphes fongiques observés au microscope avant nettoyage Figure V.9 A). Nous émettons donc l'hypothèse que ces figures sont associées à l'altération de l'olivine par des hyphes fongiques. Cette hypothèse peut être étayée par comparaison aux nombreux cas d'altération fongique reportés dans la littérature (Bonneville *et al.*, 2009; Bonneville *et al.*, 2011; McMaster, 2012; Bonneville *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016), pour lesquels les caractéristiques morphologiques des figures d'altération (largeur, profondeur, organisation) sont similaires à celles reportées ici. En plus de la simple ressemblance morphologique entre agents altérants et figures d'altération, considérée comme un critère suffisant dans la plupart des études sur le sujet (McMaster, 2012; Li *et al.*, 2016) nous avons cherché à vérifier ici (i) l'absence des figures d'altération avant incubation (ii) l'occurrence d'un potentiel de bioaltération fongique sur la base des séquençage de fragments d'ADNr 16S (bactérien) et 18S (fongique) (cf. section 4.3) et (iii) lorsque les conditions d'observation pré-nettoyage le permettaient, la présence potentielle d'un agent altérant à l'endroit précis d'apparition de la figure d'altération.

Concernant la labradorite, seules des traces d'altération par de possibles micro-organismes sphériques d'environ 2.5 µm de diamètre ont pu être observées sur la surface d'un échantillon de labradorite incubé pendant 9 mois dans l'horizon A (Figure V.11). Il s'agit de dépressions de 2 à 4 nm qui ont pu être mises en évidence aux positions exactes de ces organismes supposés, à l'instar des traces d'altération biotique mise en évidence par (Davis *et al.*, 2007) ou (Li *et al.*, 2016). Cependant, l'attribution sur des critères exclusivement morphologiques, tel que proposé par (Davis *et al.*, 2007) et (Li *et al.*, 2016), nous paraît dans le cas présent trop

incertaine pour être conclusive. De même, nous avons mis en évidence plusieurs occurrences d'hyphes fongiques telles que celles décrites dans le paragraphe précédent à proximité d'inclusions d'ilménites. Nous avons notamment observé l'évidement d'une partie d'une inclusion d'ilménite ainsi qu'une dépression au niveau de la surface de labradorite sous les filaments associés. Cette observation corrobore plusieurs données de la littérature concernant l'attrait particulier de nombreux micro-organismes pour les phases riches en fer, dont ils exploitent le contenu par contact direct et sécrétion de sidérophores (Ahmed et Holmstrom, 2015; Li *et al.*, 2016), ou encore la colonisation préférentielle de certains minéraux non pas pour leur composition chimique nominale, mais pour celles de leurs inclusions (Rogers *et al.*, 1998). Nous avons cependant préféré exclure ces dernières observations de nos conclusions, l'enregistrement pré-incubation des portions de surface concernées faisant défaut.

Toutes ces observations attirent notre attention sur la possibilité d'une contribution biotique à l'altération des minéraux en contexte naturel, occultée dans le cadre de l'approche actuelle des codes de transport réactifs. Bien que les stigmates correspondants soient épars et contribuent probablement peu au flux d'altération total à l'instant d'observation des surfaces, il n'est pas exclu que ce bilan s'inverse sur le long terme, en particulier si l'on considère l'effet de la passivation sur l'altération abiotique. Cette hypothèse est par ailleurs étayée par l'importance du temps de maturation des communautés microbiennes mis en évidence en partie 3.5.c, en particulier pour les échantillons de l'horizon C. Il est en effet probable que nous nous en soyons encore après 20 mois d'incubation qu'à des stades précoces de la colonisation microbienne des surfaces et a fortiori de leur bioaltération.

c) Contribution indirecte des acteurs biotiques

En plus d'une altération directe de la surface minérale, ces observations nous invitent à considérer la participation indirecte de certains acteurs biotiques au retrait global. Une telle contribution peut résulter d'une acidification générale du milieu ou encore d'un contrôle étendu de l'interface minérale moyennant le déploiement de biofilms, connus pour leur capacité à réguler le contact fluide-minéral (Flemming et Wingender, 2010) ou le potentiel chimique apparent des diverses espèces présentes, notamment le pH (Barker *et al.*, 1998). L'échantillon d'olivine après 20 mois d'incubation sur la table d'altération météorique constitue une bonne illustration de ce propos. En effet, comme vu en partie 4.1.d, (i) la

variabilité du retrait mesuré le long du périmètre du masque malgré l'homogénéité de l'exposition aux fluides météoriques (Figure V.4 E et F), (ii) l'amplitude du retrait (171 nm en moyenne) qui s'approche d'avantage des retraits attendus pour un contact fluide-minéral permanent (vitesse mesurée / vitesse prédite ~ 1 , Table V.1 et Table V.2) et qui est incohérente avec les retraits mesurés sur les autres échantillons de la même modalité malgré des conditions d'exposition homogènes et (iii) l'occurrence de figures d'altération locales non-orientées sur des portions colonisées entre-autres par des organismes photosynthétiques sur la partie altérée de la surface (Figure V.12), sont autant d'indices d'une possible contribution biotique au retrait global mesuré sur cette modalité.

Une contribution indirecte possible des agents biotiques consiste en la stabilisation d'un chemin de circulation préférentielle des fluides altérants soit par la pérennisation du contact fluide-minéral par la mise en place de biofilms comme expliqué dans le paragraphe précédent, soit au contraire par la passivation de la surface minérale selon un mécanisme similaire. Sur la base de données cinétiques issues de la littérature (Rimstidt *et al.*, 2012), connues pour surestimer les vitesses de dissolution observées sur le terrain (White et Brantley, 2003), et sans prendre en compte les effets liés à la saturation du fluide, un temps de contact minimum de 28 jours entre le cristal d'olivine utilisé ici et une solution de sol de litière typique (pH=4.3, T=12°C) est nécessaire pour obtenir les 15 nm de retrait mesurés sur le profil (E) de la Figure V.9. En d'autres termes, l'écoulement de solution altérante a dû être contraint très exactement ($\pm 10 \mu\text{m}$, épaisseur approximative de la zone de transition indiquée en Figure V.9 E) au contour indiqué en pointillés sur la Figure V.9 E sur une période minimale de 28 jours. Ceci est difficilement envisageable sans l'intervention d'un agent masquant non-altérant produisant un contact aussi intime avec la surface que la glue RTV employée dans la confection des masques. Il est possible que cet agent masquant ait une origine biotique. Il peut notamment s'agir de biofilms, connus pour leur capacité à établir un découplage hydraulique des surfaces colonisées (Flemming et Wingender, 2010).

d) Bilan de l'identification des processus

Nous avons vu que la réactivité minérale *in situ* laissait à la surface des minéraux des stigmates de leur altération. Nous avons vu par ailleurs que certaines de ces figures d'altération ne répondaient pas aux critères morphologiques classiques des retraits globaux de la surface ou des puits de corrosion générés en conditions abiotiques sur des expériences de laboratoire. Une comparaison minutieuse des données topographiques avec les observations réalisées avant nettoyage sur les mêmes surfaces a permis d'avancer l'hypothèse d'une origine biotique à ces figures d'altération, résultant potentiellement de l'interaction d'hyphes fongiques avec la surface minérale, comme reporté par dans des études antérieures (Bonneville *et al.*, 2009; Bonneville *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016). Il est donc probable qu'un certain nombre des figures d'altération reportées ci-dessus soient l'œuvre d'agents altérants d'origine biotique, que nous proposons à présent d'identifier.

4.3. Diversité microbienne et réactivité : identification des acteurs

Le milieu naturel offre une diversité microbienne dont nous commençons seulement à prendre la mesure (Anantharaman *et al.*, 2016; Solden *et al.*, 2016). Avec près de 6 % seulement des embranchements du règne bactérien reconnus par les bases de données taxonomiques usuelles (Yarza *et al.*, 2014; Solden *et al.*, 2016), il y a de fortes probabilités que la majorité des acteurs microbiens de l'altération dans les sols restent encore inconnus à ce jour. Malgré un rôle prépondérant des micro-organismes dans le cycle des éléments au sein de la zone critique (Brantley *et al.*, 2011) et d'importants moyens mobilisés pour l'étude de ces processus (Uroz *et al.*, 2015; Anantharaman *et al.*, 2016), notre connaissance des acteurs de l'altération et de leurs conséquences sur les flux globaux en est encore à un stade pionnier. Ceci s'explique par (i) le décalage qui existe toujours entre l'imposante diversité microbienne naturelle et le faible nombre d'acteurs microbiens qui ont pu être identifiés ou étudiés, en raisons notamment des difficultés expérimentales telles que notre capacité à cultiver ces organismes (van Scholl *et al.*, 2008), (ii) la grande versatilité des processus microbiens, induisant un décalage d'amplitude variable entre les processus identifiés sur la base d'expériences de laboratoire simplifiées et ceux à l'œuvre *in situ*, dans le cadre d'assemblages microbiens complexes (Costa et Leigh, 2014), quand bien-même les acteurs seraient connus individuellement avec un bon degré de précision et (iii) la difficulté de leur attribuer avec certitude une activité d'altération biotique *in situ*, comme montré par de nombreux débats

suscités autour de la découverte de *rock-eating fungi* (littéralement « champignons mangeurs de roches », Jongmans *et al.*, 1997, Van Schöll *et al.*, 2008) ou sur les traces présumées de bioaltération de verres basaltiques sous-marins (Alt et Mata, 2000; Benzerara *et al.*, 2007; Lepot *et al.*, 2011).

En dépit de la complexité de l'objet d'étude, nous proposons de porter ici notre regard sur le contenu microbien identifié par des analyses métagénomiques dans les échantillons récoltés au bassin versant du Strengbach en s'adossant à quatre questions :

- (1) Peut-on dégager de la diversité rencontrée en milieu naturel un patron bactérien spécifique à la minéralosphère ?
- (2) Ce patron inclue-t-il certaines populations reconnues de l'altération microbienne, qu'elle soit bactérienne ou fongique ? En d'autres termes, les communautés microbiennes des minéralosphères étudiés possèdent-elles un potentiel d'altération avéré ?
- (3) Peut-on tirer parti des figures d'altération d'origine supposément fongique identifiées dans la partie précédente ou de l'évolution de la diversité bactérienne pour déterminer si ce potentiel d'altération s'exprime sur le terrain ?
- (4) Peut-on le cas échéant proposer un lien entre acteurs et mécanismes de l'altération biotique ?

Dans un souci de clarté, nous proposons de traiter séparément les cas des bactéries et des champignons dans le développement qui va suivre.

a) *Existe-t-il un patron bactérien spécifique à la minéralosphère ?*

Mise en évidence de la minéralosphère

L'introduction récente de techniques de séquençages haut débit, dites « de nouvelles génération » ouvre de nouvelles perspectives par rapport aux méthodes de clonage « classiques », telles que l'appréhension de la diversité microbienne d'échantillons d'origine naturelle dans son ensemble, ou l'accès aux proportions relatives des différents groupes taxonomiques constituant les communautés microbiennes en place (Sogin *et al.*, 2006). L'application de ces méthodes d'analyse biomoléculaires aux communautés microbiennes issues des sondes environnementales nous a permis de mettre en lumière le rôle de niche écologique joué par les surfaces minérales. En effet, comme vu en partie 3.5, les communautés bactériennes retrouvées dans la minéralosphère des poudres minérales incubées dans le profil de sol de la hêtraie sur le bassin versant du Strengbach se distinguent statistiquement de celles retrouvées dans les prélèvements de sol correspondants. De la même façon, les communautés associées aux poudres minérales de la modalité de l'exutoire se distinguent de celles des sédiments retrouvés à proximité. L'établissement d'une communauté minéralosphérique spécifique à chaque espèce minérale de la modalité « météorique » a également été mis en évidence par le regroupement statistique des populations microbiennes par type minéral. Ces résultats corroborent les conclusions d'études ayant adopté une approche similaire sur des minéraux frais incubés *in situ* (Uroz *et al.*, 2012; Mitchell *et al.*, 2013) ou dans des microcosmes inoculés avec des consortia microbiens de sols forestiers (Heckman *et al.*, 2013). Ils sont également cohérents avec les résultats obtenus à partir de l'observation directe de la minéralosphère d'échantillons incubés sur le terrain (Bennett *et al.*, 2001) ou d'origine naturelle (Gleeson *et al.*, 2006). La minéralosphère développée à la surface des minéraux au cours de leur incubation constitue donc un terrain propice à l'établissement de communautés microbiennes qui lui sont propres, potentiellement distinctes de celles dominant l'environnement d'incubation. Elle constitue en ce sens un terrain propice à l'émergence de processus spécifiques d'altération biotique du minéral hôte. Nous avons cependant vu à travers notre analyse en section 3.5 que la mise en place de communautés propres à la minéralosphère pouvait être perturbée par certains paramètres environnementaux.

Influence du temps de maturation

Pour les échantillons de l'horizon C du profil de sol du site expérimental de la hêtraie, cependant, le paramètre « temps d'incubation » domine sur celui décrivant la réactivité intrinsèque du minéral. En effet, la discrimination entre minéraux réactifs (labradorite et olivine) et minéraux non-réactifs (quartz) n'intervient qu'au troisième ordre, après une ségrégation temporelle de second ordre, qui regroupe échantillons prélevés à 9 mois d'un côté, et ceux prélevés à 20 mois de l'autre (Figure V.23). Nous avons pris soin de réaliser les deux prélèvements d'échantillons de cette étude au courant de l'automne afin de minimiser l'effet saisonnier sur la composition des communautés microbiennes de la minéralosphère (Uroz *et al.*, 2011). Nous faisons donc l'hypothèse que cette ségrégation temporelle n'est pas imputée *a priori* à une variation des paramètres environnementaux. De la même façon, l'agrégat des échantillons incubés à l'exutoire, qui diffère statistiquement de celui regroupant les sédiments de rivière prélevés à proximité de ces derniers, se divise au second ordre entre échantillons collectés après 9 mois et 20 mois d'incubation (Figure V.25). Tandis que le regroupement au troisième ordre des échantillons de la modalité à 9 mois est instable en fonction de la métrique employée (distance d'Hellinger ou de Bray-Curtis), traduisant une très faible distinction entre ces derniers, l'agrégat des échantillons collectés à 20 mois se partitionne de façon stable entre échantillons réactifs (olivine et labradorite) et échantillons non-réactifs (quartz), à l'instar des minéraux incubés dans l'horizon C. L'évolution temporelle constatée ne peut être imputée à un biais lié à l'évolution de la diversité, qui ne suit pas une tendance cohérente pour ces deux modalités en fonction du temps. Cette analyse suggère un développement temporel de la minéralosphère en contexte naturel. L'hypothèse d'un tel processus de « maturation » des communautés bactériennes est soutenue par la plus grande proximité existant entre les échantillons réactifs et non-réactifs à 9 mois plutôt qu'après 20 mois d'incubation pour ces deux contextes d'altération (Figure V.23 et Figure V.25).

Influence des apports nutritifs et microbiens

Comme vu en partie 3.5, la composition des communautés microbiennes des sondes environnementales incubées dans l'horizon A semble relativement perturbée par rapport à l'organisation attendue selon la nature du minéral et contrastent avec les résultats obtenus

pour l'horizon C. Les modalités « météorique » et « exutoire » permettent d'apporter un éclairage possible à cette complexité apparente en qualité « d'end-member ». En effet, ces modalités présentent des conditions d'incubation plus homogènes en termes d'environnement réactif et d'inoculum microbien que les échantillons des horizons de sol, sujets à la complexité des écoulements au sein du profil pédologique et à l'hétérogénéité physico-chimique et biologique du milieu. Dans le cas de la modalité météorique, les sondes environnementales sont soumises exclusivement aux apports atmosphériques, plus intermittents et plus pauvres en éléments nutritifs que les apports en contexte pédologique, où l'hygrométrie et les apports cationiques sont tamponnés par les phases argileuses notamment, ou que les apports disponibles pour les échantillons de la modalité à l'exutoire, immergés en permanence dans l'eau du Strengbach. De plus, les solutions environnementales connectent dans les autres modalités les minéraux tests et leur minéralosphère au reste de la diversité minérale et microbienne du milieu. La nature des minéraux est donc prépondérante dans la modalité météorique par rapport aux autres contextes d'altération dans l'établissement des conditions physico-chimiques au sein des sondes environnementales. Ceci se traduit par une diversité bactérienne relativement faible devant les autres modalités ainsi qu'une disparité marquée entre les différents minéraux testés à la fois en termes de composition des communautés bactériennes (Figure V.24) et de diversité (Figure V.21). De plus, l'établissement de communautés bactériennes propres à la minéralosphère semble déjà effectif après 9 mois d'incubation, comme suggéré par la méthode de regroupement hiérarchique, qui agrège les échantillons par type de minéral (Figure V.24). La modalité de l'exutoire présente quant à elle des exemples typiques d'échantillons fortement influencés par les paramètres physico-chimiques, du fait notamment du flux permanent de fluide qui transite par les sondes. En attestent la très forte diversité microbienne associée aux échantillons de cette modalité, ainsi que la similitude relative des communautés bactériennes retrouvées dans les diverses poudres minérales marquées aussi bien par des indicateurs compositionnels (Figure V.25 C) que par des indices de diversité similaire (Figure V.21). Cette grande homogénéité entre échantillons peut être mise en relation avec un apport continu, homogène et similaire de biomasse et de nutriments, dont les sédiments retrouvés en grand nombre dans les sondes de cette modalité (Figure V.4 J) constituent un vecteur probable. Ceci a pour conséquence d'une part de « diluer » le signal microbien lié à la minéralosphère par effet de contamination, et d'autre part de retarder la mise en place d'un « effet minéralosphère » soutenu par des populations bactériennes spécifiques. En effet, comme mentionné plus haut, on remarque une

grande sensibilité des agrégats à 9 mois par rapport à la méthode d'agrégation choisie (Figure V.25 A et B). La structure des agrégats se stabilise en revanche pour la modalité à 20 mois. Ces deux « end-members » permettent ainsi de mieux cerner l'influence des intrants environnementaux (bactériens et nutritifs) sur la structuration des communautés au sein des sondes environnementales.

Tandis que la modalité météorique (intrants simples et homogènes pour l'ensemble des échantillons) semble favoriser la mise en place rapide de communautés microbiennes propre à chaque type de minéral, la modalité de l'exutoire (intrants complexes et homogènes) suggère un accroissement du temps requis pour parvenir à une communauté microbienne propre aux surfaces minérales en relation avec la complexité et/ou l'importance relative des intrants environnementaux. Cet effet résulte probablement de la compétition entre des sources de nutriments inorganiques non-limitantes dans le milieu, telles que les phases échangeuses de cations, absentes de la modalité météorique, et les minéraux incubés. Dans le cas de la modalité météorique, la nature du substrat minéral constitue une source de nutriments contraignante et un environnement particulier, avec le relargage d'éléments potentiellement toxiques pour les micro-organismes, tels que l'aluminium dans le cas de la labradorite (Appanna *et al.*, 1995; Hamel et Appanna, 2003; Singh *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2009; Jones et Bennett, 2014). Dans le cas de la modalité à l'exutoire, nos observations indiquent que le minéral constitue probablement plus un support physique qu'un substrat nutritif compte tenu de la disponibilité des nutriments dans l'eau et les sédiments du Strengbach. Il est toutefois important de noter à ce stade que d'autres paramètres de premier ordre, tels que l'exposition aux UV ou l'apport éolien dans la modalité météorique ou les conditions sub-oxiques possibles et les contraintes physiques liées au flux permanent dans la modalité à l'exutoire empêchent une comparaison directe de ces deux modalités. Ces observations confortent néanmoins l'idée d'une perturbation accrue des communautés microbiennes des échantillons de l'horizon A par rapport à ceux de l'horizon C par des apports environnementaux complexes et hétérogènes, comme suggéré par l'hétérogénéité des écoulements constatés à l'échelle de l'échantillon pour les sondes de réactivité du profil de sol (Figure V.16, Figure V.15). Cette hypothèse est confortée par l'effet avéré de l'impact des phénomènes de bioturbation sur les micro-organismes par perturbation des apports en nutriments ou d'autres paramètres physicochimiques (Gutiérrez et Jones, 2006). On note également la possibilité d'un effet de compétition avec d'autres processus, tels que ceux liés au cycle de la matière

organique comme la dégradation de résidus de litière, prépondérants dans cet horizon de sol, qui peuvent reléguer l'influence du substrat minéral à un paramètre de second ordre.

Nous avons vu qu'il était possible de dégager un patron bactérien spécifique à la minéralosphère, même si l'émergence de communautés bactériennes propres à chaque type de minéral pouvait nécessiter un temps spécifique de maturation, pouvant vraisemblablement être allongé en cas de perturbation du système par des intrants microbiens ou nutritifs. Nous proposons à présent de déterminer si ces communautés possèdent un potentiel d'altération des minéraux par une analyse détaillée de leur contenu.

b) Potentiel d'altération bactérienne

De nombreuses espèces connues pour leurs propriétés de bioaltération des minéraux ont été retrouvées dans nos échantillons. Parmi elles, *Collimonas sp.*, *Burkholderia sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Janthinobacterium sp.*, *Leifsonia sp.*, et *Arthrobacter sp.* présentent une abondance relative plus importante (i) dans les sondes environnementales incubées en contexte pédologique que dans les autres contextes (respectivement 2,1 % contre 0,1 % en moyenne, Figure V.28), (ii) dans la minéralosphère des minéraux par rapport à celle observée dans l'horizon de sol correspondant (respectivement 2,6 % contre 0,2 % en moyenne, Figure V.28). Elles constituent en ce sens une preuve du potentiel d'altération biotique contenu dans la minéralosphère.

Parmi ces espèces, on retrouve *Pseudomonas sp.* qui constitue l'une des populations dominantes sur l'ensemble du jeu de données avec une proportion relative en moyenne de 2,48 %. Elle est surreprésentée parmi les échantillons de sol (4,50 % en moyenne contre 0,07 % sur les autres modalités) ce qui renforce sa pertinence en tant qu'agent bioaltérant en contexte pédologique. La position de sa projection dans la représentation multidimensionnelle des distances de Bray-Curtis entre les échantillons et à distance des prélèvements de sol, suggère une surreprésentation dans la minéralosphère des échantillons-tests incubés (Figure V.22 C à Figure V.25 C). Les espèces du genre *Pseudomonas* ont été décrites dans la littérature pour leurs facultés à dissoudre la biotite (Uroz *et al.*, 2009). Sur chaque modalité du profil de sol, l'espèce *Pseudomonas sp.* présente une proportion accrue pour la labradorite et l'olivine. Cette proportion est plus importante et relativement constante dans les sondes de

l'horizon C, tandis qu'elle diminue drastiquement dans l'horizon A entre 9 et 20 mois d'incubation (Figure V.20). Ces résultats semblent indiquer que les bactéries appartenant à l'espèce *Pseudomonas sp.*, pionnières de la colonisation des minéraux primaires, ne restent un élément structurant pérenne de la communauté qu'en contexte d'altération saprolitique prononcé. Ceci peut être dû à la proportion relative que représente l'altération des roches à l'ensemble des processus bactériens à l'œuvre dans chacun de ces horizons A et C. Ceci peut également être mis en relation avec la perturbation accrue des patrons microbiens de l'horizon A, dû à des phénomènes tiers tels que la bioturbation ou les intrants nutritifs et bactériens mis en évidence en section 4.3.1.

Le genre *Collimonas sp.*, est aussi présent en plus grandes proportions dans les sondes environnementales issues du profil de sol (1,88 %) que dans les autres modalités (< 0,03 %). Les espèces appartenant au genre *Collimonas* sont fréquemment retrouvées au sein de complexes ectomycorhizosphériques, tels que celui formé entre le chêne et le champignon *Scleroderma cintrum*. On a longtemps pensé que les espèces appartenant au genre *Collimonas* étaient des bactéries vivants aux dépens des exsudats organiques produits par les champignons de la mycorhizosphère (de Boer *et al.*, 2004). La réciproque symbiotique de cet échange a cependant été mise en lumière récemment. En effet, ces bactéries sont capables d'extraire efficacement des éléments tels que le fer de minéraux de biotite (Calvaruso *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2007) ou directement de poudres de granite (Lapanje *et al.*, 2012) par la production de sidérophores, approvisionnant ainsi leur partenaire fongique en nutriments inorganiques. Au sein de nos échantillons, *Collimonas sp.* a été retrouvée en plus grandes proportions dans les sondes environnementales incubées dans l'horizon profond (horizon C), au contact de la saprolite, que dans l'horizon organique (horizon A). Elle se retrouve pour chacune des PCoA correspondantes (Figure V.22 C et Figure V.23 C) dans le cadran à l'opposé des prélèvements de sol, à proximité des échantillons incubés. Dans chacun des deux horizons, sa répartition suit la même tendance: cette espèce est d'abord plus représentée sur les échantillons de quartz et de labradorite au bout de 9 mois d'incubation. Sa proportion relative baisse pour tous les échantillons entre 9 et 20 mois, sauf l'olivine, pour laquelle elle augmente sur la même période. Cette diminution de la proportion relative des organismes pionniers peut être mise en relation avec l'augmentation de la diversité microbienne constatée pour l'ensemble des échantillons incubés dans le profil de sol, à l'exception du quartz dans l'horizon de litière, qui affiche une baisse significative en fonction du temps (Figure V.21).

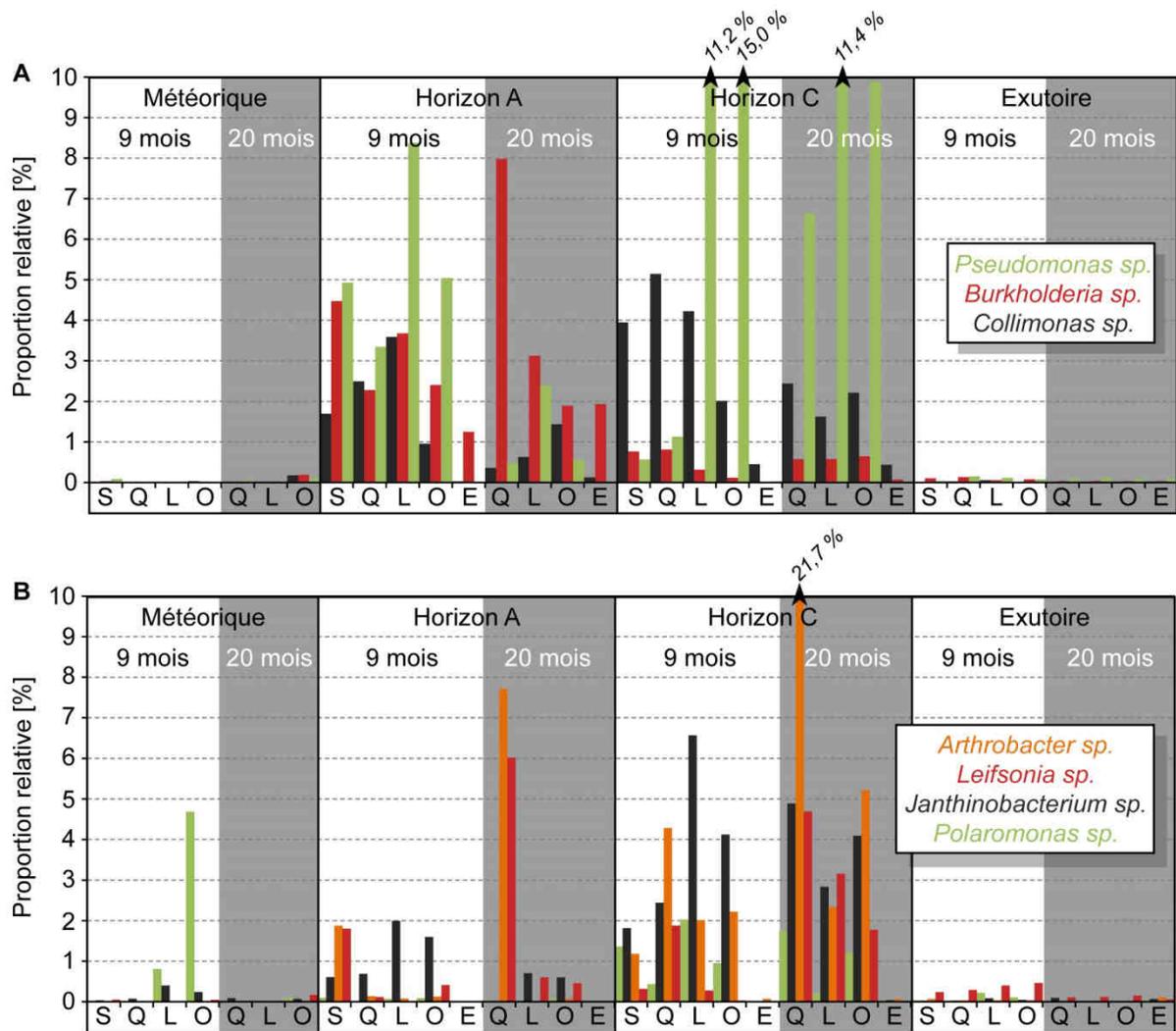


Figure V.28 : proportions relatives de *Pseudomonas sp.*, *Burkholderia sp.*, *Collimonas sp.* (A), et *Arthrobacter sp.*, *Leifsonia sp.*, *Janthinobacterium sp.*, et *Polaromonas sp.* (B) dans les minéralosphères du quartz (Q), de labradorite (L), et de l'olivine (O), ainsi qu'au niveau des sacs vides témoins (S) et des échantillons de matrice environnementale (E) prélevés à proximité des sondes. Ces derniers correspondent à des prélèvements de sol des horizons A et C ou à des sédiments collectés dans le support à échantillons à l'exutoire. Cette figure illustre la proportion accrue d'espèces connues pour leurs propriétés d'altération des minéraux en contexte pédologique et leur surreprésentation dans les communautés microbiennes de la minéralosphère des minéraux silicatés incubés par rapport aux matrices environnementales correspondantes (en particulier les prélèvements de sol).

Ces résultats confirment le potentiel de *Collimonas sp.* à coloniser spécifiquement la minéralosphère dans le cadre de notre étude. On peut en effet supposer que la bactérie recherche dans un premier temps un environnement favorable (interface champignon-roche) puis se spécialise dans l'extraction du fer par l'intermédiaire de la production de sidérophores.

La représentation de ces organismes au sein des communautés peut avoir tendance à baisser au cours du temps du fait de la compétition avec des organismes plus spécialisés, accompagnée de l'augmentation globale de la diversité microbienne, ou de l'absence d'intérêt nutritif particulier du substrat.

L'espèce *Burkholderia sp* fait également partie des espèces les plus représentées sur l'ensemble des échantillons (1,0 % en moyenne). Les bactéries appartenant au genre *Burkholderia* ont été reportées pour leurs facultés à altérer une grande variété de minéraux. En effet, elles sont capables de promouvoir la dissolution de la biotite, à l'instar de certains membre du genre *Collimonas* (Calvaruso *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2007), mais également de l'apatite (Lepleux *et al.*, 2012), des minéraux phosphatés (Kim *et al.*, 2005; Vassilev *et al.*, 2006), de la bytownite (Barker *et al.*, 1998; Welch *et al.*, 1999) et d'autres feldspaths (Ullman *et al.*, 1996), du quartz (Ullman *et al.*, 1996), ainsi que du granite de façon générale (Wu *et al.*, 2008). Comme pour *Collimonas sp*, *Burkholderia sp* a été retrouvée principalement en contexte pédologique. Cette espèce est statistiquement plus représentée dans la minéralosphère des échantillons incubés, comme suggéré par la position de la moyenne pondérée de sa contribution à la composition des communautés des différents échantillons dans l'analyse en coordonnées principales correspondant aux horizons A et C (Figure V.22 C et Figure V.23 C). Les proportions les plus importantes en *Burkholderia sp* ont été retrouvées dans les sondes de l'horizon A, en particulier l'échantillon de quartz incubé pendant 20 mois, qui présente par ailleurs une diversité microbienne particulièrement faible ($H' < 5$ et $I < 50$, Figure V.21). Les proportions mesurées pour l'horizon C, bien que sensiblement plus faibles, présentent une évolution intéressante, avec une proportion à 9 mois plus élevée pour le quartz et le sac témoin, elles s'équilibrent autour d'une même valeur pour les trois minéraux à 20 mois, ce qui correspond à une augmentation de la proportion relative en *Burkholderia sp* pour l'olivine et le feldspath de type labradorite, qui semblent donc correspondre à des bactéries « lithophiles » particulièrement adaptées au contexte de l'horizon organique.

Parmi le reste du premier décile des genres les plus représentées dans notre jeu de données, on retrouve également *Janthinobacterium sp*, *Leifsonia sp*, et *Arthrobacter sp*. Ces trois espèces ont été décrites pour leur faculté à dissoudre le granite grâce à la production d'acide oxalique et de cyanure d'hydrogène (Frey *et al.*, 2010). Les espèces du genre *Janthinobacterium* ont par ailleurs démontré leur capacité à promouvoir la dissolution de la biotite (Uroz *et al.*, 2009), tandis que les espèces appartenant au genre *Arthrobacter* favorisent individuellement la dissolution d'une variété de minéraux individuels tels que la hornblende (Kalinowski *et al.*,

2000), le quartz et les feldspaths (Ullman *et al.*, 1996), dont la bytownite (Barker *et al.*, 1998; Welch *et al.*, 1999). On observe que les échantillons obtenus après 9 mois d'incubation dans l'horizon C présentent une proportion en *Leifsonia sp.* et *Arthrobacter sp.* plus importante que dans l'horizon A, mais qu'après 20 mois d'incubation, ces espèces sont présentes en proportions accrues dans la minéralosphère des échantillons de quartz, indépendamment du contexte pédologique (Figure V.20). Ces résultats pourraient suggérer une possible activité d'altération du quartz, comme avancé par (Ullman *et al.*, 1996). Cette interprétation est étayée par le fait que certains types de bactéries n'ont été exclusivement retrouvées qu'en surface du quartz dans des analyses conduites sur différents monominéraux prélevés en milieu naturels (Hutchens *et al.*, 2010) et que certains micro-organismes ont été reconnus pour leur faculté à accumuler la silice (Ehrlich *et al.*, 2010). Cette hypothèse paraît cependant peu probable dans le cadre d'une altération stimulée par l'extraction de de nutriments inorganiques, au vu du faible potentiel nutritif de ce minéral, constitué à près de 100 % de dioxyde de silicium bien qu'il a été reporté que des éléments possédant *a priori* un faible intérêt nutritif, tels que le sodium ou le silicium, pouvaient s'avérer être des paramètres clé de la structuration des communautés microbiennes (Uroz *et al.*, 2015). Une telle hypothèse est néanmoins définitivement écartée au vu de la cinétique de dissolution du quartz (Blake et Walter, 1999).

Une interprétation alternative peut être avancée, en considérant que des organismes tels que *Leifsonia sp.* ou *Arthrobacter sp.* sont adaptés à un environnement où règne une faible pression de sélection, tel que dans les horizons les plus profonds (moins perturbés par des phénomènes tiers, cf. paragraphe 4.3.1 ou à la surface du quartz (ne relarguant aucun élément toxique ni valorisable). Cette hypothèse est notamment suggérée par les faibles valeurs de diversité associées à ces environnements, du fait de l'absence de sources carbonées ou de relargage d'éléments présentant un intérêt nutritif ou une toxicité particulière. Il est également possible que ces organismes soient peu sensibles à la nature du substrats, et distribués de façon relativement homogène sur les différents échantillons, induisant une proportion apparente relativement accrue pour les échantillons présentant une faible diversité, tels que les échantillons de quartz cités plus haut. Les représentants de l'espèce *Janthinobacterium sp.* sont quant à eux présents en proportion accrue et constante dans les échantillons de poudres minérales de l'horizon C et plus faible dans ceux de l'horizon A (Figure V.20). Concernant ces modalités, la proportion relative de *Janthinobacterium sp.* est plus importante sur les échantillons réactifs porteurs d'éléments d'intérêt tels que le Mg, le Fe ou le Ca, mais en baisse entre 9 et 20 mois d'incubation. Les bactéries de type *Janthinobacterium sp.* semblent

donc être « lithophiles » et potentiellement sensibles à la compétition avec d'autres processus bactériens, comme décrit plus haut.

Polaromonas sp., qui a également été reportée dans le contexte d'altération du granite (Frey *et al.*, 2010), présente une proportion particulièrement élevée pour l'ensemble des échantillons de l'horizon C, ainsi que pour l'échantillon d'olivine prélevé après 9 mois d'incubation sur la table d'altération météorique. En l'absence d'une grande compétition avec d'autres espèces pour la modalité météorique, la surreprésentation de *Polaromonas sp.* sur ce dernier échantillon peut résulter d'une résistance particulière des bactéries de cette espèce à un environnement surconcentré en éléments tels que le Mg.

Globalement, les communautés bactériennes identifiées dans la minéralosphère des sondes environnementales du profil de sol présentent un potentiel d'altération bactérien, sans que l'on soit en mesure à ce stade de savoir si ce potentiel s'exprime, et à quel degré. En effet, les traces d'altération *in situ* révélées dans le paragraphe 4.2 ne nous permettent que de *supposer* que ces bactéries contribuent soit au retrait global de la surface, soit à l'altération fongique dans le cadre d'une symbiose (Frey-Klett *et al.*, 2007). Par ailleurs, les relations de causes à effet entre les proportions relatives des acteurs potentiels de l'altération et leur action supposée, avancées dans les paragraphes précédents, nécessiteraient d'être étayées par des arguments statistiques forts, ainsi que par l'étude quantitative des propriétés altérantes des communautés bactériennes correspondantes en conditions contrôlées dans des systèmes de laboratoire. Une piste envisagée consisterait en l'incubation de minéraux frais dans un réacteur à flux ouvert, dans lequel des solutions de sol comprenant l'ensemble de leur contenu bactérien seraient mises en circulation. La comparaison du relargage élémentaire en solution avec un système témoin impliquant la même solution dénuée de son contenu bactérien permettrait en théorie la détermination de la proportion du flux d'altération liée à l'action bactérienne. Une telle expérience a été mise en place dans le cadre de la thèse, dont les résultats sont présentés au chapitre VI.

Cette analyse de la distribution des espèces impliquées dans l'altération des minéraux révèle par ailleurs une forte cohérence avec la perturbation du patron bactérien général dans l'horizon A mise en évidence en 0. Nous avons en effet démontré ci-dessus la forte sensibilité d'espèces impliquées dans l'altération des minéraux telles que *Pseudomonas sp.*,

Janthinobacterium sp., *Leifsonia sp.*, ou *Arthrobacter sp.* aux pressions de sélection pouvant être induites par l'occurrence de phénomènes tiers tels que la dégradation de la matière organique ou les intrants bactériens ou nutritifs induits par des phénomènes tels que la bioturbation à l'œuvre dans l'horizon A. Cette perturbation des espèces « lithophiles » a pour conséquence probable de retarder l'émergence d'une minéralosphère spécifique au type de minéral.

c) *Expression du potentiel d'altération bactérienne*

Les indices de diversité microbienne constituent une métrique de choix pour décrire la complexité apparente d'une communauté microbienne. Uroz et collaborateurs ont montré l'existence d'une corrélation négative entre le taux d'altération des minéraux incubés et la diversité de Shannon des communautés microbiennes associées (Uroz *et al.*, 2012). Une telle corrélation suggère que les minéraux les plus stables constituent un environnement favorable à l'établissement de communautés microbiennes plus diverses, tandis que les minéraux les plus altérables constituent une niche écologique plus spécifiquement ciblée par des organismes potentiellement impliqués dans l'altération de ces derniers (Uroz *et al.*, 2012). En ce sens, les indices de diversité pourraient constituer un indice indirect de l'expression du potentiel de bioaltération de la minéralosphère. Nous avons cherché à tester cette corrélation sur la base des données cinétiques et métagénomiques collectées dans les sondes de réactivité et les sondes environnementales incubées sur le bassin versant du Strengbach. Nous avons pour ce faire calculé pour chaque échantillon les indices de diversité microbienne les plus couramment utilisés H' , I et S_{chao1} . L'indice de diversité de Shannon H' , issu de la théorie de l'information, mesure l'entropie ou plus précisément de la non-redondance d'un système. Ainsi, une communauté microbienne pour laquelle tous les individus seraient virtuellement différents arborerait une redondance minimale et une entropie maximale (Bent et Forney, 2008). Cette première métrique de la diversité microbienne donne virtuellement plus de poids aux éléments rares de la communauté étudiée que l'indice de diversité de Simpson inverse I , qui alloue un poids plus conséquent aux éléments prépondérants du système, en exprimant la probabilité que deux individus tirés aléatoirement dans le jeu de données appartiennent à la même unité taxonomique opérationnelle (Jones et Bennett, 2014). L'indice de richesse S_{chao1} constitue quant à lui un estimateur non-paramétrique de la richesse d'une communauté microbienne donnée (Chao *et al.*, 2005). Ces trois estimateurs ont été confrontés aux données

de réactivité reportées en Table V.1 et Table V.2. Cependant, aucune corrélation significative n'a pu être déterminée sur cette base sur l'ensemble du jeu de données.

Si l'on s'intéresse plus finement au cas particulier de la modalité météorique, qui constitue comme vu plus haut la modalité pour laquelle la nature des communautés microbiennes est la plus impactée par la nature du substrat minéral, on remarque que les indices de diversité de Simpson inverse et de Shannon présentent une corrélation positive avec le logarithme de la vitesse estimée (r_L , Table V.1 et Table V.2) qui quantifie l'altérabilité du minéral ($R^2 = 0,90$ et $R^2 = 0,94$). Ces résultats traduisent une diversité microbienne croissante dans le sens quartz (référence non-altérable) < labradorite < olivine, indépendamment du temps d'incubation des minéraux, qui corrobore la diversification des communautés bactérienne par types de minéraux établis sur la base des analyses multivariées présentées en Figure V.24. Cette observation semble suggérer que l'altérabilité du minéral ou le potentiel de mobilisation de cations conféré par les minéraux stimule la compétition entre agents altérants et supporte le développement de communautés aux structures complexes, qui vont dans le sens d'une augmentation de la diversité microbienne.

Cette hypothèse est étayée par l'observation de diversités (Shannon et de Simpson inverse) significativement supérieures pour l'olivine incubée 20 mois dans l'horizon A que pour l'ensemble des autres échantillons de cette modalité (Figure V.21). Cet échantillon possède également une abondance microbienne déterminée sur la base des OTUs significativement plus grande que les autres échantillons, comme indiqué par son indice de richesse de Chao 1 correspondant, qui peut être mise en relation avec la réactivité élevée de l'olivine par rapport aux autres minéraux incubés dans l'horizon A. On rappelle cependant, comme démontré plus haut, que la composition des communautés microbiennes, tout comme la réactivité, peut être impactée par la distribution locale des écoulements de fluides dans le profil de sol particulièrement marquée dans cet horizon (cf. dernier paragraphe de la section 4.1), ce qui peut expliquer l'écart observé entre les modalités à 9 mois et 20 mois pour ces deux types de sondes.

Concernant l'horizon C, l'amplitude des indices de diversité fait écho à la classification hiérarchique selon la méthode de Ward présentée en Figure V.23 qui alloue une grande importance au facteur temporel dans la définition des communautés microbienne, puis à la nature du minéral. La valeur des indices de diversité H' et I augmente en effet pour les trois minéraux en fonction du temps. En revanche, elle n'est significativement supérieure au reste

du jeu de donnée que pour les minéraux « réactifs » après 20 mois d'incubation pour lesquels elle atteint des valeurs comparables à celles reportées pour les prélèvements de sol correspondants (Figure V.21 A, B). La richesse bactérienne, indiquée par l'indice de Chao 1 n'est en revanche significativement plus élevée que pour la labradorite à 20 mois, ce qui traduit un engouement particulier des communautés microbiennes de l'horizon C pour des minéraux tels que ce feldspath. Le faible contraste en termes de diversité bactérienne entre les différents échantillons de minéraux analysés pour la modalité de l'exutoire confirme le rôle de second plan joué par la nature des substrats minéraux pour cette modalité.

L'analyse détaillée des indices de diversité des communautés microbiennes issues de la modalité météorique ainsi que des horizons A et C suggère donc l'expression du potentiel d'altération bactérienne sur le terrain. Cette analyse est par ailleurs cohérente avec l'hypothèse que la nature du substrat minéral, en fonction de son contexte d'incubation, influence la structure des communautés de la minéralosphère correspondante. Elle suggère également l'association entre des bactéries de l'horizon A de la parcelle étudiée et les phases porteuses de Fe ou de Mg telles que l'olivine, et celle entre des populations microbiennes de l'horizon C et les feldspaths tels que la labradorite. Enfin, l'analyse des modalités « météorique » et « exutoire » confirme l'influence supposée des paramètres extrinsèque sur l'importance relative allouée à la nature du substrat minéral sur la structure des communautés microbiennes qui le colonisent.

Nous avons donc démontré dans le cas des bactéries l'existence de communautés minéralosphériques possédant un potentiel d'altération biotique des minéraux. L'évolution de la diversité bactérienne suggère par ailleurs que ce potentiel s'exprime, même si l'identification de stigmates d'altération propres aux bactéries sur les sondes de réactivité et la poursuite des observations à 5 et 10 ans permettront de valider définitivement cette hypothèse.

d) Cas de l'altération fongique

En ce qui concerne les champignons, nous nous sommes concentrés sur un nombre limité de modalités, essentiellement celles du profil de sol, où l'activité altérante des champignons dans le cadre de la promotion de la nutrition des plantes au sein du complexe ectomycorhizien est supposée particulièrement pertinente (van Scholl *et al.*, 2008). Dans le cas des champignons nous proposons, après un tour d'horizon des différents acteurs de l'altération fongique traditionnellement étudiés, de tirer profit des traces d'altération d'origine biotiques repérées en partie 0 pour établir un lien acteurs-mécanismes.

Ce qui frappe en premier lieu lorsque l'on parcourt le jeu de données métagénomiques issu des sondes environnementales, c'est l'absence de la dizaine d'espèces de cultivées couramment utilisées comme proxy de l'altération fongique dans les sols et souvent considéré comme représentatifs de l'activité fongique en lien avec les phases minérales *in-situ*, tels que *Paxillus involutus* (Paris *et al.*, 1996; Wallander et Wickman, 1999; Ahonen-Jonnarth *et al.*, 2000; Arvieu *et al.*, 2003; van Hees *et al.*, 2003; van Scholl *et al.*, 2006a; Bonneville *et al.*, 2009; Bonneville *et al.*, 2011; Saccone *et al.*, 2012; Bonneville *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016), *Piloderma croceum* (Mahmood *et al.*, 2001; Glowa *et al.*, 2003; van Scholl *et al.*, 2006a), *Hebeloma longicaudum* (van Scholl *et al.*, 2006a), les espèces du genre *Suillus* (Wallander et Wickman, 1999; Ahonen-Jonnarth *et al.*, 2000; Wallander, 2000a; Wallander, 2000b; Arvieu *et al.*, 2003; Wallander *et al.*, 2003; Van Scholl *et al.*, 2006b), *Rhizopogon* (Ahonen-Jonnarth *et al.*, 2000; Arvieu *et al.*, 2003; van Hees *et al.*, 2006a; van Scholl *et al.*, 2006a), ou *Scleroderma Citrinum* (Calvaruso *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2012; Uroz *et al.*, 2013). L'ensemble de ces souches est en effet caractéristique de la mycorhize de résineux à l'exception de *Scleroderma Citrinum*, caractéristique de la mycorhize du chêne. Cette première observation souligne le degré encore très modeste de nos connaissances relatives à la diversité des modalités de l'altération fongique et de ses mécanismes en jeu sur le terrain. Elle met également l'accent sur le nombre encore très restreint de souches fongiques disponibles pour des raisons de cultivabilité (van Scholl *et al.*, 2008).

Les hyphes fongiques retrouvés à la surface des échantillons de labradorite (Figure V.18 H, Figure V.15), en complément de l'observation de proportions significatives d'espèces bactériennes telles que *Burkholderia sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Janthinobacterium sp.*, *Leifsonia sp.*, et *Arthrobacter sp.* dans la minéralosphère de ce minéral, sont autant d'indicateurs du fort potentiel de bioaltération microbien des feldspaths en contexte d'altération de surface.

Cependant, sur la base de l'analyse des sondes de réactivité (partie 0), aucun flux d'altération n'a pu être clairement associé à des mécanismes de bioaltération pour les échantillons de labradorite, à l'exception des figures d'altérations présentées en Figure V.13, dont l'attribution à des spores, comme ceux reportés par (Li *et al.*, 2016), des bactéries ou des entités abiotiques reste encore incertaine.

Nous avons décrit en partie 0 des figures d'altération locales développées sous des filaments organiques à la surface de l'olivine au cours de son altération dans l'horizon A du profil de sol. Ces figures présentent de fortes similitudes morphologiques avec des traces d'altération fongique reportées dans la littérature (Bonneville *et al.*, 2009; Turpault *et al.*, 2009; Bonneville *et al.*, 2011; McMaster, 2012; Bonneville *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016). Ces résultats, combinés aux analyses moléculaires de diversité réalisées sur les sondes environnementales correspondantes offrent une occasion unique d'associer des empreintes d'altérations à des acteurs potentiels de l'altération. Bien qu'il ne soit pas exclu que les espèces minoritaires d'une communauté microbienne puissent jouer un rôle écologique ou fonctionnel significatif (Gans *et al.*, 2005; Ravel *et al.*, 2011), le fait que les hyphes fongiques impliquées dans la mise en place de ces figures d'altération aient pu être observés directement à l'échelle du minéral suggère leur proportion accrue au sein des communautés fongiques identifiées sur les échantillons correspondants. Nous avons donc utilisé comme critères d'identification de l'agent d'altération à l'origine des figures d'altération locales mentionnées ci-dessus l'abondance relative de l'UTO correspondante au sein de la sonde environnementale concernée (échantillons d'olivine après 9 mois d'incubation dans l'horizon A), ainsi que son degré de surreprésentation Ω_j , défini par

$$\Omega_j = \omega_{j,O} - \frac{1}{n} \sum_{M=1}^n \omega_{j,M} \quad (\text{V.10})$$

où $\omega_{j,M}$ représente la proportion relative de membres de l'UTO j au nombre total d'individus retrouvés sur le minéral M , parmi les n minéraux de la même modalité dont l'olivine (O). Nous nous sommes également focalisés sur les espèces qui avaient été décrites dans la littérature comme étant directement ou indirectement impliquées dans les phénomènes d'altération minérale. Ceci nous a permis de dresser une liste relativement restreinte de scénarios explicatifs concernant l'altération de l'échantillon d'olivine dans l'horizon A du profil de sol.

L'hypothèse que nous privilégions sur la base de ces critères considère la bioaltération de l'olivine par l'espèce *Verticillium leptobactrum* (caractéristiques de l'UTO correspondante : rang abondance = 4/143, rang Ω = 4/143), via la sécrétion d'acides organiques et de sidérophores, selon les mécanismes décrits dans (Daghino *et al.*, 2008; Daghino *et al.*, 2009). Une hypothèse alternative consisterait en l'action indirecte de l'espèce *Xerocomus pruinatus* (caractéristiques de l'UTO correspondante : rang abondance = 1/143, rang Ω :1/143), connue pour sa faculté à stimuler l'implantation de bactéries bioaltérantes, telles que celles du genre *Burkholderia* (Calvaruso *et al.*, 2007; Uroz *et al.*, 2007). Nous ne privilégions cependant pas cette hypothèse dans la mesure où la proportion de bactéries appartenant à ce genre n'est pas plus élevée pour l'olivine que pour les autres minéraux dans la modalité correspondante. Il serait également possible que les empreintes d'altération sur l'olivine puissent être attribuées à des membres encore inconnus du genre *Laccaria* (caractéristiques de l'UTO correspondante : rang abondance = 2/143, rang Ω :2/143), ou du genre *Oidiodendron* (caractéristiques de l'UTO correspondante : rang abondance = 8/143, rang Ω :6/143), relativement proches de champignons appartenant au même groupe ayant démontré des propriétés bioaltérantes, telles que *Laccaria laccata* (Leyval et Berthelin, 1989). Enfin, il est possible que l'acteur à l'origine de ces empreintes n'ait pas encore été référencé comme agent altérant potentiel (voir plus haut). Dans ce cas, la possibilité que d'autres espèces telles que *Pseudogymnoascus roseus* (caractéristiques de l'UTO correspondante : rang abondance = 3/143, rang Ω : 3/143) puissent participer de façon directe ou indirecte à l'altération minérale ne peut être totalement exclue. L'ensemble des analyses et des observations présentées ci-dessus pourraient être consolidées en déployant des sondes dans un panel d'environnements plus large. Des expériences de laboratoires ciblant spécifiquement certains acteurs identifiés ci-dessus permettraient de compléter la détermination des processus à l'œuvre dans le milieu naturel.

Nous avons donc pu établir dans le cas des champignons un lien entre acteurs et mécanismes de l'altération par l'étude combinée des sondes de réactivité et des environnementales dans le cas de l'olivine incubée 9 mois dans l'horizon A du profil de sol HP3. L'hypothèse que nous privilégions considère la bioaltération de l'olivine par l'espèce *Verticillium leptobactrum*, grâce à la sécrétion d'acides organiques et de sidérophores, selon les mécanismes décrits dans (Daghino *et al.*, 2009) et (Daghino *et al.*, 2008).

e) Bilan de l'identification des acteurs microbiens

Nous avons vu que l'environnement naturel présentait un important potentiel bioaltérant, suggéré par la colonisation systématique de la minéralosphère de minéraux primaires initialement stériles par des agents altérants reconnus, conférant au contenu microbien de la minéralosphère un fort potentiel altérant.

Dans le cas des bactéries, nous avons montré que le temps de maturation d'une minéralosphère cohérente par type de minéral pouvait être allongé par l'introduction de perturbations exogènes probablement induites par la circulation de fluides et/ou l'apport d'intrants nutritifs et microbiens. Ces perturbations, présentes à divers degrés dans les différents contextes étudiés (Schématiquement : Exutoire > horizon A > l'horizon C > météorique), relèguent l'influence du minéral au second plan et affectent par conséquent (i) le patron bactérien général, comme montré par les analyses de statistiques multivariées et par et par l'analyse de la diversité microbienne et (ii) les espèces « lithophiles » telles que *Pseudomonas sp*, *Janthinobacterium sp*, *Leifsonia sp*, ou *Arthrobacter sp*.

Par ailleurs, nous avons vu que la complexité du milieu naturel engendrait une incertitude intrinsèque quant à l'identification des acteurs effectivement à l'œuvre sur la base des analyses réalisées dans le cadre de ce travail de thèse. Une identification claire des acteurs de l'altération est cependant possible dans des cas favorables permettant une observation directe des acteurs de l'altération et de leurs conséquences directes sur les surfaces minérales. Nous avons ainsi pu mettre en évidence de façon directe l'altération biotique de l'olivine par l'espèce *Verticillium leptobactrum* en contexte pédologique.

Après nous être penchés sur les acteurs microbiens de l'altération, nous allons à présent de tenter d'en quantifier l'effet par l'étude des flux associés à l'altération biotique.

4.4. Comparaison des flux biotiques et abiotiques

Nous avons vu en partie 0 qu'il était possible d'associer à certains types de figures d'altération une origine potentiellement biotique. Partant de cette hypothèse, les données recueillies dans cette étude offrent une opportunité unique d'estimer la contribution locale d'agents altérants biotiques sur le terrain.

Dans le but d'identifier la part du flux d'origine microbien, nous prenons ici l'exemple de l'échantillon d'olivine incubé dans l'horizon A (litière), sur lequel ont été trouvées, en plus du retrait global de la surface lié à l'action de fluides réactif naturels, des figures d'altération locales (Figure V.8, Figure V.9) qui ont pu être attribuées à l'action supposée de *Verticillium leptobactrum*, un champignon connu pour sa capacité à altérer les silicates ferromagnésiens. Nous avons déterminé la vitesse de dissolution associée à chaque processus grâce à des mesures en interféromètre à balayage vertical :

$$r_i = \frac{\Delta h_i}{\Delta t * V_m} \quad (\text{V.11})$$

où r_i représente la vitesse de dissolution du minéral ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) qui est attribuée au processus i , i étant dans le cas présent soit la dissolution résultant de l'action supposément abiotique de fluides réactif naturels ou celle attribuée à l'action de *Verticillium leptobactrum*. Δh_N (m) correspond au retrait de la surface sur la portion impactée par le processus i sur la durée d'incubation Δt (s). V_m est le volume molaire du minéral, en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$. On obtient la vitesse r_{tot} résultante de l'action des différents processus selon la relation

$$r_{tot} = \sum_{i=1}^N \alpha_i * r_i \quad (\text{V.12})$$

où α_N (S.I.) représente la proportion de la surface totale concernée par le processus i . La proportion de la surface α_m concernée par les processus de dissolution microbien a été déterminée grâce au logiciel ImageJ (Abramoff, 2004; Schneider *et al.*, 2012), à partir d'une portion représentative de la surface (Figure V.29 A). La proportion de surface totale impactée par le contact fluide-minéral abiotique α_f a été définie par

$$\alpha_f = 1 - \alpha_m \quad (\text{V.13})$$

Les retraits moyens Δh_m et Δh_f , associés respectivement à l'action fongique et à l'interaction fluides naturels-minéral ont été déterminés par décomposition des spectres de vitesse (Fischer *et al.*, 2015) en somme de contributions gaussiennes selon la méthode des moindres-carrés (fonction *Curve fit* du logiciel WiRE 4.2 ®) lorsque l'amplitude du signal le permettait (Figure V.30), ou par détection de maxima locaux dans le cas contraire (Figure V.29, Figure V.11 et Figure V.10). Les mesures réalisées sur une partie représentative de l'échantillon indiquent une portion de la surface totale concernée par les processus de dissolution microbien α_m comprise entre 1,6 % et 2,2 % (Figure V.29 A). Les valeurs de retrait global mesurées pour cet échantillon sont de 26 ± 5 nm (Figure V.8), 15 ± 5 nm (Figure V.9), 25 ± 5 nm (Figure V.30), et 31 ± 5 nm (Figure V.10), correspondant à une vitesse moyenne de dissolution abiotique de $2.27 \cdot 10^{-11}$ mol.m⁻².s⁻¹ en moyenne (soit pour rappel, environ 15,8 fois plus lent que la vitesse prévue par les codes de transport réactif pour cette modalité).

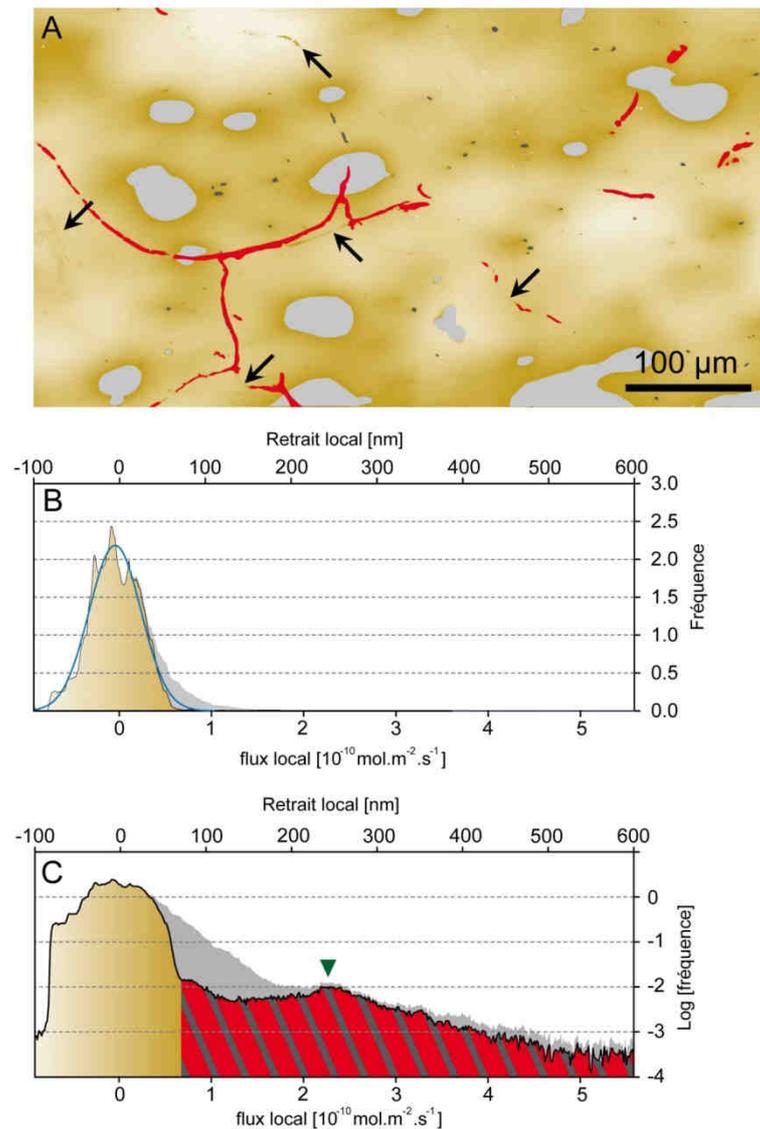


Figure V.29 : Détail de la topographie l'échantillon d'olivine présenté en Figure V.9 (A) et analyse du flux d'altération local (en plus du retrait global, dû aux figures d'altération locales), présenté en (B) et (C). Les zones en rouge ont été interprétées comme résultant de phénomènes d'altération biotique, les zones en gris foncé à la contribution des puits de corrosion et les zones en gris clair à des variations de la topographie initiale. Les contributions de chacune de ces zones aux spectres de flux présentés en (B) et (C) respectent ce code de couleur. Les flèches en (A) indiquent des zones d'altération biotiques, dont l'amplitude, trop proche des fluctuations topographiques de la surface, n'ont pas pu être prises en compte.

Les valeurs de retrait biotique sont de 180 ± 10 (Figure 2), 282 ± 20 (Figure 3), 240 ± 10 (Figure 4), 204 ± 5 (Figure 11), 184 ± 5 nm (Figure 15), correspondant à une vitesse de dissolution moyenne de $2.05 \cdot 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour les zones contrôlées par l'action supposée de *Verticillium leptobactrum*. Ces valeurs correspondent à une accélération d'origine biotique

de la dissolution de l'olivine de l'ordre de 15.2 % sur la période considérée, soit une contribution directe à hauteur de 14.8 % du flux d'altération total. Des flux de matière additionnels liés à l'altération fongique ont été reportés dans la littérature. Ils résultent d'un appauvrissement de type « leaching » en certains éléments, tels que le Fe, appauvri jusqu'à 8 μm sous la surface d'un minéral de lizardite lors de son interaction avec *T. flavus* (Li *et al.*, 2016) ou le K, appauvri jusqu'à 50 nm sous la surface d'une biotite altérée par *P. involutus* (Bonneville *et al.*, 2009). L'interférométrie ne permettant que de sonder la distance avec la surface du solide, de tels flux n'ont pas été pris en compte par notre approche basée sur le retrait local de la surface, qui estime de ce fait un flux d'altération minimal. Une quantification exhaustive de ces flux nécessiterait une analyse de la zone affectée par approche FIB/TEM.

Malgré le caractère exogène de la phase étudiée par rapport au contexte pédologique, la contribution biotique aux flux d'altération ainsi déduite tombe dans la gamme des estimations de terrain disponibles dans la littérature. (van Breemen *et al.*, 2000) et collaborateurs ont en effet estimé sur la base de l'observation de grains de minéraux altérés dans un podzsol que les champignons ectomycoriziens pouvaient contribuer jusqu'à hauteur de 50 % de l'altération minérale totale dans le profil (van Scholl *et al.*, 2008). Cette valeur est cependant entachée d'une forte incertitude, car basée sur plusieurs approximations fortes, telles que la datation du profil de sol, les concentrations en acides organiques dans les pores potentiellement formés par les hyphes fongiques ou encore l'hypothèse d'une bioaltération constante du minéral. Selon une approche similaire, (Smits *et al.*, 2005) ont estimé une valeur 100 fois moins importante (0.5 %) pour la contribution des hyphes fongique à l'altération totale de la labradorite dans les premiers centimètres d'un profil de sol. (Sverdrup *et al.*, 2002) et collaborateurs ont quant à eux évalué sur la base de l'accord entre leurs prédictions numériques et les valeurs des flux d'altération mesurées sur le terrain une contribution maximale de 2% à tout phénomène non-pris en compte par leurs simulations, telle que la dissolution liée à l'action des micro-organismes. L'accélération déduite des sondes de réactivité est cependant beaucoup plus modeste que celle reportée pour la dissolution en laboratoire de fibres de chrysotile, qui augmente d'un facteur 2 à 9 dans les modalités inoculées par *Verticillium leptobactrum* par rapport aux témoins abiotiques (Daghino *et al.*, 2008). Il s'agit néanmoins dans ce cas de cultures pures comprenant un rapport favorable de 100 à 400 mg de biomasse sèche pour 80 ml de milieu de culture en fin d'expérience. On note par ailleurs que les micro-organismes de ces expériences sont placés dans des conditions de

croissance optimale (milieu de culture Czapek, température contrôlée) et sans compétition interspécifique. Nos résultats sont néanmoins proches ceux de (Li *et al.*, 2016) pour la lizardite, qui consistent en une accélération de l'ordre de 30 %, soit une contribution à hauteur de 24% de l'altération totale.

Ces résultats obtenus sur l'altération fongique de l'olivine dans l'horizon A d'un profil de sol de hêtraie sont à replacer dans un contexte plus global de cycle des nutriments inorganiques au sein du complexe mycorhizien. En effet, bien que l'altération se traduise concrètement par l'action d'hyphes fongiques sur la surface minérale, il est possible qu'ils soient stimulés en amont par le partenaire végétal dans le cadre d'une relation symbiotique engagée au sein d'un complexe ectomycorhizien. Il est également possible que l'action bioaltérante des hyphes fongiques soit supportée par des agents bactériens spécialisés tels que les « mycorrhiza helper bacteria » (Frey-Klett *et al.*, 2007). Sur des expériences en microcosmes, (van Scholl *et al.*, 2006a) ont par exemple démontré une augmentation d'un facteur 1.7 à 3.2 de la vitesse d'altération de la muscovite, grâce notamment à l'action de champignons tels que *Paxillus involutus*, qui augmente significativement la quantité de potassium incorporée dans les racines de pousses de pin sylvestre et dans les solutions de sol par rapport à des modalités non-incubées par ce champignon. D'autres expériences ont montré que bien qu'augmentées par la présence de plantes, les vitesses d'altération mesurées n'ont pas été significativement impactées par la présence de champignons mycorhiziens, résultat interprété par les auteurs comme l'absence de mise en place d'une symbiose active (van Hees *et al.*, 2006c). Ceci suggère la nécessité d'une bonne connexion de l'agent altérant avec le reste du système mycorhizien pour obtenir une action bioaltérante efficace.

La valeur d'altération biotique déterminée plus haut constitue vraisemblablement une valeur minimale. En effet, l'analyse de retraits à proximité immédiate du masque a permis l'identification de contribution biotiques de faible amplitude de 34 ± 10 , 44 ± 5 , et 52 ± 5 nm (Figure V.30), masquées par les fluctuations de la surface initiale à plus grande échelle (*e.g.* Figure V.29). D'autre part, ces analyses résultant de l'observation d'incubations d'une durée maximum de 20 mois, elles laissent supposer que la biomasse microbienne était à ce moment-là toujours en cours de colonisation de ces surfaces. Enfin, comme mentionné plus haut, il est possible qu'une partie du flux biotique ait été ignoré, soit parce qu'il consiste en un appauvrissement de type « leaching » de la surface minérale, invisible aux analyses de topographie, soit parce que certains acteurs ou composés d'origine organique contribuent au

retrait global de la surface par le relargage dans le fluide environnemental de molécules organiques aux propriétés acidobasiques ou chélatantes (Ganor *et al.*, 2009). Cette seconde hypothèse doit cependant être nuancée en ce qui concerne l'action d'acides organiques de faible poids moléculaires ainsi que des sidérophores, par des études récentes. Contrairement à ce qui avait été avancé précédemment sur certaines espèces de champignons (Balogh-Brunstad *et al.*, 2008), elles suggèrent en effet la nécessité de l'attachement des micro-organismes sur les surfaces minérales pour qu'ils expriment de façon efficace leurs capacités bioaltérantes (Ahmed et Holmstrom, 2015; Li *et al.*, 2016). Cet argument est étayé par la courte durée de vie effective des petits composés organiques dans le milieu naturel (Jones *et al.*, 2003). Sur la base de mesures d'énergies d'activation mesurées le terrain (Drever et Furrer, 1993 ; Sverdrup *et al.*, 1990), Sverdrup et collaborateurs ont estimé une contribution maximale des acides organiques à hauteur de 5% à 15% du taux d'altération global (Sverdrup *et al.*, 2002). On note que dans tous les cas, le processus de dissolution « abiotique », correspondant au retrait global de la surface reste le processus dominant, comme suggéré par les courbes d'équiréactivité tracées en orange en Figure V.10 E et Figure V.30 D ou les contributions estimées par modélisation du signal (Figure V.30 D).

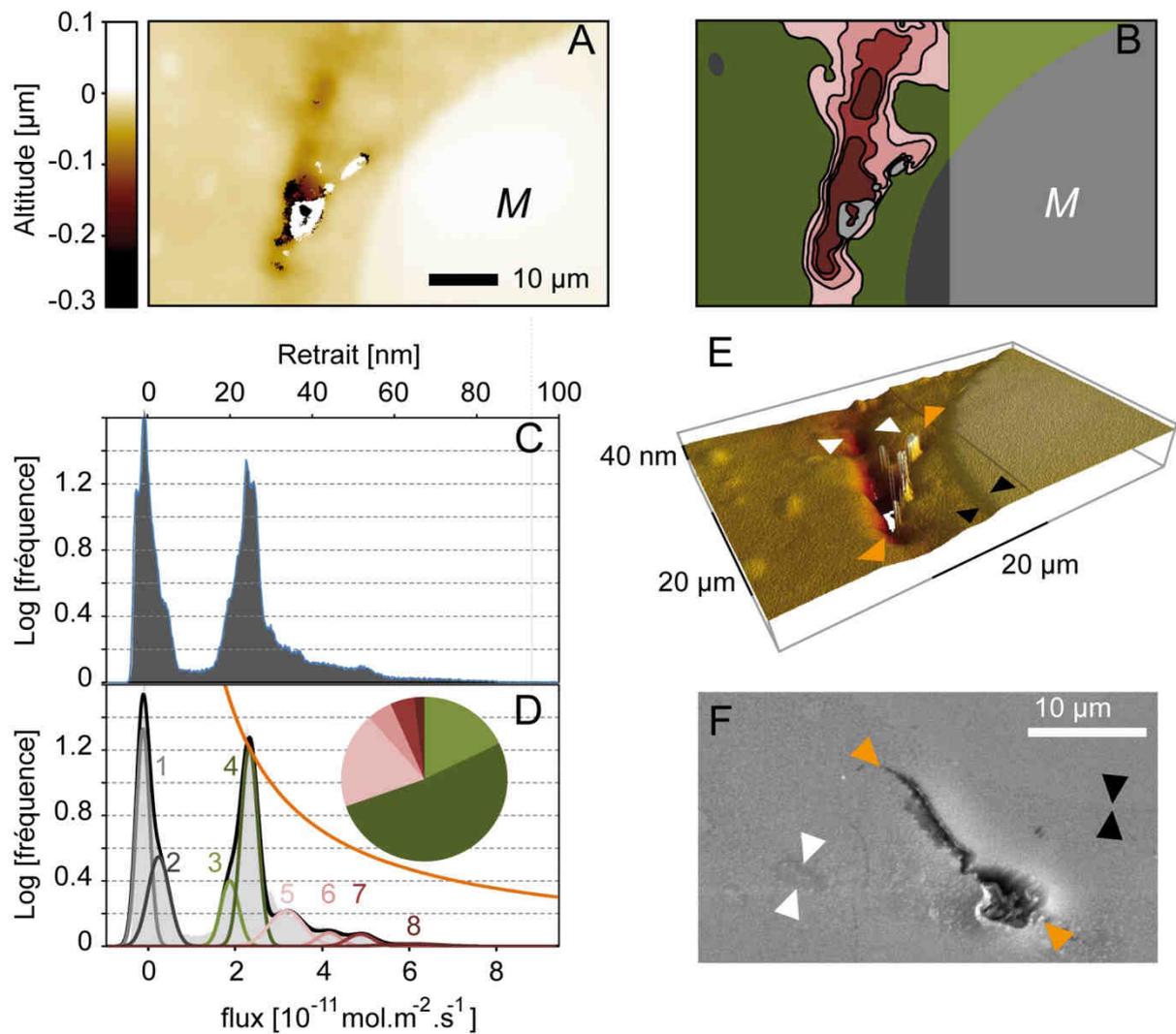


Figure V.30 : Topographie VSI d'un échantillon d'olivine après 9 mois d'incubation dans l'horizon A du profil de sol de la hêtraie (A) et interprétation en termes de flux d'altération (B-D). Des marqueurs des différents contributeurs à l'altération globale sont indiqués sur la représentation tridimensionnelle de la topographie VSI (E) et de l'image MEB (F): retrait global (flèches noires), figures d'altération locales de premier type (puits de corrosion, flèches oranges) et de second type (altération d'origine possiblement biotique, flèches blanches). Le spectre de flux (D) a été décomposé comme la somme des contributions suivantes : topographie initiale (1, 2), retrait global de la surface (3,4) et contributions locales (5-8). La courbe d'égal contribution relative au retrait global est tracée en orange. Les contributions 2 et 3 résultent d'une erreur de recollement des zones lors de leur analyse par le logiciel MetroPro®, visible sur les topographies VSI (A, E) (superposition imparfaite de deux images en mode recollement d'image, inévitable en VSI à ces échelles d'observation).

4.5. Synergie entre processus biotiques et abiotiques

Au-delà de la dichotomie entre processus d'altération biotiques et abiotiques, telle que soustendue par l'argumentaire ci-dessus, nos observations suggèrent la possibilité d'une action synergique existant entre ces deux types de processus d'altération. En effet, la superposition ponctuelle de figures d'altération locales d'origine supposément biotique et abiotique (Figure V.11, Figure V.30, Figure V.10) laisse supposer un possible attrait des microorganismes pour les « points chauds » de dissolution abiotiques, tels que les puits de corrosion, qui libèrent une quantité relative d'éléments nutritifs accrue par rapport au reste de la surface minérale. Cette piste est soutenue par la faculté reconnue de certains organismes à coloniser de façon sélective des zones de substrat présentant des compositions chimiques locales particulières (Edwards *et al.*, 2000; Rogers et Bennett, 2004), des sites de haute énergie (Lüttge et Conrad, 2004), des caractéristiques topographiques particulières (Edwards et Rutenberg, 2001), ou une combinaison optimale de plusieurs de ces facteurs (Song *et al.*, 2007). Réciproquement, il est possible que les micro-organismes influencent les propriétés d'écoulement local des fluides naturels et le degré d'interaction avec la phase aqueuse, par l'établissement de biofilms notamment, qui induisent un phénomène de découplages hydraulique des surfaces colonisées (Flemming et Wingender, 2010). Des phénomènes de cette nature sont suggérés par le retrait relativement marqué mesuré en dépit de l'absence de masque sur un échantillon d'olivine (Figure V.9 E).

4.6. Lien réactivité minérale et cycle des nutriments inorganiques

Plusieurs éléments semblent indiquer que les compartiments de sol dans lesquels sont placés nos échantillons (Horizon A, 10 cm de profondeur et Horizon C, 70 cm de profondeur) peuvent être considérés comme carencés.

En effet, bien que les seuils de carence en milieu forestier soit difficiles à déterminer et toujours sujet à débat (Jandl *et al.*, 2004), on notera toutefois que le bassin versant du Strengbach est en proie au dépérissement forestier, qui a été attribué à une carence en Mg

(Bonneau *et al.*, 1991; Dambrine *et al.*, 1992). Les analyses réalisées dans le cadre de cette étude montrent que les concentrations en Mg échangeable le long du profil de sol dans lequel ont été incubés les échantillons-tests sont comparables à celle d'une parcelle 30 ans après déforestation (cf. Figure V.5 A) présentant des niveaux de magnésium exceptionnellement bas par rapport à un panel de 5 sites d'études comparables (van der Heijden *et al.*, 2013). On notera par ailleurs que le contenu des solutions de sol de la parcelle HP3 du site de la hêtraie au Strengbach ($0.06 \pm 0.03 \text{ mg.L}^{-1}$ en moyenne à 10 cm de profondeur et $0.04 \pm 0.03 \text{ mg.L}^{-1}$ en moyenne à 70 cm de profondeur sur la période 2003-2014) est un ordre de grandeur en-dessous du seuil de carence symptomatique (jaunissement des aiguilles, etc.) de 0.8 mg.L^{-1} pour des espèces telles que le pin de Monterey (*Pinus radiata*) (Laing *et al.*, 2000). Ces valeurs sont également significativement inférieures à celles retrouvées dans une parcelle comparable du site expérimental de Fougères (INRA) dans le Morvan. Cette parcelle (Fou25ans), composée d'un un peuplement à majorité de hêtres et ne présentant aucun symptôme de carence possède une concentration moyenne en Mg dans les solutions de sol $> 0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (Legout, 2008). On notera également que ces effets de carence peuvent être exacerbés par les hautes teneurs en aluminium dans les sols acides (Göransson et Eldhuset, 1995).

Cette carence avérée renforce l'interprétation des traces d'altération biotique mesurées dans l'horizon A comme la conséquence d'une forte pression de sélection autour du magnésium dans l'horizon A. Les quantités de calcium retrouvées dans le milieu étant en revanche représentatives d'un milieu non-particulièrement carencé, elles peuvent expliquer qu'aucune trace d'altération biotique n'ait pu être détectée sur les échantillons de labradorite.

La présente analyse renforce l'importance jouée par l'altération biotique des minéraux par les micro-organismes dans l'approvisionnement en nutriment de la zone critique par l'intermédiaire du continuum minéral-bactéries-champignon-plante. Les phénomènes de bioaltération semblent en ce sens porter une part significative, sinon majoritaire de la pression relative à l'approvisionnement en nutriments des écosystèmes de par leur position stratégique à une extrémité du réseau trophique qui charpente la zone critique.

5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur les facteurs de contrôle de la réactivité extrinsèques au minéral. Nous avons cherché à distinguer les différents processus d'altération d'origine extrinsèque à l'œuvre à l'échelle du terrain, à en quantifier les effets sur les cinétiques de dissolution et à en évaluer la contribution à l'écart de vitesse de dissolution constaté entre le laboratoire et le terrain.

Nous avons tout d'abord **quantifié** la part intégrée de l'écart laboratoire-terrain pouvant être attribuée à des facteurs extrinsèques. La mise au point d'un schéma expérimental inédit, croisant les approches de laboratoire et de terrain, nous a permis de reporter dans cette étude les **premières mesures directes de vitesses de dissolution mesurées sur le terrain**. Ces résultats mettent en évidence l'inadéquation persistant entre les cinétiques d'altération déduites de mesures de terrain et les vitesses prédites par les codes de transport réactif. Il s'agit de surcroît de la première tentative à notre connaissance de sonder la réactivité *in situ* au moyen de surfaces minérales fraîches, classiquement utilisées en laboratoire. Les sondes de réactivité locale employées nous ont permis de nous affranchir des causes intrinsèques à la nature du minéral étudié, classiquement invoquées comme origine des écarts constatés entre les vitesses de laboratoire et les vitesses de terrain. Sur la base de ces observations, nous affirmons qu'**il subsiste une part des variations constatées issue des paramètres extrinsèques au minéral menant à une surestimation de la vitesse effective *in situ* d'un facteur 50 pour la labradorite et de plus de 250 dans le cas de l'olivine.**

Nous avons mis en évidence que cet écart résultait d'une description imparfaite des conditions de réaction *in situ*. Parmi l'ensemble des facteurs extrinsèques possiblement incriminés, nous avons **identifié** une contribution prédominante à l'écart laboratoire-terrain du temps de contact fluide-minéral et de l'état de saturation du fluide. Nous avons montré que l'impact de ces deux paramètres pouvait être substantiellement atténué par (i) un effort de caractérisation de la valeur effective de ces paramètres extrinsèques en conditions de terrain et (ii) l'implémentation dans les codes de transport réactifs d'une description plus fidèle de ces paramètres.

L'échelle d'observation très locale associée à nos mesures de cinétiques de dissolution par l'intermédiaire des sondes de réactivité utilisées dans ce chapitre qui ne remet pas en cause les

flux d'altération déterminés par les modèles numériques qui sont en adéquation avec les bilans élémentaires réalisés à l'échelle régionale. Nous notons cependant que cet accord résulte en partie de l'ajustement de paramètres qui, bien qu'il puisse s'avérer pertinent, en particulier si l'on considère que la contribution de l'altération au sens de l'hydrolyse des minéraux à la signature chimique des eaux est marginale devant le recyclage élémentaire, atténue la portée prédictive du modèle en termes de cinétiques de dissolution. Cette analyse, confortée par la mise en évidence dans ce travail de thèse des faibles contraintes existant actuellement sur les coefficients thermocinétiques déterminés en laboratoire, indique qu'il semble pour le moment **prématuré d'invoquer sur une base physique claire un rôle prédictif des codes de transport réactifs reposant sur des lois cinétiques déterminées en laboratoire**.

Contrairement à la plupart des autres facteurs extrinsèques de l'altération des minéraux, l'action des acteurs biotiques semble aller dans le sens d'une augmentation des vitesses de dissolution sur le terrain. L'occurrence de ces processus d'altération a pu être identifiée par une étude des figures d'altération locales laissées en surface des minéraux après incubation. Nous soulignons à travers cette étude le **fort potentiel informatif de ces stigmates de l'altération sur les processus d'altération à l'œuvre *in situ***.

L'étude métagénomique des communautés microbiennes développées à la surface de poudres d'olivine et de labradorite au cours de leur incubation dans différents contextes d'altération du bassin versant du Strengbach a confirmé des travaux récents en mettant en évidence l'émergence de communautés spécifiques à la niche écologique constituée par les minéraux, **la minéralosphère**. Nous avons montré que cette minéralosphère présentait un **potentiel d'altération bactérienne accru** dans les horizons A et C d'une parcelle expérimentale de hêtraie du bassin versant du Strengbach, dont l'expression a été suggérée par l'étude de l'évolution de la diversité microbienne au sein de ces communautés.

En retour, nous avons démontré **l'influence réciproque du substrat minéral sur l'architecture des communautés bactériennes**. Nous avons cependant montré la dimension **contextuelle** de cette relation. En effet, nos résultats indiquent une influence minérale exacerbée par un contexte de carence nutritive, comme démontré par la forte diversité bactérienne associée à l'olivine, phase minérale exogène au contexte pédologique et porteuse de fer et de magnésium, deux éléments limitants stratégiques dans le contexte étudié. Nos résultats suggèrent par ailleurs que la compétition avec d'autres processus ou l'occurrence de

facteurs perturbant tels que l'apport de nutriments ou de biomasse par les fluides naturels, peuvent reléguer l'influence exercée par les paramètres physicochimiques du substrat minéral à un contrôle de second ordre de la structure des communautés microbiennes. Nous avons à ce titre mis en évidence un impact substantiel de l'occurrence du contexte sur l'abondance d'espèces au rôle bioaltérant reconnu telles que *Pseudomonas sp*, *Janthinobacterium sp*, *Leifsonia sp*, ou *Arthrobacter sp*.

Tandis que l'expression du potentiel d'altération bactérien n'a pas pu être directement mis en évidence, les traces d'altération fongiques retrouvées sur l'olivine ont pu être corrélées à la colonisation préférentielle des surfaces minérales concernées par *Verticillium leptobactrum*, établissant ainsi un **lien entre un acteur biotique de l'altération et le mécanisme associé**. L'altération par des hyphes, déjà documentée pour des expériences de laboratoire, a pu être **identifiée à l'échelle du terrain et quantifiée en termes de flux pour la première fois**. L'étude des figures d'altération nous a en effet permis de déterminer une contribution minimale de l'ordre de 15 % au flux d'altération global. Cette estimation concorde avec les estimations indirectes des flux d'altération biotique issues de la littérature, conduites indépendamment sur le terrain ou en laboratoire.

La méthodologie développée dans ce chapitre ouvre de nouvelles perspectives de recherche autour de l'altération chimique des minéraux *in situ*. Ce travail nous a en effet permis de proposer des pistes d'étude visant à réduire de façon concrète et substantielle la part des facteurs extrinsèques dans les différences de vitesses d'altération entre le laboratoire et le terrain. L'étude présentée dans ce chapitre ouvre également la voie à une étude plus détaillée des phénomènes d'altération d'origine biotique, encore largement méconnus et peu considérés par les approches actuelles. Plusieurs aspects méritent encore d'être approfondis, en particulier concernant la représentativité statistique de l'approche, qui pourra être affinée par l'emploi simultané d'un plus grand nombre de sondes, ou la caractérisation minéralogique fine de l'interface hyphe-minéral, qui pourra être menée selon une approche FIB/TEM telle que proposée par (Bonneville *et al.*, 2009; Bonneville *et al.*, 2016). Au-delà de la dichotomie existant dans l'approche actuelle entre processus d'altération biotique et abiotique, il sera intéressant d'explorer la synergie pouvant exister entre ces deux processus, en particulier le rôle des « points chauds » de dissolution intrinsèques du minéral dans la colonisation des surfaces par les micro-organismes. L'utilisation des stigmates dans l'identification des processus d'altération pourra également être étendue aux mécanismes d'origine abiotique.

Cette étude permet d'ores et déjà de dresser un premier bilan intégré des flux d'altération biotique des minéraux en lien avec les caractéristiques de l'écosystème considéré.

6. Bibliographie

- Abramoff, M.D.M., P.J.; Ram, S.J., 2004. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International*, 7: 36-42.
- Ahmed, E., Holmstrom, S.J.M., 2015. Microbe-mineral interactions: The impact of surface attachment on mineral weathering and element selectivity by microorganisms. *Chemical Geology*, 403: 13-23.
- Ahonen-Jonnarth, U., Van Hees, P.A.W., Lundstrom, U.S., Finlay, R.D., 2000. Organic acids produced by mycorrhizal *Pinus sylvestris* exposed to elevated aluminium and heavy metal concentrations. *New Phytologist*, 146(3): 557-567.
- Alt, J.C., Mata, P., 2000. On the role of microbes in the alteration of submarine basaltic glass: a TEM study. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(3): 301-313.
- Alveteg, M., 1998. Dynamics of forest soil chemistry, Lund University, Lund.
- Anantharaman, K., Brown, C.T., Hug, L.A., Sharon, I., Castelle, C.J., Probst, A.J., Thomas, B.C., Singh, A., Wilkins, M.J., Karaoz, U., Brodie, E.L., Williams, K.H., Hubbard, S.S., Banfield, J.F., 2016. Thousands of microbial genomes shed light on interconnected biogeochemical processes in an aquifer system. *Nature Communications*, 7.
- Appanna, V.D., Finn, H., Pierre, M.S., 1995. Exocellular phosphatidylethanolamine production and multiple-metal tolerance in *Pseudomonas fluorescens*. *FEMS Microbiology Letters*, 131(1): 53-56.
- Arvidson, R.S., Luttge, A., 2010. Mineral dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium - New experimental results. *Chemical Geology*, 269(1-2): 79-88.
- Arvieu, J.C., Leprince, F., Plassard, C., 2003. Release of oxalate and protons by ectomycorrhizal fungi in response to P-deficiency and calcium carbonate in nutrient solution. *Annals of Forest Science*, 60(8): 815-821.
- Balogh-Brunstad, Z., Keller, C.K., Dickinson, J.T., Stevens, F., Li, C.Y., Bormann, B.T., 2008. Biotite weathering and nutrient uptake by ectomycorrhizal fungus, *Suillus tomentosus*, in liquid-culture experiments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(11): 2601-2618.
- Barker, W.W., Welch, S.A., Chu, S., Banfield, J.F., 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *American Mineralogist*, 83(11-12 Part 2): 1551-1563.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Donnadieu, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Labat, D., Roelandt, C., Oliva, P., Guerrero, B., 2010. Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(12): A65-A65.

- Beaulieu, E., Lucas, Y., Viville, D., Chabaux, F., Ackerer, P., Godd ris, Y., Pierret, M.-C., 2016. Hydrological and vegetation response to climate change in a forested mountainous catchment. *Modeling Earth Systems and Environment*, 2(4): 191.
- Bennett, P.C., Rogers, J.R., Choi, W.J., 2001. Silicates, silicate weathering, and microbial ecology. *Geomicrobiology Journal*, 18(1): 3-19.
- Bent, S.J., Forney, L.J., 2008. The tragedy of the uncommon: understanding limitations in the analysis of microbial diversity. *ISME J*, 2(7): 689-695.
- Benzerara, K., Menguy, N., Banerjee, N.R., Tyliszczak, T., Brown, G.E., Guyot, F., 2007. Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: A STXM and TEM study. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2): 187-200.
- Blake, R.E., Walter, L.M., 1999. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70-80 degrees C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(13-14): 2043-2059.
- Bonneau, M., Dambrine, E., Nys, C., Range, r.J., 1991. Apports acides et cycles des cations et de l'azote : quelques reflexions   partir des dispositifs de Montherm  (Ardennes) et d'Aubure (Vosges). *Sci. du Sol*, 29(2): 125-145.
- Bonneville, S., Bray, A.W., Benning, L.G., 2016. Structural Fe(II) Oxidation in Biotite by an Ectomycorrhizal Fungi Drives Mechanical Forcing. *Environmental Science & Technology*, 50(11): 5589-5596.
- Bonneville, S., Morgan, D.J., Schmalenberger, A., Bray, A., Brown, A., Banwart, S.A., Benning, L.G., 2011. Tree-mycorrhiza symbiosis accelerate mineral weathering: Evidences from nanometer-scale elemental fluxes at the hypha-mineral interface. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(22): 6988-7005.
- Bonneville, S., Smits, M.M., Brown, A., Harrington, J., Leake, J.R., Brydson, R., Benning, L.G., 2009. Plant-driven fungal weathering: Early stages of mineral alteration at the nanometer scale. *Geology*, 37(7): 615-618.
- Brantley, S.L., Liermann, L., Bau, M., Wu, S., 2001. Uptake of trace metals and rare earth elements from hornblende by a soil bacterium. *Geomicrobiology Journal*, 18(1): 37-61.
- Brantley, S.L., Magonigal, J.P., Scatena, F.N., Balogh-Brunstad, Z., Barnes, R.T., Bruns, M.A., Van Cappellen, P., Dontsova, K., Hartnett, H.E., Hartshorn, A.S., Heimsath, A., Herndon, E., Jin, L., Keller, C.K., Leake, J.R., McDowell, W.H., Meinzer, F.C., Mozdzer, T.J., Petsch, S., Pett-Ridge, J., Pregitzer, K.S., Raymond, P.A., Riebe, C.S., Shumaker, K., Sutton-Grier, A., Walter, R., Yoo, K., 2011. Twelve testable hypotheses on the geobiology of weathering. *Geobiology*, 9(2): 140-165.
- Bray, R.J., Curtis, J.T., 1957. An ordination of the upland forest communities in souther Wisconsin. *Ecological Monographs*, 27: 325-349.

- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C., 1993. Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology*, 105: 137-162.
- Calvaruso, C., Turpault, M.-P., Leclerc, E., Frey-Klett, P., 2007. Impact of Ectomycorrhizosphere on the Functional Diversity of Soil Bacterial and Fungal Communities from a Forest Stand in Relation to Nutrient Mobilization Processes. *Microbial Ecology*, 54(3): 567-577.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2): 1258-1266.
- Chao, A., Chazdon, R.L., Colwell, R.K., Shen, T.J., 2005. A new statistical approach for assessing similarity of species composition with incidence and abundance data. *Ecology Letters*, 8(2): 148-159.
- Christophe, C., Marie-Pierre, T., Stephane, U., Elisabeth, L., Antoine, K., Pascale, F.K., 2010. *Laccaria bicolor* S238N improves Scots pine mineral nutrition by increasing root nutrient uptake from soil minerals but does not increase mineral weathering. *Plant and Soil*, 328(1-2): 145-154.
- Costa, K.C., Leigh, J.A., 2014. Metabolic versatility in methanogens. *Current Opinion in Biotechnology*, 29: 70-75.
- Courty, P.E., Buee, M., Diedhiou, A.G., Frey-Klett, P., Le Tacon, F., Rineau, F., Turpault, M.P., Uroz, S., Garbaye, J., 2010. The role of ectomycorrhizal communities in forest ecosystem processes: New perspectives and emerging concepts. *Soil Biology & Biochemistry*, 42(5): 679-698.
- Daghino, S., Martino, E., Vurro, E., Tomatis, M., Girlanda, M., Fubini, B., Perotto, S., 2008. Bioweathering of chrysotile by fungi isolated in ophiolitic sites. *FEMS Microbiology Letters*, 285(2): 242-249.
- Daghino, S., Turci, F., Tomatis, M., Girlanda, M., Fubini, B., Perotto, S., 2009. Weathering of chrysotile asbestos by the serpentine rock-inhabiting fungus *Verticillium leptobactrum*. *Fems Microbiology Ecology*, 69(1): 132-141.
- Dambrine, E., Carisey, N., Pollier, B., Granier, A., 1992. Effects of drought on the yellowing status and the dynamic of mineral elements in the xylem sap of a declining spruce stand (*Picea abies* Karst.). *Plant Soil*, 150: 303-306.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- Davis, K.J., Nealson, K.H., Luetge, A., 2007. Calcite and dolomite dissolution rates in the context of microbe-mineral surface interactions. *Geobiology*, 5(2): 191-205.
- Davison, W., Seed, G., 1983. The Kinetics of the Oxidation of Ferrous Iron in Synthetic and Natural-Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1): 67-79.

- De Beeck, M.O., Lievens, B., Busschaert, P., Declerck, S., Vangronsveld, J., Colpaert, J.V., 2014. Comparison and Validation of Some ITS Primer Pairs Useful for Fungal Metabarcoding Studies. *PLOS ONE*, 9(6).
- De Boer, W., Leveau, J.H.J., Kowalchuk, G.A., Gunnewiek, P., Abeln, E.C.A., Figge, M.J., Sjollem, K., Janse, J.D., van Veen, J.A., 2004. *Collimonas fungivorans* gen. nov., sp nov., a chitinolytic soil bacterium with the ability to grow on living fungal hyphae. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 54: 857-864.
- Dembitsky, V.M., Al Quntar, A.A.A., Srebnik, M., 2011. Natural and Synthetic Small Boron-Containing Molecules as Potential Inhibitors of Bacterial and Fungal Quorum Sensing. *Chemical Reviews*, 111(1): 209-237.
- Dorn, R.I., 2014. Ants as a powerful biotic agent of olivine and plagioclase dissolution. *Geology*, 42(9): 771-774.
- Douglas, J.T., Koppi, A.J., Moran, C.J., 1992. Alteration of the structural attributes of a compact clay loam soil by growth of a perennial grass crop. *Plant and Soil*, 139(2): 195-202.
- Drever, J.I., Stillings, L.L., 1997. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1-3): 167-181.
- Duplay, J., Semhi, K., Errais, E., Imfeld, G., Babcsanyi, I., Perrone, T., 2014. Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): The impact of cultural practices. *Geoderma*, 230: 318-328.
- Edgar, R.C., 2010. Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST. *Bioinformatics*, 26(19): 2460-2461.
- Edgar, R.C., 2013. UPARSE: highly accurate OTU sequences from microbial amplicon reads. *Nat Meth*, 10(10): 996-998.
- Edgar, R.C., Haas, B.J., Clemente, J.C., Quince, C., Knight, R., 2011. UCHIME improves sensitivity and speed of chimera detection. *Bioinformatics*, 27(16): 2194-2200.
- Edwards, K.J., Bond, P.L., Banfield, J.F., 2000. Characteristics of attachment and growth of *Thiobacillus caldus* on sulphide minerals: a chemotactic response to sulphur minerals? *Environmental Microbiology*, 2(3): 324-332.
- Edwards, K.J., Rutenberg, A.D., 2001. Microbial response to surface microtopography: the role of metabolism in localized mineral dissolution. *Chemical Geology*, 180(1-4): 19-32.
- Ehrlich, H., Demadis, K.D., Pokrovsky, O.S., Koutsoukos, P.G., 2010. Modern Views on Desilicification: Biosilica and Abiotic Silica Dissolution in Natural and Artificial Environments. *Chemical Reviews*, 110(8): 4656-4689.

- El Gh'Mari, A., 1995. Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis au dépôts atmosphériques acides (Bassin Versant du Strengbach, Vosges, France), Université Louis Pasteur, Strasbourg, 202 pp.
- Esther, J., Sukla, L.B., Pradhan, N., Panda, S., 2015. Fe (III) reduction strategies of dissimilatory iron reducing bacteria. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(1): 1-14.
- Eyring, H., 1935. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, 17: 65-82.
- Feger, K.-H., Brahmer, G., Zöttl, H.W., 1990. An integrated watershed/plot-scale study of element cycling in spruce ecosystems of the black forest. *Water, Air, and Soil Pollution*, 54(4): 545-560.
- Fischer, C., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2012. How predictable are dissolution rates of crystalline material? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98(0): 177-185.
- Fischer, C., Finkeldei, S., Brandt, F., Bosbach, D., Luttge, A., 2015. Direct Measurement of Surface Dissolution Rates in Potential Nuclear Waste Forms: The Example of Pyrochlore. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(32): 17857-17865.
- Fischer, C., Kurganskaya, I., Schäfer, T., Lüttge, A., 2014. Variability of crystal surface reactivity: What do we know? *Applied Geochemistry*, 43(0): 132-157.
- Flemming, H.-C., Wingender, J., 2010. The biofilm matrix. *Nat Rev Micro*, 8(9): 623-633.
- Frey-Klett, P., Garbaye, J., Tarkka, M., 2007. The mycorrhiza helper bacteria revisited. *New Phytologist*, 176(1): 22-36.
- Frey, B., Rieder, S.R., Brunner, I., Ploetze, M., Koetzsch, S., Lapanje, A., Brandl, H., Furrer, G., 2010. Weathering-Associated Bacteria from the Damma Glacier Forefield: Physiological Capabilities and Impact on Granite Dissolution. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(14): 4788-4796.
- Furnes, H., Muehlenbachs, K., Torsvik, T., Thorseth, I.H., Tumyr, O., 2001. Microbial fractionation of carbon isotopes in altered basaltic glass from the Atlantic Ocean, Lau Basin and Costa Rica Rift. *Chemical Geology*, 173(4): 313-330.
- Gadd, G.M., 2007. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Research*, 111: 3-49.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C.J., 1995. A global mass budget applied to the Congo basin rivers - Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3469-3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1): 3-30.

- Ganor, J., Renznik, I.J., Rosenberg, Y.O., 2009. Organics in Water-Rock Interactions, Thermodynamics and kinetics of water-rock interaction. Mineralogical Society of America, pp. 259-369.
- Gans, J., Wolinsky, M., Dunbar, J., 2005. Computational Improvements Reveal Great Bacterial Diversity and High Metal Toxicity in Soil. *Science*, 309(5739): 1387-1390.
- Ghoul, M., Mitri, S., 2016. The Ecology and Evolution of Microbial Competition. *Trends in Microbiology*, 24(10): 833-845.
- Gin, S., Jegou, C., Frugier, P., Minet, Y., 2008. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology*, 255(1-2): 14-24.
- Gleeson, D.B., Kennedy, N.M., Clipson, N., Melville, K., Gadd, G.M., McDermott, F.P., 2006. Characterization of bacterial community structure on a weathered pegmatitic granite. *Microbial Ecology*, 51(4): 526-534.
- Glowa, K.R., Arocena, J.M., Massicotte, H.B., 2003. Extraction of potassium and/or magnesium from selected soil minerals by *Piloderma*. *Geomicrobiology Journal*, 20(2): 99-111.
- Godderis, Y., Francois, L.M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(5): 1128-1147.
- Godderis, Y., Williams, J.Z., Schott, J., Pollard, D., Brantley, S.L., 2010. Time evolution of the mineralogical composition of Mississippi Valley loess over the last 10 kyr: Climate and geochemical modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(22): 6357-6374.
- Göransson, A., Eldhuset, T.D., 1995. Effects of aluminium ions on uptake of calcium, magnesium and nitrogen in *Betula pendula* seedlings growing at high and low nutrient supply rates. *Water, Air, and Soil Pollution*, 83(3): 351-361.
- Granier, A., Breda, N., Biron, P., Villette, S., 1999. A lumped water balance model to evaluate duration and intensity of drought constraints in forest stands. *Ecological Modelling*, 116(2-3): 269-283.
- Gravenor, C.P., Leavitt, R.K., 1981. Experimental formation and significance of etch patterns on detrital garnets. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 18(4): 765-775.
- Gutiérrez, J.L., Jones, C.G., 2006. Physical Ecosystem Engineers as Agents of Biogeochemical Heterogeneity. *BioScience*, 56(3): 227-236.
- Hamel, R., Appanna, V.D., 2003. Aluminum detoxification in *Pseudomonas fluorescens* is mediated by oxalate and phosphatidylethanolamine. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1619(1): 70-76.

- Hanchen, M., Prigobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., M., M., 2006. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90–150°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4403-4416.
- Harris, I., Jones, P.D., Osborn, T.J., Lister, D.H., 2014. Updated high-resolution grids of monthly climatic observations - the CRU TS3.10 Dataset. *International Journal of Climatology*, 34(3): 623-642.
- Haselwandter, K., Winkelmann, G., 2002. Ferricrocin - an ectomycorrhizal siderophore of *Cenococcum geophilum*. *Biometals*, 15(1): 73-77.
- Heckman, K., Welty-Bernard, A., Vazquez-Ortega, A., Schwartz, E., Chorover, J., Rasmussen, C., 2013. The influence of goethite and gibbsite on soluble nutrient dynamics and microbial community composition. *Biogeochemistry*, 112(1-3): 179-195.
- Hedlund, B.P., Dodsworth, J.A., Murugapiran, S.K., Rinke, C., Woyke, T., 2014. Impact of single-cell genomics and metagenomics on the emerging view of extremophile "microbial dark matter". *Extremophiles*, 18(5): 865-875.
- Hedrich, S., Schlomann, M., Johnson, D.B., 2011. The iron-oxidizing proteobacteria. *Microbiology-Sgm*, 157: 1551-1564.
- Hibbing, M.E., Fuqua, C., Parsek, M.R., Peterson, S.B., 2010. Bacterial competition: surviving and thriving in the microbial jungle. *Nat Rev Micro*, 8(1): 15-25.
- Higgins, S.R., Eggleston, C.M., Jordan, G., Knauss, K.G., Boro, C.O., 1998. In-situ observation of oxide and silicate mineral dissolution by hydrothermal scanning force microscopy: Initial results for hematite and albite. *Mineralogical Magazine*, 62A: 618-619.
- Hoffland, E., Giesler, R., Jongmans, A.G., van Breemen, N., 2003. Feldspar tunneling by fungi along natural productivity gradients. *Ecosystems*, 6(8): 739-746.
- Hutchens, E., Gleeson, D., McDermott, F., Miranda-CasoLuengo, R., Clipson, N., 2010. Meter-Scale Diversity of Microbial Communities on a Weathered Pegmatite Granite Outcrop in the Wicklow Mountains, Ireland; Evidence for Mineral Induced Selection? *Geomicrobiology Journal*, 27(1): 1-14.
- Jandl, R., Alewell, C., Prietzel, J., 2004. Calcium loss in Central European forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, 68(2): 588-595.
- Johnson, J., Aherne, J., Cummins, T., 2015. Base cation budgets under residue removal in temperate maritime plantation forests. *Forest Ecology and Management*, 343: 144-156.
- Johnstone, T.C., Nolan, E.M., 2015. Beyond iron: non-classical biological functions of bacterial siderophores. *Dalton Transactions*, 44(14): 6320-6339.
- Jones, A.A., Bennett, P.C., 2014. Mineral Microniches Control the Diversity of Subsurface Microbial Populations. *Geomicrobiology Journal*, 31(3): 246-261.

- Jones, D.L., Dennis, P.G., Owen, A.G., van Hees, P.A.W., 2003. Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil*, 248(1-2): 31-41.
- Jongmans, A.G., vanBreemen, N., Lundstrom, U., vanHees, P.A.W., Finlay, R.D., Srinivasan, M., Unestam, T., Giesler, R., Melkerud, P.A., Olsson, M., 1997. Rock-eating fungi. *Nature*, 389(6652): 682-683.
- Kalinowski, B.E., Liermann, L.J., Brantley, S.L., Barnes, A., Pantano, C.G., 2000. X-ray photoelectron evidence for bacteria-enhanced dissolution of hornblende. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64(8): 1331-1343.
- Kim, Y.H., Bae, B., Choung, Y.K., 2005. Optimization of biological phosphorus removal from contaminated sediments with phosphate-solubilizing microorganisms. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 99(1): 23-29.
- Klaminder, J., Lucas, R.W., Futter, M.N., Bishop, K.H., Kohler, S.J., Egnell, G., Laudon, H., 2011. Silicate mineral weathering rate estimates: Are they precise enough to be useful when predicting the recovery of nutrient pools after harvesting? *Forest Ecology and Management*, 261(1): 1-9.
- Knauss, K.G., Wolery, T.J., 1988. The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 52(1): 43-53.
- Laing, W., Greer, D., Sun, O., Beets, P., Lowe, A., Payn, T., 2000. Physiological impacts of Mg deficiency in *Pinus radiata*: growth and photosynthesis. *New Phytologist*, 146(1): 47-57.
- Lapanje, A., Wimmersberger, C., Furrer, G., Brunner, I., Frey, B., 2012. Pattern of Elemental Release During the Granite Dissolution Can Be Changed by Aerobic Heterotrophic Bacterial Strains Isolated from Damma Glacier (Central Alps) Deglaciated Granite Sand. *Microbial Ecology*, 63(4): 865-882.
- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, pp. 23-86.
- Lavelle, P., 2002. Functional domains in soils. *Ecological Research*, 17(4): 441-450.
- Lavelle, P., Bignell, D., Lepage, M., Wolters, V., Roger, P., Ineson, P., Heal, O.W., Dhillion, S., 1997. Soil function in a changing world: the role of invertebrate ecosystem engineers. *European Journal of Soil Biology*, 33(4): 159-193.
- Lefèvre, Y., 1988. Les sols du bassin versant d'Aubure : caractérisation et facteurs de répartition. *Ann. Sci. For.*, 45: 417-422.
- Legout, A., 2008. Biogeochemical cycling and mineral fertility budgets in a beech forest, INRA Champenoux, Champenoux, 284 pp.
- Lepleux, C., Turpault, M.P., Oger, P., Frey-Klett, P., Uroz, S., 2012. Correlation of the Abundance of Betaproteobacteria on Mineral Surfaces with Mineral Weathering in Forest Soils. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(19): 7114-7119.

- Lepot, K., Benzerara, K., Philippot, P., 2011. Biogenic versus metamorphic origins of diverse microtubes in 2.7 Gyr old volcanic ashes: Multi-scale investigations. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1-2): 37-47.
- Leyval, C., Berthelin, J., 1989. Interactions between *Laccaria Laccata*, *Agrobacterium* *Rariobacter* ans beech roots - Influence on P, K, Mg and Fe mobilization from minerals and plant growth. *Plant and Soil*, 117(1): 103-110.
- Li, Z.B., Liu, L.W., Chen, J., Teng, H.H., 2016. Cellular dissolution at hypha- and spore-mineral interfaces revealing unrecognized mechanisms and scales of fungal weathering. *Geology*, 44(4): 319-322.
- Ling, L.L., Schneider, T., Peoples, A.J., Spoering, A.L., Engels, I., Conlon, B.P., Mueller, A., Schaberle, T.F., Hughes, D.E., Epstein, S., Jones, M., Lazarides, L., Steadman, V.A., Cohen, D.R., Felix, C.R., Fetterman, K.A., Millett, W.P., Nitti, A.G., Zullo, A.M., Chen, C., Lewis, K., 2015. A new antibiotic kills pathogens without detectable resistance. *Nature*, 517(7535): 455-+.
- Lucas, R.W., Klaminder, J., Fütter, M.N., Bishop, K.H., Egnell, G., Laudon, H., Hogberg, P., 2011. A meta-analysis of the effects of nitrogen additions on base cations: Implications for plants, soils, and streams. *Forest Ecology and Management*, 262(2): 95-104.
- Lüttge, A., Conrad, P.G., 2004. Direct observation of microbial inhibition of calcite dissolution. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(3): 1627-1632.
- Mahmood, S., Finlay, R.D., Erland, S., Wallander, H., 2001. Solubilisation and colonisation of wood ash by ectomycorrhizal fungi isolated from a wood ash fertilised spruce forest. *Fems Microbiology Ecology*, 35(2): 151-161.
- McMaster, T.J., 2012. Atomic Force Microscopy of the fungi–mineral interface: applications in mineral dissolution, weathering and biogeochemistry. *Current Opinion in Biotechnology*, 23(4): 562-569.
- Mitchell, A.C., Lafreniere, M.J., Skidmore, M.L., Boyd, E.S., 2013. Influence of bedrock mineral composition on microbial diversity in a subglacial environment. *Geology*, 41(8): 855-858.
- Nadal Jimenez, P., Koch, G., Thompson, J.A., Xavier, K.B., Cool, R.H., Quax, W.J., 2012. The Multiple Signaling Systems Regulating Virulence in *Pseudomonas aeruginosa*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 76(1): 46-65.
- Nadell, C.D., Drescher, K., Foster, K.R., 2016. Spatial structure, cooperation and competition in biofilms. *Nat Rev Micro*, 14(9): 589-600.
- Negrel, P., Allegre, C.J., Dupre, B., Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water - The congo basin case. *Earth and Planetary Science Letters*, 120(1-2): 59-76.

- Nichols, D., Cahoon, N., Trakhtenberg, E.M., Pham, L., Mehta, A., Belanger, A., Kanigan, T., Lewis, K., Epstein, S.S., 2010. Use of Ichip for High-Throughput In Situ Cultivation of "Uncultivable" Microbial Species. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(8): 2445-2450.
- Odum, E.P., 1950. Bird populations of the Highlands (North Carolina) plateau in relation to plant succession and avian invasion. *Ecology*, 31: 587-605.
- 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.
- Paris, F., Botton, B., Lapeyrie, F., 1996. In vitro weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi .2. Effect of K⁺ and Mg²⁺ deficiency and N sources on accumulation of oxalate and H⁺. *Plant and Soil*, 179(1): 141-150.
- Peuble, S., Andreani, M., Godard, M., Gouze, P., Barou, F., Van de Moortele, B., Mainprice, D., Reynard, B., 2015. Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates: Linking effects of crystallographic orientation and fluid flow. *American Mineralogist*, 100(2-3): 474-482.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Ackerer, P., Saldi, G.D., Wild, B., Knauss, K.G., Fritz, B., 2016a. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Fritz, B., Knauss, K.G., Schäfer, G., Ackerer, P., 2016b. Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface. *Chemical Geology*, 447: 79-92.
- Prevost, A., Pargney, J.C., 1995. Comparaison des ectomycorhizes naturelles entre le hêtre (*Fagus sylvatica*) et 2 lactaires (*Lactarius blennius* var *viridis* et *Lactarius subdulcis*). I. Caractéristiques morphologiques et cytologiques. *Ann. Sci. For.*, 52: 131-146.
- Ranger, J., Turpault, M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. *Forest Ecology and Management*, 122(1-2): 139-154.
- Ravel, J., Gajer, P., Abdo, Z., Schneider, G.M., Koenig, S.S.K., McCulle, S.L., Karlebach, S., Gorle, R., Russell, J., Tacket, C.O., Brotman, R.M., Davis, C.C., Ault, K., Peralta, L., Forney, L.J., 2011. Vaginal microbiome of reproductive-age women. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(Supplement 1): 4680-4687.
- Rimstidt, J.D., Brantley, S.L., Olsen, A.A., 2012. Systematic review of forsterite dissolution rate data. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 99: 159-178.
- Roelandt, C., Godderis, Y., Bonnet, M.P., Sondag, F., 2010. Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochemical Cycles*, 24.
- Rogers, J.R., Bennett, P.C., 2004. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chemical Geology*, 203(1-2): 91-108.

- Rogers, J.R., Bennett, P.C., Choi, W.J., 1998. Feldspars as a source of nutrients for microorganisms. *American Mineralogist*, 83(11-12): 1532-1540.
- Rosling, A., Lindahl, B.D., Taylor, A.F.S., Finlay, R.D., 2004. Mycelial growth and substrate acidification of ectomycorrhizal fungi in response to different minerals. *Fems Microbiology Ecology*, 47(1): 31-37.
- Rossi, G., 1978. Potassium recovery through leucite bioleaching: possibilities and limitations. In: Murr, L.E., Torma, A.E. (Eds.), *Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena*. Academic Press Inc., New York, pp. 520.
- Rosso, J.J., Rimstidt, D.J., 2000. A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(5): 797-811.
- Saccone, L., Gazze, S.A., Duran, A.L., Leake, J.R., Banwart, S.A., Ragnarsdottir, K.V., Smits, M.M., McMaster, T.J., 2012. High resolution characterization of ectomycorrhizal fungal-mineral interactions in axenic microcosm experiments. *Biogeochemistry*, 111(1-3): 411-425.
- Saha, R., Saha, N., Donofrio, R.S., Bestervelt, L.L., 2013. Microbial siderophores: a mini review. *Journal of Basic Microbiology*, 53(4): 303-317.
- Schloss, P.D., Westcott, S.L., Ryabin, T., Hall, J.R., Hartmann, M., Hollister, E.B., Lesniewski, R.A., Oakley, B.B., Parks, D.H., Robinson, C.J., Sahl, J.W., Stres, B., Thallinger, G.G., Van Horn, D.J., Weber, C.F., 2009. Introducing mothur: Open-Source, Platform-Independent, Community-Supported Software for Describing and Comparing Microbial Communities. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(23): 7537-7541.
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7): 671-675.
- Shin, W., Ryu, J., Choi, S., Kim, C., Gadagi, R., Madhaiyan, M., Seshadri, S., Chung, J., Sa, T., 2005. Solubilization of hardly soluble phosphates and growth promotion of maize (*Zea mays* L.) by *Penicillium oxalicum* isolated from rhizosphere. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 15(6): 1273-1279.
- Singh, R., Beriault, R., Middaugh, J., Hamel, R., Chenier, D., Appanna, V.D., Kalyuzhnyi, S., 2005. Aluminum-tolerant *Pseudomonas fluorescens*: ROS toxicity and enhanced NADPH production. *Extremophiles*, 9(5): 367-373.
- Singh, R., Lemire, J., Mailloux, R.J., Chénier, D., Hamel, R., Appanna, V.D., 2009. An ATP and Oxalate Generating Variant Tricarboxylic Acid Cycle Counters Aluminum Toxicity in *Pseudomonas fluorescens*. *PLOS ONE*, 4(10): e7344.
- Sitch, S., Smith, B., Prentice, I.C., Arneth, A., Bondeau, A., Cramer, W., Kaplan, J.O., Levis, S., Lucht, W., Sykes, M.T., Thonicke, K., Venevsky, S., 2003. Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model. *Global Change Biology*, 9(2): 161-185.

- Smits, M.M., Hoffland, E., Jongmans, A.G., van Breemen, N., 2005. Contribution of mineral tunneling to total feldspar weathering. *Geoderma*, 125(1-2): 59-69.
- Sogin, M.L., Morrison, H.G., Huber, J.A., Welch, D.M., Huse, S.M., Neal, P.R., Arrieta, J.M., Herndl, G.J., 2006. Microbial diversity in the deep sea and the underexplored "rare biosphere". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(32): 12115-12120.
- Solden, L., Lloyd, K., Wrighton, K., 2016. The bright side of microbial dark matter: lessons learned from the uncultivated majority. *Current Opinion in Microbiology*, 31: 217-226.
- Song, W., Ogawa, N., Oguchi, C.T., Hatta, T., Matsukura, Y., 2007. Effect of *Bacillus subtilis* on granite weathering: A laboratory experiment. *Catena*, 70(3): 275-281.
- Stopnisek, N., Zuhlke, D., Carlier, A., Barberan, A., Fierer, N., Becher, D., Riedel, K., Eberl, L., Weisskopf, L., 2016. Molecular mechanisms underlying the close association between soil Burkholderia and fungi. *ISME J*, 10(1): 253-264.
- Sverdrup, H., Hagen-Thorn, A., Holmqvist, J., Wallman, P., Warfvinge, P., Walse, C., Alveteg, M., 2002. Biogeochemical processes and mechanisms. In: Sverdrup, H., Stjernquist, I. (Eds.), *Developing Principles and Models for Sustainable Forestry in Sweden*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 91-196.
- Sverdrup, H., Warfvinge, P., 1995. Estimating field weathering rates using laboratory kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. *Reviews in Mineralogy*, pp. 485-541.
- Taylor, A.S., Blum, J.D., Lasaga, A.C., 2000. The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2389-2400.
- Tester, J.W., Worley, W.G., Robinson, B.A., Grigsby, C.O., Feerer, J.L., 1994. Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(11): 2407-2420.
- Torsvik, T., Furnes, H., Muehlenbachs, K., Thorseth, I.H., Tumyr, O., 1998. Evidence for microbial activity at the glass-alteration interface in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 162(1-4): 165-176.
- Turpault, M.-P., Nys, C., Calvaruso, C., 2009. Rhizosphere impact on the dissolution of test minerals in a forest ecosystem. *Geoderma*, 153(1-2): 147-154.
- Ullman, W.J., Kirchman, D.L., Welch, S.A., Vandevivere, P., 1996. Laboratory evidence for microbially mediated silicate mineral dissolution in nature. *Chemical Geology*, 132(1-4): 11-17.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2009. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*, 17(8): 378-387.

- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Pierrat, J.C., Mustin, C., Frey-Klett, P., 2007. Effect of the mycorrhizosphere on the genotypic and metabolic diversity of the bacterial communities involved in mineral weathering in a forest soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(9): 3019-3027.
- Uroz, S., Ioannidis, P., Lengelle, J., Cébron, A., Morin, E., Buée, M., Martin, F., 2013. Functional Assays and Metagenomic Analyses Reveals Differences between the Microbial Communities Inhabiting the Soil Horizons of a Norway Spruce Plantation. *PLOS ONE*, 8(2): e55929.
- Uroz, S., Kelly, L.C., Turpault, M.P., Lepleux, C., Frey-Klett, P., 2015. The Mineralosphere Concept: Mineralogical Control of the Distribution and Function of Mineral-associated Bacterial Communities. *Trends in Microbiology*, 23(12): 751-762.
- Uroz, S., Oger, P., Lepleux, C., Collignon, C., Frey-Klett, P., Turpault, M.-P., 2011. Bacterial weathering and its contribution to nutrient cycling in temperate forest ecosystems. *Research in Microbiology*, 162(9): 820-831.
- Uroz, S., Turpault, M.P., Delaruelle, C., Mareschal, L., Pierrat, J.C., Frey-Klett, P., 2012. Minerals Affect the Specific Diversity of Forest Soil Bacterial Communities. *Geomicrobiology Journal*, 29(1): 88-98.
- Van Breemen, N., Finlay, R., Lundstrom, U., Jongmans, A.G., Giesler, R., Olsson, M., 2000. Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition ? *Biogeochemistry*, 49(1): 53-67.
- Van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Mareschal, L., Turpault, M.P., Ranger, J., Dambrine, E., 2013. Assessing Mg and Ca depletion from broadleaf forest soils and potential causes - A case study in the Morvan Mountains. *Forest Ecology and Management*, 293: 65-78.
- Van Hees, P.A.W., Godbold, D.L., Jentschke, G., Jones, D.L., 2003. Impact of ectomycorrhizas on the concentration and biodegradation of simple organic acids in a forest soil. *European Journal of Soil Science*, 54(4): 697-706.
- Van Hees, P.A.W., Rosling, A., Essen, S., Godbold, D.L., Jones, D.L., Finlay, R.D., 2006a. Oxalate and ferricrocin exudation by the extramatrical mycelium of an ectomycorrhizal fungus in symbiosis with *Pinus sylvestris*. *New Phytologist*, 169(2): 367-377.
- Van Hees, P.A.W., Rosling, A., Finlay, R.D., 2006b. The impact of trees, ectomycorrhiza and potassium availability on simple organic compounds and dissolved organic carbon in soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 38(7): 1912-1923.
- Van Hees, P.A.W., Rosling, A., Lundstrom, U.S., Finlay, R.D., 2006c. The biogeochemical impact of ectomycorrhizal conifers on major soil elements (Al, Fe, K and Si). *Geoderma*, 136(1-2): 364-377.
- Van Scholl, L., Hoffland, E., van Breemen, N., 2006a. Organic anion exudation by ectomycorrhizal fungi and *Pinus sylvestris* in response to nutrient deficiencies. *New Phytologist*, 170(1): 153-163.

- Van Scholl, L., Kuyper, T.W., Smits, M.M., Landeweert, R., Hoffland, E., van Breemen, N., 2008. Rock-eating mycorrhizas: their role in plant nutrition and biogeochemical cycles. *Plant and Soil*, 303(1-2): 35-47.
- Van Scholl, L., Smits, M.M., Hoffland, E., 2006b. Ectomycorrhizal weathering of the soil minerals muscovite and hornblende. *New Phytologist*, 171(4): 805-814.
- Vasan, S.S., Modak, J.M., Natarajan, K.A., 2001. Some recent advances in the bioprocessing of bauxite. *International Journal of Mineral Processing*, 62(1-4): 173-186.
- Vassilev, N., Vassileva, M., Nikolaeva, I., 2006. Simultaneous P-solubilizing and biocontrol activity of microorganisms: potentials and future trends. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 71(2): 137-144.
- Velbel, M.A., 2009. Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20): 6098-6113.
- Velbel, M.A., 2014. Etch-pit size, dissolution rate, and time in the experimental dissolution of olivine: Implications for estimating olivine lifetime at the surface of Mars. *American Mineralogist*, 99(11-12): 2227-2233.
- Velbel, M.A., Ranck, J.M., 2008. Etch pits on naturally altered olivine from dunites of the Appalachian Blue Ridge Mountains, North Carolina, USA. *Mineralogical magazine*, 72(1): 145-148.
- Wallander, H., 2000a. Uptake of P from apatite by *Pinus sylvestris* seedlings colonised by different ectomycorrhizal fungi. *Plant and Soil*, 218(1-2): 249-256.
- Wallander, H., 2000b. Use of strontium isotopes and foliar K content to estimate weathering of biotite induced by pine seedlings colonised by ectomycorrhizal fungi from two different soils. *Plant and Soil*, 222(1-2): 215-229.
- Wallander, H., Hagerberg, D., 2004. Do ectomycorrhizal fungi have a significant role in weathering of minerals in forest soil? *Symbiosis*, 37(1-3): 249-257.
- Wallander, H., Mahmood, S., Hagerberg, D., Johansson, L., Pallon, J., 2003. Elemental composition of ectomycorrhizal mycelia identified by PCR-RFLP analysis and grown in contact with apatite or wood ash in forest soil. *Fems Microbiology Ecology*, 44(1): 57-65.
- Wallander, H., Wickman, T., 1999. Biotite and microcline as potassium sources in ectomycorrhizal and non-mycorrhizal *Pinus sylvestris* seedlings. *Mycorrhiza*, 9(1): 25-32.
- Walters, W.A., Caporaso, J.G., Lauber, C.L., Berg-Lyons, D., Fierer, N., Knight, R., 2011. PrimerProspector: de novo design and taxonomic analysis of barcoded polymerase chain reaction primers. *Bioinformatics*, 27(8): 1159-1161.
- Ward, J.H., 1963. Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function. *Journal of the American Statistical Association*, 58(301): 236-244.

- Warfvinge, P., Sverdrup, H., 1988. Soil liming as a measure to mitigate acid runoff. *Water Resources Research*, 24(5): 701-712.
- Weber, K.A., Achenbach, L.A., Coates, J.D., 2006. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology*, 4(10): 752-764.
- Welch, S.A., Barker, W.W., Banfield, J.F., 1999. Microbial extracellular polysaccharides and plagioclase dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1405-1419.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- Williams, P., Cámara, M., 2009. Quorum sensing and environmental adaptation in *Pseudomonas aeruginosa*: a tale of regulatory networks and multifunctional signal molecules. *Current Opinion in Microbiology*, 12(2): 182-191.
- Wu, L., Jacobson, A.D., Hausner, M., 2008. Characterization of elemental release during microbe-granite interactions at T=28 degrees C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(4): 1076-1095.
- Yarza, P., Yilmaz, P., Pruesse, E., Glockner, F.O., Ludwig, W., Schleifer, K.-H., Whitman, W.B., Euzéby, J., Amann, R., Rossello-Mora, R., 2014. Uniting the classification of cultured and uncultured bacteria and archaea using 16S rRNA gene sequences. *Nat Rev Micro*, 12(9): 635-645.
- Yuan, L., Huang, J.G., Li, X.L., Christie, P., 2004. Biological mobilization of potassium from clay minerals by ectomycorrhizal fungi and eucalypt seedling roots. *Plant and Soil*, 262(1-2): 351-361.

7. Ce qu'il faut retenir

7.1. Problématique du chapitre

Peut-on distinguer les différents processus d'altération d'origine extrinsèque à l'œuvre à l'échelle du terrain ? Peut-on quantifier leurs effets sur les cinétiques de dissolution et leur contribution à l'écart de vitesse de dissolution constaté entre le laboratoire et le terrain ?

7.2. Résultats marquants

- Premières mesures directes de vitesses d'altération sur le terrain. Ces mesures s'affranchissent du vieillissement intrinsèque des surfaces réactives et sont donc directement comparables avec les données de laboratoire
- La part extrinsèque de l'écart laboratoire-terrain résulte d'une description imparfaite des conditions de réaction *in situ*, en particulier en termes d'état de saturation du fluide et de temps de contact fluide-minéral
- Surestimation d'un facteur supérieur à 50 de la vitesse effective *in situ* pour la labradorite et à 250 fois dans le cas de l'olivine
- Développement en contexte pédologique d'une minéralosphère présentant un fort potentiel d'altération bactérienne
- Influence réciproque du substrat minéral sur l'architecture des communautés bactériennes. Cette influence peut être exacerbée ou minimisée par des paramètres contextuels.
- Etablissement d'un lien clair entre acteur biotique de l'altération et mécanisme associé et quantification du flux d'altération biotique associé.

7.3. Conséquences

- Faible probabilité d'invoquer un rôle prédictif sur une base physique claire des codes de transport réactifs reposant sur des lois cinétiques déterminées en laboratoire
- Fort potentiel informatif de des stigmates de l'altération sur les processus d'altération à l'œuvre *in situ*
- Importance de l'altération biotique, représentant dans le cas de l'olivine environ 15 % du flux total d'altération
- Synergie possible entre facteurs biotiques et abiotiques

Du terrain au laboratoire : les conséquences à long terme des phénomènes de passivation

Les chapitres précédents nous ont permis de réaliser un tour d'horizon des facteurs intrinsèques et extrinsèques au minéral pouvant contribuer aux différences observées entre les vitesses d'altération des minéraux silicatés mesurées sur le terrain et celles prédites sur la base de lois cinétiques dérivées de d'expériences de laboratoire.

Nous avons démontré au chapitre V que l'écart laboratoire-terrain pouvait s'expliquer en partie par les paramètres extrinsèques, tels que l'état de saturation du fluide vis-à-vis de la phase minérale considérée ou le temps de contact fluide-minéral *in situ*, que ce soit du fait d'une mauvaise appréciation de l'hétérogénéité du milieu à l'échelle de la surface réactive ou d'une conceptualisation simplifiée de ces grandeurs dans les modèles. Bien que la plupart des paramètres extrinsèques pointent en direction d'un accroissement de l'écart laboratoire-terrain, nos mesures indiquent une altération accrue induite par le vivant, en particulier par les micro-organismes. Cependant, concernant les bactéries, bien qu'un potentiel d'altération biotique ait pu être mis en évidence et que son expression soit suggérée par l'analyse du jeu de données métagénomiques correspondant, il n'a pas été possible de quantifier directement cette action, faute de marqueurs clairs à l'échelle des surfaces minérales. Une augmentation locale de la vitesse de dissolution de l'olivine résultant de l'action d'un champignon, identifié comme *Verticillium leptobactrum*, a ainsi pu être mis en évidence *in situ*.

Concernant les facteurs intrinsèques, nous avons montré dans les chapitres III et IV que le vieillissement des surfaces réactives au cours de leur dissolution pouvait mener à une perte de réactivité spectaculaire à haute température en conditions de laboratoire. Si cette observation se révélait pertinente en conditions de terrain, elle pourrait expliquer la faible réactivité des minéraux constatée *in situ* devant les cinétiques dérivées d'expériences de laboratoire. Les répercussions d'un tel résultat iraient en revanche bien au-delà de la quantification des flux d'altération. Une baisse inéluctable de la réactivité minérale supposerait ultimement un tarissement du flux de nutriments dérivés des minéraux primaires dans la zone critique, qu'aucun facteur extrinsèque abiotique, ces facteurs allant tous dans le sens d'une diminution de la réactivité minérale, ne pourrait venir contrecarrer. Nous n'avons toutefois pas démontré à ce stade, l'expression de la passivation dans des conditions réactives représentatives du terrain.

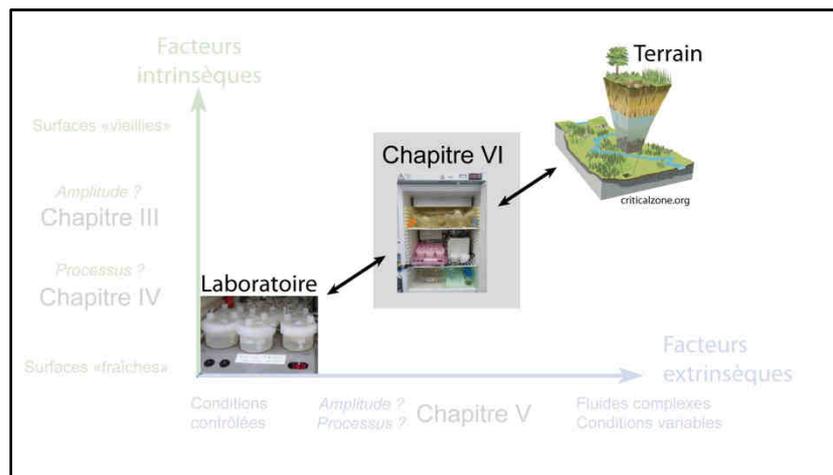
Le questionnement soulevé par les parties précédentes peut donc être résumé en quatre points principaux :

- 1- Peut-on mettre en évidence de façon directe une action bioaltérante des bactéries issues d'un profil de sol tel que celui de l'horizon A du site expérimental de la hêtraie sur le bassin versant du Strengbach ?
- 2- Peut-on, en retour, mettre en évidence un effet structurant de la nature des minéraux sur l'architecture des communautés microbiennes de la zone critique ?
- 3- Les phénomènes de passivation tels que ceux décrits au chapitres III et IV sont-ils pertinents pour des conditions de réaction représentatives d'un contexte d'altération pédologique ?
- 4- Si oui, cette baisse de réactivité est-elle inéluctable, comme prévu dans le cas d'une interaction fluide-minéral purement abiotique, ou les micro-organismes possèdent-ils la faculté de surmonter la barrière de passivation ?

Le chapitre qui va suivre s'attache à apporter la réponse à ces questions.

Chapitre VI

Early stages of bacterial community adaptation to silicate ageing



« Early stages of bacterial community adaptation to silicate ageing »

Article soumis pour publication à *Geology*

Sommaire

1. Abstract.....	369
2. Introduction.....	370
3. Material and methods.....	372
3.1. Overview.....	372
3.2. Fluid collection at the Strengbach catchment.....	373
3.3. Mineral Preparation and passivation.....	373
3.4. Mounting flow through setup in sterile conditions.....	374
3.5. Experimental setup.....	374
3.6. Monitoring of physico-chemical parameters.....	375
3.7. DNA extraction.....	377
3.8. Illumina's MiSeq two-step sequencing.....	378
3.9. Processing of Illumina's MiSeq data.....	379
3.10. Microbial diversity and structure analysis.....	379
3.11. Enumeration of total bacterial numbers.....	380
3.12. Characterization of fluid-bacterial interface by combined SEM, and FIB/TEM approaches.....	381
3.13. Thermodynamic Modeling.....	381
4. Results.....	382
5. Discussion.....	389
6. Conclusion: long-term implications for elemental cycling.....	392
7. Bibliography.....	393
8. Ce qu'il faut retenir.....	397
8.1. Problématiques du chapitre.....	397
8.2. Résultats marquants.....	397
8.3. Conséquences.....	398

1. Abstract

While current anthropic pressure on ecosystems threatens secular elemental cycling in the critical zone, recent findings warn against a temporal decrease of silicate weathering rates induced by microstructural changes at the fluid-mineral interface, also known as surface ageing. The reactive interface between minerals and microorganisms is one of the cornerstones of biogeochemical cycling in the critical zone, yet the influence of surface ageing on bacterial community and their feedback effects on mineral reactivity are currently unknown. We report for the first time a detailed picture of the interplay between mineral surfaces and bacteria from natural soil solutions. Bacterial communities associated with minerals did not overcome silicate ageing by active dissolution of inhibiting amorphous silica-rich surface layers (ASSLs) during pioneering stages of colonization and bioweathering of labradorite and olivine. Regarding olivine, bacteria rather colonized zones where the ASSLs were incomplete or damaged, in order to reach the pristine mineral surface. Our results indicate that (1) at the first order, the reaction rate in field-relevant conditions is controlled by ASSL, (2) changes of the bacterial community on the powders is mineral-specific rather than driven by the presence or absence of ASSL, and (3) bacterial colonization of breaches formed in the ASSL of olivine enables a second-order increase of the weathering rate (~30%). Both microscopic observations and Illumina MiSeq sequencing data support the idea that this increase is linked with bacterial Fe(II) oxidation, thereby confirming the major role of Fe in chemical dynamics of soils. We hypothesize that sustained bioweathering in natural environments should involve a third-party process, anticipated to be mechanical forcing, to overcome the inhibiting ability of ASSLs.

2. Introduction

The critical zone (CZ) is experiencing an unprecedented episode of destabilization due to anthropogenic pressure on sensitive ecosystems (Banwart, 2011; climat, 2013). Massive export of matter and energy has been generated as a direct or indirect consequence of deforestation and tree harvesting (Klaminder *et al.*, 2011; Johnson *et al.*, 2015), intensive farming (Nearing *et al.*, 2005; Montgomery, 2007) or climatic forcing since the beginning of the Anthropocene (Lewis et Maslin, 2015). While short-term soil fertility is artificially maintained on cultivated lands by amendment practices, the renewal of secular nutrient pools at the global scale ultimately rests upon the geological cycling of elements, for which silicate weathering is a major contributor (Ranger et Turpault, 1999). In this context, any mechanism that could counterbalance spontaneous ageing of silicate mineral surfaces (Daval *et al.*, 2011; Wild *et al.*, 2016) and concomitant decrease in their dissolution rates (White et Brantley, 2003; Ruiz-Agudo *et al.*, 2016) may contribute to the recovery of nutrients and base cations in ecosystems. Living organisms, especially bacteria, whose interactions with minerals are fundamental for element cycling within the CZ (Calvaruso *et al.*, 2006; Frey-Klett *et al.*, 2007; Montross *et al.*, 2013), are candidates well-suited to counteract the abiotic decline of mineral reactivity.

The specific interactions between microbial communities and pristine minerals have led to the direct vicinity of minerals being considered an ecological niche of its own: the so-called “mineralosphere” (Uroz *et al.*, 2015, and references therein, Mitchell *et al.*, 2013). Although soil maturation may influence the diversity of bacterial communities under field conditions (Uroz *et al.*, 2014), the effects of intrinsic mineral ageing naturally occurring in soils cannot easily be distinguished from those of extrinsic parameters, such as land cover. Laboratory experiments, on the other hand, focus on the dissolution of unweathered (pristine) minerals or rocks by microbial strains selected for their mineral-weathering abilities (in synthetic media) (Uroz *et al.*, 2009a; Li *et al.*, 2016). While this approach provides fundamental knowledge on bioweathering mechanisms, it does not integrate the complexity of biotic-mineral interactions at the microbial community level. In addition, there exists a paucity of studies that compare the dissolution of pristine and aged minerals under field-relevant conditions.

In order to address this dearth, we developed a series of microcosm experiments aimed at investigating the effect of mineral ageing on the weathering of silicates exposed to natural soil solutions. Feldspar and Fe-bearing olivine minerals, either freshly crushed or artificially aged in the laboratory, were incubated under continuous-flow conditions in soil solutions. The soil solutions were either sterilized or endowed with their indigenous microbial community. For the first time, we combined geochemical and biomolecular approaches to examine the interplay between tailored mineral surfaces and bacterial communities from a soil solution of a nutrient-poor forest. Specific bacterial community developed according to the mineral within seven weeks. Although mineral reactivity was primarily controlled by surface ageing resulting from the impact of amorphous silica-rich surface layer (ASSL) growth, the dissolution rates were enhanced in the biotic olivine modalities. Microscope observations at the microbe-olivine interface suggest that bacteria directly access the pristine mineral via defects in the ASSL coverage. We anticipate that bacteria in the early stage of colonization cannot prompt surface ageing without prior or concomitant mechanical breakdown of the ASSL.

3. Material and methods

3.1. Overview

Labradorite and olivine were selected as model minerals as their dissolution rates are sensitive to surface ageing due to ASSL development (Daval *et al.*, 2011; Wild *et al.*, 2016). Labradorite belongs to the feldspar group that prevails in the continental crust, whereas olivine is typical of (ultra)basic rocks and a reactive endmember amongst iron-bearing minerals (Palandri et Kharaka, 2004). Olivine and labradorite powders with 160-315 μm -sized fractions were prepared according to standard protocols (Daval *et al.*, 2011). Artificial ageing rather than naturally aged minerals was implemented in order to obtain sterile and homogeneous single-crystal surfaces with known ASSL physicochemical properties. Subsamples of mineral powders were aged in flow-through PTFE reactors for 20 days at 80°C in HCl solutions saturated with respect to amorphous silica of pH = 3.7 for olivine (Daval *et al.*, 2011), and of pH = 3.0 for labradorite (Wild *et al.*, 2016) to obtain discontinuous 20- to 100-nm-thick ASSL on the silicate surfaces.

Soil solution was collected in the top-soil (A-horizon) of a beech plot of the Strengbach catchment (France). A subsample of the soil solution was filtered at 0.2 μm to remove bacterial cells. The sterilization was validated by bacterial enumeration of the solutions (section 3.11, Figure VI.4). For both minerals, aged and fresh powders were reacted separately for seven weeks in biotic and sterile solutions in parallel sterile flow-through reactors at 12 ± 0.5 °C. Each of these modalities was replicated twice. Fluid samples were collected regularly under sterile conditions at the outflow of each reactor for ICP-AES, pH measurements, fluorescence microscopy, DNA extraction and sequencing. The second replicate for the dissolution of pristine labradorite biotic fluid was dismissed as an initial problem with flow rate induced a significant shift in pH conditions (Figure VI.3). At the end of the experiment, an aliquot of each of the reacted powders was collected sterilely and immediately frozen for DNA extraction, and another aliquot was dehydrated by critical point drying. DNA was extracted using PowerSoil® (powders) and PowerWater® (fluids) isolation kits (MO BIO, Carlsbad, CA, USA). The 16S rRNA gene spanning the V4 region was sequenced using Illumina MiSeq (RTL; Lubbock, TX, USA) with the universal bacterial primers 515F/806R

(section 3.8). Sequence treatment and classification were performed using the RTL bioinformatics pipeline (section 3.9). To visualize changes in the bacterial community structures, samples were ordinated in reduced space based on Bray-Curtis dissimilarity (section 3.10). Supercritically dried mineral grains were carbon-coated and observed with scanning electron microscopy (SEM). Thin sections were milled from selected zones by focused ion beam (FIB) and analyzed using transmission electron microscopy (TEM).

3.2. Fluid collection at the Strengbach catchment

The Strengbach catchment is located in Aubure, France. Soil solution was collected in a beech plot located in the catchment (48°12'41.04"N; 7°11'45.66"E) with a PTFE lysimetric plate located at 10 cm depth. A PE bag (Coplicel Willinger, Strasbourg, France) was placed at the output of the lysimetric system, protected by a sealed plastic barrel located in a ~1 m deep pit dug in the beech plot. About 30 L of soil solution were collected over 56 days (31/03/2015 to 26/05/2015). The bag was then isolated from fluid input and stored *in situ* over a stabilization period of 100 days (26/05/2015 to 15/09/2015) that aimed at reaching a stable and homogeneous solution. Over the period extending from the sampling time to the end of the stabilization period, fluid temperature as well as temperature within the soil profile were regularly measured and attained a mean value of $T_{in\ situ} = 12.5 \pm 3$ °C. The solution was then transferred to the lab and stored for several days in the dark at $T = T_{in\ situ}$ prior to the beginning of the experiments.

3.3. Mineral Preparation and passivation

Experiments were conducted on olivine and labradorite. Olivine minerals used in this study consist in cm-sized translucent, bottle-green crystals of gem quality purchased from Wards Natural Science, with an average composition of $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4$. Labradorite samples are translucent greyish cm-sized crystals containing Fe-rich inclusion, purchased from Mawingu Gems, with an average composition of $Si_{2.49}Al_{1.49}K_{0.02}Ca_{0.52}Na_{0.45}O_8$.

For both minerals, 200 g of cm-sized chunks were washed with MilliQ water and crushed with an hydraulic press. Collected powders were sieved to obtain a grain size fraction between 160 and 315 μm . Residual fine particles were then discarded by suspension into five

successive MilliQ water baths followed by 5 min sonication steps in ethanol, until the supernatant remained clear. Powders were eventually rinsed with ethanol and dried in an oven at 30°C.

Subsamples of the prepared powders were then reacted under conditions inducing their controlled ageing, namely $T = 80\text{ °C}$, $\text{pH} = 3.7$ for olivine (Daval *et al.*, 2011) and $T = 80\text{ °C}$, $\text{pH} = 3.0$ for labradorite (Wild *et al.*, 2016). Reacting solutions were saturated with respect to amorphous silica at 80°C in order to stabilize the amorphous surface layers. For both minerals, ageing was performed by introducing 4 g of powder into 60 ml flow-through reactors. The corresponding solutions were prepared from milliQ water, sodium metasilicate, nonahydrate (Sigma Aldrich®, >98%) and concentrated HCl (37%, ACS reagent), and were circulated at a flow rate of $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ for 20 days. Aged powders were recovered, briefly rinsed with milliQ water and ethanol, and dried in an oven at 30°C.

3.4. Mounting flow through setup in sterile conditions

All elements of the experimental setup that were to contact either the environmental fluid or the reacting powders—including PTFE flow-through reactors, tubings, connectors, seals, stirring stands or magnetic bars—were autoclaved at 125°C, 20 psi for 15 minutes. Powders were washed for 10 minutes in sterile PTFE vessels with two successive baths of 0.2 μm filtrated absolute ethanol, and dried under sterile laminar flow. Weighed amounts of dried powders were introduced into labelled reactors and all elements were connected under sterile flow. Once mounted, the entire air-tight setup was moved into the refrigeration device.

3.5. Experimental setup

About half of the environmental fluid (~15 L) was sampled from the main container and filtrated at 0.2 μm with sterile PVDF membranes (Durapore®) under sterile laminar flow in order to withdraw most of the biotic content from the solution. The removal of bacteria by the filtration was assessed by epifluorescence microscopy (see Figure VI.4). Filtrated and non-filtrated environmental fluids were transferred into clean LDPE cubitainers, which were previously rinsed several times with 0.2 μm -filtrated ethanol, dried under a sterile flow cabinet and rinsed with the appropriate input solution (either raw or sterilized).

These fluids were then circulated into a sterile flow-through setup (*see* section 3.4) containing labradorite or olivine powders, either pristine or aged. Flow rate was set to $5 \pm 2 \times 10^{-3}$ ml.min⁻¹ for labradorite modalities and $3 \pm 1 \times 10^{-2}$ ml.min⁻¹ for olivine modalities. These values were calculated so as to match the optimal balance between cation detectability (signal/background maximization, which requires low flow rates) and the sustaining of constant physicochemical parameters (in terms of pH or undersaturation with respect to dissolving and secondary phases, which require high flow rates). The whole setup was maintained in the dark at 12 °C during the experiment. An overview of the setup is presented in Figure VI.1.

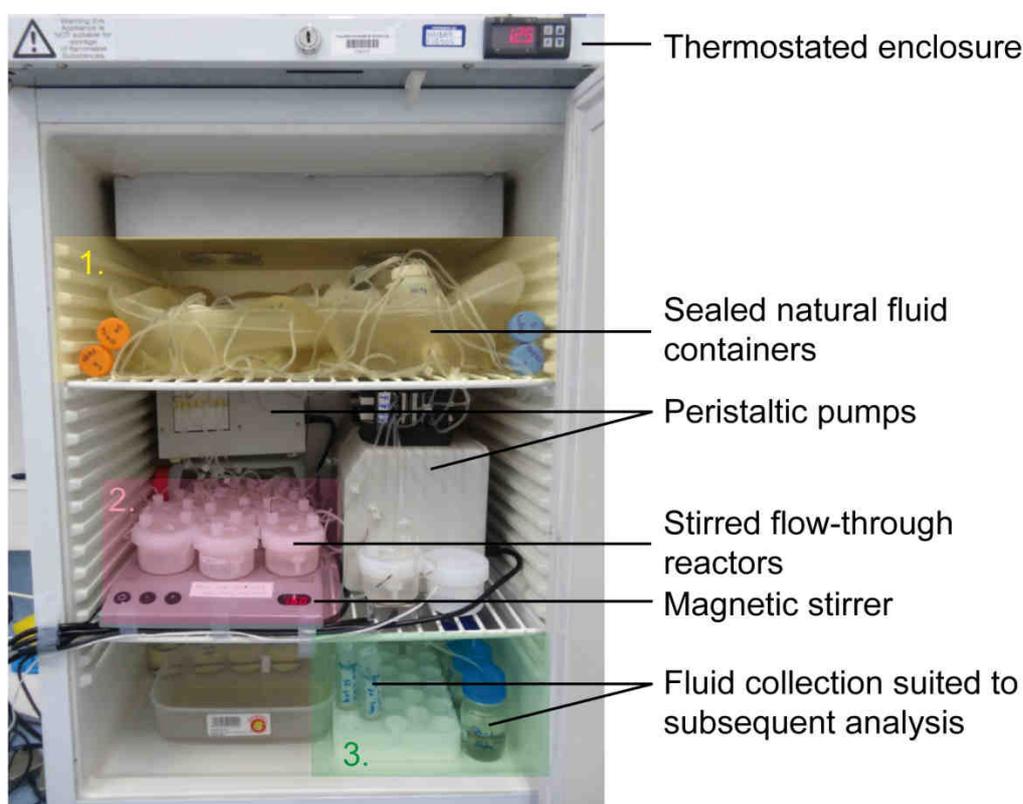


Figure VI.1: Overview of the experimental setup used in this study.

3.6. Monitoring of physico-chemical parameters

Experiments were continuously sampled with sterile PP Falcon® tubes placed at the output of the flow-through system. Cation concentrations were determined by ICP-AES measurements performed on a Thermo ICAP 6000 Series. The dissolution rate was calculated following:

$$R(X) = \frac{v * \Delta X}{m * S * \eta_X} \quad (\text{VI.1})$$

where v is the flow rate in l.s^{-1} , ΔX is the amount of element X released to the solution by the dissolution process, calculated as the difference between background and total output concentrations in mol.l^{-1} , m is the mass of mineral powder introduced inside the reactor in g, S is the Kr BET specific surface area of the powder in $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, and η_X the stoichiometric coefficient of element X in the bulk labradorite.

Background concentrations for output signals were estimated from the regular measurement of samples from the input solution. Since flow rates for labradorite were very low ($v = 5 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ ml.min}^{-1}$), the reservoir effect of the system was taken into account. Applying a mass balance on the amount of tracer element issued from the input solution yields the following differential equation:

$$V \cdot \frac{d(X_{out})}{dt}(t) = v(X_{in}(t) - X_{out}(t)) \quad (\text{VI.2})$$

where V represents the volume of the reactor in l, t is the elapsed time of the experiment in s, and X_{in} and X_{out} , for the concentration in tracer element X at the input and the output of the reactor respectively. X_{in} was determined by fitting input data from ICP-AES measurements by a second order polynomial function. This was used to determine X_{out} at the desired time steps by solving numerically equation (2) using Matlab® software. This enabled verification that the reservoir effect was negligible for most olivine data points. Background Mg concentrations were replaced by their mean values, except for the three last point of biotic modalities.

The capabilities of our analytical setup with respect to the soil solution were assessed by measuring elemental concentrations into samples of environmental solution spiked with a known amount of tracer (Ca and Mg) ranging from 8.3 ppb to 1.950 ppm. The error on measurement (ε_X) was then determined as

$$\varepsilon_X = \frac{\sqrt{(X_M - X_T)^2}}{(X_T)^2} \quad (\text{VI.3})$$

where X_M stands for the measured quantity value and X_T for the true quantity value as determined by weighing (weighing precision: ± 0.001 g over 10 g total) the spiked amount of ICP-AES standard (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA).

The quantification limit was estimated from a 15 % threshold ($\epsilon_X^{max} = 0.15$) to lie around 8 ppb for both Mg and Ca. The analytical error was determined as the mean value over the concentration range measured in the experiment, yielding errors of 6.5 % for olivine concentrations and 8.9 % for labradorite. Since weighing was performed with a minimum precision of ± 0.05 %, and time with ± 0.05 % precision, errors on both the v and m terms in equation (1) were negligible compared to the error on concentrations. No error could be estimated individually for each sample regarding Kr BET specific surface area; however, since all compared samples were randomly sourced from the same homogeneous stock, this systematic error was dismissed too. Therefore, errors reported for weathering rates correspond to errors on tracer concentrations as estimated above.

Some samples were dedicated to off-line pH measurements, performed with a Titrand 905 apparatus, coupled with an Aquatrode Plus® glass electrode and Tiamo 2.3 software (Metrohm, Herisau, Switzerland). Dissolved oxygen concentration in the input fluid was regularly verified to be > 4 ppm in the input fluid with a dissolved oxygen sensor (HI 9828, Hanna Instruments, Tanneries, France).

Flow rate was independently measured from successive weighing of sampling tubes before and after each sampling.

3.7. DNA extraction

Total DNA was extracted from filters and mineral powders with PowerWater® and PowerSoil® DNA Isolation Kits (MO BIO, Carlsbad, CA, USA) following manufacturer's instructions. Concentrations of DNA were determined using the Qubit® Fluorometer and the Qubit® dsDNA HS Assay Kit (Invitrogen, Carlsbad, CA, USA).

3.8. Illumina's MiSeq two-step sequencing

Sequencing was performed at Research and Testing Laboratory (Lubbock, TX, USA) using Illumina MiSeq technique. The 16S rRNA gene spanning the hypervariable region V4 was amplified in a two-step process.

The 16S bacterial barcoded primers 515F and 806R were used to amplify the 16S rRNA gene spanning the hypervariable region V4 on an Illumina MiSeq platform 2500. The forward primer was constructed with the Illumina i5 sequencing primer (5'-TCGTCGGCAGCGTCAGATGTGTATAAGAGACAG-3') and the universal bacterial 515F (5'-GTGCCAGCMGCCGCGGTAA-3') primer (Walters *et al.*, 2011). The reverse primer was constructed with the Illumina i7 sequencing primer (5'-GTCTCGTGGGCTCGGAGATGTGTATAAGAGACAG-3'), and the bacterial "universal" 806R primer (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3'). Sequences were generated by PCR in 25 µl reactions with the Qiagen HotStar Taq master mix (Qiagen Inc, Valencia, California), 1 µl of each 5 µM primer and 1 µl of template. Reactions were performed on ABI Veriti thermocyclers (Applied Biosystems, Carlsbad, California) under the following thermal profile: 95°C for 5 min, then 25 cycles of 94°C for 30 sec, 54°C for 40 sec, 72°C for 1 min, followed by one cycle of 72°C for 10 min and 4°C hold.

Products from the first stage amplification were added to a second PCR. Primers for the second PCR were designed based on the Illumina Nextera PCR primers as follows: Forward - AATGATACGGCGACCACCGAGATCTACAC[i5index]TCGTCGGCAGCGT and Reverse -CAAGCAGAAGACGGCATAACGAGAT[i7index]GTCTCGTGGGCTCGG. The second stage amplification was run in the same conditions as in the first stage except for 10 cycles. Amplification products were visualized using eGels (Life Technologies, Grand Island, New York). Products were pooled equimolar and each pool was size-selected in two rounds using Agencourt AMPure XP (BeckmanCoulter, Indianapolis, Indiana) in a 0.7 ratio for both rounds. Size-selected pools were quantified using the Qubit 2.0 fluorometer (Life Technologies) and loaded on an Illumina MiSeq (Illumina, Inc. San Diego, California) 2 × 300 flow cell at 10 pM.

3.9. Processing of Illumina's MiSeq data

Denoising, chimera checking, generation of OTUs and taxonomic classification were performed using the custom-scripted bioinformatics pipeline of the Research and Testing Laboratory. Briefly, denoising and OTU generation were accomplished after conversion into FASTA formatted sequences and quality files using USEARCH (Edgar, 2010) and UPARSE OTU for OTU selection (Edgar, 2013). Chimera checking was performed using UCHIME algorithms executed in *de novo* mode (Edgar *et al.*, 2011). Sequences were clustered into OTUs at different levels of sequence identity using the UPARSE algorithm. The centroid sequence from each cluster was then run against either the USEARCH global alignment algorithm or the RDP Classifier against a highly curated database compiled by Research and Testing Laboratory and originating from NCBI (<http://ncbi.nlm.nih.gov>). Based upon sequence identity percentage derived from BLASTn, sequences with identity scores to known or well-characterized 16S sequences >97% identity (<3% divergence) were resolved at the species level, >95% to 97% at the genus level, >90% to 95% at the family level, >80% to 90% at the order level, >80 to 85% at the class level, and between 77% – 80% at the phylum level. Any match below this level of identity was not used in taxonomical analysis. Obtained matrices of taxonomic data were used for further statistical analysis, except for calculation of diversity and richness indices.

3.10. Microbial diversity and structure analysis

The Illumina MiSeq sequence datasets were re-analyzed using MOTHUR version 1.36.1 (<http://www.mothur.org>) starting from denoised and chimera checked sequences, aligned, and clustered to define OTUs at 97% sequence identity. A subsample of sequences was then randomly selected to obtain equally sized datasets according to the standard operating procedure (Schloss *et al.*, 2009). Resulting datasets were used for calculation of diversity indices and for rarefaction analysis. Shannon's diversity index (H') was calculated as $H' = -\sum p_i \ln p_i$ and Inverse-Simpson's diversity index (I) was calculated as $I = 1/D$ with $D = \sum p_i^2$, where p_i is the relative abundance of species i . Chao1 richness estimate was calculated as $S_{chao1} = S_{obs} + \frac{f_1^2}{2 \times f_2}$, where S_{obs} is total number of OTUs in a sample, f_1 is the number of OTUs with only one sequence (i.e. "singletons") and f_2 the number of OTUs with only two sequences (i.e. "doubletons").

To visualize ecological gradients underlying bacterial community structures across our samples, principal coordinate analysis (PCoA) based on Bray-Curtis dissimilarities were performed on R with the `vegdist` function of the `vegan` package and the `cmdscale` function from the `stats` package. The relationship between community profiles of samples and the species variables was investigated by *a posteriori* projection of the variables as weighed average of their contribution to the samples onto the PCoA biplot. For each ecological gradient represented by a PCoA axis, departure of a species variable from the central value (0) emphasizes an overweighting of this species in the samples positioned in the corresponding part of the gradient. Discontinuities within the dataset were revealed by applying a Ward hierarchical clustering as an aggregation rule on Bray-Curtis dissimilarities with the `hclust` function of the `stats` package. Their significance was assessed by analysis of similarities (ANOSIM) based on Bray-Curtis dissimilarities and performed with the `anosim` function of the `vegan` package to infer statistical differences between groups when possible. Final clusters were selected on the basis of the corresponding average silhouette width. The significance of the axis in each biplot representation was evaluated following Kaiser-Guttman criterion.

3.11. Enumeration of total bacterial numbers

Microorganisms present in the environmental fluid were quantified by enumeration of total bacterial numbers by epifluorescence microscopy. 2 ml of sample were diluted into 0.85% NaCl solution previously filtrated to 0.2 μm in sterile conditions. 20 mL of the obtained solutions were filtered on a 0.2 μm sterile nitrocellulose filter mounted on a sterile PTFE filtration funnel device. Homogeneous repartition of the filtrate onto the filter was ensured by filling up the reservoir of the funnel prior to turning the vacuum on. 10 μL of 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) solution at 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ were poured on each filter that were subsequently incubated in the dark at room temperature for 5 to 10 min. They were rinsed 3 times in a water bath, 3 times in a 80% ethanol bath and dried in the dark on a paper sheet for 10 to 15 min. Stained filters were mounted on a clean glass microscope slide with 10 μl of Citifluor anti-fading agent (Biovalley, Nanterre, France) and a glass cover slip. Samples were frozen and kept at -20°C until their observation.

3.12. Characterization of fluid-bacterial interface by combined SEM, and FIB/TEM approaches

At the end of each experiment, an aliquot of powder dedicated to electron microscopy observations was recovered from each assay. Samples were dried using the CO₂ critical point drying method. Briefly, water was first progressively replaced by ethanol by rinsing mineral powders with successive H₂O/EtOH solution containing an increasing proportion of EtOH (20%, 50%, 70%, 96%, 100%). Powders were recovered after each ~ 5 minute-long rinsing step on a filter (PC, $\phi = 0.22 \mu\text{m}$) mounted on a Swinnex® filter holder setup to avoid air drying of the powder. Samples were then submitted to a standard critical point drying procedure consisting of 20 supercritical CO₂ cycles performed with a Leica EM CPD 300 apparatus.

Carbon-coated samples were observed with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy on a Tescan® VEGA II microscope. Samples were re-coated with a thick carbon layer to prevent Pt and Ga ion beam damages to the sample (Lee et al., 2007) and ultrathin electron transparent cross sections were subsequently milled by focused ion beam (FIB) following conventional procedures (Saldi *et al.*, 2015) through areas of interest covered with bacteria. Microbe-mineral interfaces were investigated on FIB thin sections by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 2100F microscope operating at 200 kV in both TEM and STEM modes, equipped with an Energy Dispersive X-ray (EDX) detector.

3.13. Thermodynamic Modeling

Saturation indices for labradorite, olivine and potential secondary phases were calculated using the Chess® software (Van der Lee et De Windt, 2002) and the Chess® tdb database (Lawrence Livermore National Laboratories EQ3/6 database, 8th version). To better reproduce weak acidity induced by natural organic matter, measured pH was implemented as an input parameter. Dioxygen fugacity was set to 2 atm, matching the measured value of 4 to 8 ppm of dissolved dioxygen. Our simulations did not indicate saturation with respect to any phase from our database likely to incorporate our tracers (i.e. Ca, Mg) aside from polymorphs of nontronite (nontronite-Mg, nontronite-Ca) or montmorillonite. The latter aluminosilicates were however unlikely to precipitate under present experimental conditions (Yang et Steefel, 2008)

4. Results

Dissolution rates for aged olivine and labradorite minerals were about 20 and 27 times lower than their pristine counterparts, respectively (Figure VI.2). Dissolution rates for biotic and abiotic modalities were similar for labradorite although a slight difference could be attributed to different pH values between the biotic and the abiotic fluids (Figure VI.3). A significant increase of olivine weathering rate (~30%) in the biotic modality was evidenced for both the aged and the pristine samples.

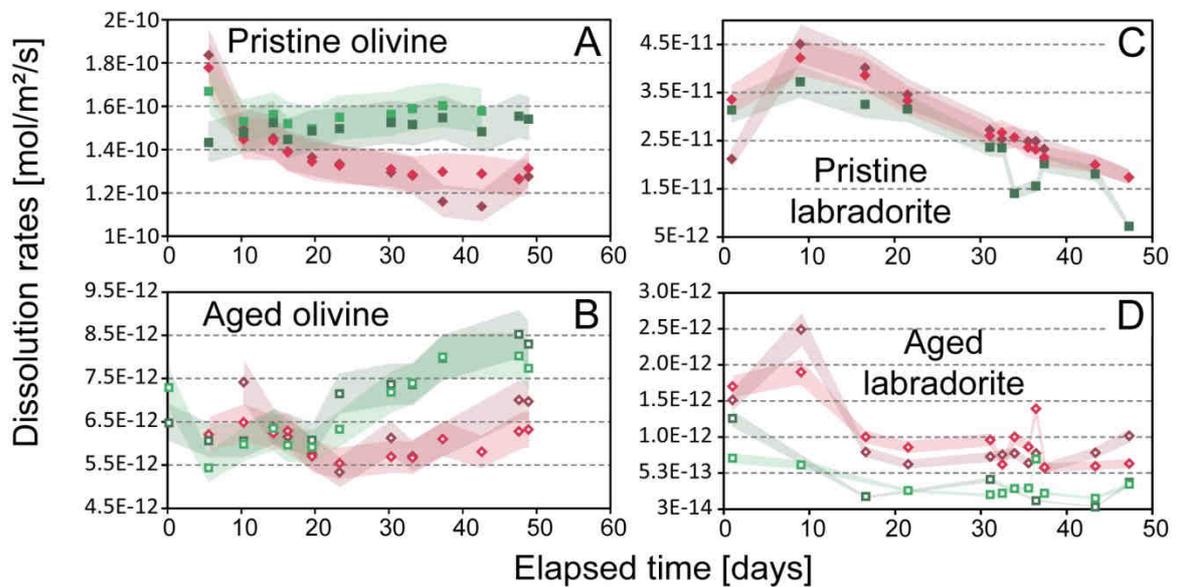


Figure VI.2: Dissolution rates [mol/m²/s] for olivine (A, B) and Labradorite (C, D) as a function of elapsed time [days]. Green symbols stand for biotic modalities, red for abiotic modalities. Open symbols correspond to aged minerals. Colored contours represent the error on rates as explained in section 3.6.

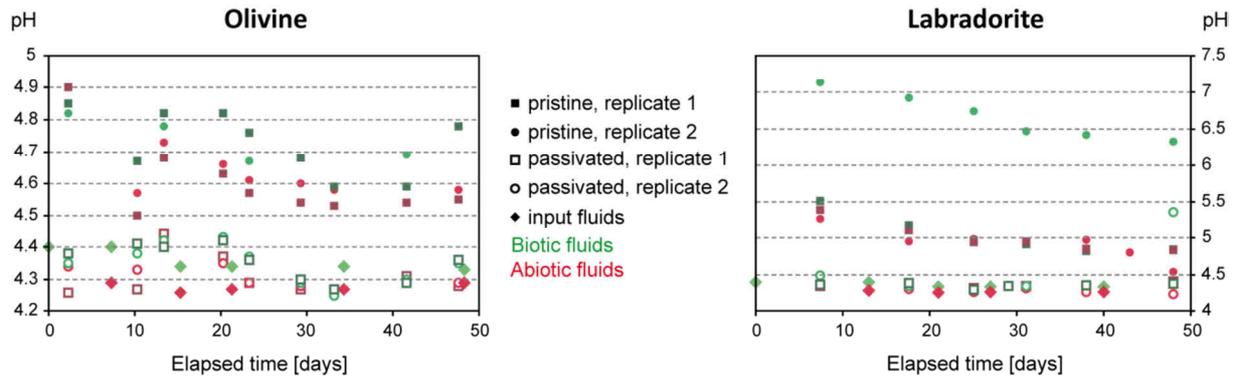


Figure VI.3: Temporal evolution of pH for output (squared, circles) and input (diamonds) solutions. Open symbols correspond to modalities with aged minerals, either olivine, or labradorite.

The removal of bacteria by the filtration as well as the absence of contamination was assessed by epifluorescence microscopy performed on abiotic input fluid (Red diamonds Figure VI.4).

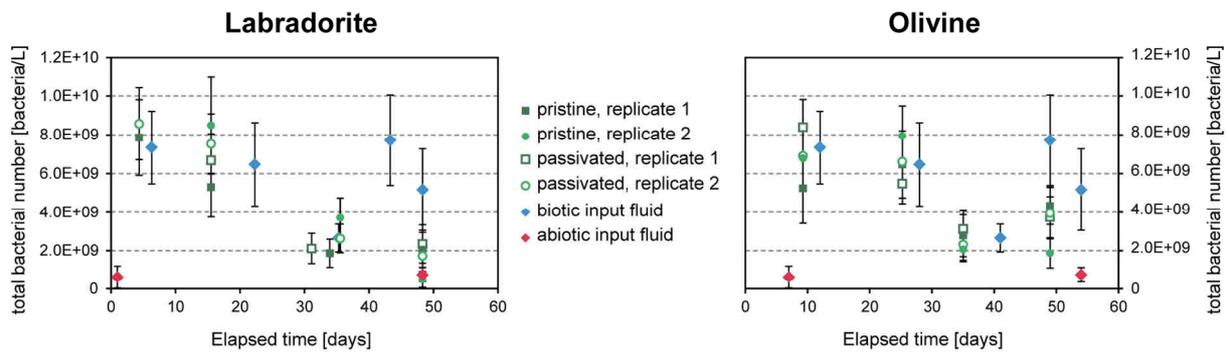


Figure VI.4 : Temporal evolution of bacterial concentrations as determined for output (squared, circles) and input (diamonds) solutions by epifluorescence microscopy (DAPI staining).

At the end of the experiment, *Pseudomonas* sp. exhibited a three-fold enrichment factor on olivine samples compared to the labradorite samples (Figure VI.5 B), regardless of their surface state (aged or not). *Collimonas* sp. were also more represented amongst olivine powders compared to labradorite samples (Figure VI.5 A). Both *Collimonas* sp. and *Pseudomonas* sp. were more represented amongst bacterial communities within the mineralosphere of olivine samples compared to their respective fluid counterparts (final fluids for olivine modalities).

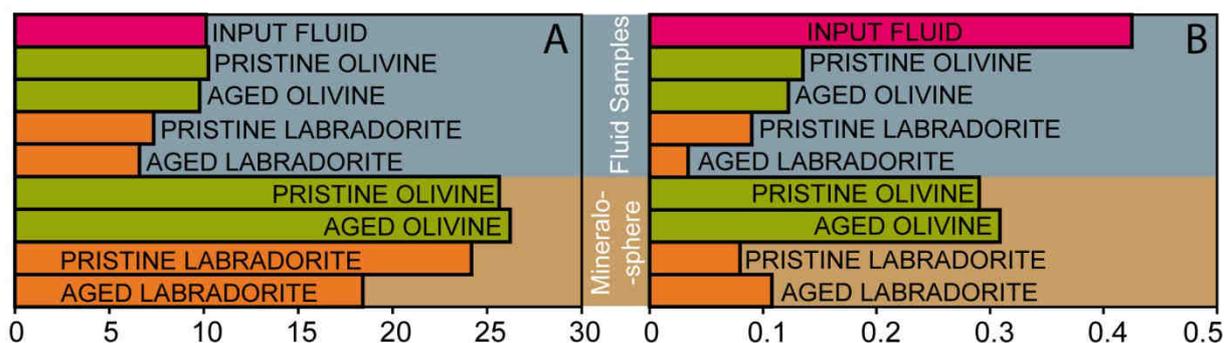


Figure VI.5: Relative proportions [%] of *Collimonas sp.* (A) and *Pseudomonas sp.* (B) in final samples. Data reported over the blue and brown backgrounds were collected on fluid and solid samples, respectively.

Bacteria could not be observed on labradorite samples, possibly because they were detached from the surface during the various steps of the supercritical drying procedure (section 3.12). In contrast, both the division of bacterial cells at the surface of aged olivine grains and the production of exopolysaccharides indicated bacterial activity (arrows, Figure VI.6 A and E). TEM observations of FIB thin sections at the aged mineral-bacterial cell interface revealed preferential bacterial colonization on mineral grains areas devoid of surface layers, as indicated by the direct contact of the bacteria with the mineral lattice (Figure VI.6 C and G).

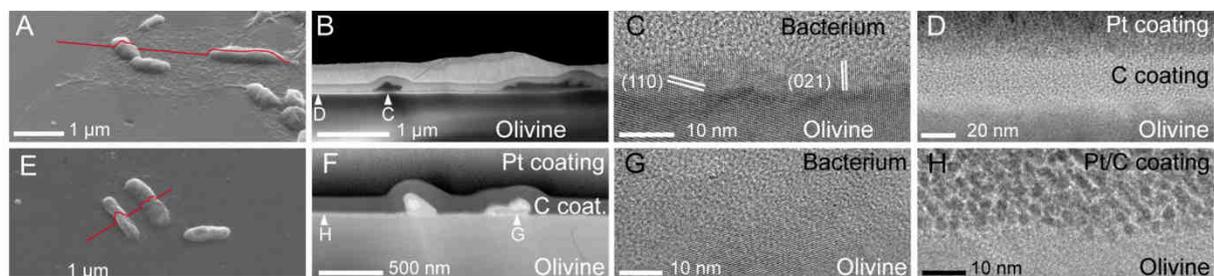


Figure VI.6: SEM images of bacteria developed on aged olivine surface during the incubation (A, E). Red lines indicate the upper limit of the portion of the FIB thin section displayed in B and F. Arrows indicate the locations where the corresponding HR-TEM images, either at the mineral-bacterium interface (C, G) or at the mineral-coating interface (D, H), were acquired.

The principal coordinates analysis (PCoA) plot of community profiles in mineral and fluid samples (Figure VI.7, Figure VI.8) at the end of the experiments shows that bacterial communities of the mineralosphere differed significantly from that of the bulk soil solution ($p < 0.01$) (Figure VI.7). Bacterial communities of the olivine and labradorite samples also differed, whereas aged and pristine samples for the same mineral were closely related. The

bacterial community diversity of the input fluid changed during the experiment, eventually differing from that of the mineralosphere (purple arrows, Figure VI.8). The inverse Simpson index emphasized that diversity of dominant bacterial operational taxonomic units (OTUs) on aged mineral powders was higher compared to that of their pristine counterparts (Figure VI.9).

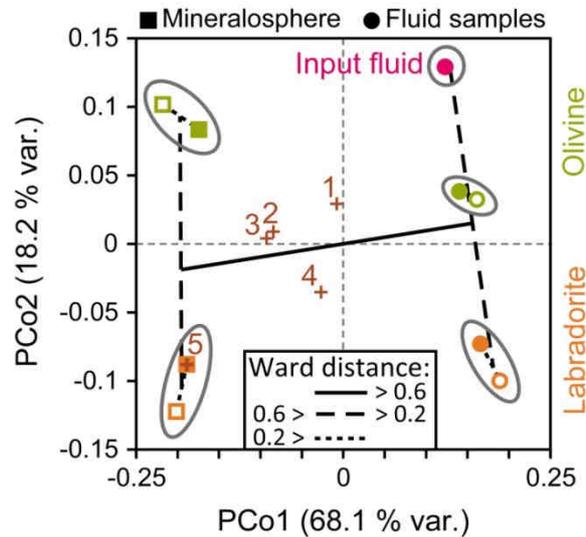


Figure VI.7: PCoA of the relative abundance of the 16S-rRNA genes evidencing differences in bacterial compositions between mineralosphere and fluid samples, and between labradorite and olivine modalities. PCo1 and PCo2 explain 68.1 % and 18.2 % of the total variance respectively. Crosses match to *a posteriori* projection of OTUs corresponding to *Leifsonia* sp. (1), *Collimonas* sp. (2), *Burkholderia* sp. (3), *Polaromonas* sp. (4) and *Janthinobacteria* sp. (5) using their weighed average scores. Black lines represent hierarchical clustering tree and grey contours delimit final clusters.

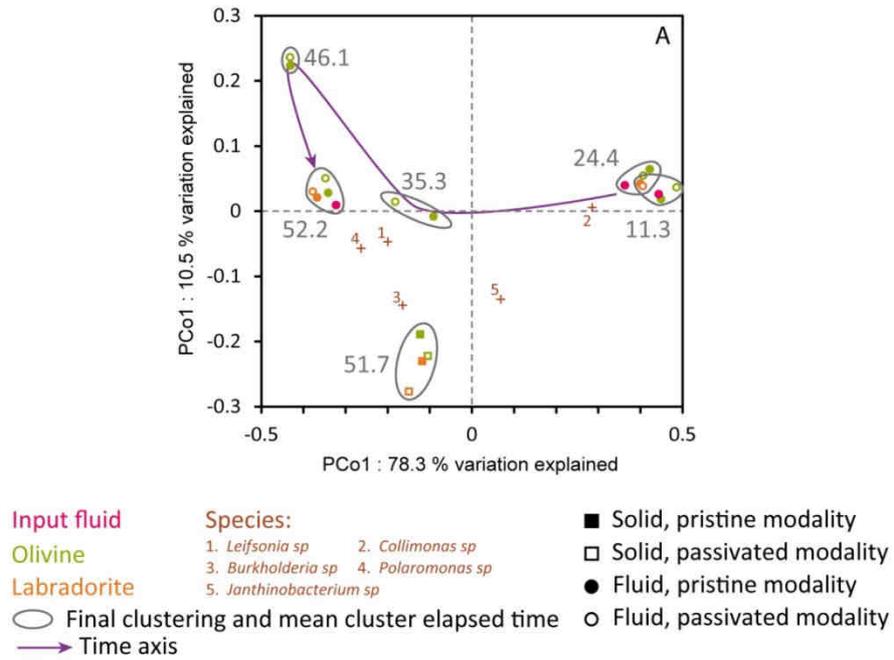


Figure VI.8: Principal coordinates analysis (PCoA) of the relative abundance of the 16S-rRNA genes evidencing the development of bacterial communities specific to the mineralosphere, over a general temporal trend (purple arrow). Grey contours delimit final clusters, based on Bray-Curtis dissimilarity following Ward's aggregation rule.

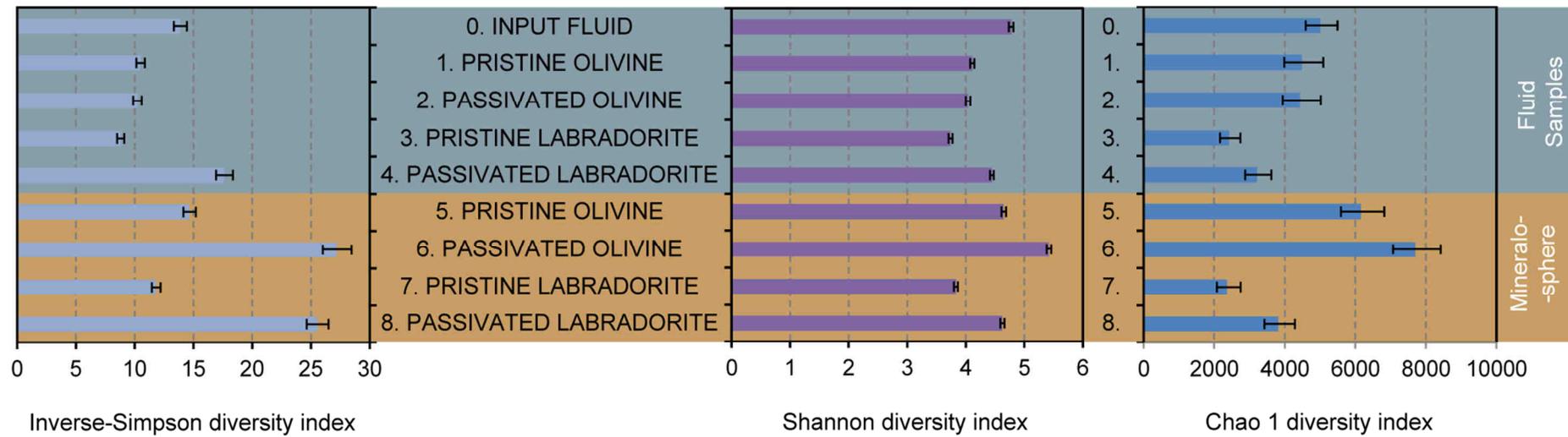


Figure VI.9: α -diversity obtained for both fluid and mineralosphere samples.

The *a posteriori* projection of OTUs determined at the species level (>97% similarity threshold) on the PCoA plot Figure VI.7 reveals that some bacterial populations of the mineralosphere were related to well-known mineral-weathering bacteria (*e.g.* *Burkholderia sp.*, (Barker *et al.*, 1998; Uroz *et al.*, 2009a) or *Collimonas sp.*, (Uroz *et al.*, 2009b; Lapanje *et al.*, 2012; Uroz *et al.*, 2014)) or identified in the context of microbially-driven weathering of granite, such as *Janthinobacteria sp.*, *Leifsonia sp.* or *Polaromonas sp.* (Frey *et al.*, 2010; Lapanje *et al.*, 2012) or *Pseudomonas sp.* (Lapanje *et al.*, 2012) (*cf* Figure VI.7).

5. Discussion

A substantial body of literature has documented the decrease of silicate weathering rate with time (White et Brantley, 2003; Vance *et al.*, 2009), for which the gradual development of ASSLs was suspected as a likely ageing agent of silicates in soils (Nugent *et al.*, 1998). Our results provide direct evidence that silicate reactivity is affected by ASSLs in natural soil solutions (Fig .1).

Our results support the idea that a mineralosphere-specific microbial community developed under field-relevant conditions, although microorganisms did not overcome the surface ageing in the early stage of colonization. The bacterial diversification according to the type of mineral (Figure VI.7) occurred in no more than seven weeks. This underscores the ability of a mineralosphere bacterial community to establish on the mineral surface and to potentially create local microenvironments. Such microenvironments may be sustained by exopolysaccharide exudates (Barker *et al.*, 1998; Benzerara *et al.*, 2005) as observed on SEM micrographs (arrows, Figure VI.6 A and E).

Comparatively, the surface state—aged or otherwise—did not significantly shape the microbial community (Fig. 2), whereas it controlled the dissolution rates of both labradorite and olivine (Figure 2). Hence, microorganisms neither adapted to nor managed to overcome the ASSL within seven weeks. This suggests that bacteria able to initiate the breakdown of the ASSL as a result of metabolic processes (Rogers et Bennett, 2004) were either inactive or were not selected from the initial soil solutions in the early stage of mineral colonization. From this perspective, mineral ageing may inexorably limit nutrient release from minerals, unless the physicochemical conditions and/or the bacterial community change over time.

Similar dissolution rates were observed for labradorite in the biotic and the abiotic modalities, and no distinct bacterial community was observed on the aged labradorite. This suggests that labradorite did not drive significant bacterial adaptation so as to yield a biotic effect in the mineralosphere relative to the fluid composition. In addition, aluminum (Al) released by feldspar weathering, which may be toxic to bacteria (Jones et Bennett, 2014), may have also contributed to the selection of a labradorite-specific mineralosphere.

In contrast, a significant increase of the dissolution rate of olivine incubated in the biotic soil solutions (Figure VI.2A and B) is consistent with the potential weathering capabilities of bacteria identified at the surface of olivine. Complementary FIB-TEM observations of the bacteria-olivine interfaces revealed that bacteria specifically developed on areas of the aged olivine devoid of an amorphous surface layer. Hence, the increase of olivine weathering rates (Figure VI.2 A and B) in the biotic modality was estimated to reflect the proportion of pristine mineral surfaces directly available for bacterial colonization. Our observations support the idea that natural breaches in the ASSL enabled direct access of microorganisms to the pristine mineral. Contrastingly, resource-consuming mechanisms of active biodepassivation through the silica processing by microorganism to reach the mineral surface (Bennett *et al.*, 1996; Rogers et Bennett, 2004; Ehrlich *et al.*, 2010; Lapanje *et al.*, 2012) were not operative in our case. This scenario is further supported by similar bacterial community patterns for the aged and the pristine silicates (Fig. 3). This suggests that surface ageing did not promote the development of ASSLs-specific communities.

Fe(II) is recognized as a common limiting species in aerobic environments (Johnstone et Nolan, 2015), due to its fast abiotic oxidation (Davison et Seed, 1983) and limited bioavailability (Saha *et al.*, 2013). It can serve as a direct source of electrons for aerobic bacterial respiration if chemical oxidation of iron can be limited. In that respect, microorganisms are known to employ specific strategies, such as cellular attachment (Ahmed et Holmstrom, 2015; Li *et al.*, 2016), to selectively search for suited iron sources (Childers *et al.*, 2002). Preferential colonization of Fe-bearing minerals has been reported in a wide variety of contexts (Rogers et Bennett, 2004; Ahmed et Holmstrom, 2015). Since olivine is made up of 8 wt% of Fe(II), it may represent a mineral targeted by bacteria oxidizing Fe(II) under partially reduced conditions (Weber *et al.*, 2006). In particular, bacteria of the genus *Pseudomonas* have been shown to use Fe(II) from olivine as an energy source (Popa *et al.*, 2012).

The intimate bacterial cell-mineral interactions evidenced here by TEM (Figure VI.6) likely favored local microaerophilic conditions, thereby enabling efficient bacterial coupling of Fe(II) from pristine olivine with reduction of dissolved oxygen (concentration > 4 ppm). Together with a three-fold enrichment of *Pseudomonas* sp. on olivine samples, this supports the idea that iron-oxidizers thriving on the olivine surface enhanced the olivine reaction rate (Figure VI.5). Species overrepresented on olivine minerals, such as *Collimonas* sp. (+ 22 %

with respect to labradorite samples, + 159 % with respect to fluid samples) or *Pseudomonas* sp. (+ 219 % with respect to labradorite, + 133 % with respect to fluid) have been previously reported as effective microorganisms in Fe-mobilization from granite minerals (Uroz *et al.*, 2011; Lapanje *et al.*, 2012).

However, no increase of the relative proportion of iron-reducing microorganisms could be observed in the aged olivine mineralosphere. This further underscores the indication that biotic depassivation did not occur in our experiments, given the fact that passivating ASSLs on olivine surfaces are enriched in Fe(III) (Saldi *et al.*, 2015). Overall, our results indicate that biotic activities drove weathering processes for olivine, in particular by locally enhancing the release of redox-sensitive elements (*e.g.* iron) during microaerophilic respiration processes or possibly by limiting the release of toxic elements from labradorite (*e.g.* Al). Most importantly, nutrient release from aged minerals may primarily depend on the proportion of pristine mineral surfaces exposed to the solution.

6. Conclusion: long-term implications for elemental cycling

Our results indicate that reactivity loss of lithological substrates over geologic timescales may irretrievably control elemental cycling in the CZ. Indeed, microorganisms in a pioneering stage of mineral colonization and bioweathering did not overcome silicate ageing by active dissolution of the ASSLs. Rather, they colonized zones where the ASSL was incomplete or damaged in order to reach the pristine mineral surface. If this mechanism operates over time, external actors able to physically breach the ASSLs would be required to maintain nutrient input from the weathering of primary minerals in the CZ. In that respect, an early microbial biofilm development in passivation breaches may favor the succession of local microenvironments and stimulate the settlement of other bioweathering actors. This settlement may in turn destroy the passivation layer, (Bonneville *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2016) and sustain dissolution. In the context of the critical zone, the present study stresses that future efforts should determine how physical processes, induced by temperature cycling and/or mechanical constraints, synergistically act with microbial activity to control chemical weathering in soil ecosystems.

7. Bibliography

- Ahmed, E., Holmstrom, S.J.M., 2015. Microbe-mineral interactions: The impact of surface attachment on mineral weathering and element selectivity by microorganisms. *Chemical Geology*, 403: 13-23.
- Banwart, S., 2011. Save our soils. *Nature*, 474(7350): 151-152.
- Barker, W.W., Welch, S.A., Chu, S., Banfield, J.F., 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *American Mineralogist*, 83(11-12 Part 2): 1551-1563.
- Bennett, P.C., Hiebert, F.K., Choi, W.J., 1996. Microbial colonization and weathering of silicates in a petroleum-contaminated groundwater. *Chemical Geology*, 132(1-4): 45-53.
- Benzerara, K., Yoon, T.H., Menguy, N., Tyliszczak, T., Brown, G.E., 2005. Nanoscale environments associated with bioweathering of a Mg-Fe-pyroxene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(4): 979-982.
- Bonneville, S., Smits, M.M., Brown, A., Harrington, J., Leake, J.R., Brydson, R., Benning, L.G., 2009. Plant-driven fungal weathering: Early stages of mineral alteration at the nanometer scale. *Geology*, 37(7): 615-618.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2): 1258-1266.
- Childers, S.E., Ciuffo, S., Lovley, D.R., 2002. *Geobacter metallireducens* accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. *Nature*, 416(6882): 767-769.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- Davison, W., Seed, G., 1983. The Kinetics of the Oxidation of Ferrous Iron in Synthetic and Natural-Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1): 67-79.
- Edgar, R.C., 2010. Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST. *Bioinformatics*, 26(19): 2460-2461.
- Edgar, R.C., 2013. UPARSE: highly accurate OTU sequences from microbial amplicon reads. *Nat Meth*, 10(10): 996-998.
- Edgar, R.C., Haas, B.J., Clemente, J.C., Quince, C., Knight, R., 2011. UCHIME improves sensitivity and speed of chimera detection. *Bioinformatics*, 27(16): 2194-2200.

- Ehrlich, H., Demadis, K.D., Pokrovsky, O.S., Koutsoukos, P.G., 2010. Modern Views on Desilicification: Biosilica and Abiotic Silica Dissolution in Natural and Artificial Environments. *Chemical Reviews*, 110(8): 4656-4689.
- Frey-Klett, P., Garbaye, J., Tarkka, M., 2007. The mycorrhiza helper bacteria revisited. *New Phytologist*, 176(1): 22-36.
- Frey, B., Rieder, S.R., Brunner, I., Ploetze, M., Koetzsch, S., Lapanje, A., Brandl, H., Furrer, G., 2010. Weathering-Associated Bacteria from the Damma Glacier Forefield: Physiological Capabilities and Impact on Granite Dissolution. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(14): 4788-4796.
- Johnson, J., Aherne, J., Cummins, T., 2015. Base cation budgets under residue removal in temperate maritime plantation forests. *Forest Ecology and Management*, 343: 144-156.
- Johnstone, T.C., Nolan, E.M., 2015. Beyond iron: non-classical biological functions of bacterial siderophores. *Dalton Transactions*, 44(14): 6320-6339.
- Jones, A.A., Bennett, P.C., 2014. Mineral Microniches Control the Diversity of Subsurface Microbial Populations. *Geomicrobiology Journal*, 31(3): 246-261.
- Klaminder, J., Lucas, R.W., Futter, M.N., Bishop, K.H., Kohler, S.J., Egnell, G., Laudon, H., 2011. Silicate mineral weathering rate estimates: Are they precise enough to be useful when predicting the recovery of nutrient pools after harvesting? *Forest Ecology and Management*, 261(1): 1-9.
- Lapanje, A., Wimmersberger, C., Furrer, G., Brunner, I., Frey, B., 2012. Pattern of Elemental Release During the Granite Dissolution Can Be Changed by Aerobic Heterotrophic Bacterial Strains Isolated from Damma Glacier (Central Alps) Deglaciated Granite Sand. *Microbial Ecology*, 63(4): 865-882.
- Lee, M.R., Brown, D.J., Smith, C.L., Hodson, M.E., Mackenzie, M., Hellmann, R., 2007. Characterization of mineral surfaces using FIB and TEM: A case study of naturally weathered alkali feldspars. *American Mineralogist*, 92(8-9): 1383-1394.
- Lewis, S.L., Maslin, M.A., 2015. Defining the Anthropocene. *Nature*, 519(7542): 171-180.
- Li, Z.B., Liu, L.W., Chen, J., Teng, H.H., 2016. Cellular dissolution at hypha- and spore-mineral interfaces revealing unrecognized mechanisms and scales of fungal weathering. *Geology*, 44(4): 319-322.
- Mitchell, A.C., Lafreniere, M.J., Skidmore, M.L., Boyd, E.S., 2013. Influence of bedrock mineral composition on microbial diversity in a subglacial environment. *Geology*, 41(8): 855-858.
- Montgomery, D.R., 2007. Soil erosion and agricultural sustainability. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(33): 13268-13272.

- Montross, S.N., Skidmore, M., Tranter, M., Kivimaki, A.L., Parkes, R.J., 2013. A microbial driver of chemical weathering in glaciated systems. *Geology*, 41(2): 215-218.
- Nearing, M.A., Jetten, V., Baffaut, C., Cerdan, O., Couturier, A., Hernandez, M., Le Bissonnais, Y., Nichols, M.H., Nunes, J.P., Renschler, C.S., Souchere, V., van Oost, K., 2005. Modeling response of soil erosion and runoff to changes in precipitation and cover. *Catena*, 61(2-3): 131-154.
- Nugent, M.A., Brantley, S.L., Pantano, C.G., Maurice, P.A., 1998. The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature*, 395(6702): 588-591.
- 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.
- Popa, R., Smith, A.R., Boone, J., Fisk, M., 2012. Olivine-Respiring Bacteria Isolated from the Rock-Ice Interface in a Lava-Tube Cave, a Mars Analog Environment. *Astrobiology*, 12(1): 9-18.
- Ranger, J., Turpault, M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. *Forest Ecology and Management*, 122(1-2): 139-154.
- Rapport du Groupe de travail I du GIEC, 2013. Résumé à l'intention des décideurs. Changements climatiques 2013 - Les éléments scientifiques. GIEC.
- Rogers, J.R., Bennett, P.C., 2004. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chemical Geology*, 203(1-2): 91-108.
- Ruiz-Agudo, E., King, H.E., Patiño-López, L.D., Putnis, C.V., Geisler, T., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2016. Control of silicate weathering by interface-coupled dissolution-precipitation processes at the mineral-solution interface. *Geology*.
- Saha, R., Saha, N., Donofrio, R.S., Bestervelt, L.L., 2013. Microbial siderophores: a mini review. *Journal of Basic Microbiology*, 53(4): 303-317.
- Saldi, G.D., Daval, D., Guo, H., Guyot, F., Bernard, S., Le Guillou, C., Davis, J.A., Knauss, K.G., 2015. Mineralogical evolution of Fe-Si-rich layers at the olivine-water interface during carbonation reactions. *American Mineralogist*, 100(11-12): 2655-2669.
- Schloss, P.D., Westcott, S.L., Ryabin, T., Hall, J.R., Hartmann, M., Hollister, E.B., Lesniewski, R.A., Oakley, B.B., Parks, D.H., Robinson, C.J., Sahl, J.W., Stres, B., Thallinger, G.G., Van Horn, D.J., Weber, C.F., 2009. Introducing mothur: Open-Source, Platform-Independent, Community-Supported Software for Describing and Comparing Microbial Communities. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(23): 7537-7541.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2009a. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*, 17(8): 378-387.

- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Sarniguet, A., de Boer, W., Leveau, J.H.J., Frey-Klett, P., 2009b. Efficient mineral weathering is a distinctive functional trait of the bacterial genus *Collimonas*. *Soil Biology & Biochemistry*, 41(10): 2178-2186.
- Uroz, S., Kelly, L.C., Turpault, M.P., Lepleux, C., Frey-Klett, P., 2015. The Mineralosphere Concept: Mineralogical Control of the Distribution and Function of Mineral-associated Bacterial Communities. *Trends in Microbiology*, 23(12): 751-762.
- Uroz, S., Oger, P., Lepleux, C., Collignon, C., Frey-Klett, P., Turpault, M.-P., 2011. Bacterial weathering and its contribution to nutrient cycling in temperate forest ecosystems. *Research in Microbiology*, 162(9): 820-831.
- Uroz, S., Tech, J.J., Sawaya, N.A., Frey-Klett, P., Leveau, J.H.J., 2014. Structure and function of bacterial communities in ageing soils: Insights from the Mendocino ecological staircase. *Soil Biology & Biochemistry*, 69: 265-274.
- Van der Lee, J., De Windt, L., 2002. *CHESS Tutorial and Cookbook*. Updated for version 3.0., Manual Nr. LHM/RD/02/13, Paris, 116 pp.
- Vance, D., Teagle, D.A.H., Foster, G.L., 2009. Variable Quaternary chemical weathering fluxes and imbalances in marine geochemical budgets. *Nature*, 458(7237): 493-496.
- Walters, W.A., Caporaso, J.G., Lauber, C.L., Berg-Lyons, D., Fierer, N., Knight, R., 2011. PrimerProspector: de novo design and taxonomic analysis of barcoded polymerase chain reaction primers. *Bioinformatics*, 27(8): 1159-1161.
- Weber, K.A., Achenbach, L.A., Coates, J.D., 2006. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology*, 4(10): 752-764.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- Wild, B., Daval, D., Guyot, F., Knauss, K.G., Pollet-Villard, M., Imfeld, G., 2016. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442: 148-159.
- Yang, L., Steefel, C.I., 2008. Kaolinite dissolution and precipitation kinetics at 22 °C and pH 4. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1): 99-116.

8. Ce qu'il faut retenir

8.1. Problématiques du chapitre

- 5- Peut-on mettre en évidence de façon directe une action bioaltérante des bactéries issues d'un profil de sol continental ?
- 6- Peut-on, en retour, mettre en évidence un effet structurant de la nature des minéraux sur l'architecture des communautés microbiennes de la zone critique ?
- 7- Les phénomènes de passivation tels que ceux décrits au chapitre III sont-ils pertinents pour des conditions de réaction représentatives d'un contexte d'altération pédologique ?
- 8- Si oui, cette baisse de réactivité est-elle inéluctable, comme prévu dans le cas d'une interaction fluide-minéral purement abiotique, ou les microorganismes possèdent-ils la faculté de surmonter la barrière de passivation ?

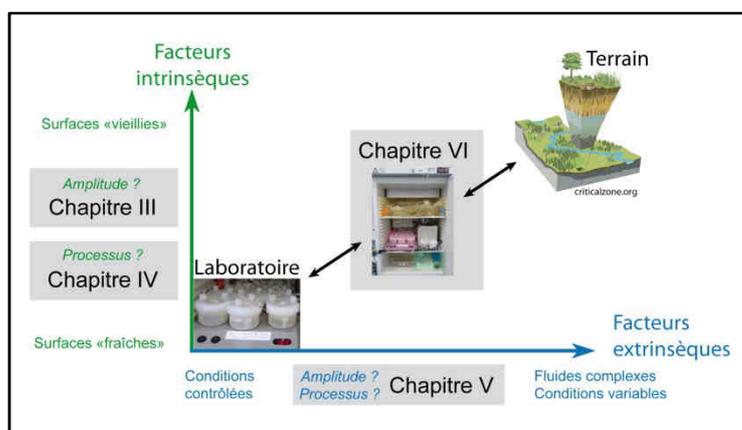
8.2. Résultats marquants

- Première mise en évidence de l'expression de la passivation des surfaces dans des conditions réactives représentatives de l'altération de surface (basse température, haut pH, conditions biotiques, fluide naturel complexe)
- émergence de communautés microbiennes spécifiques à la nature cristalochimique des surfaces minérales, la minéralosphère
- Les microorganismes ne sont pas capables de surmonter la barrière de passivation sur des temps courts
- Ils parviennent néanmoins à accélérer la dissolution de l'olivine en exploitant les brèches existant dans la couche de passivation.
- L'utilisation du Fer II pour la réduction de l'oxygène dissout semble constituer l'un des principaux moteurs de ce processus.

8.3. Conséquences

- La perte de réactivité liée à la passivation spontanée des minéraux silicatés sur le terrain semble inéluctable sur la base de processus chimiques, biotiques ou abiotique.
- la bioaltération des minéraux est tributaire de processus tiers capable de générer une dislocation partielle de la couche de passivation, tels que l'altération physique générée par des hyphes ou des cycles thermo-hydriques naturels

Conclusion générale et perspectives



Sommaire

1. Dissolution des minéraux silicatés du laboratoire au terrain : qu'a-t-on appris de nouveau ?	401
1.1. Rappel des enjeux, de la problématique et des objectifs	401
1.2. Les lois cinétiques actuelles ne rendent pas compte des aspects dynamique et hétérogène de la réactivité minérale	403
1.3. La réactivité minérale est un processus intégré et multi-échelles.....	404
1.4. L'altération des minéraux en milieu naturel peut à présent être quantifiée.....	407
1.5. Les phénomènes de passivation peuvent être contournés par l'action biotique	409
2. La dissolution des minéraux silicatés du laboratoire au terrain : Questionnement transversal	412
2.1. Les limites de l'approche : entre quantitatif et représentatif	412
2.2. Un mécanisme ou des mécanismes de dissolution ?.....	414
a) Le problème du saut d'échelles	4155
b) Quel mécanisme pertinent et sous quelles conditions ?	417
2.3. Approche combinée minéralogie-microbiologie pour aborder la minéralosphère	419
3. Perspectives	421
3.1. Vérification de l'extrapolation sur les temps longs	421
3.2. Mécanisme de dépassivation biotique	424
3.3. Traceurs isotopiques pour suivre les processus d'altération.....	425
4. Bibliographie	428

1. Dissolution des minéraux silicatés du laboratoire au terrain : qu'a-t-on appris de nouveau ?

1.1. Rappel des enjeux, de la problématique et des objectifs

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude de l'altération chimique des minéraux silicatés en milieu naturel, qui constitue une étape fondamentale de nombreux processus biogéochimiques, tels que le cycle du carbone (Beaulieu *et al.*, 2012) ou encore l'approvisionnement de la zone critique en nutriments inorganiques (Olsson *et al.*, 1996; White *et al.*, 2012). La question de la dissolution des minéraux silicatés se retrouve au cœur de nombreuses problématiques environnementales et sociétales telles que le réchauffement climatique, le stockage géologique du CO₂ (Daval *et al.*, 2011), la durabilité des matériaux de construction (Nicoleau et Nonat, 2016) ou encore la séquestration des déchets nucléaires dans des matrices silicatées (Cailleateau *et al.*, 2008; Verney-Carron *et al.*, 2008; Gin *et al.*, 2015). Malgré ces enjeux de taille, six ordres de grandeur séparent les vitesses mesurées de façon opérationnelle sur le terrain de celles prédites à partir d'expériences en laboratoire (White et Brantley, 2003), laissant en suspens des questions fondamentales telles que le temps de résidence du carbone excédentaire d'origine anthropique dans l'atmosphère, la dynamique de régénération des sols ou la durabilité du stockage des déchets nucléaires dans des matrices silicatées. Ce constat nous invite donc à réviser en profondeur certains principes de base de l'approche actuelle, fondée sur la comparaison de mesures indirectes de taux d'altération *in situ* avec les prédictions de lois cinétiques dérivées de la dissolution abiotique de poudres minérales *in vitro*.

L'objectif général de cette de thèse visait à mieux comprendre l'origine de l'écart de vitesse de dissolution des minéraux silicatés entre le laboratoire et le terrain, par l'étude des changements microstructuraux et de la diversité microbienne associés à l'altération des silicates.

Pour mener à bien cette étude, la stratégie retenue a consisté à séparer schématiquement les facteurs supposés de l'écart laboratoire-terrain en deux catégories distinctes : ceux dits *intrinsèques*, relevant des propriétés du minéral telles que sa nature cristallographique (Wild *et al.*, 2016) ou sa surface réactive (Navarre-Sitchler et Brantley, 2007) et ceux d'origine *extrinsèques*, regroupant les propriétés liées à l'environnement réactif de la phase solide, telles que les qualités physico-chimiques du fluide réactif (T, pH, état de saturation) (Aagaard et Helgeson, 1982), la présence de micro-organismes (Montross *et al.*, 2013) ou d'autres paramètres contextuels tels que l'hydrologie (White, 2002), contrôlant en particulier la qualité et la durée du contact fluide-minéral.

Notre approche s'est articulée autour de trois axes principaux. Nous nous sommes attachés dans un premier temps à déterminer au laboratoire les causes intrinsèques de l'écart laboratoire-terrain par une étude de l'évolution de l'interface réactive à l'échelle nanométrique et moléculaire au cours du processus de dissolution et de ses conséquences sur les cinétiques de dissolution à l'échelle macroscopique. Nous avons ensuite cherché à quantifier *in situ* la part de l'écart laboratoire-terrain pouvant être imputée à des facteurs extrinsèques au minéral, par la mise en place d'une expérience de terrain utilisant des méthodes habituellement réservées aux expériences de laboratoire. Au-delà de la d'une simple quantification, nous avons cherché à identifier les processus impliqués. Une attention particulière a notamment été portée à la contribution des facteurs d'origine biotique au flux d'altération global et l'implication, en retour, de la nature du substrat minéral dans la composition et la diversité des communautés microbiennes de la minéralosphère. Dans un troisième volet, nous sommes retournés au laboratoire pour nous intéresser à l'influence croisée de paramètres extrinsèques et intrinsèques antagonistes sur la réactivité minérale. Nous avons testé en conditions contrôlées et représentatives du terrain l'hypothèse déduite du premier volet de la thèse, prévoyant un ralentissement inéluctable de la réactivité minérale lié au vieillissement intrinsèque des surfaces réactives, incompatible avec un maintien à long terme de l'approvisionnement des écosystèmes de surface en nutriments inorganiques dans le contexte actuel d'appauvrissement des sols.

Cette démarche nous a permis de déduire des résultats génériques concernant les facteurs contrôlant la réactivité des minéraux silicatés et la structuration de la minéralosphère du laboratoire au terrain, dont les principales implications sont résumées dans les paragraphes suivants.

1.2. Les lois cinétiques actuelles ne rendent pas compte des aspects dynamique et hétérogène de la réactivité minérale

Loin de l'image classique de l'interaction d'un fluide aux propriétés « bulk » avec une phase solide homogène et immuable, nos travaux mettent en exergue le caractère résolument dynamique de la réactivité minérale. Ils démontrent en effet le rôle du vieillissement intrinsèque des surfaces réactives dans le ralentissement de la dissolution au cours du temps, dont les lois cinétiques utilisées actuellement ne peuvent rendre compte. Ce résultat questionne l'emploi de constantes cinétiques pour la description de vitesses de dissolution apparentes. Les raisons de cet écart aux lois cinétiques classiques sont à chercher du côté de paramètres intrinsèques du minéral qui ne sont pas pris en compte dans les modèles actuels.

Parmi les paramètres intrinsèques susceptibles d'affecter significativement les cinétiques de dissolution, nous nous sommes particulièrement intéressés aux couches d'altération amorphes riches en silice dont la formation au cours du processus de dissolution a été reportée pour une multitude de minéraux silicatés dont les feldspaths (Casey *et al.*, 1989; Hellmann *et al.*, 2003; Hellmann *et al.*, 2012), la wollastonite (Weissbart et Rimstidt, 2000; Ruiz-Agudo *et al.*, 2012; Daval *et al.*, Soumis, 2017) ou l'olivine (Daval *et al.*, 2011; Johnson *et al.*, 2015; Maher *et al.*, 2016). Nous avons montré dans le cas d'un feldspath représentatif de la croûte continentale (labradorite, $\text{Na}_{0.45} \text{K}_{0.02} \text{Ca}_{0.52} \text{Al}_{1.49} \text{Si}_{2.49} \text{O}_8$) que cette couche présente un caractère passivant de plus en plus marqué à mesure que l'on s'approche de conditions de pH représentatives d'un contexte d'altération de surface continentale.

Ces travaux nous interpellent sur la nature de l'interface fluide/minéral à considérer : tandis que des conditions de pH acides ($\text{pH} \leq 1,5$) et des temps courts favorisent l'implication directe de la surface saine du minéral primaire, la cinétique de la réaction de dissolution passe sous le contrôle des propriétés structurales et texturales de phase amorphe néoformée à des $\text{pH} > 1,5$. Nous avons également démontré la nécessité de prendre en compte l'orientation cristallographique de la face minérale exposée au fluide, qui constitue un paramètre de contrôle cinétique complémentaire aux phénomènes de passivation. Ce changement de la nature de la phase cinétiquement limitante en fonction des conditions de réaction, empêche de fait une modélisation simple du phénomène de dissolution selon les schémas classiques proposés par les codes de transport réactif actuels.

Bien que nous ayons mis en évidence l'inadéquation entre les modèles cinétiques et les observations expérimentales dans le cas particulier des couches d'altération, un problème similaire se pose si l'on considère le cas de la formation de puits de surface (Blum *et al.*, 1990; Macinnis et Brantley, 1992; Pollet-Villard *et al.*, 2016b) et plus généralement dès que l'on observe l'occurrence d'un phénomène introduisant une hétérogénéité mécanistique au sein du processus global de dissolution (Fischer et Luttge, 2017). Ces observations révèlent **un problème de fond inhérent à la définition des lois cinétiques actuelles**. Ces dernières, dérivées de lois cinétiques décrivant des réactions chimiques élémentaires (Eyring, 1935), supposent en effet plusieurs hypothèses telles que l'unicité du mécanisme réactionnel considéré ou l'homogénéité des phases réactives qui ne s'appliquent que rarement dans le cadre de la réactivité minérale. En ce sens, il paraît illusoire d'attendre de ces lois un pouvoir prédictif de cinétiques apparentes résultant d'une multitude de processus élémentaires, dont l'importance relative varie en fonction de paramètres tels que le temps ou les conditions réactives du milieu.

Cette partie a démontré la **nécessité d'une caractérisation fine de l'interface fluide-solide pour aboutir à une description pertinente de la réactivité minérale**, c'est-à-dire capable de rendre compte des écarts aux lois cinétiques classiques observés expérimentalement. Nous avons tenté une caractérisation de ce type sur la labradorite dans la seconde partie de cette thèse.

1.3. La réactivité minérale est un processus intégré et multi-échelles

Tandis que l'approche historique s'est principalement intéressée à la résultante du processus de dissolution à l'échelle macroscopique, les écarts mis en évidence entre nos mesures de cinétiques de dissolution et celles prévues par les théories classiques nous ont orientés vers une description davantage mécanistique de la dissolution à l'échelle des processus mésoscopiques et sub-nanométriques.

Ces travaux de thèse ont permis de révéler la nature fondamentalement intégrée des processus de dissolution, qui résultent pour un même système de la superposition de plusieurs processus. Nous avons en effet démontré que la dissolution de la labradorite dans un fluide réactif acide à 80°C opère selon un mécanisme de dissolution-précipitation interfacial impliquant une première étape de dissolution congruente à l'interface avec le minéral sain, suivie de la

précipitation d'une couche d'altération amorphe, dont la nature structurale, texturale et compositionnelle est déterminée par les conditions thermodynamiques locales de la fine lame de fluide au contact de l'interface réactive. Les conditions de dissolution acides ($\text{pH} \leq 1,5$) favorisent la formation de couches de silice amorphe poreuses de structure principalement Q^3 et Q^4 présentant des diffusivités apparentes suffisamment élevées pour permettre un transport efficace des espèces réactives vers l'interface fluide minéral et un export des produits de la réaction vers le fluide « bulk », laissant la réaction cinétiquement limitante d'hydrolyse du minéral primaire inchangée à l'échelle macroscopique. Nous avons montré par ailleurs que des conditions de pH plus élevées ($\text{pH} > 1,5$) produisaient pour ce même système des couches d'altération plus riches en aluminium de structure préférentielle Q^2 . La maturation de cette phase induit une densification de la couche au cours du temps menant à une baisse de sa diffusivité apparente. Ces changements texturaux affectent significativement le transport dans la couche, qui devient donc le processus élémentaire limitant de la réaction d'altération, et induisent une baisse irréversible de la cinétique de la réaction de dissolution apparente du minéral primaire à l'échelle macroscopique.

Cette analyse apporte plusieurs éléments de réponse décisifs à deux questions faisant actuellement l'objet d'intenses débats dans la littérature.

Elle permet d'une part d'éclaircir les origines de la non-stœchiométrie de la dissolution observée pour la plupart des minéraux et verres silicatés, dont l'origine demeure ambiguë. Il est en effet toujours incertain, même dans le cas d'un même matériau tel que la wollastonite, si ce phénomène résulte du lessivage préférentiel des cations solubles de la matrice silicatée (Schott *et al.*, 2012), ou au contraire de la formation d'un précipité de surface selon un processus de dissolution-précipitation interfacial (Ruiz-Agudo *et al.*, 2012). Nos résultats confirment l'occurrence du second mécanisme en mettant en évidence **un contrôle de la non-stœchiométrie de la dissolution par la phase néoformée, tout en invalidant la thèse d'une couche lessivée**. Ce contrôle est confirmé sur la base (i) d'analyses FIB/TEM permettant de contraindre les gradients de diffusion à moins d'un millièbre de la taille de la couche, incompatibles avec un mécanisme d'interdiffusion à l'état solide, et (ii) d'analyses de sonde ioniques confirmant la nature artefactuelle de l'étalement des profils élémentaires mesurés selon cette technique, couramment invoquée pour supporter expérimentalement le concept de couches lessivées (Petit *et al.*, 1987).

D'autre part, nos résultats apportent un élément de réponse décisif concernant la question connexe de l'étape cinétiquement limitante du processus de dissolution des matériaux silicatés. Le paradigme dominant au sujet de l'influence des couches d'altération sur les cinétiques de dissolution des matériaux silicatés a changé à maintes reprises au cours de ces cinquante dernières années, sans qu'aucune solution satisfaisante ni définitive n'ait pu être apportée. En effet, tandis que les premières observations ont prédit un rôle déterminant des couches d'altération sur le processus de dissolution (Wollast, 1967), la théorie classique de la dissolution des minéraux (Aagaard et Helgeson, 1982; Helgeson *et al.*, 1984) s'est cristallisée autour de l'hypothèse d'un contrôle de la cinétique globale du processus par la cinétique de la dissolution du minéral primaire, soutenue par un nombre limité de travaux (Lagache, 1976). L'incohérence de cette théorie avec un nombre croissant de preuves expérimentales (Bourcier *et al.*, 1989; Grambow et Muller, 2000) a stimulé l'élaboration d'une théorie ajustée (Oelkers *et al.*, 1994) dont les fondements théoriques se sont avérés en partie erronés (Hellmann *et al.*, 2003). La théorie de la dissolution des matériaux silicatés se trouve depuis lors dans une impasse, divisée entre deux modèles, l'un prônant un contrôle de la cinétique par l'interface interne couche-minéral (Hellmann *et al.*, 2015), l'autre plaidant en faveur d'un contrôle par la diffusion de la couche d'altération (Gin *et al.*, 2015) (se référer à la partie 4.3. de l'introduction pour de plus amples informations). **Ces travaux de thèse démontrent la possibilité d'un changement de mécanisme contrôlant le processus de dissolution en fonction des conditions réactives pour un même matériau, conciliant les deux paradigmes.** En effet, nous avons mis en évidence dans le cas de la labradorite l'existence d'un basculement du processus limité par l'hydrolyse du minéral sain observé à $\text{pH} \leq 1,5$ vers un contrôle de la réactivité par les propriétés de diffusivité apparentes de la couche interfaciale pour des valeurs de pH plus élevées. En ce sens, le paradoxe existant entre les deux types de mécanisme devient en grande partie caduque au regard des conditions de réaction et du matériau dissout.

La compréhension de ces deux paradoxes permet de mieux appréhender l'influence des paramètres intrinsèques au minéral sur l'écart de réactivité constaté entre les surfaces minérales fraîches utilisées en laboratoire, et les surfaces passivées que l'on trouve dans le milieu naturel. La partie suivante de la thèse a été consacrée aux facteurs de la différence laboratoire-terrain d'origine extrinsèque.

1.4. L'altération des minéraux en milieu naturel peut à présent être quantifiée

Bien que l'écart laboratoire-terrain constitue un problème de longue date en sciences de la Terre (Paces, 1983; White et Brantley, 2003), ses causes sont longtemps demeurées incertaines du fait en partie de notre incapacité à mesurer de façon directe les vitesses d'altération sur le terrain, selon une méthodologie comparable à celles employées en laboratoire. **Les sondes de réactivité développées dans le cadre de cette thèse ont permis de franchir cette limite historique en proposant les premières mesures directes des flux d'altération en contexte naturel à l'échelle du minéral.** Nous avons tiré parti de cette opportunité inédite pour tenter de répondre à plusieurs questions restées en suspens jusqu'alors.

La première question concerne le rôle incertain joué par les facteurs extrinsèques, desquels la contribution du vieillissement intrinsèque des surfaces à l'écart laboratoire-terrain n'a jamais pu être déconvoluée quantitativement jusqu'alors (Nugent *et al.*, 1998; White et Brantley, 2003). Les facteurs extrinsèques jouent-ils un rôle dans l'écart laboratoire-terrain (Kampman *et al.*, 2009)? Si oui, quelle est leur ampleur (White et Brantley, 2003)? Quelles pistes suivre pour aboutir à une description fidèle des conditions réactives de terrain ? Sur la base des mesures réalisées, nous pouvons affirmer qu'**il subsiste malgré l'emploi de surfaces minérales fraîches un écart d'origine extrinsèque.** Nous avons pu démontrer que les vitesses issues d'un code de transport réactif pouvaient surestimer jusqu'à 50 fois la vitesse effective mesurée *in situ* pour la labradorite et jusqu'à plus de 250 fois dans le cas de l'olivine pour une période d'incubation aussi courte que 20 mois. Notre analyse indique que **cet écart résulte d'une description imparfaite des conditions de réaction *in situ***, en particulier en termes d'état de saturation du fluide et de temps de contact fluide-minéral, pour lesquels nous préconisons (i) un effort de caractérisation des valeurs effectives sur le terrain et (ii) une attention particulière de leur implémentation dans les codes de transport réactif.

L'analyse détaillée des figures d'altération à la surface des minéraux incubés nous a permis d'apporter des éléments de réponse à la question de l'altération biotique en milieu naturel. L'action biotique constitue en effet un facteur extrinsèque particulier puisqu'elle peut mener à un accroissement des vitesses d'altération du fait de sa capacité à échapper aux conditions physicochimiques imposées par le milieu « bulk » (Barker *et al.*, 1998; Flemming et

Wingender, 2010). Peut-on confirmer sur le terrain le rôle de « catalyseur » de l'action biotique mis en évidence en laboratoire (Bonneville *et al.*, 2009; Bonneville *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016) ? Peut-on quantifier sur le terrain la contribution relative des processus biotiques au flux d'altération global (Sverdrup *et al.*, 2002; Smits *et al.*, 2005; van Scholl *et al.*, 2008) ? Peut-on associer à ces flux des acteurs microbiens et des mécanismes d'altération identifiés (Uroz *et al.*, 2009) ? **Nos analyses ont mis en évidence pour la première fois en milieu naturel un lien direct acteur-mécanisme-flux d'altération.** Nous avons ainsi pu associer les stigmates de l'altération caractérisées en surface d'un échantillon d'olivine à l'action possible de *Verticillium leptobactrum*, qui altère la surface vraisemblablement par la production de sidérophores, selon des mécanismes précédemment mis en évidence au laboratoire (Daghino *et al.*, 2008; Daghino *et al.*, 2009). L'altération biotique contribue dans ce cas d'étude à hauteur de 14,8 % du flux d'altération total, ce qui tombe dans la gamme des estimations précédentes réalisées en laboratoire (van Scholl *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2016) ou sur le terrain (Sverdrup *et al.*, 2002; Smits *et al.*, 2005).

Enfin, cette expérience nous a permis de poser la question de l'influence réciproque des minéraux sur la structuration des communautés microbiennes au sein de la zone critique (Uroz *et al.*, 2015). Nos analyses ont révélé l'établissement systématique sur le terrain d'une **flore microbienne propre aux surfaces minérales incubées, suggérant qu'elles constituent une niche écologique à part entière, récemment reportée sous le nom de *minéralosphère*** (Uroz *et al.*, 2009; Uroz *et al.*, 2012; Uroz *et al.*, 2015). Bien que ces surfaces soient encore probablement dans une phase précoce de colonisation microbienne, nous avons démontré que cette niche écologique possédait un fort potentiel d'altération biotique. Bien que les indices de diversité n'aient que permis de suggérer l'expression de ce potentiel dans le cas des bactéries, l'analyse microscopique des surfaces nous a permis de la confirmer dans le cas des champignons. Un autre apport de ce travail consiste en la mise en avant de l'aspect contextuel de l'influence des minéraux sur les micro-organismes, qui peut être exacerbée ou minimisée par des paramètres perturbatifs tels que des intrants nutritifs et/ou biotiques dans la minéralosphère.

Bien que la représentativité de ces données puisse être encore renforcée par la mise en place d'une expérience comportant un nombre statistiquement significatif de sondes, la méthodologie développée ici ouvre la voie à une vision intégrée et quantitative des processus d'altération à l'œuvre au sein de la zone critique. Elle pourra notamment être exploitée dans le

but de définir une signature biotique caractéristique d'un contexte ou d'un régime d'altération donné (Brantley *et al.*, 2011).

1.5. Les phénomènes de passivation peuvent être contournés par l'action biotique

Les parties précédentes ont souligné l'implication des changements microstructuraux accompagnant l'altération des minéraux silicatés dans l'écart systématiquement constaté entre les vitesses de dissolution estimées sur la base des données expérimentales de laboratoire et celles mesurées sur le terrain. Les mesures de vitesses de dissolution absolues réalisées *in situ* dans le cadre de nos travaux ont par ailleurs confirmé la persistance de cet écart en dépit d'un contrôle de l'état de surface des minéraux impliqués et de l'absence avérée d'un effet significatif induit par certains paramètres extrinsèques classiquement incriminés, tels que l'état de saturation des fluides réactifs ou l'action biotique.

Toutes ces observations pointent en direction d'une perte inexorable de la réactivité minérale à long terme en milieu naturel, qui laisse apparaître en filigrane une **contradiction forte entre la réduction des apports en éléments nutritifs dérivés de l'altération des minéraux primaires et le maintien d'écosystèmes stables au sein de la zone critique**. Ce paradoxe est entretenu à travers la littérature par la dichotomie existant entre les méthodes de laboratoire classiquement employées dans l'étude des interactions minéral-micro-organismes, qui peinent à reproduire des mécanismes d'altération représentatifs de conditions de terrain, et les approches plus naturalistes, qui se heurtent à la complexité des processus à l'œuvre dans l'environnement naturel. Ce paradoxe est par ailleurs soutenu par une vision du cycle élémentaire des nutriments inorganiques au sein de la zone critique très centrée autour des questions d'altération des minéraux primaires, tandis que les apports élémentaires peuvent dans certains cas en constituer la source prédominante (Okin *et al.*, 2004; Baars *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2015).

Dans la dernière partie de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à décrypter les relations existant entre l'altération, la diversité bactérienne et la passivation de la réactivité minérale. Pour cela, nous avons mis au point une expérience s'inscrivant à mi-chemin entre le terrain et le laboratoire, à l'instar de quelques études pionnières (Calvaruso *et al.*, 2006; Balogh-Brunstad *et al.*, 2008). Cette expérience a été conçue de façon à pouvoir explorer

l'interaction de communautés microbiennes complexes avec des minéraux silicatés présentant des états de surface contrôlés. L'effet réciproque des minéraux et de leur réactivité sur l'évolution et la structure des communautés microbiennes a également été évalué.

Pour la première fois, cette expérience a permis de confirmer **l'effet inhibiteur des couches de passivation sur les cinétiques de dissolution en conditions représentatives du milieu naturel** ($\text{pH} \geq 4$, fluide complexe, $T = 12 \text{ }^\circ\text{C}$).

Elle a également permis d'observer, à partir d'une solution de sol issue de l'horizon A d'une parcelle de hêtraie du bassin versant du Strengbach, l'émergence de communautés microbiennes spécifiques à la nature cristallogénique des surfaces minérales, la *minéralosphère*. Ces résultats, en complément de références récentes (Uroz *et al.*, 2012; Uroz *et al.*, 2015), ont permis de conforter nos observations de terrain.

De plus, **un accroissement d'origine biotique de la vitesse de dissolution** a pu être mis en évidence dans les modalités réalisées impliquant l'olivine ($(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$). Le couplage inédit de méthodes de pointe de biologie moléculaire et d'analyse du solide ont par ailleurs permis de démontrer **l'exploitation par les micro-organismes de brèches existant dans la couche de passivation du minéral plutôt que l'emploi d'une stratégie potentiellement coûteuse en énergie visant à métaboliser la silice** (Rogers et Bennett, 2004).

En conséquence, la bioaltération des minéraux apparaît donc comme tributaire de processus tiers, tels que l'altération physique générée par des hyphes (Bonneville *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2016) ou des cycles thermo-hydriques naturels. En ce sens, l'altération microbienne se replace dans la perspective d'une **synergie entre une multitude d'acteurs au sein d'un consortium complexe**. Ces mécanismes évolutifs propres au vivant sont en **rupture avec l'approche classique « abiotique » de l'altération minérale** et nous incitent à replacer les processus biotiques au centre des phénomènes d'altération de la zone critique. Au-delà d'une simple révision des schémas classiques de la modélisation des processus d'altération, ces travaux, adossés à un contexte bibliographique récent très riche en la matière, **ouvrent de nouvelles pistes d'étude, notamment sur l'appréhension des minéraux comme un support nécessaire au maintien et au développement des structures biologiques qui charpentent la zone critique**.

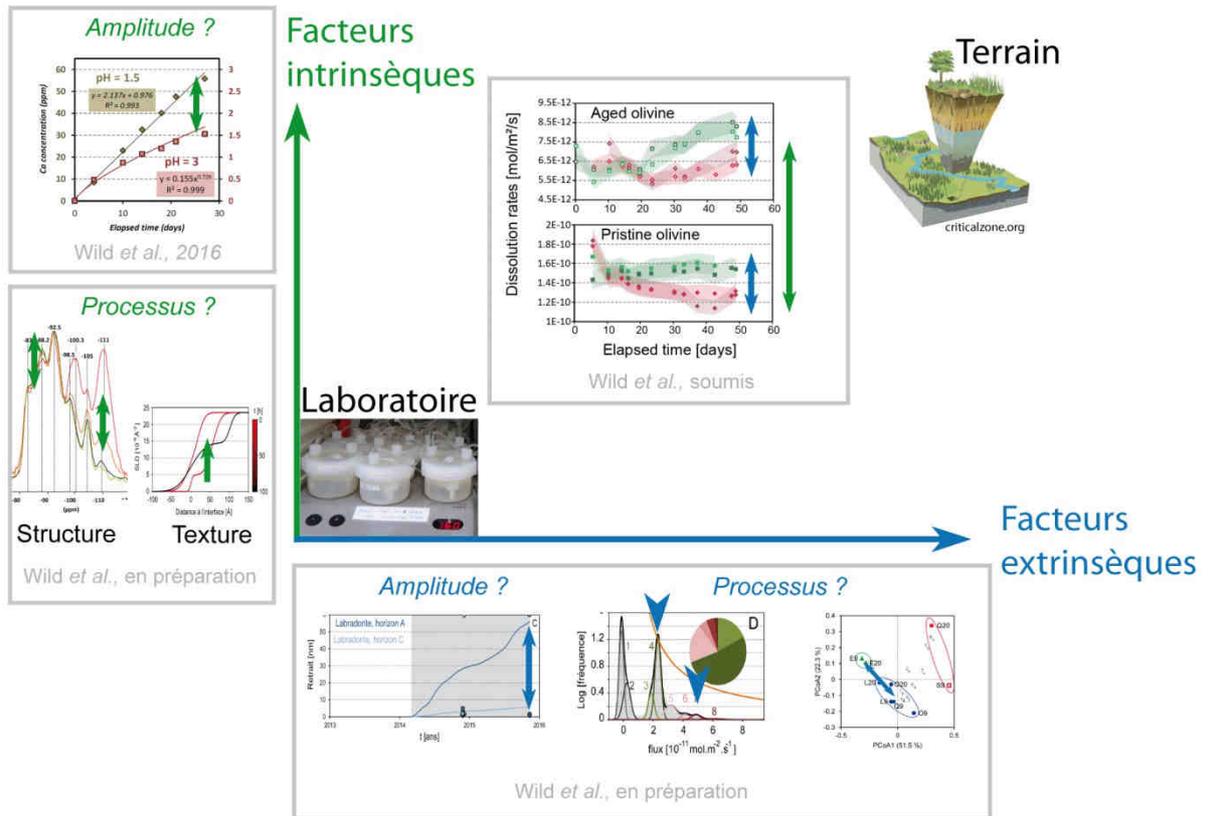


Figure C.1: Bilan et implications de l'étude

2. La dissolution des minéraux silicatés du laboratoire au terrain : Questionnement transversal

2.1. Les limites de l'approche : entre quantitatif et représentatif

Nous l'avons vu, la zone critique constitue un objet d'étude particulièrement complexe de par l'imbrication et la diversité des processus qui œuvrent en son sein. La problématique de l'altération biogéochimique des minéraux au cœur de la zone critique ne peut donc être approchée de façon simple, selon un protocole universel. Une multitude de stratégies ont été employées jusqu'à présent, chacune avec son lot de possibilités et de limites intrinsèques auxquels les travaux conduits au cours de cette thèse n'ont pas fait exception. Au-delà de l'aspect méthodologique que nous allons commencer par traiter ci-dessous, nous allons voir que certaines des techniques analytiques employées présentent des limites avec lesquelles il a fallu composer.

Nos travaux ont mis en évidence la frontière méthodologique séparant le laboratoire et le terrain, qui va de pair avec les différences de vitesses mesurées selon les deux approches. En effet, est-il vraiment surprenant d'obtenir des résultats contrastés à partir de méthodes qui le sont également, ou en se basant sur des observables non-directement comparables ? Les études de terrain, bien que conduisant à une évaluation directe de l'altération *in situ* ne permettent que d'aboutir à un flux d'altération intégré et non-quantitatif, du fait (1) des incertitudes sur la lithologie ou les surfaces spécifiques drainées dans le cas des bilans élémentaires à l'échelle du bassin versant, (2) des incertitudes quant à l'aspect réellement conservatifs des éléments dits « immobiles » ou à la validité de l'hypothèse de l'état stationnaire dans le cas des méthodes de datation, ou encore (3) du fait de l'impossibilité de quantifier la part du flux d'altération total pouvant être imputé à l'activité biotique. Les études de laboratoire, bien que quantitatives, sont quant à elles généralement indissociables de la question de la représentativité du processus particulier observé par rapport au schéma global complexe et hétérogène (représentativité de la souche isolée par rapport aux communautés microbiennes de terrain, représentativité de l'état de surface du minéral et de son évolution ou des conditions réactionnelles sélectionnées par rapport à celles à l'œuvre sur le terrain).

Conscients de ces limites, nous avons tout de même opté pour une étude de laboratoire des facteurs intrinsèques au minéral dans le but de les isoler de l'influence des paramètres extrinsèques. En conséquence, bien que nous ayons tenté dans la mesure du possible de nous

approcher de conditions de terrain par l'établissement d'une tendance en fonction des conditions du pH, la représentativité des résultats, notamment en termes d'extrapolation du mécanisme de passivation à des températures plus représentatives du milieu naturel n'a pas pu être vérifié de façon directe. Néanmoins, (i) l'observation par des études antérieures de couches semblables à celles attendues sur la base de nos résultats (Nugent *et al.*, 1998) et (ii) la vérification de l'effet des couches de passivation à basse température dans des fluides complexes représentatifs de contextes d'altération de surface (cf. Chapitre VI) laissent de bonnes raisons de penser que les mécanismes de passivation par les couche d'altération établis dans le cadre de cette thèse puissent être extrapolés au terrain. Nous avons par ailleurs tenté une approche de terrain de l'étude des facteurs intrinsèques par l'emploi de matériaux archéologiques (cf. paragraphe 3.1 de cette section et Annexe 6), qui, bien qu'elle n'ait pas abouti dans le cadre de cette thèse, reste toujours à l'étude.

Nous avons cherché à pallier au problème de l'aspect faiblement quantitatif inhérent aux mesures de terrain par l'emploi de méthodes d'estimation de vitesses de laboratoire (Chapitre V). Malgré le succès de l'approche, nous nous sommes heurté au problème de la représentativité de ces mesures très ponctuelles du comportement moyen de l'ensemble du profil de sol, tant pour les sondes de réactivité que pour les sondes environnementales. Nous nous sommes de ce fait confrontés au problème connexe de la significativité statistique de nos résultats, qui pourra toutefois être surmonté aisément dans des expériences postérieures par l'emploi simultané d'un plus grand nombre de sondes et une prise en compte partielle de l'hétérogénéité des compartiments réactifs sur le terrain.

Nous avons également cherché à croiser les approches afin de pouvoir quantifier l'activité bioaltérante des bactéries dans le cadre de communautés microbiennes complexes, quantification qui n'a pas pu être menée de façon concluante sur le terrain. Nous avons pour ce faire importé au laboratoire des fluides réactifs complexes d'origine naturelle. Dans ce sens également, bien que cette stratégie nous ait permis de nous affranchir du biais lié à la non-représentativité de la culture de souche bactérienne en laboratoire et de quantifier le flux d'altération biotique, la complexité du fluide et la diversité potentielle des acteurs ne nous a pas permis d'aboutir à un scénario d'activité bioaltérante univoque. En ce sens, la quantification de gènes fonctionnels dans des souches issues de consortia environnementaux ou l'identification d'un potentiel fonctionnel vis-à-vis de la mobilisation du fer (Kelly *et al.*, 2016) constituerait une piste d'amélioration directe.

Parmi les limitations inhérentes aux techniques analytiques employées, nous mentionnerons la profondeur de notre séquençage de l'ADNr 16S et 18S qui ne nous a pas permis d'épuiser toute la diversité microbienne. Il conviendra également de garder à l'esprit que les méthodes de séquençage à haut-débit sont par ailleurs entachées de biais intrinsèques (Kennedy *et al.*, 2014; Schirmer *et al.*, 2015). Nous avons également été confrontés au problème de la représentativité des observations locales, inhérentes aux techniques de microscopie électronique. Nous retiendrons notamment la limite statistique de l'approche FIB/TEM, qui ne nous a pas permis d'échantillonner de façon statistique les épaisseurs de couches des échantillons analysés au chapitre IV, ni de sonder de façon statistique l'interface minéral/bactérie au chapitre VI.

2.2. Un mécanisme ou des mécanismes de dissolution ?

Au-delà de la quantification du flux d'altération, la question de la définition même du mécanisme de contrôle de la cinétique de dissolution minérale nous aura accompagnés en filigrane tout au long de cette étude. Nous avons en effet eu l'occasion à plusieurs reprises dans cette thèse de montrer la difficulté de définir la nature exacte du processus observé. S'agit-il d'un processus élémentaire ou intégré (chapitre III) ? S'agit-il d'un processus contrôlé par l'interface réactive ou au contraire gouverné par la diffusion (chapitre IV) ? Est-il généralisable (chapitre V) ? La détermination de la cinétique de dissolution du matériau silicaté et de la loi phénoménologique associée nécessite une détermination préalable de la nature du **processus physique contrôlant de la cinétique globale** qui, comme nous l'avons montré, **dépend des échelles de temps et d'espace considérées, des conditions de réaction telles que le pH ou de la nature du matériau.**

2.2.1 *Le problème du saut d'échelles*

La zone critique constitue un objet d'étude particulièrement complexe de par la vaste gamme d'échelles de temps et d'espace caractéristiques des processus qu'elle englobe, s'étendant de quelques secondes à plusieurs millions d'années et de l'échelle atomique à l'échelle globale (Brantley *et al.*, 2007; Banwart, 2013). Cette diversité est à l'origine de nombreuses confusions au niveau de la définition des observables et des processus étudiés. Concernant les échelles spatiales, cette assertion a été illustrée dans ces travaux de thèse par l'étude des phénomènes de diffusion. En effet, bien que le processus de transport des espèces réactives à l'échelle du pore d'une couche d'altération saturée soit contrôlé par la diffusion dans le fluide pour des pores d'une taille pouvant aller jusqu'au nanomètre (Kerisit et Liu, 2009; Bonfils *et al.*, 2012), le coefficient de diffusion apparent à l'échelle de la couche de l'ordre de la centaine de nanomètres, tel que ceux mesurés au chapitre IV, dépend de l'architecture mesoscopique du réseau poreux (tortuosité, connectivité des pores). Si l'on extrapole à l'échelle du terrain, il est possible que la réactivité soit dominée par la diffusivité du fluide dans les couches de phases secondaires formées en périphéries des minéraux primaires (10^{-1} m), possédant leurs propres propriétés texturales et donc de transport (Navarre-Sitchler *et al.*, 2011), bien que cette théorie ait été remise en cause (Petrović, 1976; Zhu *et al.*, 2006). Ces trois phénomènes, rassemblés sous le terme de « diffusion », sont caractérisés par des paramètres apparents décrivant des phénomènes physiques distincts, bien que corrélés. Il en va de même pour une multitude d'autres paramètres, tels que les surfaces réactives, pouvant être décrites de l'échelle moléculaire (cf. méthode BET, (Brunauer *et al.*, 1938)) à l'échelle du bassin versant (Navarre-Sitchler et Brantley, 2007), ou encore les énergie d'activation, décrivant la dépendance à la température de la réaction de dissolution des roches de l'échelle du processus chimique élémentaire (Arrhenius et Physics, 1889), du minéral (Aagaard et Helgeson, 1982) ou à l'échelle globale (White et Blum, 1995), tous ces paramètres ayant un sens physique propre.

Le saut d'échelle ne peut donc être envisagé comme une simple extrapolation mais doit intégrer de nouveaux phénomènes émergeant à l'échelle supérieure, comme nous venons de le voir, ou aux l'échelle inférieure, comme illustré dans une autre partie de ce travail de thèse qui s'est attaché à la comparaison des cinétiques de dissolution intégrées obtenues à l'échelle du profil de sol (10^0 m) par le code de transport réactif WITCH et celles mesurées au moyen des sondes de réactivité locales (10^{-3} m, cf. chapitre V). Ces dernières ont en effet mis

en évidence une série de sources d'hétérogénéités intégrées par le modèle numérique qui se manifestent en termes de variations majeures du flux d'altération (jusqu'à 2 ordres de grandeur) à l'échelle locale du minéral.

Parmi ces sources d'hétérogénéité, certaines peuvent être prises en compte *a priori* par le modèle, mais souffrir d'un problème de définition lié au saut d'échelle. C'est le cas notamment du temps de contact fluide-minéral, intégré *a priori* par l'implémentation en entrée du modèle des données climatiques recueillies à l'échelle de la parcelle (10^1 m), mais qui néglige le détail local des écoulements tels que l'occurrence de chemins de circulation préférentiels à l'échelle des horizons de sol (10^{-1} m). C'est également le cas de l'écart à l'équilibre thermodynamique pour la modalité à l'exutoire, qui a été défini à premier ordre sur la base du fluide « bulk » (10^0 m) sans tenir compte des détails de la dynamique sédimentaire (10^{-1} m) induisant des états de saturation locaux distincts de ceux estimés pour le « bulk ». D'autres phénomènes émergeant mis en évidence à l'échelle de la surface minérale, telles que l'action locale des micro-organismes (10^{-4} - 10^{-6} m) mise en évidence au chapitre V, ne sont par ailleurs pas pris en compte dans les modèles numériques actuels.

Ces travaux de thèse ont également mis en relief l'importance de l'échelle de temps caractéristique considérée lorsque l'on appréhende la question de la réactivité minérale. En effet, au vu de la décroissance intrinsèque et spontanée des cinétiques de dissolution mise en évidence expérimentalement aux chapitres III et IV de cette étude et suggérée par des travaux de compilation de mesures de terrain (White et Brantley, 2003; Maher *et al.*, 2004; Fantle et DePaolo, 2006), il paraît évident de trouver des vitesses de dissolution inférieures par le biais d'estimateurs indirects intégrant la réactivité d'un substrat sur des échelles de 10^3 (e.g. Taylor *et al.*, 1995) à 10^8 ans {e.g. Richter *et al.*, 1993 ou Fantle *et al.*, 2006) par rapport à celles mesurées en laboratoire sur des poudres fraîches sur des échelles de temps s'étendant au plus de 10^{-3} {Xu, 2012} à 10^0 ans (White et Brantley, 2003).

Cette analyse démontre donc l'importance de l'échelle d'observation considérée lors de la définition du phénomène étudié. **De façon générale, plus on s'éloigne des échelles de temps et espace caractéristiques du processus physique élémentaire plus on tend vers une observable intégrée décrivant un processus apparent.** En ce qui concerne la réactivité minérale, bien que cette assertion paraisse évidente si l'on considère les mesures intégrées à l'échelle régionale ou globale (Gaillardet *et al.*, 1995; Gaillardet *et al.*, 1999) sur des échelles

de temps géologiques (Dessert *et al.*, 2003), elle n'en demeure pas moins vraie pour les cinétiques de laboratoire, qui s'intéressent à la résultante « macroscopique » de processus élémentaires de dissolution pouvant aller à des échelles caractéristiques de l'ordre de 10^{-10} m et 10^{-13} s (Amir *et al.*, 2007). En ce sens, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse soulignent la nature profondément intégrée des réactions hétérogènes telles que les réactions de dissolution, dont la cinétique observée à l'échelle macroscopique résulte d'un couplage entre des processus physiques distincts tels que les phénomènes de transport ou les réactions d'hydrolyse, possédant des énergies d'activation très différentes.

2.2.2 *Quel mécanisme pertinent et sous quelles conditions ?*

Au-delà des changements d'échelle, ces travaux de thèse ont mis en évidence l'importance des conditions réactives au vu des propriétés du matériau dissout dans la détermination du phénomène contrôlant la cinétique de la réaction et de l'étape cinétiquement limitante d'un processus réactionnel (cf. paragraphe 1.3).

La question de la définition du mécanisme pertinent à considérer semble donc complexe de par la multiplicité des facteurs dont elle dépend et le nombre de cas de figure à considérer. **Une description pertinente et universelle de la réactivité minérale est-elle pour autant illusoire ?**

Oui si l'on s'en tient à une description simplifiée ou simpliste du processus global (cf. 1.2). Si l'on embrasse la nature intégrée du processus, en revanche, il semble possible de se ramener à des comportements de premier ordre. Prenons l'exemple des feldspaths, représentatifs de la croûte continentale : on remarque à premier ordre qu'ils produisent à pH acide des couches d'altération amorphes en surface des minéraux (Wollast, 1967; Casey *et al.*, 1989), alors que leur réactivité se caractérise à pH basique par l'absence de couches et l'occurrence de puits de corrosion (Burch *et al.*, 1993). En ce sens, les conditions de pH indiquent à premier ordre la stratégie globale à adopter. Tandis que les contextes d'altération en milieu basique tels que certains milieux hydrothermaux (Pollet-Villard *et al.*, 2016a) impliquent un traitement de la cinétique de dissolution selon les schéma classique de contrôle à l'interface réactive, au regard toutefois de son évolution morphologique liée aux questions d'anisotropie de dissolution (Daval *et al.*, 2013) ou à la formation de puits de corrosion (Pollet-Villard *et al.*, 2016b), la cinétique en contexte acide à neutre, incluant la plupart des contextes pédologiques

ou hydrothermaux de surface, pose en premier lieu la question de la nature des couches formées en surface.

Nous avons montré que tandis que des couches diffusives (ou endommagées) impliquent un contrôle de la réactivité par l'interface interne couche-minéral, la réactivité des minéraux recouverts de couches passivantes est contrôlée par les propriétés de transport de cette dernière. Bien que les facteurs contrôlant les propriétés de transport des couches n'aient pas pu être explorés de façon exhaustive au cours de ce travail, nos résultats suggèrent l'occurrence de couches diffusives pour des pH acides et des vitesses de dissolution rapides (temps de rééquilibration textural courts) et un caractère passivant d'autant plus prononcé que le pH tend vers la neutralité, pour des couches plus alumineuses, des vitesses de dissolution lentes et des temps de « maturation » lents. On voit que sous ces conditions, une grande partie de la question de la réactivité des feldspaths de rapporte à l'étude des propriétés texturales et structurales la série des phases amorphes alumino-siliceuses.

La description faite ci-dessus éclipse un élément central de la réactivité minérale en contexte naturel : les facteurs d'origine biotiques. Nos expériences ont en effet mis en évidence l'impact de premier ordre du vivant sur les cinétiques de dissolution des minéraux, et en particulier celui des micro-organismes. Bien que notre étude, en complément de la littérature (Calvaruso *et al.*, 2006; Lapanje *et al.*, 2012), mette en avant l'aspect plutôt catalytique des micro-organismes sur le processus de dissolution, comme montré par l'exemple de *Verticillium leptobactrum*, responsable d'une augmentation de près de 15.2 % du flux d'altération de l'olivine en contexte pédologique (cf. chapitre V), nous n'écartons pas l'hypothèse d'un effet inhibiteur, notamment par le contrôle du contact fluide-minéral (Flemming et Wingender, 2010). Tout comme pour les flux d'altération « abiotiques », une forte variabilité des flux d'altération biotique est attendue au sein de la zone critique. Ces flux semblent en effet résulter d'un couplage complexe des spécificités physicochimiques du compartiment observé avec sa fonction au niveau de l'écosystème. La résultante de ce couplage demeure à l'heure actuelle difficilement prévisible. Malgré l'état encore relativement modeste des connaissances actuelles sur les phénomènes de bioaltération, le rôle du vivant sur les flux d'altération des roches en contexte de surface est pressenti comme capital de par (i) sa capacité à imposer des conditions thermodynamiques locales découplées du milieu ambiant « bulk » et (ii) l'étendue de la biosphère, qui peut potentiellement recouvrir

la quasi-totalité des contextes de surface entre 0°C à 113°C selon les connaissances actuelles (Blöchl *et al.*, 1997).

Une description pertinente de la réactivité minérale semble donc accessible moyennant une description préalable des processus de dissolution à l'œuvre, et de leur zone de prévalence (Wardle *et al.*, 2004). La poursuite d'un travail d'observation fin à l'échelle du terrain semble désormais incontournable pour pouvoir accroître notre pouvoir prédictif par rapport aux lois empiriques ou semi-empiriques actuelles.

2.3. Approche combinée minéralogie-microbiologie pour aborder la minéralosphère

La minéralosphère constitue l'interface entre la biosphère et la lithosphère. Bien que les communautés microbiennes de la minéralosphère jouent un rôle fondamental dans le cycle des nutriments inorganiques de par leur position stratégique à l'une des extrémités du réseau trophique qui charpente la zone critique, nous avons pu constater tout au long de cette thèse que les interactions mutuelles entre le vivant et le minéral demeurent largement méconnues (cf. Uroz *et al.*, 2009 et Uroz, 2015 et al.). L'étude de ces interactions, à l'interface entre les compartiments biosphérique et lithosphérique de la zone critique, où « le minéral rencontre la vivant » (Brantley, 2010), ne peut se concevoir sans un dialogue entre des disciplines d'horizons divers, en particulier la minéralogie et la microbiologie (Brantley *et al.*, 2007).

Une des originalités de ce travail de thèse réside dans l'emploi d'une approche combinée minéralogie-écologie microbienne encore peu répandue en sciences de la Terre (Druschel et Kappler, 2015; Saghāi *et al.*, 2015; Templeton et Benzerara, 2015).

Parmi les apports de de la microbiologie à l'étude de l'altération des roches dans la zone critique, on retiendra de ces travaux de thèse que les phénomènes d'altération biotique pouvaient constituer une part significative du flux d'altération global (cf. chapitre V) et ce quasi-indépendamment des conditions thermodynamiques ambiantes. L'étude microbiologique systématique des différents compartiments du régolithe semble donc essentielle à une meilleure connaissance des différents acteurs de l'altération au sein de la

zone critique et à terme, une meilleure contrainte des flux globaux d'altération.

Nous avons vu que la minéralogie pouvait quant à elle apporter des contraintes sur l'action directe des micro-organismes par une analyse fine des interfaces microbe minéral (cf. Chapitre VI), et permettre de mieux comprendre l'architecture des communautés de la minéralosphère en fonction de la diversité minérale qui, comme vu au chapitre V, constitue l'un des éléments structurant clés de certaines communautés microbiennes au sein de la zone critique. Nous avons en effet mis en évidence le rôle capital que constituent les minéraux primaires comme support de certaines communautés (e.g. le quartz, chapitre V), comme source d'éléments nutritifs tels que le magnésium (chapitre V) ou le fer (Chapitre VI) ou d'éléments toxiques tels que l'aluminium (Chapitre VI).

Les travaux présentés tout au long de cette thèse ont en outre démontré la nécessité d'une approche combinée minéralogie-microbiologie pour parvenir à une représentation fidèle et pertinente des acteurs (identifiés et quantifiés la microbiologie) et des mécanismes (identifiés et quantifiés par la minéralogie) de l'altération à l'œuvre au sein de la minéralosphère en tant qu'entité essentielle de la zone critique. Cette approche permet également d'appréhender l'impact en retour de la nature cristallographique des substrats minéraux sur la structuration de la microbiologie de la zone critique.

Cette synergie semble d'autant plus marquée par l'émergence de nouvelles techniques dans chacune de ces disciplines, ouvrant la voie à une analyse quantitative et *in situ* des flux d'altération (cf. analyse par interférométrie des sondes d'altération au chapitre V et FIB/TEM – ICP-AES chapitre VI) et des communautés microbiennes (cf. analyses métagénomiques, chapitres V et VI)

3. Perspectives

Les résultats issus de ces travaux ouvrent la voie à une multitude de pistes de recherche à plus ou moins long terme, que nous avons classés selon trois axes principaux. Le premier axe regroupe une série d'expériences visant à vérifier l'extrapolation des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse à des échelles de temps supérieures (classées par ordre croissant), tant au niveau de la réactivité minérale que de la structuration des communautés microbiennes. L'extrapolation des résultats aux temps longs revêt en effet une importance capitale si l'on veut prétendre apporter une réponse pertinente aux questions de gestion des sols ou du cycle du carbone à long termes ainsi que concernant la durabilité des matrices silicatées prévues pour le conditionnement des déchets nucléaires. Le second axe s'attache quant à lui à vérifier la généralisation de l'absence de dépassivation des minéraux par les micro-organismes mis en évidence au chapitre VI. Cet axe propose pour cela un schéma expérimental dédié à tester la possibilité d'une dépassivation biotique de l'olivine en conditions anoxiques. Comme nous l'avons vu, le mécanisme selon lequel progresse la dissolution est déterminant dans la définition de sa cinétique. Nous proposons donc dans un troisième temps deux expériences visant à affiner les données mécanistiques acquises sur la structure et la texture des couches d'altération acquis au cours de ces travaux de thèse par l'emploi d'outils isotopiques.

3.1. Vérification de l'extrapolation sur les temps longs

Si ce travail a permis de mettre en évidence la pertinence des phénomènes de passivation en laboratoire sur des temps courts, l'extrapolation de ces mécanismes aux échelles de temps géologiques reste à ce stade hypothétique. Le problème du temps en sciences de la terre est récurrent et constitue bien souvent même la raison d'être de cette discipline. En ce qui concerne la problématique du cycle du carbone, le faible flux ($0,14 \text{ Pg.an}^{-1}$) représenté par des phénomènes de basse fréquence tels que la dissolution des roches silicatées devient pertinent par rapport aux flux importants (60 Pg.an^{-1}) mais de haute fréquence tels que ceux impliqués par la biomasse (photosynthèse + respiration) dans la perspective de temps géologiques (Gaillardet et Galy, 2008).

C'est ce temps, auquel nous n'avons pas accès expérimentalement, qui nous pousse d'une part à descendre dans les échelles d'espace avec des instruments tels que le VSI pour pouvoir quantifier de façon directe les flux mis en jeu dans des processus aussi lents que l'altération des minéraux silicatés et d'autre part à accélérer la vitesse de mise en place des couches de passivation par montée en température des systèmes de laboratoire (cf. passivation de la labradorite obtenue à 80°C, chapitres III, IV et VI et de l'olivine au chapitres VI). On peut cependant se demander si l'augmentation de la température ne fait qu'augmenter la cinétique à processus équivalent.

Pour obtenir des états de surfaces passivés représentatifs du terrain, l'expérience idéale consisterait à déterminer une perte de vitesse sur la base d'échantillons altérés *in situ*. Cependant, au vu de la lenteur de ces processus mise en évidence sur le terrain au chapitre V, une durée minimale de 5 à 10 ans semble nécessaire pour l'obtention d'un état d'avancement de la réaction de dissolution permettant d'espérer une quelconque passivation de la surface. Une telle expérience a été lancée dans le cadre de cette thèse par la mise en place de sondes environnementales et de sondes de réactivité prévues pour des collectes après 5 ans et 10 ans d'incubation.

Pour réduire ce temps d'incubation, l'approche mise en place dans ce travail pourrait être étendue à des minéraux plus réactifs, c'est-à-dire possédant des constantes cinétiques plus élevées ($\log(k)$ plus faiblement négatives). Dans ce paragraphe, les constantes $\log(k)$ sont calculées pour des valeurs typiques de l'horizon A du profil de sol HP3 du site de la hêtraie sur le bassin versant du Strengbach ($T=6,3^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,4$). Elles sont exprimées en $\log(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$. Pour la question du cycle du carbone, nous pouvons envisager parmi les silicates d'incuber des échantillons de bytownite ($\text{An}_{70}\text{-An}_{90}$, vitesse : $\log(k) = -10,68$), d'anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, vitesse : $\log(k) = -9,90$) ou de wollastonite (CaSiO_3 , vitesse : $\log(k) = -6,02$) tous plus réactifs que la labradorite ($\text{Ab}_{46}\text{An}_{52}\text{Or}_2$, vitesse : $\log(k) = -11,12$) bien que moins représentatifs du contexte. Pour les questions du cycle des nutriments inorganiques, un minéral endogène tels que l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, vitesse : $\log(k) = -8,00$) porteur de phosphore et calcium pourrait être utilisé. Aucune phase porteuse de fer et de magnésium qui soit à la fois plus représentative du contexte d'altération et plus favorable à la dissolution que l'olivine ($\text{SiMg}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$, vitesse : $\log(k) = -9,71$) utilisée au cours de cette thèse n'a cependant pu être trouvée (e.g. biotite, $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$, vitesse : $\log(k) = -12,41$).

Pour sonder des échelles de temps plus longues, une autre démarche envisageable consisterait à utiliser des objets ayant séjourné dans un contexte d'altération pendant une durée connue. A ce titre, le mobilier archéologique constitue un corpus d'étude privilégié. En effet, tandis que la date de fabrication de l'objet peut être, dans les cas favorables, datée avec précision sur des bases typologiques, sa date de mise en place dans un contexte d'altération donné peut être déterminé par des repères chronologiques historiques, tels qu'un naufrage, un incendie, une construction ou une démolition, ou un abandon d'un site d'occupation (cf. Neff *et al.*, 2005; Dillmann *et al.*, 2004 et Saheb *et al.*, 2008 par exemple). Des analogues archéologiques ont été employés dans le cadre d'études pionnières sur l'altération à long terme de verres (Verney-Carron *et al.*, 2008; Verney-Carron *et al.*, 2010), de la corrosion des métaux (Dillmann *et al.*, 2004; Neff *et al.*, 2005) ou de matériaux mixtes (Dillmann *et al.*, 2016). Dans ce travail de thèse, nous nous sommes inspirés de cette approche pour tenter d'évaluer la mise en place dans le milieu naturel de processus de passivation.

Nous avons pu obtenir à ce titre une série d'objets archéologiques dans le cadre d'une collaboration avec le centre de recherche de l'institut national de recherches archéologiques préventives (INRAP) de Strasbourg. Cette série d'objets, essentiellement des fragments de meules granitiques, présentent des surfaces lithiques taillés ou polies à une date connue. Une analyse préliminaire de ce corpus nous a permis d'identifier un certain nombre d'objets favorables à notre thématique de recherche (comportant notamment des feldspaths en proportion importante). Nous nous sommes particulièrement intéressés au cas d'une meule de granite, dont l'analyse préliminaire est présentée en Annexe 6. Sa réaltération n'a cependant pas abouti du fait d'une réactivité trop faible.

Dans l'optique de sonder des échelles de temps encore plus longues, commensurables avec celles sondées par la plupart des méthodes indirectes ($> 10^3$ ans), une autre piste envisagée consiste à comparer la réactivité actuelle instantanée de minéraux prélevés sur un profil de sol daté avec des mesures de vitesses intégrées selon des méthodes indirectes sur ce même profil. Un tel profil existe sur le bassin versant du Strengbach (Ackerer *et al.*, 2016). Il suffirait donc de séparer les minéraux primaires résiduels de chaque horizon de sol (Correns et von Engelhardt, 1938), de les trier (McClenaghan, 2011) et de comparer leur réactivité en conditions non-agressives représentatives du terrain (afin de ne pas endommager l'état de surface) avec celle de minéraux frais, extraits de la roche-mère.

Au-delà des questions de réactivité au sens stricte, la question de l'extrapolation de nos résultats à des temps plus longs a également été soulevée dans le cadre de notre étude de la minéralosphère. Nous avons en effet mentionné à plusieurs reprises au cours de cette thèse la possibilité que les communautés microbiennes observées en surface des minéraux après 9 et 20 mois d'incubation en contexte naturel (chapitre V) ou après sept semaines d'incubation en laboratoire (chapitre VI) correspondent à des stades encore précoces de la colonisation microbienne des surfaces minérales. Tandis que l'incubation de sondes à plus long terme (5 ans et 10 ans) telles que mentionnées ci-dessus devrait nous renseigner sur l'évolution temporelle du degré de maturation des communautés microbiennes, leur comparaison avec l'analyse taxonomique de communautés issues de différentes fractions de sol comprenant une proportion plus ou moins élevée de minéraux primaires (cf. Certini *et al.*, 2004) devraient nous permettre de déterminer si les communautés retrouvées dans les sondes environnementales tendent vers un état de maturation stable ou sont toujours en cours de développement. Concrètement, le but serait de vérifier la stabilité temporelle des analyses métagénomiques pour démontrer que ces observations résultent bien d'interaction minéral-micro-organismes stables, et non de paramètres contextuels.

Cette stratégie devrait également nous permettre discuter l'hypothèse d'une dépassivation biotique des surfaces sur les temps plus longs à l'expérience présentée au chapitre VI.

3.2. Mécanisme de dépassivation biotique

Nous avons montré au chapitre VI une incapacité des micro-organismes à surmonter la barrière de passivation des surfaces de labradorite et d'olivine; il est cependant important de souligner l'aspect très contextuel de cette affirmation. En effet, nos observations n'excluent pas la possibilité d'une dépassivation des surfaces dans le cas d'un inoculum de départ différent, sous d'autres conditions de réaction ou sur des temps d'incubation plus longs (cf. paragraphe 3.1). Dans le cas de l'olivine, notamment, il a été démontré que la nature passivante de la couche d'altération dépendait grandement des conditions d'oxydo-réduction sous lesquelles elle avait été formée (Saldi *et al.*, 2013; Sissmann *et al.*, 2013). Ainsi, tandis que des conditions de réaction oxydantes favorisent l'émergence de couches de silice amorphes enrichies de nodules d'oxydes de Fe (III) (hématite) présentant des propriétés passivantes

exacerbées, la dissolution de l'olivine en conditions micro-oxiques à anoxiques mène à la formation d'îlots d'oxydes de fer (III) (assemblages goethite/lepidocrocite) et de magnétite non-passivants (Saldi *et al.*, 2015).

Ces résultats suggèrent donc un potentiel de dépassivation des surfaces d'olivine « vieilles » par réduction partielle ou totale du Fe (III) constitutif des couches qui laisse entrevoir la possibilité d'un mécanisme de biodépassivation du minéral. De nombreux micro-organismes sont en effets connus pour leur faculté à réduire le Fe (III) par couplage à l'oxydation de la matière organique ou du dihydrogène en milieu anaérobie (Liu *et al.*, 2002). On compte parmi les plus connus *Shewanella alga* (souche BrY), *Shewanella putrefaciens* (souche CN32) (Fredrickson *et al.*, 1998; Newman et Kolter, 2000; Liu *et al.*, 2002), *Shewanella putrefaciens* (souche CIP 80.40) (Ona-Nguema *et al.*, 2002), *Deinococcus radiodurans* (souche R1) (Fredrickson *et al.*, 2000), *Cellulomonas* sp. (souches WS01, WS18, et ES5) et *Cellulomonas flavigena* (souche ATCC 482) en conditions anaerobes (Sani *et al.*, 2002), *Shewanella oneidensis* (souche MR-1) et *Geobacter metallireducens* (souche GS-15) (Liu *et al.*, 2002).

Une première étape de passivation de l'olivine à 90°C et pH = 4, pourra être réalisée, suivie d'une étape de bioaltération en milieu réducteur (N₂/H₂) en présence de l'un de ces micro-organismes, d'acides organiques (e.g. lactate pouvant être oxydé en CO₂), et/ou de quinones solubles pouvant favoriser le transport d'électrons de la surface de la cellule jusqu'à l'oxyde de fer (III) (« electron-shuttling », Newmann *et al.*, 2000). Ce protocole devrait permettre de vérifier ou non l'absence d'une « réactivation » biotique de l'altération minérale dans le cas de l'olivine. Le suivi de gènes fonctionnels associés à l'oxydation du fer par PCR quantitative devrait par ailleurs permettre d'établir un lien entre l'expression de ces gènes et l'état de la surface minérale au cours d'une éventuelle dépassivation de l'olivine (Xiao *et al.*, 2015).

3.3. Traceurs isotopiques pour suivre les processus d'altération

Nous avons vu aux chapitres III et IV que la détermination précise des mécanismes sous-jacents aux processus d'altération chimique étaient d'une importance capitale pour la compréhension de la cinétique macroscopique. Cette dernière constituant la résultante intégrée de processus de diffusion et de réaction possédant des énergies d'activation et donc des cinétiques de dissolution très contrastées. Les méthodes isotopiques, qui constituent des

outils de choix dans l'étude des processus chimiques, semblent particulièrement adaptés à ces problématiques. Chaque isotope d'un même élément chimique dispose en effet d'une signature spécifique, conférée par un nombre de masses distinct, pour un nombre de charges égales, soit un cortège électronique et donc une taille et une réactivité chimique identique à premier ordre aux autres isotopes du même élément (bien que l'on note par exemple la possibilité d'effets cinétiques liés aux différences de masses qui changent la fréquence de vibration et donc la probabilité de rupture des liaisons chimiques dans lesquelles ces éléments sont engagés). Nous proposons d'exploiter cette propriété pour affiner les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse en termes de caractérisation structurale et texturale des couches d'altération.

L'enrichissement du milieu réactifs en certains isotopes a été utilisé pour tracer les mécanismes structuraux associés aux processus de corrosion d'aciers (Saheb *et al.*, 2012), l'altération des verres (Geisler *et al.*, 2015; Gin *et al.*, 2015) ou des minéraux silicatés (Ruiz-Agudo *et al.*, 2016). Ces études ont pour point commun d'utiliser l'incorporation d'un traceur (^2H , ^{29}Si ou ^{18}O) comme proxy des ruptures de liaisons impliquées dans la réaction d'altération et/ou pour localiser spatialement ces transformations.

L'enrichissement en ^{29}Si de la solution réactive lors d'une expérience de dissolution de la labradorite, suivi d'une analyse de la couche formée par ToF-SIMS permettrait ainsi de confirmer les mécanismes de sa formation, avancés au chapitre IV : si la couche contient une proportion substantielle de traceur, cela confirmera qu'elle s'est formé selon un mécanisme de dissolution-précipitation impliquant une première étape d'hydrolyse stœchiométrique, suivie de la précipitation de la couche à l'interface réactive. Le cas contraire suggèrera en revanche le maintien d'une structure résiduelle du matériau de départ de type « leached layer ». L'exploitation du décalage des déplacements Raman lié à l'incorporation de ^{18}O de la solution réactive selon la méthode proposée par (Ruiz-Agudo *et al.*, 2016) pourra également être envisagée. Cette méthode repose schématiquement sur un décalage du pic $\text{SiO}_4\text{-SiO}_4$, attendu autours de 485 cm^{-1} en cas de prévalence de l'isotope ^{16}O (abondance naturelle $> 99,7\%$), vers des nombres d'onde plus bas du fait de l'augmentation de la masse des pôles oxygène du vibreur. Toutefois, du fait de la faible résolution de la méthode Raman ($\sim 1\ \mu\text{m}^3$ comme vu au chapitre IV) la première méthode sera conseillée afin de disposer d'une meilleure (quoique imparfaite) résolution verticale.

En termes d'analyse texturale des couches, les différences de premier ordre en termes de diffusivité apparente révélées par percolation du bleu de méthylène pourront être affinés par l'utilisation d'un traceur tel que l'eau deutérée ($^2\text{H}_2\text{O}$) (Gin *et al.*, 2015). En effet, nous avons employé le bleu de méthylène, qui possède une taille bien supérieure à celle d'une molécule d'eau ($4,00 \text{ \AA} \times 7,93 \text{ \AA} \times 16,34 \text{ \AA}$, (Zhao *et al.*, 2013) contre moins de $3,00 \text{ \AA} \times 3,00 \text{ \AA} \times 3,00 \text{ \AA}$, (Zhang et Xu, 1995)) dans le but d'accentuer les différences de diffusivité apparente existant entre les différentes couches formées. Le revers de cette méthode est qu'elle ne permet pas l'obtention de coefficients de diffusion apparents directement comparables à ceux des espèces réactives (protons) et des produits de la réaction de dissolution (Ca^{2+} , Na^+) du fait des propriétés de « tamis moléculaire » des couches d'altération formées sur des verres (Gin *et al.*, 2015). L'emploi d'un traceur tel que l'eau deutérée complèterait de façon quantitative les données acquises au cours de cette thèse.

4. Bibliographie

- Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among minerals and aqueous solutions. 1. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282(3): 237-285.
- Ackerer, J., Chabaux, F., Van der Woerd, J., Viville, D., Pelt, E., Kali, E., Lerouge, C., Ackerer, P., Roupert, R.D., Negrel, P., 2016. Regolith evolution on the millennial timescale from combined U-Th-Ra isotopes and in situ cosmogenic Be-10 analysis in a weathering profile (Strengbach catchment, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 453: 33-43.
- Amir, W., Gallot, G., Hache, F., Bratos, S., Leicknam, J.-C., Vuilleumier, R., 2007. Time-resolved observation of the Eigen cation in liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 126(3): 034511.
- Arrhenius, S., *Physics*, p., 1889. *Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte*. Wilhelm Engelmann, Leipzig.
- Baars, H., Ansmann, A., Althausen, D., Engelmann, R., Artaxo, P., Pauliquevis, T., Souza, R., 2011. Further evidence for significant smoke transport from Africa to Amazonia. *Geophysical Research Letters*, 38.
- Balogh-Brunstad, Z., Keller, C.K., Dickinson, J.T., Stevens, F., Li, C.Y., Bormann, B.T., 2008. Biotite weathering and nutrient uptake by ectomycorrhizal fungus, *Suillus tomentosus*, in liquid-culture experiments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(11): 2601-2618.
- Banwart, S.A., 2013. *Sustaining Earth's Critical Zone - Basic Science and Interdisciplinary Solutions for Global Challenges*. The University of Sheffield, United Kingdom.
- Barker, W.W., Welch, S.A., Chu, S., Banfield, J.F., 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *American Mineralogist*, 83(11-12 Part 2): 1551-1563.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Donnadieu, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349.
- Blöchl, E., Rachel, R., Burggraf, S., Hafenbradl, D., Jannasch, H.W., Stetter, K.O., 1997. *Pyrolobus fumarii*, gen. and sp. nov., represents a novel group of archaea, extending the upper temperature limit for life to 113°C. *Extremophiles*, 1(1): 14-21.
- Blum, A.E., Yund, R.A., Lasaga, A.C., 1990. The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(2): 283-297.
- Bonfils, B., Julcour-Lebigue, C., Guyot, F., Bodenan, F., Chiquet, P., Bourgeois, F., 2012. Comprehensive analysis of direct aqueous mineral carbonation using dissolution

- enhancing organic additives. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9: 334-346.
- Bonneville, S., Bray, A.W., Benning, L.G., 2016. Structural Fe(II) Oxidation in Biotite by an Ectomycorrhizal Fungi Drives Mechanical Forcing. *Environmental Science & Technology*, 50(11): 5589-5596.
- Bonneville, S., Smits, M.M., Brown, A., Harrington, J., Leake, J.R., Brydson, R., Benning, L.G., 2009. Plant-driven fungal weathering: Early stages of mineral alteration at the nanometer scale. *Geology*, 37(7): 615-618.
- Bourcier, W.L., Peiffer, D.W., Knauss, K.G., McKeegan, K.D., Smith, D.K., 1989. A Kinetic Model for Borosilicate Glass Dissolution Based on the Dissolution Affinity of a Surface Alteration Layer. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 176: null-null.
- Brantley, S.L., 2010. Bedrock to soil: Where rocks meet life in the Critical Zone. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(12): A118-A118.
- Brantley, S.L., Goldhaber, M.B., Ragnarsdottir, K.V., 2007. Crossing disciplines and scales to understand the Critical Zone. *Elements*, 3(5): 307-314.
- Brantley, S.L., Magonigal, J.P., Scatena, F.N., Balogh-Brunstad, Z., Barnes, R.T., Bruns, M.A., Van Cappellen, P., Dontsova, K., Hartnett, H.E., Hartshorn, A.S., Heimsath, A., Herndon, E., Jin, L., Keller, C.K., Leake, J.R., McDowell, W.H., Meinzer, F.C., Mozdzer, T.J., Petsch, S., Pett-Ridge, J., Pregitzer, K.S., Raymond, P.A., Riebe, C.S., Shumaker, K., Sutton-Grier, A., Walter, R., Yoo, K., 2011. Twelve testable hypotheses on the geobiology of weathering. *Geobiology*, 9(2): 140-165.
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-319.
- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C., 1993. Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology*, 105: 137-162.
- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7(12): 978-983.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2): 1258-1266.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Massis, T., Banfield, J.F., Arnold, G.W., 1989. The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis. *Chemical Geology*, 78(3-4): 205-218.
- Certini, G., Campbell, C.D., Edwards, A.C., 2004. Rock fragments in soil support a different microbial community from the fine earth. *Soil Biology & Biochemistry*, 36(7): 1119-1128.
- Correns, C.W., von Engelhardt, W., 1938. Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Naturwissenschaften*, 26(9): 137-138.

- Daghino, S., Martino, E., Vurro, E., Tomatis, M., Girlanda, M., Fubini, B., Perotto, S., 2008. Bioweathering of chrysotile by fungi isolated in ophiolitic sites. *FEMS Microbiology Letters*, 285(2): 242-249.
- Daghino, S., Turci, F., Tomatis, M., Girlanda, M., Fubini, B., Perotto, S., 2009. Weathering of chrysotile asbestos by the serpentine rock-inhabiting fungus *Verticillium leptobactrum*. *Fems Microbiology Ecology*, 69(1): 132-141.
- Daval, B., Bernard, S., Rémusat, L., Wild, B., Guyot, F., Micha, J.S., Rieutord, F., Magnin, V., Fernandez-Martinez, A., Soumis, 2017. Dynamics of altered surface layer formation on dissolving silicates. *Geochimica et Cosmochimica acta*.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202: 257-273.
- Dillmann, P., Gin, S., Neff, D., Gentaz, L., Rebiscoul, D., 2016. Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 172: 287-305.
- Dillmann, P., Mazaudier, F., Hœrlé, S., 2004. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion. *Corrosion Science*, 46(6): 1401-1429.
- Druschel, G.K., Kappler, A., 2015. *Geomicrobiology and Microbial Geochemistry*. *Elements*, 11(6): 389-394.
- Eyring, H., 1935. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, 17: 65-82.
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2006. Sr isotopes and pore fluid chemistry in carbonate sediment of the Ontong Java Plateau: Calcite recrystallization rates and evidence for a rapid rise in seawater Mg over the last 10 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15): 3883-3904.
- Fischer, C., Luttge, A., 2017. Beyond the conventional understanding of water–rock reactivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 457: 100-105.
- Flemming, H.-C., Wingender, J., 2010. The biofilm matrix. *Nat Rev Micro*, 8(9): 623-633.

- Fredrickson, J.K., Kostandarithes, H.M., Li, S.W., Plymale, A.E., Daly, M.J., 2000. Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by *Deinococcus radiodurans* R1. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(5): 2006-2011.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Dong, H., Onstott, T.C., Hinman, N.W., Li, S.-m., 1998. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62(19–20): 3239-3257.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C.J., 1995. A global mass budget applied to the Congo basin rivers - Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3469-3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1): 3-30.
- Gaillardet, J., Galy, A., 2008. Atmospheric science - Himalaya-carbon sink or source? *Science*, 320(5884): 1727-1728.
- Geisler, T., Nagel, T., Kilburn, M.R., Janssen, A., Icenhower, J.P., Fonseca, R.O.C., Grange, M., Nemchin, A.A., 2015. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 158: 112-129.
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 6: 6360.
- Grambow, B., Muller, R., 2000. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, *International Topical Workshop on Glass in its Disposal Environment*. Elsevier Science Bv, Brugge, Belgium, pp. 112-124.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M., Aagaard, P., 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions - 2. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48(12): 2405-2432.
- Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabié, M., Seyeux, A., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nat Mater*, 14(3): 307-311.

- Hellmann, R., Penisson, J.M., Hervig, R.L., Thomassin, J.H., Abrioux, M.F., 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 192-197.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., Hervig, R.L., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-precipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294-295(0): 203-216.
- Johnson, J., Aherne, J., Cummins, T., 2015. Base cation budgets under residue removal in temperate maritime plantation forests. *Forest Ecology and Management*, 343: 144-156.
- Kampman, N., Bickle, M., Becker, J., Assayag, N., Chapman, H., 2009. Feldspar dissolution kinetics and Gibbs free energy dependence in a CO₂-enriched groundwater system, Green River, Utah. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(3-4): 473-488.
- Kelly, L.C., Colin, Y., Turpault, M.P., Uroz, S., 2016. Mineral Type and Solution Chemistry Affect the Structure and Composition of Actively Growing Bacterial Communities as Revealed by Bromodeoxyuridine Immunocapture and 16S rRNA Pyrosequencing. *Microbial Ecology*, 72(2): 428-442.
- Kennedy, K., Hall, M.W., Lynch, M.D.J., Moreno-Hagelsieb, G., Neufeld, J.D., 2014. Evaluating Bias of Illumina-Based Bacterial 16S rRNA Gene Profiles. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(18): 5717-5722.
- Kerisit, S., Liu, C., 2009. Molecular Simulations of Water and Ion Diffusion in Nanosized Mineral Fractures. *Environmental Science & Technology*, 43(3): 777-782.
- Lagache, M., 1976. New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO₂ charged water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(2): 157-161.
- Lapanje, A., Wimmersberger, C., Furrer, G., Brunner, I., Frey, B., 2012. Pattern of Elemental Release During the Granite Dissolution Can Be Changed by Aerobic Heterotrophic Bacterial Strains Isolated from Damma Glacier (Central Alps) Deglaciated Granite Sand. *Microbial Ecology*, 63(4): 865-882.
- Li, Z.B., Liu, L.W., Chen, J., Teng, H.H., 2016. Cellular dissolution at hypha- and spore-mineral interfaces revealing unrecognized mechanisms and scales of fungal weathering. *Geology*, 44(4): 319-322.
- Liu, C., Gorby, Y.A., Zachara, J.M., Fredrickson, J.K., Brown, C.F., 2002. Reduction kinetics of Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(VI), and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 80(6): 637-649.

- Macinnis, I.N., Brantley, S.L., 1992. The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3): 1113-1126.
- Maher, K., DePaolo, D.J., Lin, J.C.F., 2004. Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using U-234/U-238 of pore fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22): 4629-4648.
- Maher, K., Johnson, N.C., Jackson, A., Lammers, L.N., Torchinsky, A.B., Weaver, K.L., Bird, D.K., Brown Jr, G.E., 2016. A spatially resolved surface kinetic model for forsterite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 313-334.
- McClenaghan, M.B., 2011. Overview of common processing methods for recovery of indicator minerals from sediment and bedrock in mineral exploration. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 11(4): 265-278.
- Montross, S.N., Skidmore, M., Tranter, M., Kivimaki, A.L., Parkes, R.J., 2013. A microbial driver of chemical weathering in glaciated systems. *Geology*, 41(2): 215-218.
- Navarre-Sitchler, A., Brantley, S., 2007. Basalt weathering across scales. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(1-2): 321-334.
- Navarre-Sitchler, A., Steefel, C.I., Sak, P.B., Brantley, S.L., 2011. A reactive-transport model for weathering rind formation on basalt. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7644-7667.
- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., Beranger, G., 2005. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*, 47(2): 515-535.
- Newman, D.K., Kolter, R., 2000. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. *Nature*, 405(6782): 94-97.
- Nicoleau, L., Nonat, A., 2016. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research*, 86: 1-11.
- Nugent, M.A., Brantley, S.L., Pantano, C.G., Maurice, P.A., 1998. The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature*, 395(6702): 588-591.
- Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2011-2024.
- Okin, G.S., Mahowald, N., Chadwick, O.A., Artaxo, P., 2004. Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(2).
- Olsson, B.A., Bengtsson, J., Lundkvist, H., 1996. Effects of different forest harvest intensities on the pools of exchangeable cations in coniferous forest soils. *Forest Ecology and Management*, 84(1-3): 135-147.

- Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Block, J.-C., Génin, J.-M.R., 2002. Iron(II,III) Hydroxycarbonate Green Rust Formation and Stabilization from Lepidocrocite Bioreduction. *Environmental Science & Technology*, 36(1): 16-20.
- Paces, T., 1983. Rate Constants of Dissolution Derived from the Measurements of Mass Balance in Hydrological Catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(11): 1855-1863.
- Petit, J.C., Dellamea, G., Dran, J.C., Schott, J., Berner, R.A., 1987. Mechanism of diopside dissolution from hydrogen depth profiling. *Nature*, 325(6106): 705-707.
- Petrović, R., 1976. Rate control in feldspar dissolution—II. The protective effect of precipitates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 40(12): 1509-1521.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Ackerer, P., Saldi, G.D., Wild, B., Knauss, K.G., Fritz, B., 2016a. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Fritz, B., Knauss, K.G., Schäfer, G., Ackerer, P., 2016b. Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface. *Chemical Geology*, 447: 79-92.
- Richter, F.M., 1993. Fluid flow in deep-sea carbonates: estimates based on porewater Sr. *Earth and Planetary Science Letters*, 119(1): 133-141.
- Rogers, J.R., Bennett, P.C., 2004. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chemical Geology*, 203(1–2): 91-108.
- Ruiz-Agudo, E., King, H.E., Patiño-López, L.D., Putnis, C.V., Geisler, T., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2016. Control of silicate weathering by interface-coupled dissolution-precipitation processes at the mineral-solution interface. *Geology*.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2012. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology*, 40(10): 947-950.
- Saghäi, A., Zivanovic, Y., Zeyen, N., Moreira, D., Benzerara, K., Deschamps, P., Bertolino, P., Ragon, M., Tavera, R., López-Archilla, A.I., López-García, P., 2015. Metagenome-based diversity analyses suggest a significant contribution of non-cyanobacterial lineages to carbonate precipitation in modern microbialites. *Frontiers in Microbiology*, 6(797).
- Saheb, M., Berger, P., Raimbault, L., Neff, D., Dillmann, P., 2012. Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing. *Journal of Nuclear Materials*, 423(1–3): 61-66.
- Saheb, M., Neff, D., Descostes, M., Dillmann, P., 2008. Inferences from a corrosion study of Iron archeological artefacts in anoxic soils. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(12): A818-A818.

- Saldi, G.D., Daval, D., Guo, H., Guyot, F., Bernard, S., Le Guillou, C., Davis, J.A., Knauss, K.G., 2015. Mineralogical evolution of Fe–Si-rich layers at the olivine-water interface during carbonation reactions. *American Mineralogist*, 100(11-12): 2655-2669.
- Saldi, G.D., Daval, D., Morvan, G., Knauss, K.G., 2013. The role of Fe and redox conditions in olivine carbonation rates: An experimental study of the rate limiting reactions at 90 and 150 °C in open and closed systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118(0): 157-183.
- Sani, R., Peyton, B., Smith, W., Apel, W., Petersen, J., 2002. Dissimilatory reduction of Cr(VI), Fe(III), and U(VI) by *Cellulomonas* isolates. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60(1): 192-199.
- Schirmer, M., Ijaz, U.Z., D'Amore, R., Hall, N., Sloan, W.T., Quince, C., 2015. Insight into biases and sequencing errors for amplicon sequencing with the Illumina MiSeq platform. *Nucleic Acids Research*.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A., Mielczarski, J.A., 2012. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98: 259-281.
- Sissmann, O., Daval, D., Brunet, F., Guyot, F., Verlaquet, A., Piquier, Y., Findling, N., Martinez, I., 2013. The deleterious effect of secondary phases on olivine carbonation yield: Insight from time-resolved aqueous-fluid sampling and FIB-TEM characterization. *Chemical Geology*, 357(0): 186-202.
- Smits, M.M., Hoffland, E., Jongmans, A.G., van Breemen, N., 2005. Contribution of mineral tunneling to total feldspar weathering. *Geoderma*, 125(1-2): 59-69.
- Sverdrup, H., Hagen-Thorn, A., Holmqvist, J., Wallman, P., Warfvinge, P., Walse, C., Alveteg, M., 2002. Biogeochemical processes and mechanisms. In: Sverdrup, H., Stjernquist, I. (Eds.), *Developing Principles and Models for Sustainable Forestry in Sweden*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 91-196.
- Templeton, A., Benzerara, K., 2015. Emerging Frontiers in Geomicrobiology. *Elements*, 11(6): 423-429.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2009. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*, 17(8): 378-387.
- Uroz, S., Kelly, L.C., Turpault, M.P., Lepleux, C., Frey-Klett, P., 2015. The Mineralosphere Concept: Mineralogical Control of the Distribution and Function of Mineral-associated Bacterial Communities. *Trends in Microbiology*, 23(12): 751-762.
- Uroz, S., Turpault, M.P., Delaruelle, C., Mareschal, L., Pierrat, J.C., Frey-Klett, P., 2012. Minerals Affect the Specific Diversity of Forest Soil Bacterial Communities. *Geomicrobiology Journal*, 29(1): 88-98.

- Van Scholl, L., Kuyper, T.W., Smits, M.M., Landeweert, R., Hoffland, E., van Breemen, N., 2008. Rock-eating mycorrhizas: their role in plant nutrition and biogeochemical cycles. *Plant and Soil*, 303(1-2): 35-47.
- Verney-Carron, A., Gin, S., Frugier, P., Libourel, G., 2010. Long-term modeling of alteration-transport coupling: Application to a fractured Roman glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2291-2315.
- Verney-Carron, A., Gin, S., Libourel, G., 2008. A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(22): 5372-5385.
- Wardle, D.A., Walker, L.R., Bardgett, R.D., 2004. Ecosystem properties and forest decline in contrasting long-term chronosequences. *Science*, 305(5683): 509-513.
- Weissbart, E.J., Rimstidt, D.J., 2000. Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(23): 4007-4016.
- White, A.F., 2002. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites. *Chemical Geology*, 190(1-4): 69-89.
- White, A.F., Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical_ weathering in watersheds. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(9): 1729-1747.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Bullen, T.D., Fitzpatrick, J., 2012. The impact of biotic/abiotic interfaces in mineral nutrient cycling: A study of soils of the Santa Cruz chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 62-85.
- Wild, B., Daval, D., Guyot, F., Knauss, K.G., Pollet-Villard, M., Imfeld, G., 2016. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442: 148-159.
- Wollast, R., 1967. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(4): 635-648.
- Xiao, L., Lian, B., Hao, J., Liu, C., Wang, S., 2015. Effect of carbonic anhydrase on silicate weathering and carbonate formation at present day CO₂ concentrations compared to primordial values. *Scientific Reports*, 5: 7733.
- Yu, H., Chin, M., Yuan, T., Bian, H., Remer, L.A., Prospero, J.M., Omar, A., Winker, D., Yang, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., Zhao, C., 2015. The fertilizing role of African dust in the Amazon rainforest: A first multiyear assessment based on data from Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations. *Geophysical Research Letters*, 42(6): 1984-1991.

- Zhang, Y.X., Xu, Z.J., 1995. Atomic radii of noble-gas elements in condensed phases. *American Mineralogist*, 80(7-8): 670-675.
- Zhao, X., Bu, X., Wu, T., Zheng, S.-T., Wang, L., Feng, P., 2013. Selective anion exchange with nanogated isoreticular positive metal-organic frameworks. *Nature Communications*, 4: 2344.
- Zhu, C., Veblen, D.R., Blum, A.E., Chipera, S.J., 2006. Naturally weathered feldspar surfaces in the Navajo Sandstone aquifer, Black Mesa, Arizona: Electron microscopic characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): 4600-4616.

Annexes

Sommaire

Annexes	439
Annexe 1 : Résultats du chapitre III : Table A.1	441
Annexe 2 : Des réactifs hétérogènes	447
Annexe 3 : Impact de la rugosité sur les profils nanoSIMS	449
Annexe 4 : Estimation complémentaire de la réactivité in situ : l'approche par pesée	452
1. Méthodes.....	452
2. Résultats.....	453
Annexe 5 : Analyses pédologiques du profil HP3	455
1. Prise en charge et préparation des échantillons < 2 mm.....	455
2. Granulométrie 8 fractions sans décarbonatation (SOL-0303)	455
3. Matières volatiles à 550°C, unité g/100g (SOL-0401)	456
4. pH eau (SOL-0501)	456
5. Phosphore Duchofour (SOL-0603)	456
6. CEC au chlorure de cobaltihexammine (SOL-0709).....	457
7. Mesure des éléments (SOL-0703 et SOL-0707).....	457
8. Mesure des protons (H ⁺) au chlorure de cobaltihexammine (SOL-0717)	457
9. Mesures d'Al, Si et Fe libre (méthode Tamm 0901- SOL-0905).....	458
10. Mesures d'Al, Si et Fe par méthode Mehra-Jackson (SOL-0910 et SOL 09-06).....	458
11. Résultats de l'analyse pédologique.....	459
Annexe 6 : Etats de surface long-termes : mobilier archéologique	461
1. Problématique	461
2. Matériel.....	461
3. Estimation de la nature et de la proportion des minéraux à la surface de la meule	462

Annexe 1 Résultats du chapitre III : Table A.1

"80-1.5-0-1": T = 80°C, pH=1.5, [SiO2](t=0) = 0 M, multiple orientations, ΔGr (final) = - 91.74 kJ/mol														
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0
0.12	0.02	0.11	0.20	0.0	110.42	6.00E-04					0	0	1.5	-
17.8	16.4	8.89	4.10	4.0	106.71	6.00E-04	2.17E-07	2.10E-07	2.17E-07	1.68E-07	7.26E-02	7.49E-02	1.53	
60	40.0	24.5	11.7	10.0	103.00	6.00E-04	3.33E-07	1.94E-07	2.47E-07	2.09E-07	1.73E-01	2.03E-01	1.58	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha)
89	52.6	35.1	17.1	14.0	99.29	6.00E-04	3.29E-07	1.49E-07	2.45E-07	2.19E-07	2.25E-01	2.88E-01	1.61	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe
110	61.6	43.8	20.9	18.0	95.58	6.00E-04	2.33E-07	1.04E-07	1.93E-07	1.45E-07	2.61E-01	3.54E-01	1.64	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta)
130	70.1	52.9	25.7	21.0	92.07	6.00E-04	2.80E-07	1.25E-07	2.57E-07	2.36E-07	2.93E-01	4.21E-01	1.67	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta)
147	77.8	63.1	30.5	27.0	87.88	6.00E-04	1.17E-07	5.40E-08	1.39E-07	1.15E-07	3.21E-01	4.93E-01	1.7	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)
"80-1.5-0-2": T = 80°C, pH=1.5, [SiO2](t=0) = 0 M, multiple orientations, ΔGr (final) = - 112.70 kJ/mol														
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0
0.08	0.10	0.05	0.13	0.0	102.00	6.50E-04					0.00E+00	0.00E+00	1.5	-
6.24	8.87	4.65	2.00	1.0	98.31	6.50E-04	2.58E-07	3.82E-07	3.86E-07	2.73E-07	3.30E-02	3.34E-02	1.52	-
14.9	17.1	9.20	3.93	2.0	94.23	6.50E-04	3.48E-07	3.42E-07	3.66E-07	2.71E-07	6.25E-02	6.50E-02	1.53	-
27.2	25.9	14.5	6.31	3.0	90.60	6.50E-04	4.73E-07	3.53E-07	4.12E-07	3.20E-07	9.30E-02	1.01E-01	1.55	Qz, Trd, Chal
41.8	34.7	20.5	8.97	4.0	86.65	6.50E-04	5.36E-07	3.38E-07	4.39E-07	3.44E-07	1.22E-01	1.38E-01	1.57	Qz, Trd, Chal
"80-1.5-0-001": T = 80°C, pH=1.5, [SiO2](t=0) = 0 M, (001) orientation, ΔGr (final) = - 178.75 kJ/mol														
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0
0.00	0.00	0.01	0.04	0.0	102.37	8.55E-05					0.00E+00	0.00E+00	1.50	-
0.12	0.22	0.16	0.10	0.3	89.38	8.55E-05	1.35E-07	2.66E-07	3.63E-07	2.43E-07	5.75E-03	7.84E-03	1.50	-
0.39	0.59	0.36	0.21	0.8	83.95	4.98E-05	2.45E-07	3.44E-07	3.49E-07	3.33E-07	2.53E-02	2.92E-02	1.50	-
"80-2-0-P": T = 80°C, pH=2, [SiO2](t=0) = 0 M, powder experiment, ΔGr (final) = - 92.15 kJ/mol														
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0
0.01	0.01	0.13	0.02	0.0	101.10	1.17E-03					0.00E+00	0.00E+00	2.00	-
1.81	2.01	1.25	0.51	1.1	97.07	1.17E-03	3.72E-08	4.30E-08	4.64E-08	3.56E-08	4.11E-03	4.44E-03	2.10	-
4.16	3.61	2.20	0.96	2.1	92.51	1.17E-03	5.39E-08	3.82E-08	4.37E-08	3.66E-08	7.25E-03	8.03E-03	2.10	-
6.88	5.16	2.96	1.38	3.1	82.37	1.17E-03	5.29E-08	3.14E-08	2.97E-08	2.81E-08	9.95E-03	1.06E-02	2.10	-
9.39	6.41	3.79	1.75	3.9	73.31	1.17E-03	5.34E-08	2.76E-08	3.55E-08	2.81E-08	1.19E-02	1.31E-02	2.10	-
12.5	7.91	4.48	2.16	5.0	68.45	1.17E-03	4.59E-08	2.31E-08	2.05E-08	2.09E-08	1.41E-02	1.50E-02	2.10	-
15.7	9.44	5.46	2.64	5.9	63.45	1.17E-03	5.22E-08	2.59E-08	3.19E-08	2.74E-08	1.61E-02	1.75E-02	2.12	Qz, colloid >Qz
31.7	16.6	9.02	4.75	11.7	54.60	1.17E-03	3.56E-08	1.65E-08	1.59E-08	1.65E-08	2.44E-02	2.55E-02	2.18	Qz, Trd, Chal

Annexes

"80-2.5-0-P": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 0 M, powder experiment, ΔGr (final) = - 88.02 kJ/mol															
Si	Al	Ca	Na	time	Fluid mass	Surface	Rate (Si)	Rate (Al)	Rate (Ca)	Rate (Na)	ζ(Al)	ζ(Ca)	pH	Phases	
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[days]	[g]	[m ²]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ²]	[mol/m ²]	(sim.)	with SI>0	
0.00	0.01	0.06	0.00	0.0	95.37	1.26E-03					0.00E+00	0.00E+00	2.52	--	
0.77	0.69	0.49	0.16	1.1	90.52	1.26E-03	1.38E-08	1.28E-08	1.57E-08	9.88E-09	1.22E-03	1.50E-03	2.53	--	
1.67	1.20	0.81	0.29	2.1	85.66	1.26E-03	1.77E-08	1.04E-08	1.26E-08	8.96E-09	2.08E-03	2.54E-03	2.55	--	
2.52	1.67	1.04	0.40	3.1	75.18	1.26E-03	1.40E-08	8.03E-09	7.48E-09	6.41E-09	2.77E-03	3.18E-03	2.56	--	
3.40	2.11	1.28	0.52	3.9	65.62	1.26E-03	1.55E-08	8.01E-09	8.61E-09	7.23E-09	3.33E-03	3.79E-03	2.57	--	
4.28	2.56	1.57	0.63	5.0	60.65	1.26E-03	1.06E-08	5.70E-09	6.91E-09	4.79E-09	3.87E-03	4.44E-03	2.58	--	
5.19	3.00	1.76	0.77	5.9	56.06	1.26E-03	1.23E-08	6.18E-09	5.10E-09	6.36E-09	4.36E-03	4.85E-03	2.59	--	
9.90	5.44	3.03	1.40	11.7	46.27	1.26E-03	8.22E-09	4.43E-09	4.48E-09	3.88E-09	6.58E-03	7.08E-03	2.65	--	
"80-2.5-0-001": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 0 M, (001) orientation, ΔGr (final) = - 108.44 kJ/mol															
Si	Al	Ca	Na	time	Fluid mass	Surface	Rate (Si)	Rate (Al)	Rate (Ca)	Rate (Na)	ζ(Al)	ζ(Ca)	pH	Phases	
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[days]	[g]	[m ²]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ²]	[mol/m ²]	(sim.)	with SI>0	
0.01	0.00	0.06	0.00	0.0	89.96	5.12E-05					0.00E+00	0.00E+00	2.62	-	
0.42	0.35	0.22	0.06	1.0	81.74	5.12E-05	1.78E-07	1.58E-07	1.40E-07	9.28E-08	1.40E-02	1.24E-02	2.63	-	
0.82	0.58	0.49	0.11	1.9	72.29	5.12E-05	1.73E-07	1.04E-07	2.37E-07	7.32E-08	2.21E-02	3.08E-02	2.63	-	
1.32	0.89	0.64	0.17	3.1	67.18	5.12E-05	1.54E-07	9.59E-08	9.14E-08	6.48E-08	3.19E-02	4.02E-02	2.64	-	
1.73	1.09	0.77	0.23	4.0	56.94	5.12E-05	1.46E-07	7.79E-08	9.49E-08	7.14E-08	3.77E-02	4.72E-02	2.65	-	
2.20	1.39	0.92	0.28	5.0	52.06	5.12E-05	1.25E-07	8.14E-08	7.90E-08	4.70E-08	4.52E-02	5.45E-02	2.65	-	
"80-2.5-0-010": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 0 M, (010) orientation, ΔGr (final) = - 128.72 kJ/mol															
Si	Al	Ca	Na	time	Fluid mass	Surface	Rate (Si)	Rate (Al)	Rate (Ca)	Rate (Na)	ζ(Al)	ζ(Ca)	pH	Phases	
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[days]	[g]	[m ²]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ²]	[mol/m ²]	(sim.)	with SI>0	
0.00	0.00	0.10	0.00	0.0	94.08	3.22E-05					0.00E+00	0.00E+00	2.62	-	
0.00	0.01	0.08	0.00	0.1	89.99	3.22E-05	0.00E+00	6.53E-08	-2.63E-07		7.64E-04	-3.08E-03	2.62	-	
0.04	0.05	0.10	0.00	1.3	85.52	3.22E-05	2.49E-08	2.34E-08	2.38E-08		3.14E-03	-6.63E-04	2.62	-	
0.09	0.09	0.09	0.00	2.1	76.02	3.22E-05	4.12E-08	3.35E-08	-9.93E-09	ND	5.43E-03	-1.34E-03	2.62	-	
0.18	0.15	0.17	0.00	3.1	71.05	3.22E-05	5.55E-08	3.91E-08	1.04E-07		8.78E-03	7.55E-03	2.62	-	
0.28	0.22	0.24	0.02	4.1	65.10	3.22E-05	5.73E-08	4.23E-08	7.36E-08	4.01E-08	1.23E-02	1.38E-02	2.62	-	
0.43	0.30	0.26	0.04	5.1	60.42	3.22E-05	7.42E-08	4.22E-08	1.79E-08	3.98E-08	1.62E-02	1.54E-02	2.62	-	
0.58	0.38	0.30	0.07	6.0	55.55	3.22E-05	8.08E-08	4.37E-08	4.22E-08	4.53E-08	1.95E-02	1.86E-02	2.63	-	
"80-2.5-0-110": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 0 M, (110) orientation, ΔGr (final) = - 128.52 kJ/mol															
Si	Al	Ca	Na	time	Fluid mass	Surface	Rate (Si)	Rate (Al)	Rate (Ca)	Rate (Na)	ζ(Al)	ζ(Ca)	pH	Phases	
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[days]	[g]	[m ²]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ² /s]	[mol/m ²]	[mol/m ²]	(sim.)	with SI>0	
0.00	0.01	0.25*	0.02	0.0	98.46	2.69E-05					0.00E+00	0.00E+00	2.50	-	
0.07	0.07	0.26*	0.03	1.0	95.73	2.69E-05	6.77E-08	6.04E-08	7.77E-09	4.40E-08	5.31E-03	6.83E-04	2.50	-	
0.17	0.14	0.36	0.05	2.0	90.57	2.69E-05	9.37E-08	6.83E-08	1.98E-07	8.53E-08	1.12E-02	1.76E-02	2.50	-	
0.29	0.23	0.33	0.06	3.0	82.43	2.69E-05	1.02E-07	7.99E-08	-5.14E-08	2.99E-08	1.80E-02	1.32E-02	2.50	-	
0.62	0.43	0.50	0.12	5.1	77.15	2.69E-05	1.23E-07	7.73E-08	1.28E-07	6.63E-08	3.23E-02	3.69E-02	2.51	-	
0.77	0.52	0.49	0.14	6.0	68.91	2.69E-05	1.18E-07	7.36E-08	-1.58E-08	5.50E-08	3.80E-02	3.57E-02	2.51	-	

Annexes

"80-2.5-0-101": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 0 M, (101) orientation, ΔGr (final) = - 134.40 kJ/mol														
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0
0.01	0.01	0.10**	0.00	0.0	101.72	2.00E-05					0.00E+00	0.00E+00	2.64	-
0.03	0.01	0.11	0.00	1.0	92.60	2.00E-05	2.75E-08	-2.35E-09	4.21E-09	ND	-2.08E-04	3.73E-04	2.64	-
0.07	0.04	0.12	0.00	1.9	83.18	2.00E-05	4.67E-08	3.64E-08	4.07E-08		2.62E-03	3.53E-03	2.64	-
0.13	0.08	0.14	0.00	3.1	77.97	2.00E-05	6.20E-08	3.78E-08	3.42E-08	1.01E-08	6.51E-03	7.06E-03	2.65	-
0.22	0.14	0.20	0.06	4.0	68.28	2.00E-05	9.24E-08	7.66E-08	1.39E-07	2.01E-07	1.22E-02	1.74E-02	2.65	-
0.36	0.24	0.24	0.04	5.0	63.58	2.00E-05	1.18E-07	8.36E-08	5.91E-08	-3.87E-08	1.99E-02	2.28E-02	2.65	-
"80-3-0-1": T = 80°C, pH=3, [SiO2](t=0) = 0 M, multiple orientations experiment, ΔGr (final) = - 73.49 kJ/mol														
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0
0.19	0.00	0.05	0.34	0.0	114.69	3.00E-04					0.00E+00	1.83E-05	3.01	-
1.44	0.78	0.55	0.24	4.0	110.98	3.00E-04	3.21E-08	2.08E-08	2.56E-08	-8.45E-09	7.20E-03	8.87E-03	3.06	Dsp
2.76	1.53	0.97	0.35	10.0	107.27	3.00E-04	2.18E-08	1.28E-08	1.38E-08	6.22E-09	1.38E-02	1.60E-02	3.11	Dsp, Bhm
3.45	1.88	1.19	0.46	14.0	103.56	3.00E-04	1.64E-08	8.80E-09	1.03E-08	9.01E-09	1.69E-02	1.96E-02	3.14	Dsp, Bhm, Gbs
4.02	2.20	1.33	0.54	18.0	99.85	3.00E-04	1.30E-08	7.62E-09	6.85E-09	6.51E-09	1.95E-02	2.20E-02	3.17	Dsp, Bhm, Gbs, Kln
4.61	2.51	1.52	0.62	21.0	96.18	3.00E-04	1.75E-08	9.58E-09	1.12E-08	8.37E-09	2.20E-02	2.49E-02	3.20	Dsp, Bhm, Gbs, Kln
5.31	2.90	1.74	0.71	27.0	92.64	3.00E-04	9.98E-09	5.79E-09	6.16E-09	4.70E-09	2.50E-02	2.81E-02	3.23	Dsp, Bhm, Gbs, Kln
"80-3-0-2": T = 80°C, pH=3, [SiO2](t=0) = 0 M, multiple orientations experiment, ΔGr (final) = - 60.32 kJ/mol														
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0
0.03	0.00	0.04	0.01	0.0	111.36	6.50E-04					0.00E+00	0.00E+00	3.01	-
1.71	1.02	0.71	0.24	4.0	104.23	6.50E-04	1.87E-08	1.17E-08	1.50E-08	8.89E-09	4.05E-03	5.18E-03	3.08	Dsp, Bhm
2.41	1.41	0.93	0.32	7.0	100.35	6.50E-04	9.97E-09	5.79E-09	6.16E-09	4.03E-09	5.55E-03	6.78E-03	3.12	Dsp, Bhm
3.40	1.95	1.23	0.46	12.0	95.83	6.50E-04	8.02E-09	4.58E-09	4.85E-09	3.85E-09	7.52E-03	8.88E-03	3.15	Dsp, Bhm, Gbs
4.22	2.39	1.48	0.58	18.0	91.83	6.50E-04	5.35E-09	2.98E-09	3.35E-09	2.77E-09	9.07E-03	1.06E-02	3.19	Kln, Dsp, Bhm, Gbs
5.06	2.84	1.74	0.69	25.0	88.16	6.50E-04	4.48E-09	2.54E-09	2.76E-09	2.02E-09	1.06E-02	1.23E-02	3.23	Kln, Dsp, Bhm, Gbs
5.66	3.16	1.93	0.76	31.0	84.60	6.50E-04	3.64E-09	2.01E-09	2.27E-09	1.42E-09	1.16E-02	1.35E-02	3.26	Kln, Dsp, Bhm, Crn, Gbs
6.24	3.48	2.10	0.85	37.0	80.86	6.50E-04	3.32E-09	1.90E-09	2.02E-09	1.89E-09	1.26E-02	1.45E-02	3.29	Kln, Dsp, Bhm, Bei-H, Crn, Gbs
7.04	3.86	2.35	0.96	46.0	76.81	6.50E-04	2.89E-09	1.43E-09	1.77E-09	1.37E-09	1.37E-02	1.59E-02	3.34	Kln, Dsp, Bhm, Bei-H, Crn, Gbs, Bei-Ca, Prl
7.43	4.07	2.47	1.00	53.0	72.73	6.50E-04	1.73E-09	9.49E-10	1.08E-09	6.26E-10	1.43E-02	1.65E-02	3.36	Kln, Dsp, Bhm, Bei-H, Crn, Gbs, Bei-Ca, Prl
7.91	4.29	2.60	1.04	60.0	69.23	6.50E-04	2.01E-09	9.87E-10	1.12E-09	6.22E-10	1.49E-02	1.72E-02	3.39	Kln, Dsp, Bhm, Bei-H, Crn, Gbs, Bei-Ca, Prl
8.28	4.52	2.75	1.09	64.0	65.33	6.50E-04	2.59E-09	1.68E-09	2.05E-09	1.30E-09	1.55E-02	1.79E-02	3.42	Kln, Dsp, Bhm, Bei-H, Crn, Gbs, Bei-Ca, Prl, Bei-Na

Annexes

"80-1.5-SiO2-1": T = 80°C, pH=1.5, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, multiple orientations experiment, ΔGr (final) = - 96.74 kJ/mol															
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0	
146*	0.02	0.03	239*	0.0	119.32	3.00E-04					0.00E+00	0.00E+00	1.50	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
153	4.12	2.20	240	4.0	115.61	3.00E-04		1.14E-07	1.16E-07		3.93E-02	4.01E-02	1.51	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
166	10.8	5.81	242	10.0	111.90	3.00E-04		1.20E-07	1.25E-07		1.02E-01	1.05E-01	1.52	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
176	16.4	8.94	244	14.0	108.19	3.00E-04	ND	1.45E-07	1.57E-07	ND	1.52E-01	1.59E-01	1.53	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
186	21.4	11.9	245	18.0	104.48	3.00E-04		1.25E-07	1.45E-07		1.95E-01	2.09E-01	1.54	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
197	26.6	15.2	247	21.0	100.97	3.00E-04		1.65E-07	2.05E-07		2.38E-01	2.62E-01	1.55	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
214	33.7	20.2	249	27.0	97.68	3.00E-04		1.12E-07	1.49E-07		2.96E-01	3.39E-01	1.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
"80-2.5-SiO2-001": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, (001) orientation, ΔGr (final) = ** kJ/mol															
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0	
	0.00			0.0	105.91	2.51E-05					0.00E+00				
	0.02			2.0	100.50	2.51E-05		1.36E-08			2.34E-03				
	0.03			3.9	95.69	2.51E-05		4.68E-09			3.10E-03				
ND	0.04	ND	ND	6.6	92.00	2.51E-05	ND	4.10E-09	ND	ND	4.05E-03	ND	ND	ND	
	0.05			8.6	88.40	2.51E-05		3.20E-09			4.62E-03				
	0.05			10.8	84.77	2.51E-05		1.40E-09			4.88E-03				
	0.07			15.6	76.93	2.51E-05		2.84E-09			6.06E-03				
	0.08			20.7	73.22	2.51E-05		2.67E-09			7.24E-03				
"80-2.5-SiO2-010": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, (010) orientation, ΔGr (final) = -92.28 kJ/mol															
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0	
146*	0.02	0.10*	239*	0.0	96.28	1.82E-05		1.54E-08	2.24E-08		0.00E+00	0.00E+00	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.02	0.15	239	1.0	96.24	1.82E-05		2.10E-09	1.37E-07		1.89E-04	1.23E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.02	0.11	239	2.0	91.70	1.82E-05		-6.03E-12	-1.16E-07		1.89E-04	2.87E-03	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.02	0.16	239	4.0	82.80	1.82E-05		1.09E-09	6.44E-08		3.73E-04	1.38E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.02	0.16	239	4.9	78.14	1.82E-05		1.14E-09	1.40E-08		4.71E-04	1.50E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.03	0.15	239	5.9	73.62	1.82E-05		2.49E-09	-3.40E-08		6.78E-04	1.22E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.03	0.15	239	7.0	64.17	1.82E-05	ND	8.23E-10	8.43E-09	ND	7.54E-04	1.30E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.03	0.21	239	7.9	59.53	1.82E-05		1.04E-09	1.09E-07		8.35E-04	2.15E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.03	0.16	239	11.1	54.72	1.82E-05		9.05E-10	-2.52E-08		1.08E-03	1.46E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.03	0.15	239	13.0	50.08	1.82E-05		1.32E-09	-1.14E-08		1.30E-03	1.27E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.04	0.20	239	16.0	41.04	1.82E-05		7.67E-10	2.43E-08		1.50E-03	1.90E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.04	0.15	239	18.0	37.82	1.82E-05		1.22E-09	-3.21E-08		1.72E-03	1.33E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	

Annexes

"80-2.5-SiO2-110": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, (110) orientation, ΔGr (final) = - 85.25 kJ/mol															
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0	
146*	0.02	0.27*	239*	0.0	108.09	5.55E-05					0.00E+00	0.00E+00	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.03	0.23	239	1.0	99.86	5.55E-05		3.70E-09	-4.37E-08		3.33E-04	-3.94E-03	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.03	0.27	239	2.0	94.64	5.55E-05		1.82E-09	4.44E-08		4.81E-04	-3.25E-04	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.04	0.38	239	4.0	83.93	5.55E-05		1.98E-09	4.41E-08		8.18E-04	7.18E-03	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.04	0.37	239	4.9	79.11	5.55E-05		1.49E-09	-3.25E-09		9.46E-04	6.90E-03	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.05	0.38	239	5.9	74.56	5.55E-05		1.35E-09	7.57E-09		1.06E-03	7.53E-03	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.05	0.42	239	7.0	65.26	5.55E-05	ND	1.32E-09	2.58E-08	ND	1.18E-03	9.91E-03	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.05	0.47	239	7.9	60.55	5.55E-05		9.28E-10	2.72E-08		1.25E-03	1.21E-02	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.07	0.48	239	11.1	55.38	5.55E-05		1.27E-09	2.89E-09		1.60E-03	1.28E-02	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.08	0.52	239	13.0	50.57	5.55E-05		1.08E-09	9.21E-09		1.78E-03	1.44E-02	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.09	0.67	239	16.0	40.49	5.55E-05		7.36E-10	2.01E-08		1.97E-03	1.96E-02	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.09	0.61	239	18.0	37.47	5.55E-05		8.82E-10	-1.05E-08		2.13E-03	1.77E-02	2.60	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
"80-2.5-SiO2-101": T = 80°C, pH=2.5, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, (101) orientation, ΔGr (final) = - 84.37 kJ/mol															
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0	
146*	0.02	0.23**	239*	0.0	103.07	2.12E-05					0.00E+00	0.00E+00	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.02	0.17	239	1.0	91.61	2.12E-05		6.07E-09	-1.33E-07		5.46E-04	-1.20E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.03	0.10	239	2.0	86.71	2.12E-05		3.50E-09	-1.82E-07		8.31E-04	-2.67E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.04	0.12	239	4.0	77.67	2.12E-05		5.91E-09	2.69E-08		1.84E-03	-2.22E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.04	0.15	239	4.9	73.03	2.12E-05		5.50E-09	4.66E-08		2.31E-03	-1.82E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.05	0.13	239	5.9	68.28	2.12E-05		6.49E-09	-2.87E-08		2.85E-03	-2.06E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.06	0.23	239	7.0	58.92	2.12E-05	ND	6.28E-09	1.39E-07	ND	3.43E-03	-7.71E-03	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.06	0.25	239	7.9	54.28	2.12E-05		4.62E-09	3.52E-08		3.79E-03	-4.93E-03	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.10	0.22	239	11.1	49.47	2.12E-05		6.74E-09	-1.44E-08		5.64E-03	-8.87E-03	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.12	0.19	239	13.0	44.43	2.12E-05		7.15E-09	-1.83E-08		6.83E-03	-1.19E-02	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.16	0.26	239	16.0	35.35	2.12E-05		7.02E-09	2.17E-08		8.64E-03	-6.30E-03	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
146	0.20	0.24	239	18.0	31.73	2.12E-05		8.09E-09	-8.39E-09		1.01E-02	-7.79E-03	2.57	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	

Annexes

"80-3-SiO2-1": T = 80°C, pH=3, [SiO2](t=0) = 5.2E-3 M, multiple orientations experiment, ΔGr (final) = - 58.68 kJ/mol															
Si [ppm]	Al [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	time [days]	Fluid mass [g]	Surface [m ²]	Rate (Si) [mol/m ² /s]	Rate (Al) [mol/m ² /s]	Rate (Ca) [mol/m ² /s]	Rate (Na) [mol/m ² /s]	ζ(Al) [mol/m ²]	ζ(Ca) [mol/m ²]	pH (sim.)	Phases with SI>0	
146*	0.02	0.05	239*	0.0	109.53	3.00E-04					0.00E+00	0.00E+00	3.00	Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
147	0.21	0.20	239	4.0	105.82	3.00E-04		4.72E-09	7.26E-09		1.63E-03	2.51E-03	3.00	Qz, Trd, Prl, Chal, Crs(alpha) , Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
147	0.37	0.28	239	10.0	102.11	3.00E-04		2.55E-09	2.55E-09		2.95E-03	3.83E-03	3.01	Prl, Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Kln, Bei-H, Coe, Crs(beta), SiO2 (am)	
147	0.47	0.35	239	14.0	98.40	3.00E-04	ND	2.35E-09	3.07E-09	ND	3.77E-03	4.89E-03	3.02	Prl, Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Kln, Bei-H, Coe, Crs(beta), SiO2 (am), Bei-Ca, Bei-Na	
147	0.54	0.39	239	18.0	94.69	3.00E-04		1.71E-09	1.77E-09		4.36E-03	5.50E-03	3.03	Prl, Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Kln, Bei-H, Coe, Crs(beta), SiO2 (am), Bei-Ca, Bei-Na	
147	0.64	0.44	239	21.0	90.74	3.00E-04		2.86E-09	3.02E-09		5.10E-03	6.28E-03	3.04	Prl, Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Kln, Bei-H, Coe, Crs(beta), SiO2 (am), Bei-Ca, Bei-Na	
148	0.75	0.50	239	27.0	86.82	3.00E-04		1.46E-09	1.44E-09		5.86E-03	7.03E-03	3.04	Prl, Qz, Trd, Chal, Crs(alpha) , Kln, Bei-H, Coe, Crs(beta), SiO2 (am), Bei-Ca, Bei-Na	

Table A.1 : Summary of experimental and calculated data recorded from solution in the course of labradorite dissolution experiments. The first four columns report elemental concentrations measured by ICP-AES. Detection limits are [0.010; 0.010; 0.005; 0.005] ppm for [Si; Al; Ca; Na] elemental measurements, respectively. The elapsed time of the experiment and the mass of remaining fluid in the reactor are reported for each sampling step. The column labeled ‘surface’ reports the total amount of reacting mineral surface, either BET-based for powder experiments, or geometrical for each modality. Dissolution rates calculated from measurements of aluminum and calcium released into solution, as well as extent of reactions based on the concentrations of the same two elements are reported in columns labelled Rate (Al), Rate (Ca), ζ(Al) and ζ(Ca) respectively. The last two columns gather the results of CHESS® simulations following the methodology presented in section 4.6, chapter III, that is, the simulated pH and the phases with respect to which the fluid was supersaturated (SI>0). These phases were abbreviated as follows: Bei-H = Beidellite-H, Bei-Ca = Beidellite-Ca, Bei-Na = Beidellite-Na, Bhm = Boehmite, Chal = Chalcedony, Coe = Coesite, Crn = Corundum, Crs(α) = Cristobalite-α, Crs(β) = Cristobalite-β, Dsp = Diaspore, Gbs = Gibbsite, Kln = Kaolinite, Prl = Pyrophyllite, Qz = Quartz, SiO₂ (am)= amorphous silica, Trd = Tridymite. For each experiment, final value for Gibbs free energy corresponding to labradorite dissolution at 80°C (ΔG_r^{Lab}) is indicated.

* Calculated from Ca when available, on Al elsewhere, under stoichiometric release assumption.

**Ca data with low signal/noise ratios. Dissolution rates calculated from these data were consequently affected and not taken into account in the interpretation.

Annexe 2 : Des réactifs hétérogènes

Comme mentionné à plusieurs reprises au cours de cette thèse, les minéraux sont des matériaux hétérogènes par essence. Les sources de cette hétérogénéité sont multiples. Elle peut être intrinsèque à leur nature cristallographique, qui leur confère un caractère anisotrope, ou acquise sous la forme de défauts au cours de leur formation ou hérités de leur histoire thermo-mécanique. Cette hétérogénéité s'exprime entre autre au cours des phénomènes de dissolution. C'est le cas notamment des défauts, qui sont connus pour jouer un rôle d'amplitude variable mais globalement moteur sur les cinétiques de dissolution. Les défauts cristallins tels que les dislocations (Blum *et al.*, 1990 ; Casey *et al.*, 1988 ; MacInnis *et al.*, 1992 ; Murphy *et al.*, 1989 ; Schott *et al.*, 1989 ; Pollet *et al.*, 2016) ou ceux présents au niveau des joints de grains (Fisher *et al.*, 2017) constituent en ce sens des *nuclei* de haute énergie propices au franchissement de la barrière d'activation du processus de dissolution. Les échantillons de notre jeu de donnée n'ayant pas dérogé à la règle, une multitude de sources d'hétérogénéité ont été observées, telles que des puits de corrosion ou des points chauds de réactivité (Chapitre IV, Figure IV.6 A-D, L), des inclusions (Chapitre IV, Figure IV.6 E-H) propices au développement de défaut à leur interface avec le cristal, ou encore des fractures d'origines diverses (Chapitre IV, Figure IV.6 I-K) constituant des voies d'accès préférentiel du fluide au cœur du cristal. Nous nous sommes cependant assurés que la contribution de ces défauts au flux d'altération total reste minoritaire (Figure A1 C).

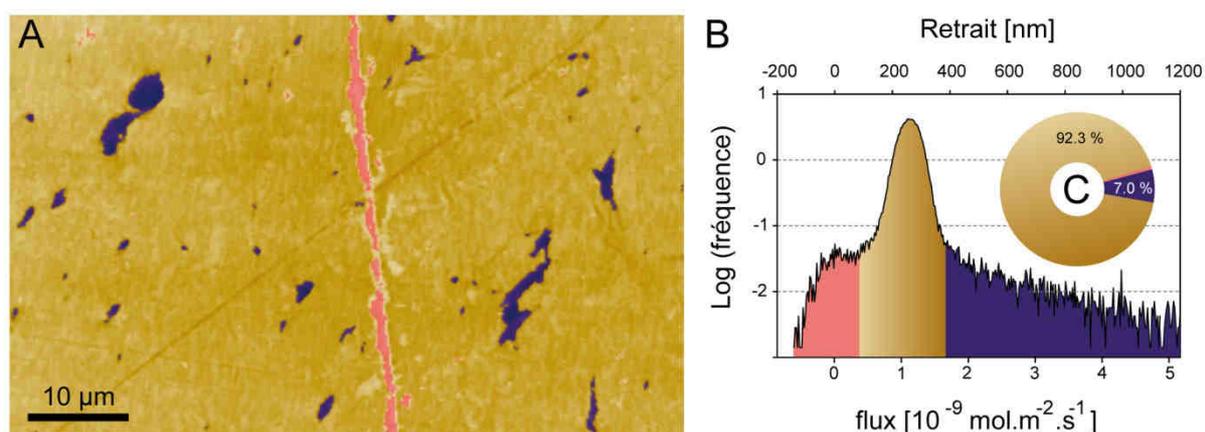


Figure A1 : Image AFM (A) et diagramme de flux associé (B) dans le cas d'une surface de labradorite ayant réagi à 80°C à pH = 3 dans une solution d'HCl à saturation vis-à-vis de la silice amorphe. La zone en rouge correspond à la surface de référence non-altérée, celle de couleur or correspond à la zone affectée par le retrait global de la surface et les zones en bleu correspondent à des points chauds de réactivité. Le graphique (C) représente la contribution relative de chaque zone au flux global.

Dans le cas des échantillons labradorescents, on notera de surcroît que l'occurrence des lamelles de Bøggild introduit dans le cristal un élément d'anisotropie qui se répercute indirectement sur la dissolution du minéral, comme suggéré en Figure IV.6 D du chapitre IV, qui présente l'image MEB d'un cristal de labradorite vu en coupe selon un plan orthogonal aux faces sécantes du cristal. Une telle anisotropie n'a en effet pas été observée sur les échantillons non-labradorescents (Figure anisotropie synchrotron). Cette organisation de la surstructure par domaines limités a par ailleurs vraisemblablement limité le développement spatial de puits de corrosion bien définis.

Bibliographie

- Blum, A.E., Yund, R.A., Lasaga, A.C., 1990. The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(2): 283-297.
- Casey, W.H., Carr, M.J., Graham, R.A., 1988a. Crystal defects and the dissolution kinetics of rutile. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 52(6): 1545-1556.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Arnold, G.W., 1988b. Surface-chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous-solutions at pH = 2, 3, and 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2795-2807.
- Fischer, C., Luttge, A., 2017. Beyond the conventional understanding of water-rock reactivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 457: 100-105.
- Macinnis, I.N., Brantley, S.L., 1992. The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3): 1113-1126.
- Murphy, W.M., Helgeson, H.C., 1989. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; IV, Retrieval of rate constants and activation parameters for the hydrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalusite, quartz, and nepheline. *American Journal Of Science*, 289: 17-101.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Fritz, B., Knauss, K.G., Schäfer, G., Ackerer, P., 2016. Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface. *Chemical Geology*, 447: 79-92.
- Schott, J., Brantley, S., Crerar, D., Guy, C., Borcsik, M., Willaime, C., 1989. Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 373-382.

Annexe 3 : Impact de la rugosité sur les profils nanoSIMS

Afin de d'évaluer l'impact de la rugosité sur les profils observé en nanoSIMS au chapitre IV, nous avons reproduit des rapports élémentaires théoriques sur la base des propriétés de l'interface réactive telles qu'observées en FIB/MET (Figure IV.22) et FIB/MEB (Figure A.2 A), pour un échantillon de labradorite ayant réagi dans un fluide à pH = 1,5 pendant 19h à 80°C. La définition du profil théorique de silicium, distribué de façon constante de part et d'autre de l'interface minéral-couche et des profils en calcium et aluminium, exclusivement présents dans le minéral non-altéré (Figure A.2 A et B), s'appuient sur les observations MET reportées en Figure IV.22 et Figure IV.23 du chapitre IV. Concernant le soufre, nous formulons l'hypothèse d'une distribution homogène dans la couche jusqu'à l'interface interne couche minérale. Cette hypothèse correspond à une diffusion du traceur (bleu de méthylène) sur l'intégralité de l'épaisseur de la couche (~ 300 nm) au cours du temps (300 s). Elle est étayée par la haute diffusivité prédite pour les couches formées à des pH $\leq 1,5$ sur la base de la réactivité observée au chapitre III, qui reporte un taux de dissolution constant et un relargage linéaire de cations issus du minéral sain en solution pour des épaisseurs de couches de plusieurs dizaines de micromètres. Ces observations traduisent des propriétés de transport au sein de la couche quasiment équivalentes à celles dans le fluide. Les profils de rapport élémentaires théoriques obtenus par cette méthode (courbes noires, Figure A.2 C et D) ont été confrontés à ceux mesurés par nanoSIMS sur le même échantillon en deux endroits distincts (profils colorés, Figure A.2 C et D).

Si l'on considère une progression constante de la sonde nanoSIMS dans le cristal, ce qui revient à convertir le nombre de cycles nanoSIMS en distance par l'intermédiaire de la relation linéaire extraite des mesures VSI présentée en Figure IV.18 (chapitre IV), on obtient les profils de rapports élémentaires présentés en couleur en Figure A.10 C. L'écart observé entre les profils de $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$ théoriques et mesurés suggère une sur-estimation de la quantité de soufre dans la couche par notre modèle. Une telle surestimation est attendue dans le cas où le soufre n'aurait pas pu diffuser jusqu'à l'interface interne durant les 300 secondes du temps de contact de la solution de bleu de méthylène avec la couche. Concernant les rapports $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$ et $^{40}\text{Ca}/^{28}\text{Si}$, les données mesurées suggèrent un décalage d'environ 75 nm entre l'interface couche-minéral telle qu'observée par FIB-SEM et la localisation effective du front de Ca et

d'Al. Ce décalage paraît trop important au vu de l'étalement maximum de 40,7 nm observé pour ces éléments sur d'autres échantillons (en Figure IV.23, chapitre IV).

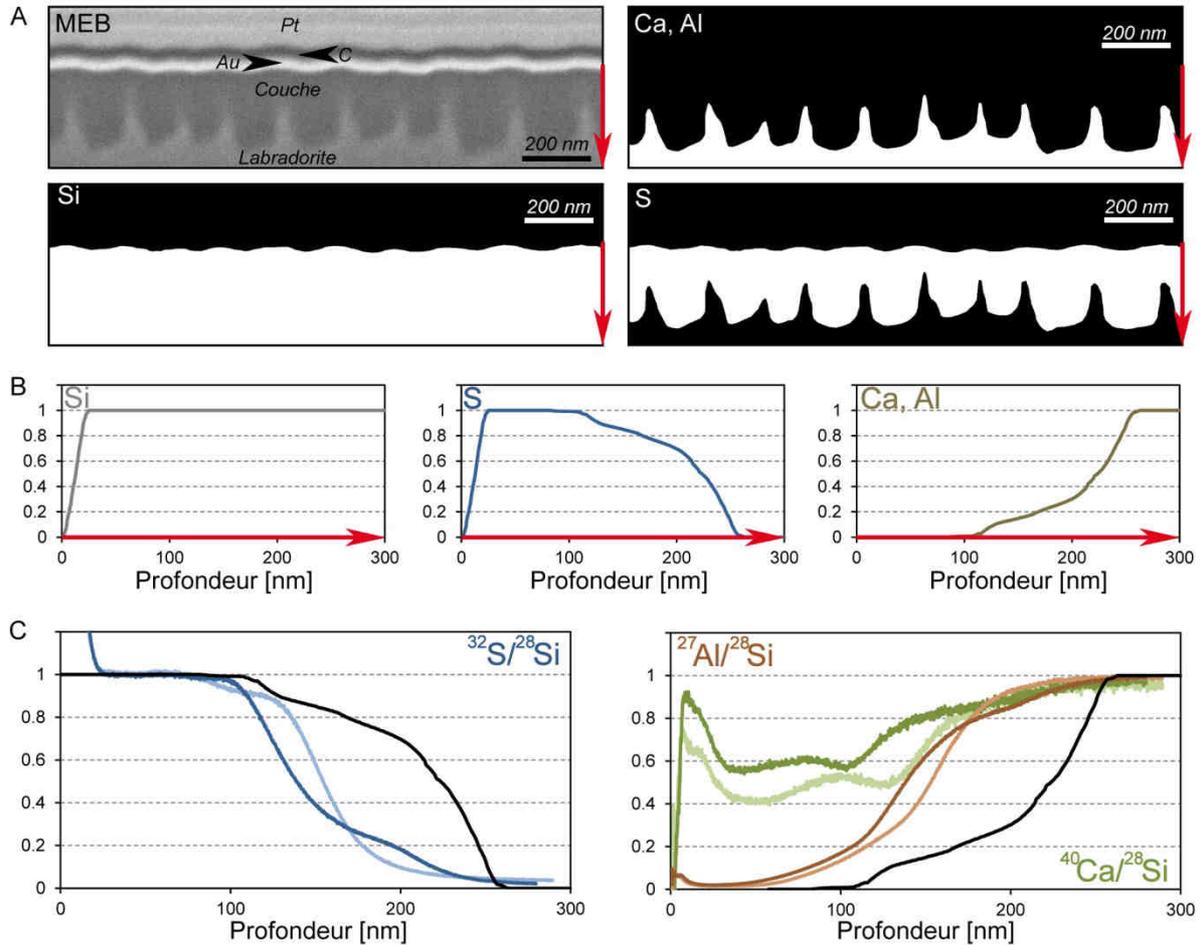


Figure A.2 : Comparaison des caractéristiques d'interfaces modélisées à partir d'observation MET (A, B) avec les données issues des mesures de nanoSIMS pour un échantillon de labradorite ayant réagi pendant 19h dans une solution d'HCl à pH=1,5 à 80°C. L'image MET est convertie en distributions élémentaires théoriques (A), elles-mêmes converties en profils de concentration normalisés le long de l'interface (B). Ces profils sont convertis en rapports élémentaires théoriques ((C), noir) qui sont confrontés aux rapports isotopiques issus des mesures de nanoSIMS.

On observe par ailleurs une différence sensible entre les deux profils mesurés en différents endroits du même échantillon. Par ailleurs, comme indiqué en Figure A.2 C, le profil de $^{40}\text{Ca}/^{28}\text{Si}$ n'a pu être reproduit avec fidélité, du fait d'une surestimation de la quantité de Ca dans la couche, dont la quantité réelle proche de zéro a été observée en STEM. De ce fait, l'emploi des données en $^{27}\text{Al}/^{28}\text{Si}$ a été privilégié pour tracer le signal du minéral sain. Cet

exemple démontre l'effet de premier ordre de la rugosité sur les profils élémentaires obtenus au niveau des interfaces interne et externe de nos échantillons, même à l'échelle locale de l'observation par FIB/MEB, donc à fortiori à l'échelle des $5 \mu\text{m}^2$ de la nanoSIMS. Cet exemple met également en évidence l'écart existant entre les paramètres locaux de la couche, appréhendés par observations FIB/MEB ou FIB/MET et les paramètres moyens déterminés à l'échelle de $5 \mu\text{m}^2$ par chaque point de mesure de la sonde ionique. Cet exemple met enfin en lumière les hétérogénéités de second ordre pouvant exister à l'échelle d'un même minéral par la comparaison de plusieurs profils.

Annexe 4 Estimation complémentaire de la réactivité *in situ* : l'approche par pesée

1. Méthodes

En complément des analyses nanotopographiques de surfaces minérales polies décrites au Chapitre V, nous avons tenté d'estimer les cinétiques de dissolution *in situ* par mesure de la perte de masse de poudres minérales au cours de leur incubation par rapport à une référence non-altérable, ici le quartz. Ce protocole a été classiquement employé jusqu'à l'élaboration de la méthode décrite dans la section précédente comme seule possibilité d'estimation directe de l'altération *in situ* {Ranger, 1987; Augusto, 2000; Uroz, 2012}. Pour ce faire, chaque sac de poudre minérale (*cf.* section 2.2.c, chapitre V) a été pesé avec une balance de précision (erreur : 0.0005 g) avant incubation (m_{avant}^{tot}). Après incubation, l'échantillon débarrassé de son éventuelle gangue de sédiments a été à nouveau pesé ($m_{après}^{tot}$). La poudre a été extraite du sac, pesée (m^{poudre}) et séparée en lots destinés aux différentes analyses. Cette étape a été effectuée en conditions stériles. Une partie représentative d'environ 20% de l'échantillon de poudre total a été prélevée sur chaque sac et pesé exactement ($m_{20\%}^{poudre}$). Ce sous-échantillon a été soigneusement séché puis pesé afin d'en estimer la masse d'eau, $m_{H_2O}^{poudre}$. Il a ensuite été passé aux ultrasons pendant 5 à 40 minutes dans un bain d'alcool pour éliminer les matières exogènes (argiles, matière organique), séché et pesé à nouveau afin d'en estimer la masse d'impuretés m_{im}^{poudre} , comme proposé dans {Turpault, 2009 ; Uroz, 2012}. La masse d'eau et d'impuretés accumulée dans la toile au cours de son incubation m_{im/H_2O}^{sac} a également été déterminée par pesée avant et après lavage puis séchage. La justesse et la précision de la balance ont été vérifiées avant chaque pesée, en particulier pour celles effectuées à plusieurs mois d'écart au moyen d'un jeu de calibres de pesée dédiés à cette étude. La perte de matière par dissolution de la poudre au cours de son incubation (Δm_{alt}) est alors déterminé au moyen du bilan de masse suivant :

$$\Delta m_{alt} = m_{avant}^{tot} - \left(m_{après}^{tot} - m_{im/H_2O}^{sac} - m_{H_2O}^{poudre} * \frac{m^{poudre}}{m_{20\%}^{poudre}} - m_{im}^{poudre} * \frac{m^{poudre}}{m_{20\%}^{poudre}} \right) \quad (A.1)$$

La comparaison de la perte de matière estimée sur un minéral par rapport à une référence aux propriétés physique similaires (granulométrie, surface spécifique, dureté) mais chimiquement inaltérable, ici le quartz, permet théoriquement de remonter à la quantité de minérale consommée par les phénomènes de dissolution.

2. Résultats

L'estimation de la réactivité par perte de masse telle que proposée au paragraphe précédent n'a pas été concluante ici. Comme reporté en Table A.2, la plupart des sacs ont intégré une masse d'argiles ou d'organismes vivants telle qu'il a fallu appliquer une séquence de nettoyage (ultrasons et mécanique pour les sacs) relativement intense pour en éliminer la majeure partie. Malgré quelques tentatives de mise en place d'estimateurs quantitatifs d'un nettoyage minimum suffisant à l'élimination des contaminants, telles que l'obtention d'un plateau dans l'évolution de la masse au cours du traitement (Figure A.3), il n'a pas été possible de concilier les pertes de matières engendrées par le traitement (dislocation des grains lors du traitement aux ultrasons, perte de grains lors des rinçages, perte de matière lors du nettoyage des sacs, etc.) avec la précision requise pour évaluer la perte de masse liée à altération chimique sur le terrain. Ces données, reportées en Table A.2, n'ont donc pas été utilisées pour la quantification de l'altération dans l'analyse ci-dessous. De plus, ces mesures de perte de masse, réalisées sur les échantillons de la modalité prélevée après 9 mois d'incubation, n'ont pas été reconduites sur la modalité à 20 mois.

Echantillons de la table d'altération météorique après 9 mois d'incubation							
<i>Minéral</i>	m_{avant}^{tot}	$m_{après}^{tot}$	m_{im/H_2O}^{sac}	m^{poudre}	$m_{20\%}^{poudre}$	$m_{H_2O}^{poudre}$	m_{im}^{poudre}
Labradorite	3.0581	3.6338	0.1025	3.2070	0.7245	0.0118	n.d.
Olivine	2.9646	4.2836	0.1602	3.0826	0.6827	0.0970	n.d.
Quartz	3.0187	4.8490	0.1651	3.3912	0.9913	0.2269	n.d.
Echantillons de l'horizon A du profil de sol HP3 après 9 mois d'incubation							
<i>Minéral</i>	m_{avant}^{tot}	$m_{après}^{tot}$	m_{im/H_2O}^{sac}	m^{poudre}	$m_{20\%}^{poudre}$	$m_{H_2O}^{poudre}$	m_{im}^{poudre}
Labradorite	3.0241	3.5340	n.d.	3.0635	0.9463	0.0233	n.d.
Olivine	3.1196	3.4975	0.0102	3.1126	0.2764	0.0147	n.d.
Quartz	3.2162	3.6405	0.2303	3.2286	0.5452	0.0052	n.d.
Echantillons de l'horizon C du profil de sol HP3 après 9 mois d'incubation							
<i>Minéral</i>	m_{avant}^{tot}	$m_{après}^{tot}$	m_{im/H_2O}^{sac}	m^{poudre}	$m_{20\%}^{poudre}$	$m_{H_2O}^{poudre}$	m_{im}^{poudre}
Labradorite	3.0500	3.4057	0.2895	2.5958	0.4985	0.0047	n.d.
Olivine	3.1002	3.5920	0.2858	3.1508	0.4092	0.0125	n.d.
Quartz	3.0178	3.4314	0.1660	2.4746	0.6337	0.0152	0.0692

Echantillons après 9 mois d'incubation à l'exutoire							
<i>Minéral</i>	m_{avant}^{tot}	$m_{après}^{tot}$	m_{im/H_2O}^{sac}	m^{poudre}	$m_{20\%}^{poudre}$	$m_{H_2O}^{poudre}$	m_{im}^{poudre}
Labradorite	3.2597	5.1511	0.5596	3.0742	0.5772	0.1170	0.0415
Olivine	3.5072	5.7048	0.2004	3.2775	0.9128	0.2231	0.3222
Quartz	3.3397	5.9284	0.1429	3.2954	0.5876	0.1612	n.d.

Table A.2 : récapitulatif des différents paramètres de l'équation XXX obtenus par pesée. Les résultats sont indiqués en grammes, avec une erreur de ± 0.0005 g. Pour les échantillons indiqués « n.d. » dans la dernière colonne, il n'a pas été possible d'atteindre une valeur de plateau lors de l'étape d'élimination des particules fines.

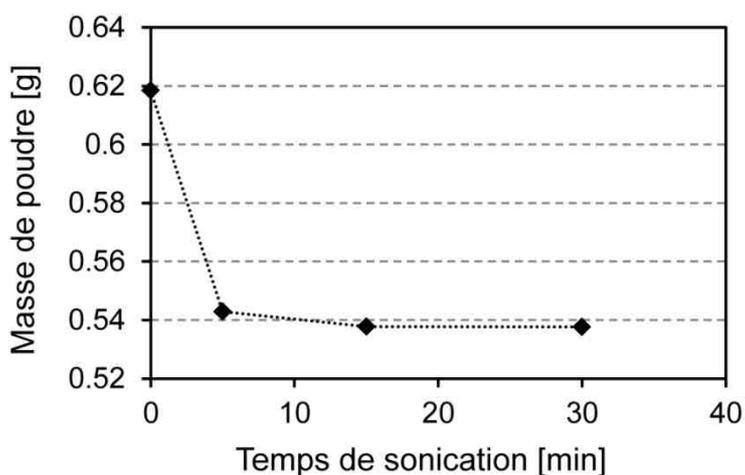


Figure A.3 : évolution de la masse en fonction du temps de traitement aux ultrasons pour une portion de l'échantillon de poudre de quartz incubé pendant 9 mois dans l'horizon C du profil HP3. L'obtention d'une valeur de plateau indique l'élimination de la plupart des contaminants.

Annexe 5 Analyses pédologiques du profil HP3

Deux prélèvements de sol ont été réalisés sur le profil de sol HP3, localisé dans la hêtraie (cf. Figure V.5, Chapitre V). Les prélèvements ont été réalisés le 18 novembre 2013 et le 12 février 2014. Les échantillons ont été séchés, séparés en lots par quartage puis tamisés à 2 mm selon les méthodes classiquement employées au LHyGeS (e.g. Duplay *et al.*, 2014). L'analyse des fractions < 2 mm a été réalisée par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras, selon les méthodes décrites ci-dessous, communiquées par l'INRA d'Arras. L'ensemble de ces méthodes peuvent être trouvés à l'adresse suivante : <http://www6.lille.inra.fr/las/Methodes-d-analyse/Sols>.

1. Prise en charge et préparation des échantillons < 2 mm

Les échantillons de sols sont préparés selon la norme NF ISO 11464. Les échantillons sont séchés à l'air à une température inférieure à 40 °C puis broyés à la granulométrie nécessaire. Par exemple, pour la détermination du carbone organique ou des éléments totaux, un sous échantillon représentatif de la terre fine est constitué et broyé à une granulométrie inférieure à 250 µm.

2. Granulométrie 8 fractions sans décarbonatation (SOL-0303)

La détermination des fractions les plus fines (< 50 µm) s'effectue au moyen de 3 prélèvements successifs (à la pipette dite de Robinson) dans une suspension de sol en cours de sédimentation. La fraction des sables fins est séparée par passage sur tamis de 50 µm et sous courant d'eau de la suspension après prélèvements des fractions fines. Les fractions de sables fins (50 µm - 200 µm) et sables grossiers (0,200 mm - 2,00 mm) sont séchées, rassemblées et de nouveau tamisées pour obtenir l'ensemble des fractions. Prélèvements et tamisage sont réalisés après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée (H₂O₂) sur une prise d'essai d'environ 10 g. La dispersion finale est réalisée par un court passage aux ultrasons après addition de dispersant [(NaPO₃)₆ + Na₂CO₃] et après avoir au préalable séparé les

sables grossiers ($> 0,200$ mm) par tamisage. Les pesées après évaporation et séchage des fractions prélevées à la pipette permettent de déterminer les proportions des différentes classes granulométriques. Les résultats sont exprimés par rapport à la phase minérale (somme des 8 fractions = 1000).

3. Matières volatiles à 550°C, unité g/100g (SOL-0401)

On détermine la fraction de masse perdue par un échantillon lors d'une calcination à 550°C. Après soustraction de la teneur en humidité résiduelle de l'échantillon (mesurée à 105°C), on obtient une estimation de la teneur en matières organiques. On note que la méthode n'est pas parfaitement spécifique car certains constituants peuvent perdre de l'eau de constitution au-delà de 105°C, d'autres peuvent se dégrader ou fixer le gaz carbonique issu de la décomposition de la matière organique. En règle générale, la justesse de l'estimation de la teneur en matières organiques est d'autant meilleure que la valeur de cette dernière est élevée (litières forestières par exemple) et que la fraction minérale est stable (échantillons sableux par exemple). La prise d'essai est d'environ 1 g d'échantillon broyé à 250 μm .

4. pH eau (SOL-0501)

Mesure du pH après mise en suspension de l'échantillon de sol séché à l'air dans l'eau dans un rapport 1/5 (v/v). La méthode utilisée est celle de la norme NF ISO 10390 . La prise d'essai est d'environ 10 g d'un échantillon broyé à 2 mm.

5. Phosphore Duchaufour (SOL-0603)

S'applique aux sols forestiers et consiste en une double extraction, d'abord en milieu acide (solubilisation des phosphates de Calcium) puis en milieu basique (solubilisation des phosphates de Fer et d'Aluminium). Réactif acide utilisé : 100 ml de H₂SO₄ à 0,002 mol/l dans un rapport de 1/100 (m/v). Réactif basique utilisé : 100 ml de NaOH à 0,1 mol/l dans un rapport de 1/100 (m/v). Les extraits sont mélangés en proportions égales, le dosage du

phosphore s'effectue par spectrophotométrie à 825 nm après développement de la coloration d'un complexe phosphomolybdique. La prise d'essai est de 1 g de sol broyé 250 µm.

6. CEC au chlorure de cobaltihexammine (SOL-0709)

Une solution de chlorure de cobaltihexammine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$), à 50 mmol+/L (millimoles de charges positives par litre) affecte peu le pH de l'échantillon mis en suspension. Cette caractéristique permet d'envisager la détermination de la quasi-totalité des cations échangeables quel que soit leur niveau d'acidité. La faculté qu'a l'ion cobaltihexammine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) à s'échanger facilement permet d'envisager son utilisation avec des quantités résiduelles excédentaires réduites. On estime qu'une consommation de 35% du réactif conduit encore à un échange complet des cations fixés sur l'échantillon. Au-delà, il faut réduire la prise d'essai ou augmenter la concentration en solution. L'extrait obtenu peut être utilisé à la fois pour la détermination de la CEC et celle des cations échangeables. Prise d'essai : la plus courante consiste à traiter 2,5 g d'échantillon broyé à 2 mm en présence de 50 mL de solution de cobaltihexammine à 50 mmol+/L. La méthode employée est décrite dans la norme NF X 31-130.

7. Mesure des éléments échangeables à l'acétate d'ammonium (SOL-0703 et SOL-0707)

Les éléments échangeables suivants sont extraits à l'acétate d'ammonium : Ca, K, Mg, Na, Fe, et Mn. dosage est réalisé par absorption atomique de flamme à partir de l'extrait acétate d'ammonium.

8. Mesure des protons (H^+) au chlorure de cobaltihexammine (SOL-0717)

La concentration en protons est déterminée par titrimétrie, par dosage acide-base, après complexation des ions aluminium par addition d'ions fluorures. Le point équivalent correspondant à la neutralisation est détecté par mesure du pH. La procédure utilisée est similaire à celle de la norme NF ISO 14254.

9. Mesures d'Al, Si et Fe libre (méthode Tamm 0901- SOL-0905)

La méthode consiste en une extraction en présence d'une solution d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium tamponnée à un pH de 3. Les manipulations s'effectuent à l'abri de la lumière car les quantités de fer extraites sont sensibles aux radiations ultra-violettes. Le fer et l'aluminium ne sont pas extraits des matériaux silicatés et extraits respectivement à moins de 1% de la goethite et de la gibbsite. Le fer est extrait à 96% sur des coprécipités frais de fer et d'aluminium, l'aluminium à 65%. La solution d'extraction est constituée d'acide oxalique (0,0866 mol/l) et d'oxalate d'ammonium (0,1134 mol/l) et son pH est de 3,0. 1,250 g d'échantillon broyé à 250 µm sont agités pendant 4 heures en présence de 50 ml de réactif. Cette opération est réalisée à 20°C et à l'obscurité. Les dosages sont effectués sur l'extrait filtré. L'aluminium, le silicium et le fer sont mesurés simultanément par émission en plasma induit d'argon (ICP-AES).

10. Mesures d'Al, Si et Fe par méthode Mehra-Jackson (SOL-0910 et SOL 09-06)

La méthode Mehra et Jackson, ou méthode CBD, consiste à extraire les éléments d'intérêt à chaud en présence de citrate de sodium comme complexant, d'hydrogencarbonate (bicarbonate) de sodium pour tamponner le pH et de dithionite de sodium comme réducteur. On dissout ainsi la totalité du fer présent sous forme d'oxydes et oxyhydroxydes (hématite, goethite, lépidocrocite) et moins de 5% du fer présent dans les minéraux silicatés ferrifères (biotite, penninite, glauconite). La solution d'extraction est constituée de tri-Citrate de sodium (0,267 mol/l), d'hydrogencarbonate de sodium (0,111 mol/l) et la solution réductrice de dithionite de sodium à 200 g/l. A 0,500 g d'échantillon broyé à 250 µm, on ajoute 25 ml de la solution d'extraction. On porte à 80°C dans un bain marie. On ajoute 1,5 ml de la solution réductrice et laisser agir 30 mn en agitant par intermittence. Après refroidissement, le volume est ajusté à 50 ml, la solution homogénéisée et filtrée. Les dosages s'effectuent sur l'extrait filtré. L'aluminium, le silicium et le fer sont mesurés simultanément par émission en plasma induit d'argon (ICP-AES).

11. Résultats de l'analyse pédologique

Grandeur	Date	échantillon	Profondeur	Prof. moy.	Poids humide	Poids sec	masse d'eau	Humidité	FT	< 2mm	> 2mm	terres fines
détails			Plage de profondeur	Profondeur moyenne					Poids sec - Fraction totale	Terres fines < 2mm	Fraction > 2mm	Proportion de terres fines
unité			cm	cm	g	g	g	%	g	g	g	%
Prélèvement 1	18/11/2013	HP3-131118-L1	Litière 1	0	799.00	240.90	558.10	0.70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	18/11/2013	HP3-131118-L2	Litière 2	3	828.69	280.97	547.72	0.66	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	18/11/2013	HP3-131118-7	4-10	7	771.3	513.83	257.47	0.33	355.2	203.51	149.64	57.29
	18/11/2013	HP3-131118-17.5	15-20	17.5	1065.82	802.07	263.75	0.25	541.98	286.78	252.74	52.91
	18/11/2013	HP3-131118-45	40-50	45	1193.78	925.62	268.16	0.22	625.33	356.61	267.44	57.03
	18/11/2013	HP3-131118-65	62-68	65	1257.71	1013.72	243.99	0.19	644.5	355.8	287.69	55.21
	18/11/2013	HP3-131118-83	80-86	83	1394.99	1164.66	230.33	0.17	745.53	449.98	295.07	60.36
Prélèvement 2	18/11/2013	HP3-131118-112.5	110-115	112.5	1492.24	1313.96	178.28	0.12	758.34	463.28	298.27	61.09
	12/02/2014	HP3-140212-9	15-20	9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	12/02/2014	HP3-140212-83	80-86	83	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Table A.3 : Propriétés physiques des échantillons de sol du profil HP3

échantillon	Argiles	LF	LG	SF1	SF2	SG1	SG2	SG3	LT	SF	SG	ST
	Argile (< 2 µm)	Limons fins (2-20 µm)	Limons grossiers (20-50 µm)	Sables fins (50-100 µm)	Sables fins (100-200 µm)	Sables grossiers (200-500 µm)	Sables grossiers (500-1000 µm)	Sables grossiers (1000-2000 µm)	Limons fins	Sables fins	Sables grossiers	Sables totaux
	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
HP3-131118-L1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HP3-131118-L2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HP3-131118-7	196	181	72	58	75	105	153	160	253	133	418	551
HP3-131118-17.5	128	175	63	44	49	134	204	203	238	93	541	634
HP3-131118-45	61	121	84	124	73	161	178	198	205	197	537	734
HP3-131118-65	7	123	74	76	94	182	227	217	197	170	626	796
HP3-131118-83	18	149	130	111	124	171	185	112	279	235	468	703
HP3-131118-112.5	79	157	154	119	120	176	117	78	311	239	371	610
HP3-140212-9	170	156	88	60	70	126	141	189	244	130	456	586
HP3-140212-83	41	214	154	74	78	129	137	173	368	152	439	591

Table A.4 : Propriétés physiques des échantillons de sol du profil HP3 (suite)

Annexes

échantillon	CEC	H Ech	Ca Ech	Mg ech	K ech	Na Ech	Mn Ech	Al Ech	Fe Ech	Si MJ	Al MJ	Fe MJ
	CEC cobalthexamine	Protons échangeables à l'acétate d'ammonium	Calcium échangeable à l'acétate d'ammonium	Magnésium échangeable à l'acétate d'ammonium	Potassium échangeable à l'acétate d'ammonium	Sodium échangeable à l'acétate d'ammonium	Manganèse échangeable à l'acétate d'ammonium	Aluminium échangeable à l'acétate d'ammonium	Fer échangeable à l'acétate d'ammonium	Silicium méthode Mehra-Jackson	Aluminium méthode Mehra-Jackson	Fer méthode Mehra-Jackson
	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	g/100g	g/100g	g/100g
HP3-131118-L1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HP3-131118-L2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HP3-131118-7	9.03	2.43	0.667	0.367	0.336	0.0517	0.03	5.89	0.481	0.207	0.167	0.596
HP3-131118-17.5	8.18	0.58	0.0678	0.0692	0.0868	0.0331	0.0082	7.88	0.487	0.102	0.266	1.070
HP3-131118-45	2.36	< 0,05	0.0326	0.0182	0.0334	0.0225	0.0102	2.68	0.043	0.093	0.618	1.150
HP3-131118-65	< 1	< 0,05	0.0175	0.0064	< 0,02	0.0195	< 0,005	1.33	0.023	0.186	0.966	1.010
HP3-131118-83	< 1	< 0,05	0.0327	0.0051	< 0,02	0.0171	< 0,005	1.23	0.016	0.170	0.673	0.957
HP3-131118-112.5	< 1	< 0,05	0.0147	0.0079	0.0237	0.0179	< 0,005	1.53	0.028	0.204	0.657	1.710
HP3-140212-9	9.72	n.d.	0.301	0.179	0.217	0.0283	0.0122	7.54	0.466	0.157	0.212	0.715
HP3-140212-83	< 1	n.d.	0.0188	0.0104	< 0,02	0.0217	< 0,005	1.31	0.026	0.187	0.811	1.020

Table A.5 : Propriétés chimiques des échantillons du profil HP3

échantillon	MV	MO	N%	C%	C/N	pH Eau sol	pH KCL N	P Acide	P basique	Si Tamm	Al Tamm	Fe Tamm
	Matières volatiles	Matière organique	Azote total	Carbone organique	C/N	Méthode SOL- 0501	Méthode SOL- 0502	Phosphore sur extrait acide	Phosphore sur extrait basique	Silicium méthode Tamm	Aluminium méthode Tamm	Fer méthode Tamm
	g/100g	g/kg	g/kg	g/kg	-	-	-	g/kg	g/kg	g/100g	g/100g	g/100g
HP3-131118-L1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HP3-131118-L2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HP3-131118-7	17.80	140.00	4.70	80.80	17.20	3.54	2.82	0.279	0.278	0.019	0.175	0.210
HP3-131118-17.5	8.98	65.60	1.77	37.90	21.40	3.94	3.29	0.066	0.457	0.026	0.276	0.567
HP3-131118-45	7.26	38.80	0.96	22.50	23.40	4.54	4.12	0.123	0.800	0.060	0.596	0.637
HP3-131118-65	6.24	28.90	0.69	16.70	24.10	4.73	4.36	0.154	1.340	0.181	1.000	0.417
HP3-131118-83	4.02	13.60	0.36	7.85	21.90	4.74	4.36	0.382	1.080	0.142	0.691	0.188
HP3-131118-112.5	3.50	5.86	0.19	3.39	18.10	4.75	4.36	0.399	1.230	0.169	0.686	0.129
HP3-140212-9	13.30	108.00	3.43	62.20	18.10	3.69	2.98	0.163	0.309	0.032	0.232	0.278
HP3-140212-83	4.09	14.60	0.41	8.46	20.80	4.78	4.43	0.223	1.280	0.175	0.822	0.259

Table A.6 : Propriétés chimiques des échantillons du profil HP3 (suite)

Annexe 6 Etats de surface long-termes : mobilier archéologique

1. Problématique

Comme indiqué en conclusion de ce manuscrit, l'extrapolation à long terme de la passivation des minéraux requiert de tester la réactivité d'un matériau initialement non-altéré, incubé à long terme sur le terrain au cours d'une durée déterminée. Nous avons donc cherché à sonder la réactivité de surfaces de meules taillées (création de surface minérale «fraiche») et enfouies sur une période déterminée (vieillessement des surfaces réactives), avant d'être exhumées dans le cadre de fouilles archéologiques préventives. Cette étude a été menée conjointement avec Delphine Minni et Florent Jodry de l'institut national de recherches archéologiques préventives (INRAP).

2. Matériel

Notre étude requiert un matériau relativement peu poreux, présentant une surface taillée relativement étendue (au moins 10 cm x 10 cm) et dont la date de taille soit bien contrainte. Ce matériau doit présenter des feldspaths (minéraux d'intérêts) de taille centimétrique.

Une meule (4978-RLT-2010-1) issue d'un chantier de fouilles archéologiques préventives à Horbourg-Wihr a été sélectionnée parmi le corpus de mobilier en granite de l'INRAP sur la base de ces critères. Un échantillon de surface taillée a été prélevé sur une des parties latérales de la meule, proche d'une zone endommagée (*cf.* Figure A.4). Elle a séjourné dans un sol lœssique sur une période d'environ 2×10^3 ans.



Figure A.4: photographie de la meule de Horbourg-Wihr (4978-RLT-2010-1). Le cadre blanc indique la zone sur laquelle ont été menées nos investigations .

3. Estimation de la nature et de la proportion des minéraux présents à la surface de la meule

La première étape consiste à caractériser finement l'ensemble des minéraux constitutifs de la meule, afin de pouvoir estimer les conditions réactives requises.

Nous avons pour cela débité une surface d'environ 2.5*3 cm du talon de l'échantillon (cf. Figure 1). Cette surface a été polie et cartographiée en analyse élémentaire au microscope électronique à balayage.

Une zone représentative de la matrice polycristalline de l'échantillon a été cartographiée par microscopie électronique à balayage (SEM-EDX) pour une résolution de routine, soit 3*2 champs pour une zone de taille totale de 1,18*0,61 cm. Une autre zone a été sélectionnée au sein d'un phénocristal centimétrique de Feldspath.

Deux méthodes de quantification ont été testées sur cet échantillon :

- une méthode « multispectrale » : Réalisée grâce à Edax Genesis® qui réattribue chaque point de l'hypermap à une phase minérale sur la base de la comparaison point par point à une série de spectres de référence acquis sur le même échantillon.
- Une méthode par seuillage des données brutes : seuillage de l'image composite en sortie du MEB grâce à un logiciel de traitement d'images (ImageJ). Plusieurs méthodes et niveaux de seuillage ont été testés.

Seuls les résultats de la méthode multispectrale, qui présentant la meilleure précision, sont présentés ci-dessous.

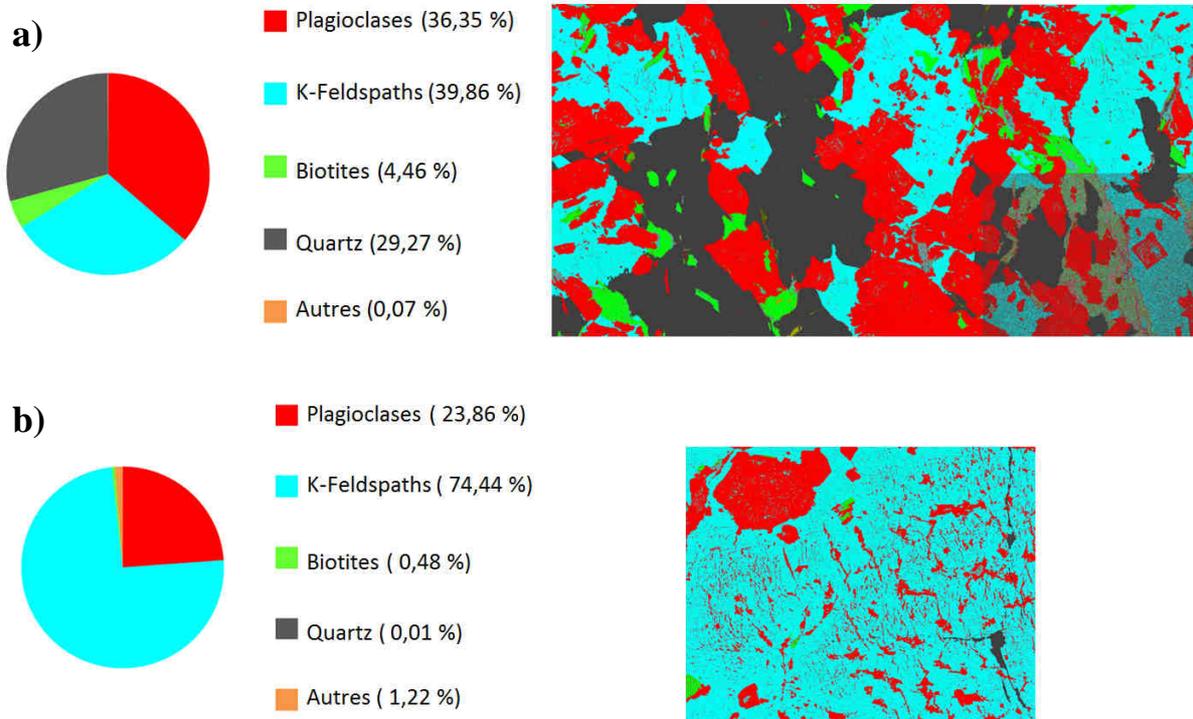


Figure A.5 : proportions relative et cartographie élémentaire associée des principaux minéraux présents (a) dans la matrice polycrystalline du granite de la meule et (b) au sein de l'un des phénocristaux de feldspath.

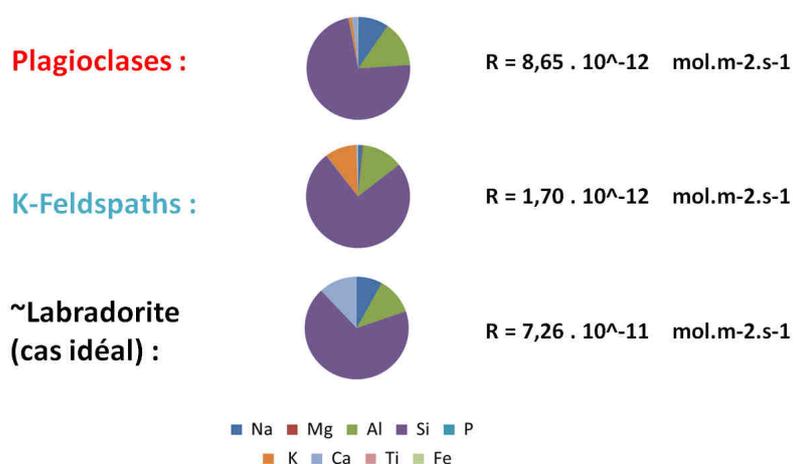


Figure A.6 : composition élémentaire et taux de dissolution des principaux feldspaths du granite de la meule et comparaison avec un feldspath de référence (labradorite).

La nature cristallochimique des feldspaths de cette meule, présentant une vitesse de dissolution théorique de près d'un ordre de grandeur inférieure à celle de la labradorite utilisée au cours de cette thèse (Figure A.6), ne nous a pas permis d'en sonder la réactivité de en conditions proches de celles du terrain. Un projet similaire impliquant des meules aux cinétiques de dissolution plus favorables, c'est-à-dire comprenant des feldspaths de composition plus proche du pôle anorthitique, est actuellement à l'étude.

Changements microstructuraux et diversité microbienne associés à l'altération des silicates :

influence sur les cinétiques de dissolution du laboratoire au terrain

Résumé

L'altération des roches silicatées constitue le dénominateur commun d'une multitude de problématiques environnementales et sociétales. Du fait de la difficulté d'extrapoler au milieu naturel les cinétiques de dissolution des minéraux mesurées *in vitro*, cette thèse propose de réviser en profondeur l'approche actuelle de la réactivité minérale du laboratoire au terrain.

Ce travail démontre que l'évolution intrinsèque des propriétés texturales et structurales de l'interface réactive au cours de la dissolution induit des variations de vitesse qui ne peuvent être expliquées dans le cadre des théories thermocinétiques classiques. Nous proposons une nouvelle méthode permettant de sonder la réactivité biogéochimique des minéraux sur le terrain et de révéler les interactions réciproques entre le minéral et le monde microbien au sein de la minéralosphère. Nous démontrons la pertinence des phénomènes de passivation pour l'altération de surface et l'incapacité des microorganismes à les surmonter.

Mots clés : zone critique, réactivité minérale, altération biotique, métagénomique, minéralosphère, feldspaths, silicates, labradorite, olivine.

Abstract

Chemical weathering of silicate minerals is central to numerous environmental and societal challenges. This study addresses the long-standing question of the inconsistency between field and laboratory estimates of dissolution kinetics, by revisiting current approaches of mineral reactivity.

It is demonstrated that evolution of feldspar reaction rates are inaccurately described by current kinetics rate laws, due to textural and structural changes occurring at the fluid-mineral interface over the course of the dissolution process. A novel method is developed to enable probing biogeochemical weathering rates in the field. Bacterial and fungal metagenomic data reveal that subtle reciprocal relationships are established between microorganisms and mineral substrates within the mineralosphere. This thesis emphasizes the impact of passivation phenomena on dissolution rates, under field-relevant reacting conditions and the incapacity of microorganisms to overcome the passivation barrier.

Key words: critical zone, mineral reactivity, bioweathering, metagenomics, minéralosphère, feldspar minerals, silicates, labradorite, olivine.